

RÚBIA CAMILA RONQUI BOTTINI

**EMPREGO DE OXAZOLINAS S,N - DOADORAS NA
PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS DE INTERESSE
BIOINORGÂNICO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA – ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA. CURSO DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS,
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ.

ORIENTADORA: PROF^a DR^a JAÍSA FERNANDES SOARES

Curitiba

2006

**Ao meu amado esposo Luciano e aos
meus pais Lázaro e Terezinha, com amor.**

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares, por todos os ensinamentos, dedicação, paciência, carinho e principalmente amizade durante todo o trabalho de iniciação científica e mestrado, tornando possível assim a conclusão desta dissertação;

Aos colegas Giovana Gioppo Nunes, Dayane Mey Reis e Pedro Henrique Cury Camargo, pela amizade e pelas inúmeras colaborações para a elaboração deste trabalho, minha total gratidão;

A todos os colegas do Grupo de Química da Fixação de Nitrogênio e de Precursores de Óxidos Metálicos: Darlene Tomaselli, Kátia Cristina Molgero Westrup e, em especial, aos colegas Humberto Koch Borges, Glaci Alves Simon, José Luiz Borges, Nevilde de Lourdes Gonçalves da Rocha e Rogério Gariani, por toda a amizade e colaboração durante a execução deste projeto de mestrado.

Ao Professor G. Jeffery Leigh (University of Sussex, Brighton – UK) e ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá, pela colaboração fundamental para a execução deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Fábio Simonelli pela colaboração na preparação das oxazolinias;

Ao Dr. Peter B. Hitchcock (University of Sussex, Brighton – UK), pelas análises por difratometria de raios X de monocristal;

Ao Dr. David J. Evans (John Innes Centre, Norwich, UK), pelas análises por espectroscopia Mössbauer;

Ao Prof. Dr. Antonio S. Mangrich (Laboratório de RPE, DQUI – UFPR) e ao Dr. Geraldo R. Friedermann, pelas análises por ressonância paramagnética eletrônica;

À Prof^a. Dr^a Regina Maria Queiroz de Melo, pela avaliação do meu projeto de mestrado e pela suplência na banca de qualificação;

Ao Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha pelas sugestões na correção do relatório anual de mestrado e pela participação na banca de qualificação;

Ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo pelas sugestões e correções durante a minha qualificação;

Às amigas Joate Graziana Gelbck e Matilte Halma, pela amizade e por sempre estarem dispostas a me ajudar nos momentos em que precisei;

Aos alunos do Laboratório de Química Bioinorgânica: Alesandro Bail, Angela Cristina Raimondi, Clóvis Piovesan, Fabiana Hitomi Ono Ishiruji, Fábio Lisboa, Fernanda F. Moreira, Guilherme Machado, Heron Vrubel, Leandro José Cavichiolo, Monique Hermann, Silvana Teresinha Castaman e Vitor Hugo Verzenhassi, pelo companheirismo;

Aos alunos e professores do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LABQAM), do Laboratório de Ecologia Química e Síntese Orgânica (LEQSO) e do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAP), pela ajuda e empréstimo de materiais e equipamentos;

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo;

Ao PRONEX, à Fundação Araucária, ao CNPq e à FUNPAR pelo financiamento;

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho, muito obrigada.

**“É melhor tentar e falhar,
que se preocupar em ver a vida passar.
É melhor tentar ainda que em vão,
que se sentar fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar
a em dias tristes em casa me esconder.
É melhor ser feliz embora louco,
do que em conformidade viver.”**

Martin Luther King

RESUMO

Oxazolinas são compostos heterocíclicos de cinco membros contendo oxigênio, nitrogênio e uma ligação dupla. A reatividade do pré-ligante 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato, $N,S\text{-ox}^-$, foi testada em reações com materiais de partida contendo ferro(II) e vanádio(III). Os quatro produtos cristalinos, **A**, **B**, **C** e **D**, foram caracterizados através de técnicas químicas e físicas, incluindo análise elementar, difratometria de raios X de monocristal, espectroscopias eletrônica, Mössbauer e de RPE, medidas de susceptibilidade magnética e voltametria cíclica. O produto **A** é composto por dois complexos co-cristalizados, $[\text{Fe}^{\text{II}}(N,S\text{-ox})_2]$ (**A**₁) e $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(N,S\text{-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (**A**₂), em proporção $2\mathbf{A}_1 : 1\mathbf{A}_2$. As pontes S^{2-} em **A**₂ podem ter sido geradas pela presença de enxofre residual na mistura de reação preparada “*in situ*”, na qual ocorre a oxidação de Fe^{II} e de $N,S\text{-ox}^-$. O produto **B** possui a mesma estrutura que **A**₁ e, neste caso, é isolado sem co-cristalização. O complexo **C**, $[\text{Zn}^{\text{II}}(N,S\text{-ox})_2]$, é um análogo estrutural de **B** e foi preparado para permitir o estudo das propriedades eletrônicas e eletroquímicas do ligante $N,S\text{-ox}^-$ num ambiente químico tão próximo quanto possível do observado em **B**. A análise de **C** por voltametria cíclica confirmou a eletroatividade do ligante. Estudos eletroquímicos descritos na literatura indicam que processos de oxidação referentes à formação de radicais RS^\cdot são observados em ligantes que possuem S como átomo doador (tiolatos). Nos voltamogramas obtidos para **B**, observou-se esse comportamento em processos de oxidação baseados nos ligantes, além de um processo redox de 2 elétrons centrado no metal, que foi tentativamente atribuído à formação de um dímero de ferro(III) com dois ligantes $N,S\text{-ox}^-$ em ponte e dois terminais. O produto **D** foi identificado como $[\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}(N,S\text{-ox})_2]$; também neste complexo a eletroatividade do ligante tiolato foi observada. Uma das próximas etapas deste trabalho consistirá na redução eletroquímica de **D** através de eletrólise em potencial controlado, o que poderá levar à formação de um complexo de V^{II} com dinitrogênio em ponte, semelhante ao primeiro complexo estável de vanádio(II) com N_2 coordenado descrito por Gambarotta e colaboradores em 1989.

ABSTRACT

Oxazolines are five-membered *N,O*-heterocyclic compounds. The reactivity of the proligand 4,4-methyl-2-thiophenyloxazolate was tested in reactions with iron(II) and vanadium(III) starting materials. Four crystalline products, **A**, **B**, **C** and **D**, were characterised by chemical and physical techniques including elemental analysis, X-ray diffractometry, electronic, Mössbauer and EPR spectroscopies, magnetic susceptibility measurements and cyclic voltammetry. Product **A** contains co-crystallized $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N,S-ox})_2]$ (**A**₁) and $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N,S-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (**A**₂) in 2**A**₁ : 1**A**₂ proportion. The μ -sulfide ligands in **A**₂ were probably formed by reduction of residual S₈ by Fe^{II} and (N,S-ox)⁻ in the reaction mixture. Crystals of products **A**₁ and **B** contain the same iron(II) complex. The frontier orbitals calculated for **B** by quantum mechanical methods are essentially ligand-based. Complex **C**, $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{N,S-ox})_2]$, is a structural analogue of **B**, prepared to help identifying electronic and electrochemical properties of the thiophenyloxazolate ligand in a coordination environment similar to that found in **B**. Electrochemical analysis of **C** by cyclic voltammetry confirmed the redox non-innocence of the thiolate ligand, as reported for similar systems in the literature. The cyclic voltammograms recorded for **B** present a two-electron, metal-centred redox process assigned to the formation of a dimeric iron(III) complex containing two bridging and two terminal *N,S-ox*⁻ ligands. Other electrochemical and spectroelectrochemical studies are needed in order to verify this proposition. Complex **D** was identified as $[\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{N,S-ox})_2]$; it can apparently be converted to a V^{II} product by electrochemical reduction. Fixed potential electrolysis experiments are to be carried out in solutions of **D** in attempts to synthesize a dimeric V^{II} complex with bridging N₂, similar to the first stable vanadium(II)-dinitrogen complex reported by Gambarotta and co-workers in 1989.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xii
LISTA DE FIGURAS	xvii
<hr/>	
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. LIGANTES OXAZOLÍNICOS	01
1.2. COMPLEXOS OXAZOLÍNICOS	04
1.3. A REDUÇÃO BIOLÓGICA DE N₂	12
1.4. A QUÍMICA DE COMPOSTOS-MODELO APLICADA À FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO	15
<hr/>	
2. OBJETIVOS	22
2.1. OBJETIVO GERAL	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
<hr/>	
3. PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE	24
3.2. SOLVENTES	24
3.2.1. SECAGEM DO TOLUENO	24

3.2.2.	SECAGEM DO HEXANO	25
3.2.3.	SECAGEM DO TETRAIDROFURANO (THF) E ÉTER ETÍLICO	25
3.2.4.	SECAGEM DA ACETONITRILA (PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA)	26
3.3.	DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE SÍNTESE	26
3.3.1	ANÁLISE ELEMENTAR	26
3.3.2.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (MONOCRISTAL)	27
3.3.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	27
3.3.4.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	28
3.3.5.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	28
3.3.6.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	29
3.3.7.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS	29
3.3.8.	VOLTAMETRIA CÍCLICA	29
3.3.9.	CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS	30
3.4.	REAGENTES	30
<hr/>		
3.5.	SÍNTESES	32
3.5.1.	MATERIAIS DE PARTIDA	32
3.5.1.1.	PREPARAÇÃO DA 4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA	32
3.5.1.2.	PURIFICAÇÃO DA 4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA	33
3.5.1.3.	SÍNTESE DO SAL DE LÍCIO DA 4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA – Li(C,N-ox)	33
3.5.1.4.	REAÇÃO ENTRE Li(C,N-ox) E ENXOFRE ELEMENTAR – FORMAÇÃO DE Li(S,N-ox)	34
3.5.2.	COMPLEXOS OXAZOLÍNICOS DE FERRO E VANÁDIO	34
3.5.2.1.	REAÇÃO ENTRE Li(S,N-ox) E FeCl ₂ – SÍNTESE DOS COMPLEXOS A E B	34
3.5.2.2.	REAÇÃO ENTRE Li(S,N-ox) E ZnCl ₂ – SÍNTESE DO COMPLEXO C	37

3.5.2.3.	REAÇÃO ENTRE $\text{Li}(\text{S},\text{N-OX})$ E $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ – SÍNTESE DO COMPLEXO D	38
<hr/>		
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1.	EXPERIMENTOS ANTERIORES	40
4.2.	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS MARROM-ESCUROS (PRODUTO A) E CRISTAIS VERMELHOS (PRODUTO B)	42
4.2.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS A E B	43
<hr/>		
4.2.1.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	43
4.2.2.	ANÁLISE ELEMENTAR	51
4.2.3.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	52
4.2.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (MONOCRISTAL)	59
4.2.5.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	78
4.2.6.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS	78
4.2.7.	CÁLCULO TEÓRICO EM NÍVEL SEMI-EMPÍRICO APLICADO A B	79
4.2.8.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	85
4.3.	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS INCOLORES (PRODUTO C) E COMPLEMENTAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO B	87
<hr/>		
4.3.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	88
4.3.2.	ANÁLISE ELEMENTAR	91
4.3.3.	ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (MONOCRISTAL)	91
4.3.4.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS	95
4.3.5.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	97
4.3.6.	VOLTAMETRIA CÍCLICA	98
4.4.	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS VERMELHO-ESCUROS (PRODUTO D)	107
<hr/>		

4.4.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	108
4.4.2.	ANÁLISE ELEMENTAR	111
4.4.3.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS	111
4.4.4.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	112
4.4.5.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL)	112
4.4.6.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA – UV-VIS	117
4.4.7.	VOLTAMETRIA CÍCLICA	118

5.	RESUMO E CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS DIVERSOS SISTEMAS ABORDADOS NESTA DISSERTAÇÃO	122
6.	DESDOBRAMENTOS DO TRABALHO	125

7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
----	-----------------------------------	-----

8.	ANEXOS	135
8.1.	ANEXO 1 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]_2\{[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})]_2(\mu\text{-S})_2\}$ (produto A)	135
8.2.	ANEXO 2 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (produto B)	143
8.3.	ANEXO 3 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[\text{Zn}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (produto C)	148
8.4.	ANEXO 4 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[\text{VCl}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (produto D)	153

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Página
ESQUEMA 1	Representação estrutural dos anéis oxazolínicos. 01
ESQUEMA 2	Estruturas de alguns sideróforos oxazolínicos. 03
ESQUEMA 3	Compostos oxazolínicos que podem atuar como ligantes bidentados. 04
ESQUEMA 4	Representação estrutural das 2-feniloxazolininas com ênfase no seu caráter doador. 05
ESQUEMA 5	Uso de complexos oxazolínicos de Cu ^I e Cu ^{II} como catalisadores em reações de ciclopropanação (equação 1), aziridinização (equação 2) e reação de Diels-Alder (equação 3). 07
ESQUEMA 6	Mecanismo simplificado da reação de Diels-Alder (catalisador: [Cu(N,N-box)] ²⁺). 07
ESQUEMA 7	Rotas sintéticas utilizadas para a obtenção do complexo [(FeCl ₂) ₂ (μ-N,O-ox) ₂]. 10
ESQUEMA 8	Mecanismo de formação das 2-feniloxazolininas a partir da reação entre aminoálcoois e nitrilas aromáticas 31
ESQUEMA 9	Fluxograma da reação entre FeCl ₂ e Li(N,S-ox) (<i>in situ</i>). 36
ESQUEMA 10	Fluxograma da reação entre FeCl ₂ e Li(N,S-ox). 37
ESQUEMA 11	Fluxograma da reação entre ZnCl ₂ e Li(N,S-ox). 38
ESQUEMA 12	Fluxograma da reação entre [VCl ₃ (thf) ₃] e Li(N,S-ox). 39
ESQUEMA 13	Rotas de síntese utilizada na preparação (i) dos produtos A e B e (ii) apenas do produto B . 43
ESQUEMA 14	Representação estrutural do pré-ligante 1,3-bis(N,N,N',N'-tetrametilguanidino)propano (btmgp). Os átomos doadores estão representados em azul. 64

ESQUEMA 15	Reação redox que leva à formação de sulfeto e de Fe ^{III} durante a síntese de A .	68
ESQUEMA 16	Rota sintética empregada na preparação do produto C .	88
ESQUEMA 17	Comportamento eletroquímico proposto para o complexo B nas condições de análise eletroquímica empregadas neste trabalho.	103
ESQUEMA 18	Possibilidade de formação de ligações intermoleculares nos complexos gerados eletroquimicamente a partir do complexo B .	104
ESQUEMA 19	Rota empregada para a síntese do produto D .	107
ESQUEMA 20	Ligantes oxazolínicos utilizados em subprojetos em andamento no nosso grupo de pesquisa.	124
<hr/>		
FIGURA 1	Representação estrutural do complexo oxazolínico de zinco(II), [Zn(N,Se-ox) ₂].	08
FIGURA 2	Representação estrutural do complexo oxazolínico de ferro(III), [(FeCl ₂) ₂ (μ-N,O-ox) ₂].	09
FIGURA 3	Representação estrutural do complexo oxazolínico de vanádio(III), [VCl(N,O-ox) ₂ (thf)].	11
FIGURA 4	Modelo estrutural, obtido por difratometria de raios X, do cofator FeMoco da nitrogenase “clássica” (Mo-N ₂ ase): em A com resolução de 1,6 Å e em B com resolução de 1,16 Å, mostrando a presença do átomo de nitrogênio central.	14
FIGURA 5	Representação estrutural de [(2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄) ₂ V(py)] ₂ (μ-N ₂), o primeiro complexo estável de vanádio(II)-N ₂ .	16
FIGURA 6	Representação estrutural do complexo heterometálico de vanádio(III) e ferro(II), [V(FcN) ₂ Cl], HFcN = (dimetilaminometil)ferrocenila.	17

- FIGURA 7** Representação estrutural dos complexos de V^{II} e V^{III} contendo dinitrogênio em ponte: (a) o ânion $[\{V(\text{mesitol})_3\}_2(\mu\text{-N}_2)\text{Na}]^-$, (b) $[\{V(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_3\}_2(\mu\text{-N}_2)]$, c) $[\{\text{Pr}^i_2\text{N}\}_3\text{V}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ e (d) $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{V}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$. 18
- FIGURA 8** (a) Representação estrutural do complexo binuclear $[\{\text{FeL}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$. A estrutura de L é representada em (b). 19
- FIGURA 9** Proposta de estrutura molecular do complexo oxazolínico tris-quelato de ferro(III). A conectividade dos átomos no produto foi estabelecida, mas o refinamento do modelo estrutural levou a um fator de correlação (R) muito alto (cerca de 20%). 42
- FIGURA 10** Espectros de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrados para a oxazolina de partida, Li(C,N-ox) e Li(N,S-ox) na região entre 1800 e 400 cm^{-1} . 45
- FIGURA 11** Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para a 4,4-dimetil-2-feniloxazolina na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . 46
- FIGURA 12** Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para **A** na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . 46
- FIGURA 13** Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para **B** na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . 47
- FIGURA 14** Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrados para a oxazolina de partida, **A** e **B** na região entre 1800 e 400 cm^{-1} . 48

FIGURA 15	Espectro Mössbauer (^{57}Fe) obtido para o produto A a 77 K. Referência: Fe metálico a 298 K.	53
FIGURA 16	Espectro Mössbauer (^{57}Fe) obtido para o produto B a 77 K. Referência: Fe metálico a 298 K.	53
FIGURA 17	Espectros de Mössbauer (^{57}Fe) obtidos para A nas seguintes condições: (a) sob atmosfera inerte a 80 K; (b) após exposição ao ar por 3 dias (medida realizada a 80 K); (c) após o registro do espectro na condição b (medida realizada a 300 K); (d) após o registro do espectro na condição c (nova medida realizada a 80 K).	56
FIGURA 18	Representação ORTEP da estrutura molecular de A ₁ , $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$.	60
FIGURA 19	Representação ORTEP da estrutura molecular de A ₂ , $\{[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})]_2(\mu\text{-S})_2\}$.	60
FIGURA 20	Representação ORTEP da estrutura molecular de B , $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$.	70
FIGURA 21	Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{TiCl}_2(\text{N},\text{O-ox})_2]$.	74
FIGURA 22	Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{N},\text{O-ox}')_2]$.	74
FIGURA 23	Representação do empacotamento cristalino de B , visto ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> .	76
FIGURA 24	Representação do empacotamento cristalino de A , visto ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> .	77
FIGURA 25	Estrutura molecular utilizada nos cálculos mecânico-quânticos. O diagrama foi gerado com o programa MOLDEM.	84
FIGURA 26	Espectro eletrônico obtido para A em solução com acetonitrila ($[\text{A}_2] = 2,24 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).	85

FIGURA 27	Espectro eletrônico obtido para B em solução com acetonitrila ($[B] = 2,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).	86
FIGURA 28	Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para o produto C : (a) na região entre 4000 e 400 cm^{-1} e (b) entre 1800 e 400 cm^{-1} .	90
FIGURA 29	Representação ORTEP da estrutura molecular de C , $[\text{Zn}(\text{N},\text{S-ox})_2]$.	92
FIGURA 30	Espectro eletrônico obtido para C em solução com acetonitrila ($[C] = 1,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).	97
FIGURA 31	Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s^{-1} para $[\text{Zn}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (C) e $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (B) em soluções de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ (0,1 mol L^{-1}) em acetonitrila. Os potenciais estão referenciados pelo $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$.	99
FIGURA 32	Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s^{-1} para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (B) em soluções de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ (0,1 mol L^{-1}) em acetonitrila. Os potenciais estão referenciados pelo $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$. Varreduras anódicas: (a) -2,50 a -2,20 V; (b) -2,50 a -2,10 V; (c) -2,50 a -2,05 V; (d) -2,50 a -1,90 V.	101
FIGURA 33	Representação estrutural do complexo $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{Fe}_2\text{L}_4]$.	105
FIGURA 34	Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para o produto D : (a) na região entre 4000 e 400 cm^{-1} e (b) entre 1800 e 400 cm^{-1} .	110
FIGURA 35	Representação ORTEP da estrutura molecular de D , $[\text{VCl}(\text{N},\text{S-ox})_2]$.	113
FIGURA 36	Espectro eletrônico obtido para D em solução com acetonitrila ($[D] = 1,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).	117

FIGURA 37 Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s^{-1} para $[\text{Zn}(\text{N,S-ox})_2]$, complexo **C** (a) e $[\text{VCl}(\text{N,S-ox})_2]$, complexo **D** (b): em toda a faixa de potencial, varredura anódica (1 ciclo); (c): em toda a faixa de potencial, varredura anódica (3 ciclos); (d): em toda a faixa de potencial, varredura catódica (1 ciclo) e (e): entre $-1,6$ e $-0,7 \text{ V}$, varredura catódica) a partir de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ em acetonitrila. Os potenciais estão referenciados pelo $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$.

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 Atribuições tentativas das bandas de absorção no infravermelho registradas para a oxazolina de partida e para os produtos A e B	47
TABELA 2 Formulações propostas para os produtos A e B , com base nos resultados de análise elementar	52
TABELA 3 Parâmetros de Mössbauer determinados para os produtos A e B	54
TABELA 4 Faixas dos parâmetros de Mössbauer para compostos de ferro(II) e ferro(III)	54
TABELA 5 Parâmetros de Mössbauer determinados para A sob atmosfera inerte e após exposição ao ar por 3 dias	57
TABELA 6 Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]_2[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (produto A)	61
TABELA 7 Comprimentos de ligação selecionados para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (A ₁)	62
TABELA 8 Ângulos selecionados para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (A ₁)	62
TABELA 9 Comprimentos de ligação selecionados para $[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (A ₂)	63
TABELA 10 Ângulos de ligação selecionados para $[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (A ₂)	63
TABELA 11 Dimensões moleculares em complexos com a unidade $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}^{2+}$. As distâncias são expressas em ângstrons (Å) e os ângulos em grau (°).	66
TABELA 12 Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (produto B)	71
TABELA 13 Comprimentos de ligação selecionados para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (B)	72

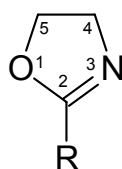
TABELA 14	Ângulos de ligação selecionados para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (B)	72
TABELA 15	Comparação entre os comprimentos e ângulos de ligação determinados para A ₁ e B	73
TABELA 16	Comprimentos de ligação (Å) nos ligantes em $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (A ₁ e B), $[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (A ₂), $[\text{TiCl}_2(\text{N},\text{O-ox})_2]$ (Figura 21) e $[\text{ZnCl}_2(\text{N},\text{o-ox})_2]$ (Figura 22).	75
TABELA 17	Comparação do momento magnético efetivo (μ_{eff}) determinado para B com o $\mu_{\text{spin-only}}$ para 4 elétrons desemparelhados e com a faixa de μ_{eff} para complexos de ferro(II) spin alto.	79
TABELA 18	Energias relativas calculadas para as multiplicidades 1, 3, 5 e 7 pelas metodologias CI/ROHF e CI/UHF para B .	80
TABELA 19	Descrição dos orbitais moleculares de fronteira calculados para B .	81
TABELA 20	Transições eletrônicas calculadas para o complexo B .	82
TABELA 21	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho registradas para o produto C .	89
TABELA 22	Formulação proposta para o produto C , com base nos resultados de análise elementar.	91
TABELA 23	Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo $\text{Zn}(\text{N},\text{S-ox})_2$ (produto C).	93
TABELA 24	Comparação entre as distâncias de ligação em B e C .	94
TABELA 25	Comparação entre os ângulos de ligação em B e C .	94
TABELA 26	Estudos magnetoquímicos dos complexos B e C à temperatura ambiente (método de Gouy modificado).	96
TABELA 27	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho registradas para o produto D .	109
TABELA 28	Formulação proposta para o produto D , com base nos resultados de análise elementar.	111

TABELA 29	Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo [VCl(N,S-ox) ₂] (produto D).	114
TABELA 30	Comprimentos de ligação selecionados para [VCl(N,S-ox) ₂] (D).	115
TABELA 31	Ângulos de ligação selecionados para [VCl(N,S-ox) ₂] (D).	115

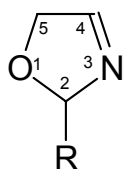
1. INTRODUÇÃO

1.1. Ligantes oxazolínicos

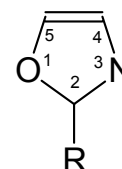
Oxazolinas são compostos heterocíclicos de cinco membros contendo oxigênio, nitrogênio e uma ligação dupla. O posicionamento da ligação dupla dá origem a três diferentes anéis oxazolínicos (**Esquema 1**). A estrutura das 2-oxazolinas é a mais comum e também a mais estudada. Em todos os sistemas, os carbonos 4 e 5 podem apresentar substituintes.^{1a}



2-oxazolina



3-oxazolina



4-oxazolina

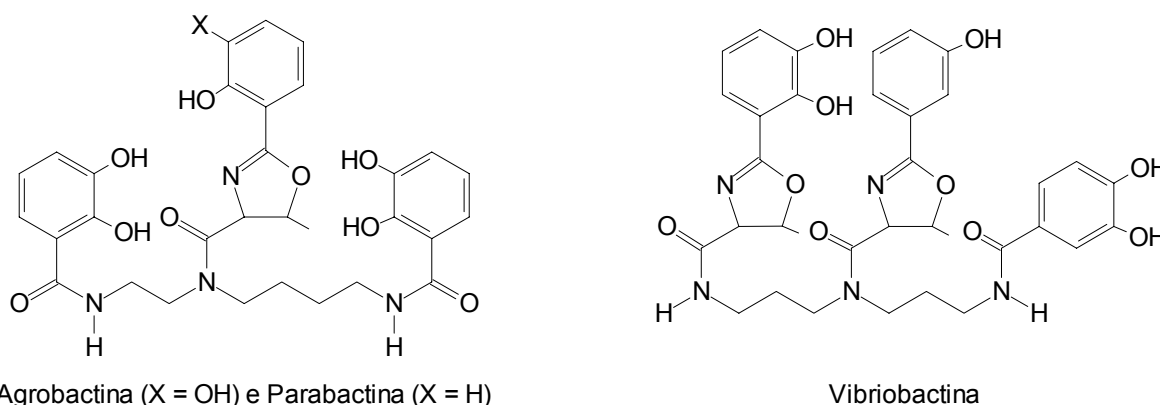
Esquema 1: Representação estrutural dos anéis oxazolínicos.

Apesar do anel oxazolínicos ter sido sintetizado pela primeira vez em 1884, os primeiros estudos com compostos oxazolínicos foram realizados somente no início do século XX.¹ Os primeiros artigos de revisão sobre o tema davam ênfase à utilização industrial destes compostos como aditivos de gasolina e óleos lubrificantes, inibidores de corrosão e nas indústrias têxtil, farmacêutica e fotográfica, entre diversas outras aplicações.² Somente no final da década de 1960, a reatividade das 2-oxazolininas começou a ser intensamente investigada, abrindo boas perspectivas para o seu emprego crescente na síntese orgânica, principalmente na área de

sínteses assimétricas e enantiosseletividade.¹ Este crescimento deveu-se basicamente à facilidade de preparação desses compostos e à estabilidade do anel oxazolínic, que resiste a nucleófilos, radicais, agentes oxidantes e a vários ácidos.³ Também por esses motivos, uma das primeiras aplicações sintéticas das 2-oxazolininas foi como grupo protetor de ácidos carboxílicos.² Além disso, os anéis 2- e 3-oxazolínicos podem ser quirais, dependendo dos substituintes nos carbonos 4 e 5 (**Esquema 1**). Tal característica é freqüentemente explorada em reações de catálise assimétrica.³

O interesse no estudo dos compostos oxazolínicos, especialmente no caso das 2-oxazolininas e do seu análogo tiazolínic (onde o oxigênio do anel é substituído por um átomo de enxofre), deve-se também à presença destas unidades estruturais em compostos empregados por certas classes de microrganismos como quelantes de íons metálicos, especialmente de ferro (sideróforos). Compostos como a parabactina, a agrobactina, a vibriobactina e as micobactinas (**Esquema 2**), isoladas respectivamente a partir de *Paracoccus denitrificans*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Vibrio cholerae* e de várias micobactérias, apresentam atividade biológica pronunciada como seqüestrantes de ferro. Na condição de quelantes de ocorrência natural, os sideróforos e seus derivados têm encontrado aplicações no tratamento de infecções (pois são capazes de acessar as células infectadas e remover ferro de parasitas intracelulares), no tratamento de pacientes que sofrem de siderose induzida por transfusão, como antibióticos e inclusive como agentes antineoplásicos. Análogos sintéticos dos sideróforos oxazolínicos e seus complexos têm sido preparados para permitir o estudo do transporte biológico de metais e também das

propriedades estruturais e termodinâmicas dos complexos gerados por estes ligantes.⁴

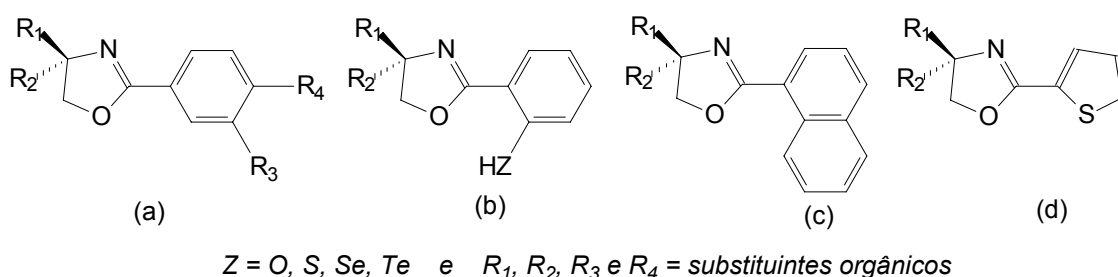


Esquema 2: Estruturas de alguns sideróforos oxazolínicos.^{4b}

A síntese dos compostos oxazolínicos se dá usualmente a partir de aminoálcoois (os quais, por sua vez, são preparados pela redução de α -aminoácidos) e nitrilas, ou aminoálcoois e derivados de ácidos carboxílicos. Outros procedimentos também podem ser usados, como os desenvolvidos a partir de reações eletrocíclicas, *n*-alil-amidas, hidroxiamidas, eneamidas,¹ amidotelurinilação de alcenos,⁵ abertura de epóxidos, abertura de aziridinas e reações pericíclicas,¹ entre outros, dependendo dos grupos funcionais a serem associados ao heterociclo.

As 2-oxazolininas podem ainda apresentar um substituinte aromático ou alicíclico (fragmento R, Esquema 1), o que lhes confere uma versatilidade estrutural ainda maior e pode levá-las a atuar como ligantes bidentados na formação de complexos. Este é o caso, por exemplo, das 2-feniloxazolininas (Esquema 3a e 3b). Uma vez que se pode variar, com relativa facilidade, os substituintes no anel de 5

membros e o átomo doador no substituinte aromático,³ a utilização das 2-feniloxazolininas em síntese permite avaliar a influência de diversos fatores na formação de complexos, como por exemplo: caráter “duro” e “macio” dos átomos doadores do ligante, efeito quelato, efeito estérico (através da incorporação de grupos volumosos como substituintes dos anéis oxazoliníco e benzênico) e quiralidade do ligante, que pode influenciar a estereoquímica dos complexos formados. Outra possibilidade é explorar a flexibilidade destes ligantes quanto ao número de átomos doadores efetivamente coordenados e quanto à coordenação como ligantes neutros ou aniônicos, estes últimos obtidos por desprotonação do substituinte aromático.^{2,3,6} O **Esquema 3** traz exemplos de compostos oxazolinícos descritos na literatura que podem ser utilizados como ligantes bidentados.³

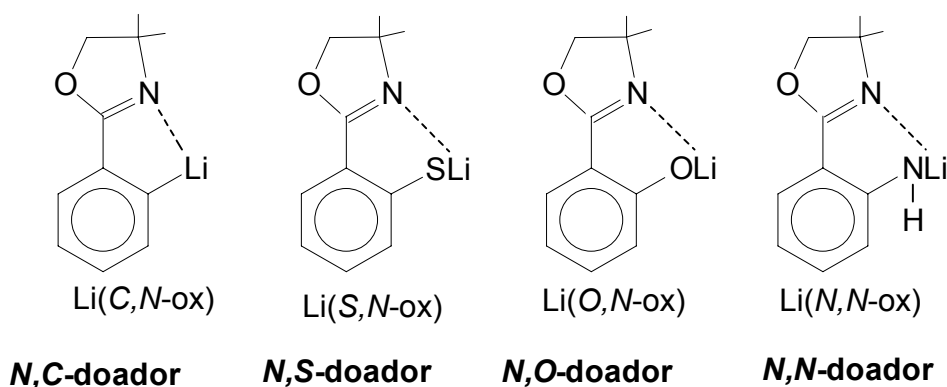


Esquema 3: Compostos oxazolinícos que podem atuar como ligantes bidentados.³

1.2. Complexos oxazolinícos

O uso crescente de compostos oxazolinícos, em especial das 2-feniloxazolininas, como pré-ligantes orgânicos, deve-se a um grande número de características atrativas, algumas delas já mencionadas: versatilidade estrutural; polifuncionalidade e modo de coordenação potencialmente bidentado (*N,X*-doadores,

onde X = C, N, O ou S – **Esquema 4**); acessibilidade da síntese a partir de materiais de partida de fácil aquisição e possibilidade de modulação dos centros quirais, os quais encontram-se próximos dos átomos doadores.³ Neste contexto, complexos de metais de transição com ligantes oxazolínicos têm recebido atenção nos últimos anos devido ao seu uso em vários processos catalíticos e em sínteses assimétricas.⁷ Recentemente, esses complexos também foram empregados como precursores moleculares na preparação de óxidos metálicos por deposição química de vapor (MOCVD – *metal-organic chemical vapour deposition*).⁸ Nesta aplicação, o ajuste da volatilidade do pré-ligante é importante para a obtenção de complexos com pressão de vapor adequada.

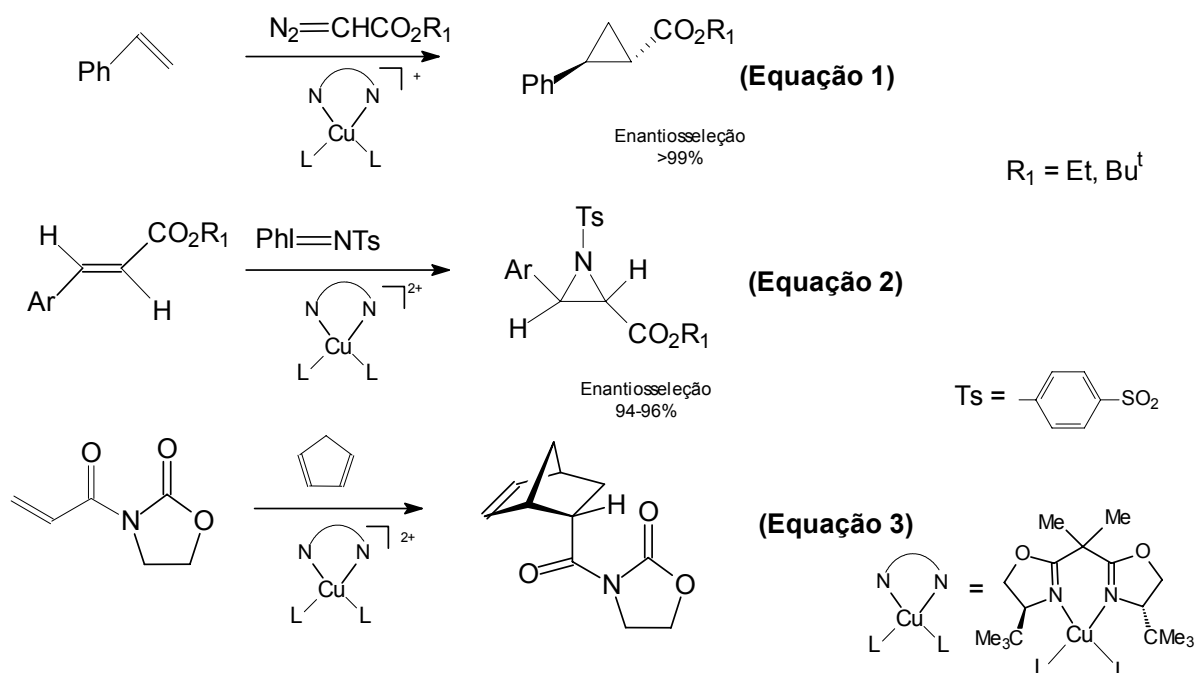


Esquema 4: Representação estrutural das 2-feniloxazolininas com ênfase no seu caráter doador.

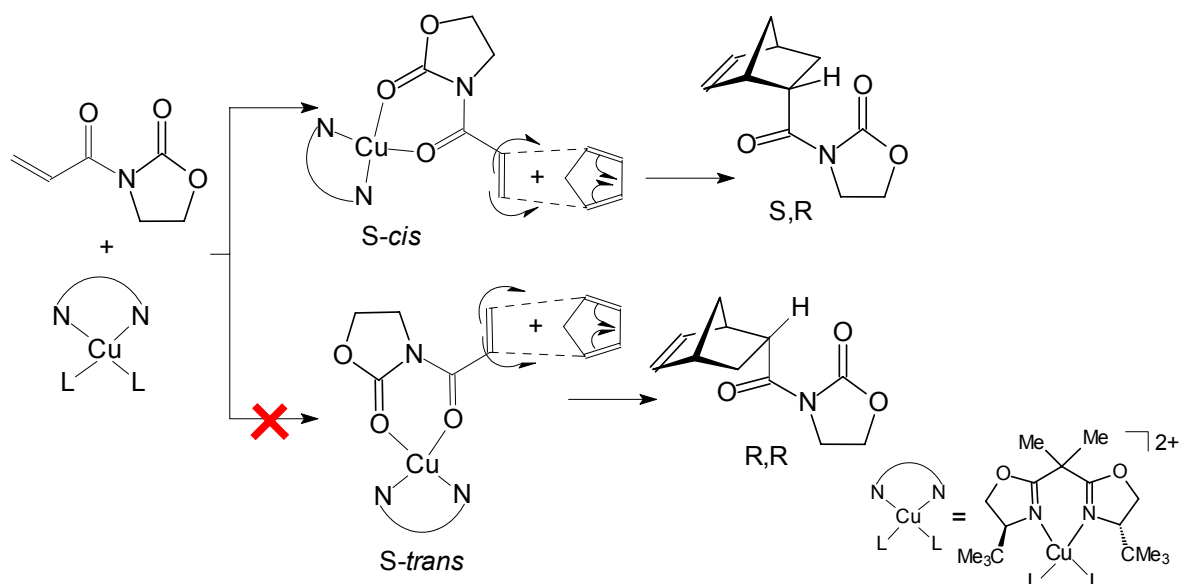
Complexos oxazolínicos de uma grande variedade de metais como Mg, Cu, Ti, Fe, Ni, Co, Zn, Ru, Pd, Pt, Au, Sc, Ce, La, Eu e Yb, entre outros, têm sido largamente empregados na catálise de diversas reações com alta quimio-, regio- e estereosseletividade e excelentes rendimentos químicos e enantioméricos.^{9,10} Como

exemplos dessas reações pode-se citar: ciclopropanação, aziridinação, reação de Diels-Alder, adição de Michael, entre outras.⁹ Em diversos casos os complexos, denominados “precursores catalíticos”, têm sido isolados e submetidos a caracterização fora do meio reacional. Estudos cinéticos e mecanísticos são descritos para alguns desses sistemas.¹¹ O **Esquema 5** mostra a utilização dos complexos catiônicos de Cu^I e Cu^{II} ($[\text{Cu}(\text{N},\text{N}\text{-box})]^+$ e $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}\text{-box})]^{2+}$ (N,N-box = bisoxazolina), que são obtidos *in situ* pela reação de triflatos de cobre(I/II) com o pré-ligante oxazolínico, como catalisadores de reações de ciclopropanação (equação 1), aziridinização (equação 2) e reação de Diels-Alder (equação 3).^{10,12,13}

O mecanismo simplificado de uma reação de Diels-Alder é exemplificado no **Esquema 6**.¹⁰ Este tipo de reação é promovido por substituintes doadores de elétrons no dieno e/ou retiradores de elétrons (ou por complexação) no dienófilo. Acredita-se que a reação se processe por um mecanismo concertado em que a formação e a quebra de ligações ocorrem mais ou menos simultaneamente, embora não necessariamente na mesma extensão, no estado de transição.



Esquema 5: Uso de complexos oxazolônicos de Cu^I e Cu^{II} como catalisadores em reações de ciclopropanação (equação 1), aziridinização (equação 2) e reação de Diels-Alder (equação 3).^{10,12,13}



Esquema 6: Mecanismo simplificado da reação de Diels-Alder (catalisador: $[\text{Cu}(\text{N,N}\text{-box})]^{2+}$).¹⁰

Um dos métodos de obtenção de complexos oxazolínicos descrito na literatura é a reação entre o sal de lítio do pré-ligante oxazolínico e um haleto do metal de interesse. Este método foi utilizado por Singh e colaboradores¹⁴ para a obtenção do complexo $[Zn(N,Se-ox)_2]$ ($N,Se-Hox = 4,4$ -dimetil-2-selenofeniloxazolina – **Figura 1**) e seus análogos $[Cd(N,Se-ox)_2]$ e $[Hg(N,Se-ox)_2]$, tendo servido como base para as sínteses realizadas nesta dissertação.

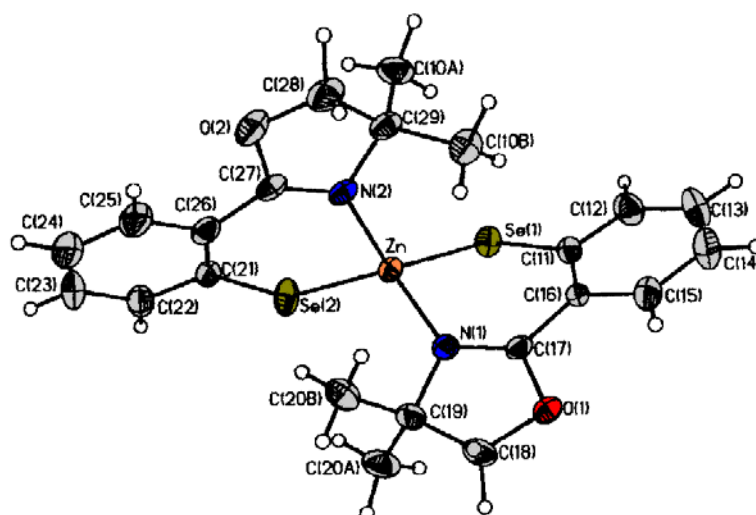


Figura 1: Representação estrutural do complexo oxazolínico de zinco(II) $[Zn(N,Se-ox)_2]$.¹⁴

Neste trabalho nos interessam, em especial, complexos oxazolínicos de ferro(II/III) e vanádio(II/III). Apesar da grande quantidade de complexos oxazolínicos descritos na literatura, não há relatos sobre complexos de ferro(II) e apenas um complexo de ferro(III) com monoxazolinas foi descrito e caracterizado estruturalmente. Este último foi obtido em 2004 por Braunstein e colaboradores¹⁵ e

pode ser formulado como $[(\text{FeCl}_2)_2(\mu\text{-}N,\text{O-ox})_2]$, onde $H(N,\text{O-ox}) = 4,4\text{-dimetil-2-}\{(1\text{-hidroxi-1-metil)etil}\}\text{-4,5-diidroxazolina}$. Sua representação estrutural é apresentada na **Figura 2**.

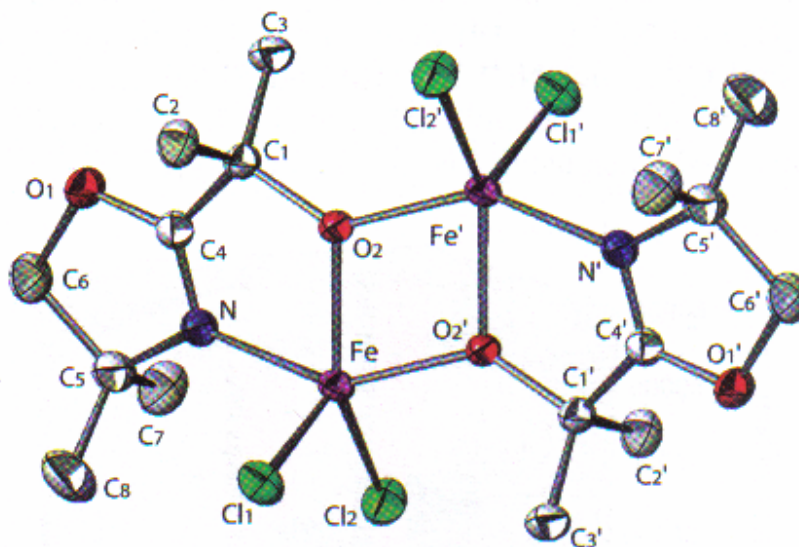
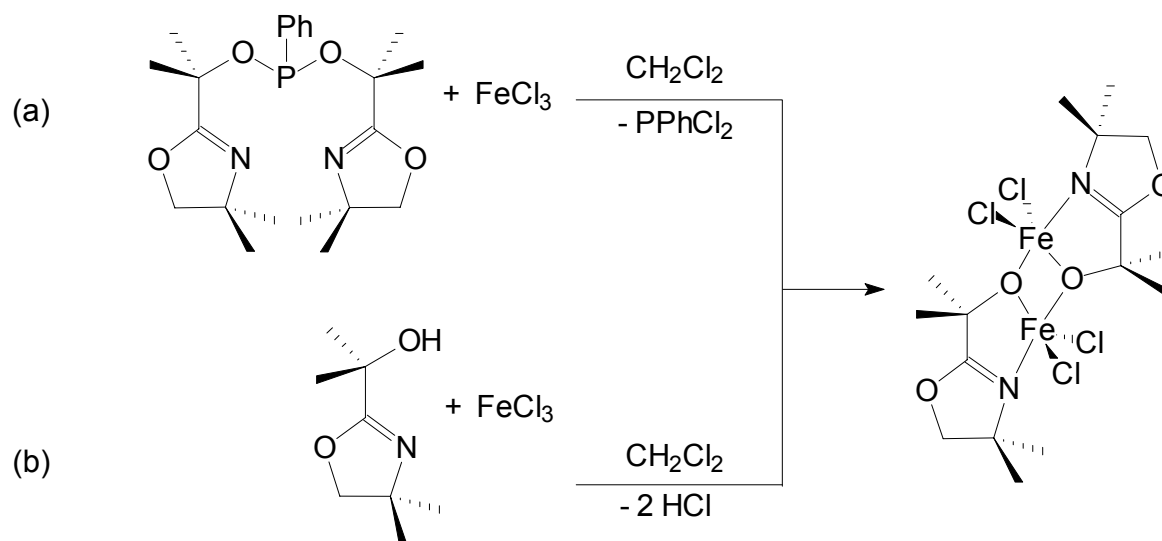


Figura 2: Representação estrutural do complexo oxazolínico de ferro(III) $[(\text{FeCl}_2)_2(\mu\text{-}N,\text{O-ox})_2]$.¹⁵

Este complexo foi obtido primeiramente pela reação representada no **Esquema 7(a)**. Como fosfonito-oxazolinias são utilizadas em catálise homogênea, especialmente de reações de hidroformilação, o objetivo da síntese era a obtenção do complexo $[\text{FeCl}_3(N,P,N\text{-ox})]$, onde $N,P,N\text{-ox} = \text{bis}(4,4\text{-dimetil-2-}(1\text{-hidroxi-1-metiletil})\text{-4,5-diidroxazolina})\text{fenilfosfonito}$. Porém, a quebra do ligante no meio reacional levou à formação do complexo apresentado na Figura 2. O **Esquema 7** traz a representação estrutural do pré-ligante $N,P,N\text{-ox}$ e da sua reação com FeCl_3 .

Também é esquematizada a obtenção do complexo oxazolínico de Fe^{III} através da síntese racional, realizada posteriormente pelos mesmos autores (**Esquema 7(b)**).¹⁵



Esquema 7: Rotas sintéticas utilizadas para a obtenção do complexo $[(\text{FeCl}_2)_2(\mu\text{-}N,O\text{-ox})_2]$.¹⁵

Também no caso de complexos oxazolínicos de vanádio, somente um composto é descrito na literatura, o $[\text{VCl}(\text{N},\text{O}\text{-ox})_2(\text{thf})]$ (onde $\text{H}(\text{N},\text{O}\text{-ox}) = 2'$ -hidroxifenil-2-oxazolina), que apresenta o centro metálico no estado de oxidação +III (**Figura 3**).⁶ Neste caso, o complexo foi obtido para que sua reatividade pudesse ser comparada com a de metallocenos. Caso fosse demonstrada a capacidade dos complexos oxazolínicos mimetizarem as propriedades estereoeletrônicas dos metallocenos, os ligantes oxazolínicos, por sua fácil obtenção, seriam uma alternativa interessante ao uso do ligante ciclopentadienila.⁶

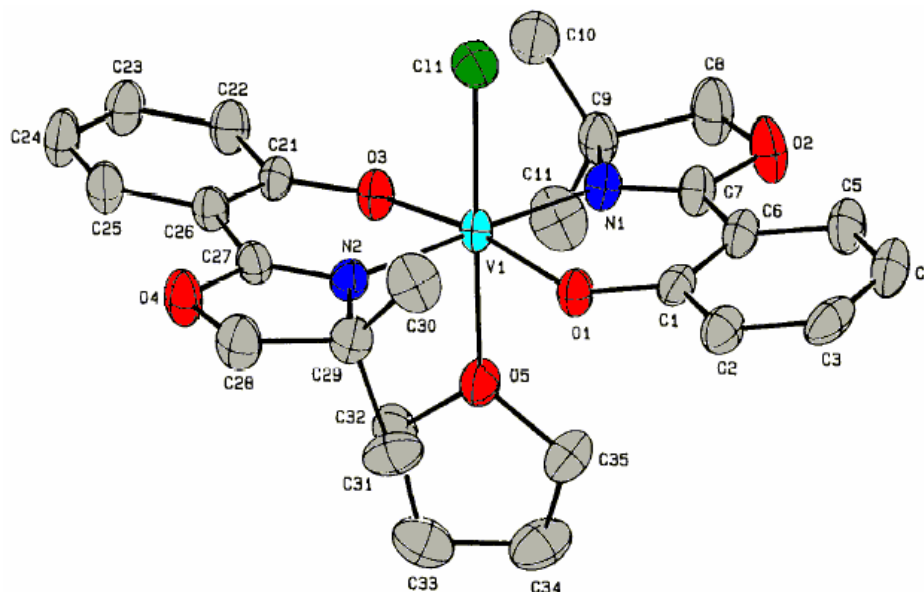


Figura 3: Representação estrutural do complexo oxazolínico de vanádio(III) $[VCl(N,O-ox)_2(thf)]$.⁶

Neste trabalho utilizamos uma 2-oxazolina como material de partida, a 4,4-dimetil-2-fenil-oxazolina. Ela é obtida pela reação entre 2-amino-2-metil-1-propanol e benzonitrila e, se desprotonada na posição 2 do anel benzênico, tem caráter *C,N*-doador, podendo ser transformada em um pré-ligante *N,S*-doador (**Esquema 4**).¹⁴ Nosso interesse no emprego de compostos oxazolínicos, quirais ou não, como pré-ligantes, deve-se à possibilidade de preparação de complexos de vanádio(II) com N_2 coordenado que contenham esses quelantes, à luz dos trabalhos de Gambarotta e colaboradores (Seção 1.3).¹⁶ Complexos de ferro(II), ferro(III) ou vanádio(III) também são de grande interesse, pois poderão ser empregados como catalisadores de reações orgânicas ou ser reduzidos química- ou eletroquimicamente para possibilitar a coordenação e a ativação do dinitrogênio.

O presente trabalho de mestrado consiste num estudo exploratório onde foram sintetizados os primeiros complexos de ferro(II), ferro(III) e vanádio(III) com um ligante 2-tiofeniloxazolinato (*N,S*-doador). Esse sistema foi escolhido pelo caráter mais macio do enxofre com relação ao carbono como átomo doador, o que poderia aumentar a estabilidade dos complexos formados com os metais de interesse em estados de oxidação baixos. Também influenciou nesta escolha a presença de ligantes com enxofre (como átomo doador) na estrutura do provável sítio ativo da nitrogenase, bem como os resultados de estudos realizados no início deste projeto, que revelaram a facilidade de cristalização dos complexos formados com este ligante (Seção 4.1). A rota empregada e os resultados obtidos na caracterização dos produtos com ferro(II), ferro(III) e vanádio(III) serão utilizados na obtenção de complexos de vanádio(II); estes últimos poderão ser utilizados como compostos-modelo na química da fixação de nitrogênio.

1.3. A REDUÇÃO BIOLÓGICA DE N₂

O nitrogênio reduzido é um componente essencial de ácidos nucléicos e proteínas, e, portanto, todos os organismos o requerem para crescer. Embora o dinitrogênio (N₂) compreenda 79% da atmosfera terrestre, esta forma abundante é efetivamente inerte e tem que ser “fixada” para ser utilizada.¹⁷ A fixação de nitrogênio, vista de uma forma geral, é aquela parte do ciclo geobioquímico do nitrogênio que converte N₂ atmosférico em amônia, enquanto a nitrificação e a denitrificação o retornam para a atmosfera como N₂. O nitrogênio pode ser fixado, na natureza, por processos biológicos e não-biológicos, além de também ser reduzido

pela ação humana em processos químicos industriais. O processo biológico é responsável pelo fornecimento anual de cerca de 50% do nitrogênio fixado e é, portanto, uma das principais sustentações da vida na Terra.¹⁸

A fixação biológica de nitrogênio é um fenômeno de transferência de elétrons que ocorre em sítios metálicos associados aos polipeptídeos das **nitrogenases**.¹⁹ As principais características da catálise realizada por estas enzimas são a ativação e a redução de pequenas moléculas insaturadas (N_2 , C_2H_2 , CN^- , entre outras) por agregados de metais de transição contendo ferro, molibdênio e vanádio. Existem quatro tipos de nitrogenases descritos na literatura: os três mais conhecidos são a enzima “clássica” contendo *molibdênio* e *ferro* (**Mo-N₂ase** ou **nitrogenase 1**) e as *nitrogenases alternativas*, baseadas em *vanádio* e *ferro* (**V-N₂ase** ou **nitrogenase 2**) ou apenas *ferro* (**Fe-N₂ase** ou **nitrogenase 3**).²⁰ Em 1997, foi relatada a descoberta de uma quarta nitrogenase, que é estruturalmente e funcionalmente muito diferente das outras três enzimas.²¹

O cofator da *nitrogenase* de ferro e molibdênio (**FeMoco**) pode ser considerado uma combinação de agregados Fe_4S_3 e $MoFe_3S_3$ (**Figura 4**) ligados através de três pontes sulfeto. O FeMoco está ligado covalentemente à proteína dinitrogenase redutase, também chamada proteína ferro-molibdênio, por um resíduo de cisteína (coordenado ao centro de ferro tetraédrico) e um resíduo de histidina (ligado ao molibdênio).²²

O mecanismo mais aceito para a redução do nitrogênio pela N₂ase propõe que o substrato se coordene a um dos centros metálicos do cofator. O agregado metálico

realizaria então a transferência de elétrons para o nitrogênio.²³

Estudos recentes de difratometria de raios-X de alta resolução aplicados à proteína ferro-molibdênio revelaram a presença de um átomo leve (provavelmente nitrogênio na forma de nitreto) ligado aos seis centros de ferro da região central do *FeMoco*.²⁴ Com a descoberta deste ligante adicional, os mecanismos propostos de redução e a química de compostos-modelo da nitrogenase têm sido repensados, privilegiando teorias em que os centros de ferro do cofator, e não o de molibdênio como se enfatizou inicialmente, seriam sítios efetivos de ligação e redução dos substratos da enzima.²⁵

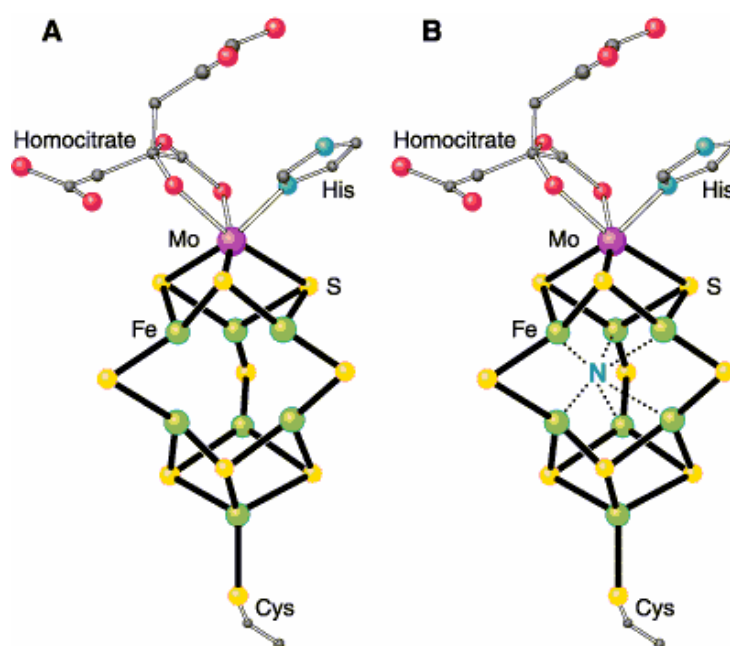


Figura 4: Modelo estrutural, obtido por difratometria de raios X, do cofator *FeMoco* da nitrogenase “clássica” (*Mo-N₂ase*): em **A** com resolução de 1,6 Å e em **B** com resolução de 1,16 Å, mostrando a presença do átomo de nitrogênio central.²⁴

A nitrogenase alternativa de vanádio (V-N₂ase), que nos interessa especialmente neste trabalho, é muito semelhante à enzima “clássica” de molibdênio, tanto na sua funcionalidade como na estrutura dos grupos prostéticos. O provável sítio ativo desta enzima, o cofator FeVco, é composto por centros de V, Fe e S em uma estequiometria aproximadamente igual a VFe₅₋₇S₄₋₆.²⁶ Este cofator possui uma estrutura próxima à do FeMoco, com o vanádio substituindo o molibdênio no sítio hexacoordenado. A presença dos metais de transição parece modular a reatividade no sítio ativo, que também é fortemente dependente das interações do cofator com a cadeia protéica a que está ligado.^{24,27}

1.4. A QUÍMICA DE COMPOSTOS-MODELO APLICADA À FIXAÇÃO DE N₂

Sistemas sintéticos capazes de ativar a molécula de N₂ e tornar possível a sua redução a NH₃ em condições semelhantes às do processo biológico ainda não foram desenvolvidos. Na busca desse objetivo, vários complexos de metais da primeira e da segunda séries de transição têm sido utilizados como modelos estruturais e/ou funcionais das nitrogenases. Os resultados da caracterização e dos estudos de reatividade desses compostos têm contribuído para a elucidação dos mecanismos da ação enzimática e da ativação não-biológica de substratos insaturados por agregados metálicos.

No que diz respeito à V-N₂ase, complexos metálicos têm sido preparados para modelar algumas das características estruturais do cofator FeVco, como a

coordenação de vanádio e ferro por sulfetos e do ferro por tiolatos, a coordenação por carboxilato e alcóxido vicinais e a ligação ao nitrogênio imínico do resíduo de histidina.^{26,28,29} Através do estudo da reatividade destes modelos poderão ser obtidas generalizações, e a partir daí previsões, sobre as rotas de síntese, as condições de reação, as combinações M-L mais eficientes e os limites dos comportamentos estequiométrico e catalítico dos complexos metálicos nos processos de redução dos substratos insaturados.

Em 1989, três anos após a descoberta da V-N₂ase,³⁰ Gambarotta e colaboradores sintetizaram o primeiro complexo estável de V^{II} com N₂ coordenado, $[\{(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{V}(\text{py})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**Figura 5**). A presença do quelante C,N-doador contribui para o aumento da densidade eletrônica sobre os centros de vanádio(II), que por sua vez fazem retrodoação para os orbitais π^* do dinitrogênio coordenado, enfraquecendo a ligação N≡N e ativando a molécula para a protonação.¹⁶ Demonstrou-se também que este complexo reage com HCl gerando NH₃, N₂H₄ e um produto contendo V^{III}.³¹

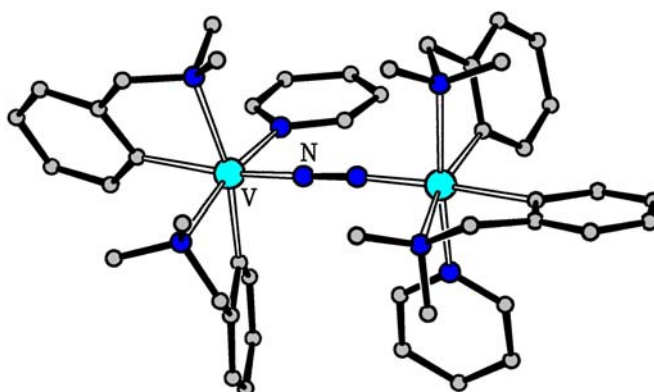


Figura 5: Representação estrutural de $[\{(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{V}(\text{py})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$, o primeiro complexo estável de vanádio(II)-N₂.¹⁶

Esses resultados levaram à busca, por outros grupos de pesquisa, de complexos com N_2 coordenado semelhantes ao de Gambarotta. No entanto, apenas um outro composto de vanádio com ligantes C,N -doadores foi descrito na literatura, $[V(FcN)_2Cl]$, $HFcN =$ (dimetilaminometil)ferrocenila (**Figura 6**). Este composto foi sintetizado por um dos membros do nosso grupo de pesquisa.³² O V^{III} neste complexo não possui densidade eletrônica suficiente para estabilizar a ligação $M-N_2$, porém a redução do centro metálico, com provável remoção do cloreto, poderá levar a uma ligação com o N_2 . Além disso, os sítios de Fe^{II} poderão atuar como fonte de elétrons adicionais na redução do substrato coordenado. Estas possibilidades ainda deverão ser exploradas em nosso laboratório, mas fogem aos objetivos do presente trabalho. Estudos preliminares em solução partindo de vanádio(II) e do mesmo pré-ligante ferrocenila suportam esta hipótese, pois nesse caso o meio reacional consome N_2 na proporção de 2 mols de vanádio para 1 mol de dinitrogênio.³³

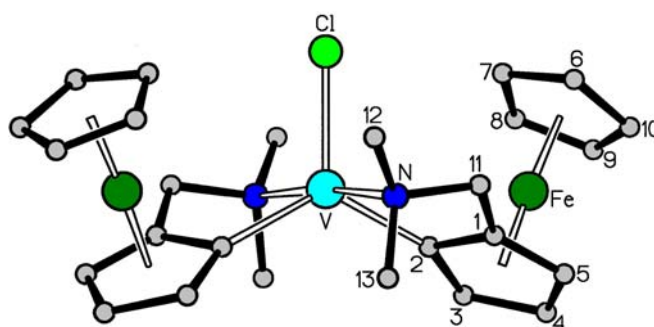


Figura 6: Representação estrutural do complexo heterometálico de vanádio(III) e ferro(II), $[V(FcN)_2Cl]$, $HFcN =$ (dimetilaminometil)ferrocenila.³²

Outros complexos organometálicos e de coordenação de V^{II} e V^{III} contendo dinitrogênio em ponte são conhecidos, como por exemplo

$[\text{Na}(\text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})_2][\{\text{V}(\text{mesitol})_3\}_2(\mu\text{-N}_2)\text{Na}]$,^{34a} $[\{\text{V}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_3\}_2(\mu\text{-N}_2)]$,^{34b}
 $[\{\text{Pr}^i_2\text{N}\}_3\text{V}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ^{34c} e $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{V}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ^{34d} (**Figura 7**). Pelos dados de literatura já conhecidos, embora tanto o vanádio(II) quanto o vanádio(III) possam coordenar o N_2 , aparentemente é necessário que o metal se encontre no estado de oxidação +II para que ocorra a redução e a protonação do dinitrogênio, gerando amônia ou hidrazina.

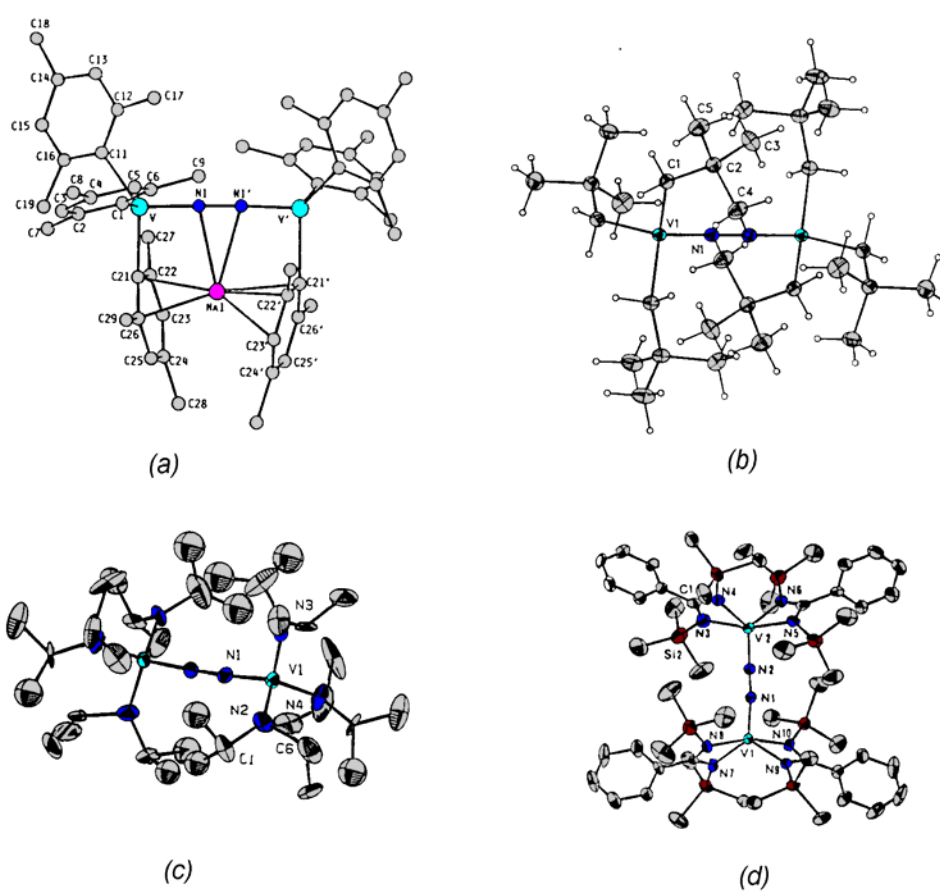


Figura 7: Representação estrutural dos complexos de V^{II} e V^{III} contendo dinitrogênio em ponte: (a) o ânion $[\{\text{V}(\text{mesitol})_3\}_2(\mu\text{-N}_2)\text{Na}]^-$,^{34a} (b) $[\{\text{V}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_3\}_2(\mu\text{-N}_2)]$,^{34b} (c) $[\{\text{Pr}^i_2\text{N}\}_3\text{V}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ^{34c} e (d) $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{V}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$.^{34d}

No que diz respeito à química do ferro, poucos complexos com dinitrogênio coordenado são descritos na literatura. Os mais conhecidos são sistemas mononucleares de ferro(II) ou ferro(0) com fosfinas terciárias e N_2 coordenado no modo terminal (*end-on*, “*one-end-only*”). O primeiro destes compostos, $[FeH_2(N_2)(PEtPh_2)_3]$, foi preparado em 1968 por Sacco e Aresta.³⁵ Exemplos de complexos com N_2 em ponte são muito raros. Em 2001, Holland e colaboradores sintetizaram o complexo binuclear $[{FeL}_2(\mu-N_2)]$ (**Figura 8**), pela redução de $[Fe(L)Cl]$ com o sal sódico do naftaleno, sendo este um raro exemplo de complexo de metal de transição tricoordenado contendo dinitrogênio em ponte.³⁶

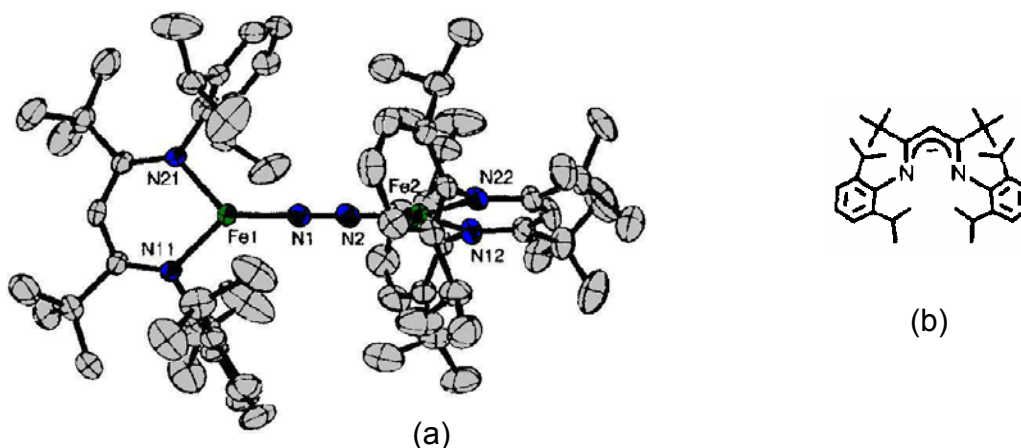


Figura 8: (a) Representação estrutural do complexo binuclear $[{FeL}_2(\mu-N_2)]$.³⁶ A estrutura de L é representada em (b).

Neste contexto, a obtenção de complexos semelhantes aos das Figuras 5 e 6, contendo vanádio(II) e (III) e quelantes oxazolínicos *C,N*-, *O,N*- e *S,N*-doadores, quirais ou não, é de grande interesse. Nesses compostos, seria possível avaliar a possibilidade de coordenação do N_2 (e de outros substratos insaturados, como olefinas e alquinos) ao metal nos complexos, e de ativação desses ligantes para

redução e protonação. Com a utilização das 2-feniloxazolinias, onde é possível variar, com relativa facilidade, os substituintes no anel de 5 membros e o átomo doador no substituinte aromático, poderiam ser avaliados fatores como:

- (i) a reatividade do ligante em relação ao metal e do complexo em relação aos substratos insaturados;
- (ii) o efeito do caráter “duro” ou “macio” dos átomos doadores no ligante sobre a estabilidade dos complexos e sobre o poder redutor dos centros metálicos;
- (iii) o efeito da quiralidade do ligante (**Esquema 2**) sobre a estereoquímica dos complexos formados com os diversos substratos;
- (iv) a influência do volume dos substituintes nos anéis sobre a solubilidade, nuclearidade e geometria dos complexos;
- (v) a influência do número de átomos doadores coordenados ao metal, uma vez que estes ligantes podem se comportar como mono- ou bidentados.

Como o trabalho experimental com vanádio em estados de oxidação baixos demanda um nível elevado de treinamento em técnicas de síntese e manipulação de substâncias sob atmosfera inerte, optou-se pelo desenvolvimento de um trabalho exploratório de síntese de complexos de ferro(III), ferro(II) (muitas vezes isoestruturais em relação a análogos de V^{II})³⁷ e vanádio(III), que são de manipulação mais simples. Esta abordagem também se justifica pela ausência quase completa de dados estruturais e espectroscópicos na literatura sobre complexos oxazolínicos desses metais da primeira série de transição.

Neste contexto, o presente trabalho de mestrado apresenta os primeiros estudos de reatividade do pré-ligante 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato ($S,N\text{-ox}^-$) com os metais de interesse - ferro(II/III) e vanádio(III) - bem como a caracterização dos produtos obtidos nestas sínteses. Estes resultados serão aplicados subsequente em reações entre pró-ligantes oxazolínicos e vanádio(II) na tentativa de obtenção de complexos que possam atuar como modelos funcionais da $V\text{-N}_2\text{ase}$. Vários esforços nesse sentido já se encontram em andamento no nosso laboratório.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudo da reatividade de pré-ligantes oxazolínicos com materiais de partida de ferro(II) e vanádio(II)/(III), como subsídio para estudos posteriores de complexação e redução de substratos insaturados (N₂, olefinas e alquinos).

2.2. Objetivos específicos

- (i) Síntese de complexos de vanádio(II)/(III) e de ferro(II) com ligantes oxazolínicos *S,N*-doadores;
- (ii) Caracterização dos produtos por análise elementar, difratometria de raios X (monocristal), técnicas espectroscópicas (FTIR, RPE, espectroscopias eletrônica e de Mössbauer), espectrométricas (espectrometria de absorção atômica), eletroquímicas (voltametria cíclica) e magnetoquímicas (método de Gouy modificado);
- (iii) Mapeamento da estrutura eletrônica dos novos compostos por espectroscopia na região do UV-visível e correlação desses dados com parâmetros estruturais e com resultados de cálculos teóricos - por métodos semi-empíricos - da geometria e das propriedades eletrônicas dos complexos;

- (viii) Desenvolvimento de rotas sintéticas adequadas para a obtenção de complexos oxazolínicos de vanádio(II) potencialmente reativos frente a substratos insaturados (N_2 , olefinas, alcinos).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Condições de atmosfera inerte

Todas as sínteses e análises dos complexos metálicos foram realizadas sob atmosfera de N₂ (pureza 99,999%, White Martins), ou sob vácuo de 10⁻⁴ Torr, com o uso de técnicas de Schlenk e “glove-box”. O N_{2(g)} foi passado por um condensador resfriado a 77K com N_{2(l)} para remoção de traços de umidade.

3.2. Solventes

Os solventes utilizados nas sínteses e análises foram o tolueno (Mallinckrodt), hexano (Mallinckrodt), tetraidrofurano (Carlo Erba), éter etílico (Mallinckrodt) e acetonitrila (Mallinckrodt).

3.2.1. Secagem do tolueno

Foram adicionados cerca de 2 g de fios de sódio metálico a uma garrafa contendo 1 L de tolueno. Após 3 dias, foram adicionados mais 2 g de sódio e a mistura foi guardada por 48 h. O solvente foi então transferido para um balão de 500 mL, aquecido sob refluxo por 2 h sobre sódio metálico (com benzofenona como indicador) e destilado para uso imediato.

3.2.2. Secagem do *n*-hexano

Em uma garrafa com 1 L de *n*-hexano, introduziu-se 5 g de hidreto de cálcio anidro. A mistura foi deixada em repouso por 2 dias para remoção do excesso de água. Em seguida, o solvente foi filtrado e seco com 2 g de sódio metálico (3 dias). Após este período, foram adicionados mais 2 g de sódio, com repouso por mais 48 h. O *n*-hexano foi então transferido para um balão de 500 mL, refluxado e destilado sobre hidreto de cálcio. O destilado foi recolhido em um balão de 250 mL contendo 1 g de sódio metálico, 5 gotas de tetraetilenoglicoldimetiléter 99% e benzofenona (como indicador), para ser novamente refluxado e redestilado imediatamente antes do uso.

3.2.3. Secagem do tetraidrofurano (thf) e do éter etílico

Em uma garrafa contendo 1 L de thf foram adicionados 10 g de sulfato ferroso, para a remoção de peróxidos. Após 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de hidróxido de potássio, permanecendo em repouso por 3 dias. Após esse período, o thf foi novamente filtrado e transferido para uma garrafa contendo cerca de 4 g de sódio metálico, sobre o qual permaneceu por mais 4 dias. O solvente foi então finalmente transferido para um balão de fundo redondo, onde foi refluxado sobre sódio metálico durante 3 h (usando-se benzofenona como indicador) e destilado imediatamente antes do uso.

O mesmo procedimento foi empregado para a purificação do éter etílico.

3.2.4. Secagem da acetonitrila (para voltametria cíclica)

A um balão contendo aproximadamente 100 mL de acetonitrila foram adicionados 5 g de CaH_2 para retirar o excesso de água. Depois de 10 dias, a acetonitrila foi transferida para um balão de 500 mL e recebeu a adição de outros 5 g de CaH_2 . Depois de permanecer sob aquecimento brando ($\sim 50^\circ\text{C}$) por 3 dias, o solvente foi submetido a refluxo por 6 h e destilado para o uso.

3.3. Descrição geral da aparelhagem utilizada na caracterização dos produtos de síntese

Os complexos foram caracterizados por microanálise (C, H, N), análise do teor de metal e espectroscopias na região do infravermelho, UV-visível, Mössbauer, Ressonância Paramagnética Eletrônica, medidas magnetoquímicas à temperatura ambiente e voltametria cíclica, além da difratometria de raios-X.

3.3.1. Análise Elementar

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos compostos obtidos foram realizadas sob atmosfera de argônio no laboratório MEDAC Ltd., em Egham (Surrey, Inglaterra).

As dosagens de ferro foram realizadas por análise espectrofotométrica, através do método do tiocianato férrico.³⁸ A dosagem de zinco foi realizada por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial.³⁹ Antes das análises, as amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg sob atmosfera de N₂ e dissolvidas em HCl ou HNO₃ 3 mol L⁻¹.

3.3.2. Difratometria de raios X (monocristal)

As análises por difratometria de raios X (monocristal) foram realizadas na Universidade de Sussex, UK (Department of Chemistry), utilizando um equipamento NoniusKappa CCD com detector de área. A coleta de dados foi realizada a 173K. As estruturas foram resolvidas com o auxílio do programa WinGX e refinadas com SHELXL – 97. As correções referentes à absorção de raios X foram feitas no programa MULTISCAN e os diagramas de estrutura molecular foram desenhados com o programa ORTEP 3 for Windows.⁴⁰ Os dados cristalográficos e estruturais completos para os produtos **A**, **B**, **C** e **D** são apresentados nos Anexos 1 a 4.

3.3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (400 – 4000 cm⁻¹) com transformada de Fourier foram obtidos com auxílio dos instrumentos BOMEM série MB e BIORAD FTS-3500GX do Departamento de Química – UFPR. As amostras

foram analisadas na forma de emulsão em óleo mineral (Nujol) secado com sódio metálico e foram espalhadas entre placas de KBr.

3.3.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As análises de RPE foram realizadas no Laboratório Regional Sul de RPE do Departamento de Química – UFPR, em um espectrômetro Bruker ESP300-E operando em banda X (9,5 GHz). As medidas foram realizadas no sólido (amostra pulverizada) ou em solução com tolueno anidro à temperatura ambiente e a 77K.

3.3.5. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram registrados em um espectrômetro ES-Technology modelo MS105, com uma fonte de ^{57}Co (875 MBq) em uma matriz de ródio, no Departamento de Química Biológica do John Innes Centre em Norwich (UK). A referência utilizada foi o ferro metálico a 298K. As amostras sólidas foram pulverizadas em uma “glove-bag” e transferidas para um suporte de alumínio. Os programas utilizados para a simulação dos espectros e os cálculos dos parâmetros de Mössbauer foram ATMOSFIT 4, desenvolvido pelo Dr. Ian Morrison (University of Essex) e MÖSSFIT, desenvolvido por Mr. John G. Stamper (University of Sussex).

3.3.6. Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos (região do UV-visível) foram obtidos em um instrumento Diode-Array HP 8452A, no Departamento de Química – UFPR, a partir de soluções com acetonitrila anidra.

3.3.7. Estudos magnetoquímicos

As medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente foram realizadas em uma balança de susceptibilidade magnética MSB-AUTO da Johnson Matthey, cuja construção é baseada numa modificação do método de Gouy.⁴¹ O diamagnetismo dos ligantes foi corrigido a partir de valores determinados experimentalmente para um complexo diamagnético de zinco(II). Também foi empregado o programa Magneto-V1 para correções diamagnéticas com constantes de Pascal. O programa está disponível no *site* <http://www.quimica.ufpr.br/cgi-bin/mag/mag.cgi> e foi desenvolvido em nosso laboratório em colaboração com o doutorando Geraldo R. Friedermann. As medidas foram realizadas no sólido pulverizado ou em solução com tolueno.

3.3.8. Voltametria cíclica

Os estudos eletroquímicos por voltametria cíclica foram realizados em atmosfera de N₂ com um potenciostato Microquímica (MQPG-01). Os voltamogramas foram obtidos em solução com acetonitrila na presença do eletrólito suporte

hexafluorofosfato de tetrabutílamônio, [tba][PF₆]. A célula eletroquímica foi composta por três eletrodos: trabalho (carbono vítreo), pseudo-referência (fio de prata) e auxiliar (placa de platina).^{42a} O ferroceno foi utilizado como referência interna e foi adicionado às soluções-amostra antes do encerramento das análises.^{42b}

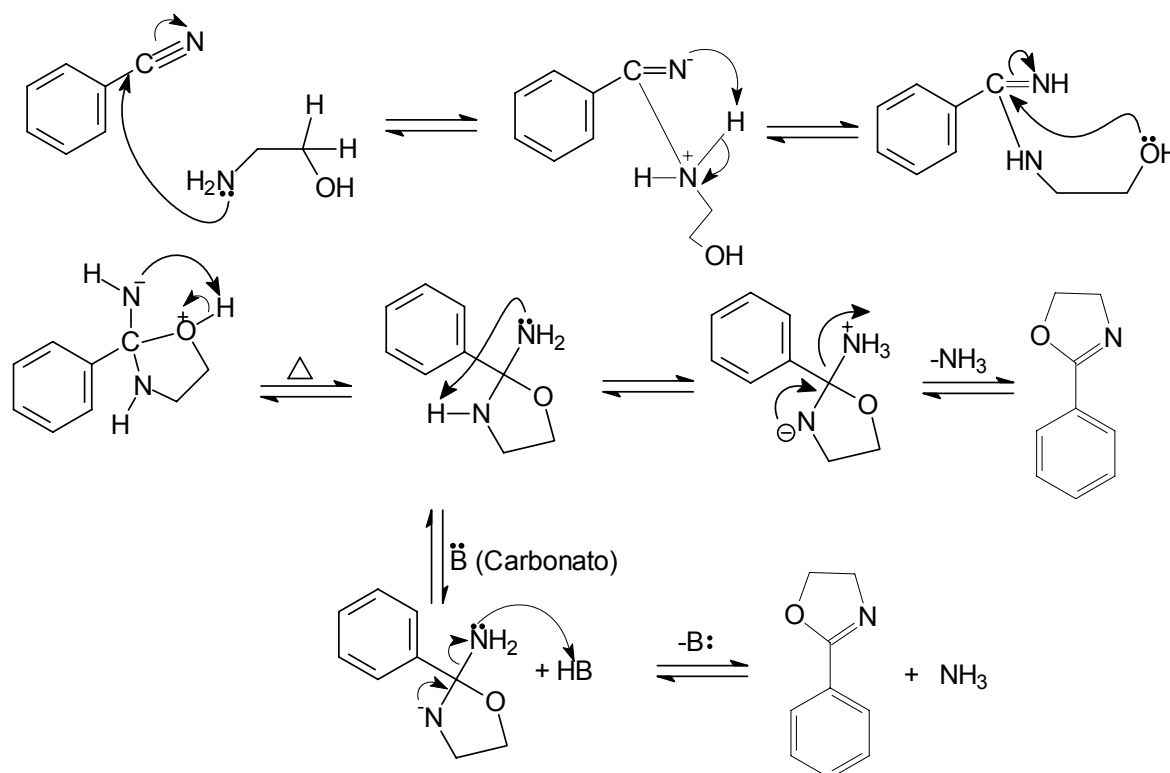
3.3.9. Cálculos Mecânico-Quânticos

Os cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico foram realizados no Departamento de Química – UFPR sob a supervisão do Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá, em um microcomputador IBM-PC compatível com um processador PENTIUM-III® 1 GHz, tendo FreeBSD versão 4.11 como sistema operacional. Os cálculos empregaram a parametrização INDO/S,⁴³ partindo da geometria molecular determinada por difratometria de raios X.

3.4. Reagentes

Os pré-ligantes com substituintes aromáticos na posição 2 do anel oxazolínic foram preparados a partir de misturas de aminoálcoois e nitrilas aromáticas na presença de poliálcoois (seção 3.5.1).^{44,45} O mecanismo proposto para esta reação é mostrado no **Esquema 8**. Esta síntese foi otimizada pelo mestrando Rogério Aparecido Gariani, do Laboratório de Ecologia Química e Síntese Orgânica (LEQSO) do DQUI-UFPR, orientado pelo Prof. Dr. Fábio Simonelli. A solução de *n*-butil-lítio em *n*-hexano 1,6 mol/L (Aldrich) foi titulada antes do uso com isopropanol na presença de 1,10-fenantrolina e thf. Os cloretos anidros de ferro(II) e de vanádio(III) (Aldrich)

foram utilizados sem tratamento prévio. O material de partida de V^{III} ($[VCl_3(thf)_3]$) foi preparado colocando-se para reagir VCl_3 com um largo excesso de tetraidrofurano (thf). A mistura reacional, após refluxo por aproximadamente 28 h, foi filtrada ainda quente e deixada em repouso. Após outras 24 h, os cristais vermelhos de $[VCl_3(thf)_3]$ foram retirados da solução por filtração. Esta rota sintética é uma adaptação do protocolo relatado na literatura.⁴⁶



Esquema 8: Mecanismo de formação das 2-feniloxazolininas a partir da reação entre aminoálcools e nitrilas aromáticas.

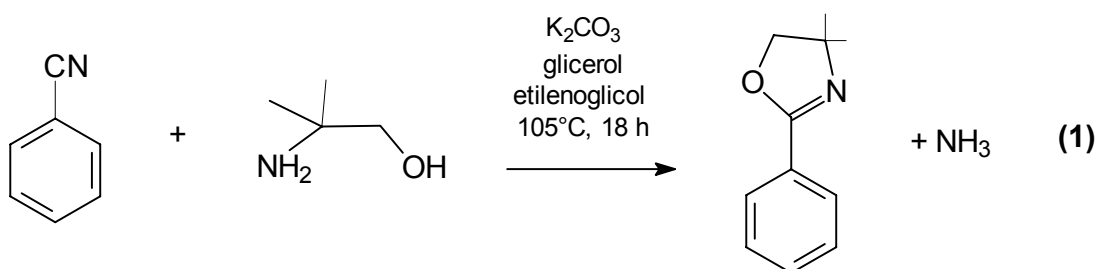
3.5. Sínteses

3.5.1. Materiais de Partida

3.5.1.1. Preparação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina

Uma mistura de 4,5 mL (47 mmol) de 2-amino-2-metil-1-propanol e K_2CO_3 (1g) em etilenoglicol (15,2 mL) e glicerol (8,2 mL) foi aquecida sob refluxo a 100 °C e recebeu a adição de 4,8 mL (47 mmol) de benzonitrila. Após 18 h de reação sob $N_{2(g)}$, a mistura (cor rosa intensa) foi resfriada à temperatura ambiente e adicionada (ao ar) a 30 mL de água destilada, o que produziu uma emulsão rosa clara. A adição de hexano (20 mL) resultou numa separação de fases, uma praticamente incolor (orgânica) e outra fortemente colorida (aquosa). As fases foram separadas e a fase aquosa foi extraída novamente com hexano (6 x 20 mL) e descartada; os extratos orgânicos foram reunidos, secados com Na_2SO_4 anidro (1 g) e tratados com carvão ativado (1 g) por 20 min. Após esse período a mistura foi filtrada, gerando uma solução incolor. O solvente foi então removido sob vácuo (**Equação 1**).

Rendimento da síntese: 5,55 g; 67,4%.



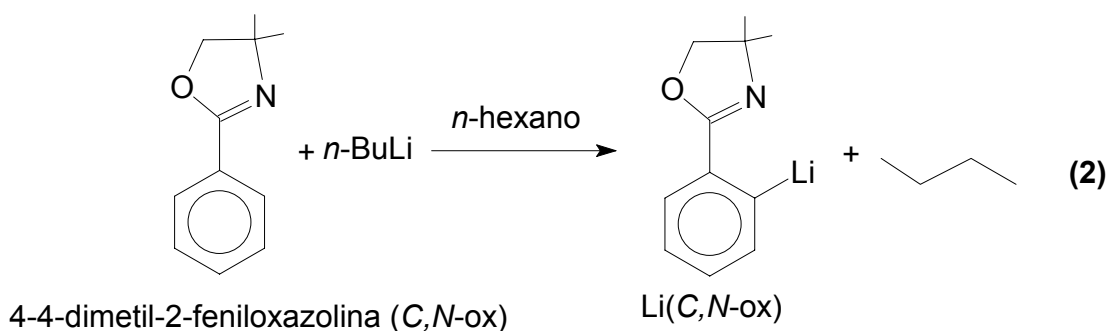
3.5.1.2. Purificação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina

O material de partida (11,0 g) foi inicialmente secado sobre 2 g de Na₂SO₄ anidro por 3 dias. Em seguida, depois de filtrado, o líquido foi estocado sobre BaO (2 g) por mais 5 dias, sendo depois filtrado e destilado sob N₂. Rendimento da purificação: 76,1%.

3.5.1.3. Síntese do sal de lítio da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina – Li(C,N-ox)

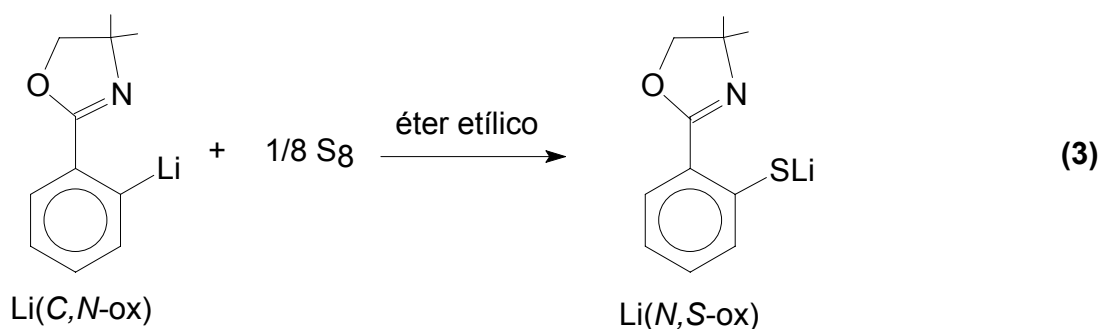
A uma solução de 2,5 g (14,3 mmol) de 4,4-dimetil-2-feniloxazolina purificada em 30 mL de hexano foram adicionados 9,1 mL (14,3 mmol) de uma solução de *n*-butil-lítio também em hexano (1,6 mol L⁻¹). A mistura reacional adquiriu uma coloração alaranjada, com um início de deposição de um sólido branco. Após 1 h de reação, a mistura foi decantada e o sobrenadante foi descartado com o auxílio de uma cânula. O sólido branco foi então lavado com hexano (15 mL), decantado e secado sob vácuo (Equação 2).

Rendimento da síntese: 1,89 g; 73,0%.



3.5.1.4. Reação entre Li(C,N-ox) e enxofre elementar – formação de Li(N,S-ox)

A um balão de Schlenk contendo 1,89 g (10,4 mmol) de Li(ox) em 100 mL de éter etílico foram adicionados 0,33 g (10,4 mmol) de enxofre elementar. Após 10 minutos a coloração da mistura reacional passou de amarelo claro para laranja, com a dissolução do S₈. Ao término de duas horas de reação, a solução (amarela-clara) foi colocada para reagir com o haleto metálico sem o isolamento do sal de lítio (reação “*in situ*”), itens 3.5.2.1 e 3.5.2.3 (**Equação 3**).



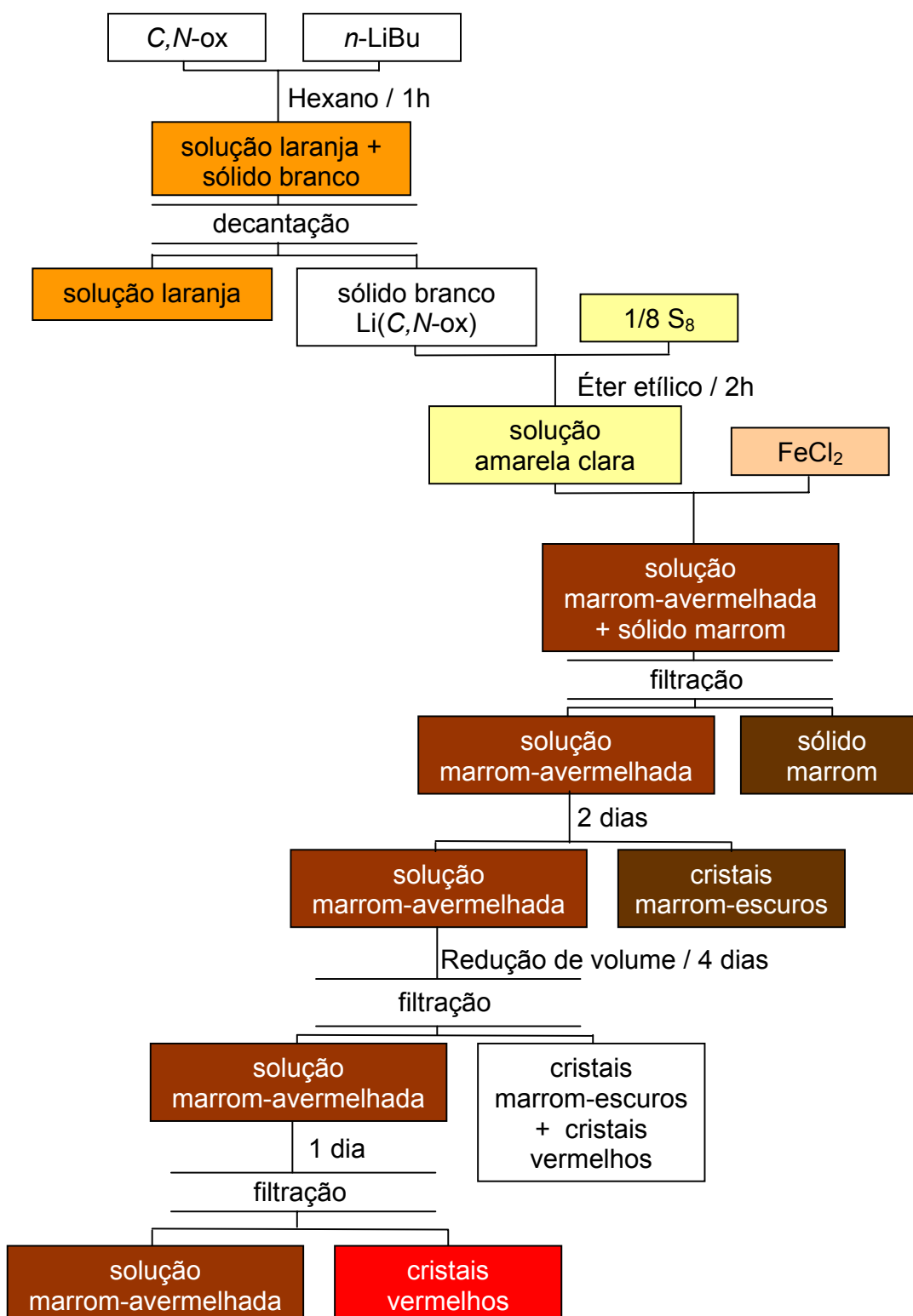
3.5.2. Complexos oxazolínicos de ferro e de vanádio

3.5.2.1. Reação entre Li(N,S-ox) e FeCl₂ – Síntese dos complexos A e B

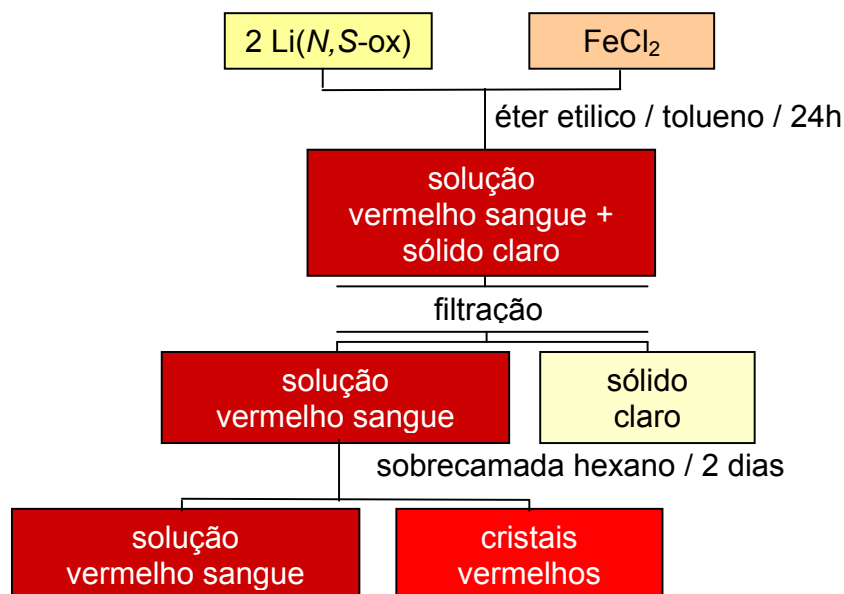
Uma suspensão rosa clara de FeCl₂ (0,66 g, 5,2 mmol) em 35 mL de tolueno foi adicionada lentamente, com agitação, à solução de Li(N,S-ox) (assumindo-se 10,4 mmol) em éter etílico (item 3.8). Após 16 h de reação à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada, gerando um sólido marrom escuro que foi secado sob vácuo (1,23 g) e uma solução marrom-avermelhada. Dessa solução foram isolados cristais

marrom-escuros (0,63 g; produto **A**) após repouso por dois dias à temperatura ambiente. Depois da separação de **A**, o volume do filtrado foi reduzido sob vácuo até \approx 60 mL. A mistura foi então deixada à temperatura ambiente por mais 4 dias, produzindo prismas pequenos marrom-escuros e cristais hexagonais vermelhos (**A** + **B**), que foram novamente isolados por filtração. Após outras 24 h à temperatura ambiente, observou-se a formação de um segundo lote dos cristais vermelhos (puros) na mistura reacional, que foram filtrados e secados sob vácuo (produto **B**, 0,83 g). Rendimento total da síntese (**A** + **B**), calculado com base no teor de ferro: 41,9% (**Esquema 9**).

Posteriormente foi realizada a síntese estequiométrica de **B**. Para isso o pré-ligante Li(*N,S*-ox) foi isolado do meio reacional descrito no item 3.5.1.4 por filtração. Colocou-se então para reagir 0,18 g de FeCl₂ (1,4 mmol) suspenso em 15 mL de tolueno com 0,60 g de Li(*N,S*-ox) (2,8 mmol) em 50 mL de éter etílico. Passadas 24 h de reação, a mistura foi filtrada, originando uma solução de coloração vermelho-sangue e uma pequena quantidade de sólido de coloração clara (*m* = 0,11 g). Após 3 dias em repouso, foi acrescentada uma sobrecamada de aproximadamente 20 mL de hexano à solução-mãe. Dois dias mais tarde, observou-se a formação do primeiro lote de cristais vermelhos (produto **B**, *m* = 0,15 g). Posteriormente foram isolados mais dois lotes destes cristais, totalizando 0,43 g. Rendimento total da síntese: 0,58 g; porcentagem calculada com base no teor de ferro = 88,4% (**Esquema 10**).



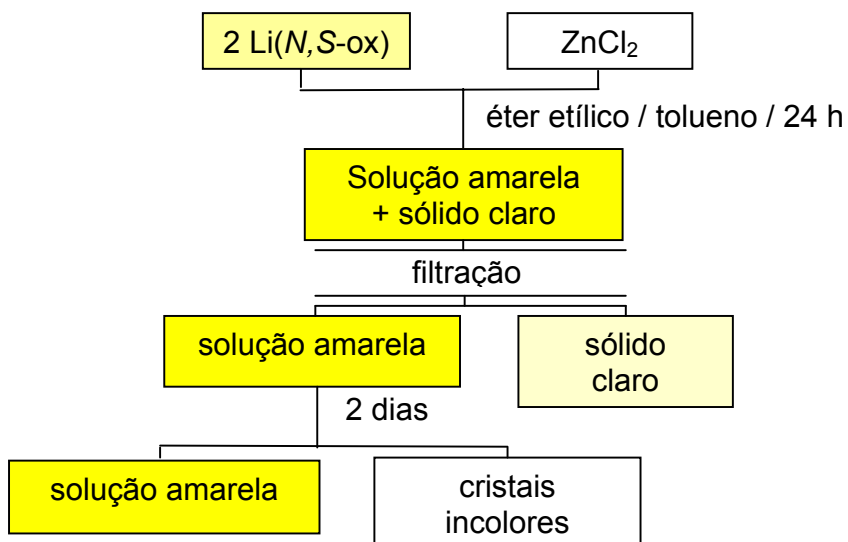
Esquema 9: Fluxograma da reação entre FeCl₂ e Li(N,S-ox) (*in situ*).



Esquema 10: Fluxograma da reação entre FeCl_2 e Li(N,S-ox) .

3.5.2.2. Reação entre Li(N,S-ox) e ZnCl_2 – Síntese de C

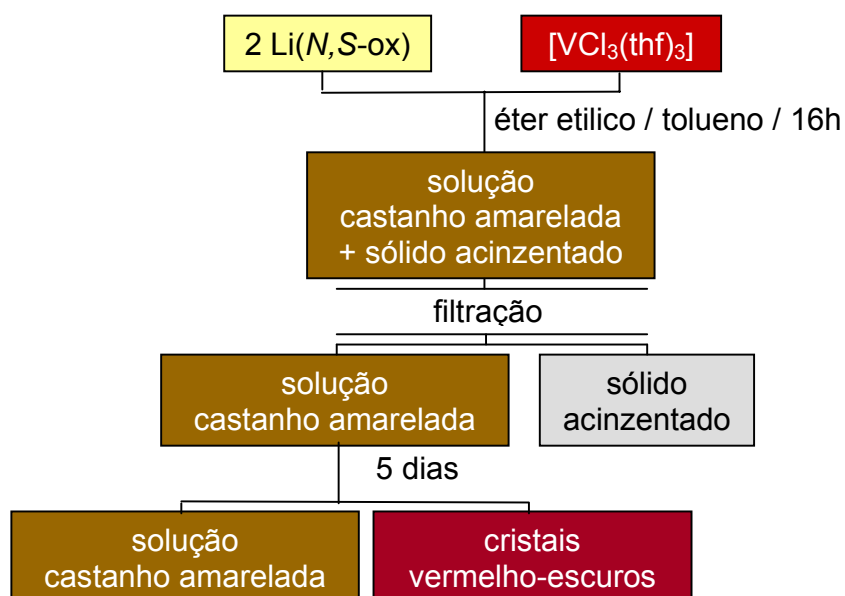
Uma suspensão de 0,78 g (5,7 mmol) de ZnCl_2 anidro em 20 mL de tolueno e uma solução de 2,36 g (11,4 mmol) de Li(N,S-ox) em 80 mL de éter etílico foram misturadas e mantidas em agitação à temperatura ambiente por 24 h, produzindo uma solução amarela com um sólido claro em suspensão. Esse sólido foi filtrado e armazenado sob atmosfera inerte. Dois dias mais tarde formaram-se, na solução-mãe, cristais incolores (**produto C**) que foram filtrados e secados sob vácuo (0,94 g). Foram isolados ainda mais dois lotes de cristais (0,93 g) da mesma solução-mãe. Rendimento total da síntese: 1,87 g; porcentagem calculada com base no teor de zinco = 68,4 % (**Esquema 11**).



Esquema 11: Fluxograma da reação entre ZnCl_2 e $\text{Li}(N,S\text{-ox})$.

3.5.2.3. Reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(N,S\text{-ox})$ – Síntese de D

A uma solução roxa de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ (0,99 g, 2,8 mmol) em 30 mL de tolueno foi adicionada lentamente, com agitação, 100 mL de solução de $\text{Li}(N,S\text{-ox})$ (5,6 mmol) em éter etílico. Depois de 16h de reação à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada para a separação de um sólido marrom acinzentado (0,35 g) e de uma solução castanho-amarelada, a qual produziu cristais vermelho-escuros após 5 dias em repouso à temperatura ambiente. Os cristais foram isolados por filtração e secados sob vácuo (0,47 g; **produto D**). Em seguida, o volume da solução-mãe foi reduzido sob vácuo até cerca de 100 mL e a mistura recebeu a adição cuidadosa de uma sobrecamada de hexano (30 mL). Depois de 4 dias à temperatura ambiente, um segundo lote de cristais vermelho-escuros (0,12 g) foi isolado. Rendimento da síntese: 0,59 g; 42,1% (**Esquema 12**).



Esquema 12: Fluxograma da reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(N,S\text{-ox})$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta dissertação descreve a síntese e a caracterização de complexos oxazolínicos de Fe^{II} , Fe^{III} e V^{III} . Os complexos de ferro, em relação aos de vanádio nos estados de oxidação +II e +III, são de manipulação mais simples devido à sua menor sensibilidade ao oxigênio atmosférico e são muitas vezes isoestruturais em relação aos análogos de vanádio. Por esse motivo, são geralmente utilizados em estudos exploratórios em nosso grupo de pesquisa. Além disso, os complexos de ferro são de interesse devido à presença deste metal em um grande número de sistemas bioinorgânicos e em catalisadores sintéticos. Os compostos com V^{III} , por sua vez, poderão ser reduzidos química ou eletroquimicamente para gerar complexos de V^{II} a serem empregados em reações de redução e/ou ativação de substratos insaturados.

4.1. EXPERIMENTOS ANTERIORES

Os experimentos iniciais deste projeto de mestrado visaram a preparação de complexos organometálicos de ferro(II) (e posteriormente de V^{II}) com ligantes oxazolínicos do tipo *C,N*-doadores. Para isso, num primeiro momento, foram colocados para reagir FeCl_2 e o sal de lítio do 4,4-dimetil-2-feniloxazolinato, ($\text{Li}(\text{C},\text{N}\text{-ox})$). Esta reação gerou um sólido de coloração púrpura formulado tentativamente como $[\text{Fe}(\text{C},\text{N}\text{-ox})_2]$ ou $[\text{FeCl}(\text{C},\text{N}\text{-ox})(\text{thf})]$, com base em dados espectroscópicos e nos primeiros resultados de análise elementar. Cristais na forma de agulhas foram isolados e submetidos à análise por difratometria de raios X, mas não difratavam

bem, dificultando a proposição de um modelo estrutural por esta técnica. Finalmente obteve-se, a partir desses cristais, a formulação representada na **Figura 9**, de um complexo tris-quelato de ferro(III). A baixa qualidade dos cristais, mesmo em repetições da síntese e após recristalização, não permitiu um refinamento satisfatório desse modelo estrutural. A presença de densidade eletrônica residual na célula unitária sugeriu também a presença de água de solvatação nos cristais. Tanto a oxidação do metal quanto esta solvatação são indícios claros de que os experimentos foram conduzidos em condições não-ideais de purificação e/ou de manipulação da oxazolina e do seu sal de lítio, uma vez que o cloreto de ferro(II) e os solventes orgânicos são empregados rotineiramente em nosso laboratório sem darem origem a este tipo de reações secundárias. A baixa reprodutibilidade desta síntese, mesmo em condições mais estritas de purificação da oxazolina, e as dificuldades na cristalização dos sólidos levaram à substituição do pré-ligante pelo sal de lítio do 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato, LiN,S-ox. Os resultados obtidos com este novo sistema serão apresentados nesta dissertação.

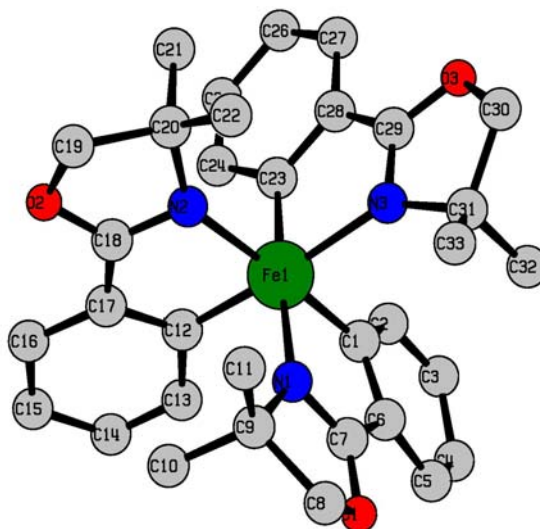
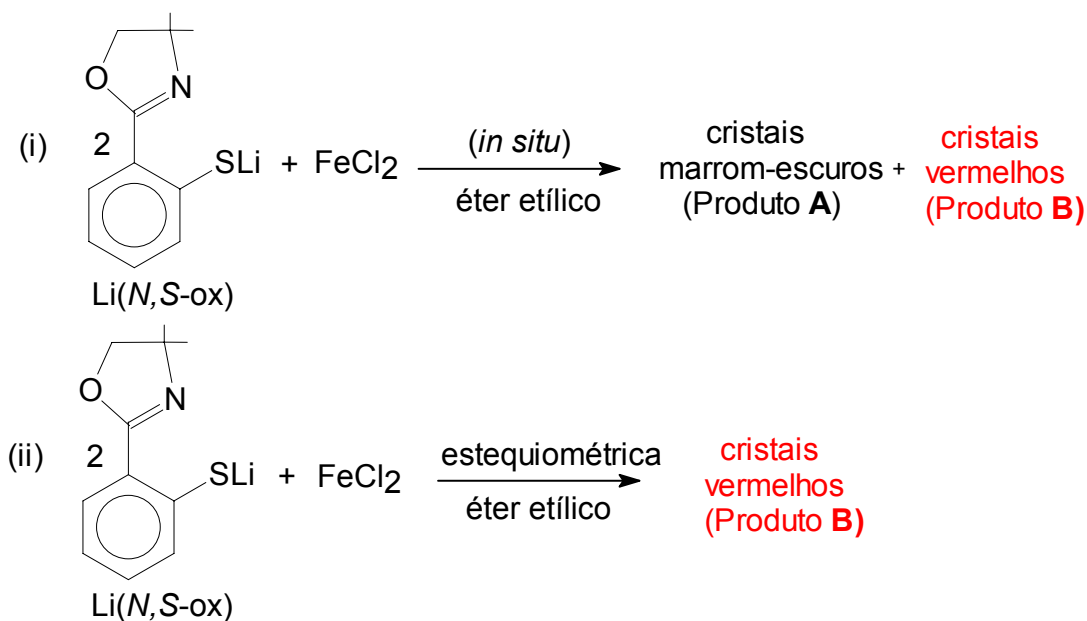


Figura 9: Proposta de estrutura molecular do complexo oxazolinico tris-quelato de ferro(III). A conectividade dos átomos no produto foi estabelecida, mas o refinamento do modelo estrutural levou a um fator de correlação (R) muito alto (cerca de 20%).

4.2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS MARROM-ESCUROS (PRODUTO A) E DOS CRISTAIS VERMELHOS (PRODUTO B)

O procedimento utilizado na preparação dos produtos **A** e **B** é resumido no **Esquema 13(i)**. O objetivo do experimento era a síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{N,S-ox})_2]$, onde *N,S-ox* é o ligante 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato. A obtenção de duas espécies cristalinas distintas na reação *in situ* descrita no item 3.5.2.1 (cristais marrom-escuros – Produto **A** e cristais vermelhos – Produto **B**) não era esperada. Os produtos foram então caracterizados para que se pudesse confirmar a ocorrência de reações paralelas. No **Esquema 13(ii)** é resumida a preparação de **B** a partir de FeCl_2 e do sal de lítio isolado e purificado, como descrito no item 3.5.2.1.



Esquema 13: Rotas de síntese utilizada na preparação (i) dos produtos **A** e **B** e (ii) apenas do produto **B**.

4.2.1. Caracterização dos produtos A e B

4.2.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Em toda esta seção, o composto 4,4-dimetil-2-feniloxazolina será denominado oxazolina de partida, enquanto o seu derivado 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato de lítio, Li(N,S-ox), será chamado de pré-ligante.

A **Figura 10** traz a comparação dos espectros da oxazolina de partida, do seu sal de lítio - Li(C,N-ox) - e do 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato de lítio - Li(N,S-ox) - na região entre 1800 e 400 cm⁻¹. As **Figuras 11, 12 e 13** apresentam, respectivamente, os espectros de absorção no infravermelho da oxazolina de partida, e dos produtos **A**

e **B** em toda a faixa de detecção do equipamento. Na **Figura 14** estes espectros são comparados na região entre 1800 e 400 cm^{-1} . Todas as análises foram feitas em emulsão com Nujol. O Nujol apresenta bandas (cm^{-1}) próximas de 2900 $\nu(\text{C-H, CH}_3)$, 1450 $\delta(\text{C-H, CH}_2)$; 1350 $\delta(\text{C-H, CH}_3)$ e 720 $\rho(\text{C-H, CH}_2)$, que serão indicadas nos espectros por asteriscos (*). As atribuições tentativas de algumas bandas de absorção observadas nos espectros dos produtos são apresentadas na **Tabela 1**. No espectro da Figura 11, a presença de uma banda larga na região de $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ sugere a presença de ligação de hidrogênio na oxazolina líquida, antes da purificação descrita no item 3.5.1.2, que desaparece após a preparação do sal de lítio e dos complexos. Como a síntese e o isolamento da oxazolina são realizados a partir de reagentes comerciais e em condições hidrofílicas (seção 3.5.1.1) este resultado sugere a presença de poliálcool ou mesmo de água residual no material de partida, antes da purificação e da reação com butil-lítio.

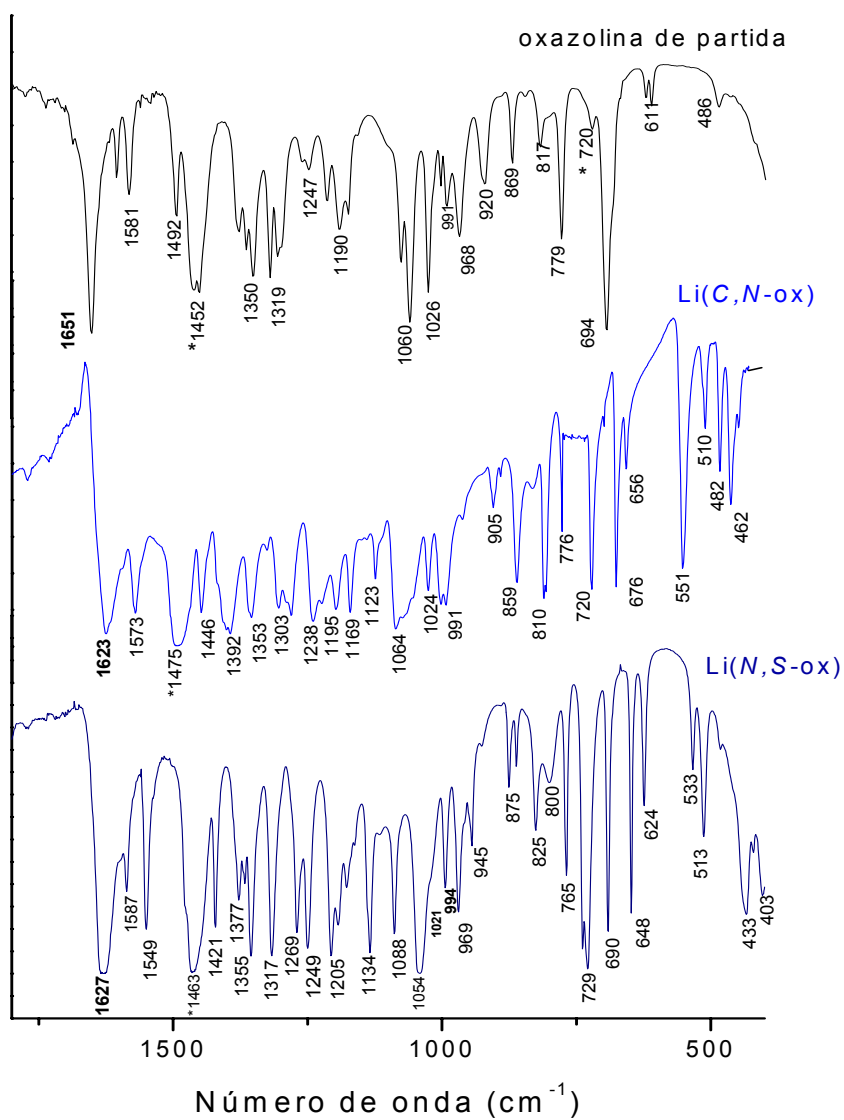


Figura 10: Espectros de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrados para a oxazolinona de partida, Li(C,N-ox) e Li(N,S-ox) na região entre 1800 e 400 cm^{-1} .

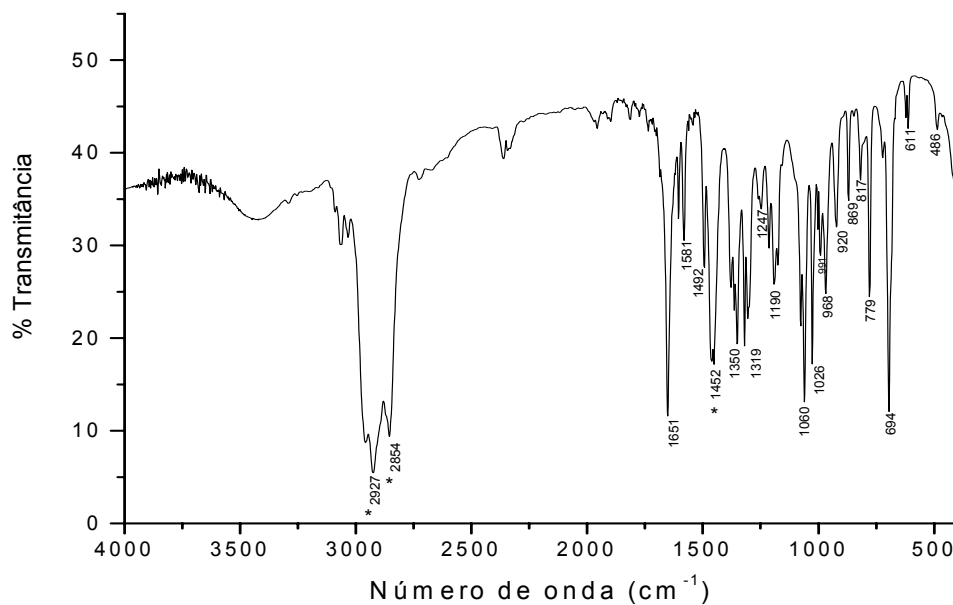


Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para a 4,4-dimetil-2-feniloxazolina na região entre 4000 e 400 cm⁻¹.

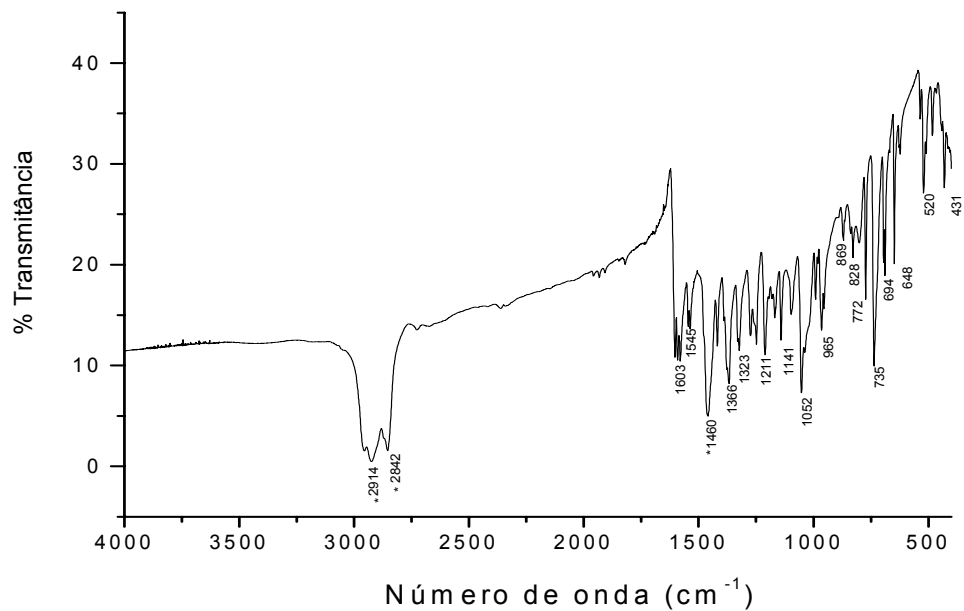


Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para **A** na região entre 4000 e 400 cm⁻¹.

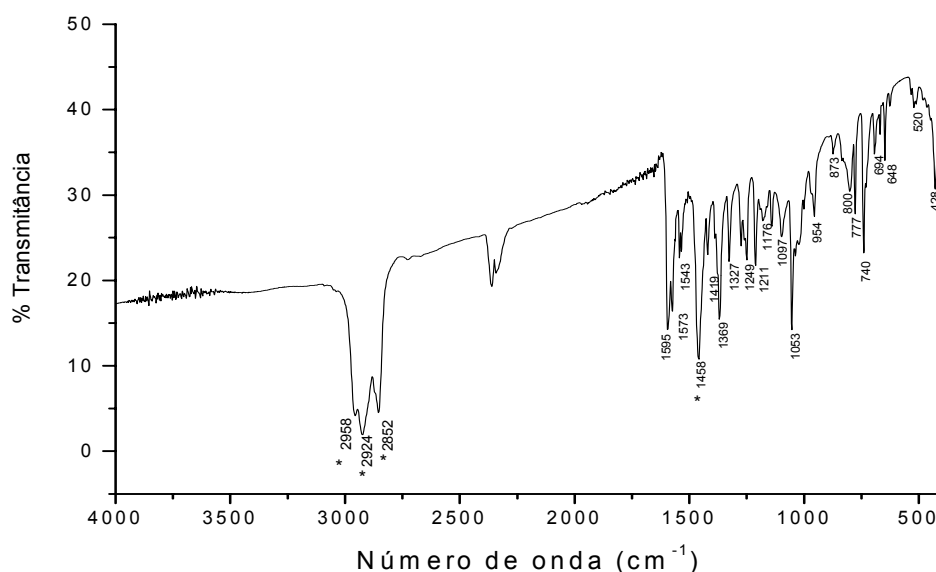


Figura 13: Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para **B** na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Tabela 1: Atribuições tentativas das bandas de absorção no infravermelho registradas para a oxazolina de partida, para os pré-ligantes Li(C,N-ox) e Li(N,S-ox) e para os produtos **A** e **B**.^{47b,48,49}

Oxazolina de partida	Número de onda (cm^{-1}) / Intensidade				Atribuição tentativa
	Li(C,N-ox)	Li(N,S-ox)	Produto A	Produto B	
1651 / F	1623 / F	1627 / F	1603 / F	1595 / F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1350 / f	1353 / F	1355 / F	1366 / f	1369 / f	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1026 / F	1021/ m	1024 / m	1028 / f	1029 / f	$\nu(\text{C}-\text{O})$
–	–	729 / F	735 / m	740 / F	$\nu(\text{C}-\text{S})$
694 / F	676 / F	690/ F	694 / m	694 / f	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1060 / F	1064 / F	1054 / F	1052 / F	1053 / F	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
–	510 / f	513 / m	520 / f	520 / f	$\nu(\text{M}-\text{N})$

ν = estiramentos simétricos e assimétricos; δ = deformação angular simétrica e assimétrica; f = fraca; m = média; F = forte; M = Li ou Fe

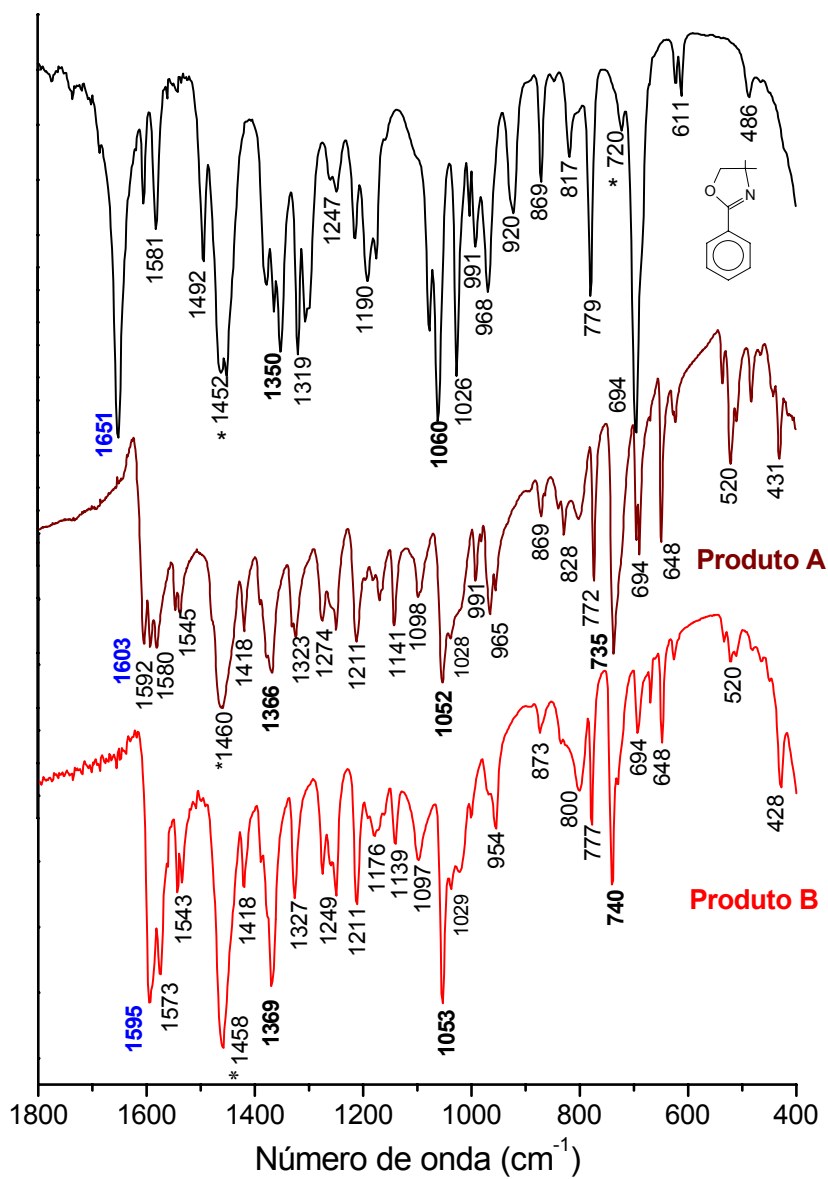


Figura 14: Comparação entre os espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrados para a oxazolina de partida, **A** e **B** na região entre 1800 e 400 cm^{-1} .

Nos espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os sais de lítio Li(C,N-ox) e Li(N,S-ox), o alargamento, o deslocamento e a mudança de perfil de várias bandas em relação ao espectro da oxazolina de partida são compatíveis com a formação de agregados oligoméricos dos pré-ligantes litiados no estado sólido, como relatado para diversos outros sais de lítio.^{47a} Já a ocorrência da coordenação do metal aos pré-ligantes oxazolínicos nos produtos **A** e **B** pode ser monitorada na região de 1600 cm^{-1} , pois este sistema tem como característica o deslocamento da banda atribuída à deformação axial $\nu(\text{C}=\text{N})$ para números de onda mais baixos devido à formação da ligação metal-ligante.⁴⁸⁻⁴⁹ No espectro da oxazolina de partida esta banda é observada em 1651 cm^{-1} , enquanto no espectro dos produtos **A** e **B** encontra-se em 1603 e 1595 cm^{-1} , respectivamente. Também os sais de lítio Li(C,N-ox) e Li(N,S-ox) apresentam o deslocamento da banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ para frequências menores com relação ao valor observado para a oxazolina de partida (Figura 10). Isto sugere que o anel oxazolínicco está coordenado ao metal através do átomo de nitrogênio.

O estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$ também é afetado pela interação metal-ligante. Na literatura, a banda atribuída a esta vibração do anel oxazolínicco não-coordenado é detectada entre 1350 e 1360 cm^{-1} , sendo que, após a coordenação, ela é deslocada para números de onda mais altos.⁴⁸ No espectro da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina observamos a banda de estiramento C–N em 1350 cm^{-1} . Já nos espectros registrados para **A** e **B** podemos observar uma mudança no perfil e um deslocamento desta banda para os números de onda 1363 e 1369 cm^{-1} , respectivamente, indicando novamente a coordenação do ligante ao metal. No caso

dos pré-ligantes Li(C,N-ox) e Li(N,S-ox) este deslocamento não é tão pronunciado (1353 e 1355 cm^{-1}).

A deformação angular ($\delta(\text{C-O-C})$) característica do anel oxazolinico é observada entre 1060 e 1050 cm^{-1} , sendo detectada em todos os produtos obtidos neste trabalho.^{48,49} Outras vibrações do anel oxazolinico, como os estiramentos $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-CH}_3)$, podem ser detectadas através das bandas de absorção na região de 1020 e 700 cm^{-1} , respectivamente, sendo que ambas mudam drasticamente de perfil após a coordenação com o metal de transição (Figura 14).^{47b} Já o registro das bandas em 729, 735 e 740 cm^{-1} nos espectros de Li(N,S-ox), **A** e **B** (respectivamente), que são características do estiramento C-S⁴⁹ e estão ausentes no espectro da oxazolina de partida e em seu sal de lítio, indicam a incorporação do átomo de enxofre no pré-ligante.

Não há diferenças significativas entre os espectros de **A** e **B**, que são dominados pelas absorções do oxazolinato. Isso sugere que os produtos são estruturalmente similares.

Ao compararmos os espectros dos complexos (e também dos sais de lítio) com o da oxazolina de partida, observamos também uma mudança significativa no perfil das absorções na região entre 560 e 400 cm^{-1} . Por se tratar de uma região onde estiramentos M-N são freqüentemente observados, e devido à ausência de bandas nesta região no espectro da oxazolina de partida, as absorções registradas entre 510 e 560 cm^{-1} nos sais de lítio e nos produtos **A** e **B** são tentativamente atribuídas, neste trabalho, às deformações axiais M-N, sendo M = Fe ou Li.⁴⁸ As

absorções referentes a $\nu(\text{M-S})$, por sua vez, são geralmente registradas em números de onda menores que 400 cm^{-1} e estão, portanto, fora da faixa de detecção dos equipamentos empregados neste trabalho.

4.2.2. Análise Elementar

Os resultados da análise elementar dos produtos **A** e **B** são apresentados na **Tabela 2**. No caso de **B**, os teores de Fe, C, H e N estão muito próximos dos calculados para o complexo $[\text{Fe}(\text{N,S-ox})_2]$, que se procurava obter nesta síntese. Já no caso de **A**, as proporções empíricas são de aproximadamente 1 Fe : 17 C : 19 H : 1,5 N. Isso sugere cerca de 1,5 ligante oxazolinico por centro de ferro, já que a fórmula molecular do pré-ligante é $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{LiNOS}$. No entanto, esta proporção experimental não é exata (Tabela 2); outras análises foram necessárias para que se propusesse uma formulação condizente com o resultado experimental.

Tabela 2: Formulações propostas para os produtos **A** e **B**, com base nos resultados de análise elementar

Formulação	Teores calculados (% m/m)		Teores obtidos (% m/m)
	Fe(N,S-ox) _{1,5} (Produto A)	Fe	15,28
C		54,25	51,92
H		4,97	4,76
N		5,75	5,51
[Fe(N,S-ox) ₂] (Produto B)	Fe	11,92	11,43
	C	56,41	56,39
	H	5,16	5,16
	N	5,98	6,09

4.2.3. Espectroscopia Mössbauer

Os cristais de **A** e **B** foram submetidos à análise por espectroscopia Mössbauer para a obtenção de informações sobre os estados de oxidação e de spin dos centros de ferro no produto. Os espectros são apresentados nas **Figuras 15** e **16**. Os valores numéricos dos parâmetros de Mössbauer, obtidos por simulação dos espectros experimentais, são agrupados na **Tabela 3**. A **Tabela 4** apresenta as faixas aproximadas de deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo obtidas a partir de espectros de compostos de ferro(II) e ferro(III) em diferentes configurações eletrônicas.⁵⁰

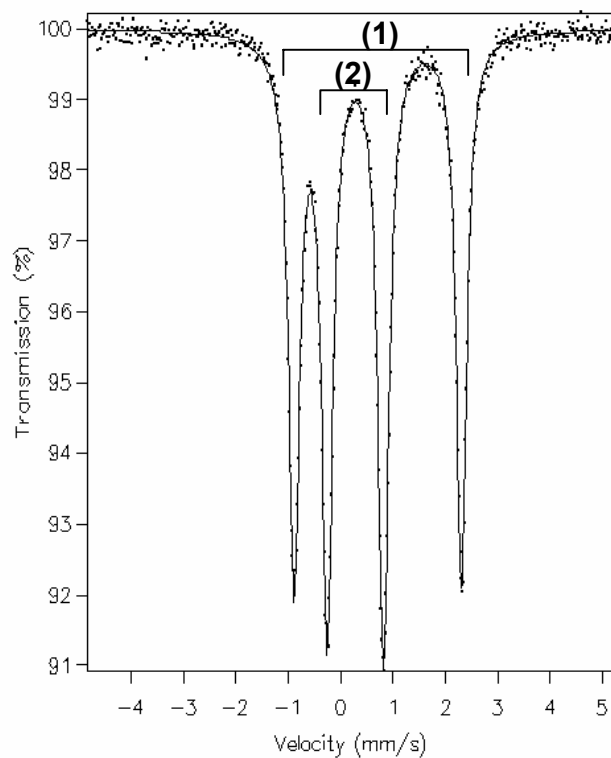


Figura 15: Espectro Mössbauer (^{57}Fe) obtido para o produto **A** a 77 K. Referência: Fe metálico a 298 K.

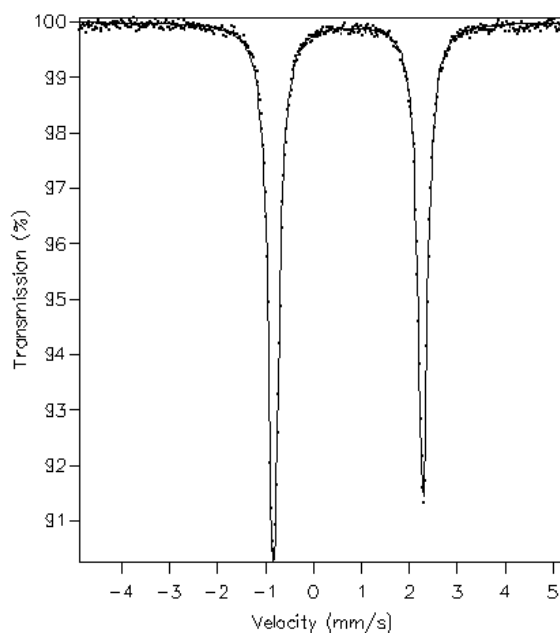


Figura 16: Espectro Mössbauer (^{57}Fe) obtido para o produto **B** a 77 K. Referência: Fe metálico a 298 K.

Tabela 3: Parâmetros de Mössbauer determinados para os produtos **A** e **B**

Parâmetros (mm·s ⁻¹)	Produto A		Produto B
	Dubleto 1	Dubleto 2	
Deslocamento isomérico (δ)	0,71	0,28	0,73
Desdobramento de quadrupolo (ΔE_q)	3,20	1,07	3,11
Γ^a	0,13	0,13	0,13
Intensidade relativa (%)	46	54	100

Erros são <0,01 mm·s⁻¹^aLargura de linha a meia altura**Tabela 4:** Faixas dos parâmetros de Mössbauer para compostos de Fe^{II} e Fe^{III}⁵⁰

Estado de oxidação e de spin	Deslocamento isomérico (mm·s ⁻¹)	Desdobramento de quadrupolo (mm·s ⁻¹)
Ferro(II) spin alto	+0,6 a +1,7	1,0 a 4,5
Ferro(II) spin baixo	-0,2 a +0,4	0,0 a 2,0
Ferro(III) spin alto	+0,1 a +0,5	0,0 a 0,7
Ferro(III) spin baixo	-0,1 a +0,5	0,0 a 1,5

Os parâmetros de Mössbauer calculados para **A** indicam a presença de ferro em duas configurações eletrônicas distintas. O dubleto 1 apresenta parâmetros típicos de ferro(II) spin alto, enquanto o dubleto 2 é de atribuição mais difícil. Uma primeira análise sugeriu a exclusão da configuração de spin alto para ferro(III), mas há diversos relatos na literatura de complexos de ferro(III) spin alto com anéis quelatos pouco flexíveis (como os que seriam gerados pelo ligante *N,S-ox*⁻) que apresentam desdobramentos de quadrupolo próximos de 1 mm·s⁻¹ (L = 2-hidroxi-benzilmercaptana, $\Delta E_q = 0,99$ mm·s⁻¹; L = 2,2' – bifenolato, $\Delta E_q = 1,02$ mm·s⁻¹ e L = tiosalicilato, $\Delta E_q = 1,09$ mm·s⁻¹).⁵¹ Assim, o valor de ΔE_q determinado para o produto **A** (1,07 mm·s⁻¹) também poderia ter sido gerado pela presença de um centro

metálico de ferro(III) spin alto no produto. Esse grande desdobramento de quadrupolo para ferro(III) spin alto seria também compatível com a existência de doação π do ligante para o ferro (com um aumento resultante na população 3d) e/ou com uma geometria significativamente distorcida. A intensidade relativa dos dubletos (46 e 54 %) sugere que os dois tipos de centros de ferro encontram-se na proporção 1:1.

Num experimento à parte, foram registrados outros espectros de Mössbauer após a exposição do sólido **A** ao ar por três dias, com o objetivo de avaliar a estabilidade do produto frente ao ar e a dependência dos valores dos parâmetros de Mössbauer com a temperatura. Os espectros obtidos são apresentados na **Figura 17**, enquanto os parâmetros de Mössbauer são reunidos na **Tabela 5**.

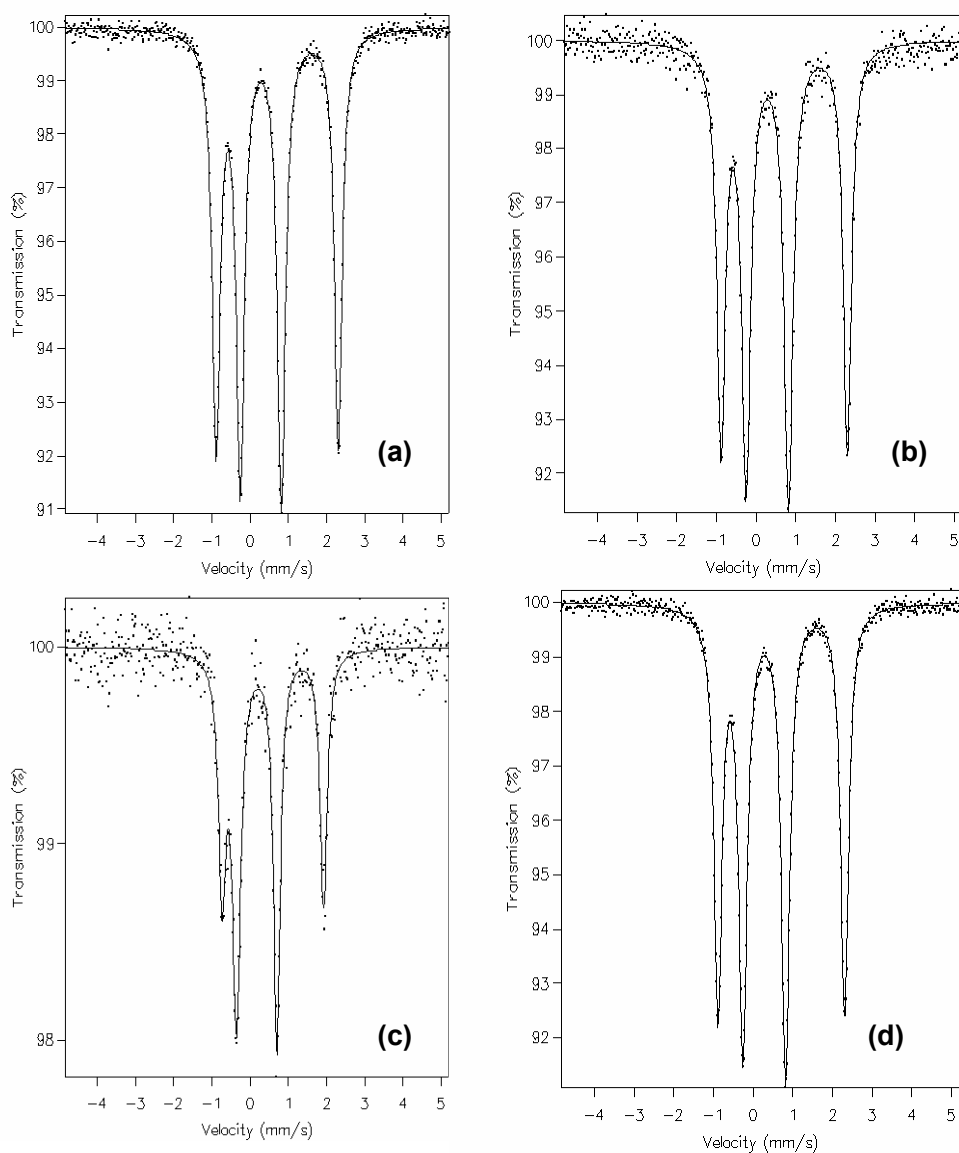


Figura 17: Espectros de Mössbauer (^{57}Fe) obtidos para **A** nas seguintes condições: (a) sob atmosfera inerte a 80 K; (b) após exposição ao ar por 3 dias (medida realizada a 80 K); (c) após o registro do espectro na condição **b** (medida realizada a 300 K); (d) após o registro do espectro na condição **c** (nova medida realizada a 80 K).

Tabela 5: Parâmetros de Mössbauer determinados para **A** sob atmosfera inerte e após exposição ao ar por 3 dias

Parâmetros (mm·s ⁻¹)	Condição (a)*		Condição (b)*		Condição (c)*		Condição (d)*	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Dubletos								
Deslocamento isomérico (δ)	0,71	0,28	0,71	0,28	0,60	0,17	0,71	0,28
Desdobramento de quadrupolo (ΔE_q)	3,20	1,07	3,19	1,07	2,65	1,06	3,20	1,07

* As condições **a-d** são as mesmas descritas na legenda da Figura 17.

Os espectros e os parâmetros de Mössbauer registrados nas condições **a**, **b** e **d** são praticamente idênticos, o que sugere que o produto **A** seja estável ao ar no estado sólido. Esta estabilidade é compatível com a presença de ferro(III), resistente a oxidação, e/ou de ligantes volumosos, que poderiam proteger centros de ferro(II) na amostra sólida, evitando a sua oxidação mesmo após a exposição ao ar.

Os resultados obtidos na condição **c** para o dubleto **1** (espectro registrado à temperatura ambiente) são explicados pela influência da temperatura sobre os valores dos parâmetros de Mössbauer em complexos de ferro(II) spin alto, como por exemplo em [Fe(terpy)Br₂]: 78 K, $\delta = 1,01$, $\Delta E_q = 3,16$ mm·s⁻¹; temperatura ambiente, $\delta = 0,89$, $\Delta E_q = 2,46$ mm·s⁻¹, onde terpy = terpiridina; ou em [Fe(py)₂(NCS)₂]: 78 K, $\delta = 1,12$, $\Delta E_q = 3,02$ mm·s⁻¹; 297 K: $\delta = 1,02$, $\Delta E_q = 2,60$ mm·s⁻¹.^{50a} Nesses casos, os valores altos de ΔE_q são determinados pela população desigual do nível **t_{2g}** (ou **e**, no caso tetraédrico) no ferro(II) spin alto, mesmo quando a simetria é alta. Se há perda desta simetria em relação à situação estritamente cúbica (O_h ou T_d) e os desdobramentos resultantes são comparáveis ou menores que kT (uma situação

relativamente comum), o ΔE_q torna-se menor à medida que a temperatura aumenta.^{50a}

Já no caso do dubleto **2**, a independência do valor do desdobramento de quadrupolo com a temperatura é compatível com ferro(III) em campo ligante tetraédrico distorcido. Isso porque, sob a influência do campo tetraédrico, o estado degenerado 6S do íon Fe^{3+} livre é desdobrado no subnível **e**, de energia mais baixa, que contém os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, e no subnível **t₂** contendo os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Uma distorção da simetria T_d causa um desdobramento adicional dos dois conjuntos e dá origem ao desdobramento de quadrupolo no espectro Mössbauer. A observação de que esse desdobramento de quadrupolo é praticamente independente da temperatura indica que a separação entre os níveis eletrônicos desdobrados é maior que ou aproximadamente igual a kT , com a consequência de que a população dos estados eletrônicos não varia com a temperatura.^{50b}

Para o produto **B**, o espectro de Mössbauer apresenta somente um dubleto, com parâmetros compatíveis com a presença de ferro(II) spin alto. Os valores destes parâmetros são muito próximos dos determinados para o dubleto **1** no espectro do produto **A** (**Tabela 3**), o que sugere que os centros de ferro(II) estejam em ambientes químicos muito semelhantes nas duas amostras.

4.2.4. Difractometria de Raios X (Monocristal)

a) Cristais marrom-escuros – Produto A

O produto é obtido na forma de prismas retangulares pequenos e visualmente não apresenta instabilidade quando exposto ao ar. Esta observação tem suporte nos resultados das análises por espectroscopia Mössbauer (já descritos). Um fragmento de cristal de aproximadamente $0,15 \times 0,15 \times 0,05 \text{ mm}^3$ foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K sob fluxo de N_2 durante toda a coleta de dados e colocado no difratômetro. O cristal foi congelado e mantido sob N_2 com o objetivo de reduzir a agitação térmica e evitar a sua decomposição durante a análise. Após a determinação dos parâmetros precisos de célula unitária, foram medidas as intensidades de difração para valores de θ entre $3,73$ e $25,01^\circ$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos no programa WinGX e refinada pelo método dos mínimos quadrados (matriz completa) em F^2 , utilizando todas as reflexões independentes alimentadas no programa SHELXL-97. Após o refinamento, o índice R_1 obtido foi $0,059$ para todas as reflexões coletadas e $0,046$ para as reflexões com $I > 2\sigma_I$.

O cristal analisado pertence ao sistema monoclinico e ao grupo espacial $P2_1/n$ ($n^\circ 14$). Não foi observada degradação da amostra durante a coleta de dados. O resultado da análise revela que os cristais do produto **A** contêm dois complexos neutros co-cristalizados: $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (**A**₁) e $\{[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2(\mu\text{-S})_2]\}$ (**A**₂), onde *N,S-ox* é o ligante 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato. As estruturas moleculares de **A**₁ e **A**₂

estão representadas nas **Figuras 18 e 19**, respectivamente. Os principais dados cristalográficos são apresentados na **Tabela 6**, enquanto ângulos e comprimentos de ligação selecionados para **A₁** e **A₂** são apresentados nas **Tabelas 7, 8 e 9, 10** respectivamente. A proporção das moléculas em **A** é de **2A₁ : 1A₂**. A co-cristalização é reprodutível, pois foi confirmada em monocristais isolados em preparações distintas.

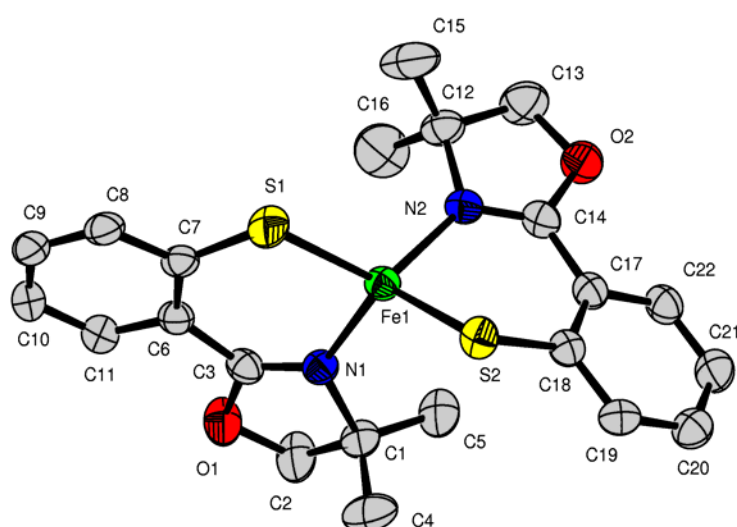


Figura 18: Representação ORTEP da estrutura molecular de **A₁**, [Fe(N,S-ox)₂].

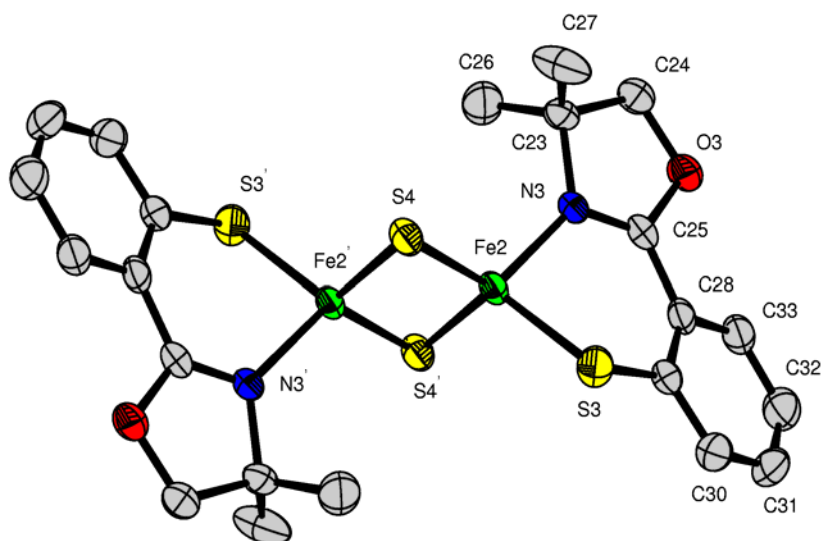


Figura 19: Representação ORTEP da estrutura molecular de **A₂**, [{Fe(N,S-ox)₂}₂(μ -S)₂].

Tabela 6: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]_2\{[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2(\mu\text{-S})_2]\}$ (produto **A**)

Fórmula unitária	$\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_8\text{Fe}_4$
Massa molar (g mol^{-1})	1525,18
Dimensões do cristal (mm)	0,15 x 0,15 x 0,05
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (n° 14)
Parâmetros reticulares	$a = 11,0426(2) \text{ \AA}$ $b = 10,7840(2) \text{ \AA}$ $\beta = 94,347(1)^\circ$ $c = 29,4789(8) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	$3500,35(7) \text{ \AA}^3$
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada (Mg m^{-3})	1,45
$F(000)$	1.580
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	1,11
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,73 a 25,01°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-13 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -34 \leq l \leq 34$
Número de reflexões coletadas	28.641
Número de reflexões independentes	6.111 [$R_{\text{int}} = 0,054$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	5.011
Número de parâmetros refinados em F^2	406
“Goodness-of-fit” em F^2	1,055
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,80 e $-0,70 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,046, wR_2 = 0,116$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,059, wR_2 = 0,125$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.
 Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.
 Correção de absorção – Multiscan.
 Refinamento – SHELXL-97.
 Diagramas: ORTEP-3 para Windows.

Tabela 7: Comprimentos de ligação selecionados para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (\mathbf{A}_1)

<i>Tipo de ligação</i>	<i>Átomos envolvidos</i>	<i>Comprimento da ligação (Å)</i>
Fe – N	Fe(1) – N(1)	2,031(3)
	Fe(1) – N(2)	2,054(2)
Fe – S	Fe(1) – S(1)	2,2820(9)
	Fe(1) – S(2)	2,2807(9)
N = C	N(2) – C(14)	1,288(4)
S – C	S(2) – C(18)	1,764(3)

Tabela 8: Ângulos selecionados para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (\mathbf{A}_1)

<i>Tipo de ângulo</i>	<i>Átomos envolvidos</i>	<i>Ângulo (°)</i>
N – Fe – N	N(1) – Fe(1) – N(2)	115,90(10)
N – Fe – S	N(1) – Fe(1) – S(1)	95,76(8)
	N(1) – Fe(1) – S(2)	117,79(8)
	N(2) – Fe(1) – S(2)	94,26(8)
	N(2) – Fe(1) – S(1)	121,02(8)
S – Fe – S	S(1) – Fe(1) – S(2)	113,89(3)
Fe – S – C	Fe(1) – S(1) – C(7)	110,04(11)
	Fe(1) – S(2) – C(18)	103,34(10)
Fe – N – C	Fe(1) – N(1) – C(3)	127,98(2)
	Fe(1) – N(1) – C(1)	123,7(2)
	Fe(1) – N(2) – C(14)	125,9(2)
	Fe(1) – N(2) – C(12)	125,6(2)

Tabela 9: Comprimentos de ligação selecionados para $[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (**A₂**)

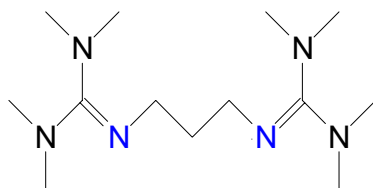
<i>Tipo de ligação</i>	<i>Átomos envolvidos</i>	<i>Comprimento da ligação (Å)</i>
Fe – N	Fe(2) – N(3)	2,022(2)
Fe – S	Fe(2) – S(3)	2,2611(9)
	Fe(2) – S(4)	2,1808(8)
	Fe(2) – S(4')	2,2014(8)
N = C	N(3) – C(25)	1,290(4)
S – C	S(3) – C(29)	1,764(3)

Tabela 10: Ângulos de ligação selecionados para $[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (**A₂**)

<i>Tipo de ângulo</i>	<i>Átomos envolvidos</i>	<i>Ângulo (°)</i>
N – Fe – S	N(3) – Fe(2) – S(4')	110,07(7)
	N(3) – Fe(2) – S(4)	119,33(7)
	N(3) – Fe(2) – S(3)	93,99(7)
S – Fe – S	S(4') – Fe(2) – S(3)	117,68(4)
	S(4) – Fe(2) – S(4')	105,47(3)
Fe – S – Fe	Fe(2) – S(4) – Fe(2')	74,53(3)
Fe – S – C	Fe(2) – S(3) – C(29)	102,07(10)
Fe – N – C	Fe(2) – N(3) – C(25)	123,1(2)
	Fe(2) – N(3) – C(23)	127,57(19)

O complexo **A₁** é mononuclear, com o átomo de ferro(II) coordenado a dois átomos de nitrogênio e dois de enxofre provenientes dos ligantes (N,S-ox)⁻, gerando uma geometria tetraédrica distorcida. Com base em revisão bibliográfica atualizada, ressaltamos que este é o único complexo oxazolinico de ferro(II) estruturalmente caracterizado até o momento e corresponde ao produto esperado de síntese.

As distâncias de ligação Fe(1)–S(1) e Fe(1)–S(2), com valores de 2,2820(9) e 2,2807(9) Å, respectivamente, são muito similares. O valor médio de 2,2814(9) Å é comparável ao relatado para $[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl})_3](\text{Et}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (onde $\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl}$ = *o*-xileno- α,α' -ditiolato), que é de 2,2901(1) Å.⁵² As distâncias Fe(1)–N(1) e Fe(1)–N(2) (2,031(3) e 2,054(2) Å, respectivamente) também são bastante próximas. Seu valor médio (2,042 Å) é comparável ao observado em $[\text{Fe}_2(\text{btmgp})]$, onde btmgp = 1,3-bis(*N,N,N',N'*-tetrametilguanidino)propano - **Esquema 14** - (2,040(1) Å).⁵³ Essas dimensões são, ainda, significativamente menores do que as relatadas para complexos de Fe^{II} com ligantes σ -doadores típicos, tal como *N,N,N',N'*-tetrametil- etilenodiamina³⁷, que normalmente encontram-se na faixa de 2,150 a 2,280 Å.



Esquema 14: Representação estrutural do pré-ligante 1,3-bis(*N,N,N',N'*-tetrametilguanidino)propano (btmgp). Os átomos doadores estão representados em azul.⁵³

O composto **A₂** é um complexo binuclear de ferro(III). A estrutura molecular consiste de dois centros metálicos tetracoordenados, cada um deles ligado a um ligante (*S,N-ox*)⁻ e a dois sulfetos em ponte. A molécula possui um centro cristalográfico de inversão.

A geometria em torno do centro de ferro é tetraédrica distorcida. O comprimento de ligação Fe(2)–S(3), 2,2611(9) Å, é menor que o observado em $\text{Na}_2[\{\text{Fe}(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (2,303(1) Å), onde $((\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)^{2-}$ = *o*-xileno- α,α' -

ditiolato.⁵⁴ O arranjo $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}^{2+}$ é planar, com distâncias Fe(2)–S(4) e Fe(2)–S(4') não-simétricas (2,1808(8) e 2,2014(8) Å, respectivamente). Estas são menores que as dimensões análogas em $\text{Na}_2[\{\text{Fe}(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\mu\text{-S})_2]$, 2,185(2) e 2,232(1) Å, e em diversos outros complexos similares com pontes $\mu\text{-S}$ (**Tabela 11**), provavelmente em função de **A**₂ ser um complexo neutro, enquanto todos os seus análogos já descritos na literatura são aniônicos (carga 2-).⁵⁴ Já a distância Fe(2)–N(3), de 2,022 Å, encontra-se dentro da faixa observada para complexos de ferro(III) com ligantes *N*-doadores como a bipyridina e a *N,N,N',N'*-tetrametiletenodiamina (entre 1,911(2) e 2,026 Å).⁵⁵

O comprimento médio da ligação M-S_{sulfeto} é significativamente menor do que a distância M-S_{tioxazolina}, sugerindo uma doação- π significativa dos ligantes S²⁻, que são ricos em elétrons, ao centro de ferro(III). Esta doação pode explicar porque as distâncias de ligação nos complexos oxazolínicos de ferro(III) e de ferro(II) (**A**₂ e **B**, respectivamente) são relativamente próximas (Tabelas 9 e 13), a despeito da diferença nos estados de oxidação e, conseqüentemente, nos raios iônicos de Fe^{II} e Fe^{III}.⁵⁶

A distância Fe(2)⋯Fe(2)' em **A**₂ é igual a 2,6535 Å, uma das menores registradas para complexos com a unidade $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}^{2+}$ (**Tabela 11**). Esse resultado também pode estar associado ao caráter neutro do complexo, que o distingue dos demais dímeros já relatados. Esta dimensão é compatível com a estabilização de uma interação metal-metal, o que concorda com dados de literatura.⁵⁷

Tabela 11: Dimensões moleculares em complexos com a unidade $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}^{2+}$. As distâncias são expressas em ângstrons (Å) e os ângulos em grau ($^\circ$).

Nº de ordem	Complexo/Parâmetro	Átomos doadores	Fe-S (média)	S...S	Fe...Fe'	S-Fe-S'	Fe-S-Fe'	Reference
1	$[\{\text{Fe}(\text{N}, \text{S-ox})_2\}_2(\mu\text{-S})_2]$	NS_3	2,1911(8)	3,4875	2,6535	105,47(3)	74,53(3)	este trabalho
2	$[\{\text{Fe}(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$	S_4	2,208(2)	3,498(3)	2,698(1)	104,74(5)	75,27(5)	59
3	$[\{\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$	S_4	2,201(1)	3,483(3)	2,691(1)	104,61(4)	75,39(4)	59
4	$[\{\text{Fe}(\text{1,2-bifenolato})\}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$	O_2S_2	2,215	3,512(2)	2,699(1)	104,9(1)	74,1(1)	60
5	$[\{\text{Fe}(\text{pirrolato})_2\}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$	N_2S_2	2,18	3,57(5)	2,677(1)	104,3(4)	75,7(2)	60
6	$[\{\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6)\}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$	S_4	2,198(2)	ND	2,675(2)	104,96(7)	74,98(7)	57
7	$[\{\text{FeCl}_2\}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$	Cl_2S_2	2,200(1)	ND	2,716(1)	103,79(3)	76,21(3)	58
8	$[\{\text{Fe}(\text{FcS}_2)\}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$	S_4	2,2087(7)	ND	ND	104,26(3)	75,74(2)	62

Todos os parâmetros envolvem os átomos de S dos sulfetos em ponte na unidade $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}^{2+}$.

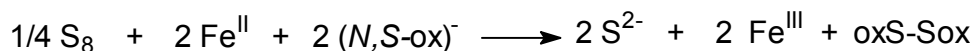
ND = não disponível

(*) FcS_2 = 1,1'-ferrocenoditiolato

A determinação da estrutura de **A₂** dá suporte à discussão feita na seção 4.2.3 deste trabalho, em que o dubleto 2 do espectro de Mössbauer foi tentativamente associado à presença de centros de ferro(III) spin alto no produto **A**. Valores de desdobramentos de quadrupolo muito semelhantes ao registrado para o dubleto 2 são relatados para os complexos 5 e 6 da Tabela 11 e são atribuídos à presença dos anéis quelatos rígidos e da interação M...M nesses compostos.

A grande distância S(4)...S(4)' (3,4875 Å) exclui definitivamente a possibilidade da formação do ânion S₂²⁻ (que tem distância de ligação S-S em torno de 2,040 Å)⁵⁸ ou de qualquer outro tipo de ligação entre os dois átomos de enxofre. As outras distâncias e ângulos na unidade {Fe₂S₂}²⁺ são muito similares àquelas relatadas para complexos do tipo [Fe₂S₂(LL)₂]²⁻ ou [Fe₂S₂(L)₄]²⁻, onde LL e L são ligantes bidentados (com carga 2-) e monodentados (com carga 1-), respectivamente (Tabela 11). Isso confirma relatos anteriores de que estas dimensões na unidade {Fe₂S₂}²⁺ são freqüentemente semelhantes, independentemente da natureza dos ligantes terminais.⁵⁹

Os sulfetos em ponte e os centros de Fe^{III} observados em **A₂** são provavelmente formados pela redução de enxofre (S₈) residual pelo ferro(II) e pelo pró-ligante tiofeniloxazolinato, na rota sintética representada na Equação 3 e no Esquema 10 (Seção 3.5.2.1). Nesta rota, o pré-ligante foi preparado e colocado para reagir "in situ" com o cloreto de ferro(II), sem isolamento e purificação adicional. Isto provavelmente criou um ambiente propício para a reação representada no **Esquema 15** abaixo:⁴⁴



Esquema 15: Reação redox que leva à formação de sulfeto e de Fe^{III} durante a síntese de **A**.

De acordo com a literatura,⁶⁰ a ocorrência de reações redox como a proposta no Esquema 15, envolvendo tiolatos e cátions metálicos de potenciais redox compatíveis, depende de condições específicas das misturas de reação no que diz respeito às concentrações das espécies envolvidas. Estas condições parecem ser atingidas na síntese de **A**, que é reprodutível. No entanto, uma tentativa de síntese racional de **A**₂ a partir de quantidades estequiométricas de FeCl_2 , enxofre elementar e $\text{Li}(\text{N,S-ox})$ (purificado) não levou à obtenção do produto, provavelmente porque, neste caso, o balanço de concentrações não mimetizou as condições experimentais da síntese conduzida pela rota original. Outras tentativas serão realizadas posteriormente. Independentemente disso, uma das principais informações fornecidas pela obtenção de **A**₂ na rota original (“*in situ*”) diz respeito à atividade redox do pré-ligante tiofeniloxazolinato. Isso tem reflexos claros nas propriedades eletroquímicas dos complexos, como discutido na seção 4.3.6 deste trabalho.

b) Cristais vermelhos – Produto B

Os cristais vermelhos são obtidos na forma de prismas hexagonais. A determinação da estrutura por difratometria de raios-X foi realizada de forma muito semelhante à descrita para o produto **A**. Um cristal de aproximadamente 0,30 x 0,25 x 0,25 mm³ foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K e montado no difratômetro. As intensidades de difração foram medidas para θ variando de 3,56 a 26,02° e os parâmetros de célula unitária foram determinados a partir de todas as reflexões medidas.

O produto cristaliza no sistema monoclinico e no grupo espacial P2₁/c (n°14). Durante a coleta de dados não foi observada degradação da amostra. Os valores finais dos índices R sugerem uma resolução inequívoca da estrutura (Tabela 12).

A estrutura molecular do produto **B** é apresentada na **Figura 20**. Os principais dados cristalográficos são apresentados na **Tabela 12**, enquanto os comprimentos e os ângulos de ligação selecionados encontram-se listados nas **Tabelas 13 e 14**, respectivamente.

Os cristais de **B** contêm o mesmo composto já identificado como **A**₁, neste caso isolado sem co-cristalização. São observadas pequenas diferenças nas dimensões de ligação quando as duas estruturas são comparadas, sendo que as diferenças nos ângulos são mais acentuadas. A comparação desses valores é apresentada na **Tabela 15**. Isso provavelmente se deve a diferenças de

empacotamento e de interações intermoleculares nos dois sólidos, como discutido a seguir.

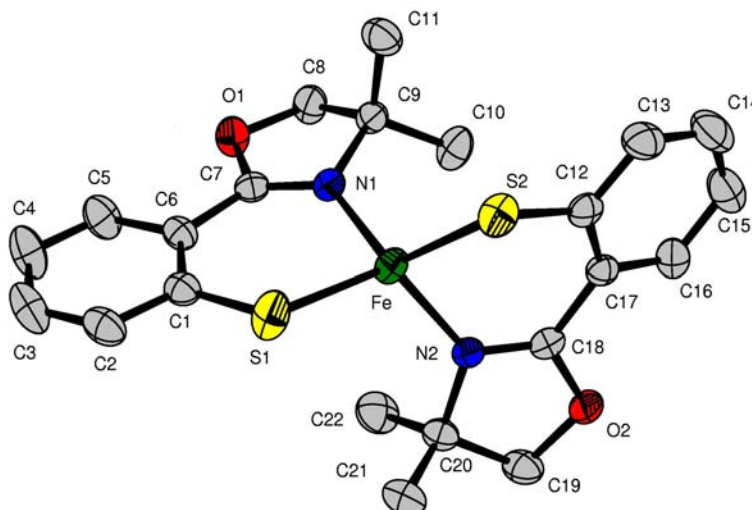


Figura 20: Representação ORTEP da estrutura molecular de **B**, $[\text{Fe}(\text{N,S-ox})_2]$.

Na rota original de síntese dos produtos **A** e **B** (Esquema 9), o complexo **B** foi retirado da solução após a cristalização do produto **A**. Isto é mais uma evidência de que o excesso de enxofre no meio reacional (item 3.5.1.4) leva à formação das pontes sulfeto e de **A**₂. Outra evidência a favor desta interpretação vem da síntese estequiométrica de **B** (item 3.5.2.1 e Esquema 10), ou seja, quando a reação não é realizada *in situ* e o pré-ligante oxazolinico é isolado e pesado antes de ser colocado para reagir com o haleto metálico, são obtidos somente cristais vermelhos (produto **B**). Assim, coerentemente, na ausência do enxofre molecular residual não ocorre a formação dos ligantes S²⁻.

Tabela 12: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{N,S-ox})_2]$ (produto **B**)

Fórmula unitária	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Fe}$
Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	468,40
Dimensões do cristal (mm)	0,30 x 0,30 x 0,25
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$ (nº 14)
Parâmetros reticulares	$a = 9,3542(4) \text{ \AA}$ $b = 11,2933(4) \text{ \AA}$ $\beta = 96,666(1)^\circ$ $c = 21,4225(5) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	$2247,77(14) \text{ \AA}^3$
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4
Densidade calculada ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1,38
$F(000)$	976
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,88
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,56 a 26,02°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 13, -26 \leq l \leq 22$
Número de reflexões coletadas	18.125
Número de reflexões independentes	4.405 [$R_{\text{int}} = 0,063$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	3.140
Número de parâmetros refinados em F^2	262
“Goodness-of-fit” em F^2	1,016
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,26 e $-0,30 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,042, wR_2 = 0,079$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,076, wR_2 = 0,091$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL-97.

Diagramas: ORTEP-3 para Windows.

Tabela 13: Comprimentos de ligação selecionados para [Fe(N,S-ox)₂] (**B**)

<i>Tipo de ligação</i>	<i>Átomos envolvidos</i>	<i>Comprimento da ligação (Å)</i>
Fe – N	Fe – N(1)	2,042(2)
	Fe – N(2)	2,050(2)
Fe – S	Fe – S(1)	2,2820(8)
	Fe – S(2)	2,2902(8)
N = C	N(1) – C(7)	1,286(3)
	N(2) – C(18)	1,283(3)
S – C	S(1) – C(1)	1,749(3)
	S(2) – C(12)	1,763(3)

Tabela 14: Ângulos de ligação selecionados para [Fe(N,S-ox)₂] (**B**)

<i>Tipo de ângulo</i>	<i>Átomos envolvidos</i>	<i>Ângulo (°)</i>
N – Fe – N	N(1) – Fe – N(2)	113,59(8)
N – Fe – S	N(1) – Fe – S(1)	95,05(6)
	N(1) – Fe – S(2)	121,57(6)
	N(2) – Fe – S(1)	119,70(6)
	N(2) – Fe – S(2)	93,50(6)
S – Fe – S	S(1) – Fe – S(2)	115,52(3)
Fe – S – C	Fe – S(1) – C(1)	109,71(9)
	Fe – S(2) – C(12)	102,68(9)
Fe – N – C	Fe – N(1) – C(7)	128,23(17)
	Fe – N(1) – C(9)	123,43(15)
	Fe – N(2) – C(18)	125,32(17)
	Fe – N(2) – C(12)	125,78(16)

Tabela 15: Comparação entre os comprimentos e ângulos de ligação determinados para **A₁** e **B**

Comprimentos médios de ligação (Å)		
Tipo de Ligação	Produto A₁	Produto B
Fe – N(1)	2,031(3)	2,042(2)
Fe – S(2)	2,2807(9)	2,2902(8)
Ângulos médios de ligação(°)		
N(1) – Fe – N(2)	113,59(8)	115,90(10)
N(1) – Fe – S(2)	117,79(8)	121,57(6)
N(2) – Fe – S(1)	121,05(8)	119,70(6)
S(1) – Fe – S(2)	113,89(3)	115,52(3)
Fe – S(2) – C(12)	103,34(10)	102,68(9)

As distâncias de ligação no ligante tiofeniloxazolinato aparentemente não são afetadas pela acidez de Lewis do centro metálico. A comparação destas distâncias nos produtos **A** e **B** com as relatadas para outros complexos oxazolínicos cujo metal encontra-se em estado de oxidação mais alto, tais como os formados com titânio(IV) (**Figura 21**) e zircônio(IV) (**Figura 22**), é mostrada na **Tabela 16**.⁶ Pelas distâncias e ângulos de ligação no oxazolinato e no tiofeniloxazolinato, pode-se observar que a ligação –C=N– permanece localizada mesmo após a coordenação.

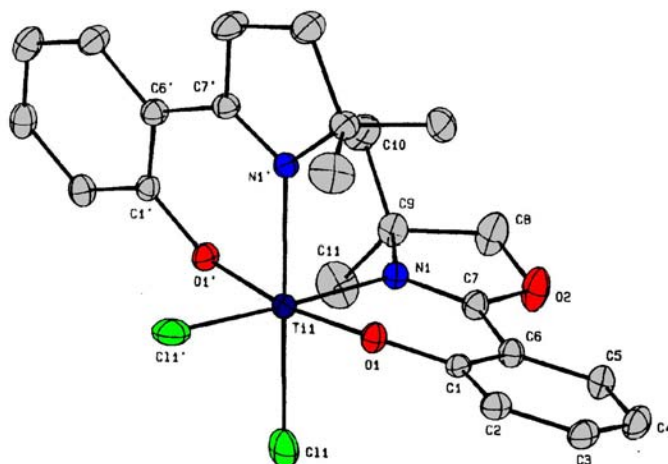


Figura 21: Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{TiCl}_2(\text{N},\text{O-ox})_2]$, onde $\text{H}(\text{N},\text{O-ox}) = 4,4\text{-dimetil-2-hidroxifeniloxazolina}$.⁶

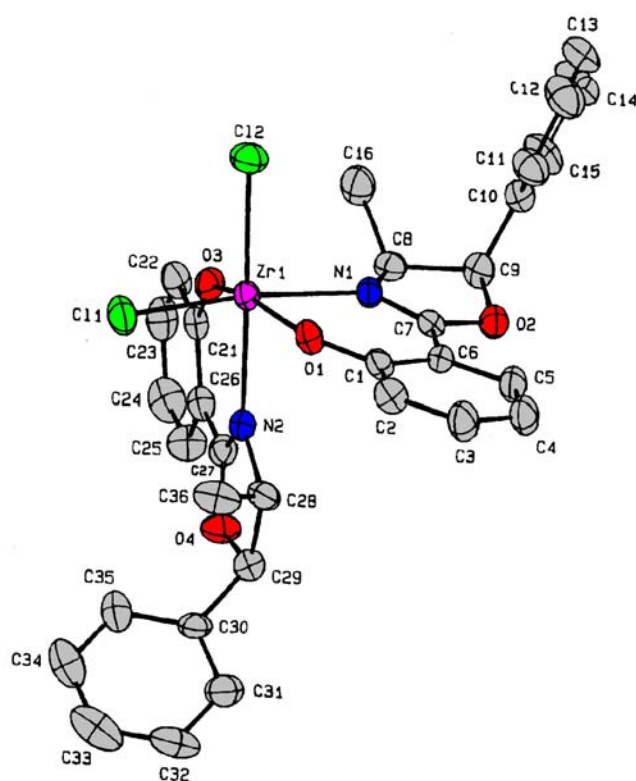


Figura 22: Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{N},\text{O-ox}')_2]$, onde $\text{H}(\text{N},\text{O-ox}') = 5\text{-fenil-4-metil-2-hidroxifeniloxazolina}$.⁶

Tabela 16. Comprimentos de ligação (Å) nos ligantes em $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (**A₁** e **B**), $[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2\}_2(\mu\text{-S})_2]$ (**A₂**), $[\text{TiCl}_2(\text{N},\text{O-ox})_2]$ (Figura 21) e $[\text{ZnCl}_2(\text{N},\text{O-ox}')_2]$ (Figura 22).

A₁		A₂		$[\text{TiCl}_2(\text{N},\text{O-ox})_2]$		$[\text{ZnCl}_2(\text{N},\text{O-ox}')_2]$	
N(1)-C(3)	1.282(4)	N(1)-C(7)	1.286(3)	N(1)-C(7)	1.289(2)	N(1)-C(7)	1.294(7)
N(2)-C(14)	1.288(4)	N(2)-C(18)	1.283(3)			N(2)-C(27)	1.290(8)
N(1)-C(1)	1.509(4)	N(1)-C(9)	1.502(3)	N(1)-C(9)	1.516(3)	N(1)-C(8)	1.522(8)
N(2)-C(12)	1.504(4)	N(2)-C(20)	1.499(3)			N(2)-C(28)	1.508(8)
C(1)-C(2)	1.528(5)	C(8)-C(9)	1.518(4)	C(8)-C(9)	1.541(3)	C(8)-C(9)	1.541(3)
C(12)-C(13)	1.527(5)	C(19)-C(20)	1.538(4)			C(28)-C(29)	ND
O(1)-C(2)	1.446(4)	O(1)-C(8)	1.453(3)	O(2)-C(8)	1.433(2)	O(2)-C(9)	1.438(2)
O(2)-C(13)	1.440(4)	O(2)-C(19)	1.442(3)			O(4)-C(29)	ND
O(1)-C(3)	1.358(4)	O(1)-C(7)	1.359(3)	O(2)-C(7)	1.341(3)	O(2)-C(7)	1.343(3)
O(2)-C(14)	1.340(4)	O(2)-C(18)	1.348(3)			O(4)-C(27)	ND
C(3)-C(6)	1.468(4)	C(6)-C(7)	1.463(4)	C(6)-C(7)	1.456(2)	C(6)-C(7)	1.459(2)
C(14)-C(17)	1.465(4)	C(17)-C(18)	1.467(3)			C(26)-C(27)	ND
C(6)-C(7)	1.420(4)	C(1)-C(6)	1.414(4)	C(1)-C(6)	ND	C(1)-C(6)	ND
C(17)-C(18)	1.413(4)	C(12)-C(17)	1.419(4)			C(21)-C(26)	ND
S(1)-C(7)	1.746(4)	S(1)-C(1)	1.749(3)	O(1)-C(1)	1.331(2)	O(1)-C(1)	1.331(2)
S(2)-C(18)	1.764(3)	S(2)-C(12)	1.763(3)			O(1)-C(21)	ND

ND = não disponível

Os estudos de estabilidade realizados para o produto **A** através da espectroscopia Mössbauer indicaram que este composto é menos reativo frente ao ar, no estado sólido, do que o produto **B**. Não há nenhuma interação intermolecular significativa nos cristais de **A** que justifique esta diferença. No entanto, o empacotamento cristalino de **A** (**Figura 24**) é significativamente mais denso que o de **B** (**Figura 23**) e apresenta camadas do complexo binuclear de ferro(III) (perpendiculares ao eixo cristalográfico *c*) intercaladas com camadas do composto mononuclear de ferro(II). É possível que este empacotamento molecular determine a estabilidade relativa do produto em que há co-cristalização, por dificultar o acesso de O_2 aos centros de ferro(II).

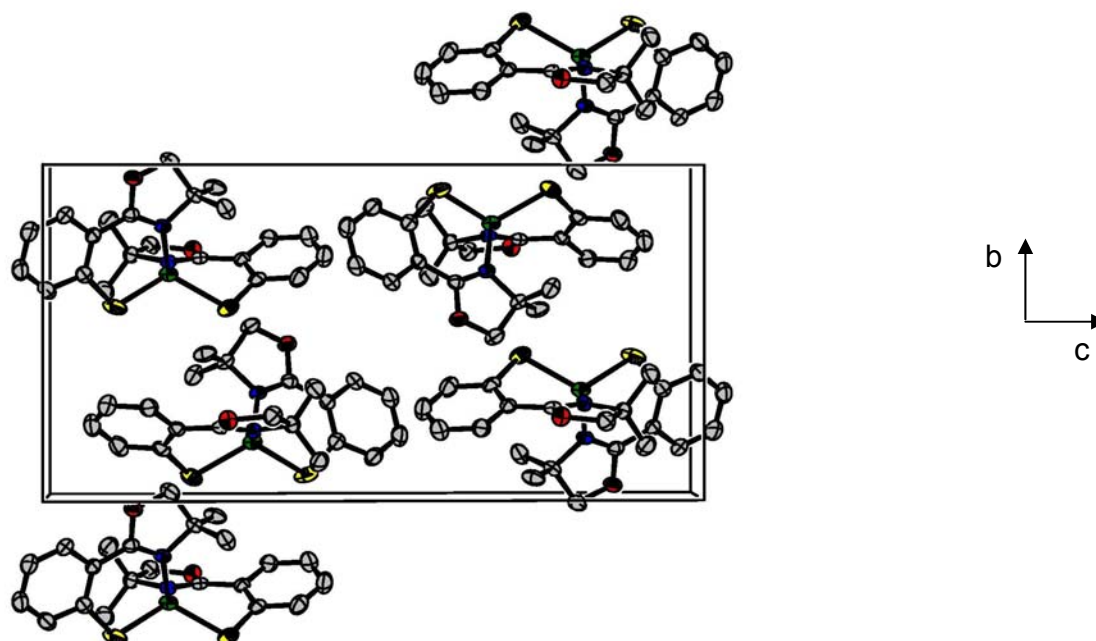


Figura 23: Representação do empacotamento cristalino de **B**, visto ao longo do eixo cristalográfico *a*.

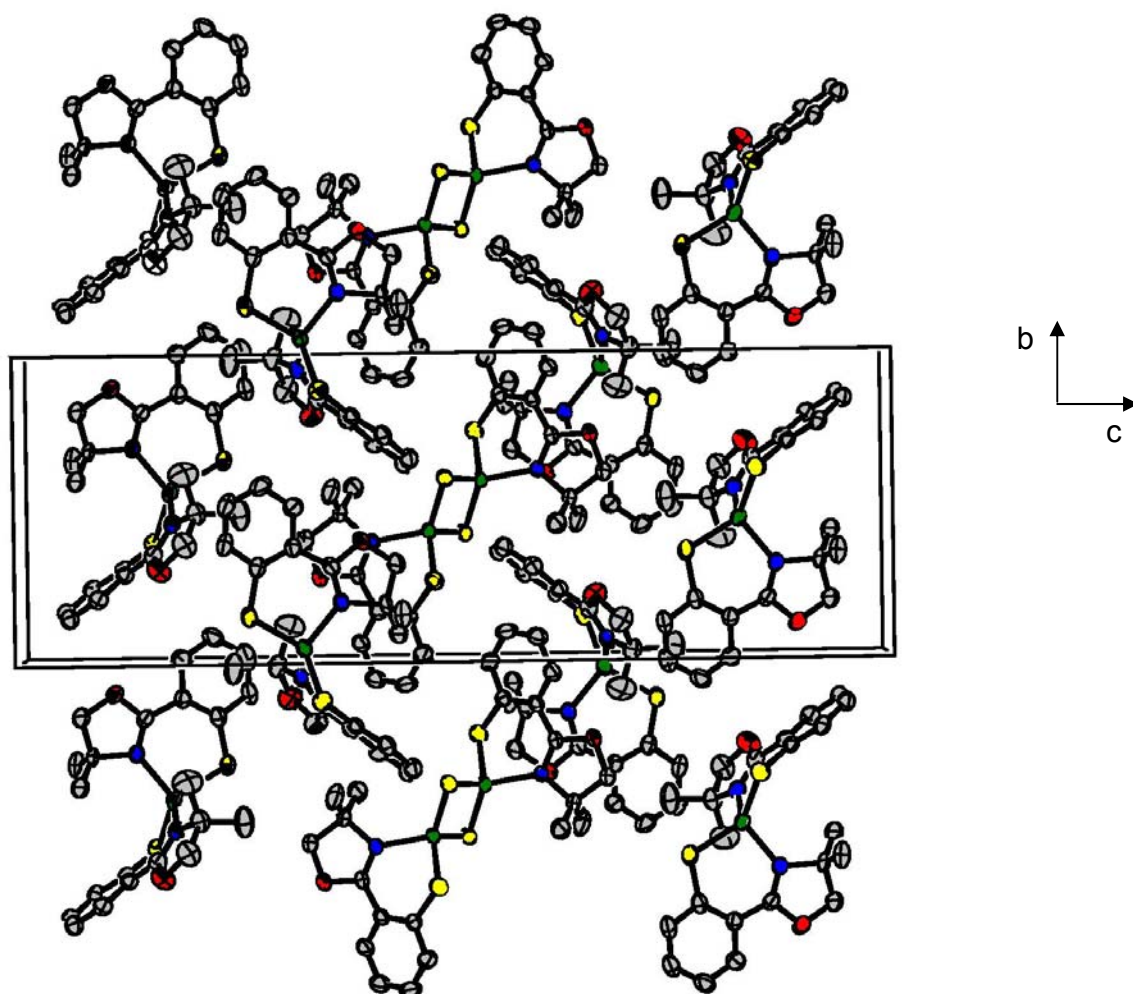


Figura 24: Representação do empacotamento cristalino de **A**, visto ao longo do eixo cristalográfico *a*.

4.2.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE

Ambos os produtos, **A** e **B**, mostraram-se silenciosos na análise por RPE (banda X), tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K, no estado sólido e em solução com tolueno. No caso de **B**, isso é consistente com a presença de ferro(II) no produto, uma vez que, em complexos de íons metálicos d^6 com distorções no campo cristalino, os desdobramentos de campo zero são grandes e nenhuma transição é observada por RPE em banda X.⁶¹ Para **A** não se observou um espectro característico de compostos de ferro(III), o que é compatível com a existência de interação metal-metal e de um acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos através das pontes sulfeto (“*superexchange*”). Há vários precedentes para esse comportamento em outros complexos que possuem unidades $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}^{2+}$ descritos na literatura.^{58-60,62}

4.2.6. Estudos Magnetoquímicos

As medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente para **B** foram realizadas em solução com tolueno. O momento magnético efetivo (μ_{eff}) determinado para este complexo e sua comparação com o valor teórico “*spin-only*” e com os valores obtidos para outros complexos de ferro(II) são apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17: Comparação do momento magnético efetivo (μ_{eff}) determinado para **B** com o $\mu_{\text{spin-only}}$ para 4 elétrons desemparelhados e com a faixa de μ_{eff} para complexos de ferro(II) spin alto.

μ_{eff} para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (B)	5,46 β_e
μ teórico (spin-only)	4,90 β_e
μ_{eff} determinado para outros complexos de ferro(II) ⁶⁴	4,9 - 5,6 β_e

O momento magnético efetivo (μ_{eff}) determinado para **B** foi igual a 5,46 β_e , sendo que constantes de Pascal foram utilizadas para a determinação do valor da correção diamagnética. O μ_{eff} obtido é superior ao momento magnético “spin-only” calculado para 4 elétrons desemparelhados (4,90 β_e), mas este comportamento é comum para complexos de ferro(II) spin alto, em que a contribuição do momento angular orbital total dos elétrons desemparelhados para a susceptibilidade e para o momento magnético não é eliminada pelo campo ligante. Por esse motivo, a faixa de μ_{eff} observada para complexos de ferro(II) spin alto compreende valores entre 4,9 e 5,6 β_e ,⁶³ o que é compatível com o obtido para **B**.

4.2.7. Cálculo teórico em nível semi-empírico aplicado a **B**

Os cálculos da estrutura eletrônica de **B** em nível semi-empírico partiram da geometria molecular determinada por difratometria de raios-X e empregaram a parametrização INDO/S,⁴³ utilizando as metodologias CI / ROHF (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock*) e CI / UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*). Foi considerada uma

configuração molecular com 96 elétrons (somente elétrons de valência). As energias relativas foram calculadas para os estados de spin de multiplicidades 1, 3, 5 e 7, e são apresentadas na **Tabela 18**.

Tabela 18: Energias relativas calculadas para as multiplicidades 1, 3, 5 e 7 pelas metodologias CI/ROHF e CI/UHF para **B**

Multiplicidade	E_{rel} (ROHF) kJ mol^{-1}	E_{rel} (UHF) kJ mol^{-1}
1	256	278
3	153	127
5	0	0
7	307	221

Os resultados reunidos na Tabela 18 indicaram um estado fundamental quinteto para **B**, cuja energia situa-se 307 e 221 kJ mol^{-1} abaixo do septeto e 153 e 127 kJ mol^{-1} abaixo do tripleto mais próximos pelas metodologias CI/ROHF e CI/UHF, respectivamente. Em ambos os casos, os dados são consistentes com a presença de um centro de ferro(II) spin alto (d^6 , quatro elétrons desemparelhados) no complexo. A análise de **B** por espectroscopia Mössbauer (seção 4.2.3) confirmou estes estados de oxidação e de spin, havendo, portanto, concordância entre os resultados teóricos e experimentais obtidos para **B**.

As **Tabelas 19** e **20** apresentam, respectivamente, a descrição dos orbitais moleculares de fronteira e das transições eletrônicas calculadas para o complexo **B**.

Tabela 19: Descrição dos orbitais moleculares de fronteira calculados para **B** ^(a)

Orbital	Identificação	Natureza
74	HOMO -5	Par de elétrons do N(25) com contribuição de C do anel benzênico
75	HOMO-4	Par de elétrons do N(27) com contribuição de C do anel benzênico
76	HOMO-3	Elétrons de S(2) e S(4) com contribuição da ligação Fe-S
77	HOMO-2	Elétrons de S(2) e S(4)
78	HOMO-1	Par de elétrons do S(2) com contribuição da ligação Fe-S
79	HOMO	Par de elétrons do S(4) com contribuição de C do anel benzênico
80	LUMO	Orbital π^* C(33) – N(27) no anel oxazolínic
81	LUMO+1	Orbital π^* C(28) – N(25) no anel oxazolínic
82	LUMO+2	Orbital π^* no anel benzênico
83	LUMO+3	Orbital π^* no anel benzênico
84	LUMO+4	Orbital 4s do Fe
85	LUMO+5	Orbital π^* no anel benzênico
86	LUMO+6	Ligação C(22) – C(33) do anel benzênico com o anel oxazolínic

^(a) O esquema de numeração dos átomos nesta tabela é distinto do empregado nos diagramas obtidos por difratometria de raios X e reflete a ordem de entrada das coordenadas atômicas no programa de cálculo. Esta ordem é apresentada na **Figura 25**.

Tabela 20: Transições eletrônicas calculadas para o complexo **B**

Vetor CI	λ (nm)	Força do Oscilador	Descrição do Vetor CI	Atribuição
1→2	471	1920	45%(75→79) 24%(75→83)	Do par de elétrons isolado dos átomos de N para os de S e para o anel benzênico (orbital π^*)
1→3	454	516	13%(74→75) 48%(74→76) 26%(74→78)	Do par de elétrons dos átomos de N para os de S e para a ligação Fe-S
1→4	344	21083	17%(74→76) 14%(74→77) 19%(74→79) 13%(74→81) 10%(74→85)	Transferência de carga do N para os átomos de S e para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→5	313	9196	13%(74→79) 30%(74→82) 13%(74→85)	Transferência de carga do N para o S e anéis benzênicos (orbitais π^*)
1→6	270	3069	63%(76→82) 13%(74→82) 16%(74→85)	Transferência de carga do N e do S para o anel benzênico
1→7	264	1331	16%(75→76) 30%(75→77) 14%(75→78)	Transferência de carga dos átomos de N para os átomos de S e para a ligação Fe-S
1→8	261	1041	10%(75→80) 48%(75→83) 10%(75→86)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→9	258	3766	12%(75→77) 31%(74→81) 30%(74→85)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→10	250	1424	36%(74→81) 11%(74→82) 17%(74→85)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→11	244	6680	12%(76→83) 28%(78→83) 16%(76→80) 24%(75→83)	Transferência de carga dos átomos de N e S para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→12	242	2360	23%(76→83) 13%(78→80) 11%(78→86) 17%(75→83)	Transferência de carga dos átomos de N e S para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→13	236	2622	14%(74→76) 14%(74→79) 30%(74→82) 16%(75→85)	Transferência de carga dos átomos de N para os de S e para os anéis benzênicos (orbitais π^*)

Tabela 20 - continuação

Vetor CI	λ (nm)	Força do Oscilador	Descrição do Vetor CI	Atribuição
1→14	234	2957	23%(76→80) 15%(76→83) 11%(76→86) 14%(78→80)	Transferência de carga dos átomos de S para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→15	233	1997	14%(74→76) 14%(74→79) 22%(77→82)	Transferência de carga do N e do S para a ligação Fe-S, para átomos de S e para os anéis benzênicos (orbitais π^*)
1→16	217	2789	48%(74→82) 12%(74→85)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos (orbitais π^*)
1→17	213	22140	12%(76→83) 28%(78→83) 16%(76→80) 24%(75→83)	Transferência de carga dos átomos de S e de N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→18	209	17171	100%(75→83)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos (orbitais π^*)
1→19	203	5001	14%(74→81) 34%(74→82) 22%(74→85)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→20	201	7719	28%(74→81) 12%(74→82) 11%(74→85) 69%(75→80) 12%(75→83)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)
1→21	196	12185	11%(75→80) 22%(75→83)	Transferência de carga do N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (ligações p_{π^*})
1→22	193	1433	100%(75→83)	Transferência de carga de N para os anéis benzênicos (orbitais π^*)
1→23	192	16309	70%(75→80) 30%(75→86)	Transferência de carga de N para os anéis benzênicos e oxazolínicos (orbitais π^*)

Os orbitais de fronteira calculados para $[\text{Fe}(\text{N,S-ox})_2]$ (**B**) são essencialmente de caráter do ligante. O HOMO-3 e o HOMO-1 possuem também contribuições dos orbitais atômicos de valência do ferro; estes orbitais estão envolvidos em transições de transferência de carga do ligante, especialmente dos átomos de nitrogênio e de enxofre, para o metal (LMCT). O HOMO é basicamente composto por orbitais p do

enxofre com contribuição dos carbonos do anel benzênico. Os orbitais LUMO e LUMO+1, por sua vez, correspondem a orbitais moleculares π antiligantes envolvidos nas ligações C-N dos anéis oxazolinicos e estão respectivamente 0,17 e 0,69 eV acima do HOMO. O LUMO+2, LUMO+3 e LUMO+5 são orbitais π^* do anel benzênico. O LUMO+4 é formado basicamente pelo orbital atômico 4s do Fe e não está envolvido nas transições previstas para **B** na região do UV-visível entre 190 e 500 nm.

Portanto, de acordo com os dados da **Tabela 20**, a maioria das transições do espectro eletrônico (UV-visível) calculado para **B** são transições intraligante (LLCT), sendo também esperadas transições LMCT de orbitais moleculares baseados em orbitais atômicos do enxofre e do nitrogênio para orbitais moleculares em que há contribuições do átomo de ferro.

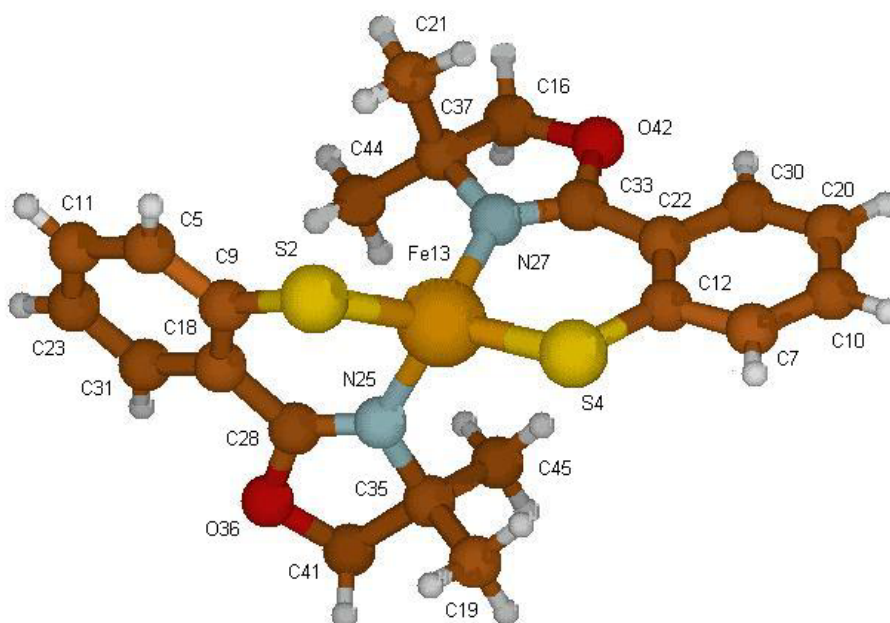


Figura 25: Estrutura molecular utilizada nos cálculos mecânico-quânticos. O diagrama foi gerado com o programa MOLDEM.

4.2.8. Espectroscopia eletrônica

Os produtos **A** e **B** também foram submetidos a análise por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível. Os espectros registrados a partir de soluções com acetonitrila são apresentados nas **Figuras 26** e **27**.

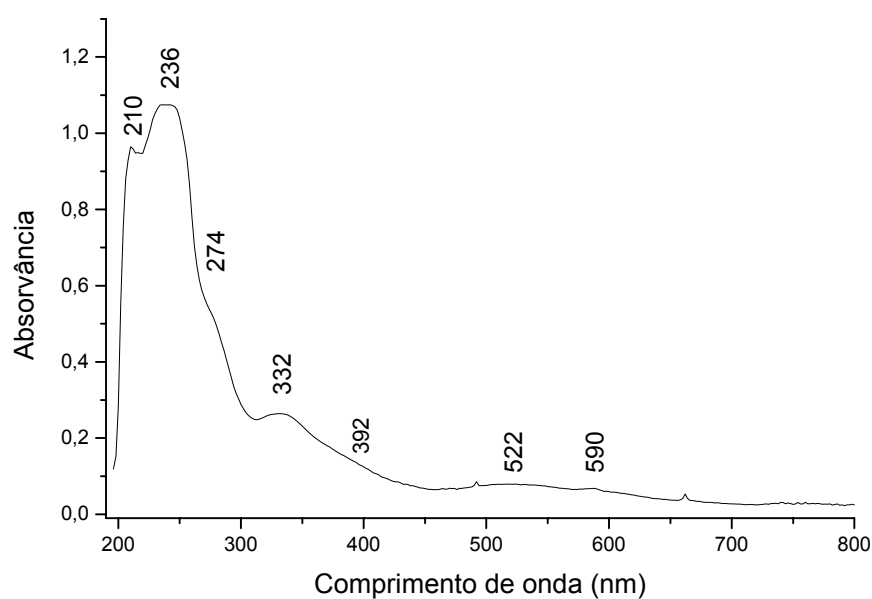


Figura 26: Espectro eletrônico obtido para **A** em solução com acetonitrila ($[A_2] = 2,24 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

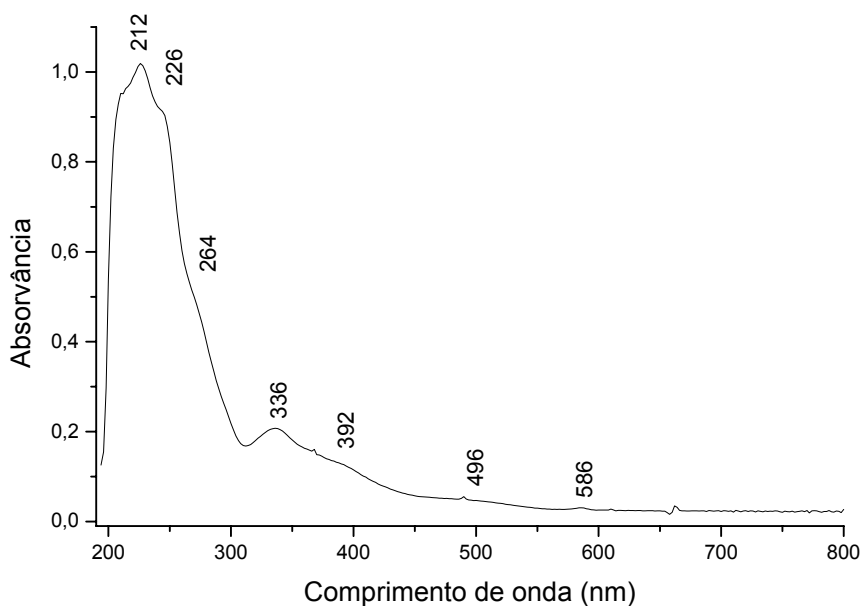


Figura 27: Espectro eletrônico obtido para **B** em solução com acetonitrila ($[B] = 2,62 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

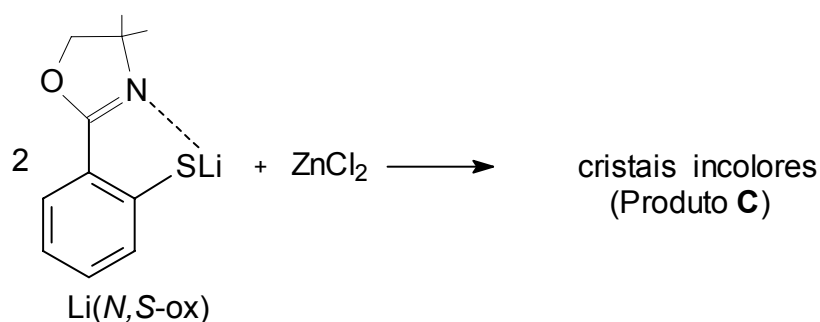
Para o produto **A** (**Figura 26**) foram observadas 7 bandas de absorção, a 590 ($\epsilon = 29.800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 522 (35.250), 332 (118.000), 392 (62.000), 274 (240.000), 236 (480.000) e 210 nm (430.000) (valores de ϵ calculados a partir da concentração de **A**). Já no espectro registrado para o complexo **B** (**Figura 27**) são observadas 7 bandas de absorção: 586 ($\epsilon = 11.600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 496 (18.250), 392 (48.500), 336 (79.200), 264 (ombro), 226 (390.000) e 212 (363.000) nm. A composição dos orbitais de fronteira do complexo **B**, determinada através de cálculos mecânico-quânticos (item 4.2.7.), sugere que algumas destas bandas possam ser associadas a transições de transferência de carga intraligante do tipo $p_{\pi} \rightarrow p_{\pi}^*$, uma vez que os orbitais HOMO e LUMO em **B** são orbitais moleculares de caráter do ligante

tiofeniloxazolinato. Comparações dos espectros experimentais de **A** e **B** com o espectro teórico descrito no item 4.2.7 desta dissertação, bem como com resultados de estudos posteriores com um análogo estrutural de **B** contendo zinco(II) (item 4.3.5), contribuíram para uma atribuição mais precisa destas absorções, indicando que as bandas intensas detectadas para **A** e **B** na região do ultravioleta (200-350 nm) são geradas essencialmente por transições do tipo LLCT, enquanto as absorções no visível (390-600 nm) podem ser associadas a transferências de carga do ligante para o metal. A obtenção e a caracterização desse complexo de zinco(II) com o ligante tiofeniloxazolinato são descritas a seguir, bem como os motivos que levaram a esta investigação.

4.3. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS INCOLORES (PRODUTO C) E COMPLEMENTAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO B.

Alguns dos resultados obtidos durante a caracterização do complexo **B** e a própria obtenção de **A₂** (item 4.2) sugeriam que o ligante 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato poderia apresentar propriedades eletrônicas e processos eletroquímicos próprios, independentes do metal ao qual estaria coordenado. Para estudar estas propriedades, procurou-se trabalhar com o ligante em um ambiente químico tão próximo quanto possível do observado no complexo de ferro(II), mas sem a presença desse metal. Caminhando nesta direção, sintetizamos um análogo de **B** contendo zinco(II), na tentativa de distinguir quais seriam as contribuições do ligante e quais as do metal para as propriedades espectrais, eletrônicas e eletroquímicas dos complexos oxazolínicos de interesse.

A reação que levou à obtenção de **C** é representada no **Esquema 16**. Esta seção do presente trabalho tratará, portanto, da caracterização de **C**, da complementação da caracterização de **B** e dos estudos realizados para identificar as contribuições do ligante $(N,S\text{-ox})^-$ para as características gerais dos complexos. Estes estudos foram realizados com a participação da aluna de iniciação científica **Nevilde de Lourdes Gonçalves da Rocha**, do curso de Licenciatura e Bacharelado em Química da UFPR.



Esquema 16: Rota sintética empregada na preparação do produto **C**.

4.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto **C** é apresentado na **Figura 28**. A **Tabela 21** resume as atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas.

O espectro registrado para **C**, como no caso dos produtos **A** e **B**, apresenta bandas características do ligante 2-tiofeniloxazolinato. Neste caso também ocorre o deslocamento característico da banda atribuída a $\nu(\text{C}=\text{N})$ para números de onda menores do que os observados para o material de partida (1595 cm^{-1} em **C** e 1651

cm⁻¹ na oxazolina de partida).⁴⁸⁻⁴⁹ Este resultado sugere a coordenação do pré-ligante ao metal através do átomo de N do anel oxazolíneo. Outro indicativo de coordenação ao metal é a mudança do perfil e o deslocamento da banda de estiramento $\nu(\text{C-N})$, observada em 1364 e 1350 cm⁻¹ nos espectros de **C** e da oxazolina respectivamente (Figura 10, seção 4.2.1.1). Também são observadas as absorções referentes às deformações axiais e à deformação angular característicos do ligante: $\nu(\text{C-S})$ em 738, $\nu(\text{C-O})$ em 1030, $\nu(\text{C-CH}_3)$ em 689 e $\delta(\text{C-O-C})$ em 1053 cm⁻¹.⁴⁸ As bandas em 523 e 476 cm⁻¹, na região das absorções de baixa energia, podem estar associadas às vibrações das ligações Zn-N.

Tabela 21: Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho registradas para o produto **C**

Número de onda (cm⁻¹) / Intensidade Produto C	Atribuição tentativa
1595 / F	$\nu(\text{C=N})$
1364 / F	$\nu(\text{C-N})$
1030 / F	$\nu(\text{C-O})$
689 / F	$\nu(\text{C-CH}_3)$
738 / F	$\nu(\text{C-S})$
1053 / F	$\delta(\text{C-O-C})$
526 / F, 476 / f	$\nu(\text{Zn-N})$

ν = estiramentos simétricos e assimétricos; δ = deformação angular simétrica e assimétrica; f = fraca; m = média; F = forte.

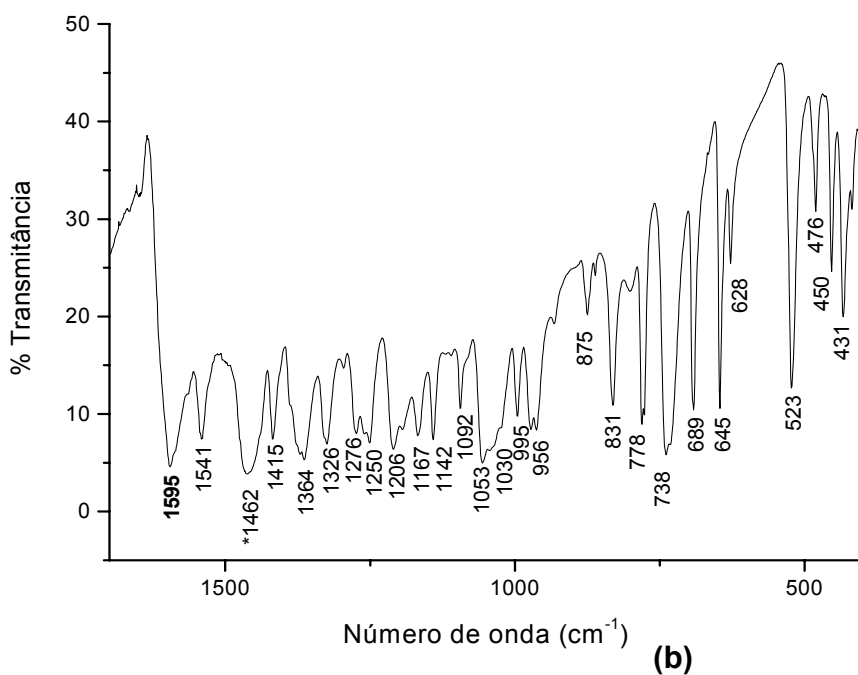
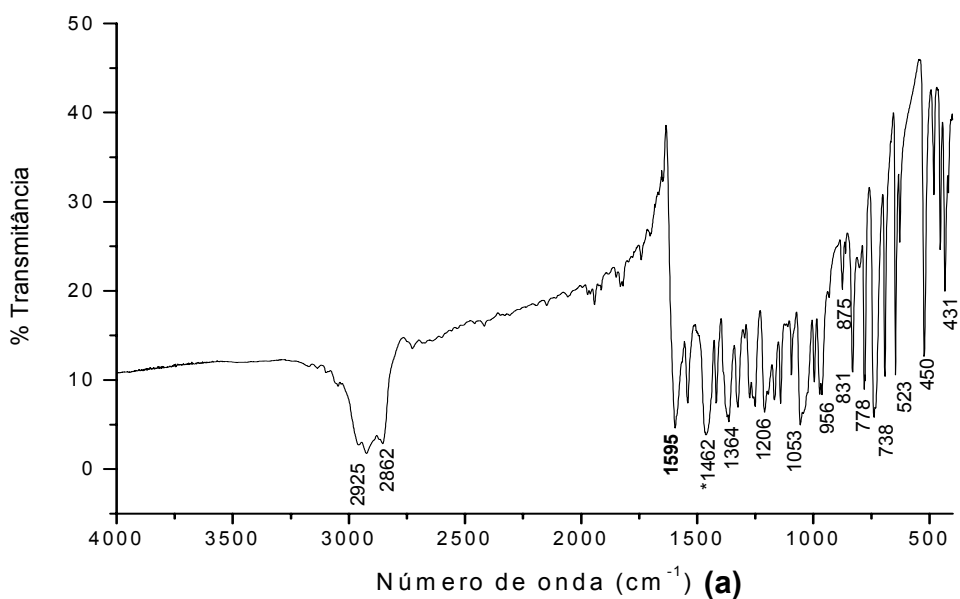


Figura 28: Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para o produto **C**: **(a)** na região entre 4000 e 400 cm⁻¹ e **(b)** entre 1800 e 400 cm⁻¹.

4.3.2. Análise elementar

Os resultados de microanálise de **C** estão em boa concordância com os esperados para um complexo de fórmula $[Zn(N,S-ox)_2]$, o que é uma forte evidência de que um análogo do complexo **B** foi obtido nesta síntese (**Tabela 22**).

Tabela 22: Formulação proposta para o produto **C**, com base nos resultados de análise elementar

Formulação	Teores calculados (% m/m)		Teores obtidos (% m/m)
	[Zn(N,S-ox) ₂] (Produto C)	Zn	13,68
C		55,29	55,48
H		5,06	5,03
N		5,86	5,87

4.3.3. Difractometria de raios X (monocristal)

Os cristais incolores do produto **C** apresentam o formato de pequenos prismas retangulares. Não ocorrem mudanças visuais neste produto após a sua exposição ao ar. Um cristal de aproximadamente 0,25 x 0,20 x 0,20 mm³ foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K e montado no difratômetro. As intensidades de difração foram medidas para θ variando de 3,45 a 26,01° e os parâmetros de célula unitária foram definidos a partir de todas as reflexões medidas. Foram coletadas 4.298 reflexões únicas, das quais 3.387 apresentaram $I > 2\sigma_I$. Após o refinamento do modelo estrutural proposto para **C**, o

índice R_1 obtido foi 0,048 para todos os dados e 0,031 para as reflexões com $I > 2\sigma_I$ (262 parâmetros refinados).

A estrutura molecular do produto **C** é representada na **Figura 29**. O complexo **C** cristaliza no sistema ortorrômbico e no grupo espacial $Pbca$ (n° 61). Os valores finais dos índices R sugerem uma resolução inequívoca da estrutura. Os principais dados cristalográficos estão apresentados na **Tabela 23**.

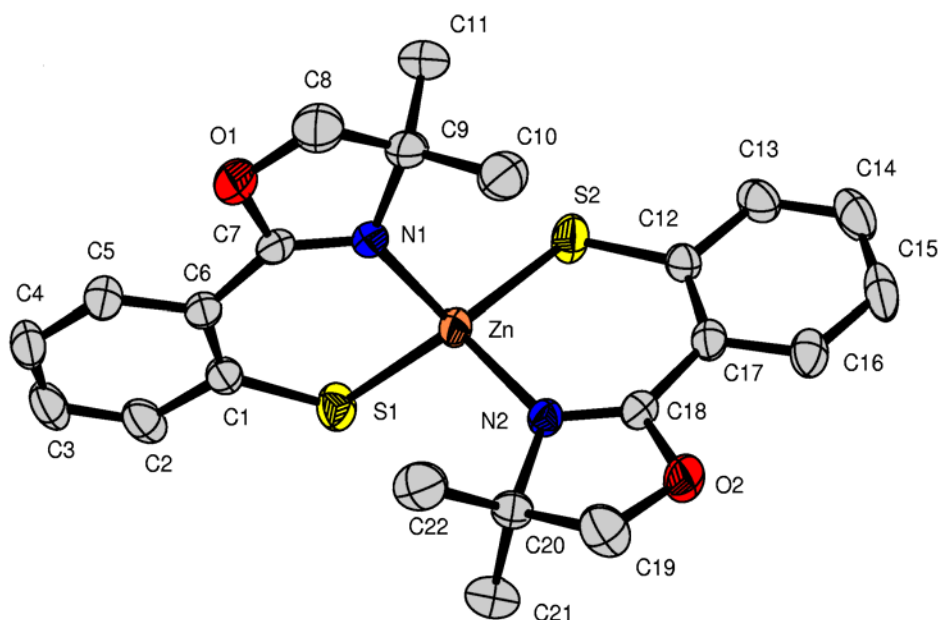


Figura 29: Representação ORTEP da estrutura molecular de **C**, $[Zn(N,S-ox)_2]$.

Tabela 23: Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo Zn(N,S-ox)₂]
(produto C)

Fórmula unitária	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂ Zn
Massa molar (g·mol ⁻¹)	477,92
Dimensões do cristal (mm)	0,25 x 0,20 x 0,20
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbca (nº 61)
Parâmetros reticulares	$a = 9,4229(2) \text{ \AA}$ $b = 20,09446(4) \text{ \AA}$ $c = 23,0755(3) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	4369,33(14) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	8
Densidade calculada (Mg·m ⁻³)	1,45
F(000)	1984
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,34
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo K _α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,45 a 26,01°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-11 \leq h \leq 11, -24 \leq k \leq 24, -25 \leq l \leq 28$
Número de reflexões coletadas	55.764
Número de reflexões independentes	4.298 [$R_{\text{int}} = 0,058$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	3.387
Número de parâmetros refinados em F^2	262
“Goodness-of-fit” em F^2	0,690
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,32 e -0,42 e·Å ⁻³
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,031, wR_2 = 0,089$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,048, wR_2 = 0,107$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.
Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.
Correção de absorção – Multiscan.
Refinamento – SHELXL-97.
Diagramas: ORTEP-3 para Windows.

A estrutura de **C**, análoga à de **B**, compreende um centro metálico de zinco(II) e dois ligantes tiofeniloxazolinato coordenados através dos átomos de enxofre e nitrogênio, em geometria tetraédrica distorcida.

A **Tabela 24** compara os valores das distâncias de ligação em torno do centro metálico para os complexos **B** e **C**, enquanto a **Tabela 25** traz uma comparação de alguns ângulos de ligação nestes complexos.

Tabela 24: Comparação entre as distâncias de ligação em **B** e **C**

Distância de ligação (Å)		
Ligação	Composto C (M = Zn)	Composto B (M = Fe)
M-N(1)	2,020(2)	2,042(2)
M-N(2)	2,020(2)	2,050(2)
M-S(1)	2,2662(8)	2,2820(8)
M-S(2)	2,2711(8)	2,2902(8)

Tabela 25: Comparação entre os ângulos de ligação em **B** e **C**

Ângulos de ligação (Å)		
Átomos envolvidos	Composto C (M = Zn)	Composto B (M = Fe)
N(1)-M-N(2)	109,89(9)	113,59(8)
N(1)-M-S(1)	98,62(6)	95,05(6)
N(1)-M-S(2)	113,96(6)	121,57(6)
N(2)-M-S(1)	116,74(6)	119,70(6)

Na comparação entre os dados estruturais de **B** e de **C** observa-se que o comprimento das ligações que envolvem o centro de zinco(II) são aproximadamente 0,02 a 0,03 Å menores do que o das ligações análogas para o centro de ferro(II). Estas diferenças estão de acordo com os valores dos raios iônicos do Zn^{II} (0,74 Å) e do Fe^{II} (0,77 Å) tetracoordenados.⁵⁶ Já as diferenças nos ângulos de ligação (Tabela 25) devem-se basicamente a diferenças de empacotamento nos dois sólidos e às restrições estéricas impostas pelos raios iônicos dos metais. As distâncias de ligação M-S_{tioxazolina} e M-N em **C** são muito similares às distâncias correspondentes em **A**₂ (Tabela 9), que contém ferro(III). Isso reforça a proposição, já apresentada na seção 4.2.4, de que a forte interação π entre os ligantes S²⁻ e o íon Fe³⁺ em **A**₂ afeta a eficiência da ligação do centro metálico com os ligantes N,S-ox naquele complexo.

4.3.4. Estudos Magnetoquímicos

As medidas de susceptibilidade magnética para **C** foram realizadas no sólido pulverizado à temperatura ambiente pelo uso do método de Gouy modificado. O valor da susceptibilidade magnética molar (χ_M) para [Zn(N,S-ox)₂] é $-1,768 \times 10^{-4}$ e.m.u. mol⁻¹, o que confirma o diamagnetismo do complexo e o estado de oxidação do zinco. Este estudo foi realizado com o intuito de se determinar a contribuição diamagnética do ligante (N,S-ox)⁻ para o valor da susceptibilidade magnética molar de seus complexos com metais paramagnéticos. Aplicando este resultado ao sistema de ferro(II), produto **B** (item 4.2.6), temos:

Tabela 26: Estudos magnetoquímicos dos complexos **B** e **C** à temperatura ambiente (método de Gouy modificado).

χ_M experimental de $[\text{Zn}(\text{N},\text{S-ox})_2]$, C (corrigido para a presença de Zn^{II})	$-1,768 \times 10^{-4}$ e.m.u. mol^{-1}
χ_M experimental de $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$, B	$1,233 \times 10^{-2}$ e.m.u. mol^{-1}
Correção diamagnética experimental (χ_M de C corrigido para Fe^{II})	$-1,898 \times 10^{-4}$ e.m.u. mol^{-1}
χ_M corrigido de $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$, B	$1,252 \times 10^{-2}$ e.m.u. mol^{-1}
Momento magnético efetivo (μ_{eff}) de B	5,45 β_e

O valor de μ_{eff} determinado para **B** através desta metodologia é muito próximo do relatado no item 4.2.6, estando dentro da faixa de valores observados para complexos de ferro(II) spin alto (entre 4,9 e 5,6 β_e). Estes resultados validam o uso das constantes de Pascal para o cálculo da contribuição diamagnética em sistemas contendo ligantes 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato, uma vez que os resultados obtidos por esta metodologia e os resultados experimentais gerados por um complexo diamagnético estão em boa concordância.

Como já mencionado, um dos principais objetivos da síntese do complexo de zinco(II) (**C**) foi a tentativa de identificação de propriedades eletrônicas e eletroquímicas do ligante tiofeniloxazolinato em um ambiente químico o mais próximo possível do observado no sistema de ferro(II). Para isso, as técnicas de espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica foram empregadas na análise de **C**, pela sua importância para a identificação e diferenciação destes processos.

4.3.5. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico registrado para o complexo **C** a partir de uma solução em acetonitrila é apresentado na **Figura 30**.

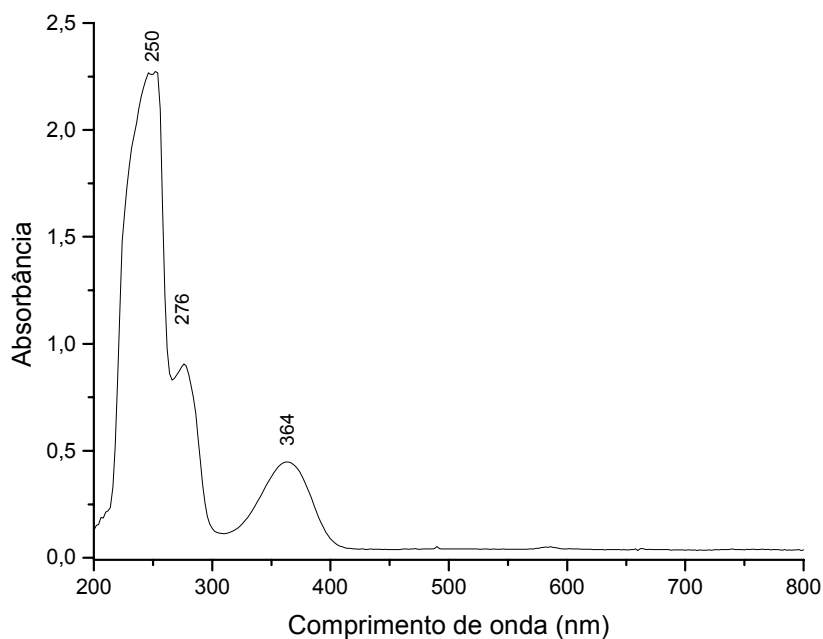


Figura 30: Espectro eletrônico obtido para **C** em solução com acetonitrila ($[C] = 1,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Três bandas intensas de absorção foram detectadas para **C** em 250 ($\epsilon=122.120 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 276 (48.970) e 364 nm (24.195). Estas bandas podem ser atribuídas a transições internas $p_{\pi} \rightarrow p_{\pi^*}$ do ligante, ou seja, transições de transferência de carga de orbitais moleculares baseados nos orbitais atômicos do nitrogênio e do enxofre para orbitais π^* dos anéis benzênico e oxazolinico. É interessante observar que este espectro apresenta bandas mais bem definidas que os das Figuras 25 e 26 (pois há

menos absorções sobrepostas) e que as bandas atribuídas a transições de transferência de carga do ligante para o metal nos espectros eletrônico de **A** e **B** (390-550 nm, Figuras 26 e 27) não foram registradas no caso de **C**. Isso coincide com o esperado para um complexo de Zn^{II} (d^{10}). Todas estas atribuições têm suporte nos cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico discutidos no item 4.2.7.

4.3.6. Voltametria Cíclica

Os estudos do comportamento eletroquímico da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina (oxazolina de partida) e dos complexos $[Zn(N,S-ox)_2]$ (**C**) e $[Fe(N,S-ox)_2]$ (**B**) por voltametria cíclica foram realizados à temperatura ambiente em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, $[tba][PF_6]$, em acetonitrila. Os eletrodos utilizados foram: trabalho (carbono vítreo), pseudo-referência (fio de prata) e auxiliar (placa de platina). O ferroceno foi utilizado como referência interna e foi adicionado às soluções-amostra antes do encerramento das análises. Os voltamogramas foram registrados a partir de $0,00 \text{ V}$ (condições distintas desta são especificadas no texto), com velocidades de varredura de $50, 100$ e 200 mV s^{-1} nas direções catódica (limite de potencial igual a -2 V) e anódica (limite de potencial de $+2 \text{ V}$). Voltamogramas representativos são apresentados na **Figura 31** para os complexos **B**, $[Fe(N,S-ox)_2]$, e **C**, $[Zn(N,S-ox)_2]$. Na faixa de potencial aplicado não foram observados processos de oxidação nem de redução para soluções da oxazolina de partida (4,4-dimetil-2-

feniloxazolina), o que sugere a inexistência de processos eletroquímicos referentes ao anel oxazolínico nas condições empregadas neste trabalho.

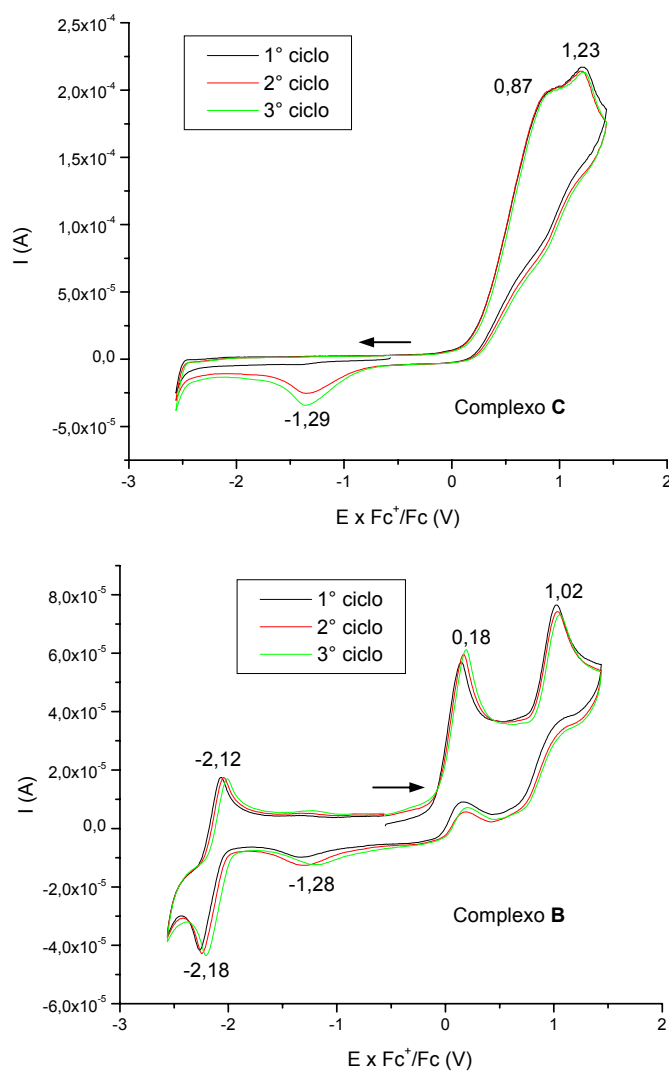


Figura 31: Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s^{-1} para $[\text{Zn}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (**C**) e $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (**B**) em soluções de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila. Os potenciais estão referenciados pelo $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$.

Foram registrados também voltamogramas para os sais de lítio dos pré-ligantes Li(C,N-ox) e Li(N,S-ox) nas mesmas condições especificadas para os complexos **B** e **C**, porém utilizando tetraidrofurano como solvente. O tetraidrofurano foi escolhido por ser capaz de dissolver os sais de lítio sem reatividade aparente. Apesar desse cuidado, a alta resistência elétrica do meio e a provável solvatação dos cátions Li^+ pelo thf prejudicaram a obtenção de voltamogramas informativos, mesmo no caso do complexo de ferro(II), para o qual voltamogramas adequados foram obtidos reproduzivelmente em acetonitrila. No caso de Li(N,S-ox), um processo irreversível de redução dependente de oxidação foi registrado tanto em varredura catódica quanto anódica. Esse processo também foi observado nos voltamogramas dos produtos **B** e **C**, que serão discutidos a seguir.

A análise de **C** por voltametria cíclica revelou duas ondas irreversíveis de oxidação com potenciais de +0,87 e +1,23 V (*versus* Fc^+/Fc), atribuídas a processos eletroquímicos referentes ao ligante, pois não se espera atividade eletroquímica proveniente do centro de zinco(II). Também se observa uma onda de redução irreversível em -1,30 V, que, como não é observada na primeira varredura realizada no sentido catódico (**Figura 32**), corresponde a um processo de redução dependente das oxidações observadas acima de 0,8 V. Estes três processos redox devem-se provavelmente à presença do enxofre como átomo doador, uma vez que nenhuma atividade eletroquímica foi observada na solução da oxazolina de partida, que não contém enxofre. Nesse contexto, a formação de radicais RS^\cdot e de pontes dissulfeto (R-S-S-R) a partir da oxidação de tiolatos tem sido alvo de discussão recente na literatura, como será exposto a seguir.

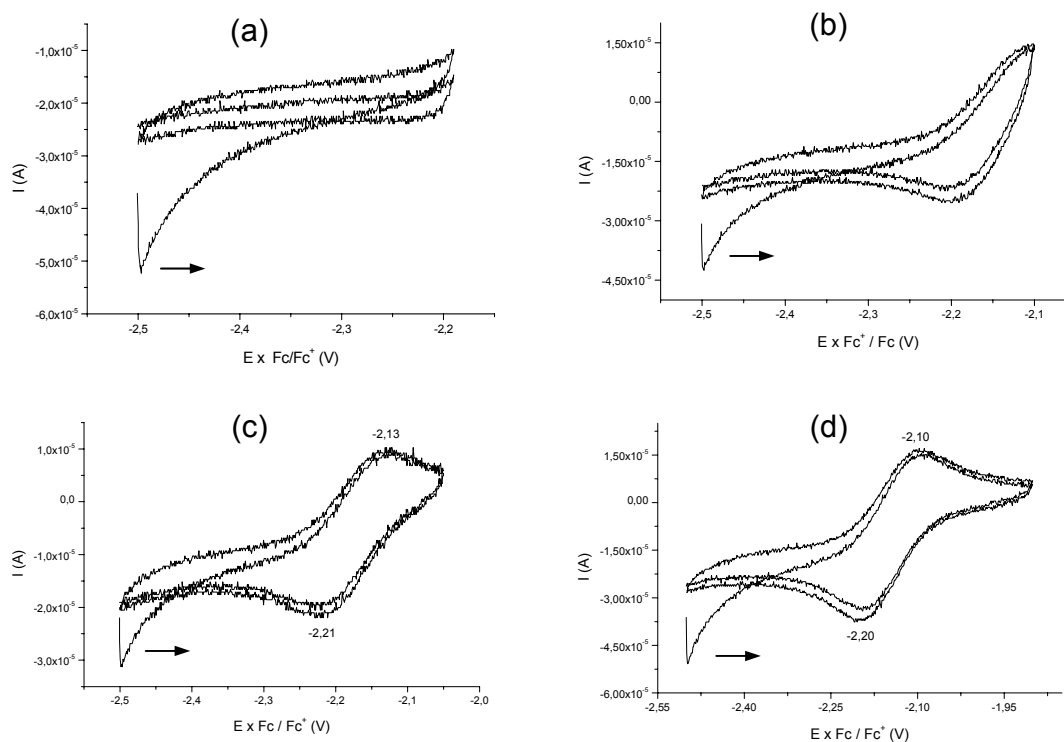
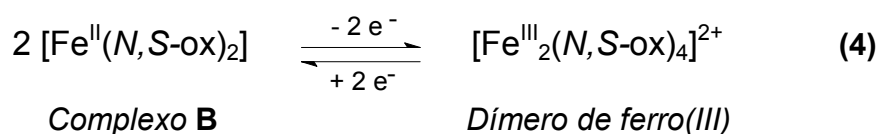


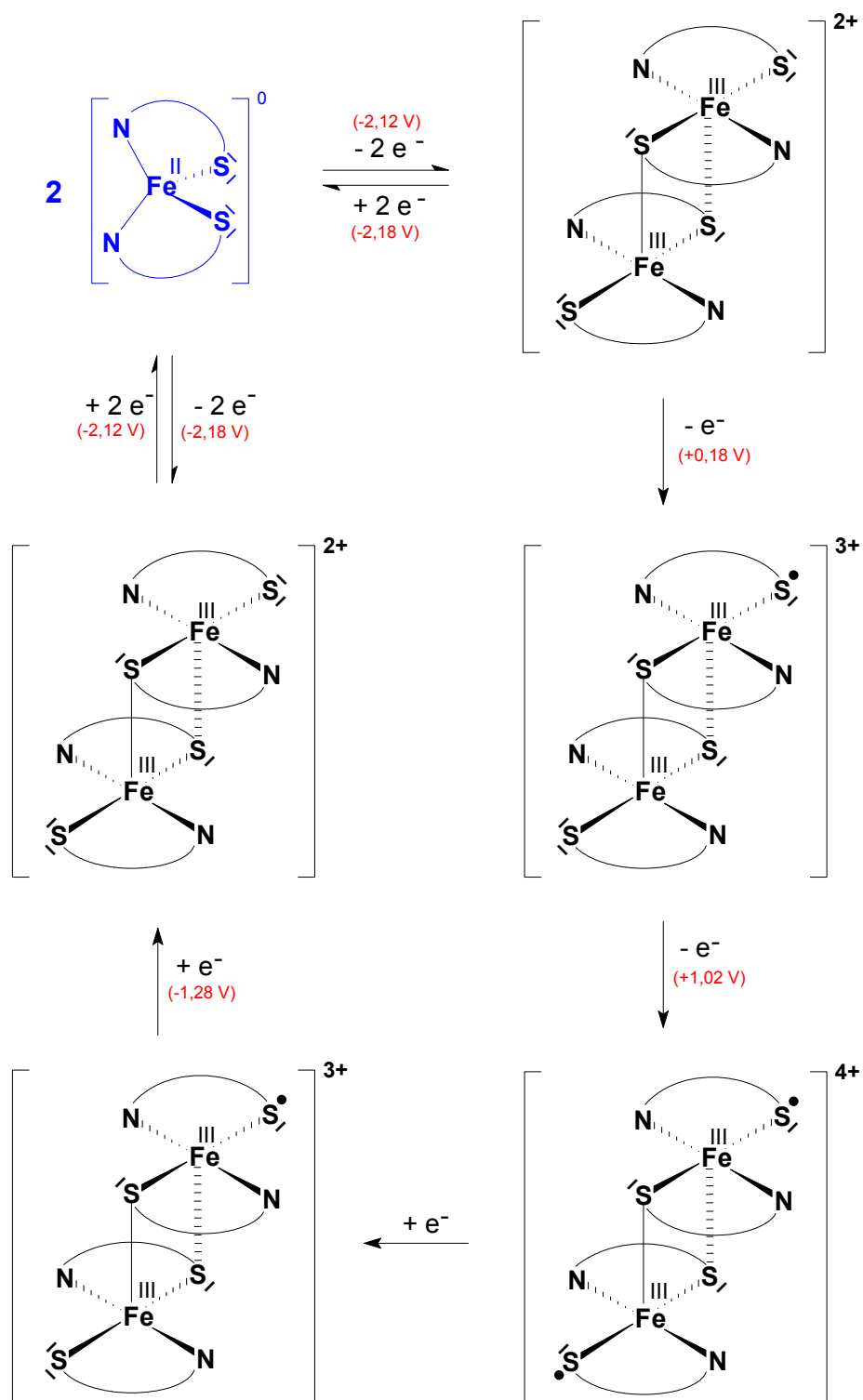
Figura 32: Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s^{-1} para $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]$ (**B**) em soluções de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila. Os potenciais estão referenciados pelo $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$. Varreduras anódicas: (a) -2,50 a -2,20 V ; (b) -2,50 a -2,10 V; (c) -2,50 a -2,05 V; (d) -2,50 a -1,90 V.

Para o composto **B**, além de dois processos de oxidação a $+0,18 \text{ V}$ e $+1,02 \text{ V}$ e de uma redução a $-1,28 \text{ V}$ (esta última dependente das oxidações, como em **C**), observa-se um par de ondas com $E_{1/2} = -2,15 \text{ V}$. Este último, que já é observado em varredura anódica de $-2,50$ a $-2,10 \text{ V}$ (**Figura 32**), tem as posições dos picos anódico e catódico independentes da velocidade de varredura (entre 50 e 200 mV s^{-1}) e apresenta um ΔE_p de 61 mV , muito próximo da metade do ΔE_p do par Fc^+/Fc neste sistema (119 mV). Uma vez que o ΔE_p é inversamente proporcional ao número de

elétrons envolvidos no processo redox, e sendo o seu valor para o ferroceno referente a um elétron, este resultado indica a ocorrência de um processo redox de dois elétrons atribuído tentativamente à transformação indicada na **Equação 4** e no **Esquema 17**.^{64,65a}

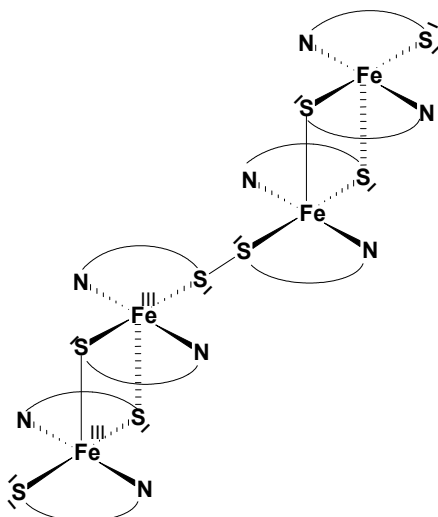
No voltamograma **a** da **Figura 31** (de -2,50 a -2,20 V), a onda de redução em ~ -2,20 V não é observada, o que indica que ela não é independente da oxidação a -2,10 V. Já no voltamograma **b** (de -2,50 a -2,10 V), ambos os processos (de oxidação e redução) já podem ser detectados. Este comportamento é uma forte evidência de que o processo de redução é, na realidade, dependente da oxidação associada. Adicionalmente, a oxidação é detectada em potenciais bastante baixos nas condições de análise empregadas neste trabalho, o que evidencia uma forte tendência termodinâmica para a ocorrência das transformações propostas na **Equação 4** e no **Esquema 17**.





Esquema 17: Comportamento eletroquímico proposto para o complexo **B** nas condições de análise eletroquímica empregadas neste trabalho.

O **Esquema 17** propõe um modelo para o comportamento eletroquímico observado para o complexo **B** nas condições deste trabalho. Após a formação do complexo dimérico de ferro(III) (-2,12 V) ocorreriam dois processos de oxidação sucessivos (+0,18 e +1,02 V) que levariam à formação de radicais RS[•] (tiila) nos ligantes terminais. A irreversibilidade eletroquímica destes processos de oxidação poderia ser explicada pela possibilidade da formação de ligações intermoleculares envolvendo os radicais tiila, como proposto no **Esquema 18**.^{65c,66}



Esquema 18: Possibilidade de formação de ligações intermoleculares nos complexos gerados eletroquimicamente a partir do complexo **B**.

Diversos relatos recentes na literatura dão suporte ao modelo proposto no **Esquema 17**. Wieghardt e colaboradores^{65a}, por exemplo, realizaram um estudo eletroquímico e espectroeletroquímico detalhado dos complexos diméricos de ferro(III) $[N(n\text{-Bu})_4][\text{Fe}_2\text{L}_4]$, onde L = 1,2-benzenoditiolato (**Figura 33**),^{65b} e $[N(n-$

$\text{Bu})_4][\text{Fe}_2\text{L}^{\text{Bu}}_4]$, onde $\text{L}^{\text{Bu}} = 3,5\text{-di-terc-butil-1,2-benzenoditiolato}$, os quais são obtidos a partir da oxidação dos complexos mononucleares $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{FeL}_2]$ e $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{FeL}^{\text{Bu}}_2]$, respectivamente, em solventes pouco coordenantes. Os voltamogramas registrados por estes autores para os dímeros de ferro(III) apresentam duas ondas de oxidação reversíveis atribuídas a processos centrados nos ligantes e uma onda reversível de redução (referente a dois elétrons) associada a processos centrados no metal. Este último par de ondas apresenta $E_{1/2} = -1,36 \text{ V}$ e $-1,45 \text{ V}$ (*versus* Fc^+/Fc) para $[\text{Fe}_2\text{L}_4]^{2-}$ e $[\text{Fe}_2\text{L}^{\text{Bu}}_4]^{2-}$ respectivamente. Segundo os autores, a redução centrada no metal seria um processo de dois elétrons que transformaria o dímero de ferro(III) no complexo mononuclear de ferro(II), de forma análoga ao processo apresentado na **Equação 4**. Outro estudo semelhante, também descrito na literatura, registra a obtenção de um complexo dimérico de ferro(III) com ligantes de caráter *N,S*-doador $[\text{Fe}_2(\mu\text{-HNS-Ph})_2(\text{H}_2\text{NS-Ph})_2]$, onde $\text{HNS-Ph} = 4,6\text{-di-terc-butil-2-aminotiofenol}$, a partir da oxidação do respectivo complexo monomérico de ferro(II).^{65d}

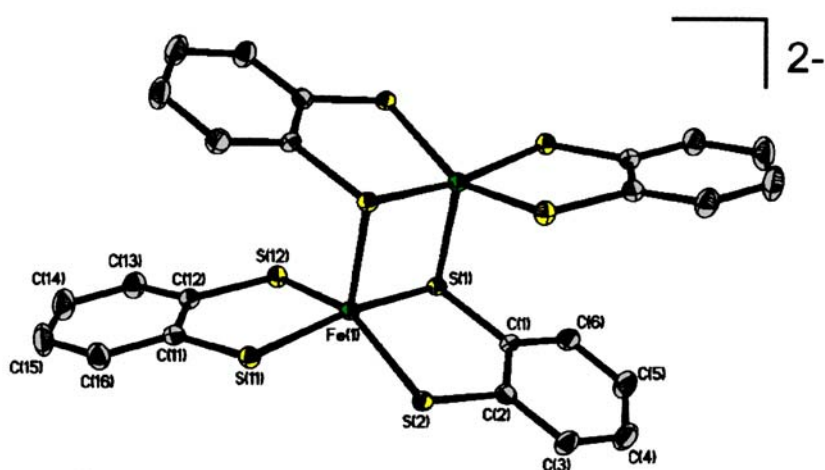


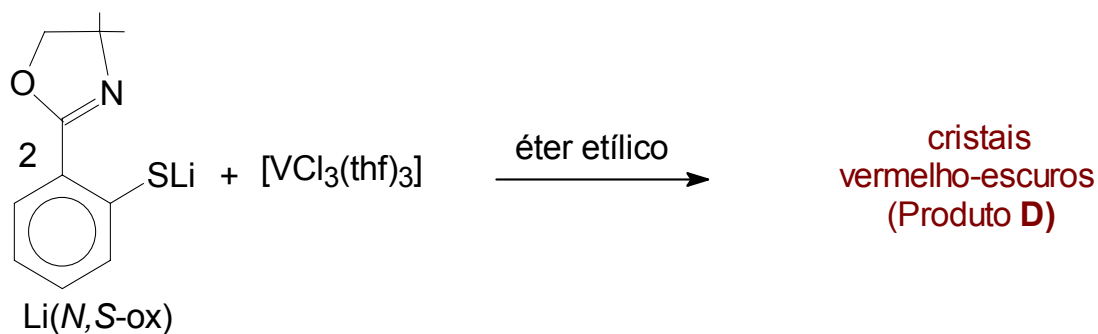
Figura 33: Representação estrutural do complexo $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\text{Fe}_2\text{L}_4]$.^{65b}

Os processos centrados no ligante registrados para $[\text{Fe}_2\text{L}_4]^{2-}$ e $[\text{Fe}_2\text{L}^{\text{Bu}}_4]^{2-}$ são atribuídos por Wieghardt e colaboradores^{65a} à formação de radicais tiila (RS^\cdot) a partir dos grupos benzenoditiolato. Nesse contexto, a eletroatividade de ligantes com enxofre como átomo doador (como os tiolatos) também vem sendo bastante investigada em outros sistemas.^{65a,65c} A comparação dos potenciais registrados para os processos centrados no ligante nos complexos estudados por Wieghardt e colaboradores,^{65a} $[\text{Fe}_2\text{L}_4]^{2-}$ ($E_{1/2} = -0,41$ e $-0,10$ V *versus* Fc^+/Fc) e $[\text{Fe}_2\text{L}^{\text{Bu}}_4]^{2-}$ ($E_{1/2} = -0,63$ e $-0,35$ V *versus* Fc^+/Fc), com os observados no voltamograma de **B** ($E = +0,18$ e $+1,02$ V *versus* Fc^+/Fc) evidencia que os radicais gerados pelos ligantes $\text{L} = 1,2$ -benzenoditiolato e $\text{L}^{\text{Bu}} = 3,5$ -di-terc-butil-1,2-benzenoditiolato são mais estáveis que os originados na oxidação do ligante $N,S\text{-ox} = 4,4$ -dimetil-2-tiofeniloxazolinato em **B**.

Naturalmente, outras evidências experimentais, como as que podem ser geradas por cronoamperometria e espectroeletroquímica de RPE e no UV-vis, deverão ser obtidas para dar suporte ou modificar a proposta apresentada no **Esquema 17**. Além disso, tentativas de síntese racional do complexo dimérico de ferro(III), por oxidação química ou eletroquímica, já foram iniciadas no nosso laboratório. Se forem bem sucedidos em confirmar o modelo proposto, esses experimentos acrescentarão informações inéditas (por serem geradas num sistema químico nunca estudado eletroquimicamente) ao conjunto de dados já disponíveis na literatura sobre a eletroatividade de tiolatos de metais de transição.

4.4. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS VERMELHO-ESCUROS (PRODUTO D)

Um dos objetivos desta dissertação de mestrado é o desenvolvimento de rotas sintéticas que levem à obtenção de complexos de vanádio(II) com o ligante 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato ($N,S\text{-ox}^-$), para verificar a reatividade desses compostos em relação ao N_2 e a outros substratos insaturados. Nesse sentido, o pré-ligante $N,S\text{-ox}^-$ foi inicialmente colocado para reagir com um material de partida contendo V^{III} ; com isso se procurava avaliar a forma de coordenação do ligante ao metal nesse estado de oxidação e a estabilidade do produto formado. Outra possibilidade (a ser sondada posteriormente) neste sistema é se, por redução química ou eletroquímica do produto contendo vanádio(III), é possível a obtenção de um complexo de V^{II} com N_2 coordenado. A rota sintética empregada com o material de partida de V^{III} é resumida no **Esquema 19**.



Esquema 19: Rota empregada para a síntese do produto **D**.

Com esta reação, procurou-se também verificar se o tiofeniloxazolinato substituiria todos os cloretos presentes no material de partida, $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, levando à formação de um complexo tris-quelato mesmo quando colocado para reagir na proporção 2 $N,S\text{-ox}^-$: 1 $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, como ocorreu anteriormente nos cristais de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C},N\text{-ox})_3]$ (seção 4.1). Nesse caso, talvez fosse menos provável a incorporação de um ligante adicional (N_2 ou outro substrato) à esfera de coordenação do metal.

4.4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

O produto **D** foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro é apresentado na **Figura 34**, enquanto as atribuições das bandas de absorção mais informativas são resumidas na **Tabela 27**.

Como no caso dos produtos **A**, **B** e **C**, este complexo também apresenta bandas características da 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolina, com deslocamentos que dão suporte à interação com o metal. A banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1585 cm^{-1}), por exemplo, apresenta-se deslocada para uma região de menor número de onda em relação à mesma absorção no material de partida (1651 cm^{-1}).⁴⁸⁻⁴⁹ A mudança no perfil e o deslocamento da banda $\nu(\text{C}-\text{N})$ (1371 cm^{-1} em **D** e 1350 cm^{-1} na oxazolina de partida) também são observados. O espectro apresenta ainda as bandas correspondentes aos estiramentos característicos $\nu(\text{C}-\text{S})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ e à deformação angular $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ (738 , 1030 , 690 e 1054 cm^{-1} , respectivamente).⁴⁸ Na

região das absorções de baixa energia, possivelmente associadas às vibrações das ligações V-N, cabe ressaltar a presença das bandas em 526 e 474 cm^{-1} .

Tabela 27: Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho registradas para o produto **D**

Número de onda (cm^{-1}) / Intensidade Produto D	Atribuição tentativa
1585 / F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1371 / F	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1030 / f	$\nu(\text{C}-\text{O})$
738 / F	$\nu(\text{C}-\text{S})$
690 / m	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1054 / F	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
526, 474 / f	$\nu(\text{V}-\text{N})$

ν = estiramentos simétricos e assimétricos; δ = deformação angular simétrica e assimétrica; f = fraca; m = média; F = forte.

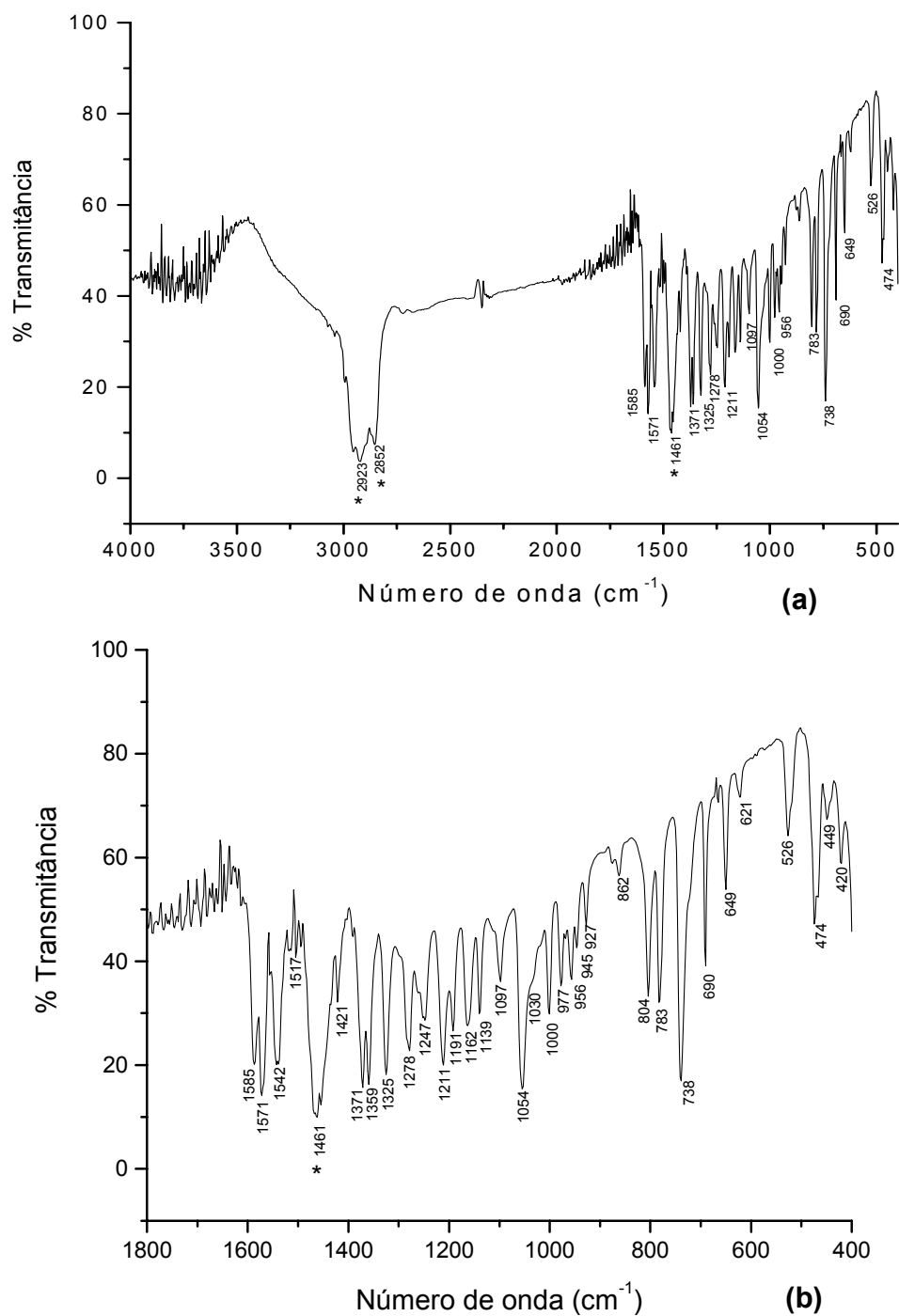


Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em Nujol) registrado para o produto **D**: **(a)** na região entre 4000 e 400 cm⁻¹ e **(b)** entre 1800 e 400 cm⁻¹.

4.4.2. Análise elementar

Os teores de C, H e N determinados experimentalmente para **D** estão muito próximos dos calculados para o complexo $[VCl(N,S-ox)_2]$ que se procurava obter nesta síntese. Esta é uma forte evidência de que não houve reações paralelas neste caso, uma vez que **D** e LiCl foram os únicos produtos isolados da mistura de reação. A **Tabela 28** resume os teores esperados e os obtidos na análise elementar.

Tabela 28: Formulação proposta para o produto **D**, com base nos resultados de análise elementar

Formulação	Teores calculados (% m/m)		Teores obtidos (% m/m)
	[VCl(N,S-ox) ₂] (Produto D)	C	55,96
H		4,85	4,89
N		5,61	5,66

4.4.3. Estudos Magnetoquímicos

As medidas magnetoquímicas para **D** à temperatura ambiente foram realizadas em solução com tolueno. O momento magnético efetivo (μ_{eff}) determinado para o composto formulado como $[VCl(N,S-ox)_2]$, tanto utilizando as constantes de Pascal quanto o valor da correção diamagnética determinada experimentalmente para o ligante, foi de aproximadamente $2,83 \beta_e$. Este valor sugere que o complexo seja mononuclear de V^{III} , ou que possua centros metálicos neste estado de oxidação em

um ambiente magneticamente diluído, pois o μ_{eff} *spin-only* para complexos de vanádio(III) é igual a $2,828 \beta_e$).

4.4.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O produto **D** mostrou-se silencioso na análise por RPE (banda X), tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K. Este resultado está de acordo com a presença de vanádio(III) no complexo. Apesar do íon metálico ser um centro paramagnético, complexos com V^{III} são silenciosos na análise por RPE, porque o momento angular orbital dos elétrons desemparelhados não é eliminado pelo campo cristalino e o estado fundamental destes complexos é desdobrado por um forte acoplamento spin-órbita. As transições envolvendo esses estados desdobrados não são observáveis por RPE.⁶¹

4.4.5. Difratomia de raios X (monocristal)

Os cristais vermelhos escuros são obtidos na forma de prismas pequenos. A determinação da estrutura por difratometria de raios-X foi realizada da mesma forma que para os produtos **A**, **B** e **C**. Um cristal de aproximadamente $0,25 \times 0,25 \times 0,20 \text{ mm}^3$ foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K e montado no difratômetro. As intensidades de difração foram medidas para θ variando de $3,63$ a $26,04^\circ$ e os parâmetros de célula unitária foram definidos a partir de todas as reflexões medidas. Durante a coleta de dados não foi observada

degradação da amostra. Os valores finais dos índices R sugerem uma resolução inequívoca da estrutura.

O cristal analisado pertence ao sistema monoclinico e ao grupo espacial Cc (nº 9), um grupo não-centrossimétrico. Considerando que o complexo **D** é quiral (grupo de ponto C_2), e que os cristais não são centrossimétricos, neste caso diferentes cristais devem conter enantiômeros diferentes do composto. É provável ainda que a amostra contenha números iguais de cristais de cada enantiômero, uma vez que a síntese foi feita a partir de reagentes opticamente inativos.

A estrutura molecular do produto **D** é apresentada na **Figura 35**. Os principais dados cristalográficos são apresentados na **Tabela 29**, enquanto os comprimentos e os ângulos de ligação encontram-se listados nas **Tabelas 30 e 31**, respectivamente.

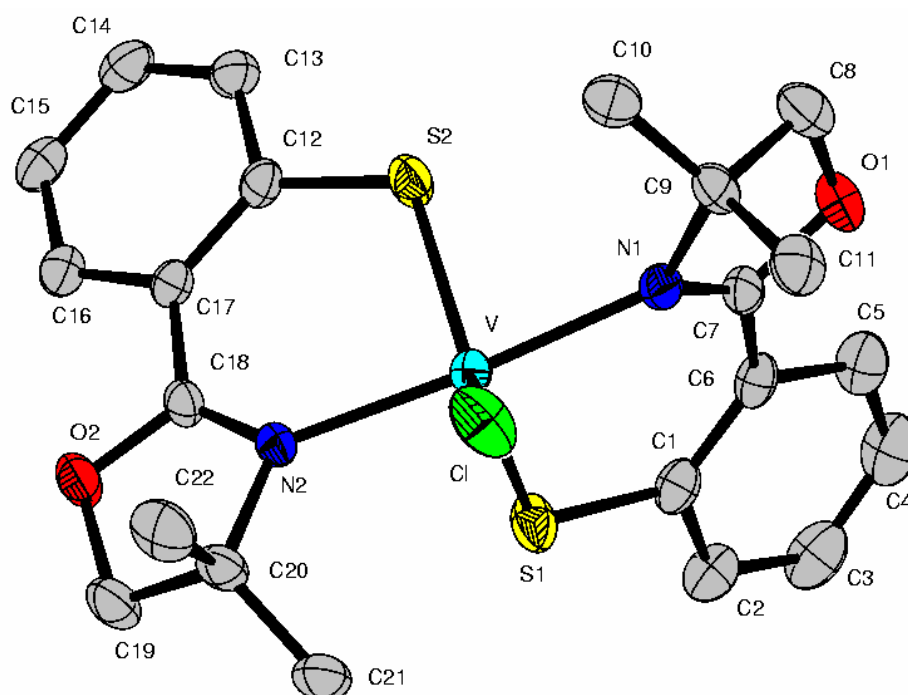


Figura 35: Representação ORTEP da estrutura molecular de **D**, [VCl(N,S-ox)₂].

Tabela 29: Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo [VCl(N,S-ox)₂] (produto **D**).

Fórmula unitária	C ₂₂ H ₂₄ ClN ₂ O ₂ S ₂ V
Massa molar (g mol ⁻¹)	498,94
Dimensões do cristal (mm)	0,25 x 0,25 x 0,20
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc (nº 9)
Parâmetros reticulares	$a = 13,8217(4) \text{ \AA}$ $b = 14,5654(3) \text{ \AA}$ $\beta = 98,339(1)^\circ$ $c = 11,3603(3) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	2262,86(10) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,47
F(000)	1,032
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,76
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo K _α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,63 a 26,04°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Número de reflexões coletadas	16.167
Número de reflexões independentes	4.331 [$R_{\text{int}} = 0,035$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	4.231
Número de parâmetros refinados em F^2	272
“Goodness-of-fit” em F^2	1,030
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,22 e -0,19 e ⁻ Å ⁻³
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,022$, $wR_2 = 0,057$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,023$, $wR_2 = 0,057$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL-97.

Diagramas: ORTEP-3 para Windows.

Tabela 30: Comprimentos de ligação selecionados para $[VCl(N,S-ox)_2]$ (D)

Tipo de ligação	Átomos envolvidos	Comprimento da ligação (Å)
V – N	V – N(1)	2,1426(16)
	V – N(2)	2,1425(16)
V – S	V – S(1)	2,2692(5)
	V – S(2)	2,2718(6)
V – Cl	V – Cl	2,2665(6)
N = C	N(1) – C(7)	1,292(3)
	N(2) – C(18)	1,297(2)
S – C	S(1) – C(1)	1,7534(19)
	S(2) – C(12)	1,7475(19)

Tabela 31: Ângulos de ligação selecionados para $[VCl(N,S-ox)_2]$ (D)

Tipo de ângulo	Átomos envolvidos	Ângulo (°)
N – V – N	N(1) – V – N(2)	174,18(6)
N – V – S	N(1) – V – S(1)	91,18(5)
	N(1) – V – S(2)	83,93(4)
	N(2) – V – S(1)	88,76(5)
	N(2) – V – S(2)	90,80(4)
S – V – S	S(1) – V – S(2)	114,42(2)
N – V – Cl	N(1) – V – Cl	92,11(5)
	N(2) – V – Cl	93,02(4)
Cl – V – S	Cl – V – S(1)	118,78(2)
	Cl – V – S(2)	126,72(3)
V – S – C	V – S(1) – C(1)	113,95(7)
	V – S(2) – C(12)	114,94(6)
V – N – C	V – N(1) – C(7)	127,33(13)
	V – N(1) – C(9)	125,77(12)
	V – N(2) – C(18)	129,23(13)
	V – N(2) – C(20)	125,00(12)

A análise por difratometria de raios X confirmou que o produto **D** é um complexo mononuclear de V^{III} pentacoordenado, com a fórmula molecular [VCl(*N,S*-ox)₂]. Este é o primeiro complexo estruturalmente caracterizado de V^{III} com o ligante *N,S*-ox⁻. A geometria em torno do centro metálico é bipiramidal de base trigonal distorcida, com os átomos de nitrogênio N(1) e N(2) dos quelantes *N,S*-ox⁻ ocupando as posições apicais. O plano equatorial contém, além do centro de V^{III}, os átomos de enxofre S(1) e S(2) do ligante *N,S*-ox⁻ e o ligante cloreto. Os ângulos entre os átomos no plano equatorial da molécula estão de acordo com o esperado para o arranjo pentacoordenado.

As distâncias V–N(1) e V–N(2) (2,1426(16) e 2,1425(16) Å, respectivamente) em **D** são muito similares entre si e podem ser comparadas às relatadas para o complexo [VCl(*N,O*-ox)₂(thf)],⁶ da Figura 3, onde H(*N,O*-ox) = 2-(2-hidroxifenil)-2-oxazolina (2,132(5) e 2,132(4) Å, respectivamente). O ângulo N(1)–V–N(2) (174,18(6)°) tem valor próximo ao determinado para o complexo [VCl(FcN)₂],³² da Figura 6, onde H(FcN) = *N,N*-dimetilaminometilferroceno (173,9(5)°). Este complexo possui a mesma geometria que o produto **D** em torno do centro metálico.

A distância de ligação V–Cl (2,2665(6) Å) é similar à dimensão correspondente em [VCl₃(thf)₃] (2,297(2) Å)⁴⁶, porém significativamente menor do que no complexo [VCl₂(tmen)₂], tmen = *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina (2,487(1)Å),⁶⁷ como esperado para um estado de oxidação mais alto. Os valores obtidos para as distâncias V–S (2,2692(5) e 2,2718(6) Å) também estão de acordo com o observado para outros complexos pentacoordenados de vanádio(III) com ligantes *S*-doadores.

Por exemplo, no caso de $[V(NS_3)(NCMe)]$,⁶⁸ onde NS_3 = tris(2-tiolatoetil)amina, o valor médio encontrado para o comprimento de ligação V–S é de 2,287 Å.

4.4.6. Espectroscopia eletrônica

O complexo **D** foi submetido a análise por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta – visível, produzindo o espectro apresentado na **Figura 36**.

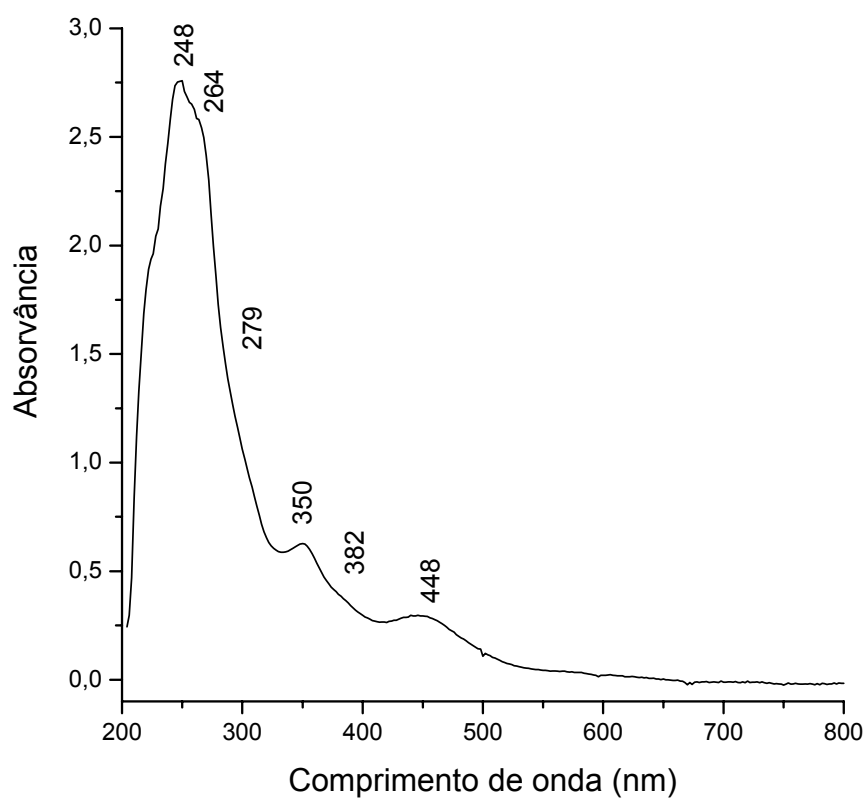


Figura 36: Espectro eletrônico obtido para **D** em solução com acetonitrila ($[D] = 1,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

No espectro obtido para o produto **D**, são observadas 3 bandas intensas de absorção nos seguintes comprimentos de onda: 448 ($\epsilon = 15.130 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 350 (31.800) e 248 nm (139.900), além dos ombros a 382, 279 e 264 nm. A atribuição deste espectro pode ser realizada por comparação com o espectro registrado para o produto **C** e com base nos cálculos mecânico-quântico realizados para **B**. As duas bandas em 248 e 350 nm e os ombros em 279 e 264 nm do espectro de **D** podem ser atribuídas a transições internas do ligante do tipo $p_{\pi} \rightarrow p_{\pi^*}$, envolvendo principalmente os orbitais provenientes dos átomos de S e de N e os orbitais π^* dos anéis benzênicos e oxazolínicos. O ombro em 382 nm e a banda em 448 nm podem ser atribuídos, devido aos altos valores de ϵ e de acordo com os cálculos teóricos para **B**, a transições de transferência de carga do ligante tiofeniloxazolinato para o metal, envolvendo os orbitais p_{π} do enxofre e orbitais d_{π} do vanádio(III). Esta atribuição tentativa poderá ser refinada a partir da realização de cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico também para **D**, umas das etapas subseqüentes deste trabalho.

4.4.7. Voltametria Cíclica

Os estudos eletroquímicos para **D** foram realizados por voltametria cíclica nas mesmas condições usadas para os produtos **B** e **C**. Um conjunto representativo de voltamogramas obtidos para o produto **D** é apresentado na **Figura 37**.

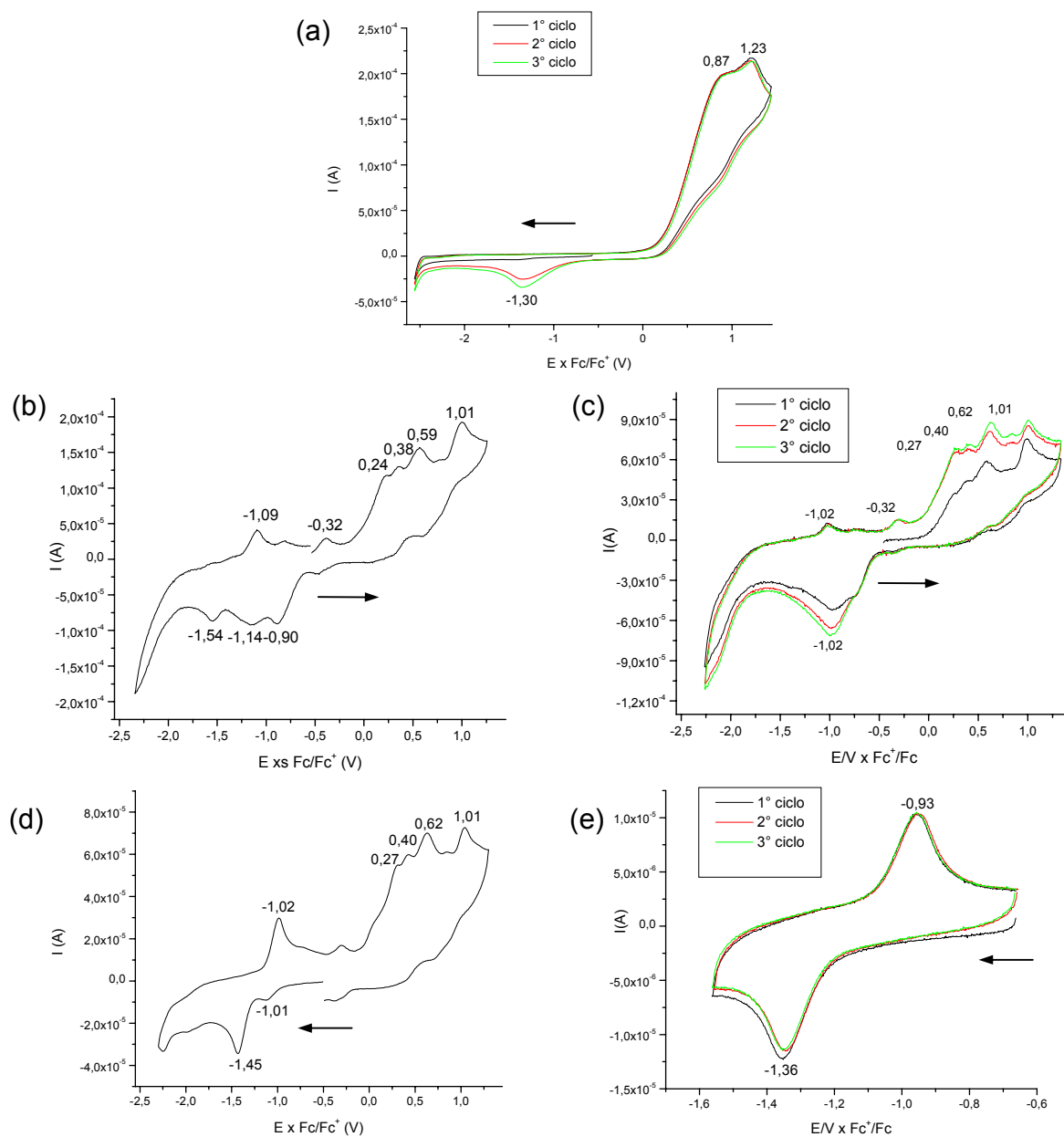


Figura 37: Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s^{-1} para $[\text{Zn}(N,S\text{-ox})_2]$, complexo **C** (a) e $[\text{VCl}(N,S\text{-ox})_2]$, complexo **D** (b): em toda a faixa de potencial, varredura anódica (1 ciclo); (c): em toda a faixa de potencial, varredura anódica (3 ciclos); (d): em toda a faixa de potencial, varredura catódica (1 ciclo) e (e): entre -1,6 e -0,7 V, varredura catódica a partir de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ em acetonitrila. Os potenciais estão referenciados pelo $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$.

Para o complexo **D** são observados 4 processos irreversíveis de oxidação (0,27; 0,40; 0,62 e 1,01 V); estes processos estão presentes tanto em varredura anódica quanto catódica. Já os processos de redução variam de acordo com o sentido da varredura e o número de ciclos, sendo observados em maior número em varredura anódica (Figura 37b) do que na catódica (Figura 37d). É interessante observar que o processo em -1,01 V em varredura catódica só é observado quando o registro do voltamograma é realizado logo após a varredura anódica; após algumas varreduras catódicas seqüenciais ele desaparece, como pode ser observado na Figura 37(e).

Comparando-se os voltamogramas apresentados nas Figura 37(b) e 37(d), pode-se observar que os perfis nas varreduras anódica e catódica são distintos, indicando que este sistema possui um comportamento bastante complexo. As ondas de redução em -1,14 e -0,90 V somente ocorrem após a primeira varredura anódica, indicando a ocorrência de modificações químicas significativas no sistema em decorrência dos processos de oxidação. Além disso, o perfil destas ondas altera-se significativamente com o aumento do número de ciclos (Figura 37c). Este comportamento evidencia a baixa estabilidade do produto **D** nas condições de análise, o que é compatível com o número de transformações possíveis para este sistema, que são comentadas a seguir.

Como observado para o complexo **B** (seção 4.3.6), a presença de enxofre como átomo doador no ligante pode levar a processos de oxidação centrados no ligante (formação de radicais RS[•]); as ondas de redução observadas somente em varredura anódica podem ser dependentes destes processos. A formação dos

radicais $RS\cdot$ pode levar a reações redox intramoleculares (onde o radical pode “transferir” elétrons para centro metálico oxidado) e à formação de pontes dissulfeto intra- e intermoleculares.^{65c} Neste complexo também são possíveis os processos de oxidação baseados no metal ($V^{III} \rightarrow V^{IV}$ e $V^{IV} \rightarrow V^V$).

O processo de redução $V^{III} \rightarrow V^{II}$ também é esperado nesse sistema, o que pode resultar inclusive na perda de cloreto, dando origem a um novo complexo. Esta modificação química pode levar ainda à coordenação da molécula de N_2 , dando origem a um complexo com dinitrogênio em ponte semelhante ao obtido por Gambarotta e colaboradores^{16a} (Figura 5). O processo apresentado no voltamograma da Figura 37(e) pode ser resultante desta transformação redox centrada no metal. Em vista desse resultado, pretendemos submeter o complexo **D** a eletrólise em potencial controlado, empregando um potencial próximo a -1,4 V (x Fc/Fc^+), visando isolar um produto de redução a ser caracterizado por diversas técnicas de análise.

5. RESUMO E CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS DIVERSOS SISTEMAS ABORDADOS NESTA DISSERTAÇÃO

5.1. Complexos de Fe^{II} e Fe^{III}

A caracterização do produto **A** revelou que a rota sintética *in situ* leva à formação de um subproduto de reação, gerado pela oxidação de ferro(II) a ferro(III). Relatos na literatura indicam que enxofre elementar e ferro(II), na presença de um ácido de Lewis, podem realizar uma reação redox levando à formação de ferro(III) e sulfeto.⁶⁰ Desta forma estaria ocorrendo, no meio reacional, a redução do enxofre residual de acordo com o proposto no Esquema 15 (seção 4.2.4). O complexo de Fe^{III} (**A**₂), obtido a partir desta reação, pode ser visto como um modelo do sítio ativo de um grande número de proteínas ferro-enxofre tais como ferredoxinas e ferroquelatase, que também possuem o agregado {Fe₂S₂}²⁺.^{58-60,62}

A reação paralela, que ocorre na presença do enxofre molecular, é evitada quando o pré-ligante Li(N,S-ox) é isolado antes de ser colocado para reagir, na proporção estequiométrica adequada, com o material de partida de ferro(II). Este resultado pode ser visto como mais uma confirmação do papel do enxofre elementar nestas reações. Esta segunda rota (estequiométrica) leva a formação somente de **B** em um bom rendimento (88,4%).

Os cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico para **B** indicaram que os orbitais de fronteira deste complexo possuem caráter do ligante e que

transições eletrônicas intraligante podem ser esperadas. Transições de transferência de carga do ligante para o metal também foram previstas pelos cálculos.

5.2. Complexos de Fe^{II} e de Zn^{II}

O comportamento do complexo de ferro(II) (**B**) na análise por espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica confirmou as previsões realizadas pelos cálculos mecânico-quânticos: foram observadas transições eletrônicas internas do ligante na região do UV-visível, bem como processos eletroquímicos para o ligante tiofeniloxazolinato. Tal comportamento foi estudado com o auxílio do complexo **C**, um análogo de **B** contendo zinco(II). Os estudos eletroquímicos também evidenciaram a possibilidade de formação de um complexo dimérico de ferro(III) a partir de **B**, resultante de um processo redox de dois elétrons centrado no metal. A formação deste dímero já havia sido relatada por Wieghardt e colaboradores^{65a} tanto em complexos com ligantes S,S-doadores como em N,S-doadores.

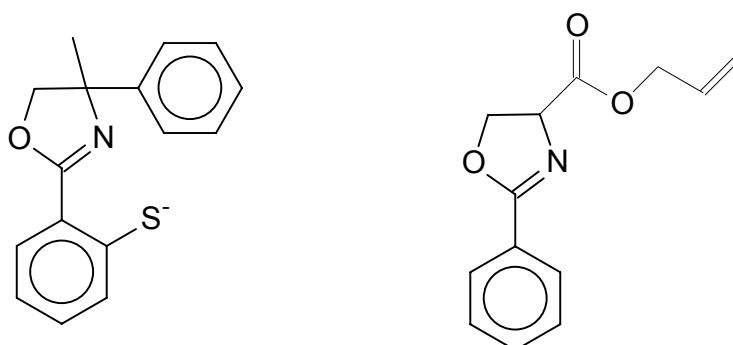
5.2. Complexo de V^{III}

Na rota sintética empregada para a obtenção do complexo de vanádio(III) utilizou-se a proporção 1V : 2 Li(N,S-ox). O complexo **D** é um análogo estrutural do composto da Figura 6 e, quando reduzido, poderá permitir a coordenação de N₂.

Também no caso de **D**, o caráter eletroativo do ligante tiofeniloxazolinato pôde ser observado por voltametria cíclica. Os voltamogramas obtidos para **D** apresentam uma maior complexidade em relação aos registrados para o complexo **B**, que pode

ser explicada pelo grande número de processos redox esperados no sistema de vanádio(III).

As condições de síntese e os resultados dos estudos de reatividade do pré-ligante 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato descritos neste trabalho já estão sendo aplicados em reações com materiais de partida contendo vanádio(II) como $[\text{VCl}_2(\text{tmen})_2]$, $\text{tmen} = N,N,N',N'$ -tetrametiletilenodiamina, e $[\text{VCl}_2(\text{py})_4]$. A dificuldade de isolamento dos produtos das sínteses já realizadas com vanádio(II) impossibilitou a descrição dos resultados na presente dissertação. A reatividade de outros pré-ligantes oxazolínicos, que são representados no **Esquema 20** e que podem possuir até três pontos de coordenação, também já está sendo testada em subprojetos paralelos a este em nosso laboratório.



Esquema 20: Ligantes oxazolínicos utilizados em subprojetos em andamento no nosso grupo de pesquisa.

6. DESDOBRAMENTOS DO TRABALHO

Os estudos exploratórios realizados nesta dissertação de mestrado deram origem a diversos subprojetos que deverão ser desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa. Dentre eles pode-se destacar:

- Otimização da síntese de complexos de vanádio(II) com o ligante tiofeniloxazolinato, trabalho este que já foi iniciado durante este projeto de mestrado;
- Redução química e eletroquímica do complexo de vanádio(III) (**D**). Experimentos preliminares de redução química deste complexo também foram realizados durante este projeto de mestrado. A redução eletroquímica deverá ser realizada através da eletrólise em potencial controlado;
- Estudos de complexação e redução de substratos insaturados (N_2 , olefinas e alquinos) em complexos de vanádio(II/III) com o ligante tiofeniloxazolinato e com novos ligantes oxazolínicos como os apresentados no Esquema 20;
- Caracterização dos processos eletroquímicos observados tanto para o sistema de ferro(II) (**B**) como para o de vanádio(III) (**D**), através de experimentos de espectroeletroquímica e coulometria.

7. REFERÊNCIAS

- 1 (a) OLIVEIRA, A. R. M.; SIMONELLI, F.; MARQUES, F. A.; CLOSOSKI, G. C.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; LENZ, C. A. Chiral 2-oxazolines: some applications as inducers of asymmetry in organic reactions. *Quim. Nova*, v. 22, p. 854-862, 1999; (b) GANT, T. G.; MEYERS, A. I. The chemistry of 2-oxazoline. *Tetrahedron*, v. 50, p. 2297-2360, 1994.
- 2 FRUMP, J. A.. Oxazolines: their preparation, reactions, and applications. *Chem. Rev.*, v. 71, p. 483-505, 1971.
- 3 GÓMEZ, M.; MULLER, G.; ROCAMORA, M. Coordination chemistry of oxazoline ligands. *Coord. Chem. Rev.*, v.193-195, p.769-835, 1999.
- 4 (a) ENG-WILMOT, D. L.; VAN DER HELM, D. Molecular and crystal structure of the linear tricatechol siderophore, agrobactin. *J. Am. Chem. Soc.*, v.102, p. 7719-7725, 1980; (b) BENITE, A. M. C.; MACHADO, S.P. Sideróforos: “uma resposta dos microorganismos”. *Quim. Nova*, v. 25, p. 1155-1164, 2002.
- 5 HU, N. X.; ASO, Y.; OTSUBO, T.; OGURA, F. Tellurium-based organic synthesis: a novel one-pot formation of 2-oxazolines from alkenes induced by amidotellurinylation. *Tetrahedron Lett.*, v. 29, p. 1049-1052, 1988.
- 6 COZZI, P.; FLORIANI, C.; CHIESI-VILLA, A.; RIZZOLI, C. Oxazoline early transition-metal complexes - functionalizable achiral titanium(IV), titanium(III), zirconium(IV), vanadium(III), and chiral zirconium(IV) bis(oxazoline) complexes. *Inorg. Chem.*, v. 34, p. 2921-2930, 1995.
- 7 SINGLETON, J. T. The uses of pincer complexes in organic synthesis. *Tetrahedron*, v. 59, p. 1837-1857, 2003.
- 8 GUILLON, H.; DANIELE, S.; HUBERT-PFAZLGRAF, L. G.; LETOFFE, J. M. Synthesis, characterisation and thermal decomposition study of cerium(IV) 2-(2-hydroxyphenyl)-2-oxazoline derivatives. *Polyhedron*, v. 23, p. 1467-1472, 2004.
- 9 GHOSH, A. K.; MATHIVANAN, P.; CAPPIELLO, J.. C-2-symmetric chiral bis(oxazoline)-metal complexes in catalytic asymmetric synthesis. *Tetrahedron: Asymmetry*, v. 9, p. 1-45, 1998.

- 10 EVANS, D. A.; MILLER, S. J.; LECTKA, T.; VON MATT, P.. Chiral bis(oxazoline)copper(II) complexes as Lewis acid catalysts for the enantioselective Diels-Alder reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 121, p. 7559-7573, 1999.
- 11 TROST, B. M.; VAN VRANKEN, D. L.. Asymmetric transition metal-catalyzed allylic alkylations. *Chem. Rev.*, v. 96, p. 395-422, 1996.
- 12 EVANS, D. A.; WOERPEL, K. A.; HINMAN, M. M.; FAUL, M. M. Bis(oxazoline)s as ligands in metal-catalyzed asymmetric reactions. Catalytic asymmetric cyclopropanation of olefins; *J. Am. Chem. Soc.*, v.113, p.726-728, 1991.
- 13 EVANS, D. A.; FAUL, M. M.; BILODEAU, M. T.; ANDERSON, B. A.; BARNES, D. M. Bis(oxazolines)-copper complexes as chiral catalysts for the enantioselective aziridination of olefins *J. Am. Chem. Soc.*, v.115, p.5328-5329, 1993.
- 14 MUGESH, G.; SINGH, B.; PATEL, R. P.; BUTCHER, R. J. Synthesis and structural characterization of monomeric selenolato complexes of zinc, cadmium and mercury. *Inorg. Chem.*, v. 37, p. 2663-2669, 1998.
- 15 SPEISER, F.; BRAUNSTEIN, P.; SAUSSINE, L. Nickel and iron complexes with oxazoline- or pyridine-phosphonite ligands; synthesis, structure and application for the catalytic oligomerization of ethylene. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p.1539-1545, 2004.
- 16 (a) EDEMA, J. J. H.; MEETSMA, A.; GAMBAROTTA, S.. Divalent vanadium and dinitrogen fixation the preparation and X-ray structure of $(\mu\text{-N}_2)[(\text{o-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{V}(\text{py})_2(\text{thf})_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 6878-6880, 1989; (b) GAMBAROTTA, S. Dinitrogen fixation and activation after 30 years - a puzzle still unsolved. *J. Organomet. Chem.*, v.500, p. 117-126, 1995.
- 17 BURGESS, B. K.; LOWE, D.J.. Mechanism of molybdenum nitrogenase. *Chem. Rev.*, v. 96, p. 2983-3011, 1996.
- 18 (a) NEWTON, W. E.. Nitrogen fixation in perspective. In: Pedrosa, F. O.; Hungria, M.; Yates, G.M.; Newton, W.E. (eds.) *Nitrogen fixation: from molecules to crop productivity*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, p. 3, 2000. (b) SMITH, B. E. Nitrogenase reveals its inner secrets. *Science*, v. 297, p. 1654-1655, 2002.

- 19 EADY, R. R.; LEIGH, G. J.. Metals in the nitrogenases. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2739-2747, 1994 (b) LEIGH, G. J.. So that's how it's done – Maybe. *Science.*, v. 301, p. 55-56, 2003.
- 20 (a) HOWARD, J. B.; REES, D. C.. Structural basis of biological nitrogen fixation. *Chem. Rev.*, v. 96, p. 2965-2982, 1996.
- 21 EIGH, G. J. Chemistry – Fixing nitrogen any which way. *Science*, v. 279, p. 506-507, 1998.
- 22 SCHINDELIN, H.; KISKER, C.; SCHLESSMAN, J. L.; HOWARD, J. B.; REES, D. C. Structure of ADP·AlF₄⁻ stabilized nitrogenase complex and its implications for signal transduction. *Nature*, v.387, p. 370-376, 1997.
- 23 FRYZUK, M. D. Activation and functionalization of molecular nitrogen by metal complexes. *Chem. Rev.*, v. 3, p. 2-11, 2003.
- 24 EADY, R. R.. Structure-function relationships of alternative nitrogenases. *Chem. Rev.*, v.96, p.3013-3030, 1996; (b) EINSLE, O.; TEZCAN, F. A.; ANDRADE, S. L. A.; SCHMID, B.; YOSHIDA, M.; HOWARD, J. B.; REES, D. C. Nitrogenase MoFe-protein at 1.16 angstrom resolution: A central ligand in the FeMo-cofactor. *Science.*, v. 297, p. 1696-1700, 2002; (c) HINNEMANN, B.; NORSKOV, J.K. Chemical activity of the nitrogenase FeMo cofactor with a central nitrogen ligand: a density functional study. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, p. 3920-3927, 2004.
- 25 (a) LOVELL, T.; LIU, T. Q.; CASE, D. A.; NOODLEMAN, L. Structural, spectroscopic, and redox consequences of central ligand in the FeMoco of nitrogenase: A density functional theoretical study. *J. Am. Chem. Soc.* v. 125, p. 8377-8383, 2003. (b) DANCE, I. The consequences of an interstitial N atom in the FeMo cofactor of nitrogenase. *Chem. Commun.*, v. 3, p. 324-325, 2003.
- 26 REHDER, D.. Vanadium nitrogenase. *J. Inorg. Biochem.*, v. 80, p. 133-136, 2000; (b) EADY, R. R.. Current status of structure function relationships of vanadium nitrogenase. *Coord. Chem. Rev.*, v. 237, p. 23-30, 2003.
- 27 HUNIAR, U.; AHLRICHS, R.; COUCOUVANIS, D.. Density functional theory calculations and exploration of a possible mechanism of N₂ reduction by nitrogenase. *J. Am. Chem. Soc.*, v.126, p.2588-2601, 2004.

- 28 REHDER, D. The coordination chemistry of vanadium as related to its biological functions. *Coord. Chem. Rev.*, v. 182, p. 297-322, 1999; (b) KOZAK, C. M.; MOUNTFORD, P. Revelations in dinitrogen activation and functionalization by metal complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 43, p. 1186-1189, 2004.
- 29 FRYZUK, M. D.; JOHNSON, S. A.. The continuing story of dinitrogen activation. *Coord. Chem. Rev.*, v. 200, p. 379-409, 2000; (b) MACKAY, B. A.; FRYZUK, M. D.. Dinitrogen coordination chemistry: on the biomimetic borderlands. *Chem. Rev.*, v.104, p. 385-401, 2004.
- 30 (a) ROBSON, R. L.; EADY, R. R.; RICHARDSON, T. H.; MILLER, R. W.; HAWKINS, M.; POSTGATE, J. R.. The alternative nitrogenase of *Azotobacter-chroococcum* is a vanadium enzyme. *Nature*, v. 322, p. 388-390, 1986; (b) ARBER, J. M.; DOBSON, B. R.; EADY, R. R.; STEVENS, P.; HASNAIN, S. S.; GARNER, C. D.; SMITH, B. E. Vanadium K-edge X-ray absorption-spectrum of the VFe protein of the vanadium nitrogenase of *Azotobacter-chroococcum*. *Nature*, v. 325, p. 372-374, 1987; (c) EADY, R. R.; ROBSON, R. L.; RICHARDSON, T. H.; MILLER, R. W.; HAWKINS, M.. The vanadium nitrogenase of *Azotobacter-chroococcum* - purification and properties of the VFe protein. *Biochem. J.*, v. 244, p. 197-207, 1987.
- 31 LEIGH, G. J.; PRIETO-ALCÓN, R.; SANDERS, J. R.. The protonation of bridging dinitrogen to yield ammonia *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 921-922, 1991.
- 32 (a) HITCHCOCK, P. B.; HUGHES, D. L.; LEIGH, G. J.; SANDERS, J. R.; SOUZA, J. S.. 1,2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl as a ligand towards titanium and vanadium. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1985-1986, 1996; (b) HITCHCOCK, P. B.; HUGHES, D. L.; LEIGH, G. J.; SANDERS, J. R.; SOUZA, J. S.. Structural studies of complexes of vanadium(III) and titanium(IV) with *N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1161-1173, 1999.
- 33 SOUZA, J. S.. Tese de Doutorado, University of Sussex, 1995.
- 34 (a) FERGUSON, R.; SOLARI, E.; FLORIANI, C.; CHIESI-VILLA, A.; RIZZOLI, C.. Fixation and reduction of dinitrogen by vanadium(II) and vanadium(III) - synthesis and structure of dinitrogenmesitylvanadium complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*

- Engl.*, v.32, p. 396-397, 1993; (b) BUIJINK, J. F.; MEETSMA, A.; TEUBEN, J. H.. Electron-deficient vanadium alkyl complexes - synthesis and molecular-structure of the vanadium(III) dinitrogen complex $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{V}]_2(\mu\text{-N}_2)$. *Organometallics*, v. 12, p. 2004-2005, 1993; (c) SONG, J.I.; BERNO, P.; GAMBAROTTA, S. Dinitrogen fixation, ligand dehydrogenation, and cyclometalation in the chemistry of vanadium(III) amides. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, p. 6927-6928, 1994; (d) BERNO, P.; HAO, S.; MINHAS, R.; GAMBAROTTA, S. Dinitrogen fixation versus metal-metal bond formation in the chemistry of vanadium(II) amidinates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, p. 7417-7418, 1994.
- 35 SACCO, A.; ARESTA, M.. Nitrogen fixation - hydrido and hydrido-nitrogen-complexes of iron. *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, v. 20, p. 1223, 1968.
- 36 HOLLAND, P. L.; SMITH, J. M.; LACHICOTTE, R.; PITTARD, K. A.; CUNDARI, T. R.; LUKAT-RODGERS, G.; RODGERS, K. R. Stepwise reduction of dinitrogen bond order by a low-coordinate iron complex. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, p. 9222-9223, 2001.
- 37 HUGHES, D. L.; LEIGH, G. J.; SANDERS, J. R.; SOARES, J. F. Mono-, di-, and tri-nuclear complexes of iron(II) with *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1981-1988, 1997.
- 38 VOGEL, A. I.. *Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis.*, New York: Longman Harlow, 4th ed., 1986.
- 39 HARRIS, D.C. *Análise química quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 6 ed, p. 278-288, 2005.
- 40 SHELDRICH, G. M. SHELXL-97 : Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 41 WOOLCOCK, J.; ZAFAR, A.. Microscale techniques for determination of magnetic susceptibility. *J. Chem. Ed.*, v. 69, p. A176-A178, 1992.
- 42 (a) SHAIN, I. Contributions of cyclic voltametry to fundamental electrochemistry. *J. Electrochem. Soc.*, v. 117, p. C119-C124, 1970. (b) GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C.; Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorg. Chem.*, v. 19, p. 2855-2857, 1980.

- 43 RIDLEY, J. Z. M.. Intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy – pyrrole and azines. *Theoretical Chem. Acta*, v. 32, n. 2, p. 111-134, 1973.
- 44 FRUMP, J. A.. Oxazolines: their preparation, reactions, and applications. *Chem. Rev.*, v. 71, p. 483-505, 1971.
- 45 REUMAN, M.; MEYERS, A. I. The synthetic utility of oxazolines in aromatic-substitution. *Tetrahedron*, v. 41, p. 837-870, 1985.
- 46 MANZER, L.E. Tetrahydrofuran complexes of selected early transition-metals. *Inorg. Synth.*, v. 21, p. 135-140, 1982.
- 47 (a) ELSCHENBROICH, Ch.; SALZER, A. *Organometallics: a concise introduction*. 2nd ed., VCH, Weinheim, 1992. p. 20-23. (b) NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 5th ed., Wiley Interscience, New York. 1997. p. 57-61.
- 48 SAHA, N. C.; BUTCHER, R. J.; CHAUDHURI, S.; SAHA, N. Synthesis and spectroscopic identification of new iron(III) complexes with 5-methyl-3-formylpyrazole-3-piperidinylthiosemicarbazone (HMP_{z3}Pi): X-ray structure of [Fe(MP_{z3}Pi)₂]ClO₄·2H₂O. *Polyhedron*, v. 22, p. 375-381, 2003.
- 49 SEGL'A, P.; JAMNICKY, M. Metal-promoted reactions of nitriles with amino-alcohols in aqueous and alcoholic solutions - nickel(II) complexes of 2-pyridinyl-2-oxazolines. *Inorg. Chim. Acta*, v. 205, p. 221-229, 1993.
- 50 (a) RAJ, D.; PURI, S. P. Mössbauer spectra of tetrahedral alkali dithioferrates(III). *J. Chem Phys.* v. 50, p. 3184-3190, 1969; (b) R. V. PARISH, "NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy". Chichester: Ellis Horwood, p. 185, 1990.
- 51 BEARDWOOD, P.; GIBSON, J. F. Iron sulfur dimers with bidentate phenolate thiolate terminal ligands. *Polyhedron*, v. 7, p. 1911-1918, 1988.
- 52 HAGEN, K. S.; HOLM, R. H.. Synthesis and stereochemistry of metal(II) thiolates of the types [M(SR)₄]²⁻, [M₂(SR)₆]²⁻, and [M₄(SR)₁₀]²⁻ (M = Fe^{II}, Co^{II}). *Inorg. Chem.*, v. 23, p. 418-427, 1984.
- 53 POHL, S.; HARMJANZ, M.; SCHNEIDER, J.; SAAK, W.; HENKEL, G. 1,3-Bis-(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propane: synthesis, characterization and bonding

- properties of the first bidentate, peralkylated guanidine ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3473-3479, 2000.
- 54 MAYERLE, J. J.; DENMARK, S. E.; DEPAMPHILIS, B. V.; IBERS, J. A.; HOLM, R. H.. Synthetic analogs of the active site of iron-sulfur proteins. XI. Synthesis and properties of complexes containing the Fe₂S₂ core and the structures of bis[*o*-xylyl- α, α' -dithiolato- μ -sulfido-ferrate(III)] and bis[*p*-tolylthiolato- μ -sulfido-ferrate(III)] dianions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, p. 1032, 1975.
- 55 ATTIA, A. S.; BHATTACHARYA, S.; PIERPONT, C. G. Potential for redox isomerism by quinone complexes of iron(III). Studies on complexes of the Fe^{III}(N-N)(DBSQ)(DBCat) series with 2,2'-bipyridine and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine coligands. *Inorg. Chem.*, v. 34, p. 4427-4433, 1995.
- 56 HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.. *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*. HarperCollins College: New York, 1993.
- 57 LILLEY, G. L.; SINN, E.; AVERILL, B. A. Synthesis, characterization, and structure of a novel hexanuclear iron-sulfur-carbonyl cluster, the [Fe₆S₆(CO)₁₂]²⁻ ion. *Inorg. Chem.*, v. 25, p. 1073-1075, 1986.
- 58 (a) BOBRIK, M. A.; HODGSON, K.O.; HOLM, R. H. Inorganic derivatives of iron-sulfide-thiolate dimers and tetramers. Structures of tetrachloro- μ -disulfido-diferrate(III) and tetrakis(chloro- μ_3 -sulfido-iron) dianions. *Inorg. Chem.*, v. 16 p. 1851-1857, 1977. (b) DEAN, S. D.; FOLTING, K.; LOBKOVSKY, E.; CHRISTOU, G. Novel V^{III} complexes with a central [V₃(μ_3 -S)-(μ -S₂)₃]⁺ or [V₂(μ -O)(μ -SPh)₂]²⁺ unit. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* v. 32, p. 594-596, 1993.
- 59 MAYERLE, J. J.; DENMARK, S. E.; DEPAMPHILIS, B. V.; IBERS, J. A.; HOLM, R. H.. Synthetic analogs of the active site of iron-sulfur proteins. XI. Synthesis and properties of complexes containing the Fe₂S₂ core and the structures of bis[*o*-xylyl- α, α' -dithiolato- μ -sulfido-ferrate(III)] and bis[*p*-tolylthiolato- μ -sulfido-ferrate(III)] dianions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, p. 1032-1045, 1975.
- 60 COCOUVANIS, D.; SALIFOGOU, A.; KANATZIDIS, M. G.; SIMOPOULOS, A.; PAPAETHYMIU, V. Dimeric complexes containing the [Fe₂S₂]²⁺ cores coordinated by non-sulfur containing terminal ligands. The crystal and molecular

- structures of the Et_4N^+ salts of the $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{O},\text{O}'\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)_2]^{2-}$ and $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_4]^{2-}$ anions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 6081-6082, 1984.
- 61 DRAGO, R. S. *Physical Methods for Chemists*. 2nd ed. Philadelphia: Saunders College, 1992. p. 579, 586-587.
- 62 LORKOVIE, I. M.; BU, X.; FORD, P. C. Synthesis and characterization of the dinuclear iron-sulfur cluster $\{\text{bis}[(1,1'\text{-dithiolatoferrrocene-}\mu\text{-sulfido-ferrate(III)})]\}^{2-}$. *Inorg. Chim. Acta*, v. 307, p. 77-80, 2000.
- 63 WILKINSON, S. G. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1987. p. 25-36.
- 64 BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical methods – fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 699-701.
- 65 (a) RAY, K.; BILL, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K. Redox-noninnocence of the S,S'-coordinated ligands in bis(benzene-1,2-dithiolato)iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, p. 5641-5654, 2005; (b) KANG, B. S.; WENG, L. H.; WU, D. X.; GUO, Z.; HUANG, L. R.; HUANG, Z. Y.; LIU, H. Q. Pentacoordinate Iron-sulfur complexes. Structure and spectroscopic and electrochemical properties of phenoxy- and thiophenoxy-bridged binuclear complexes. *Inorg. Chem.*, v. 27, p. 1128-1130, 1988. (c) GRAPPERHAUS, C. A.; POTUROVIC, S. Electrochemical investigations of the [tris(2-(diphenylphosphino)thiaphenolato)ruthenate(II)] monoanion reveal metal- and ligand-centered events: radical, reactivity, and rate. *Inorg. Chem.*, v. 43, p. 3292-3298, 2004; (d) GHOSH, P.; BEGUM, A.; BILL, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K. Molecular and electronic structures of iron(II)/(III) complexes containing N,S-coordinated, closed-shell o-aminothiophenolato(1-) and o-iminothiophenolato(2-) ligands. *Inorg. Chem. V.*, v. 42, p. 3208-3215.
- 66 ALBELA, B.; BOTHE, E.; BROSCHE, O.; MOCHIZUKI, K.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K. Redox chemistry of 9,1,4,7-tris(4-tert-butyl-2-mercaptobenzyl)0-1,4,7-triazacyclononane)ruthenium(III), $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}]$: synthesis and characterization of $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{L-L})(\text{BPh}_4)_4 \cdot 10\text{CH}_3\text{CN}]$ and $[\text{LRuRuRuL}](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.*, v. 98, p. 5131-5138, 1999.

- 67 EDEMA, J. J.; STAUTHAMER, W.; VAN BOLHUIS, F.; GAMBAROTTA, S.; SMEETS, W. J. J.; SPEK, A. L. Novel vanadium(II) amine complexes – a facile entry in the chemistry of divalent vanadium – synthesis and characterization of mononuclear L_4VCl_2 [L=amine, pyridine] – X-ray structures of trans-[(tmeda) $_2VCl_2$] [tmeda=*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine] and trans-[Mz $_2V(py)_2$] [Mz=*o*-C $_6$ H $_4$ CH $_2$ N(CH $_3$) $_2$, py=pyridine]. *Inorg. Chem.*, v. 29, p. 1302-1306, 1990.
- 68 DAVIES, S. C.; HUGHES, D. L.; JANAS, Z.; JERZYKIEWICZ, L. B.; RICHARDS, R. L.; SANDERS, J. R.; SILVERSTON, J. E.; SOBOTA, P. Vanadium complexes of the N(CH $_2$ CH $_2$ S) $_3^{3-}$ and O(CH $_2$ CH $_2$ S) $_2^{2-}$ ligands with coligands relevant to nitrogen fixation processes. *Inorg. Chem.*, v. 39, p. 3485-3498, 2000.

8. ANEXOS

8.1 ANEXO 1: Datos cristalográficos completos para o complexo [Fe(N,S-ox)₂]₂[{Fe(N,S-ox)}₂(μ-S)₂] (Producto A)

TABLE 1. Crystal data and structure refinement for [Fe(N,S-ox)₂]₂[{Fe(N,S-ox)}₂(μ-S)₂]

Identification code	jul1804	
Empirical formula	(C ₂₂ H ₂₄ Fe N ₂ O ₂ S ₂) ₂ (C ₂₂ Fe ₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₄)	
Formula weight	1525.18	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 11.0426(2) Å	α = 90°.
	b = 10.7840(2) Å	β = 94.347(1)°.
	c = 29.4789(5) Å	γ = 90°.
Volume	3500.35(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.45 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.11 mm ⁻¹	
F(000)	1580	
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.73 to 25.01°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	28641	
Independent reflections	6111 [R(int) = 0.103]	
Reflections with I > 2σ(I)	5011	
Completeness to theta = 25.01°	98.9 %	
Tmax. and Tmin.	0.943 and 0.660	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6111 / 0 / 406	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.046, wR2 = 0.116	
R indices (all data)	R1 = 0.059, wR2 = 0.125	
Largest diff. peak and hole	0.80 and -0.70 e.Å ⁻³	
Two different molecules co-crystallised .		
Data collection KappaCCD, Program package WinGX, Abs correction MULTISCAN		
Refinement using SHELXL-97, Drawing using ORTEP-3 for Windows		

TABLE 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})_2]_2[\{\text{Fe}(\text{N},\text{S-ox})\}_2(\mu\text{-S})_2]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4725(1)	5506(1)	1723(1)	32(1)
Fe(2)	9658(1)	9175(1)	299(1)	28(1)
S(1)	4116(1)	6554(1)	2338(1)	44(1)
S(2)	3546(1)	3831(1)	1519(1)	38(1)
S(3)	8331(1)	7576(1)	241(1)	39(1)
S(4)	8752(1)	10915(1)	108(1)	33(1)
O(1)	4758(2)	8947(2)	1056(1)	52(1)
O(2)	7637(2)	3032(2)	1615(1)	54(1)
O(3)	10711(2)	7678(2)	1569(1)	40(1)
N(1)	4652(2)	6990(2)	1297(1)	34(1)
N(2)	6320(2)	4519(2)	1762(1)	34(1)
N(3)	10167(2)	8843(2)	961(1)	27(1)
C(1)	4686(3)	6888(3)	788(1)	40(1)
C(2)	5058(4)	8207(3)	671(1)	56(1)
C(3)	4630(3)	8142(3)	1403(1)	36(1)
C(4)	3409(4)	6596(5)	592(1)	63(1)
C(5)	5590(4)	5936(3)	654(1)	49(1)
C(6)	4437(3)	8765(3)	1834(1)	35(1)
C(7)	4139(3)	8149(3)	2237(1)	36(1)
C(8)	3804(3)	8900(4)	2600(1)	45(1)
C(9)	3802(3)	10164(4)	2574(1)	54(1)
C(10)	4133(4)	10766(4)	2189(1)	56(1)
C(11)	4451(3)	10070(3)	1826(1)	45(1)
C(12)	7462(3)	4866(4)	2044(1)	45(1)
C(13)	8342(3)	3855(4)	1915(2)	60(1)
C(14)	6522(3)	3517(3)	1543(1)	36(1)
C(15)	7213(4)	4807(5)	2546(1)	73(1)
C(16)	7847(4)	6143(4)	1907(2)	76(1)
C(17)	5716(3)	2860(3)	1206(1)	34(1)

C(18)	4441(3)	2995(3)	1153(1)	32(1)
C(19)	3815(3)	2357(3)	796(1)	36(1)
C(20)	4403(3)	1598(3)	506(1)	43(1)
C(21)	5646(3)	1449(3)	565(1)	45(1)
C(22)	6293(3)	2083(3)	904(1)	40(1)
C(23)	10518(3)	9778(3)	1326(1)	34(1)
C(24)	10961(3)	8940(3)	1722(1)	41(1)
C(25)	10290(2)	7741(3)	1129(1)	29(1)
C(26)	11516(4)	10601(4)	1171(1)	54(1)
C(27)	9401(4)	10516(4)	1423(1)	62(1)
C(28)	10011(3)	6544(3)	910(1)	30(1)
C(29)	9160(3)	6384(3)	533(1)	32(1)
C(30)	8914(3)	5171(3)	383(1)	44(1)
C(31)	9508(4)	4164(3)	582(1)	52(1)
C(32)	10381(3)	4326(3)	938(1)	48(1)
C(33)	10619(3)	5505(3)	1102(1)	40(1)

TABLE 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [Fe(N,S-ox)₂]₂[(Fe(N,S-ox))₂(μ-S)₂].

Fe(1)-N(1)	2.031(3)
Fe(1)-N(2)	2.054(2)
Fe(1)-S(2)	2.2807(9)
Fe(1)-S(1)	2.2820(9)
Fe(2)-N(3)	2.022(2)
Fe(2)-S(4)	2.1808(8)
Fe(2)-S(4)'	2.2014(8)
Fe(2)-S(3)	2.2611(9)
S(1)-C(7)	1.746(4)
S(2)-C(18)	1.764(3)
S(3)-C(29)	1.764(3)
S(4)-Fe(2)'	2.2014(8)
O(1)-C(3)	1.358(4)
O(1)-C(2)	1.446(4)
O(2)-C(14)	1.340(4)
O(2)-C(13)	1.440(4)
O(3)-C(25)	1.346(3)
O(3)-C(24)	1.454(4)
N(1)-C(3)	1.282(4)
N(1)-C(1)	1.509(4)
N(2)-C(14)	1.288(4)
N(2)-C(12)	1.504(4)
N(3)-C(25)	1.290(4)
N(3)-C(23)	1.503(4)
C(1)-C(5)	1.506(5)
C(1)-C(4)	1.516(5)
C(1)-C(2)	1.528(5)
C(3)-C(6)	1.468(4)
C(6)-C(11)	1.407(5)
C(6)-C(7)	1.420(4)
C(7)-C(8)	1.413(4)
C(8)-C(9)	1.365(6)

C(9)-C(10)	1.381(6)
C(10)-C(11)	1.376(5)
C(12)-C(16)	1.505(6)
C(12)-C(15)	1.526(5)
C(12)-C(13)	1.527(5)
C(14)-C(17)	1.465(4)
C(17)-C(22)	1.409(5)
C(17)-C(18)	1.413(4)
C(18)-C(19)	1.396(4)
C(19)-C(20)	1.380(5)
C(20)-C(21)	1.380(5)
C(21)-C(22)	1.367(5)
C(23)-C(27)	1.512(5)
C(23)-C(26)	1.513(5)
C(23)-C(24)	1.528(4)
C(25)-C(28)	1.465(4)
C(28)-C(33)	1.403(4)
C(28)-C(29)	1.412(4)
C(29)-C(30)	1.401(5)
C(30)-C(31)	1.376(5)
C(31)-C(32)	1.380(6)
C(32)-C(33)	1.379(5)
N(1)-Fe(1)-N(2)	115.90(10)
N(1)-Fe(1)-S(2)	117.79(8)
N(2)-Fe(1)-S(2)	94.26(8)
N(1)-Fe(1)-S(1)	95.76(8)
N(2)-Fe(1)-S(1)	121.02(8)
S(2)-Fe(1)-S(1)	113.89(3)
N(3)-Fe(2)-S(4)	119.33(7)
N(3)-Fe(2)-S(4)'	110.07(7)
S(4)-Fe(2)-S(4)'	105.47(3)
N(3)-Fe(2)-S(3)	93.99(7)
S(4)-Fe(2)-S(3)	110.75(3)
S(4)'-Fe(2)-S(3)	117.68(4)

C(7)-S(1)-Fe(1)	110.04(11)
C(18)-S(2)-Fe(1)	103.34(10)
C(29)-S(3)-Fe(2)	102.07(10)
Fe(2)-S(4)-Fe(2)'	74.53(3)
C(3)-O(1)-C(2)	106.4(3)
C(14)-O(2)-C(13)	107.7(3)
C(25)-O(3)-C(24)	107.2(2)
C(3)-N(1)-C(1)	108.4(3)
C(3)-N(1)-Fe(1)	127.9(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	123.7(2)
C(14)-N(2)-C(12)	108.4(3)
C(14)-N(2)-Fe(1)	125.9(2)
C(12)-N(2)-Fe(1)	125.6(2)
C(25)-N(3)-C(23)	109.3(2)
C(25)-N(3)-Fe(2)	123.1(2)
C(23)-N(3)-Fe(2)	127.57(19)
C(5)-C(1)-N(1)	112.2(3)
C(5)-C(1)-C(4)	112.0(3)
N(1)-C(1)-C(4)	107.6(3)
C(5)-C(1)-C(2)	112.4(3)
N(1)-C(1)-C(2)	100.7(3)
C(4)-C(1)-C(2)	111.4(3)
O(1)-C(2)-C(1)	104.7(3)
N(1)-C(3)-O(1)	115.6(3)
N(1)-C(3)-C(6)	131.4(3)
O(1)-C(3)-C(6)	113.0(3)
C(11)-C(6)-C(7)	119.1(3)
C(11)-C(6)-C(3)	116.0(3)
C(7)-C(6)-C(3)	124.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	117.0(3)
C(8)-C(7)-S(1)	115.3(3)
C(6)-C(7)-S(1)	127.7(2)
C(9)-C(8)-C(7)	122.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.0(3)

C(11)-C(10)-C(9)	118.9(4)
C(10)-C(11)-C(6)	121.8(3)
N(2)-C(12)-C(16)	108.7(3)
N(2)-C(12)-C(15)	108.6(3)
C(16)-C(12)-C(15)	111.9(4)
N(2)-C(12)-C(13)	102.0(3)
C(16)-C(12)-C(13)	112.9(3)
C(15)-C(12)-C(13)	112.1(3)
O(2)-C(13)-C(12)	105.6(3)
N(2)-C(14)-O(2)	116.1(3)
N(2)-C(14)-C(17)	128.9(3)
O(2)-C(14)-C(17)	115.0(3)
C(22)-C(17)-C(18)	119.1(3)
C(22)-C(17)-C(14)	115.8(3)
C(18)-C(17)-C(14)	125.0(3)
C(19)-C(18)-C(17)	117.6(3)
C(19)-C(18)-S(2)	116.4(2)
C(17)-C(18)-S(2)	125.9(2)
C(20)-C(19)-C(18)	122.0(3)
C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)
C(22)-C(21)-C(20)	119.5(3)
C(21)-C(22)-C(17)	121.5(3)
N(3)-C(23)-C(27)	108.6(2)
N(3)-C(23)-C(26)	109.4(3)
C(27)-C(23)-C(26)	111.9(3)
N(3)-C(23)-C(24)	101.5(2)
C(27)-C(23)-C(24)	112.7(3)
C(26)-C(23)-C(24)	112.3(3)
O(3)-C(24)-C(23)	105.9(2)
N(3)-C(25)-O(3)	115.8(3)
N(3)-C(25)-C(28)	129.1(3)
O(3)-C(25)-C(28)	115.1(2)
C(33)-C(28)-C(29)	119.4(3)
C(33)-C(28)-C(25)	116.6(3)

C(29)-C(28)-C(25)	124.0(3)
C(30)-C(29)-C(28)	117.6(3)
C(30)-C(29)-S(3)	116.5(2)
C(28)-C(29)-S(3)	125.9(2)
C(31)-C(30)-C(29)	121.9(3)
C(30)-C(31)-C(32)	120.5(3)
C(33)-C(32)-C(31)	119.1(3)
C(32)-C(33)-C(28)	121.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ' -x+2,-y+2,-z

8.2. ANEXO 2: Dados cristalográficos completos para o complexo [Fe(N,S-ox)₂] (Produto B)

TABLE 1. Crystal data and structure refinement for [Fe(N,S-ox)₂].

Identification code	dec1404	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₄ Fe N ₂ O ₂ S ₂	
Formula weight	468.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 9.3542(4) Å	α = 90°.
	b = 11.2933(4) Å	β = 96.666(2)°.
	c = 21.4225(5) Å	γ = 90°.
Volume	2247.77(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.38 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.88 mm ⁻¹	
F(000)	976	
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	3.56 to 26.02°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	18125	
Independent reflections	4405 [R(int) = 0.063]	
Reflections with I > 2σ(I)	3140	
Completeness to theta = 26.02°	99.6 %	
Tmax. and Tmin.	0.815 and 0.780	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4405 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.042, wR2 = 0.079	
R indices (all data)	R1 = 0.076, wR2 = 0.091	
Largest diff. peak and hole	0.26 and -0.30 e.Å ⁻³	
Data collection KappaCCD, Program package WinGX, Abs correction MULTISCAN Refinement using SHELXL-97, Drawing using ORTEP-3 for Windows		

TABLE 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Fe}(\text{N}, \text{S-ox})_2]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe	1950(1)	3278(1)	1848(1)	28(1)
S(1)	2746(1)	4273(1)	1028(1)	45(1)
S(2)	2043(1)	4313(1)	2772(1)	38(1)
O(1)	4353(2)	364(2)	1322(1)	34(1)
O(2)	-2289(2)	2544(2)	2208(1)	32(1)
N(1)	3200(2)	1818(2)	1764(1)	25(1)
N(2)	-198(2)	2900(2)	1831(1)	25(1)
C(1)	3607(3)	3288(2)	564(1)	30(1)
C(2)	3971(3)	3758(3)	-5(1)	41(1)
C(3)	4737(4)	3142(3)	-402(1)	50(1)
C(4)	5166(4)	1991(3)	-260(1)	51(1)
C(5)	4800(3)	1490(3)	282(1)	40(1)
C(6)	4025(3)	2106(2)	706(1)	28(1)
C(7)	3796(3)	1477(2)	1283(1)	25(1)
C(8)	3893(3)	-167(2)	1883(1)	35(1)
C(9)	3453(3)	881(2)	2262(1)	27(1)
C(10)	2106(3)	634(3)	2569(1)	39(1)
C(11)	4673(3)	1298(3)	2743(1)	42(1)
C(12)	970(3)	3446(2)	3219(1)	30(1)
C(13)	1400(3)	3376(3)	3868(1)	43(1)
C(14)	640(4)	2734(3)	4263(1)	51(1)
C(15)	-595(4)	2129(3)	4027(1)	48(1)
C(16)	-1063(3)	2188(3)	3398(1)	36(1)
C(17)	-303(3)	2832(2)	2983(1)	26(1)
C(18)	-870(3)	2784(2)	2316(1)	25(1)
C(19)	-2630(3)	2412(3)	1537(1)	38(1)
C(20)	-1231(3)	2691(2)	1253(1)	30(1)
C(21)	-1368(3)	3794(3)	842(1)	42(1)
C(22)	-702(3)	1642(3)	901(1)	46(1)

TABLE 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [Fe(N,S-ox)₂].

Fe-N(1)	2.042(2)
Fe-N(2)	2.050(2)
Fe-S(1)	2.2820(8)
Fe-S(2)	2.2902(8)
S(1)-C(1)	1.749(3)
S(2)-C(12)	1.763(3)
O(1)-C(7)	1.359(3)
O(1)-C(8)	1.453(3)
O(2)-C(18)	1.348(3)
O(2)-C(19)	1.442(3)
N(1)-C(7)	1.286(3)
N(1)-C(9)	1.502(3)
N(2)-C(18)	1.283(3)
N(2)-C(20)	1.499(3)
C(1)-C(2)	1.408(4)
C(1)-C(6)	1.414(4)
C(2)-C(3)	1.363(4)
C(3)-C(4)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.370(4)
C(5)-C(6)	1.410(4)
C(6)-C(7)	1.463(4)
C(8)-C(9)	1.518(4)
C(9)-C(10)	1.513(3)
C(9)-C(11)	1.522(4)
C(12)-C(13)	1.403(4)
C(12)-C(17)	1.419(4)
C(13)-C(14)	1.374(4)
C(14)-C(15)	1.386(4)
C(15)-C(16)	1.370(4)
C(16)-C(17)	1.403(4)
C(17)-C(18)	1.467(3)
C(19)-C(20)	1.538(4)

C(20)-C(22)	1.518(4)
C(20)-C(21)	1.522(4)
N(1)-Fe-N(2)	113.59(8)
N(1)-Fe-S(1)	95.05(6)
N(2)-Fe-S(1)	119.70(6)
N(1)-Fe-S(2)	121.57(6)
N(2)-Fe-S(2)	93.50(6)
S(1)-Fe-S(2)	115.52(3)
C(1)-S(1)-Fe	109.71(9)
C(12)-S(2)-Fe	102.68(9)
C(7)-O(1)-C(8)	106.53(19)
C(18)-O(2)-C(19)	106.98(19)
C(7)-N(1)-C(9)	108.1(2)
C(7)-N(1)-Fe	128.23(17)
C(9)-N(1)-Fe	123.43(15)
C(18)-N(2)-C(20)	108.9(2)
C(18)-N(2)-Fe	125.32(17)
C(20)-N(2)-Fe	125.78(16)
C(2)-C(1)-C(6)	116.9(3)
C(2)-C(1)-S(1)	115.2(2)
C(6)-C(1)-S(1)	127.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	123.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.6(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	116.2(2)
C(1)-C(6)-C(7)	125.1(2)
N(1)-C(7)-O(1)	115.3(2)
N(1)-C(7)-C(6)	130.6(2)
O(1)-C(7)-C(6)	114.1(2)
O(1)-C(8)-C(9)	104.2(2)
N(1)-C(9)-C(10)	111.6(2)
N(1)-C(9)-C(8)	101.5(2)

C(10)-C(9)-C(8)	112.3(2)
N(1)-C(9)-C(11)	107.9(2)
C(10)-C(9)-C(11)	111.1(2)
C(8)-C(9)-C(11)	112.0(2)
C(13)-C(12)-C(17)	117.2(3)
C(13)-C(12)-S(2)	117.0(2)
C(17)-C(12)-S(2)	125.8(2)
C(14)-C(13)-C(12)	122.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.5(3)
C(15)-C(16)-C(17)	121.3(3)
C(16)-C(17)-C(12)	119.6(2)
C(16)-C(17)-C(18)	116.4(2)
C(12)-C(17)-C(18)	124.0(2)
N(2)-C(18)-O(2)	116.5(2)
N(2)-C(18)-C(17)	129.1(2)
O(2)-C(18)-C(17)	114.4(2)
O(2)-C(19)-C(20)	105.9(2)
N(2)-C(20)-C(22)	108.5(2)
N(2)-C(20)-C(21)	110.6(2)
C(22)-C(20)-C(21)	111.2(2)
N(2)-C(20)-C(19)	101.6(2)
C(22)-C(20)-C(19)	112.2(2)
C(21)-C(20)-C(19)	112.3(2)

**8.3. ANEXO 3: Dados cristalográficos completos para o complexo [Zn(N,S-ox)₂]
(Produto C)**

Table 1. Crystal data and structure refinement for [Zn(N,S-ox)₂].

Identification code	jul2405	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂ Zn	
Formula weight	477.92	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca (No.61)	
Unit cell dimensions	a = 9.4229(2) Å	α = 90°.
	b = 20.0946(4) Å	β = 90°.
	c = 23.0755(3) Å	γ = 90°.
Volume	4369.33(14) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.45 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.34 mm ⁻¹	
F(000)	1984	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.45 to 26.01°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	55764	
Independent reflections	4298 [R(int) = 0.058]	
Reflections with I > 2σ(I)	3387	
Completeness to theta = 26.01°	99.7 %	
Tmax. and Tmin.	0.761 and 0.708	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4298 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F ²	0.690	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.031, wR2 = 0.089	
R indices (all data)	R1 = 0.048, wR2 = 0.107	
Largest diff. peak and hole	0.32 and -0.42 e.Å ⁻³	

Data collection KappaCCD, Program package WinGX, Abs correction MULTISCAN
Refinement using SHELXL-97, Drawing using ORTEP-3 for Windows

TABLE 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Zn}(\text{N},\text{S-ox})_2]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn	122(1)	1640(1)	6185(1)	27(1)
S(1)	-1517(1)	825(1)	6297(1)	37(1)
S(2)	-368(1)	2684(1)	6504(1)	40(1)
O(1)	3111(2)	409(1)	6998(1)	45(1)
O(2)	1323(2)	2466(1)	4595(1)	38(1)
N(1)	1760(2)	1200(1)	6599(1)	29(1)
N(2)	690(2)	1866(1)	5364(1)	24(1)
C(1)	-665(3)	134(1)	6598(1)	30(1)
C(2)	-1568(4)	-418(1)	6686(1)	39(1)
C(3)	-1098(4)	-1009(1)	6920(1)	47(1)
C(4)	318(4)	-1084(2)	7069(1)	50(1)
C(5)	1227(4)	-562(1)	6992(1)	42(1)
C(6)	773(3)	59(1)	6768(1)	32(1)
C(7)	1849(3)	587(1)	6766(1)	30(1)
C(8)	4057(4)	970(2)	6935(2)	50(1)
C(9)	3090(3)	1551(1)	6786(1)	38(1)
C(10)	3679(4)	1992(2)	6304(1)	53(1)
C(11)	2738(4)	1963(2)	7322(1)	53(1)
C(12)	263(3)	3244(1)	5985(1)	29(1)
C(13)	234(3)	3916(2)	6164(1)	37(1)
C(14)	565(3)	4431(1)	5795(2)	45(1)
C(15)	952(3)	4302(1)	5230(2)	43(1)
C(16)	1039(3)	3653(1)	5044(1)	34(1)
C(17)	711(3)	3114(1)	5411(1)	27(1)
C(18)	881(3)	2449(1)	5153(1)	25(1)
C(19)	1658(4)	1789(2)	4437(1)	45(1)
C(20)	915(3)	1365(1)	4889(1)	27(1)
C(21)	-531(3)	1133(2)	4678(1)	41(1)
C(22)	1808(4)	782(2)	5089(1)	47(1)

TABLE 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [Zn(N,S-ox)₂].

Zn-N(2)	2.020(2)
Zn-N(1)	2.020(2)
Zn-S(1)	2.2662(8)
Zn-S(2)	2.2711(8)
S(1)-C(1)	1.749(3)
S(2)-C(12)	1.748(3)
O(1)-C(7)	1.353(3)
O(1)-C(8)	1.444(4)
O(2)-C(18)	1.353(3)
O(2)-C(19)	1.444(4)
N(1)-C(7)	1.293(3)
N(1)-C(9)	1.502(3)
N(2)-C(18)	1.281(3)
N(2)-C(20)	1.504(3)
C(1)-C(2)	1.413(4)
C(1)-C(6)	1.418(4)
C(2)-C(3)	1.377(4)
C(3)-C(4)	1.386(5)
C(4)-C(5)	1.366(4)
C(5)-C(6)	1.417(4)
C(6)-C(7)	1.467(4)
C(8)-C(9)	1.520(4)
C(9)-C(11)	1.523(4)
C(9)-C(10)	1.526(4)
C(12)-C(13)	1.413(4)
C(12)-C(17)	1.414(4)
C(13)-C(14)	1.377(4)
C(14)-C(15)	1.379(5)
C(15)-C(16)	1.374(4)
C(16)-C(17)	1.409(4)
C(17)-C(18)	1.472(4)
C(19)-C(20)	1.517(4)
C(20)-C(22)	1.515(4)
C(20)-C(21)	1.520(4)

N(2)-Zn-N(1)	109.89(9)
N(2)-Zn-S(1)	116.74(6)
N(1)-Zn-S(1)	98.62(6)
N(2)-Zn-S(2)	98.70(6)
N(1)-Zn-S(2)	113.96(6)
S(1)-Zn-S(2)	119.45(3)
C(1)-S(1)-Zn	107.85(10)
C(12)-S(2)-Zn	107.56(10)
C(7)-O(1)-C(8)	107.2(2)
C(18)-O(2)-C(19)	106.5(2)
C(7)-N(1)-C(9)	108.0(2)
C(7)-N(1)-Zn	127.41(19)
C(9)-N(1)-Zn	124.59(17)
C(18)-N(2)-C(20)	108.4(2)
C(18)-N(2)-Zn	126.79(17)
C(20)-N(2)-Zn	124.77(16)
C(2)-C(1)-C(6)	116.9(3)
C(2)-C(1)-S(1)	113.9(2)
C(6)-C(1)-S(1)	129.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.3(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)	115.4(3)
C(1)-C(6)-C(7)	125.6(2)
N(1)-C(7)-O(1)	115.3(2)
N(1)-C(7)-C(6)	130.2(3)
O(1)-C(7)-C(6)	114.5(2)
O(1)-C(8)-C(9)	104.7(2)
N(1)-C(9)-C(8)	101.7(2)
N(1)-C(9)-C(11)	107.9(3)
C(8)-C(9)-C(11)	111.4(3)
N(1)-C(9)-C(10)	111.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	113.1(3)

C(11)-C(9)-C(10)	110.8(3)
C(13)-C(12)-C(17)	117.2(2)
C(13)-C(12)-S(2)	114.0(2)
C(17)-C(12)-S(2)	128.7(2)
C(14)-C(13)-C(12)	122.2(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)	122.0(3)
C(16)-C(17)-C(12)	119.1(2)
C(16)-C(17)-C(18)	115.5(2)
C(12)-C(17)-C(18)	125.4(2)
N(2)-C(18)-O(2)	115.3(2)
N(2)-C(18)-C(17)	131.4(2)
O(2)-C(18)-C(17)	113.3(2)
O(2)-C(19)-C(20)	104.8(2)
N(2)-C(20)-C(22)	112.0(2)
N(2)-C(20)-C(19)	100.9(2)
C(22)-C(20)-C(19)	112.8(3)
N(2)-C(20)-C(21)	108.2(2)
C(22)-C(20)-C(21)	111.0(3)
C(19)-C(20)-C(21)	111.5(2)

**8.4. ANEXO 4: Dados cristalográficos completos para o complexo [VCl(N,S-ox)₂]
(Produto D)**

TABLE 1. Crystal data and structure refinement for [VCl(N,S-ox)₂].

Identification code	dec1204	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₄ Cl N ₂ O ₂ S ₂ V	
Formula weight	498.94	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc (No.9)	
Unit cell dimensions	a = 13.8217(4) Å	α = 90°.
	b = 14.5654(3) Å	β = 98.339(1)°.
	c = 11.3603(3) Å	γ = 90°.
Volume	2262.86(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.47 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.76 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.63 to 26.04°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	16167	
Independent reflections	4331 [R(int) = 0.035]	
Reflections with I > 2σ(I)	4231	
Completeness to theta = 26.04°	99.2 %	
Tmax. and Tmin.	0.862 and 0.770	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4331 / 2 / 272	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.022, wR2 = 0.057	
R indices (all data)	R1 = 0.023, wR2 = 0.057	
Absolute structure parameter	0.138(14)	
Largest diff. peak and hole	0.22 and -0.19 e.Å ⁻³	

Data collection KappaCCD, Program package WinGX, Abs correction MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97, Drawing using ORTEP-3 for Windows

TABLE 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{VCl}(\text{N}, \text{S-ox})_2]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
V	3751(1)	2992(1)	3129(1)	21(1)
Cl	2334(1)	3793(1)	3017(1)	43(1)
S(1)	5173(1)	3776(1)	3133(1)	35(1)
S(2)	3916(1)	1442(1)	3143(1)	32(1)
O(1)	4030(1)	2460(1)	-530(1)	35(1)
O(2)	4606(1)	2675(1)	6931(1)	35(1)
N(1)	3590(1)	2832(1)	1236(2)	24(1)
N(2)	3993(1)	3024(1)	5035(1)	21(1)
C(1)	5674(1)	3675(1)	1808(2)	28(1)
C(2)	6577(1)	4119(1)	1826(2)	35(1)
C(3)	7084(2)	4077(2)	866(2)	44(1)
C(4)	6710(2)	3565(2)	-131(2)	45(1)
C(5)	5820(2)	3133(2)	-174(2)	37(1)
C(6)	5274(1)	3192(1)	781(2)	27(1)
C(7)	4276(1)	2820(1)	576(2)	26(1)
C(8)	3089(2)	2035(2)	-537(2)	38(1)
C(9)	2651(1)	2545(1)	430(2)	29(1)
C(10)	1981(2)	1933(2)	1029(2)	36(1)
C(11)	2128(1)	3415(1)	-78(2)	34(1)
C(12)	4414(1)	973(1)	4514(2)	24(1)
C(13)	4649(1)	34(1)	4480(2)	31(1)
C(14)	5104(2)	-419(1)	5474(2)	34(1)
C(15)	5332(1)	45(1)	6538(2)	33(1)
C(16)	5086(1)	963(1)	6599(2)	28(1)
C(17)	4632(1)	1443(1)	5599(2)	24(1)
C(18)	4392(1)	2410(1)	5779(2)	23(1)
C(19)	4494(2)	3662(1)	6932(2)	35(1)
C(20)	3781(1)	3847(1)	5797(2)	28(1)
C(21)	3998(2)	4759(1)	5257(2)	35(1)
C(22)	2735(2)	3776(2)	6053(2)	41(1)

TABLE 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [VCl(N,S-ox)₂].

V-N(2)	2.1425(16)
V-N(1)	2.1426(17)
V-Cl	2.2665(6)
V-S(2)	2.2692(5)
V-S(1)	2.2718(6)
S(1)-C(1)	1.7534(19)
S(2)-C(12)	1.7475(19)
O(1)-C(7)	1.359(2)
O(1)-C(8)	1.439(3)
O(2)-C(18)	1.356(2)
O(2)-C(19)	1.445(2)
N(1)-C(7)	1.292(3)
N(1)-C(9)	1.534(2)
N(2)-C(18)	1.297(2)
N(2)-C(20)	1.531(2)
C(1)-C(2)	1.403(3)
C(1)-C(6)	1.405(3)
C(2)-C(3)	1.381(3)
C(3)-C(4)	1.392(4)
C(4)-C(5)	1.376(3)
C(5)-C(6)	1.411(3)
C(6)-C(7)	1.469(3)
C(8)-C(9)	1.522(3)
C(9)-C(10)	1.516(3)
C(9)-C(11)	1.530(3)
C(12)-C(17)	1.405(3)
C(12)-C(13)	1.407(2)
C(13)-C(14)	1.379(3)
C(14)-C(15)	1.381(3)
C(15)-C(16)	1.383(3)
C(16)-C(17)	1.402(3)
C(17)-C(18)	1.467(2)
C(19)-C(20)	1.529(3)
C(20)-C(21)	1.512(3)

C(20)-C(22)	1.520(3)
N(2)-V-N(1)	174.18(6)
N(2)-V-Cl	93.02(4)
N(1)-V-Cl	92.11(5)
N(2)-V-S(2)	90.80(4)
N(1)-V-S(2)	83.93(4)
Cl-V-S(2)	126.72(3)
N(2)-V-S(1)	88.76(5)
N(1)-V-S(1)	91.18(5)
Cl-V-S(1)	118.78(2)
S(2)-V-S(1)	114.42(2)
C(1)-S(1)-V	113.95(7)
C(12)-S(2)-V	114.94(6)
C(7)-O(1)-C(8)	105.99(14)
C(18)-O(2)-C(19)	106.02(14)
C(7)-N(1)-C(9)	106.18(16)
C(7)-N(1)-V	127.33(13)
C(9)-N(1)-V	125.77(12)
C(18)-N(2)-C(20)	105.64(15)
C(18)-N(2)-V	129.23(13)
C(20)-N(2)-V	125.00(12)
C(2)-C(1)-C(6)	119.07(18)
C(2)-C(1)-S(1)	114.21(16)
C(6)-C(1)-S(1)	126.71(14)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.71(19)
C(5)-C(4)-C(3)	119.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.4(2)
C(1)-C(6)-C(5)	118.57(18)
C(1)-C(6)-C(7)	124.36(16)
C(5)-C(6)-C(7)	116.75(18)
N(1)-C(7)-O(1)	115.84(16)
N(1)-C(7)-C(6)	130.88(17)
O(1)-C(7)-C(6)	113.13(15)
O(1)-C(8)-C(9)	103.90(15)

C(10)-C(9)-C(8)	111.70(17)
C(10)-C(9)-C(11)	111.68(16)
C(8)-C(9)-C(11)	110.36(17)
C(10)-C(9)-N(1)	114.30(15)
C(8)-C(9)-N(1)	99.97(15)
C(11)-C(9)-N(1)	108.21(15)
C(17)-C(12)-C(13)	118.51(17)
C(17)-C(12)-S(2)	126.71(13)
C(13)-C(12)-S(2)	114.72(15)
C(14)-C(13)-C(12)	121.49(18)
C(13)-C(14)-C(15)	120.09(18)
C(14)-C(15)-C(16)	119.39(18)
C(15)-C(16)-C(17)	121.72(18)
C(16)-C(17)-C(12)	118.77(16)
C(16)-C(17)-C(18)	116.72(16)
C(12)-C(17)-C(18)	124.49(16)
N(2)-C(18)-O(2)	116.41(15)
N(2)-C(18)-C(17)	130.87(17)
O(2)-C(18)-C(17)	112.69(15)
O(2)-C(19)-C(20)	103.32(15)
C(21)-C(20)-C(22)	112.76(17)
C(21)-C(20)-C(19)	110.84(17)
C(22)-C(20)-C(19)	109.94(17)
C(21)-C(20)-N(2)	113.16(15)
C(22)-C(20)-N(2)	108.73(15)
C(19)-C(20)-N(2)	100.74(14)
