

GIOVANA GIOPPO NUNES

**ALCOXOMETALATOS CONTENDO
TITÂNIO, FERRO E VANÁDIO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-
Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^ª Dr.^ª Jaísa Fernandes Soares

Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2000

TERMO DE APROVAÇÃO

**" Alcoxometalatos contendo titânio, ferro e
vanádio: Síntese, caracterização e
aplicações"**

por

GIOVANA GIOPPO NUNES

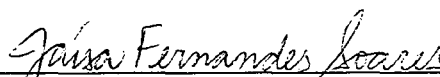
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

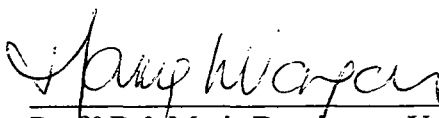
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

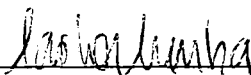
Orientador:



Prof.^a Dr.^a Jaísa Fernandes Soares
Dept.^o de Química – UFPR



Prof.^a Dr.^a Maria Domingues Vargas
IQ-UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha
Dept.^o de Química - UFPR

Curitiba, 29 de junho de 2000.

***Ao meu esposo Eduardo e à minha
filha Cecília, com amor.***

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares pela sua orientação, dedicação, paciência, e principalmente amizade e carinho.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, pela sua co-orientação, pelas contribuições no decorrer deste trabalho e pela amizade.

À Dayane Mey Reis, pelo inestimável auxílio na elaboração deste trabalho, minha inesgotável gratidão.

Aos amigos do Grupo de Fixação de Nitrogênio: Juciane, Luciana, Miriam, Angela, Andressa, Júlio, Antônio e José Luis, por sua amizade.

Ao Professor G. Jeffery Leigh (University of Sussex, UK), pela colaboração fundamental na execução deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Eduardo Lemos de Sá e Joaquim Delphino da Motta Neto (DQUI), pelo auxílio nos cálculos mecânico-quânticos.

Ao Dr. Peter B. Hitchcock (University of Sussex, UK), pelas análises por Difractometria de raios-X.

Ao Dr. David L. Hughes (Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, UK), pela contribuição na transformação das coordenadas das estruturas de raios-X.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner (Laboratório de Cristalografia de Raios-X, UFSM), pela ajuda na elucidação de uma das estruturas de raios-X apresentadas na nesta tese.

Ao Prof. Dr. Antonio S. Mangrich (Laboratório de RPE, DQUI), pelas análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Ao Prof. Dr. Robson Mendes Matos (UFMG), pelas análises de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN.

A Sr^a Janet Elaine Barclay (Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK), pelas análises de Mössbauer e de ^1H -RMN com temperatura variável.

A Prof^ª Dr^ª Elisabeth de Oliveira (USP), pelas análises de Espectrometria de Emissão Atômica.

Ao LAC-TEC, em especial ao Sr. Osnilo Kossel, pelas análises por Espectrometria de Absorção Atômica.

Ao Sr. Ângelo Roberto de Oliveira (Laboratório de Espectroscopia, DQUI), pelas análises de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN e pelas discussões.

A Prof^ª Dr^ª Maria Domingues Vargas e ao Prof. Carlos Jorge da Cunha pelas sugestões e correções durante a minha defesa de mestrado.

Aos Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha e Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, pelas sugestões e correções durante o meu exame de qualificação.

Às Prof^{as} Sueli Maria Drechsel e Stela Maris de Moraes Romanowski pelas correções e sugestões realizadas durante a pré-banca.

Ao Sr. César Augusto Tisher (Laboratório de RMN, DBQUI) pelas análises de ^1H -RMN e Espectrometria de Massa por "Electrospray".

Aos técnicos das oficinas de vidraria (Juliano) e mecânica (Douglas), pelo suporte técnico.

Às funcionárias da biblioteca pelo suporte técnico, incentivo e carinho.

Às Prof^{as} Sueli Maria Drechsel, Stela Maris de Moraes Romanowski Stela e Shirley Nakagaki pelo empréstimo de material e pelas sugestões.

Aos alunos do Laboratório de Química Bio-inorgânica: Renata, Maurício, Flávio, Angelita, André, Rodrigo, Éricson, Clóvis, Luciana e Matilde, pelo coleguismo.

Aos companheiros da Pós-graduação da UFPR, em especial à Adelir, à Jeane, à Rúbia, à Lenise e ao Geraldo pelas sugestões, convívio e amizade.

Ao pessoal dos laboratórios de Humosfértil (Prof. Mangrich), Biopolímeros (Prof^ª Maria Rita) , Química de Estado Sólido (Prof. Patrício) e Síntese Orgânica e Ecologia Química, pelos empréstimos de material.

À Prof^ª Dr^a Emika Sakasaki Teramoto, por ter me guiado nos primeiros passos de minha carreira científica.

Ao Prof. Dr. Francisco de Assis Marques, por ter me dado a oportunidade de amadurecer ao realizar meu trabalho de iniciação científica.

A todos os professores do Departamento de Química, em especial aos da Pós-graduação, pela contribuição para minha formação.

Aos meus pais pelo amor, incentivo, pelo suporte familiar e por zelar por Cecília com tanto amor.

À Dona Joana, pelo carinho, apoio e por cuidar da Cecília.

À Tia Marilza, à Maria Feliciano e à Maria Beatriz, por sempre terem me apoiado nos estudos e na vida profissional.

Às amigas Jocelí, Liliam, Cristiane e Luiza pela grande amizade e paciência.

A todos os meus irmãos, em especial à Tia Mari, à Tia Roge, à Tia Bizi e ao Tio Bico, por cuidarem com tanto carinho da Cecília nos momentos em que precisei, dando-me assim tranquilidade para realizar este trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao PRONEX pelo financiamento e por acreditar no potencial do Grupo de Fixação de Nitrogênio da UFPR.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) por ter sido a minha casa durante este período. À FUNPAR pelo financiamento.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho, o meu muito obrigado.

RESUMO

A presença de ferro e vanádio no provável sítio ativo da V-nitrogenase sugere que complexos que contenham esses metais possam reagir com N_2 . Com o objetivo de estudar modelos químicos funcionais da nitrogenase, temos interesse na preparação de agregados trinucleares do tipo $[M'Ti_2(OR)_9]$ onde $M' = Na^+, K^+$; $R = OPr^i$. Esses agregados trinucleares, quando em reação com cloretos de ferro e vanádio ($M''Cl_n$, $n = 2$ ou 3) podem formar espécies mais complexas do tipo $[M''Cl_{n-1}\{Ti_2(OR)_9\}]$. Neste trabalho, todas as operações foram realizadas sob atmosfera de N_2 (pureza 99,999%), através do uso de técnicas de Schlenk. Os materiais de partida $NaOPr^i$, $KOPr^i$ e $[Ti(OPr^i)_4]$ foram preparados por alcoólise dos hidretos de sódio e de potássio e do tetracloreto de titânio, respectivamente. A reação de $[Ti(OPr^i)_4]$ com $KOPr^i$ (2:1), seguida da adição de 1 equivalente de $FeCl_2$ produziu, após purificação, cristais marrons claros (**produto I**). Os resultados de microanálise e de Difractometria de Raios-X (monocristal) confirmam a formação do complexo trinuclear $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$. Os resultados das análises por RPE e dos cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico (parametrização INDO/S) indicam a presença de um centro de Fe^{II} (spin alto) e dois de Ti^{IV} em I. A reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$ e $NaOPr^i$ (2:1) seguida da adição de VCl_3 (1 equivalente) produziu cristais incolores (**produto IV**) e cristais verdes (**Produto V**). Os resultados da análise elementar (teores de C, H, Ti e V) indicaram que os metais foram incorporados em produtos diferentes (titânio e vanádio nos **produtos IV** e **V**, respectivamente). A análise por Difractometria de Raios-X do **produto IV** revelou que a estrutura molecular consiste de um dímero de Ti^{IV} de fórmula molecular $\{[TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)]_2(\mu-OPr^i)_2\}$. O produto mostrou-se silencioso na análise por RPE, o que é concordante com a presença de Ti^{IV} . Os dados estruturais obtidos por Difractometria de Raios-X e a presença de uma banda alargada para o estiramento O-H em 3200 cm^{-1} no espectro de absorção no infravermelho sugerem fortemente a presença de ligação de hidrogênio intramolecular em **IV**. Esta conclusão encontra suporte também nos resultados dos cálculos semi-empíricos da geometria do complexo (parametrização INDO/S). O espectro de 1H -RMN ($-40^\circ C$, CD_2Cl_2) do **produto IV** indica a presença de 3 ambientes diferentes de grupos isopropóxidos, o que é coerente com o esperado, considerando os dados estruturais disponíveis. Esses resultados indicam que a estrutura binuclear apresentada pelo **produto IV** no estado sólido provavelmente se mantém em solução. O êxito na preparação de $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$ confirma que a estratégia de síntese utilizada neste trabalho é eficiente para a incorporação de um heterometal à unidade $\{Ti_2(OPr^i)_9\}^-$. Esse resultado sugere que a rota possa ser utilizada na preparação de alcóxidos heterobimetálicos de titânio com outros metais, bem como na síntese de complexos do tipo $[FeCl_{n-1}\{V_2(OR)_9\}]$ com vanádio(IV) ao invés de titânio(IV).

Palavras-chave: 1) fixação de nitrogênio; 2) alcóxidos heterometálicos; 3) titânio

ABSTRACT

The demonstration that iron and vanadium are present in the putative active site of the V-nitrogenase suggested that Fe/V-mixed-metal complexes might react with dinitrogen. This work aimed at the preparation of functional models for the alternative V-nitrogenase, synthesised from $[M'\{Ti_2(OR)_9\}]$ ($M' = Na^+, K^+$; $R = OPr^i$) and $M''Cl_n$ ($M'' = Fe, V$; $n = 2-3$). Expected products were formulated as $[M''Cl_{(n-1)}\{Ti_2(OR)_9\}]$. All operations were carried out under N_2 with the use of standard Schlenk techniques. The starting materials $NaOPr^i$, $KOPr^i$ and $[Ti(OPr^i)_4]$ were prepared by alcoholysis of NaH , KH and $TiCl_4$, respectively. The reaction of $[Ti(OPr^i)_4]$ with two molar equivalents of $KOPr^i$ in toluene, followed by addition of one equivalent of $FeCl_2$ produced, after work-up, light brown crystals (**Product I**). Microanalytical and single-crystal X-ray diffraction data confirmed the formation of the trinuclear complex $[FeCl\{Ti_2(OR)_9\}]$. EPR results and semi-empirical quantum mechanical calculations (INDO/S method) indicated the presence of one high-spin Fe^{II} and two Ti^{IV} centres in **I**. The reaction between $[Ti(OPr^i)_4]$, $NaOPr^i$ and VCl_3 (2:1:1) in toluene gave colourless (**product IV**) and green crystals (**product V**). Elemental analyses (C, H, Ti and V contents) indicated that the two metals were incorporated in different products (Ti and V in **IV** and **V**, respectively). X-ray diffraction analysis of **product IV** revealed the binuclear Ti^{IV} molecular structure of $[\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)\}_2(\mu-OPr^i)_2]$. The complex is EPR-silent, and this agrees with the presence of titanium(IV). X-ray diffraction and FTIR data (large $\nu(OH)$ band at 3200 cm^{-1}) strongly suggest the presence of intramolecular hydrogen bonding in **IV**. This conclusion is also supported by results of semi-empirical theoretical calculations (INDO/S method). Low-temperature 1H -NMR spectra recorded for **IV** in CD_2Cl_2 are compatible with the presence of three magnetically non-equivalent isopropoxyde groups in the complex. This suggests that the binuclear structure of **IV** is stable in solution, as well as in the solid state. The successful preparation of $[FeCl\{Ti_2(OR)_9\}]$ (**I**) confirms that the synthetic approach described in this work efficiently incorporates heterometals into the $\{Ti_2(OR)_9\}^-$ moiety. Subsequent work will include the preparation of heterometallic alkoxides of titanium with other metals, as well as the synthesis of complexes formulated as $[FeCl_{(n-1)}\{V_2(OR)_9\}]$, with vanadium(IV) replacing titanium(IV) in the trinuclear structure.

SUMÁRIO

Página

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	Viii
LISTA DE FIGURAS	Xii
LISTA DE ESQUEMAS	Xiii
LISTA DE TABELAS	xiv

1. INTRODUÇÃO

1.1. ALCÓXIDOS METÁLICOS	1
1.2. UTILIZAÇÃO DE ALCÓXIDOS METÁLICOS COMO PRECURSORES DE ÓXIDOS METÁLICOS	2
1.3. QUÍMICA DE COMPLEXOS COM LIGANTES O-DOADORES APLICADA À FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO	4
1.4. O EMPREGO DE ALCOXOMETALATOS(IV) COMO LIGANTES NA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES	7
1.5. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS TRINUCLEARES BASEADOS EM NONALCOXODIMETALATOS	12

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2.3. JUSTIFICATIVA	14

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE	15
3.2. SOLVENTES	15
3.2.1. PURIFICAÇÃO DO TOLUENO	15
3.2.2. PURIFICAÇÃO DO <i>n</i> -HEXANO	16
3.2.3. PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA	16
3.3. REAGENTES	17

3.3.1.	PURIFICAÇÃO DO HIDRETO DE SÓDIO	17
3.3.2.	PURIFICAÇÃO DO HIDRETO DE POTÁSSIO	17
3.4.	APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS (DESCRIÇÃO GERAL)	18
3.4.1.	MICROANÁLISE	18
3.4.2.	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	18
3.4.3.	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA	18
3.4.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	19
3.4.5.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	19
3.4.6.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	20
3.4.7.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (¹ H-RMN E ¹³ C-RMN)	20
3.4.8.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	21
3.4.9.	CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS	21

4. MATERIAIS DE PARTIDA

4.1.	SÍNTESES	22
4.1.1.	PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE SÓDIO E POTÁSSIO	22
4.1.1.1.	Procedimento de preparação do isopropóxido de sódio	22
4.1.1.2.	Procedimento de preparação do isopropóxido de potássio	23
4.1.2.	PREPARAÇÃO DO TETRAISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO	23
4.1.2.1.	Procedimento de preparação do tetraisopropóxido de titânio	24
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	24
4.2.1.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹ H-RMN)	24
4.2.2.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (¹³ C-RMN)	26
4.2.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	27

5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE [FeCl{Ti₂(OPrⁱ)₉}]

5.1.	INTRODUÇÃO	30
5.2.	PREPARAÇÃO DE [FeCl{Ti₂(OPrⁱ)₉}] (PRODUTO I)	31
5.2.1.	PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	31
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS I E II	33

5.3.1.	ESTUDOS DE SOLUBILIDADE	33
5.3.2.	ANÁLISE ELEMENTAR	34
5.3.3.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	35
5.3.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL) APLICADA AO PRODUTO I	36
5.3.5.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL) APLICADA AO PRODUTO II	43
5.3.6.	CÁLCULOS TEÓRICOS MECÂNICO-QUÂNTICOS EM NÍVEL SEMI-EMPÍRICO APLICADOS AO PRODUTO I	44
5.3.7.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	47
5.3.8.	CÁLCULO DA ORDEM DE LIGAÇÃO	50
5.3.9.	ATRIBUIÇÃO DO NÚMERO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA NOS CENTROS METÁLICOS DO PRODUTO I	52

6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $[\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)\}_2(\mu-OPr^i)_2]$

6.1.	INTRODUÇÃO	54
6.2.	PREPARAÇÃO DE $[\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)\}_2(\mu-OPr^i)_2]$ (PRODUTO IV)	56
6.2.1.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DE $[\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)\}_2(\mu-OPr^i)_2]$ A PARTIR DE $[Ti(OPr^i)_4]$, $NaOPr^i$ E VCl_3	57
6.2.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DE $[\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)\}_2(\mu-OPr^i)_2]$ A PARTIR DE $[Ti(OPr^i)_4]$, $KOPr^i$ E VCl_3	59
6.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS	60
6.3.1.	ESTUDOS DE SOLUBILIDADE	60
6.3.2.	ANÁLISE ELEMENTAR	61
6.3.3.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	62
6.3.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL) APLICADA AOS PRODUTOS IV E IV'	63
6.3.5.	CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS EM NÍVEL SEMI-EMPÍRICO APLICADOS AO PRODUTO IV	71
6.3.6.	CONTAGEM DO NÚMERO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA NOS CENTROS METÁLICOS DO PRODUTO IV	72
6.3.7.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	75

6.3.8.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -RMN)	77
6.3.9.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13 (^{13}C -RMN)	81
6.3.10.	ESPECTROMETRIA DE MASSA POR "ELECTROSPRAY" (ESI-MS)	82
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS EM ANDAMENTO	83
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
10.	ANEXOS	96
10.1.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$	96
10.2.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$	108
10.3.	ESTUDOS DE MOLÉCULAS FLUXIONAIS	114

LISTA DE FIGURAS

Página

1. Representação estrutural do ânion nonalcoxodimetato ($M =$ metal de transição(IV)). 8
2. Representação estrutural esquemática de um alcóxido heterotrinuclear. 9
3. Modos de coordenação da unidade $\{M_2(OR)_9\}^-$: **(3a)** tetradentado (estrutura molecular de $[CuCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$); **(3b)** tridentado (estrutura molecular de $[Sn\{Zr_2(OPr^i)_9\}(\mu-I)_2]$); **(3c)** bidentado (estrutura molecular de $[Pb\{Zr_2(OPr^i)_9\}_2(\mu-OPr^i)_2]$). 10
4. Representação do esqueleto metal-oxigênio observado em $[Cd(OPr^i)_2BaM_2(OPr^i)_9]_2(\mu-OPr^i)_2$ onde $M = Sn, Ti, Zr, Hf$. 11
5. Espectro de 1H -RMN (80MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$) registrado para $[Ti(OPr^i)_4]$. 26
6. Espectro de ^{13}C -RMN (80MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$) registrado para $[Ti(OPr^i)_4]$. 27
7. Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para $[Ti(OPr^i)_4]$ dissolvido em *n*-hexano. 29
8. Representação ORTEP da estrutura molecular de $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$ (**produto I**), com o esquema de numeração dos átomos. 38
9. Ângulos e distâncias de ligação envolvendo os átomos ligados ao ferro no produto I. 44
10. Valores relativos de energia total para o **complexo I**, considerando as multiplicidades de spin 3,5 e 7. 46
11. Diagrama de energia para o centro de ferro(II) considerando uma microssimetria C_{2v} . 47
12. Espectro de Mössbauer (núcleo analisado ^{57}Fe) obtido para uma mistura dos produtos I e II. 48
13. Representação da estrutura de um alcóxido de fórmula geral $[M_2(OPr^i)_8(Pr^iOH)_2]$, evidenciando a ligação de hidrogênio intramolecular ($M = Zr, Hf, Ce$; $R = Pr^i$). 56
14. Espectro de RPE dos cristais amarelados (**produto IV'**) em solução com tolueno a 77 K. 63
15. Representação ORTEP da estrutura molecular de $\{[TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)]_2(\mu-OPr^i)_2\}$ (**produto IV**), com o esquema de numeração dos átomos. 66
16. Ângulos e comprimentos de ligação que sugerem a presença de ligação de hidrogênio no **produto IV**. 70

17. Representação estrutural do produto IV , gerada pelo programa Moldem, evidenciando a ligação de hidrogênio intramolecular.	73
18. Cálculo do número de elétrons de valência em cada centro de titânio(IV) no produto IV .	74
19. Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em nujol) registrado para o composto $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (produto IV).	76
20. Espectros de ^1H -RMN (200 MHz, CD_2Cl_2 , temperatura variável) registrados para o produto IV .	79
21. Espectro de ^{13}C -RMN (200 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C) registrado para o produto IV .	81
22. Representação esquemática das possíveis configurações de menor energia (A e B) para uma molécula hipotética Y.	114

LISTA DE ESQUEMAS

Página

1. Interação entre catecolatos de vanádio(II) e dinitrogênio.	4
2. Interação entre o hidróxido misto de $\text{V}^{\text{II}}/\text{Mg}^{\text{II}}$ e dinitrogênio.	7
3. Preparação de espécies trinucleares baseadas na unidade nonalcoxodimetalato.	12
4. Fluxograma da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, KOPr^i e FeCl_2 .	32
5. Cálculo do número de elétrons de valência em torno dos centros de titânio e ferro.	52
6. Preparação de alcoxocloreto pela adição do álcool em diversas proporções estequiométricas ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Et}, \text{Me}$).	54
7. Fluxograma da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i e VCl_3 .	58
8. Fluxograma da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, KOPr^i e VCl_3 .	60

LISTA DE TABELAS

Página

1.	Deslocamentos químicos de ^1H -RMN (80 MHz, C_6D_6 , 20°C) nos espectros dos alcóxidos de partida.	25
2.	Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho para NaOPr^i , KOPr^i e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$.	28
3.	Resultados da análise elementar para os produtos I e II , comparados com formulações possíveis.	34
4.	Dados cristalográficos para $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (produto I).	39
5.	Comprimentos de ligação selecionados para $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$.	40
6.	Ângulos selecionados para $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (produto I).	41
7.	Parâmetros determinados por simulação do espectro Mössbauer da mistura dos produtos I e II.	49
8.	Faixas típicas dos parâmetros de Mössbauer para compostos de ferro(II) e (III).	49
9.	Ordens de ligação calculadas para $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ utilizando a parametrização INDO/S.	51
10.	Dados de análise elementar para os produto IV, IV' e VII , comparados com possíveis formulações.	61
11.	Dados de cristalografia de raios-X (monocristal) obtidos para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (produto IV).	67
12.	Distâncias interatômicas selecionadas para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (produto IV).	68
13.	Ângulos selecionados para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (produto IV).	68
14.	Ordens de ligação calculadas para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ utilizando a parametrização INDO/S.	72
15.	Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho registrados para o produto IV .	75
16.	Escala de tempo para diversas técnicas (ou métodos físicos) de análise.	115

1. INTRODUÇÃO

1.1. ALCÓXIDOS METÁLICOS

Alcóxidos metálicos são compostos que apresentam o grupo -OR (R = alquila) ligado diretamente ao átomo metálico. Estes compostos possuem a fórmula geral $M(OR)_n$ e podem ser considerados como derivados de álcoois (ROH) onde o átomo de hidrogênio foi substituído por um metal.¹

Embora existam alguns relatos anteriores a 1846 tratando da preparação de alguns alcóxidos de boro e silício, o estudo de alcóxidos metálicos só despertou significativamente o interesse da comunidade científica a partir de 1950.² Desde então, houve um rápido desenvolvimento de novas metodologias para a preparação de alcóxidos cada vez mais complexos, inclusive heterometálicos.^{3,4}

O termo *alcóxidos heterometálicos* refere-se a compostos em que dois ou mais átomos de metais diferentes são ligados via pontes (μ - ou μ_3 -) alcoxos⁵ ou oxo.^{6,7} O caráter doador- π dos ligantes OR^- estabiliza os estados de oxidação mais altos dos metais de transição nestes complexos. Ligações metal-metal não são normalmente formadas.⁸

Alcóxidos heterometálicos têm sido utilizados como catalisadores em reações de polimerização de olefinas⁸ e na ativação de pequenas moléculas como dioxigênio⁹ e dinitrogênio.¹⁰ Alguns oxoalcóxidos heterobimetálicos são utilizados na preparação de óxidos binários do tipo aluminossilicatos e titanatos.¹¹

1.2. UTILIZAÇÃO DE ALCÓXIDOS METÁLICOS COMO PRECURSORES DE ÓXIDOS METÁLICOS

O emprego industrial de uma grande variedade de óxidos metálicos como materiais de alta tecnologia tem gerado uma intensa pesquisa no campo de seus precursores.^{12,13} Os alcóxidos $M(OR)_n$ são candidatos naturais a precursores desses óxidos, pois apresentam os requerimentos necessários tanto para a aplicação em processos sol-gel (solubilidade em solventes orgânicos); quanto em procedimentos de deposição química de vapor, CVD (volatilidade).^{14,15}

Como o próprio nome sugere, o processo sol-gel é baseado na formação de uma suspensão coloidal do precursor em um solvente e sua posterior geleificação.¹⁶ O arranjo estrutural do óxido é formado por reações de polimerização inorgânica iniciadas pela hidrólise do precursor molecular.¹⁴ Através deste processo podem ser obtidos, à temperatura ambiente, óxidos metálicos com propriedades desejáveis de dureza, transparência óptica, durabilidade química, porosidade e resistência térmica.¹⁷

A deposição química de alcóxidos de vanádio(V), $[VO(OR)_3]$, sobre um placa de vidro, leva à formação de filmes opticamente transparentes que, quando submetidos a redução térmica, produzem o material termocrômico dióxido de vanádio (VO_2).¹⁸ Este tem sido visto como um possível material de recobrimento em *janelas inteligentes*, dispositivos que permitem um controle da quantidade de energia solar transmitida para o interior de um ambiente.¹⁹

Utilizando condições brandas de hidrólise e polimerização em processos sol-gel, é possível sintetizar materiais híbridos que contenham compostos orgânicos encapsulados em óxidos metálicos. Numa destas

aplicações, microrganismos parasitários, como protozoários, foram encapsulados em matrizes de silicatos, retendo a sua atividade antigênica para posterior utilização em imunoenaios.¹⁵

Em aplicações que demandam mais de um elemento metálico no produto, alcóxidos hetero (bi ou tri) metálicos são mais atrativos como materiais de partida se comparados a misturas de dois ou três alcóxidos homometálicos $(M(OR)_n + (M'(OR)_n)$.²⁰ Isto ocorre porque alcóxidos heterobimetálicos permitem um melhor controle da composição, pureza, homogeneidade e microestrutura do óxido formado.²¹

Apesar de extremamente atrativo, o uso de alcóxidos heterometálicos como precursores de óxidos cerâmicos tem sido pouco explorado pela comunidade científica, que só nos últimos cinco anos vem despertando para as possíveis aplicações desses compostos.^{12, 22}

Em 1999, Veith e colaboradores²³ prepararam, pelo processo de deposição química de vapor (CVD), um filme do compósito bifásico (Ni_3Sn_4/SnO_2) a partir do alcóxido heterometálico $[Ni_2Sn_2(OBu^t)_8]$ como precursor. A decomposição do precursor, que contém dois metais diferentes na mesma molécula, leva a uma incorporação homogênea de Ni_3Sn_4 em uma matriz de SnO_2 .

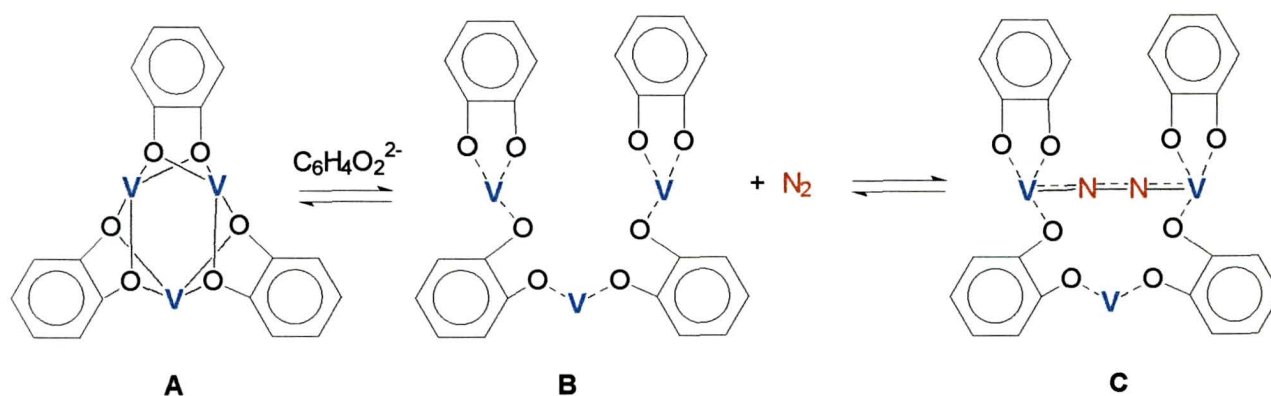
Alcóxidos heterometálicos de bário e titânio, quando submetidos ao processo sol-gel, levam à formação da cerâmica $BaTiO_3$ em fase cristalina e com alto grau de homogeneidade, numa temperatura mais baixa ($660^\circ C$) do que a empregada para a mistura dos alcóxidos homonucleares ($750^\circ C$).^{24,25}

1.3. QUÍMICA DE COMPLEXOS COM LIGANTES O-DOADORES APLICADA À FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO

O termo *fixação de nitrogênio* refere-se, de uma forma genérica, a qualquer processo (biológico ou químico) que converta N_2 gasoso em outras espécies químicas nitrogenadas utilizáveis por microorganismos, plantas ou animais.²⁶ As nitrogenases são as enzimas responsáveis pela fixação de nitrogênio no meio biológico.²⁷

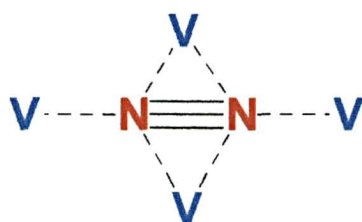
Vários sistemas químicos contendo complexos de metais da primeira e segunda séries de transição têm sido utilizados como modelos estruturais ou funcionais das nitrogenases.²⁸ Dentre as contribuições mais relevantes para o desenvolvimento da química da redução de N_2 em géis ou em solução, pode-se citar os trabalhos de Alexander E. Shilov e colaboradores.²⁹

De acordo com esse grupo de pesquisadores, complexos polinucleares de vanádio(II) com catecolatos ou dióis aromáticos substituídos são eficientes na redução de dinitrogênio a amônia. Este processo é realizado em soluções aquosas alcalinas (pH entre 8,5 e 13,5) ou em metanol, à temperatura ambiente e pressão atmosférica (Esquema 1).²⁹



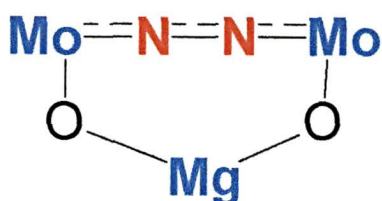
Esquema 1: Interação entre catecolatos de vanádio(II) e dinitrogênio.

Segundo a proposta de Shilov e colaboradores, a etapa determinante do processo apresentado no Esquema 1 é a interação do intermediário **C** com uma molécula de **B**, para formar um complexo tetranuclear (V_4N_2) e um dímero de vanádio (II) que reage com prótons do solvente para formar H_2 . O intermediário tetranuclear não foi caracterizado inequivocamente, mas propõe-se que a estrutura contenha a unidade esquematizada abaixo.^{29,30}



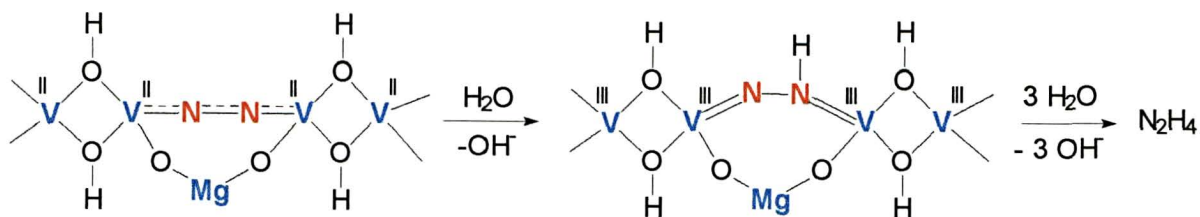
Em 1993, Luneva e colaboradores relataram a caracterização estrutural do complexo $[Na_2V_4(OMe)_2\{O_2C_6H_2(Bu^t)_2\}_4\{O(OH)C_6H_2Bu^t\}_2(MeOH)_8]$, produzido a partir de VCl_2 , 3,5-di-*tert*-butil-1,2-catecol e $Na(OMe)$ em metanol. A estrutura tetrametálica deste composto, isolado a partir de uma mistura de reação capaz de fixar N_2 , constitui uma evidência a favor da agregação polinuclear como fator envolvido na atividade redutora destes sistemas.³¹

Também em 1993, o oxoalcóxido heterometálico $[Mg_2Mo_8O_{22}(OMe)_6(MeOH)_4]^{2-}$ foi obtido no decorrer de um experimento de redução química de N_2 e caracterizado por difração de raios-X.³² Este complexo de valência mista ($Mo^V - Mo^{VI}$) apresenta moléculas de metanol fracamente ligadas e pontes oxo (μ , μ_3 - e μ_4 -) e μ -OMe entre os átomos metálicos. Os autores sugerem que, neste sistema, a molécula de N_2 interaja com dois átomos de molibdênio formando um intermediário que, quando protonado, é capaz de produzir hidrazina. Alguns aspectos essenciais da estrutura proposta para este intermediário estão esquematizados a seguir:



Dentre os sistemas desenvolvidos por Shilov, o mais simples e o que apresenta maior atividade na redução de dinitrogênio é composto por géis de $V(OH)_2/Mg(OH)_2$.³³ A redução de N_2 ocorre em uma suspensão deste hidróxido, preparada pela adição de um excesso de álcali a uma solução (água ou álcool) contendo VCl_2 e $MgCl_2$. Aparentemente, o vanádio(II) (configuração d^3) presente no hidróxido misto (V^{II}/Mg^{II}) é capaz de combinar a habilidade de ativar e reduzir o dinitrogênio, produzindo assim amônia ou hidrazina em condições brandas de pressão, a temperaturas altas ou baixas.

Segundo estudos de Shilov³³, o papel do excesso do $Mg(OH)_2$ é o de impedir a formação de uma estrutura rígida de $V(OH)_2$, que é inativa frente ao N_2 . Algumas evidências indiretas sugerem que, na presença de um excesso de $Mg(OH)_2$ ($[Mg]:[V] > 10$), ocorra a formação de um agregado metálico polinuclear capaz de reduzir o dinitrogênio, em quantidades estequiometricamente definidas de V e N (4:1 ou 6:1), a amônia ou hidrazina. Entretanto, com o passar do tempo este sistema geleificado atinge a maturação, perdendo assim a sua atividade redutora. A estrutura proposta para o intermediário de reação baseia-se na interação do dinitrogênio com dois átomos de vanádio, que ativam a molécula de N_2 para protonação (Esquema 2).



Esquema 2: Interação entre o hidróxido misto de V^{IV}/Mg^{II} e dinitrogênio.

Em resumo, entre os principais resultados obtidos por Shilov e colaboradores estão as evidências experimentais de que complexos polinucleares de vanádio e molibdênio contendo ligantes O-doadores podem atuar como ativadores de N_2 para protonação e redução.

1.4. O EMPREGO DE ALCOXOMETALATOS(IV) COMO LIGANTES NA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

O primeiro nonalcoxodiestanato, $[Na\{Sn_2(OEt)_9\}]$, foi descrito por Bradley e colaboradores em 1957 como sendo um intermediário na preparação de $[Sn(OEt)_4]$ a partir de $SnCl_4$ e etóxido de sódio.³⁴ A relevância desta descoberta só se tornou evidente em 1958 com a preparação de $[Na\{Zr_2(OR)_9\}]$ por Bradley e Wardlaw. Com os dados da caracterização deste produto, que é volátil e solúvel em solventes apolares, os autores puderam apresentar à comunidade científica o grande potencial sintético desta nova classe de compostos.³⁵

Sugeriu-se originalmente que as unidades $[M'\{M_2(OR)_9\}]$ (M' = metal alcalino; M = metal de transição(IV)) seriam compostas por ânions nonalcoxodimetaltos, $\{M_2(OR)_9\}^-$, associados eletrostaticamente a cátions de

metais alcalinos. O ânion seria formado por duas espécies octaédricas que compartilhariam uma face do poliedro (Figura 1).³⁶

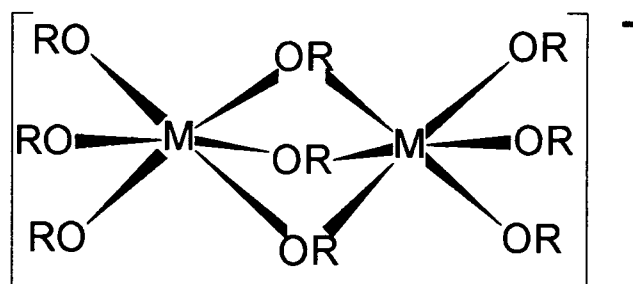


Figura 1: Representação estrutural do ânion nonalcoxodimetalato (M = metal de transição(IV)).

No ano de 1967, Mehrotra e Agrawal chamaram a atenção para o comportamento não-eletrolítico de $[K\{Zr_2(OPr^i)_9\}]$, sugerindo que este não seria formado por um cátion e um ânion, mas constituído de uma estrutura molecular discreta.³⁷ Esta hipótese foi confirmada pela análise de $[K\{Zr_2(OPr^i)_9\}]$ por difratometria de raios-X em 1978.^{6,38} De acordo com esta análise, a unidade cofacial bioctaédrica $\{M_2(OR)_9\}^-$ atua como agente seqüestrante do cátion, formando com ele a entidade molecular apresentada na Figura 2. No seu modo de coordenação mais comum, o metaloligante $\{M_2(OR)_9\}^-$ é tetradentado, associando-se ao cátion através de 2 átomos de oxigênio em ponte (μ^-) no plano equatorial da molécula e dois em ponte μ_3^- acima e abaixo deste plano.³⁹⁻⁴⁰

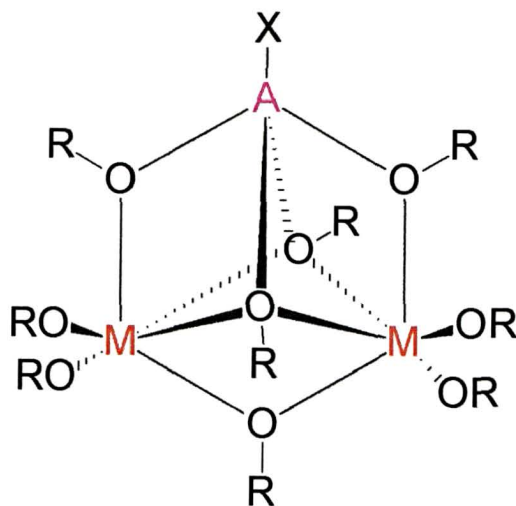
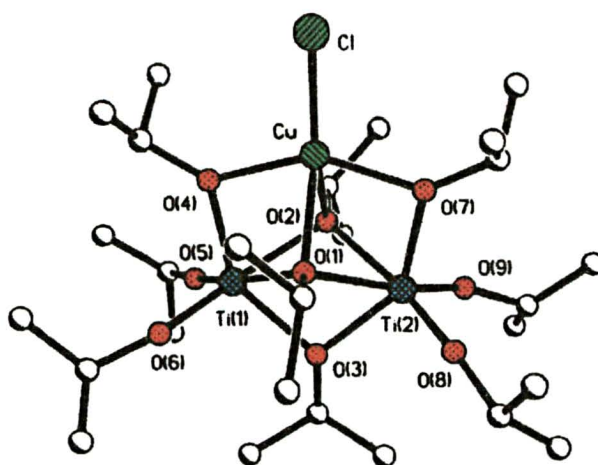


Figura 2: Representação estrutural esquemática de um alcóxido heterotrinuclear onde **M** = metal de transição(IV), **A** = metal alcalino, alcalino terroso ou de transição(II)/(III), R = grupo alquila e X = halogênio. X está ausente quando A = metal alcalino.

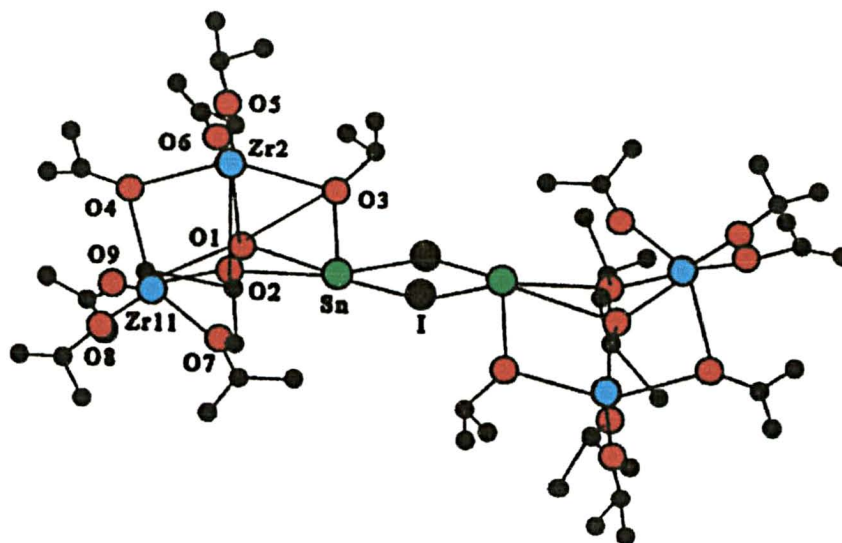
A espécie $[A\{M_2(OR)_9\}]$ representa uma unidade estrutural comum na química de alcóxidos heterometálicos.⁴¹⁻⁴³ São conhecidos vários exemplos de alcóxometalatos contendo dois, três ou mais metais diferentes, sendo **A** = Cd^{II}, Sr^{II}, Mg^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Ba^{II}, Na^I, K^I, Cu^{II}, Y^{III}, Pb^{II}, Rb^{II}, Cs^{II} e **M** = Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, Sn^{IV}, Ce^{IV}, U^{IV}, Th^{IV}, W^{IV} e Nb^{IV}.⁴⁴⁻⁵⁵

O efeito de fatores como os raios iônicos de **M** e **A**, o estado de oxidação de **A**, o volume do grupo alcóxido, o número de ligantes X e o número de pares isolados de elétrons em **A** determina o modo de coordenação da espécie $\{M_2(OR)_9\}^-$. Em função destes fatores, especialmente aqueles relacionados com a configuração eletrônica d^n de **A**, o ligante nonalcoxodimetallato coordena-se a **A** de forma tetradentada, tridentada ou bidentada, formando complexos como os exemplificados na Figura 3.⁵⁶⁻⁵⁸

(3a)



(3b)



(3c)

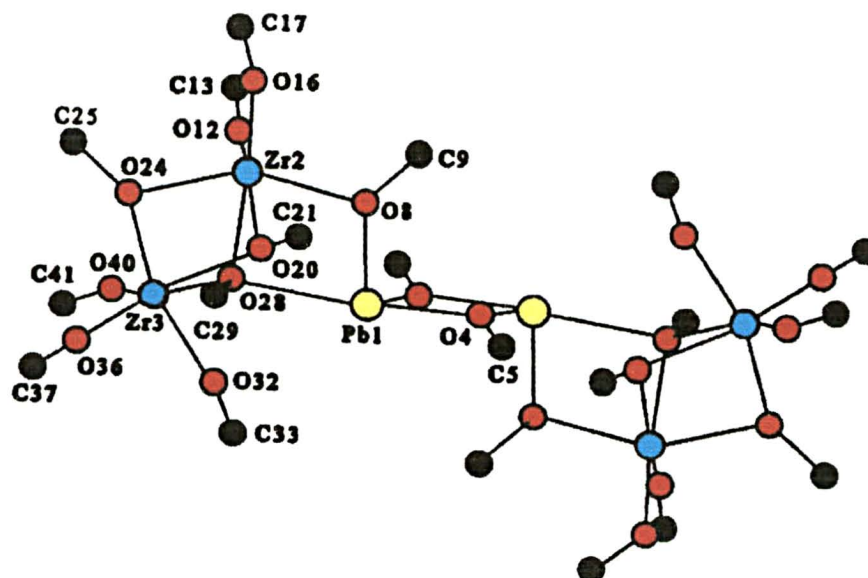


Figura 3: Modos de coordenação da unidade $\{M_2(OR)_9\}^-$: **(3a)** tetradentado (estrutura molecular de $[CuCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$); **(3b)** tridentado (estrutura molecular de $[Sn\{Zr_2(OPr^i)_9\}(\mu-I)_2]$); **(3c)** bidentado (estrutura molecular de $[Pb\{Zr_2(OPr^i)_9\}_2(\mu-OPr^i)_2]$).

É importante ressaltar que os alcóxidos heterometálicos halofuncionalizados apresentam um enorme potencial para a incorporação de outros ligantes (OR^- , OSiMe_3^- , OSiPh_3^- , C_5H_5^-) ou para a associação com outros complexos metálicos a partir da substituição de X.^{57,58} Outra possibilidade é a produção de dímeros destes complexos trinucleares pela formação de pontes $\mu\text{-X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{OPr}^i$), como descrito para os complexos $[\{\text{MSn}_2(\text{OPr}^i)_9\}_2(\mu\text{-X})_2]$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{X} = \text{OPr}^i$ ou $\text{M} = \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}$).⁴⁸ A variabilidade estequiométrica destas combinações é muito alta, podendo inclusive gerar derivados heterotrimetálicos como no caso de $[\{\text{Cd}(\text{OPr}^i)_2\text{BaM}_2(\text{OPr}^i)_9\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sn}$) (Figura 4).⁵⁹

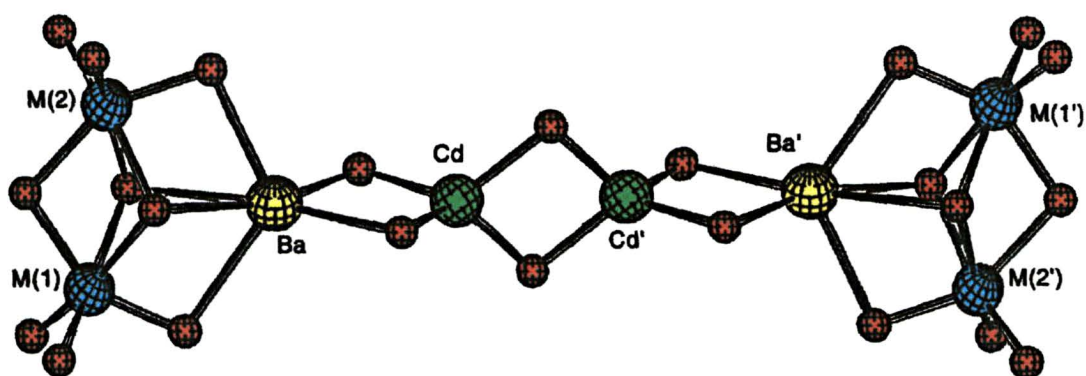
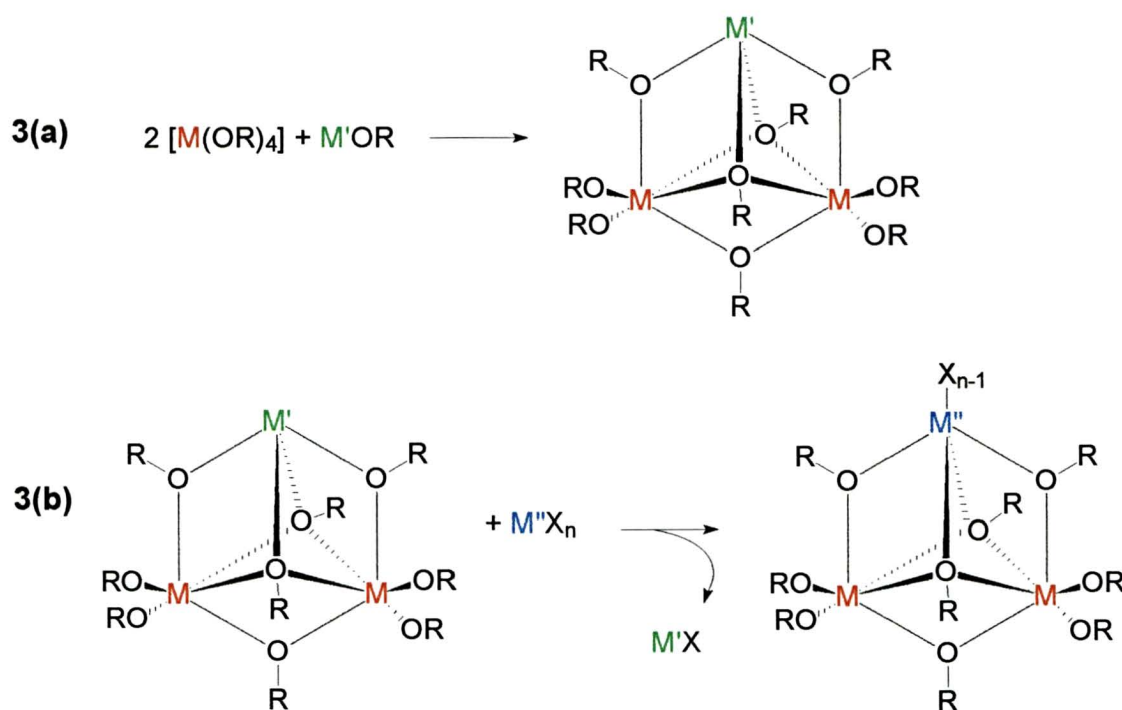


Figura 4: Representação do esqueleto metal-oxigênio observado em $[\{\text{Cd}(\text{OPr}^i)_2\text{BaM}_2(\text{OPr}^i)_9\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ onde $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$.

As alternativas descritas acima ampliam ainda mais o número de variações estruturais destes sistemas e portanto o seu potencial como precursores de materiais polinucleares de composição precisamente controlada.

1.5. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS TRINUCLEARES BASEADOS EM NONALCOXODIMETALATOS

A unidade estrutural básica normalmente empregada nestas sínteses é a espécie $[M'\{M_2(OR)_9\}]$ ($M' = Na, K$; $M = Ti^{IV}, Zr^{IV}, Sn^{IV}, Hf^{IV}, U^{IV}, Ce^{IV}, Th^{IV}$),^{40,60} obtida por automontagem a partir dos precursores homometálicos de acordo com o Esquema 3(a). Uma vez formada, a espécie $[M'\{M_2(OR)_9\}]$ é altamente flexível na combinação com haletos metálicos ($M''X_n$) em reações de eliminação de sal (Esquema 3(b)).



Esquema 3: Preparação de espécies trinucleares baseadas na unidade nonalcoxodimetalato.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Preparar alcóxidos trinucleares heterobimetálicos contendo titânio(IV)/ferro(II) e titânio(IV)/vanádio(III), precursores em potencial de óxidos polimetálicos de interesse industrial e de catalisadores da fixação química de N_2 .

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação de nonalcoxo-complexos de titânio(IV) do tipo $[M'\{Ti_2(OR)_9\}]$ ($R = OPr^i$, $M' = Na^+$, K^+), seguida da reação com cloretos de Fe^{II} , Fe^{III} e V^{III} ;
- Caracterização dos produtos por microanálise (teores de C e H) e análise do teor de metal (por espectrometria de absorção ou de emissão atômica);
- Caracterização dos produtos por técnicas espectroscópicas e espectrométricas: absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), absorção na região do infravermelho (FT-IR), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massa ("Electrospray" – ES-MS).
- Determinação da estrutura cristalina dos produtos por difratometria de raios-X (monocristal);
- Correlação das propriedades estruturais e espectrais dos produtos (caracterizadas experimentalmente) com os resultados advindos de cálculos quânticos em nível *ab-initio* ou semi-empírico.

2.3. JUSTIFICATIVA

Nosso interesse na química de coordenação de vanádio e ferro deve-se à relação destes metais com a fixação biológica de nitrogênio. O cofator FeVco, provável sítio ativo da V-nitrogenase, é um agregado metálico polinuclear que contém Fe^{II}/Fe^{III}, além de vanádio.³⁰

Relatos de sínteses de complexos heterometálicos contendo Fe e/ou V e ligantes O-doadores são praticamente inexistentes. Alcóxidos estão sendo utilizados neste trabalho para que se possa avaliar sua reatividade em relação aos metais de interesse, visando uma possível aplicação dos complexos sintetizados na química da fixação de N₂, à luz dos trabalhos de Shilov e colaboradores. Pretende-se ainda explorar a versatilidade do metaloligante {M₂(OR)₉}⁻ na preparação racional de agregados heterobimetálicos. Decidimos empregar titânio(IV) nestes estudos por sua similaridade química com vanádio(IV), e pela existência de dados de literatura que apontam para a estabilidade de complexos [M'₂{Ti₂(OR)₉}] onde M' = Na⁺, K⁺.⁴⁰ Com a experiência adquirida nesta primeira etapa do trabalho, pretendemos iniciar (em futuro próximo) as sínteses de complexos heterobimetálicos de ferro(II/III) e vanádio(IV) formulados como [FeX_n{V₂(OR)₉}] (n = 2 ou 3), seguidas pela redução dos produtos e estudos de reatividade com N₂.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

Todas as operações experimentais foram realizadas sob N₂ (pureza 99,999%, White Martins) ou sob vácuo de 10⁻⁴ Torr, utilizando técnicas de Schlenk. O gás N₂ foi passado por um condensador resfriado a 77 K (N₂(l)) para retirar traços de umidade.

3.2. SOLVENTES

Os solventes tolueno (Carlo Erba), *n*-hexano (Mallinckrodt) e acetonitrila (Merck) foram purificados por métodos padronizados,⁶¹ secados exaustivamente e bidestilados sob N₂ imediatamente antes do uso.

3.2.1. PURIFICAÇÃO DO TOLUENO

Em uma garrafa de vidro contendo 1000 mL de tolueno, foram adicionados cerca de 2 g de fios de sódio metálico. Após 72 horas, mais 2 g de metal foram acrescentados e o tolueno foi guardado por 48 horas. O solvente foi então transferido para um balão de 500 mL, submetido a refluxo por 2 horas com sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) e destilado em seguida. Após novo refluxo e destilação em condições semelhantes às descritas acima, o solvente foi coletado para utilização imediata.

3.2.2. PURIFICAÇÃO DO *n*-HEXANO

Em uma garrafa contendo 1000 mL de *n*-hexano, foram introduzidos 5 g de CaCl_2 anidro para retirar o excesso de água. O solvente permaneceu em repouso por 48 horas, sendo em seguida filtrado e secado com cerca de 2 g de fios de sódio metálico (72 horas). Após este período, foram adicionados mais 2 g do metal e o *n*-hexano foi guardado por 48 horas, sendo em seguida transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL, submetido a refluxo e destilado com hidreto de cálcio. Este destilado foi coletado em um balão de 250 mL contendo 1 g de sódio metálico, 100 mL de tolueno e o indicador benzofenona. Finalmente, o *n*-hexano foi refluxado e redestilado imediatamente antes do uso.

3.2.3. PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

A uma garrafa contendo 1000 mL de acetonitrila, foram adicionados aproximadamente 5 g de CaH_2 para retirar o excesso de água. Depois de 72 horas, a acetonitrila foi transferida para um balão de 500 mL e 3 g de CaH_2 foram adicionados. Após um refluxo de duas horas, a acetonitrila foi destilada e coletada em um balão contendo 3 g de CaH_2 , de onde foi finalmente destilada para utilização imediata após 2 horas de refluxo.

3.3. REAGENTES

Os reagentes isopropanol anidro (Aldrich), *n*-butillítio (1,6 mol/L em *n*-hexano, Aldrich), tricloreto de vanádio (Aldrich), tetracloreto de titânio (Merck) e cloreto de ferro(II) (Aldrich) foram utilizados sem tratamento prévio.

Os reagentes NaH (60 % em óleo mineral) e KH (35 % em óleo mineral), ambos Aldrich, foram purificados como descrito por Hampdem-Smith.⁶²

3.3.1. PURIFICAÇÃO DO HIDRETO DE SÓDIO

A um balão de 80 mL contendo 1,77 g de uma dispersão de hidreto de sódio (60 % em óleo mineral) foram adicionados 30 mL de *n*-hexano anidro com agitação rápida. Após um período de 10 minutos, a agitação foi interrompida, esperou-se todo o sólido decantar e a solução sobrenadante foi retirada sob vácuo com o auxílio de uma cânula de teflon. Este procedimento foi repetido por duas vezes. A seguir, o *n*-hexano foi removido sob vácuo a 20°C, obtendo-se 0,95g de um sólido cinza (hidreto de sódio puro).

3.3.2. PURIFICAÇÃO DO HIDRETO DE POTÁSSIO

A um balão de Schlenk de 100 mL contendo 6,33 g de uma dispersão de KH (35% em óleo mineral) foram adicionados 50 mL de *n*-hexano anidro. O sistema permaneceu em agitação por 10 minutos. A seguir, a agitação magnética foi interrompida e, após a decantação do sólido, a solução sobrenadante foi retirada sob vácuo com o auxílio de uma cânula de teflon.

Este procedimento foi repetido por duas vezes. Finalmente, os voláteis foram removidos sob vácuo a 20°C, obtendo-se 2,35 g de um sólido branco (hidreto de potássio purificado).

3.4. APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS (DESCRIÇÃO GERAL)

3.4.1. MICROANÁLISE

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

3.4.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

As dosagens de ferro e titânio por espectrometria de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Absorção Atômica do LAC-TEC (COPEL), em um espectrômetro PERKIN ELMER 4.100 com atomização em chama (acetileno/óxido nítrico). Antes da análise, as amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg sob atmosfera de N₂ e “digeridas” em HCl 3 mol/L.

3.4.3. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

As dosagens de titânio e vanádio por espectrometria de emissão atômica foram realizadas no Instituto de Química da USP (campus de São Paulo). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Spectroflame Sequencial

da Spectro Co, operando a 1,2 kW. As linhas de emissão do Ti e do V, utilizadas para a quantificação do teor desses metais, foram de $\lambda = 368,520$ e $327,612$ nm, respectivamente. Os limites de detecção foram de 12 ppb (Ti) e 6 ppb (V). Antes da análise, as amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg sob atmosfera de N₂ e dissolvidas em HCl 3 mol/L.

3.4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As análises por difratometria de raios-X (monocristal) foram realizadas na Universidade de Sussex, Inglaterra (School of Chemistry, Physics and Environmental Science, CPES) em um difratômetro de radiação monocromática Enraf – Nonius CAD4 ou um equipamento NoniusKappa CCD com detector de área. A coleta de dados foi realizada a 173 K. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos com o auxílio do programa WinGX e refinadas com SHELXL – 97.⁶³ Os detalhes experimentais destas análises estão descritos em sessões específicas nos capítulos 5 e 6 desta dissertação.

3.4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na região de 400 a 4000 cm⁻¹ foram obtidos em um instrumento BOMEM série MB no Departamento de Química - UFPR. Os espectros foram registrados a partir de soluções em *n*-hexano (anidro) ou de emulsões das amostras pulverizadas em óleo mineral (nujol). O óleo foi tratado

com sódio metálico sob $N_{2(g)}$ antes do uso; as emulsões foram preparadas sob $N_{2(g)}$ e espalhadas entre duas placas de KBr.

3.4.6. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As análises por Ressonância Paramagnética Eletrônica (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 77 K.

3.4.7. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (1H -RMN E ^{13}C -RMN)

As análises de 1H -RMN e ^{13}C -RMN foram realizadas em um espectrômetro BRUKER AC-80 no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química - UFPR. As análises de 1H -RMN com temperatura variável e de ^{13}C -RMN foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, em um equipamento BRUKER AC-200 ou no Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich (Inglaterra).

Os solventes utilizados nas análises, C_6D_6 - 1% TMS, $C_6D_5CD_3$ - 1% TMS e CD_2Cl_2 (Aldrich) foram desaerados sob vácuo pelo método do congelamento/descongelamento.

Os deslocamentos químicos das ressonâncias de interesse nas amostras (δ , em ppm) foram medidos em relação ao sinal dos hidrogênios residuais do solvente, ou ao pico do padrão interno TMS (tetrametilsilano, $\delta \sim 0,0$ ppm).

3.4.8. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros de Mössbauer foram registrados a 77 K num espectômetro ES-Technology modelo MS105, com uma fonte de ^{57}Co (25 mCi) numa matriz de ródio. A referência utilizada nos espectros foi ferro metálico a 298 K. As amostras sólidas foram cuidadosamente pulverizadas em uma “glove-bag” e transferidas para suportes de alumínio. Os programas utilizados para a simulação dos espectros e cálculos dos parâmetros de Mössbauer foram ATMOSFIT 4, escrito pelo Dr. Ian Morrison (University of Essex) e MÖSSFIT, escrito por Mr. John G. Stamper (University of sussex).

3.4.9. CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS

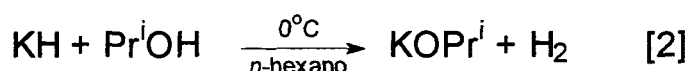
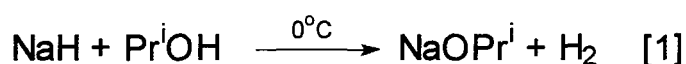
Os cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico foram realizados no Departamento de Química - UFPR, em um Microcomputador IBM-PC compatível com um processador PENTIUM-II®, 400MHz, tendo FreeBSD versão 3.4. como sistema operacional. Os cálculos empregaram a parametrização INDO/S⁶⁴, partindo da geometria molecular determinada por Difração de raios-X.

4. MATERIAIS DE PARTIDA

4.1. SÍNTESES

4.1.1. PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE SÓDIO E POTÁSSIO

Os compostos NaOPrⁱ e KOPrⁱ foram preparados a partir da alcoólise dos seus respectivos hidretos com isopropanol (Equações 1 e 2).⁶²



4.1.1.1. Procedimento de preparação do isopropóxido de sódio

Um balão de Schlenk contendo 0,87 g (36 mmol) de NaH puro foi resfriado a 0°C em um banho de gelo/água. A seguir, um largo excesso de isopropanol (42,0 mL – 550 mmol) foi adicionado lentamente. Após o término da liberação de H₂, o sistema permaneceu sob agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente. A seguir, o excesso de isopropanol foi removido sob vácuo e o sólido branco (NaOPrⁱ) foi secado sob vácuo com aquecimento (80°C) por 6 horas.

Rendimento da preparação: 3,33 g, 98 % .

IR (emulsão em nujol, cm⁻¹): 1378(F), 1374(F), 1153(F), 961(F), 715(F),
502(m).

4.1.1.2. Procedimento de preparação do isopropóxido de potássio

Uma suspensão de 2,95 g (74 mmol) de KH puro em 60 mL de *n*-hexano foi resfriada a 0°C em um banho de gelo, recebendo em seguida a adição lenta de um excesso de isopropanol (12,0 mL, 150 mmol) com agitação rápida. Após o término da liberação de H₂, o excesso de solvente foi removido sob vácuo e o sólido branco resultante (KOPrⁱ) foi secado sob vácuo com aquecimento (80°C) por 8 horas.

Rendimento da preparação: 6,9 g, 95 % .

IR (emulsão em nujol, cm⁻¹): 1378(F), 1370(F), 1155(F), 960(F), 709(F),
501(m).

4.1.2. PREPARAÇÃO DO TETRAISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO

O composto [Ti(OPrⁱ)₄] foi preparado conforme o método de Bradley⁶⁵, através da alcoólise do TiCl₄ seguida do borbulhamento de NH_{3(g)} na mistura de reação, em uma típica reação de eliminação de sal (Equações 3 e 4).



4.1.2.1. Procedimento de preparação do tetraisopropóxido de titânio

A um balão de Schlenk de 500 mL contendo uma solução vermelha de TiCl_4 (13,0 mL, 120 mmol) em 180 mL de tolueno, foram adicionados lentamente, com agitação rápida, 37,0 mL (480 mmol) de isopropanol, o que gerou uma solução amarelo-canário. Nesta solução foi borbulhado $\text{NH}_3(\text{g})$ até não se observar mais a formação de um sólido branco floculoso. A seguir, a mistura de reação foi filtrada e o sólido branco (NH_4Cl) foi lavado com 3 porções de 45 mL de tolueno; o solvente de lavagem foi adicionado ao filtrado. Em seguida, todo o tolueno foi removido do filtrado por destilação simples e o líquido amarelo claro restante foi destilado sob pressão reduzida. Foi coletado um líquido incolor ($[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$) que destilou a 76°C sob vácuo.

Rendimento da preparação: 17,18 g, 48% .

Dosagem do teor de metal por Espectrometria de Absorção Atômica:

% (m/m) de Ti encontrada: 16,8.

% (m/m) de Ti calculada: 16,8.

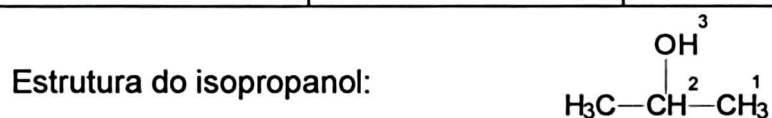
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

4.2.1. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -RMN)

Os compostos NaOPr^i , KOPr^i e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ foram analisados por ^1H -RMN, e os resultados são apresentados na Tabela 1. O espectro completo de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ é apresentado na Figura 5.

TABELA 1: Deslocamentos químicos de ^1H -RMN (80 MHz, C_6D_6 , 20°C) nos espectros dos alcóxidos de partida.

Produto	δ H-1 (dubleto, 6 H) / ppm	δ H-2 (hepteto, 1 H) / ppm	δ H-3 (dubleto, 1 H) / ppm
Pr^iOD	1,10	3,89	5,12
NaOPr^i	1,22	4,10	-
KOPr^i	1,21	4,06	-
$[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$	1,26	4,54	-



Os deslocamentos (para frequências mais altas em relação aos sinais do Pr^iOD) dos dubletos referentes aos hidrogênios metílicos (H-1) de NaOPr^i , KOPr^i e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ são atribuídos à presença dos centros metálicos nas estruturas. Observa-se o mesmo comportamento, de forma mais acentuada, nas frequências em que aparecem os heptetos dos hidrogênios metínicos (H-2) pois estes encontram-se mais próximos do oxigênio que se ligará ao centro metálico, estando sujeitos a uma maior drenagem de densidade eletrônica pelo metal.

A ausência de sinais na região de $\delta = 5$ ppm nos compostos NaOPr^i , KOPr^i e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ constitui evidência favorável à formação do alcóxido e sugere que os produtos sólidos não contenham solvente de cristalização. Por outro lado, a não-detecção dessas ressonâncias (atribuídas ao grupo $-\text{OH}$ do isopropanol) pode dever-se à troca rápida desses hidrogênios com os átomos de deutério do solvente, o que não permitiria a sua visualização. Esta dúvida

poderia ser esclarecida com a realização do experimento de ^1H -RMN a baixas temperaturas, o que provavelmente levaria à detecção dos grupos $-\text{OH}$ caso eles estivessem presentes na amostra (ver seção 6.3.8).

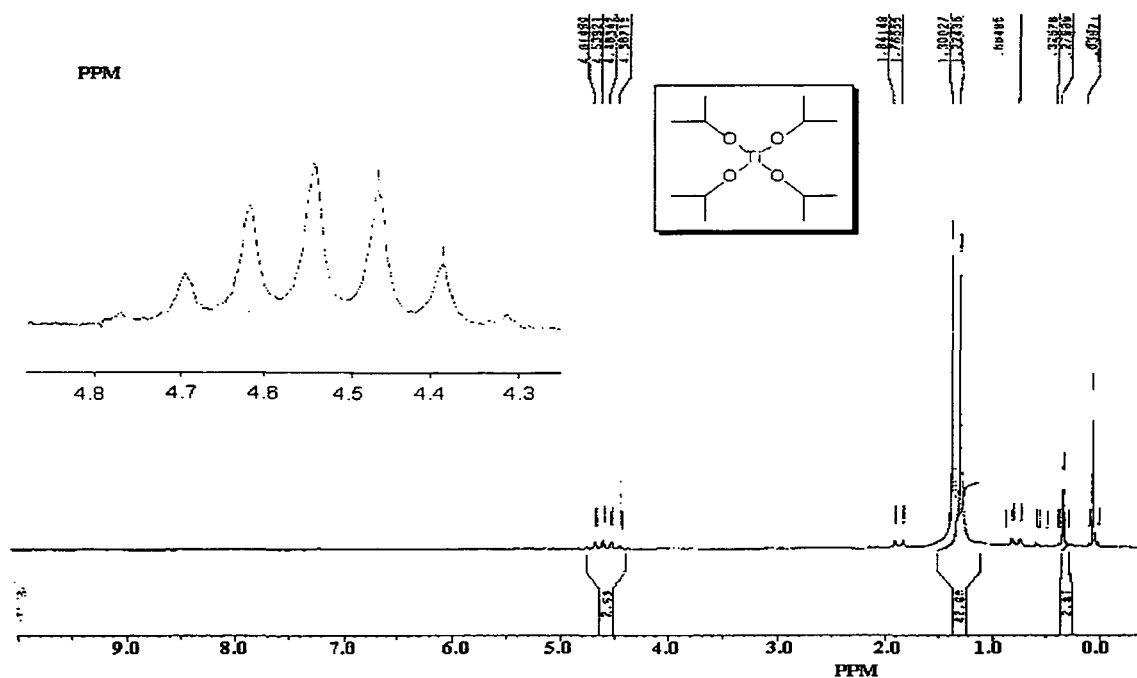


Figura 5: Espectro de ^1H -RMN (80MHz, C_6D_6 , 20°C) registrado para $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$.

A presença de sinais bem resolvidos no espectro de ^1H -RMN do tetraisopropóxido de titânio confirma a equivalência dos quatro grupos isopropóxido e evidencia a mononuclearidade do produto (Figura 5).⁶⁶

4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (^{13}C -RMN)

O espectro de ^{13}C -RMN (80MHz, C_6D_6 , temperatura ambiente) do $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$ apresenta sinais com $\delta(\text{ppm})$ em 26,75 e 76,36, referentes aos carbonos metílicos e metínicos respectivamente (Figura 6).

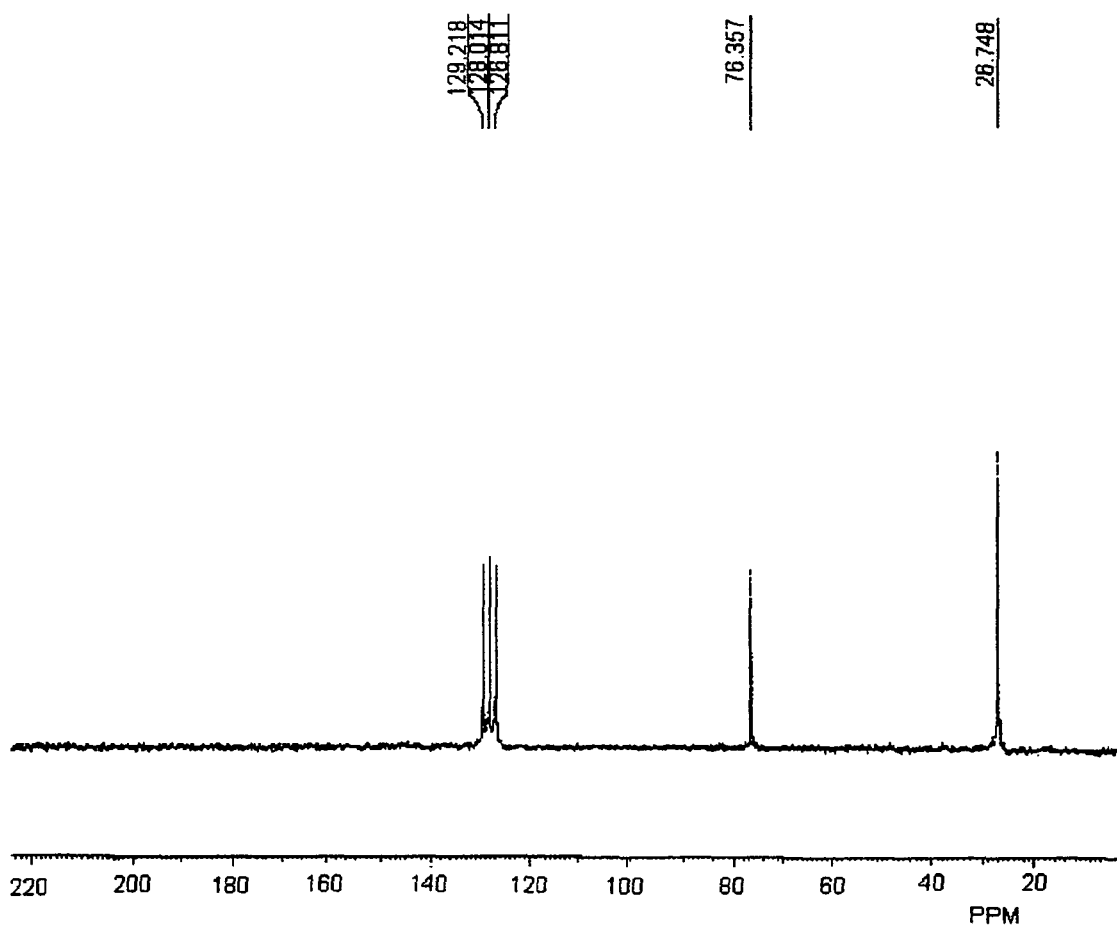


Figura 6. Espectro de ^{13}C -RMN (80 MHz, C_6D_6 , 20°C) registrado para $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]^*$.

4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os compostos NaOPr^i , KOPr^i e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ foram analisados também por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).[†] As tentativas de atribuição apresentadas na Tabela 2

são baseadas em dados de literatura.^{1,67} O espectro de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, obtido em solução com *n*-hexano, é apresentado na Figura 7.

Tabela 2: Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho para NaOPr^i , KOPr^i e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$.

Produto	$\nu(\text{C-O}) / \text{cm}^{-1}$		$\nu(\text{M-O}) / \text{cm}^{-1}$
NaOPr^i	961	1153	709
KOPr^i	960	1155	715
$[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$	1006	1124	621

ν = estiramentos simétricos e assimétricos

Os espectros de infravermelho dos materiais de partida apresentam absorções características de alcóxidos nas regiões de 620 a 715 cm^{-1} (referentes ao estiramentos $\nu(\text{M-O})$), dois sinais intensos entre 960 e 1155 (referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-O) e sinais a 1364 e 1370 cm^{-1} , característicos da deformação angular simétrica de C-H das dimetilás geminais (Figura 7).

* Sinais dos carbonos do solvente (benzeno deuterado): δ (ppm) = 126,8; 128,0 e 129,2⁷⁷

† As análises de infravermelho dos compostos NaOPr^i e KOPr^i foram realizadas utilizando Nujol como fase dispersante.

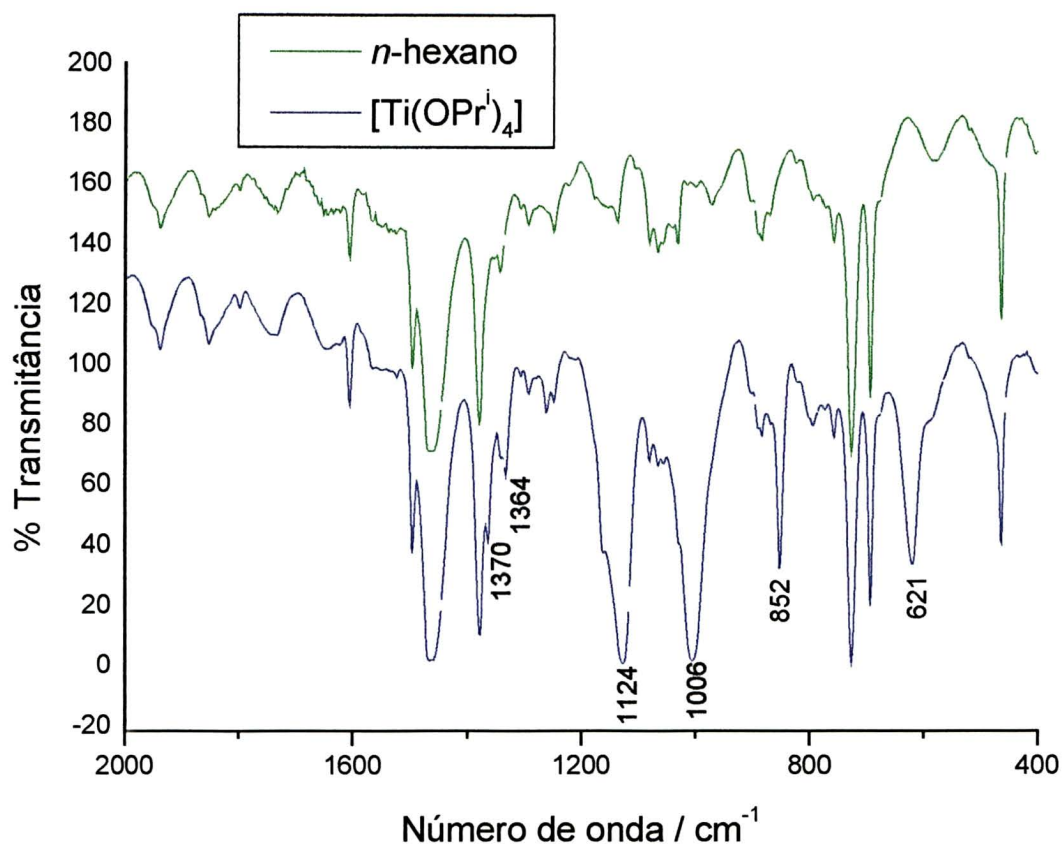


Figura 7: Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para [Ti(OPr^ᶦ)₄] dissolvido em *n*-hexano.[‡]

[‡] Bandas do *n*-hexano (cm⁻¹): 727 ρ(C-H, CH₂), 1364 δ_s(C-H, CH₃), 1377 δ_s(C-H, CH₂), 1460 δ_s(C-H, CH₃), (ρ= deformação angular assimétrica; δ_s = deformação angular simétrica).⁷⁷

5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$

5.1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente na exploração da química de alcóxidos de metais de transição, com ênfase em complexos que sejam solúveis em solventes orgânicos, voláteis e monoméricos.³⁸

Os alcóxidos simples de ferro(II) do tipo $[\{\text{Fe}(\text{OR})_2\}_n]$ são insolúveis, não-voláteis e poliméricos, enquanto derivados de Fe contendo a unidade $\{\text{Zr}_2(\text{OR})_9\}^-$ são aparentemente monoméricos ou diméricos, podendo ser facilmente purificados por sublimação (não há caracterização estrutural destes produtos por difratometria de raios-X).⁶⁸ Estas características indicam que a combinação de metais de transição com o quelante $\{\text{M}_2(\text{OR})_9\}^-$ (M = Zr, Ti, Hf, Sn) pode levar a compostos que possuam propriedades interessantes para os processos sol-gel e de deposição química de vapor (CVD).

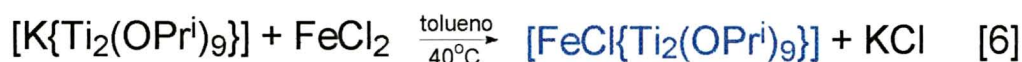
Adicionalmente, a presença de vanádio e ferro no provável sítio ativo da nitrogenase de vanádio²⁶ sugere que complexos contendo ambos os metais possam reagir com N_2 . Isso torna ainda mais atrativa a preparação de $[\text{FeCl}_n\{\text{V}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, contendo Fe^{II} (ou Fe^{III}) e V^{IV} , para estudos posteriores de redução e de reatividade com dinitrogênio. Neste sentido, iniciamos nossos estudos pela preparação do análogo de titânio $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, para avaliar a facilidade de formação do arcabouço trinuclear contendo estes dois metais da primeira série de transição.

Mehrotra e colaboradores⁶⁸ realizaram um estudo de reatividade no qual observaram que o composto $[\text{FeCl}\{\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, quando submetido a reação com alcóxidos (metóxido, isopropóxido, *n*-butóxido, *terc*-butóxido) ou

acetilacetato, gera uma série de derivados por substituição do cloreto. Ainda segundo esse grupo, a reação entre FeCl_2 e $2[\text{K}\{\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ leva à formação do complexo pentanuclear $[\text{Fe}\{\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_9\}_2]$. Uma característica relevante da reatividade desse produto é a troca de todos ou de alguns dos ligantes isopropóxidos por outros alcóxidos ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^n, \text{Bu}^t$). Tais dados reforçam a noção de que as rotas de síntese empregadas neste trabalho podem gerar uma grande variedade de produtos com aplicações diversas.

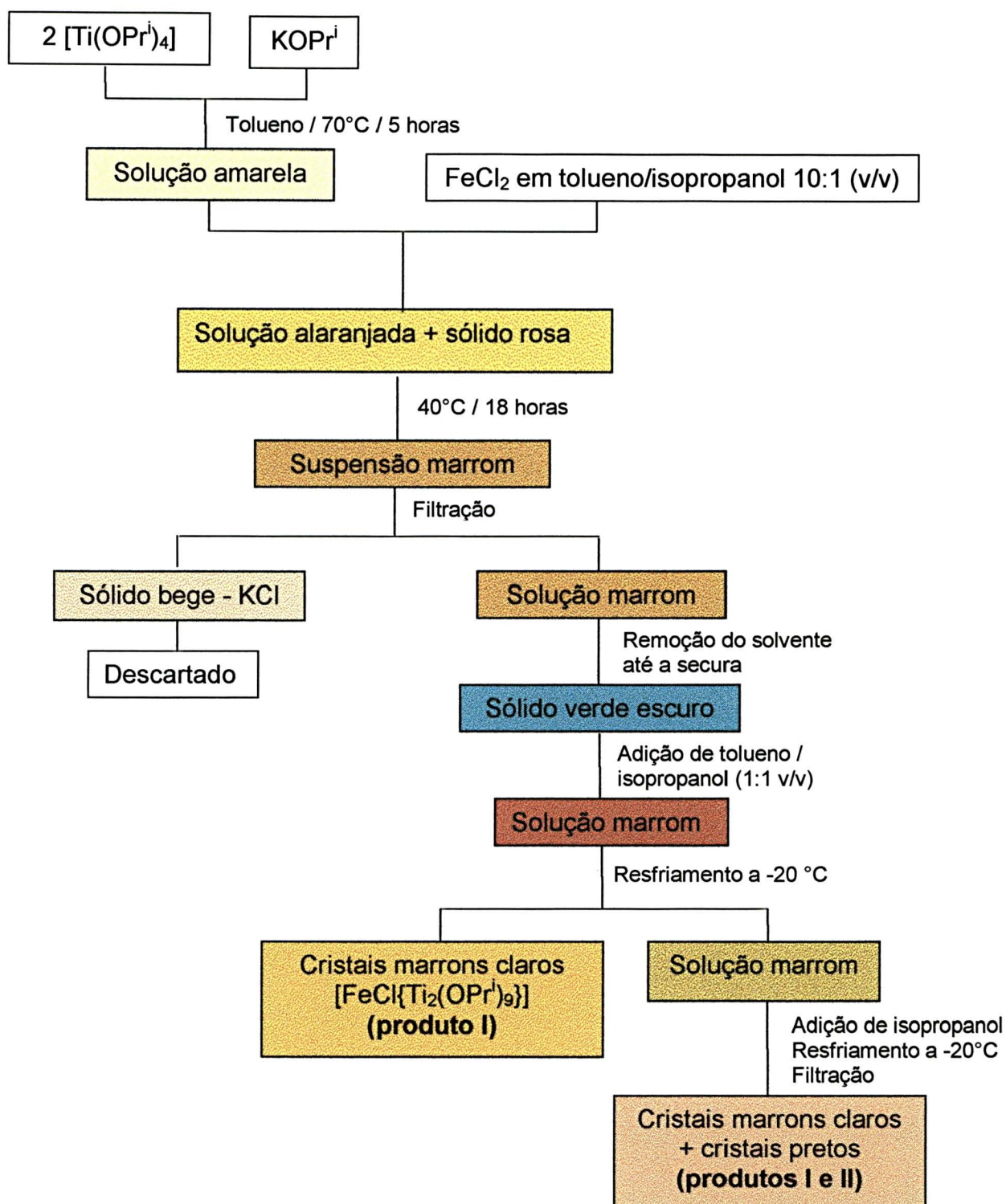
5.2. PREPARAÇÃO DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (produto I)

O alcóxido trinuclear de titânio e ferro foi sintetizado pela via descrita nas equações 5 e 6. Um fluxograma da preparação encontra-se no Esquema 4.



5.2.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

Em um balão de Schlenk de 250 mL foram introduzidos 50 mL de tolueno, 0,68 g (6,9 mmol) de KOPr^i e 3,95 g (13,8 mmol) de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$. O sistema foi aquecido a 70°C por 5 horas, produzindo uma solução amarela clara. Após este período, uma suspensão de 0,93 g (6,9 mmol) de FeCl_2 em uma mistura de tolueno/isopropanol (10:1 v/v) foi adicionada à mistura de reação, produzindo imediatamente uma solução alaranjada com um sólido rosa



Esquema 4: Fluxograma da reação entre [Ti(OPrⁱ)₄], KOPrⁱ e FeCl₂.

em suspensão. A mistura de reação foi aquecida a 40°C por 18 horas, tornando-se gradativamente amarela clara, marrom-esverdeada e finalmente marrom. Esta mistura foi filtrada, gerando um sólido bege (provavelmente KCl) que foi lavado com 3 alíquotas de 20 mL de tolueno e secado sob vácuo (0,57 g). O filtrado marrom e o solvente de lavagem foram resfriados a -20°C, porém não houve a formação de cristais. O solvente foi então removido sob vácuo a 20°C até a secura, formando um sólido verde escuro ao qual foram adicionados 20 mL de tolueno e 20 mL de isopropanol. A solução resultante, que foi resfriada a -20°C, gerou um aglomerado cristalino marrom claro que foi lavado com isopropanol (30 mL) e secado sob vácuo (**produto I**). O líquido-mãe recebeu a adição de 30 mL de isopropanol e foi novamente resfriado a -20°C, produzindo uma mistura de dois tipos de cristais, um marrom claro com forma losangular (**produto I**) e o outro preto com forma de prismas (**produto II**), que foram filtrados e secados sob pressão reduzida.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS I E II

5.3.1. ESTUDOS DE SOLUBILIDADE

Os cristais marrons claros e pretos (**produtos I e II**) são insolúveis em isopropanol e solúveis em thf, diclorometano e tolueno.

5.3.2. ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados da análise elementar para o **produto I** estão em boa concordância com os valores esperados para o agregado trinuclear contendo ambos os metais (Fe^{II} e 2Ti^{IV}) proposto na formulação **A** (Tabela 3). No entanto, a coloração marrom do material sugeria a presença de Fe^{III} , levando-nos a propor alternativamente a formulação **B**, que teria um centro de Fe^{III} , um de Ti^{III} e um de Ti^{IV} e a formulação **C**, que teria um centro de Fe^{III} e 2 de Ti^{IV} . Os teores obtidos, entretanto, estão mais próximos dos valores calculados para as formulações **A** e **B**, indicando que a possibilidade **C** provavelmente não corresponde à composição do produto.

Não foi possível propor uma formulação para o **produto II**, a partir dos dados de microanálise.

Tabela 3: Resultados da análise elementar para os **produtos I** e **II**, comparados com formulações possíveis.

Teores (% m/m)	Ti	Fe	C	H
Calculado para $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}\{\text{Ti}_2^{\text{IV}}(\text{OPr}^{\text{I}})_9\}]$ (A)	13,3	7,8	45,1	8,8
Calculado para $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}\{\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OPr}^{\text{I}})_9\}]$ (B)	13,3	7,8	45,1	8,8
Calculado para $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2\{\text{Ti}_2^{\text{IV}}(\text{OPr}^{\text{I}})_9\}]$ (C)	12,7	7,4	42,9	8,4
Encontrado para o produto I	13,3	8,2	44,2	8,3
Encontrado para o produto II	.	.	39,5	7,4

* = Não foi analisado

5.3.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica é um ramo da espectroscopia na qual a radiação, na frequência de microondas, é absorvida por elétrons desemparelhados de um átomo, molécula ou íon quando estes se encontram sujeitos à aplicação de um campo magnético. Esta técnica permite a detecção de elétrons desemparelhados e a caracterização de seu ambiente químico, ou seja, espécies diamagnéticas não apresentam sinal nos espectros de RPE (por exemplo: Ti^{IV} , configuração d^0).⁶⁹

Os espectros de RPE de espécies contendo Fe^{II} spin alto geralmente apresentam um valor de g de 3,49 e uma largura de linha de 500 Gauss mesmo a 4,2 K. Em complexos deste tipo, há um grande acoplamento spin-órbita no estado fundamental, fazendo com que surjam diferentes estados excitados próximos em energia, que podem se misturar, aumentando a largura da linha. No caso de sistemas em que o centro de ferro(II) encontra-se em simetrias distorcidas em relação ao octaedro, o efeito de campo zero é maior, aumentando o número de estados excitados e, conseqüentemente, a largura de linha, de tal forma que um sinal no espectro de RPE não é mais observado.

Centros de ferro(III), por outro lado, geralmente apresentam sinais de RPE à temperatura ambiente. Espécies perfeitamente octaédricas ou pouco distorcidas produzem sinais com $g = 2,0$. Espécies axiais frequentemente apresentam $g_{//} \cong 2,0$ e $g_{\perp} \cong 6,0$. Espécies rômbricas, por sua vez, possuem ressonâncias com $g = 0,9^*$, 4,3 e 9,7.

* Média dos valores apresentados na literatura.⁷⁰

RPE. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente e a 77 K, utilizando uma solução do **produto I** em tolueno. O material mostrou-se “silencioso” na análise, levando-nos à hipótese de que formulação **A** (1 centro de Fe^{II} e 2 de Ti^{IV}) é a mais adequada para o **produto II**.

Vale ressaltar que a formulação **A** corresponde ao produto desejado.

O **produto II** também mostrou-se silencioso na análise por RPE, o que também sugere a ausência de ferro(III) nos cristais.

5.3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL) APLICADA AO **PRODUTO I**

Os cristais marrons claros (**produto I**) são sensíveis ao ar, exibindo a forma losangular e tamanhos variados. Um cristal de aproximadamente 0,3 x 0,3 x 0,3 mm foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K sob fluxo de N₂ e montado no difratômetro. Os dados foram coletados a 173 K com o objetivo de reduzir a agitação térmica e de evitar a decomposição do cristal. Após a determinação dos parâmetros precisos de célula unitária, as intensidades de difração foram medidas para θ variando de 3,77 a 25,03°. Foram coletadas 6.542 reflexões únicas, das quais 5.987 apresentaram $I > 2\sigma_i$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos no programa WinGX e refinada pelo método dos mínimos quadrados (matriz completa) em F², utilizando todas as reflexões independentes alimentadas no programa SHELXL – 97. Após o refinamento, o índice R1 obtido foi de 0,037 para as reflexões observadas (todos os dados) e 0,033 para as reflexões com $I > 2\sigma_i$ (376 parâmetros refinados).

O cristal analisado pertence ao sistema triclinico e ao grupo espacial $P\bar{1}$ (nº 2). Durante a coleta de dados não foi observada degradação do cristal. Um dos resultados da análise, a estrutura molecular de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (**produto I**), é representado na Figura 8. Os dados cristalográficos obtidos são apresentados na Tabela 4, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação estão listados nas Tabelas 5 e 6. Os dados cristalográficos completos encontram-se tabelados no Apêndice 1.

A estrutura molecular do **produto I** compreende um átomo de ferro pentacoordenado, ligado a quatro átomos de oxigênio dos grupos isopropóxidos da unidade $\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}^-$ e a um átomo de cloro. A parte central da molécula pode ser vista como um triângulo heterobimetálico composto por um centro de ferro e dois de titânio. Os átomos metálicos estão ligados em ponte através de 2 grupos $\mu_3\text{-OPr}^i$ apicais (acima e abaixo do plano do triângulo FeTi_2). Neste plano, os centros de Fe e Ti estão ligados também por grupos $\mu\text{-OPr}^i$. A cada átomo de titânio estão associados ainda dois grupos isopropóxidos terminais.

A estrutura molecular do **produto I** é muito similar à de uma série de iodo-nonaisopropoxodimetallatos de cádmio $[\text{CdI}\{\text{M}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ ($\text{M} = \text{Sn}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ e Ti^{IV})^{40,56} e também à da espécie $[\text{CuCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ ⁴⁸ (Figura 3a, pg. 10).

O esqueleto triangular FeTi_2 apresenta distâncias $\text{M}\cdots\text{M}$ diferentes entre si (não há ligação M-M), sendo $\text{Fe}\cdots\text{Ti}(1) = 3,0138(5)$ Å, $\text{Fe}\cdots\text{Ti}(2) = 3,0067(4)$ Å e $\text{Ti}(1)\cdots\text{Ti}(2) = 3,0832(5)$ Å.

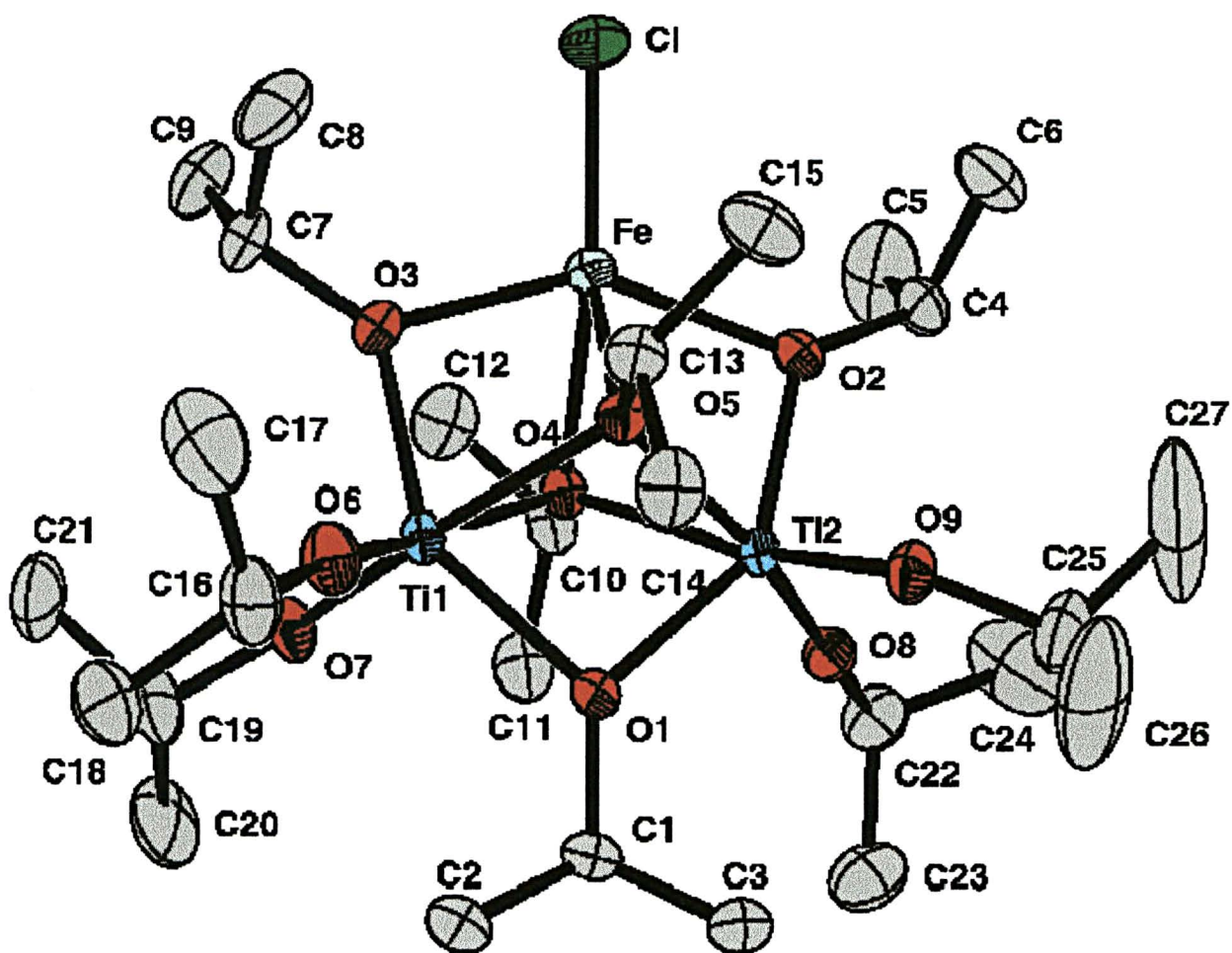


Figura 8: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr})_9\}]$ (**produto I**), com o esquema de numeração dos átomos. O diagrama foi obtido utilizando o programa ORTEP-3 (para ambiente Windows). Os átomos C(1) e C(19) estão desordenados cristalograficamente, ou seja, possuem sítios alternativos com graus de ocupação de 0,91 e 0,08 (para C(1) e C(1[^])), e de 0,66 e 0,34 (para C(19) e C(19[^])), respectivamente. Os elipsóides térmicos foram desenhados de forma a englobar 50% da densidade de probabilidade eletrônica.

Tabela 4: Dados cristalográficos para [FeCl{Ti₂(OPrⁱ)₉}] (**produto I**).

Fórmula unitária	C ₂₇ H ₆₃ ClFeO ₉ Ti ₂
Massa molar	718,87g/mol
Cor / forma	Marrom claro / losangular
Dimensões do cristal	0,3 x 0,3 x 0,3 mm ³
Temperatura da coleta de dados	173(2) K
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P1̄ (nº 2)
Parâmetros reticulares	a = 9,8982(1) Å α = 84,213(1)° b = 10,1089(2) Å β = 83,627(1)° c = 21,5841(3) Å γ = 60,722(1)°
Volume da célula unitária	1869,47(5) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada	1,28g.cm ⁻³
F(000)	768
Coefficiente de absorção	0,91 mm ⁻¹
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo-K _α)
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 25
Faixa de ângulos θ para coleta de dados	3,77 a 25,03°
Número de reflexões coletadas	27.583
Número de reflexões independentes	6.542 [R(int) = 0,0330]
Número de reflexões observadas (I > 2σ _I)	5.987
Número de parâmetros refinados em F ²	376
“Goodness-of-fit” em F ²	1,051
Parâmetros residuais do mapa de Fourier após refinamento (“Largest diff. peak and hole”)	0,54 e -0,55 e Å ³
Índice R final [I > 2σ _I]	R1 = 0,033, wR2 = 0,083
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,037, wR2 = 0,086

Programas utilizados na análise:

Coleta de dados e resolução da estrutura: Pacote WinGX

Correção para a absorção de raios-X pelo cristal: Multiscan

Refinamento: SHELXL – 97

Diagramas: ORTEP-3 para Windows

Tabela 5: Comprimentos de ligação selecionados para $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr})_9\}]$.

Tipo de ligação	Descrição	Comprimento da ligação (Å)
Ti - O _{equatorial} (μ -OR)	Ti(1) - O(1)	2,0746(14)
	Ti(1) - O(3)	1,9715(15)
	Ti(2) - O(1)	2,0551(14)
	Ti(2) - O(2)	1,9698(14)
Ti - O _{apical} (μ_3 -OR)	Ti(1) - O(5)	2,1686(14)
	Ti(1) - O(4)	2,1024(14)
	Ti(2) - O(5)	2,0795(14)
	Ti(2) - O(4)	2,1771(14)
Ti - O (OR _{terminal})	Ti(1) - O(6)	1,7692(15)
	Ti(1) - O(7)	1,7838(15)
	Ti(2) - O(8)	1,7790(14)
	Ti(2) - O(9)	1,7956(14)
Fe - O _{equatorial} (μ -OR)	Fe - O(2)	2,0861(14)
	Fe - O(3)	2,0896(15)
Fe - O _{apical} (μ_3 -OR)	Fe - O(4)	2,1497(14)
	Fe - O(5)	2,1506(14)
Fe - Cl	Fe - Cl	2,2491(6)
M ... M	Fe ... Ti(1)	3,0138(5)
	Fe ... Ti(2)	3,0067(4)
	Ti(1) ... Ti(2)	3,0832(5)
O _{equatorial} - C (μ -OR)	O(1) - C(1)	1,432(3)
	O(2) - C(4)	1,429(3)
	O(3) - C(7)	1,431(3)
O _{apical} - C _{apical} (μ_3 -OR)	O(4) - C(10)	1,445(2)
	O(5) - C(13)	1,449(2)
O - C(OR _{terminal})	O(6) - C(16)	1,429(3)
	O(7) - C(19)	1,421(5)
	O(8) - C(22)	1,419(3)
	O(9) - C(25)	1,412(3)

TABELA 6: ÂNGULOS SELECIONADOS PARA [FeCl{Ti₂(OPrⁱ)₉}] (PRODUTO I).

Tipo de ângulo	Descrição	Ângulo (°)	Descrição	Ângulo (°)
O _{equatorial} – Fe – O _{equatorial}	O(2) – Fe – O(3)	142,81(6)		
O _{apical} – Fe – O _{apical}	O(4) – Fe – O(5)	69,46(5)		
O _{equatorial} – Fe – O _{apical}	O(3) – Fe – O(4)	74,85(5)	O(2) – Fe – O(4)	74,77(5)
	O(3) – Fe – O(5)	74,79(5)	O(2) – Fe – O(5)	74,81(5)
O _{equatorial} – Fe – Cl	O(3) – Fe – Cl	109,84(4)	O(2) – Fe – Cl	107,35(4)
O _{apical} – Fe – Cl	O(4) – Fe – Cl	145,43(4)	O(5) – Fe – Cl	145,07(4)
M – O _{equatorial} – M	Fe – O(3) – Ti(1)	95,789(6)	Fe – O(2) – Ti(2)	95,64(6)
	Ti(1) – O(1) – Ti(2)	96,59(6)		
M – O _{apical} – M	Fe – O(4) – Ti(1)	90,26(5)	Fe – O(4) – Ti(2)	88,03(5)
	Fe – O(5) – Ti(1)	88,49(5)	Fe – O(5) – Ti(2)	90,58(5)
	T(1) – O(4) – Ti(2)	92,17(5)	T(1) – O(5) – Ti(2)	93,04(5)
O _{equatorial} – Ti – O _{equatorial}	O(1) – Ti(1) – O(3)	143,87(6)	O(1) – Ti(2) – O(2)	144,83(6)
O _{apical} – Ti – O _{apical}	O(4) – Ti(1) – O(5)	69,98(5)	O(4) – Ti(2) – O(5)	70,23(5)
O _{equatorial} – Ti – O _{apical}	O(3) – Ti(1) – O(4)	78,40(6)	O(2) – Ti(2) – O(4)	76,50(6)
	O(1) – Ti(1) – O(4)	75,09(5)	O(1) – Ti(2) – O(4)	73,89(5)
	O(3) – Ti(1) – O(5)	76,78(6)	O(2) – Ti(2) – O(5)	78,89(6)
	O(1) – Ti(1) – O(5)	71,36(5)	O(1) – Ti(2) – O(5)	73,57(5)
O _{terminal} – Ti – O _{terminal}	O(6) – Ti(1) – O(7)	99,41(7)	O(8) – Ti(2) – O(9)	98,95(7)
O _{apical} – Ti – O _{terminal}	O(4) – Ti(1) – O(6)	165,90(6)	O(4) – Ti(2) – O(8)	95,01(6)
	O(4) – Ti(1) – O(7)	94,62(6)	O(4) – Ti(2) – O(9)	166,00(6)
	O(5) – Ti(1) – O(6)	95,95(6)	O(5) – Ti(2) – O(8)	165,17(6)
	O(5) – Ti(1) – O(7)	164,56(6)	O(5) – Ti(2) – O(9)	95,83(6)
	O(3) – Ti(1) – O(6)	99,88(7)	O(2) – Ti(2) – O(8)	99,55(7)
O _{equatorial} – Ti – O _{terminal}	O(3) – Ti(1) – O(7)	101,90(7)	O(2) – Ti(2) – O(9)	100,14(7)
	O(1) – Ti(1) – O(6)	99,92(7)	O(1) – Ti(2) – O(8)	101,51(6)
	O(1) – Ti(1) – O(7)	104,27(6)	O(1) – Ti(2) – O(9)	103,99(6)
Ti – O _{terminal} – C _{terminal}	Ti(1) – O(6) – C(16)	172,26(16)	Ti(2) – O(8) – C(22)	172,15(16)
	Ti(1) – O(7) – C(19)	146,8(4)	Ti(2) – O(9) – C(25)	146,49(16)

A geometria de coordenação do átomo de ferro assemelha-se a uma bipirâmide trigonal bastante distorcida, como é demonstrado pelo ângulo O(2)-Fe-O(3) de $142,81(6)^\circ$ (comparado com o ideal de 180°). Devido à formação das pontes μ -OPrⁱ, os ângulos O(2)-Fe-Cl e O(3)-Fe-Cl expandem-se para $107,35^\circ$ e $109,84^\circ$ respectivamente. A formação das pontes μ_3 -OPrⁱ causa um grande fechamento no ângulo O(4)-Fe-O(5) ($69,46(5)^\circ$) em relação ao ângulo esperado de 120° .

Os ângulos em torno dos átomos de titânio evidenciam uma geometria octaédrica distorcida, determinada pela formação das pontes μ -OPrⁱ e μ_3 -OPrⁱ. O valor médio dos ângulos envolvendo os oxigênios equatoriais (O_{eq}-Ti-O_{eq}), de $144,85^\circ$, é menor que os 180° esperados e o ângulo médio envolvendo os oxigênios apicais, O(4)-Ti-O(5), é de $70,11^\circ$.

O átomo de ferro é ligado aos dois grupos μ -OPrⁱ da unidade $\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}^-$ de forma simétrica (Fe-O(2) $2,0861(14)$ Å; Fe-O(3) $2,0896(15)$ Å). Isto está de acordo com a ligação simétrica do centro de cobre(II) à unidade $\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}^-$ em $[\text{CuCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ e difere da coordenação assimétrica do ítrio em $[\text{YCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]^{28}$. A distância média Fe- μ_3 -OPrⁱ ($2,1501(14)$ Å) é significativamente maior do que a distância média Fe- μ_2 -OPrⁱ ($2,0878(14)$ Å), seguindo a tendência observada em complexos heterobimetálicos contendo a unidade $\{\text{M}_2(\text{OR})_9\}^-$ (M = Sn^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, U^{IV}, Ti^{IV}, Ce^{IV} e Th^{IV}).³⁸ Esta mesma tendência é observada em complexos trinucleares semelhantes a I, mas contendo V^{II} ou Fe^{II} com diaminas,⁷⁰ preparados também em nosso laboratório.

Uma característica comum dos compostos baseados na unidade $\{\text{M}_2(\text{OR})_9\}^-$ (assim como de outros complexos trinucleares) é a variação dos comprimentos de ligação M-O segundo a ordem: M-OR_{terminal} < M-(μ -OR) <

M-(μ_3 -OR). Isto é compatível com a diminuição da densidade eletrônica no oxigênio à medida que aumenta o número de pontes. No **produto I**, verifica-se que as distâncias de ligações Ti-O estão em perfeita concordância com este ordenamento, ou seja: distância Ti-OPrⁱ_{terminal} (média = 1,782(7) Å) < Ti-(μ -OPr^h) (média = 1,9706(15) Å) < Ti-(μ_3 -OPr^h) (média = 2,1318(14) Å).

5.3.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL) APLICADA AO PRODUTO II

A tentativa de resolver a estrutura de raios-X (monocristal) dos cristais pretos (**produto II**) foi infrutífera. Os prismas pretos apresentaram um alto grau de desordem cristalográfica, o que impossibilitou a resolução completa da estrutura. Nesta análise pôde-se observar que há três estruturas trinucleares (triangulares) por célula unitária, aparentemente com diversas combinações dos dois tipos de centro metálico. Não foi possível refinar a estrutura para valores de índice R1 menores que 24%, o que não permitiu a distinção entre Fe e Ti. Por este motivo o cristalógrafo decidiu interromper a análise dos dados, até que cristais melhor formados possam ser obtidos para nova coleta de dados.

5.3.6. CÁLCULOS TEÓRICOS MECÂNICO-QUÂNTICOS EM NÍVEL SEMI-EMPÍRICO APLICADOS AO **PRODUTO I**

Um estudo detalhado de diversas moléculas em que o centro metálico apresenta um número de coordenação igual a 5 mostrou que as principais geometrias (não-distorcidas) são a bipirâmide trigonal (microsimetria D_{3h}) e a pirâmide de base quadrada (simetria C_{4v}). Entre estes dois extremos encontram-se desde estruturas pouco distorcidas até espécies praticamente assimétricas.

A análise da estrutura molecular de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ pelo *Programa Symmetry*, baseada nos dados de difratometria de raios-X, indicou que a simetria total da molécula é C_1 . Contudo, ao se observar apenas as distâncias e ângulos em torno do átomo de ferro, verifica-se que esta parte da molécula apresenta uma microsimetria C_{2v} (Figura 9), permitindo-se uma pequena variação nos ângulos O-Fe-Cl. Na análise abaixo foram utilizados apenas os algarismos significativos corretos disponíveis para cada dimensão molecular.

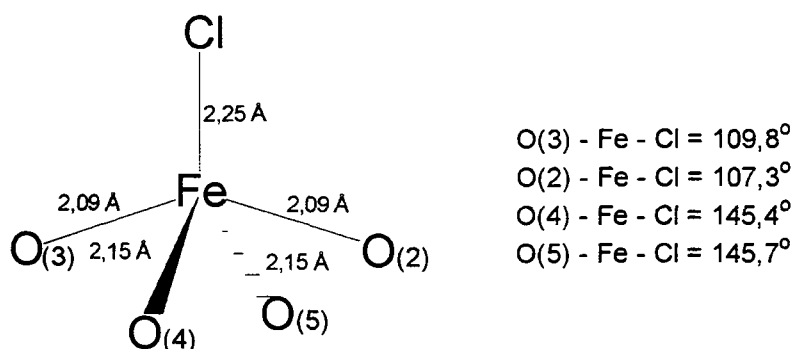


Figura 9: Ângulos e distâncias de ligação envolvendo os átomos ligados ao ferro no **produto I**.

Os cálculos mecânico-quânticos realizados para o **produto I** partiram da geometria molecular determinada por difratometria de raios-X e empregaram a parametrização INDO/S. Para a realização do cálculo, foi considerada uma

configuração molecular com 346 elétrons (somente elétrons de valência). Os cálculos foram realizados considerando a hipótese de que as multiplicidades de spin 1, 3, 5, 7 e 9 eram possíveis para o complexo. Para cada um desses estados de spin, optou-se por realizar os cálculos levando em conta os vários microestados eletrônicos possíveis para aquela multiplicidade específica.

Ao realizar a interpretação dos resultados gerados pelos cálculos mecânico-quânticos para a estrutura $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, foram consideradas as hipóteses de que o composto contivesse: **(i)** 1 centro de Fe^{II} e 2 de Ti^{IV} ou **(ii)** 1 centro de Fe^{III} , 1 de Ti^{III} e 1 de Ti^{IV} . Os resultados sugerem que a configuração de menor energia para **I** tem multiplicidade de spin igual a 5 (estado quinteto), o que é compatível com duas possibilidades (Figura 10):

- (a)** O **produto I** é composto por Fe^{II} spin alto (d^6 , 4 elétrons desemparelhados) e por dois centros de Ti^{IV} (d^0).
- (b)** O **produto I** é composto por Fe^{III} spin baixo (d^5 , 3 elétrons desemparelhados), por um centro de Ti^{III} (d^1) e um de Ti^{IV} (d^0).

É importante lembrar aqui que, em **I**, o átomo de ferro é pentacoordenado (microsimetria C_{2v}), o que determina valores de S , nos estados de spin alto e baixo, diferentes dos obtidos em campo octaédrico. Medidas de susceptibilidade magnética em complexos d^5 spin baixo apontam para um valor de S igual a $3/2$, o que indica que um dos orbitais d do metal não está disponível para os elétrons d .⁷¹ Sendo assim, a possibilidade **b** (um centro de Fe^{III} spin baixo (d^5 , 3 elétrons desemparelhados), um centro de Ti^{III} (d^1) e um de Ti^{IV} (d^0)) apresenta um valor de multiplicidade de spin igual a 5.

Multiplicidade	Configuração	Energia/kJmol ⁻¹
7	Fe ^{III} spin alto/Ti ^{III} /Ti ^{IV}	E ₁ = + 840,7
3	Fe ^{II} spin baixo/Ti ^{IV}	E ₂ = 0,00
5	{ Fe ^{II} spin alto/Ti ^{IV} (a) { Fe ^{III} spin baixo/Ti ^{III} /Ti ^{IV} (b)	E ₃ = -69,6

Figura 10: Valores relativos de energia total para o **complexo I**, considerando as multiplicidades de spin 3, 5 e 7. Nesta escala foi atribuído arbitrariamente um valor de energia total $E = 0,0$ para a multiplicidade 3.

O resultado do cálculo teórico levando em conta as duas configurações eletrônicas para a multiplicidade 5, possibilidades **(a)** e **(b)**, mostrou que a configuração mais estável para **I** apresenta orbitais moleculares com 4 elétrons desemparelhados baseados nos orbitais d do átomo de ferro, sendo que os orbitais d do titânio não participam dos orbitais de fronteira. Este resultado, juntamente com o fato do **produto I** não gerar sinal na análise por RPE, constituem evidência favorável à possibilidade **(a)**, ou seja, à presença de Fe^{II} (spin alto) e Ti^{IV} no complexo.

A Figura 11 mostra um diagrama simplificado de preenchimento de orbitais moleculares (baseados nos orbitais d do centro de ferro(II)), considerando a microssimetria C_{2v} como intermediária entre D_{3h} e C_{4v} .⁷¹

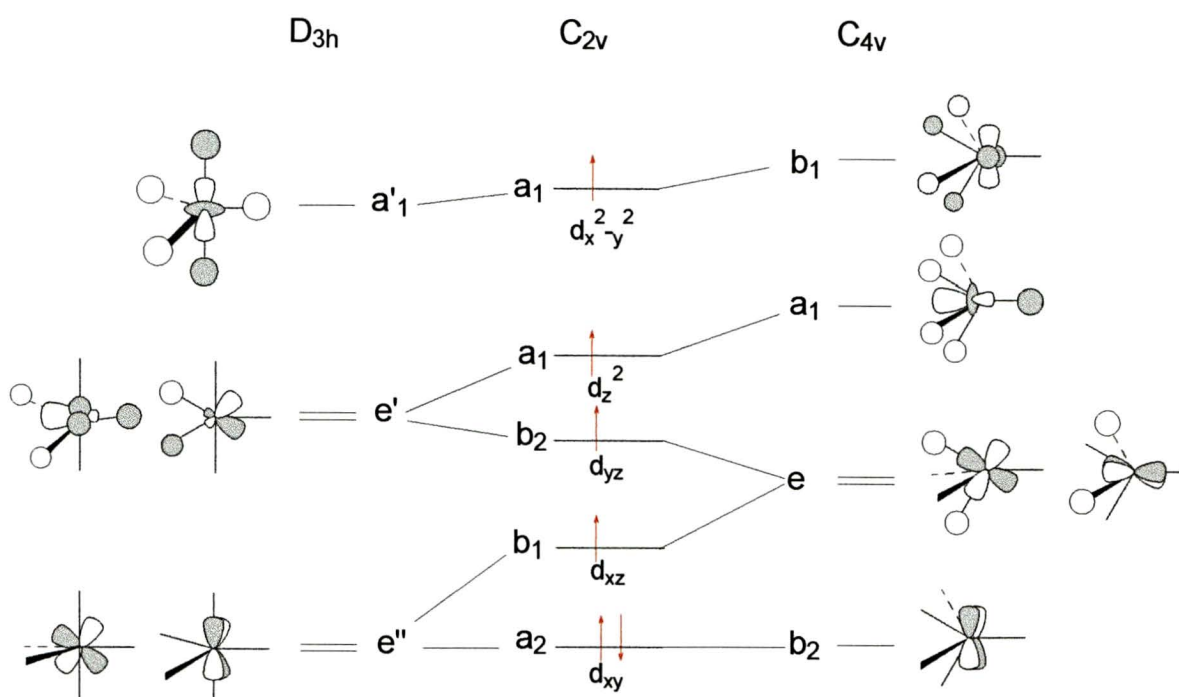


Figura 11: Diagrama de energia para o centro de ferro(II) considerando uma microssimetria C_{2v} . O eixo Z é coincidente com o eixo que contém a ligação Fe-Cl.

5.3.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A Espectroscopia Mössbauer fornece informações a respeito das interações de um núcleo com a sua vizinhança, ou seja, sobre as ligações químicas que estão sendo realizadas pelo *átomo Mössbauer*. Estas interações são dependentes também do estado de spin nuclear, do estado de oxidação do centro metálico e do estado de spin do complexo.

Nas sínteses do produto I, é comum a obtenção de misturas de cristais marrons claros e pretos após a adição de isopropanol ao líquido mãe (Esquema 4). Uma destas misturas, que continha uma quantidade significativamente maior do produto marrom e onde os cristais eram tão

pequenos que não puderam ser separados por catação, foi submetida a análise por Espectrometria Mössbauer. O objetivo básico desta análise foi a obtenção de informações a respeito dos estados de oxidação e de spin dos centros de ferro nos produtos I e II.

O espectro de Mössbauer registrado para a mistura apresenta dois dubletos característicos de amostras que contêm centros de ^{57}Fe ($I = 1/2 \rightarrow I = 3/2$). Na Figura 12 são apresentados os espectros experimental e simulado. Os valores numéricos dos parâmetros de Mössbauer, obtidos por simulação dos espectros experimentais, são apresentados na Tabela 7.

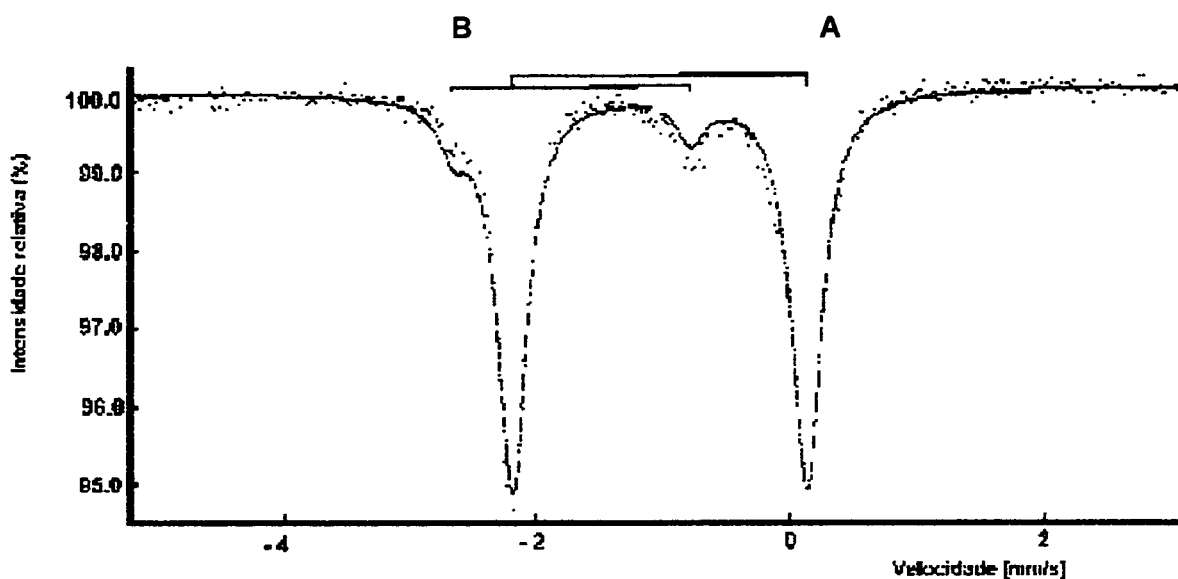


Figura 12: Espectro de Mössbauer (núcleo analisado ^{57}Fe) obtido para uma mistura dos produtos I e II. Os dubletos A e B foram gerados pelos centros de ferro em I e II, A linha pontilhada corresponde aos dados experimentais; a linha contínua ao espectro simulado.

Tabela 7: Parâmetros determinados por simulação do espectro Mössbauer da mistura dos produtos I e II (Figura 12).

Parâmetro	Dublete A	Dublete B
Deslocamento isomérico (mm.s^{-1})	1,028	1,709
Desdobramento de quadrupolo (mm.s^{-1})	2,314	1,881
Largura de linha a meia altura (mm.s^{-1})	0,144	0,130
Intensidade relativa (%)	90,85	9,15

A Tabela 8 apresenta faixas típicas de deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo compiladas a partir de espectros de compostos de ferro(II) e -(III) em diferentes configurações eletrônicas.

Tabela 8: Faixas típicas dos parâmetros de Mössbauer para compostos de ferro(II) e (III).

Estado de oxidação	Deslocamento isomérico (mm.s^{-1})	Desdobramento de quadrupolo (mm.s^{-1})
Fe ^{II} spin alto	+0,6 a +1,7	1,0 a 4,5
Fe ^{II} spin baixo	-0,2 a +0,4	0,0 a 2,0
Fe ^{III} spin alto	+0,1 a +0,5	0,0 a 0,7
Fe ^{III} spin baixo	-0,1 a +0,5	0,0 a 1,5

R.V. PARISH, "NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy", Ellis Horwood, P. 185, 1990.

Como se pode deduzir da comparação dos dados das Tabelas 7 e 8, os valores dos deslocamentos isoméricos e dos desdobramentos de quadrupolo dos dubletos **A** e **B** são característicos de espectros gerados por compostos

que contêm centros de ferro(II) spin alto. Assim, os resultados da análise dos produtos I e II por espectroscopia Mössbauer são concordantes com os dados de RPE e do cálculo teórico.

A hipótese da ocorrência de reações de oxirredução durante a formação dos produtos I e II parece agora remota, uma vez que ambos os compostos contêm ferro(II). A estrutura do produto II, no entanto, continua sendo uma incógnita que deverá ser resolvida com a continuidade deste trabalho.

5.3.8. CÁLCULO DA ORDEM DE LIGAÇÃO

As ordens de ligação M-L foram calculadas a partir das dimensões geradas pela análise cristalográfica, utilizando a parametrização INDO/S. Os valores médios obtidos confirmam a ordem crescente de ligação $Ti - \mu_3-OPr^i < Ti - \mu-OPr^i < Ti - OPr^i$ e $Fe - \mu_3-OPr^i < Fe - \mu-OPr^i$ (Tabela 7), já antecipada pela análise das distâncias de ligação.

A distância Cl-Fe, de 2,2491(6) Å, e a ordem de ligação calculada de 0,56 indicam que o cloreto é o ligante mais fracamente associado ao centro de ferro(II). Esta distância de ligação é da mesma ordem que a distância Cl- $Fe_{terminal}$ observada no complexo binuclear, $[{FeCl(tmeda)}_2(\mu-Cl)_2]$ de 2,260 Å (tmeda = N, N, N', N' – tetrametiletilenodiamina).⁷³

Tabela 9: Ordens de ligação calculadas para $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ utilizando a parametrização INDO/S.

Ligação	Ordem de ligação teórica
Ti – O(6,8)Pr ⁱ	1,64*
Ti – O(7,9)Pr ⁱ	1,54*
Fe – (μ-O(2,3)Pr ⁱ)	0,60*
Ti – (μ-O(2,3)Pr ⁱ)	0,95*
Ti(1,2) – (μ-OPr ⁱ)	0,82*
Fe – (μ ₃ -O(4,5)Pr ⁱ)	0,51*
Ti – (μ ₃ -OPr ⁱ)	0,68*
Fe-Cl	0,56

(*) Valores médios de ordem de ligação

Os valores médios de ordem de ligação e as distâncias médias de ligação Fe-μ-O (0,60 e 2,0878 Å, respectivamente) e Ti-μ-O (0,82 e 1,9697 Å, respectivamente) indicam que os átomos de oxigênio encontram-se mais fortemente ligados aos átomos de titânio(IV) que ao de ferro(II), o que é compatível com os estados de oxidação dos metais.

Os isopropóxidos terminais não são equivalentes. Os ângulos Ti(2)-O(8)-C(22), 172,15°, e Ti(1)-O(6)-C(16), 172,26°, são próximos de 180°; além disso as distâncias e as ordens de ligação médias de Ti-O(6,8) (1,7741 Å e 1,64 respectivamente) sugerem uma forte doação π O→Ti. Por outro lado, os ângulos Ti(1)-O(7)-C(19), 146,8°, e Ti(2)-O(9)-C(25), 146,49°, juntamente com as distâncias e as ordens de ligação médias de Ti-O(7,9), (1,7897 Å, e 1,54, respectivamente) evidenciam um menor caráter π de ligação.

5.3.7. ATRIBUIÇÃO DO NÚMERO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA NOS CENTROS METÁLICOS DO **PRODUTO I**

Para contar o número de elétrons de valência dos centros metálicos no **produto I**, foi considerado que para cada centro de titânio(IV) (configuração d^0) há 4 ligantes doando 2 elétrons cada (dois isopropóxidos em ponte μ^- , dois isopropóxidos em ponte μ_3^-), além de dois ligantes $-OPr^i$ terminais. A presença dos ângulos Ti-O(6)-C e Ti-O(9)-C bastante obtusos (média = $159,43^\circ$), a pequena distância média de ligação Ti-O(6,9) (1,7819 Å) e as ordens de ligação maiores que 1 (média = 1,59), indicam a ocorrência de doação $\pi O \rightarrow Ti$. Sendo assim, pode-se considerar que cada isopropóxido terminal contribui com 4 elétrons para a ligação Ti - $OPr^i_{terminal}$.

Ao centro de Fe^{II} (configuração d^6) em **I** encontram-se ligados dois isopropóxidos em ponte μ^- , dois isopropóxidos em ponte μ_3^- e um cloreto (ligantes que estão doando um par de elétrons cada para o centro metálico). Sendo assim, pode-se considerar que o **produto I** apresenta 16 elétrons de valência associados a cada um dos três centros metálicos, conforme contabilizado no Esquema 5.

Titânio			Ferro		
Ti^{IV}	$1 \times 0 e^-$	$0 e^-$	Fe^{II}	$1 \times 6 e^-$	$6 e^-$
$\mu_3^- OPr^i$	$2 \times 2 e^-$	$4 e^-$	$\mu_3^- OPr^i$	$2 \times 2 e^-$	$4 e^-$
$\mu^- OPr^i$	$2 \times 2 e^-$	$4 e^-$	$\mu^- OPr^i$	$2 \times 2 e^-$	$4 e^-$
$OPr^i_{terminal}$	$2 \times 4 e^-$	$8 e^-$	Cl^-	$1 \times 2 e^-$	$2 e^-$
		$16 e^-$			$16 e^-$

Esquema 5: Cálculo do número de elétrons de valência em torno dos centros de titânio e ferro.

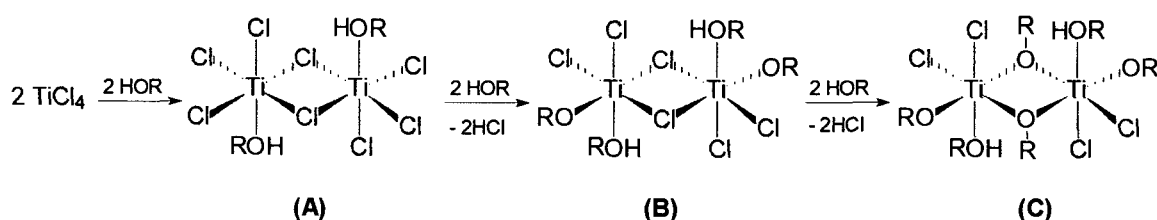
Quando o $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ é submetido a reação com o KOPr^i , obtém-se, por automontagem, o complexo trinuclear $[\text{K}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, precursor do **produto I**. A deficiência eletrônica dos centros metálicos de titânio atua como força diretora na formação deste complexo trinuclear: a formação das pontes μ - e μ_3 - atua no sentido de saturar a esfera de coordenação do Ti, minimizando assim a sua deficiência eletrônica. Uma vez formada a unidade $\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}^-$ associada ao metal alcalino, o cátion pode ser substituído, através da reação de eliminação de sal (KCl), pelo centro de ferro(II).

6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$

6.1. INTRODUÇÃO

Os alcóxidos de titânio têm sido extensivamente estudados desde a década de 50, porém pouco se conhece sobre a sua química devido à escassez de dados estruturais precisos. Por exemplo, o alcoxicloreto de titânio de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2(\text{HOR})$ foi preparado há mais de 60 anos pela reação de TiCl_4 com um excesso do álcool. No entanto, foi somente em 1996 que Gau e colaboradores⁷⁴ mostraram, por Difractometria de Raios-X, que a estrutura deste alcoxicloreto é na realidade dimérica. Sendo assim, sua fórmula correta é $[\{\text{TiCl}_2(\text{OPr}^i)(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$.

O método geralmente empregado na preparação de alcoxicloretos de titânio consiste na alcoólise do TiCl_4 . (Esquema 6).



Esquema 6: Preparação de alcoxicloretos pela adição do álcool em diversas proporções estequiométricas ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Et}, \text{Me}$).⁷⁴

Nas reações descritas no Esquema 6, os dois primeiros equivalentes do álcool são facilmente adicionados à esfera de coordenação do metal, formando

o complexo dimérico **A** que apresenta duas pontes μ -Cl e uma molécula do álcool coordenada a cada centro metálico. Com a adição de mais 2 equivalentes do álcool, ocorre a substituição de dois cloretos terminais por alcóxidos, produzindo o complexo **B**. A adição de outros dois equivalentes do álcool leva à formação do complexo **C**, que apresenta duas pontes μ -OR. A partir deste ponto, mesmo com a adição de um largo excesso do álcool, não se observa a substituição dos demais cloretos.

Recentemente, Winter e colaboradores⁷⁵ publicaram a síntese e a caracterização de uma série de cloro-alcóxo-halofuncionalizados de fórmula geral $[\{\text{TiCl}_2(\text{OEtX})(\text{HOEtX})\}_2(\mu\text{-OEtX})_2]$ (X = Cl, Br e I), preparados por um procedimento similar ao descrito anteriormente. A estrutura dimérica tipo **C** (Esquema 6) do complexo com X = cloreto foi confirmada por Difractometria de Raios-X. Uma característica estrutural comum desses alcóxidos diméricos contendo álcoois coordenados é a presença de ligação de hidrogênio intramolecular O-H...A, com A = Cl, OR ou NR.⁷⁶

De maior interesse para este trabalho são os estudos de Caulton e colaboradores.⁷⁶ Este grupo fez uma discussão detalhada sobre a existência e importância da ligação de hidrogênio entre os ligantes álcool e alcóxido em moléculas do tipo $[\text{M}_2(\text{OPr}^i)_8(\text{Pr}^i\text{OH})_2]$ (M = Zr^{IV}, Hf^{IV}, Ce^{IV}, Figura 13). Segundo Caulton, a estabilização da estrutura dimérica está associada à formação da ligação de hidrogênio intramolecular.⁷⁶

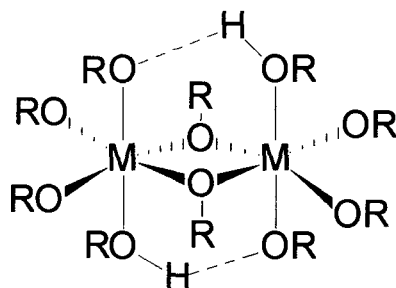


Figura 13: Representação da estrutura de um alcóxido de fórmula geral $[M_2(OPr^i)_8(Pr^iOH)_2]$, evidenciando a ligação de hidrogênio intramolecular ($M = Zr, Hf, Ce; R = Pr^i$).

6.2. PREPARAÇÃO DE $[(TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH))_2(\mu-OPr^i)_2]$ (PRODUTO IV)

O composto $[(TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH))_2(\mu-OPr^i)_2]$ foi obtido na tentativa de preparar o alcóxido heterobimetálico de titânio e vanádio, $[VCl_2\{Ti(OPr^i)_9\}]$, a partir da reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$, $M'OPr^i$ ($M' = Na^+, K^+$) e VCl_3 . A reação programada é representada abaixo pelas equações 6 e 7.



Existem diversos trabalhos na literatura que apontam para a formação da espécie intermediária $[K\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$ (equação 6). Também segundo a literatura^{40,48}, a reação entre os isopropóxidos de sódio e de titânio produz intermediários $[Na\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$ com alta tendência a dissociação. No entanto, no início deste trabalho não dispúnhamos do hidreto de potássio para preparar o respectivo alcóxido. Por isso resolvemos iniciar nosso estudo a partir do isopropóxido de sódio (já que havia NaH disponível), esperando que o

comportamento químico do possível intermediário $[\text{Na}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ fosse semelhante ao descrito para seu análogo de potássio.³⁸

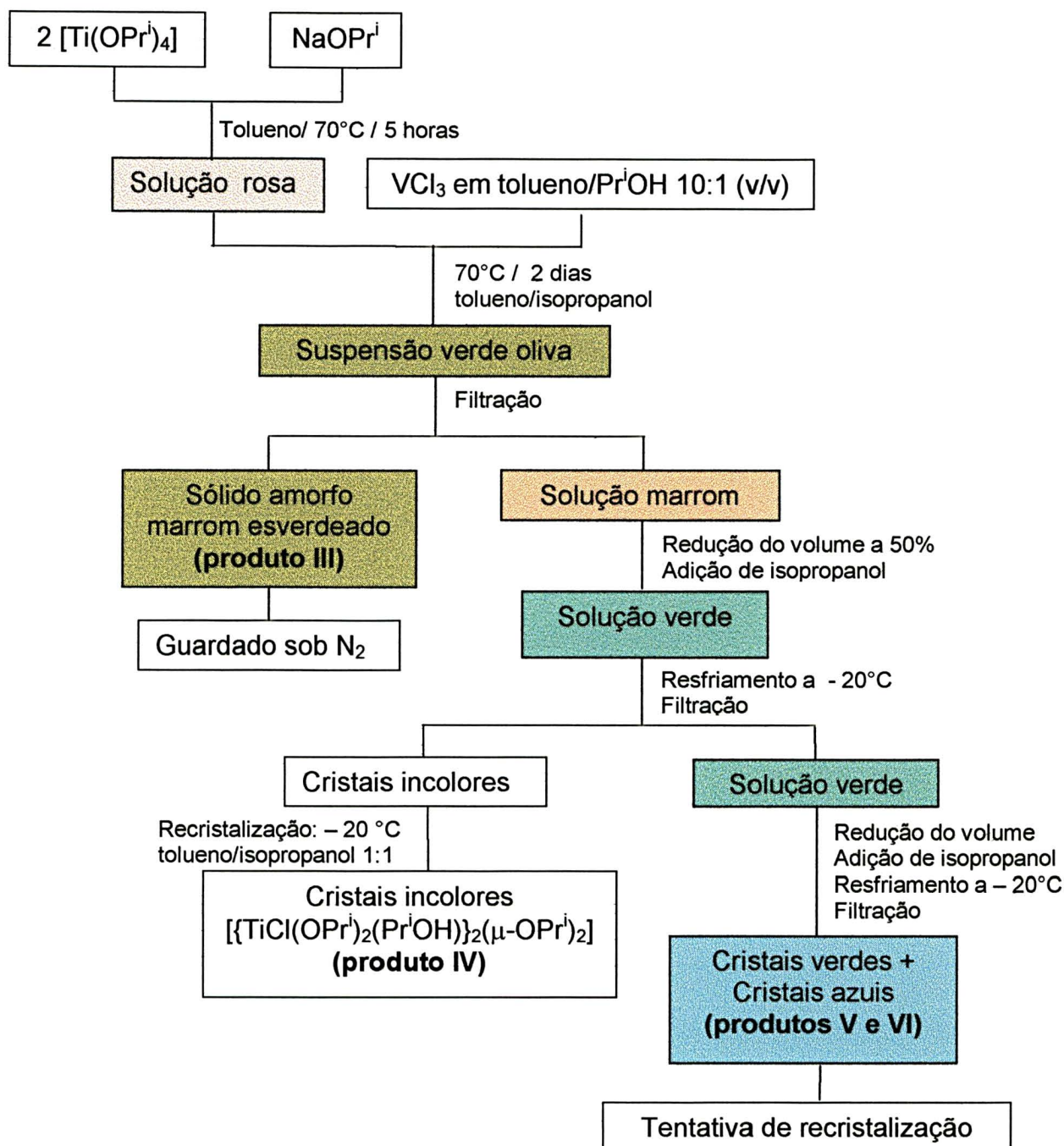
6.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DE $\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2$ A PARTIR DE $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i E VCl_3

A um balão de Schlenk de 250 mL contendo uma suspensão de 1,26 g (15,0 mmol) de NaOPr^i em 40 mL de tolueno, foram adicionados 8,80 mL (29,9 mmol) de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$. A mistura de reação foi aquecida a 70°C por 5 horas e 30 minutos, obtendo-se uma solução rosa pálida translúcida. A seguir foi adicionada uma suspensão de 2,31 g (14,9 mmol) de VCl_3 em tolueno/isopropanol 10:1 (v/v). A mistura de reação permaneceu em refluxo a 70°C por 2 dias, produzindo uma suspensão verde oliva que foi filtrada, produzindo um sólido marrom esverdeado (**produto III**). Este foi lavado com 20 mL de tolueno, secado sob vácuo e armazenado (1,27 g). O volume do filtrado marrom foi reduzido até aproximadamente 20 mL e recebeu a adição de igual volume de isopropanol; isto gerou uma solução verde que foi resfriada a -20°C. Desta solução foram obtidos 5,28 g de um sólido policristalino (losangular) incolor, que foi recristalizado em tolueno/isopropanol 1:1 (v/v) (3,35 g). Os cristais obtidos foram secados sob fluxo de N_2 (**produto IV**). Na solução-mãe, que teve seu volume reduzido e recebeu nova adição de isopropanol, formou-se uma mistura de cristais verdes e azuis, que foram filtrados e secados sob fluxo de gás (**produtos V e VI**). Estes cristais estão sendo recristalizados em tolueno/isopropanol a -20°C.

Rendimento de síntese: 55% (5,28 g de $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$)
(produtoIV).

Rendimento de recristalização do produto IV: 64%

O procedimento de preparação de $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ encontra-se resumido no Esquema 7.

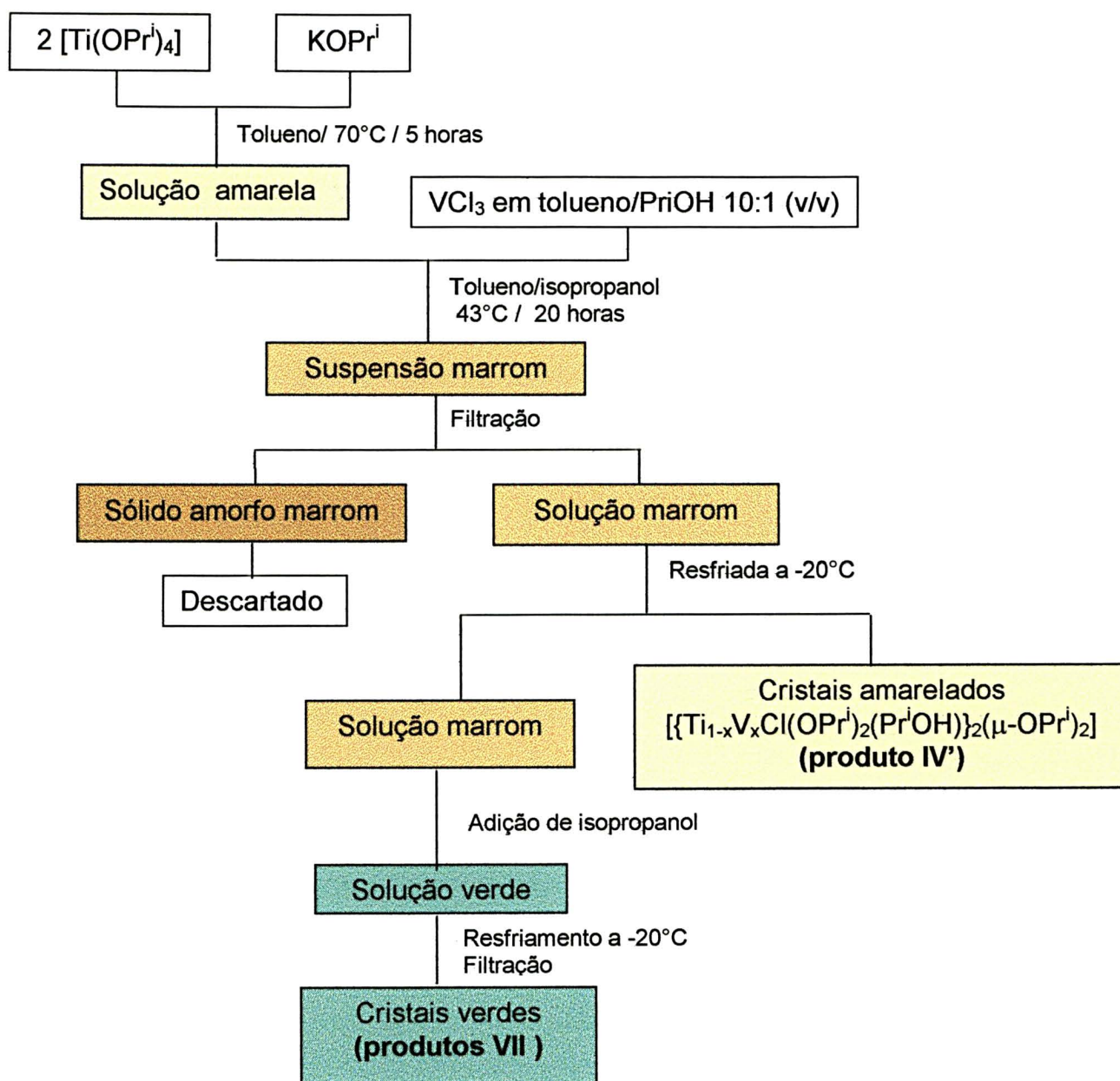


Esquema 7: Fluxograma da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i e VCl_3 .

6.2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DE $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ A PARTIR DE $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, KOPr^i E VCl_3

Uma solução de 7,4 g (26 mmol) de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ em 70 mL de tolueno foi adicionada a uma suspensão de 1,25 g (13,0 mmol) de KOPr^i no mesmo solvente (20 mL). Após o aquecimento do sistema a 70°C por 5 horas, obteve-se uma solução amarela pálida translúcida, que recebeu a adição de uma suspensão de VCl_3 2,1 g (13 mmol) em tolueno/isopropanol 10:1 (v/v). Obteve-se assim uma suspensão marrom que permaneceu sob agitação a 43°C por 20 horas e foi então filtrada produzindo um sólido e uma solução, ambos marrons. O sólido foi lavado com 21 mL de tolueno e secado sob vácuo (1,9 g). O filtrado foi resfriado a -20°C , formando cristais amarelados de hábito octaédrico (**produto IV'**), que foram filtrados, lavados com isopropanol (20 mL) e secados sob fluxo de gás. Após a adição de isopropanol ao filtrado, formou-se uma solução verde que foi novamente resfriada a -20°C , para produzir um sólido policristalino verde muito semelhante ao obtido na síntese com NaOPr^i (item 6.2.1).

O procedimento de preparação de $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ pela rota descrita acima está resumido no Esquema 8.



Esquema 8: Fluxograma da reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$, $KOPr^i$ e VCl_3 .

6.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

6.3.1. ESTUDOS DE SOLUBILIDADE

Produto III: Insolúvel em tolueno, isopropanol, *n*-hexano, diclorometano, tetrahidrofurano e acetonitrila.

Produto IV e IV': Solúveis em tolueno, *n*-hexano, diclorometano e acetonitrila; insolúveis em isopropanol, metanol e éter etílico.

6.3.2. ANÁLISE ELEMENTAR

Os cristais dos produtos IV (incolores) e IV' (amarelados), bem como o produto VII (verde) foram analisados por microanálise e espectrometrias de absorção e emissão atômicas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Dados de análise elementar para os **produtos IV, IV' e VII**, comparados com possíveis formulações.

Teores (% m/m)	Ti	V	C	H
Calculado para $[\text{VCl}_2\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$	12,8	6,8	43,3	8,5
Calculado para $[\text{Na}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$	14,3	0,0	49,8	9,8
Calculado para $[\text{K}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$	14,4	0,0	48,6	9,5
Calculado para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu_2\text{-OPr}^i)_2]$	14,9	0,0	44,9	9,1
Obtido para o produto IV (cristais incolores)	13,6	*	44,2	9,0
Obtido para o produto IV' (cristais amarelados)	14,7	*	43,9	9,1
Obtido para o produto VII (sólido verde)	*	29,6	43,9	7,9

(*) Quantidade inferior ao limite de detecção do equipamento (12 ppb para titânio e 6 ppb para vanádio, item 3.4.3).

Os resultados da análise elementar evidenciam que os produtos IV e IV' não correspondem ao complexo trinuclear heterobimetálico $[\text{VCl}_2\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ e que os dois metais foram incorporados em produtos diferentes no decorrer da reação (Tabela 10).

6.3.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Um estudo de RPE (em solução com tolueno e no sólido pulverizado, à temperatura ambiente) foi realizado para os cristais incolores (**produto IV**). O objetivo desta análise foi verificar a presença de espécies paramagnéticas na amostra (Ti^{III} ou V^{IV}) que poderiam ter surgido de reações de oxi-redução. O produto não apresentou sinal de RPE, o que confirma que ele contém apenas Ti^{IV} como sugerido pela análise elementar.

Os cristais amarelados (**produto IV'**) também foram submetidos a análise por RPE, pois a sua coloração sugeria a presença de vanádio no sólido (embora o metal não tenha sido detectado por espectrometria de emissão). Os cristais foram dissolvidos em tolueno e analisados à temperatura ambiente e a 77 K. O espectro registrado a 77 K é apresentado na Figura 14.

A Figura apresenta as 16 linhas esperadas para o espectro anisotrópico de um composto de coordenação de vanádio (provavelmente no estado de oxidação IV+) em solução congelada.⁷⁰ No entanto, o resultado da análise por espectrometria de emissão atômica aponta para limites não-detectáveis de vanádio no sólido (Tabela 10). Assim, quantidades-traço de vanádio estão provavelmente contribuindo para a formação de centros de cor nos cristais do complexo binuclear. Os dados de RPE sugerem que o **produto IV'** seria melhor descrito pela formulação $[Ti_{1-x}V_xCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)]_2(\mu-OPr^i)_2$, onde $x < 1,19 \times 10^{-5}$ mols, de acordo com os resultados obtidos pela análise de espectrometria de emissão atômica. Uma forma de determinar a quantidade de vanádio presente no produto com maior precisão seria realizar uma contagem da densidade de

spins por RPE. Este estudo será iniciado em breve como uma das etapas subsequentes deste trabalho.

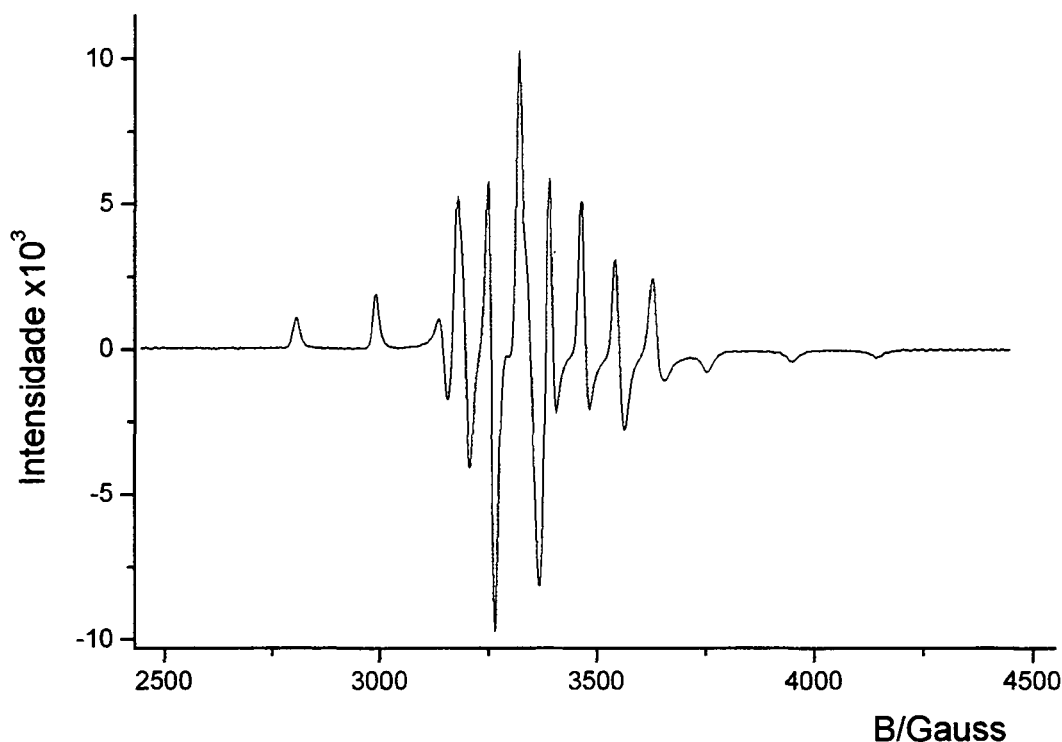


Figura 14: Espectro de RPE dos cristais amarelados (**produto IV'**) em solução com tolueno a 77 K.

A formação de $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ nesta síntese sugere que a reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ e KOPr^i segue o mesmo mecanismo que leva à formação do **produto IV** pela rota análoga com NaOPr^i .

6.3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (MONOCRISTAL) APLICADA AOS PRODUTOS IV E IV'

Os cristais incolores losangulares (**produto IV**) mostraram-se altamente higroscópicos e apresentaram um ponto de fusão baixo, aglomerando-se

quando submetidos a vácuo. Por este motivo eles foram secados rapidamente sob fluxo de gás (aproximadamente 5 minutos). Quando o tempo de secagem sob N_2 foi prolongado em uma ocasião, os cristais tornaram-se opacos e passaram a apresentar fissuras profundas nas faces.

Vários cristais do **produto IV** foram rapidamente transferidos do tubo de Schlenk para uma gota de óleo focalizada em um microscópio. Um cristal de aproximadamente 0,3 x 0,2 x 0,2 mm foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K sob fluxo de N_2 e montado no difratômetro. Os dados foram coletados a 173 K com o objetivo de minimizar a agitação térmica e de evitar a decomposição do cristal. As intensidades de difração foram medidas para θ variando de 4,61 a 25,04°; os parâmetros de célula unitária foram definidos a partir de todas as reflexões medidas. Foram coletadas 2.982 reflexões únicas, das quais 2.714 apresentaram $I > 2\sigma_i$. 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 0,045 para as reflexões observadas (todos os dados) e 0,041 para as reflexões com $I > 2\sigma_i$ (167 parâmetros refinados).

Os resultados desta análise estrutural (**produto IV**) indicam que o composto cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ (n° 14). Os valores finais dos índices R apontam para uma resolução inequívoca da estrutura (Tabela 11).

A estrutura molecular do **produto IV** é apresentada na Figura 15, os dados cristalográficos na Tabela 11 e os comprimentos de ligação e ângulos selecionados nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Nos cristais do **produto IV**, a célula unitária é composta por duas unidades $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$, sendo que o centro de cada molécula corresponde a um centro de inversão. Desta forma o **produto IV** pode ser visto como um dímero de $\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2\text{Pr}^i\text{OH}\}$, em que as duas partes são unidas por duas pontes $\mu\text{-OPr}^i$. Cada átomo de titânio possui uma geometria de coordenação de um octaedro distorcido, estando ligado a um cloreto e a um isopropóxido terminal no plano que contém a unidade $\text{Ti}(\mu\text{-OR})_2\text{Ti}$. As demais posições da esfera de coordenação de cada átomo de titânio são ocupadas por um segundo isopropóxido terminal e uma molécula de isopropanol.

Uma vez que o isopropóxido exerce uma influência *trans* maior que o cloreto, o isopropóxido torna a ligação do grupamento em *trans* mais lábil e conseqüentemente aumenta a distância de ligação Ti-O. O grupo isopropóxido em ponte $\mu\text{-O}(1)\text{Pr}^i$ é *trans* ao isopropóxido terminal $\text{O}(3)\text{Pr}^i$, enquanto que $\mu\text{-O}(1)'\text{Pr}^i$ é *trans* ao cloreto. Como resultado observa-se uma não-equivalência nas distâncias $\text{Ti}-\mu\text{-OPr}^i$, ou seja, a distância de ligação $\text{Ti}-\mu\text{-O}(1)'$, 1,9521 Å, é significativamente menor que a distância $\text{Ti}-\mu\text{-O}(1)$, 2,1043 Å.

Uma evidência adicional para uma maior influência *trans* do isopropóxido em relação ao cloreto é o fato de que, no produto **IV** e complexos similares descritos na literatura, as distâncias $\text{Ti}-\text{Cl}$ *trans* às pontes $\mu\text{-OPr}^i$ (2,363 Å – referências 74 e 75; 2,3846 Å – Tabela 10) são maiores que as dimensões análogas no composto $[\{\text{TiCl}_2(\text{OPr}^i)(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]^{48}$ (2,253 Å), que possui pontes $\mu\text{-Cl}$.

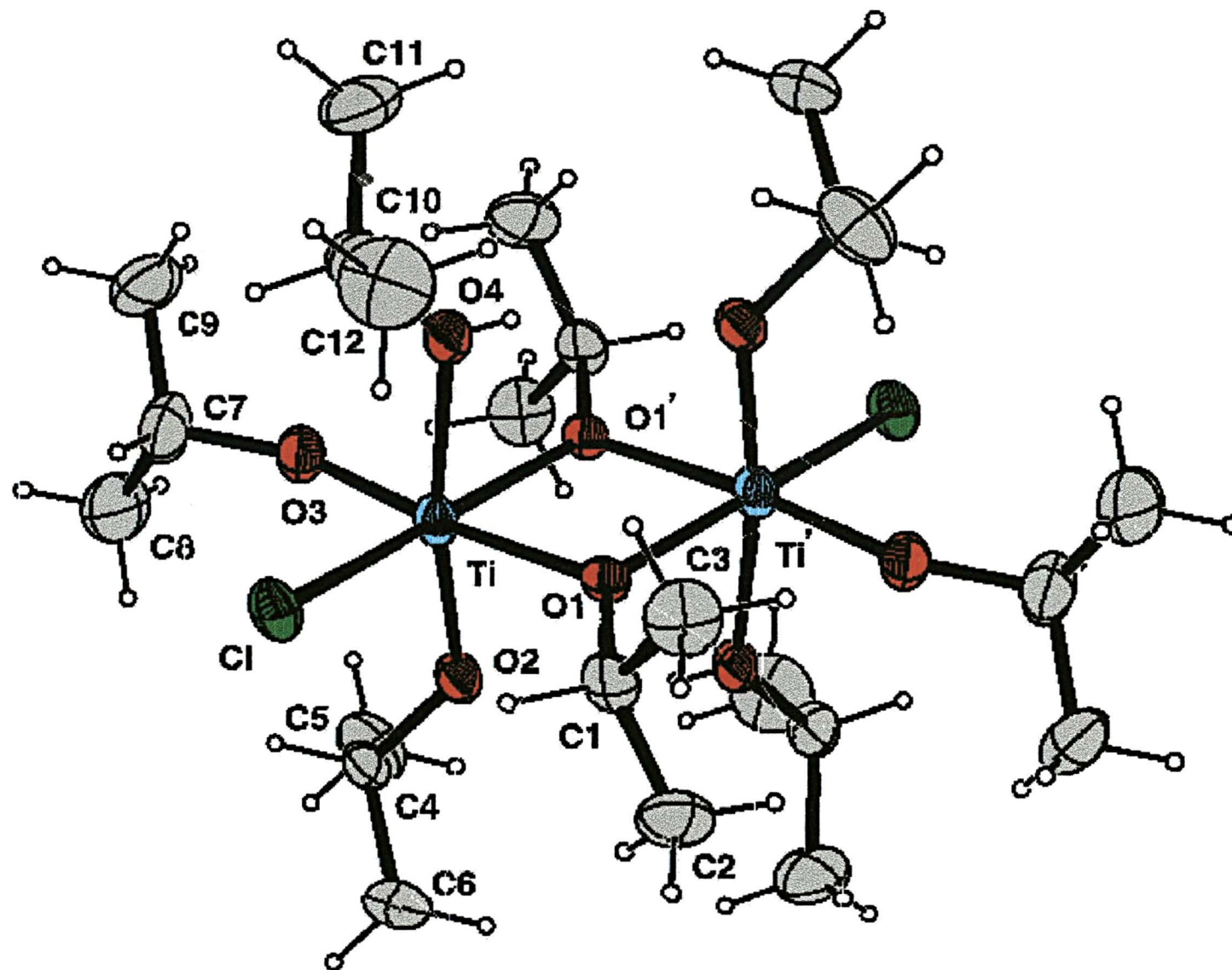


Figura 15: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (**produto IV**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos foram desenhados de forma a englobar 50% da densidade de probabilidade eletrônica.

Tabela 11: Dados de cristalografia de raios-X (monocristal) obtidos para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (**produto IV**).

Fórmulas unitárias (experimental)	$\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ti}_2$
Massa molar	641,40g/mol
Cor / forma	Incolor / losangular
Dimensões do cristal	0,3 x 0,2 x 0,2 mm ³
Temperatura da coleta dos dados	173(2) K
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$ (n ^o 14)
Parâmetros reticulares	$a = 10,8611(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,5932(5) \text{ \AA}$ $\beta = 102,826(2)^\circ$ $c = 15,3648(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume da célula unitária	1723,67(12) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada	1,24 g.cm ⁻³
F(000)	688
Coefficiente de absorção	0,66 mm ⁻¹
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo-K _α)
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 18
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	4,61 a 25,04°
Número de reflexões coletadas	10.969
Número de reflexões independentes	2.982 [R(int) = 0,030]
Número de reflexões observadas (I > 2σ _I)	2.714
Número de parâmetros refinados em F ²	167
“Goodness-of-fit” em F ²	1,022
Parâmetros residuais do mapa de Fourier após refinamento (“Largest diff. peak and hole”)	1,05 e -0,81 e/Å ³ , respectivamente
Índice R* final, para reflexões com I > 2σ _I	R1 = 0,041, wR2 = 0,101
Índice R* final (todos os dados)	R1 = 0,045, wR2 = 0,105

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

Programas utilizados: Coleta de dados e resolução da estrutura (Pacote WinGX), Correção para a absorção de raios X (Multiscan), Refinamento (SHELXL – 97), Diagramas (ORTEP-3 para Windows).

Tabela 12: Distâncias interatômicas selecionadas para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (produto IV).

Tipo de ligação		Descrição	Comprimento da Ligação (Å)
Ti - O _{terminal}	isopropanol	Ti - O(4)	2,1824(18)
	isopropóxido	Ti - O(2)	1,8533(16)
		Ti - O(3)	1,7690(16)
Ti - O _{ponte}		Ti - O(1)	2,1043(15)
		Ti - O(1)'	1,9521(15)
Ti - Cl		Ti - Cl	2,3846(6)
O - C		O(1) - C(1)	1,463(3)
		O(2) - C(4)	1,439(3)
		O(3) - C(7)	1,429(3)
		O(4) - C(10)	1,446(3)
M...M		Ti...Ti	3,206*

* Valor obtido utilizando o programa Simmetry

Tabela 13: Ângulos selecionados para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (produto IV).

Tipo de ângulo	Descrição	Ângulo (°)
O _{terminal} - Ti - O _{terminal}	O(3) - Ti - O(2)	100,06(8)
	O(3) - Ti - O(4)	91,83(8)
	O(2) - Ti - O(4)	167,99(8)
O _{terminal} - Ti - O _{ponte}	O(2) - Ti - O(1)	86,92(7)
	O(2) - Ti - O(1)'	94,49(7)
	O(3) - Ti - O(1)	172,97(7)
	O(3) - Ti - O(1)'	102,74(7)
	O(4) - Ti - O(1)	81,17(7)
	O(4) - Ti - O(1)'	81,19(6)
O _{ponte} - Ti - O _{ponte}	O(1) - Ti - O(1)'	75,67(6)
O _{terminal} - Ti - Cl	O(2) - Ti - Cl	95,21(5)
	O(3) - Ti - Cl	88,78(5)
	O(4) - Ti - Cl	86,59(5)
O _{ponte} - Ti - Cl	O(1) - Ti - Cl	91,43(4)
	O(1)' - Ti - Cl	163,40(5)
C - O - Ti	C(1) - O(1) - Ti	127,01(13)
	C(1) - O(1) - Ti'	128,36(13)
	C(4) - O(2) - Ti	131,99(14)
	C(7) - O(3) - Ti	150,14(17)
	C(10) - O(4) - Ti	135,90(16)
M - O - M	Ti - O - Ti'	104,33(6)

Na estrutura apresentada na Figura 15, os comprimentos de ligação Ti-O envolvendo os ligantes axiais são suficientemente diferentes entre si para permitir uma clara distinção entre a coordenação com o grupo isopropóxido (Ti-O(2) 1,8533 Å) e o isopropanol (Ti-O(4) 2,1824 Å).

A pequena distância Ti-O em Ti-O(3)Prⁱ (1,7690 Å), juntamente com a presença de um ângulo bem aberto em Ti-O(3)-C(7) (150,14°) são evidências estruturais fortes de doação π O \rightarrow Ti. A maior distância Ti-O em Ti-O(2)Prⁱ (1,8533 Å) e Ti-O(4)HOPrⁱ (2,1824) Å e uma menor abertura no ângulo Ti-O-C em Ti-O(2)-C(4) (131,99°) e Ti-O(4)-C(10) (135,90°) indicam que estas ligações possuem um caráter π menos acentuado.

Os ângulos em torno do átomo de titânio indicam uma geometria octaédrica significativamente distorcida. O ângulo O(1)-Ti-O(1)', de 75,67°, é menor que o ideal (90°) devido à restrição causada pelo anel Ti₂(μ -OR)₂. Os demais ângulos equatoriais são determinados pela restrição estérica imposta pelo anel, pelas repulsões RO...Cl e pelo efeito estérico das isopropilas.

A inspeção dos ângulos e comprimentos de ligação em torno dos centros de titânio(IV) revela uma característica interessante desta estrutura. O ângulo O(2)-Ti-Ti' é igual a 90,68°, enquanto que o ângulo O(4)-Ti-Ti' é de 78,8°, indicando que o átomo de oxigênio O(4) do isopropanol está inclinado em direção ao átomo de oxigênio O(2)' do segundo átomo de titânio. Esta inclinação pode ser também observada quando se compara a distância O(4)...O(2)' (2,8269 Å), que é aproximadamente 0,4 Å menor que a distância Ti...Ti de 3,2064 Å. Este tipo de arranjo espacial sugere a presença de ligação de hidrogênio (O-H...O) em IV (Figura 16). Como a molécula do **produto IV** é

centrossimétrica, a interação O-H...O intramolecular é observada na outra metade do dímero, gerada por simetria (Figura 16).

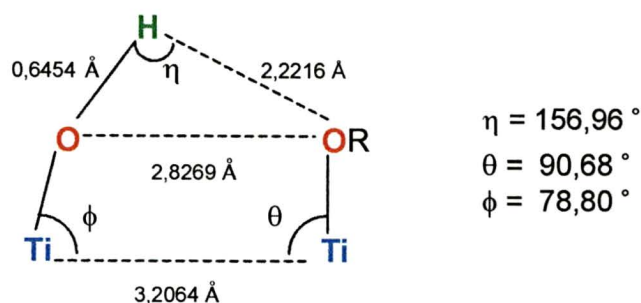


Figura 16: Ângulos e comprimentos de ligação que sugerem a presença de ligação de hidrogênio no **produto IV**.

A influência da ligação de hidrogênio sobre o O(2) é refletida na distância de ligação Ti-OPrⁱ_{terminal}. A distância de ligação Ti-O(2) (1,8533 Å) é aproximadamente 0,08 Å maior que a distância Ti-O(3) (1,7690 Å) porque a ligação de hidrogênio diminui a densidade eletrônica do oxigênio enfraquecendo a ligação Ti-O.

Existem vários exemplos de ligação de hidrogênio intramolecular do tipo O-H...A (A = Cl, OR, NR) em complexos binucleares similares ao **produto IV**, descritos em literatura.⁷⁶

Os cristais amarelados (**produto IV'**) obtidos na reação entre [Ti(OPrⁱ)₄], KOPrⁱ e VCl₃ (2:1:1) também foram analisados por difratometria de raios-X (monocristal). Os resultados apontaram para o mesmo grupo espacial, as mesmas dimensões de célula unitária e a mesma estrutura molecular obtidos anteriormente para o **produto IV**. A possibilidade de substituição de alguns centros de titânio(IV) por vanádio(IV) no complexo binuclear (o que poderia explicar o resultado da análise de **IV'** por RPE, seção 6.3.3.) não pôde ser

avaliada cristalograficamente porque os dois átomos têm números atômicos muito próximos, o que torna quase impossível a distinção das suas densidades eletrônicas.

6.3.5. CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS EM NÍVEL SEMI-EMPÍRICO APLICADOS AO **PRODUTO IV**

Os cálculos mecânico-quânticos realizados para o **produto IV**, empregando a parametrização INDO/S, partiram da geometria molecular determinada por difratometria de raios-X. Foram consideradas as multiplicidades de spin iguais a 1 e 3 (estados singlete e triplete para a molécula, respectivamente) e uma configuração com 224 elétrons (somente elétrons de valência).

Os resultados obtidos para as energias SCF (Energia de campo auto-consistente) e CI (Energia de interação de configuração) indicam que a configuração de multiplicidade 1 apresenta uma energia relativa mais baixa em $469,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ que a calculada para a multiplicidade 3. Este resultado é concordante com o esperado, uma vez que o **produto IV** contém 2 centros de Ti^{IV} (configuração d^0).

A Tabela 12 apresenta as ordens de ligação calculadas para o **produto IV** a partir da geometria determinada por difratometria de raios-X.

Os dados da Tabela 14 estão em perfeita concordância com as informações estruturais disponíveis para **IV**. Assim, tanto as distâncias quanto as ordens de ligação, são compatíveis com o seguinte ordenamento das forças de ligação médias: $\text{Ti} - \text{OPr}_{\text{terminal}}^i > \text{Ti} - (\mu\text{-OPr}^i) > \text{Ti} - \text{OHPr}^i$.

Tabela 14: Ordens de ligação calculadas para $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ utilizando a parametrização INDO/S.

Ligação	Ordem de ligação teórica
Ti - $\text{OPr}^i_{\text{terminal}}$	1,51*
Ti - OHPr^i	0,68
Ti - $(\mu\text{-OPr}^i)$	0,85*
Ti - Cl	0,70
H - $\text{O}(4)\text{Pr}^i$	0,94
$\text{O}(2') - \text{HO}(4)\text{Pr}^i$	0,0037
$\text{O}(1,1') - \text{HO}(4)\text{Pr}^i$	0,0004*
$\text{O}(3) - \text{HO}(4)\text{Pr}^i$	0,0002

(*) Valores médios de ordem de ligação

A ordem de ligação calculada para a interação entre o hidrogênio H(4) do isopropanol e o oxigênio O(2') do isopropóxido é igual a 0,0037. Este valor é cerca de 10 vezes superior à ordem da interação entre o mesmo hidrogênio e os oxigênios O(1), O(1') e O(3). Isso também reflete a existência de ligação de hidrogênio intramolecular em **IV**, interações essas evidenciadas na Figura 17.

6.3.6. CONTAGEM DO NÚMERO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA NOS CENTROS METÁLICOS DO PRODUTO IV

No **produto IV**, a cada centro de Ti^{IV} (d^0) encontram-se ligados um cloreto, dois isopropóxidos em ponte, dois isopropóxidos terminais e uma molécula de isopropanol.

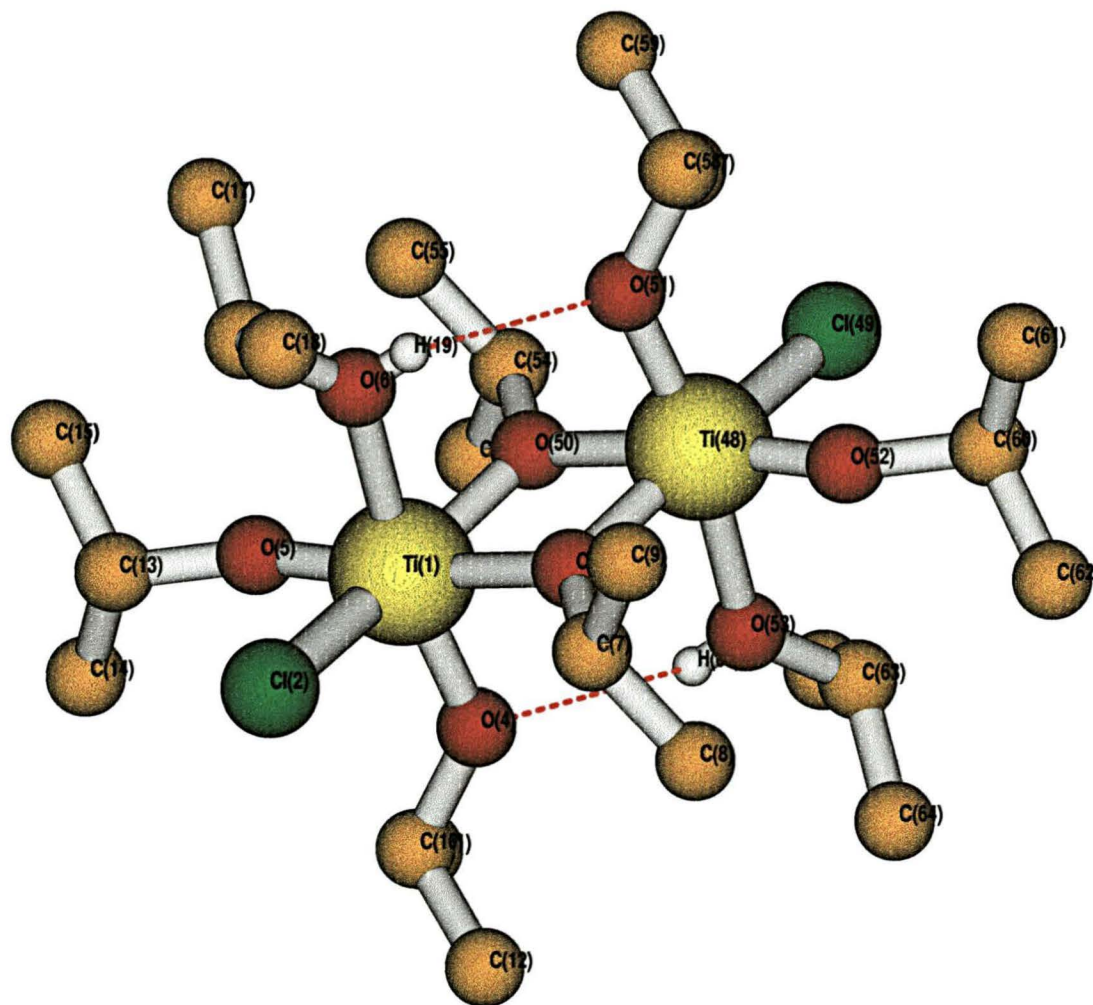


Figura 17: Representação estrutural do **produto IV**, gerada pelo programa Moldem, evidenciando as ligações de hidrogênio intramoleculares.⁸¹

Os grupos $-Cl$, $\mu-OPr^i$ e o isopropanol contribuem, cada um, com um par de elétrons para a formação da ligação com o centro metálico. Por outro lado, a presença de ângulos $Ti-OPr^i-C$ muito obtusos (média = $141,06^\circ$), as pequenas distâncias de ligação $Ti-OPr^i_{terminal}$ (média = $1,8112 \text{ \AA}$) e as ordens de ligação $Ti-OPr^i_{terminal}$ maiores que 1 (média = $1,54$), são consideradas evidências de doação $\pi O \rightarrow Ti$. Sendo assim, foi considerado que cada isopropóxido terminal contribui com 4 elétrons para a estabilização do agregado trinuclear e conseqüentemente que, no **produto IV**, há 16 elétrons de valência associados a cada centro de titânio (Figura 18).

Ti^{IV}	1 X 0 e ⁻	0 e ⁻
Cl^-	1 X 2 e ⁻	2 e ⁻
$\mu-OPr^i^-$	2 X 2 e ⁻	4 e ⁻
$OPr^i^-_{terminal}$	2 X 4 e ⁻	8 e ⁻
Pr^iOH	1 X 2 e ⁻	2 e ⁻
		16 e ⁻

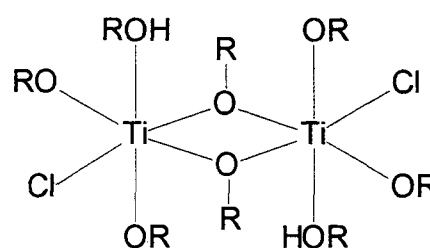


Figura 18: Cálculo do número de elétrons de valência em cada centro de titânio(IV) no **produto IV**.

A formação do dímero $[\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)\}_2(\mu-OPr^i)_2]$ ocorre através das pontes $\mu-OPr^i$. Esta dimerização pode ser explicada pela deficiência eletrônica e a necessidade de saturar a esfera de coordenação dos centros de Ti^{IV} em espécies hipotéticas como $\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)\}^+$, que poderiam ser geradas na mistura de reação durante a formação de **IV**.

6.3.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Algumas absorções características na região do infravermelho são úteis para o diagnóstico do modo de coordenação do metal em alcóxocomplexos, podendo para isso ser combinadas com resultados obtidos por outras análises. Por exemplo, as absorções devidas ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ geralmente aparecem na faixa $1020 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ (OMe), $930 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ (OPrⁱ) e $1200 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ (OBuⁱ). Os estiramentos M-O são geralmente registrados entre 500 e 700 cm^{-1} , sendo que derivados clorados apresentam absorções adicionais entre 300 e 400 cm^{-1} . Há também a possibilidade de distinção entre ligantes OR terminais e em ponte.⁶⁷

O espectro de infravermelho registrado para o **produto IV** a partir de emulsão em nujol pode ser visto na Figura 19, sendo que as atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas estão relacionadas na Tabela 15.

Tabela 15: Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho registrados para o **produto IV**.

Número de onda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição tentativa
3199	m	$\nu(\text{OH})$ associado
933	m	$\nu(\text{C-O})$; grupo $\mu\text{-OPr}^i$
1012	F	$\nu(\text{C-O})$; grupo $\text{OPr}^i_{\text{terminal}}$
617	F	$\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{Ti-O})$

ν = estiramentos simétrico e assimétrico

O espectro do **produto IV** exibe uma banda larga em 617 cm^{-1} que, segundo Bradley¹, pode ser atribuída a vibrações $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{M-O})$ sobrepostas. As bandas em 933 (m) e 1012 (F) são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C-O})$ dos grupos isopropóxidos em ponte e terminais, respectivamente. As distâncias de ligação $(\text{O-C})_{\text{ponte}}$ (média = $1,451\text{ \AA}$) e $(\text{O-C})_{\text{terminal}}$ (média = $1,437\text{ \AA}$) são concordantes com as observações de espectroscopia de infravermelho: distâncias menores caracterizam ligações O-C mais fortes que, em consequência, dão origem a absorções (no infravermelho) em frequências mais altas.

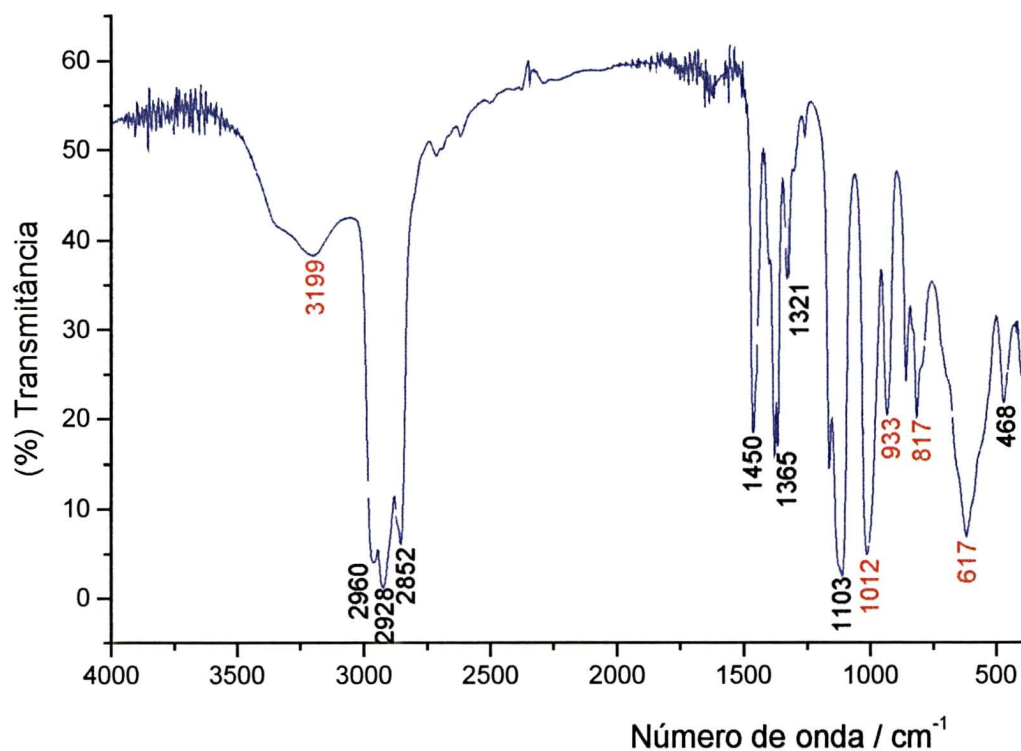


Figura 19: Espectro de absorção na região do infravermelho (emulsão em nujol) registrado para o composto $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (**produto IV**).^{*}

^{*} Bandas do nujol (cm^{-1}): 2960 e 2872 $\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$; 2853 e 2926 $\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$; 1465 $\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$; 1450 e 1375 $\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$; 720 $\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$.⁷⁷

Na região de 1365 a 1379 cm^{-1} , onde aparece um sinal intenso relativo ao nujol, ocorrem também as vibrações de deformação angular simétrica de C-H das dimetilas geminais dos isopropóxidos. Em função da sobreposição dessas bandas, não foi possível fazer atribuições mais precisas dos sinais nessa região do espectro.

As hidroxilas livres são geralmente detectadas através de uma absorção fraca e aguda entre 3580 e 3650 cm^{-1} , enquanto grupos -OH associados apresentam bandas mais largas e mais intensas na região de 3200 a 3500 cm^{-1} . O espectro do **produto IV** (em nujol) apresenta uma banda larga de média intensidade a 3199 cm^{-1} , que corresponde a mais uma evidência da presença de ligação de hidrogênio no produto.

O espectro de infravermelho em solução de *n*-hexano registrado para o **produto IV** (não mostrado) apresenta as mesmas absorções características em 617 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{Ti-O})$), 928 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$; $\mu\text{-OPr}^i$) e 1011 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$; $\text{OPr}^i_{\text{terminal}}$), indicando que o **produto IV** mantém a sua estrutura dimérica em solução. A solubilidade relativamente baixa do **produto IV** em *n*-hexano e a presença de “franjas” no espectro fizeram com que ocorresse perda de resolução na região das hidroxilas.

6.3.8. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -RMN)

Com o objetivo de estudar o comportamento do **produto IV** em solução, registramos o espectro de ^1H -RMN em CD_2Cl_2 . O experimento foi

conduzido por um período de 6 horas, variando-se a temperatura entre a ambiente e -55°C . Os espectros registrados estão mostrados na Figura 20.

O espectro obtido à temperatura ambiente apresenta um sinal alargado em $\delta = 4,5$ ppm atribuído a hidrogênios metínicos (-CH) e dois sinais em $\delta = 1,27$ e $1,30$ ppm atribuídos a hidrogênios metílicos (-CH₃) dos grupos isopropanol e isopropóxido, respectivamente. A falta de resolução pode ser atribuída à presença de ligantes isopropóxidos e isopropanol em ambientes químicos semelhantes, somada a um caráter fluxional característico deste tipo de alcóxidos de metais de transição.³⁸ Registramos também, num outro experimento, o espectro de ¹H-RMN (400MHz, CD₃C₆D₅) do **produto IV** a 90°C (não mostrado). Este apresentou menor resolução do que o espectro à temperatura ambiente, indicando um aumento do caráter fluxional dos ligantes à temperatura mais alta.

Com o abaixamento gradativo da temperatura de análise, são observadas mudanças significativas no espectro. A -20°C há dois conjuntos de sinais na região dos hidrogênios dos carbonos metínicos. O sinal na frequência mais alta ($\delta = 5,1$ ppm), próximo ao sinal do diclorometano ($\delta = 5,3$ ppm), é atribuído ao hidrogênio metínico do ligante isopropóxido e o sinal em $\delta = 4,2$ ppm refere-se ao isopropanol. O deslocamento para frequência mais alta dos hidrogênios dos grupos isopropóxidos (em relação ao isopropanol) está relacionado com a maior eficiência de interação $\pi \text{O} \rightarrow \text{Ti}$, o que resulta numa drenagem de densidade eletrônica maior e diminui a blindagem sobre os hidrogênios dos alcóxidos. Estes sinais, bem como os das metilas, não são bem resolvidos a esta temperatura.

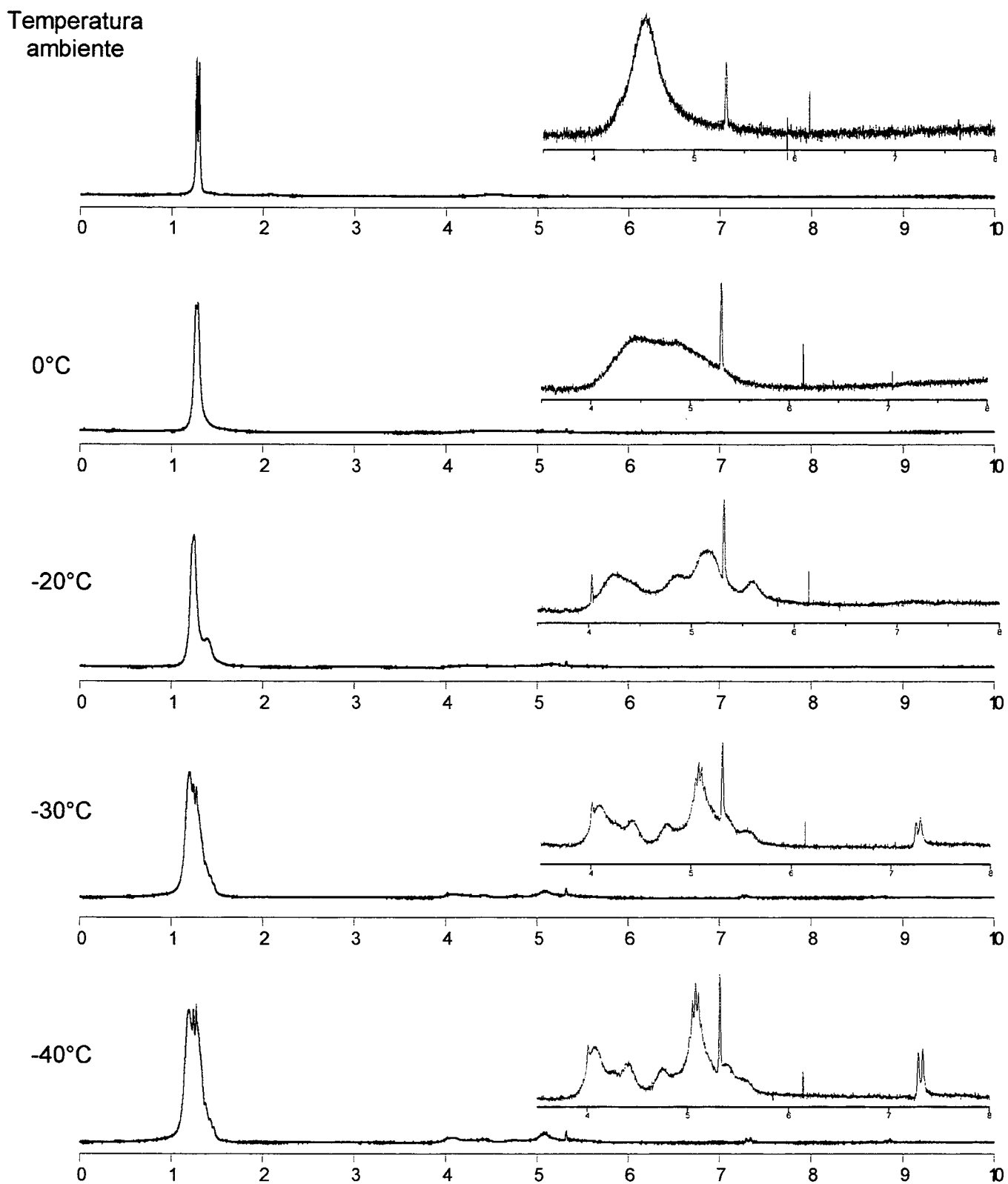


Figura 20: Espectros de $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , temperatura variável) registrados para o **produto IV**.

Nos espectros obtidos a -30°C e -40°C , são observados três sinais de ressonância atribuídos aos hidrogênios metílicos. O sinal na frequência mais baixa ($\delta = 1,21$ ppm) refere-se ao isopropanol; os demais ($\delta = 1,24$ e $1,28$ ppm) correspondem aos dois ambientes de isopropóxidos (terminal e em ponte). Há também uma melhoria de resolução na região dos hidrogênios metínicos, com vários sinais entre 4 e 5 ppm. Também neste caso as ressonâncias nas frequências mais baixas são atribuídas ao isopropanol.

A -30°C , o hidrogênio da hidroxila do isopropanol aparece como um dublete em $\delta = 7,25$ ppm. Na temperatura de -40°C pode-se observar o dublete bem resolvido ($\delta = 7,31$ ppm). Este encontra-se deslocado para frequências mais altas em relação ao dublete normalmente registrado para o isopropanol deuterado ($\delta = 5,12$ ppm). A esta temperatura observa-se claramente três ambientes de hidrogênios metílicos, embora não ocorra melhoria de resolução na região dos hidrogênios metínicos.

Portanto, a análise de $^1\text{H-RMN}$ indica a presença de pelo menos 3 ambientes diferentes de grupos $-\text{OPr}^i$ na amostra em solução, o que é coerente com o esperado para o **produto IV**, considerando os dados estruturais disponíveis. Estes resultados indicam que a estrutura binuclear apresentada por **IV** no estado sólido (de acordo com a análise por difração de raios-X) provavelmente se mantém em solução.

6.3.9. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13 (^{13}C -RMN)

O espectro de ^{13}C -RMN (400 MHz – CD_2Cl_2) registrado para **IV** à temperatura ambiente apresenta um sinal atribuído aos carbonos metílicos ($\delta = 25,36$ ppm), porém não apresenta sinal na região dos carbonos metínicos ($\delta \cong 80$ ppm). Esta ausência do sinal à temperatura ambiente deve-se provavelmente à fluxionalidade dos grupos $-\text{OR}$ e à dificuldade de detecção destes grupos fluxionais na escala de tempo do experimento de ^{13}C -RMN (Figura 21).

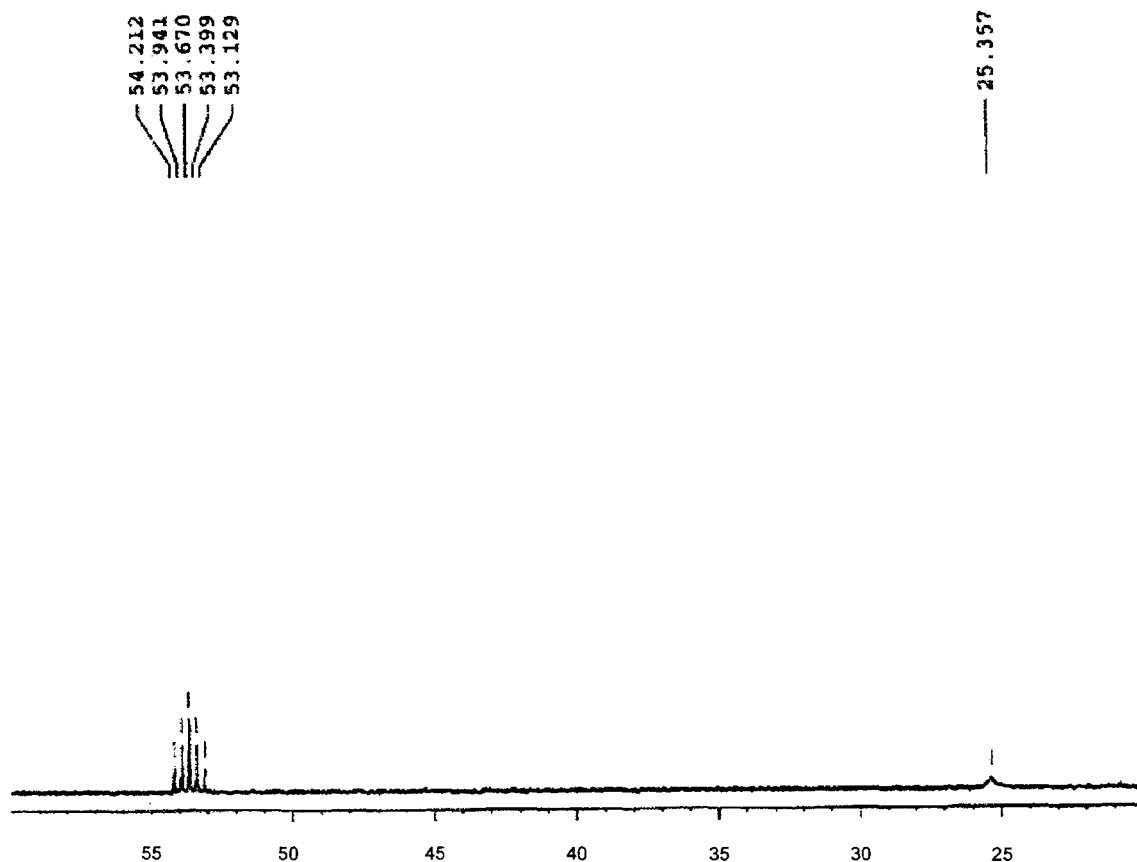


Figura 21: Espectro de ^{13}C -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C) registrado para o **produto IV**.

6.3.10. ESPECTROMETRIA DE MASSA POR “ELECTROSPRAY” (ES-MS)

O **produto IV** foi analisado também por espectrometria de massa por “electrospray” (ES-MS) em solução com acetonitrila $7,7 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Foi registrado um envelope de picos centrado em m/z 644 (intensidade de aproximadamente 35%), compatível com a massa molecular do **produto IV** (645 u). Como esta análise não foi realizada em condições ideais de exclusão de umidade, ocorreu hidrólise do material na solução, gerando possivelmente derivados de maior nuclearidade; isto levou à detecção de outros grupos de picos no espectro, correspondentes a massas moleculares mais altas.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

O composto $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (**produto I**) foi obtido com sucesso, não havendo formação de alcóxidos poliméricos do tipo $[\text{Fe}(\text{OR})_2]_n$. Os resultados das análises por Difractometria de Raios-X, RPE e Espectroscopia Mössbauer são concordantes com a formação do complexo trinuclear, que apresenta o centro de ferro no estado de oxidação desejado (2+). Estes resultados confirmam que a rota de síntese empregada neste trabalho é eficiente para a incorporação de ferro à unidade nonalcoxodititanato.

Existem poucos alcóxocloreto de titânio análogos ao complexo binuclear **IV** deste trabalho, $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$, descritos em literatura. Estes são os compostos $[\{\text{TiCl}_2(\text{OPr}^i)(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ e $[\{\text{TiCl}_2(\text{OPr}^i)(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ ⁷⁴, preparados pela alcoólise do TiCl_4 com isopropanol, e os cloro-alcóxo-halo-funcionalizados de fórmula geral $[\{\text{TiCl}_2(\text{OEtX})(\text{HOEtX})\}_2(\mu\text{-OEtX})_2]$ ⁷⁵ (X = Cl, Br e I;) preparados pela reação entre TiCl_4 e 1-cloro-2-etanol.

A preparação de alcóxocloreto via alcoólise do TiCl_4 produz compostos em que o Ti está restrito à substituição de dois cloretos pelos alcóxidos, mesmo com um largo excesso do álcool. O uso de bases como $\text{NH}_{3(g)}$, que reagem com o HCl liberado na reação, leva à quebra da estrutura dimérica formando o já bastante conhecido $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$. Sendo assim, o presente trabalho apresenta a preparação de um novo alcóxo-cloreto no qual se obteve a substituição de três dos ligantes cloretos associados ao titânio (com alto rendimento).

O **produto IV** é provavelmente obtido por um mecanismo de reação que envolve um doador de haletos, no nosso caso VCl_3 . Não se sabe ainda qual o

papel do NaOPr^i (ou do KOPr^i) nesta síntese. É preciso esclarecer se o mecanismo de formação do **produto IV** necessariamente implica na formação de um intermediário trinuclear que origina a estrutura binuclear. Esta é uma das questões que pretendemos responder com o nosso futuro trabalho.

Temos também que encontrar uma resposta para a questão: “Porque a montagem do complexo trinuclear via reação do intermediário $[\text{M}'\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, $\text{M}' = \text{Na}^+$, K^+ , funciona com o cloreto de ferro(II) e não com o cloreto de vanádio(III)?” De acordo com a literatura⁸², VCl_3 reage rapidamente com álcoois e alcóxidos de metais alcalinos formando alcóxidos de vanádio(IV ou V) e disponibilizando cloretos para a solução. Estes, por sua vez, poderiam atacar o centro eletrofílico de Ti^{IV} . Esta reação poderia estar competindo cineticamente com a substituição do Na^+ ou K^+ pelo vanádio, que formaria o complexo trinuclear. A completa caracterização do produto que contém vanádio (cristais verdes) poderá ajudar-nos a responder esta pergunta.

Outra possibilidade a ser considerada é a presença de água, mesmo em quantidades-traço, no solvente ou no isopropanol. Isso poderia determinar a formação de oxo-complexos de vanádio, o que impediria a formação do complexo trinuclear $[\text{VCl}_2\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ e levaria os dois metais, titânio e vanádio, a produtos distintos. Para testar esta hipótese estamos investindo no isolamento e na caracterização dos cristais verdes (que contêm vanádio), bem como na secagem ainda mais rigorosa dos reagentes e solventes.

Em conclusão, alguns dos objetivos específicos deste trabalho foram atingidos, outros estão em fase de consolidação. A estratégia de síntese adotada para os alcóxidos polinucleares heterobimetálicos parece-nos promissora por sua versatilidade e simplicidade. Algumas questões ainda

devem ser respondidas quanto às condições ideais de síntese envolvendo vanádio para que, num estágio posterior do trabalho, passemos à síntese do metaloligante $[V_2(OR)_9]^-$ (a partir de $V(OR)_4$) e aos estudos de reatividade desta espécie com sais de $Fe^{II/III}$. Neste contexto buscamos a obtenção de complexos do tipo $[FeX_n\{V_2(OR)_9\}]$, cuja reatividade em relação ao N_2 seria analisada em ambiente redutor.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8.1. Uma vez caracterizado completamente o complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ seria interessante realizar um paralelo com o que já existe descrito para o análogo de zircônio $[\text{FeCl}\{\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, fazendo reações de substituição do cloreto por outros ligantes como metóxido, etóxido, *terc*-butóxido e acetilacetonato.⁶⁸ Outro paralelo seria a obtenção do composto dimérico $[\text{Fe}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}_2]$ a partir da reação de $[\text{K}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ com FeCl_2 (2:1) e posterior substituição dos isopropóxidos por outros ligantes, procurando assim regularidades na reatividade da unidade $\{\text{M}_2(\text{OR})_9\}$.⁶⁸

8.2. Outro estudo interessante seria a obtenção do complexo trinuclear de Ti e Fe utilizando alcóxidos mais volumosos como BuO^t . Alcóxidos com este ligante são mais atrativos para o processo sol-gel por apresentarem uma cinética de hidrólise mais lenta.

8.3. A preparação do complexo trinuclear de ferro a partir de alcóxidos contendo grupos R distintos, como por exemplo $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ e KOBu^t , ou a partir de alcóxidos de diferentes metais ($[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, $[\text{V}(\text{OPr}^i)_4]$ e KOPr^i) poderia fornecer indicações a respeito do mecanismo de formação destes complexos e produzir sistemas heterotrimetálicos. A síntese do análogo contendo Fe^{III} pode ser interessante para comparações estruturais, espectroscópicas e cinéticas com o **produto I**.

- 8.4. O fato do **produto IV** ser molecular, cristalino e conter ligações longas Ti-Cl = 2,384(6) Å e Ti-O(H)Prⁱ = 2,1824(18) Å sugere que o composto possa ser utilizado como precursor de espécies de maior nuclearidade, analogamente ao que ocorre com o complexo binuclear de ferro(II) $[\{\text{FeCl}(\text{tmeda})\}_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (tmeda = N, N, N', N' – tetrametiletilenodiamina).⁷¹ Este complexo, quando em reação com um retirador de haletos (tetrafenilborato de sódio, por exemplo) produz, por auto-montagem, o composto $[\text{Fe}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3][\text{BPh}_4]$.
- 8.5. Uma alternativa interessante para estudar o mecanismo de formação de $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ seria gerar o complexo binuclear **IV** através da reação do $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ com VCl_3 ou com um outro doador de haletos, (um sal de amônio quaternário, por exemplo).
- 8.6. Uma vez que a reação do VCl_3 com álcoois e/ou alcóxidos leva à formação de alcóxidos de vanádio(IV)/(V) poliméricos,⁸² seria interessante tentar obter um alcóxido heterobimetálico trinuclear de titânio e vanádio utilizando um outro material de partida, como por exemplo alcoolatos de vanádio(II).
- 8.7. A preparação de compostos trinucleares homometálicos poderia ajudar no entendimento das propriedades espectrais e magnéticas e do comportamento reacional dos complexos heterometálicos.
- 8.8 A realização de estudos eletroquímicos nos materiais obtidos (**produtos I e IV**) poderá também informar sobre a estabilidade destas espécies na forma reduzida, seus potenciais de redução, o grau de interação intermetálica e a possibilidade de interação com N_2 .

8. Referências Bibliográficas

01. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P.. **Metal alkoxides**. London : Academic Pres, 1978.
02. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; BHAGAT, M.; GODHWANI, J.. Molecular design of novel heterometallic alkoxides as precursors. **J. of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 45-49, 1998.
03. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.. Some aspects of homo and heterometallic alkoxides based on functional alcohols. **Coord. Chem. Rev.**, v. 180, p. 967-997, 1998.
04. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; SOGANI, S.. Homo- and heterometallic alkoxides of group 1, 2 and 12 metals. **Chem. Soc. Rev.**, p. 215-225, 1990.
05. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.. Recent investigations on the heterometallic alkoxide chemistry of cobalt, nickel and copper. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 70, p. 885-892, 1993.
06. TUROVA, N. Y.; TUREVSKAYA, E. P.; YANOVSKAYA, M. I.; YANOVSKAY, A. I.; KESSLER, V. G.; TCHEBOUKOV, D. E.. Physicochemical approach to the studies of metal alkoxides. **Polihedron**, v. 17, n. 5-6, p. 899-915, 1998.
07. GAO, S.; WENG, Z. Q.; LIU, S.X.. Syntheses and characterization of four novel monooxovanadium(v) hidrazone complexes with hidroxamate or alkoxide ligantes. **Polyhedron**, v. 17, n. 20, p. 3595-3606, 1998.
08. CAULTON, K. G.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.. Synthesis, structural principles, and reactivity of heterometallic alkoxides. **Chem. Rev**, v. 90, p. 969-995, 1990.
09. HOCKS, L.; DURBUT, P.; HAMITOV, A.; MARBEHANT, J. L.; OUHADI, T.; STEVENS, C.; TEYSSIE, P. Study on chemical and catalytical properties of μ -oxo and μ -alkoxy polynuclear aggregates. **J. Mol. Catal.**, v. 3, n. 1, p. 135-150, 1977.
10. VOL'PIN, M. E.; SHUR, V. B.; BERKOVICH, E. G.. Transformations of molecular nitrogen into aromatic amines under the action of titanium compounds. **Inorg. Chim. Acta**, v. 280, n. 1-2, p. 264-274, 1998.

11. VIOUX, A.. Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 2292-2299, 1997.
12. VEITH, M.; ALTHER, A.; LECERF, N.; MATHUR, S.; VALTCHEV, K.; FRISTSCHER, E.. Molecular precursor approach to nano-scaled ceramics and metal/metal oxide composite. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 1-4, p. 191-194, parte A, Sp. Iss., 1999.
13. BOYLE, T. J.; SCHWARTZ, R. W.. An Investigation of group(IV) alkoxides as property controlling reagents in the synthesis of ceramic materials. **Comments Inorg. Chem.**, v. 16, n. 5, p. 243-278, 1994.
14. VOROTILOV, K. A.; YANOVSKAYA, M. I.; TUREVSKAYA, E. P.; SIGOV, A. S.. Sol-gel derived ferroelectric thin films: Avenues for control of microstructural and electric properties. **J. of Sol-Gel Science and Technology**, v. 16, n. 1-2, p. 109-118, 1999.
15. LIVAGE, J.; BETEILLE, F.; ROUX, C.; CHATRY, M.; DAVIDSON, P.. Sol-gel synthesis of oxide materials. **Acta. Mater.**, v. 46, n. 3, p. 743-750, 1998.
16. HENCH, L. L.; WEST, J. K.. Sol-gel process. **Chem. Rev.**, v. 90, p. 33-72, 1990.
17. YING, J. R.; WAN, C. R.; HE, P. J.. Sol-gel processed $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{O-LiZnVO}_4$ ceramic thin films as innovative humidity sensors. **Sensors and Actuators B- Chemical**, v. 62, n. 3, p. 165-170, 2000.
18. CHRISTMANN, T.; FELDE, B.; NIESSNER, W.; SCHARMANN, A.; SCHALCH, D.. Thermocromic VO_2 thin films studies by photoelectron spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 287, p. 134-138, 1996.
19. LIVAGE J.. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesis from alkoxides. **Coord. Chem. Rev.**, v. 192, p. 391-403, 1999.
20. HUBERT-PFALZGRAF, L.. Toward molecular desing of homo- and heterometallic precursors for lanthanide- based oxide materials. **New. J. Chem.**, v. 19, p. 727-750, 1995.
21. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; GODHWANI, J.. Molecular desing of novel heterometallic alkoxides as precursors. **J. of Sol-Gel Science; Technology**, v. 13, p. 45-49, 1998.

22. VEITH, M.; MATHUR, S.; LECERF, N.; BARTZ, K.; HEINTZ, M.; HUCH, V.. Synthesis of a $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composite by single-source precursor CVD. **Chem. Mater.**, v. 12, n. 2, p. 271-273, 2000.
23. VEITH, M.; LECERF, N.; MATHUR, S.; HUFNER, S.. Incorporation of a binary alloy in an oxide matrix via single source precursor CVD process. **Chem. Mater.**, v. 11, n. 11, p. 3103-3122, 1999.
24. YANG, J.; FERREIRA, J. M. F.; WENG, W. J. ; TANG, Y.. Synthesis, gelation behavior and evolution of oligomeric structure of BaTi double alkoxide. **Mater. Letters**, v. 42, n. 4, p. 257-261, 2000.
25. VEITH, M.; MATHUR, S.; LECERF, N.; HUCH, V.; DECKER, T.; BECK, H. P.; EISER, W.; HABERKORN, R.. Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO_3 , BaZrO_3 and $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxides routes. **J. of Sol-Gel Science; Technology**, v. 17, n. 2, p. 145-148, 2000.
26. EADY, R. R; LEIGH, G. J.. Metals in the nitrogenases. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2739-2747, 1994.
27. HOWARD, J. B.; RESS, D. C.. Structural basis of biological nitrogen fixation. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 2965-322, 1996.
28. GAMBAROTTA, S. Dinitrogen fixation and activation after 30 years: a puzzle still unsolved. **J. Organomet. Chem.**, v. 500, p. 117-126, 1995.
29. BAZHENOVA, T.A.; SHILOV, A. E.. Nitrogen fixation in solution. **Coord. Chem. Rev.**, v.144, p. 69-145, 1995.
30. REHDER, D. The coordination chemistry of vanadium as related to its biological functions. **Coord. Chem. Rev.**, v. 182, p. 297, 1999.
31. LUNEVA, N. P; MIRONOVA, S. A; SHILOV, A. E.; ANTIPIN, M. YU.; STRUCHKOV, Y. T.. A novel mixed-valence tetranuclear V(II)/V(III) complex isolatede from 3,5-di-tert-butylcatechol vanadium(II) sodium methoxide system for dinitrogen reduction. **Angew Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 32, n. 8, p. 1178-1179, 1993.
32. ANTIPIN, M. YU.; DIDENKO, P. L.; KACHAPINA, L. M.; SHILOV, A. E.; SHILOVA, A. K.; STRUCHKOV, Y. T.. Polynuclear molybdenum(VI)-molybdenum(V) complex: A precursor of the catalyst for dinitrogen reduction. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 1647-1648, 1989.

33. DENISOV, T. N.; SHUVALOVA, N. Y.; SHILOV, A. E.. A kinetic study of a vanadium(II)- magnesium hydroxide system. **Kinetics and Catalysis**, v. 35, n. 5, p. 700-704, 1994.
34. BRADLEY, D. C.; CALDWELL, E. V.; WARDLAE, W.. The preparation na properties of stannic alkoxides. **J. Am. Chem. Soc.**, p. 4775-4778, 1957.
35. BARTLEY, W. G.; WARDLAW, W. The alkali-metal zirconium ennea-alkoxides, $MZr_2(OR)_9$. **J. Chem. Soc.**, p. 422-430, 1958.
36. COTTON, F. A.; DIEDBOLD, M. P.; ROTH, W. J.. Further-studies of low-valent alkoxide complexes of niobium-synthesis and structure of dimeric niobium(IV) nonamethoxide. **Inorg. Chem.**, v. 27, n. 20, p. 3596-3600 , 1988.
37. VAARSTRA, , B. A.; STREIB, B. E.; CAULTON, K. G.. Rational construction of mixed-metal alkoxide. **J. Chem. Soc.**, v. 112, p. 8593-1990.
38. VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C.. Heterometallic alkoxides containing alkoxometallate(IV) ligands: synthesis and structural comparison. **Polyhedron**, v. 17, n. 5-6, p. 689-704, 1998.
39. EVANS, W. J.; GRECI, M. A.; JOHNSTON, M. A.; ZILLER J. W.. Synthesis, structure and reactivity of organometallic lanthanide-dizirconium nonaisopropoxide complex. **Chemistry-A European Journal**, v. 5, n. 12, p. 3482-3486, 1999.
40. VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C. New perspectives in the tailoring of hetero (bi- and tri-) metallic alkoxide derivatives. **Polyhedron**, v. 17. n. 5-6, p. 1005-1034, 1998.
41. VAARSTRA, B. A.; HUFFMAN, J. C.; STREIB, W. E.; CAULTON, K. G.. Incorporation of barium for the synthesis of heterometallic alkoxides: synthesis and structures of $[BaZr_2(OPr^i)_{10}]_2$ and $[BaZr_2(OPr^i)_9]$. **Inorg. Chem.**, v. 30, p. 3068-3072, 1991.
42. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V.; Designed synthesis and molecular structure of the first heterotermetallic alkoxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, p. 903-904, 1996.
43. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V. Novel ionogenic heterometal alkoxide derivatives. **Chem. Commun.**, p. 2197-2198, 1997.

44. SOGANI, S.; SING, A.; BOHRA, R.; MEHROTRA, R. C.; NOTTEMEYER, M.. Crystal and molecular-structure of the dimeric complex $[(Cd[Zr_2(OPr^i)_9(\mu-Cl)]_2)]$. **J. Chem. Soc. Commun.**, v. 10, p. 738-739, 1991.
45. SOGANI, S.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Synthesis and characterization of some hetero(bi)-metallic and hetero(tri)-metallic isopropoxide of magnesium(II). **Indian J. Chem. Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**. v. 34, n. 6, p. 449-453, 1995.
46. GARG, G.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Synthetic, spectroscopic (IR, UV) and magnetic studies of some novel bimetallic and tri-metallic alkoxides of Ni(II). **Indian J. Chem. Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**. v. 30, n. 10, p. 866-871, 1991.
47. SOGANI, S.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C. Synthesis and characterization of nonaisopropoxodistannato complex of magnesium(II), barium(II), zinc(II) and cadmium(II). **Polyhedron**, v. 14, n. 5, p. 621-627, 1995.
48. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V.. Synthesis and Characterization of new alkoxotitanates of yttrium, barium, and copper: single crystal X-ray Diffraction structures of $Cl_2Y\{Ti_2(OPr^i)_9\}$, $\{Ti(OPr^i)_5Ba\{Ti_2(OPr^i)_9\}$, and $ClCu\{Ti_2(OPr^i)_9\}$. **Inorg. Chem.**, v. 36, p. 2391-2399, 1997.
49. MEHROTRA, R. C.; AGRAWAL, M. M.. Double alkoxides of some quadrivalent metals. **J. Chem. Soc. (A)**, p. 1026-1030, 1967.
50. BAGHT, M.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Synthesis and characterisation of heterozirconium chloride alkoxides containing bivalent main group metals. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 997-1011, 1998.
51. DUBEY, R. K.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Synthesis and characterization of homoleptic and heteroleptic alkoxometallates of manganese(II). **Indian J. Chem. Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**. v. 31, n. 3, p. 156-159, 1992.
52. BAGHT, M.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Synthesis and characterisation of heterozirconium chloride alkoxides containing bivalent main group

- metals. **Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.**, v. 28, n. 6, p. 997-1011, 1998.
53. GOVIL, S.; KAPOOR, P. N.; MEHROTRA, R. C.. Double alkoxides of niobium and tantalum with aluminium and gallium. **Inorg. Chem. Acta**, v. 15, p. 43-46, 1975.
54. VAARSTRA, B. A.; HUFFMAN, J. C.; STREIB, W. E.; CAULTON, K. G.. Rational construction of mixed-metal alkoxides. **J. Chem. Soc., Chem Commun.**, p. 1750-1751, 1990.
55. EVANS, W. E.; MOHAMMAD, A. A. ZILLER, J. W.. Isolation and structural characterization of the polymetallic zirconium alkoxide complexes, $Zr_3O(OCH_2CMe_3)_9Cl$, $Zr_3O(OCMe_3)_9OH$ and $Na_4Zr_6O_2(OEt)_{24}$. **Polyhedron**, v. 17, n. 5-6, p. 869-877, 1998.
56. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V.. Synthesis and characterization of novel heterobimetallic halide isopropoxides based on $M_2(OPr^i)_9^-$ ($M = Sn, Zr$ or Ti) anions: crystal and molecular structures of $[Cd\{Sn_2(OPr^i)_9\}]$ and $[\{Sn\{Zr_2(OPr^i)_9\}\}_2]$. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2485-2490, 1996.
57. VEITH, M.; MATHUR, C.; MATHUR, S.; HUCH, V. Synthesis, characterization, and reactivity of new heteroleptic heterobimetallic alkoxide derivatives of tin(II): X-ray crystal structure of $[ClSn\{M_2(OPr^i)_9\}]_2$ ($M = Zr, Hf$), $[(C_5H_5)Sn\{Zr_2(OPr^i)_9\}]_2$, and $[(C_5H_5)Pb(\mu_2-OBu^t)_2Sn(OBu^t)]$. **Organometallics**, v. 16, p. 1292-1299, 1997.
58. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V.. A Sr(II)-Zr(IV)- Cd(II) alkoxide clusters: Synthesis and X-ray structure of $[\{Cd(OPr^i)_3\}Sr\{Zr_2(OPr^i)_9\}]_2$. **Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements**, v. 125, p. 493-496, 1997.
59. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V.. Synthesis and spectroscopic characterization of novel heterometallic isopropoxides: X-ray crystal structures of $[Cd\{M_2(OPr^i)_9\}]$ and $[Cd(OPr^i)_3Ba\{M_2(OPr^i)_9\}]_2$ ($M = Ti, Hf$). **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 7295-7303, 1996.
60. CLARK, D.; WATKIN, J. G.. Synthesis and characterization of thorium *tert*-butoxide complexes: X-ray crystal structure of $Th(O-t-Bu)_4(py)_2$ and $NaTh_2(O-t-Bu)_9$. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 1766-1772, 1993.

61. PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F., **Purification of Laboratory Chemicals**. 3rd ed. Butterworth Heenemann: Oxford, 1997.
62. HAMPDEM-SMITH, M. J.; WILLIAMS, D. S.; RHEINGOLD, A. L.. Synthesis and characterization of alkali-metal titanium alkoxide compounds $\text{MTi}(\text{O-i-Pr})_5$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$): Single X-ray Diffraction of $[\text{LiTi}(\text{O-i-Pr})_5]_2$. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 4076-4081, 1990.
63. SHELDRICH, G. M.. **SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement**, University of Gottingen, Germany, 1997.
64. 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.
65. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; SWANWICK, J. D.; WARDLAW, W.. Structural chemistry of the alkoxides, Part IV. Normal alkoxides of silicon, titanium, and zirconium. **J. Chem. Soc.**, p. 2025-2030, 1953.
66. BRADLEY, D. C.; HOLLOWAY, C. E.; Nuclear magnetic and cryoscopic studies on some alkoxides of titanium, zirconium, and hafnium. **J. Chem. Soc. (A)**, p. 1316-1319, 1968.
67. BARRACLOUGH, C. G.; BRADLEY, D. C.; LEWIS, J.; THOMAS, I. M.. The infrared spectra of some metal alkoxides, trialkylsilyloxides, and related silanols. **J. Chem. Soc.**, p. 2601-2605, 1961.
68. SHAH, A.; SINGH, A.; MEHROTRA, C. R.. Synthetic, chemical, spectroscopic (Infrared and Electronic) and Magnetic studies on dizirconiumneaisopropoxide complex of iron(II). **Inorg. Chim. Acta**, v. 141, p. 289-294, 1988.
70. DRAGO, R. S.. **Physical methods in chemistry**. Philadelphia : W. B. Saunders Company, p. 467-502, 1977.
71. HITCHCOK, P. B.; HUGHES, D. L.; LARKWORTHY, L. F.; LEIGH; G. J.; MARMION, C.J.; SANDERS, J. R.; SMITH, G. W.; SOUZA, J. S.. New compounds containing the triangulo-trichlorotrivanadium moiety. **J. Chem. Soc., Dalton Trans**, p. 1127-1135, 1997.
72. R. V. PARISH, “**NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy**”, Ellis Horwood, P. 185, 1990.
73. HUGHES, D. L.; LEIGH, G.J.; SANDERS, J. R.; SOUZA, J. S.. Mono-, di, and tri-nuclear complexes of iron(II) with N,N,N',N' -tetra-

- methylethylenediamine. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1981-1988, 1981.
73. ELSCHENBROICH, C. A. S. **Organometallics** : A Concise Introduction. 2 Ed, New York : VCH, p. 186-191, 1992.
74. WU, Y.T.; HO, Y.C.; LIN, C. C.; GAU, H. M.. Stepwise reactions of TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3$ with 2- propanol. Variable-temperature NMR studies and crystal structure of $[\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})(\text{HO}^i\text{Pr})(\mu\text{-Cl})]_2$ and $[\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})(\text{HO}^i\text{Pr})(\mu\text{-O}^i\text{Pr})]_2$. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 5948-5952, 1996.
75. WINTER, C. H.; SHERIDAN, P. H.; HEEG, M. J.. Intramolecular O-H...Cl hydrogen bonding in titanium chloride alkoxides of the formula $[\text{TiCl}_2(\text{OH}_2\text{CH}_2\text{X})_2 \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{X}]_2$ (X = Cl, Br, I). Crystal structure of $[\text{TiCl}_2(\text{OH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]_2$. **Inorg. Chem.**, v. 30, p. 1962-1964, 1991.
76. VAARSTRA, B. A.; HUFFMAN, J. C.; GRADEFF, P. S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DARAN, J. C.; PARRAUD, S.; YUNLU, K.; CAULTON, K. G.. Alcohol adducts of alkoxides: intramolecular hydrogen bonding as a general structural feature. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 3126-3131, 1990.
77. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.. **Identificação de compostos orgânicos**. Guanabara Koogan AS : Rio de Janeiro, 1979.
78. **Nuclear magnetic Resonance**, Spectrosol®, BDH.
79. DOUGLAS, B.; McDANIEL, D.; ALEXANDER, J.; **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**. 3rd ed. New York : John Wiley & Sons, p. 432-437, 1994.
80. MEETERT, E. L.. Stereochemically nonrigid structures. **Inorg. Chem.**, v. 4, n. 5, p. 769, 1965.
81. SCHAFTENAAR, G.. <http://www.kaos.kun.nl/molden.html>
82. BRADLEY, D. C.; MEHTA, M. L.. Vanadium trialkoxides and some alcoholates of trichloride. **Can. J. Chem.**, v. 40, p. 1710-1713, 1961.
83. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.. **Inorganic Chemistry** : Principles and Reactivity. 4 Ed. New York : HarperCollins College Publishers, p. 723-730, 1993.

ANEXO 1: DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA [FeCl{Ti₂(OPrⁱ)₉}]

Table 1. Crystal data and structure refinement for [Ti₂FeCl(OiPr)₉]

Identification code	sep1899	
Empirical formula	C ₂₇ H ₆₃ Cl Fe O ₉ Ti ₂	
Formula weight	718.87	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$ (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 9.8982(1) Å	α = 84.213(1)°.
	b = 10.1089(2) Å	β = 83.627(1)°.
	c = 21.5840(3) Å	γ = 60.722(1)°.
Volume	1869.47(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.28 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.91 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	3.77 to 25.03°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	27583	
Independent reflections	6542 [R(int) = 0.0330]	
Reflections with I > 2σ(I)	5987	
Completeness to theta = 25.03°	99.3 %	
Tmax. and Tmin.	0.768 , 0.737	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6542 / 0 / 376	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.033, wR2 = 0.083	
R indices (all data)	R1 = 0.037, wR2 = 0.086	
Largest diff. peak and hole	0.54 and -0.55 e.Å ⁻³	

The C(1) and C(19) atoms have alternative lower occupancy sites . The H atoms corresponding to the lower occupancy orientation of these iPr groups were omitted. .

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Absorption 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 sep1899. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^j tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe	7938(1)	8562(1)	2363(1)	23(1)
Ti(1)	6503(1)	6927(1)	1834(1)	19(1)
Ti(2)	7156(1)	6467(1)	3226(1)	18(1)
Cl	8894(1)	10191(1)	2240(1)	42(1)
O(1)	6193(2)	5748(2)	2631(1)	22(1)
O(2)	8172(2)	7703(2)	3288(1)	25(1)
O(3)	7140(2)	8456(2)	1522(1)	27(1)
O(4)	8477(2)	6236(2)	2329(1)	20(1)
O(5)	5905(2)	8324(2)	2626(1)	20(1)
O(6)	4611(2)	7814(2)	1570(1)	29(1)
O(7)	7489(2)	5516(2)	1273(1)	28(1)
O(8)	8558(2)	4710(2)	3563(1)	26(1)
O(9)	5749(2)	7102(2)	3881(1)	27(1)
C(1)	6040(4)	4401(3)	2695(1)	29(1) a
C(2)	5009(3)	4453(3)	2218(1)	43(1)
C(3)	5425(3)	4196(3)	3348(1)	40(1)
C(4)	8961(3)	7746(3)	3795(1)	33(1)
C(5)	10654(4)	7175(5)	3589(2)	72(1)
C(6)	8175(5)	9328(4)	4020(2)	64(1)
C(7)	6859(3)	9369(3)	950(1)	32(1)
C(8)	5789(3)	11026(3)	1083(1)	49(1)
C(9)	8395(3)	9123(3)	626(1)	47(1)
C(10)	10088(2)	5100(3)	2231(1)	27(1)
C(11)	10275(3)	3545(3)	2166(1)	36(1)
C(12)	10845(3)	5584(3)	1670(1)	41(1)
C(13)	4404(2)	9669(2)	2704(1)	26(1)
C(14)	3138(3)	9260(3)	2926(1)	33(1)
C(15)	4488(3)	10704(3)	3138(1)	41(1)
C(16)	3098(3)	8332(3)	1366(1)	37(1)
C(17)	2385(4)	10001(3)	1183(2)	58(1)
C(18)	3183(3)	7424(3)	842(1)	46(1)

C(19)	7377(12)	4879(6)	735(2)	41(2) c
C(20)	8253(5)	3261(4)	754(2)	79(1)
C(21)	7625(4)	5706(4)	153(1)	55(1)
C(22)	9831(3)	3356(3)	3789(1)	38(1)
C(23)	9469(3)	2067(3)	3842(2)	49(1)
C(24)	10254(5)	3611(4)	4396(2)	90(2)
C(25)	5377(3)	6810(3)	4512(1)	45(1)
C(26)	3752(4)	7262(7)	4636(2)	100(2)
C(27)	5905(6)	7466(9)	4937(2)	138(3)
C(1A)	5110(30)	5160(30)	2761(10)	18(7) b
C(19A)	8305(16)	4590(9)	745(3)	23(3) d

Occupancies: a 0.91 , b 0.08 , c 0.66 , c 0.34

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for sep1899.

Fe-O(2)	2.0861(14)
Fe-O(3)	2.0896(15)
Fe-O(4)	2.1497(14)
Fe-O(5)	2.1506(14)
Fe-Cl	2.2491(6)
Fe-Ti(2)	3.0067(4)
Fe-Ti(1)	3.0138(5)
Ti(1)-O(6)	1.7692(15)
Ti(1)-O(7)	1.7838(15)
Ti(1)-O(3)	1.9715(15)
Ti(1)-O(1)	2.0746(14)
Ti(1)-O(4)	2.1024(14)
Ti(1)-O(5)	2.1686(14)
Ti(1)-Ti(2)	3.0832(5)
Ti(2)-O(8)	1.7790(14)
Ti(2)-O(9)	1.7956(14)
Ti(2)-O(2)	1.9698(14)
Ti(2)-O(1)	2.0551(14)
Ti(2)-O(5)	2.0795(14)
Ti(2)-O(4)	2.1771(14)
C(1)-C(1)	1.432(3)
C(2)-C(4)	1.429(3)
C(3)-C(7)	1.431(3)
C(4)-C(10)	1.445(2)
C(5)-C(13)	1.449(2)
C(6)-C(16)	1.429(3)
C(7)-C(19)	1.421(5)
C(8)-C(22)	1.419(3)
C(9)-C(25)	1.412(3)
C(1)-C(2)	1.508(4)
C(1)-C(3)	1.508(4)
C(4)-C(6)	1.502(4)
C(4)-C(5)	1.509(4)
C(7)-C(9)	1.514(4)

O(1)-Ti(2)-O(5)	73.57(5)
O(8)-Ti(2)-O(4)	95.01(6)
O(9)-Ti(2)-O(4)	166.00(6)
O(2)-Ti(2)-O(4)	76.50(6)
O(1)-Ti(2)-O(4)	73.89(5)
O(5)-Ti(2)-O(4)	70.23(5)
O(8)-Ti(2)-Fe	124.32(5)
O(9)-Ti(2)-Fe	123.29(5)
O(2)-Ti(2)-Fe	43.67(4)
O(1)-Ti(2)-Fe	101.23(4)
O(5)-Ti(2)-Fe	45.66(4)
O(4)-Ti(2)-Fe	45.61(4)
O(8)-Ti(2)-Ti(1)	122.88(5)
O(9)-Ti(2)-Ti(1)	127.00(5)
O(2)-Ti(2)-Ti(1)	102.89(4)
O(1)-Ti(2)-Ti(1)	41.95(4)
O(5)-Ti(2)-Ti(1)	44.62(4)
O(4)-Ti(2)-Ti(1)	42.95(4)
Fe-Ti(2)-Ti(1)	59.309(11)
C(1)-O(1)-Ti(2)	128.19(13)
C(1)-O(1)-Ti(1)	130.04(13)
Ti(2)-O(1)-Ti(1)	96.59(6)
C(4)-O(2)-Ti(2)	128.60(13)
C(4)-O(2)-Fe	135.22(13)
Ti(2)-O(2)-Fe	95.64(6)
C(7)-O(3)-Ti(1)	130.60(14)
C(7)-O(3)-Fe	132.67(14)
Ti(1)-O(3)-Fe	95.78(6)
C(10)-O(4)-Ti(1)	133.35(12)
C(10)-O(4)-Fe	118.12(12)
Ti(1)-O(4)-Fe	90.26(5)
C(10)-O(4)-Ti(2)	122.72(12)
Ti(1)-O(4)-Ti(2)	92.17(5)
Fe-O(4)-Ti(2)	88.03(5)
C(13)-O(5)-Ti(2)	132.37(12)
C(13)-O(5)-Fe	119.55(12)

99.88(7)
101.90(7)
99.92(7)
104.27(6)
143.87(6)
165.90(6)
94.62(6)
78.40(6)
75.09(5)
95.95(6)
164.56(6)
76.78(6)
71.36(5)
69.98(5)
124.76(5)
123.80(5)
43.62(4)
100.52(4)
45.50(4)
45.51(4)
123.38(5)
125.02(5)
102.62(4)
41.46(4)
44.88(4)
42.34(4)
59.082(11)
98.95(7)
99.55(7)
100.14(7)
101.51(6)
103.99(6)
144.83(6)
165.17(6)
95.83(6)
78.89(6)

C(7)-C(8)	1.518(4)
C(10)-C(11)	1.510(3)
C(10)-C(12)	1.518(3)
C(13)-C(15)	1.510(3)
C(13)-C(14)	1.518(3)
C(16)-C(18)	1.498(4)
C(16)-C(17)	1.505(4)
C(19)-C(20)	1.428(6)
C(19)-C(21)	1.503(6)
C(22)-C(24)	1.501(4)
C(22)-C(23)	1.502(4)
C(25)-C(26)	1.442(4)
C(25)-C(27)	1.457(5)

O(2)-Fe-O(3)	142.81(6)
O(2)-Fe-O(4)	74.77(5)
O(3)-Fe-O(4)	74.85(5)
O(2)-Fe-O(5)	74.81(5)
O(3)-Fe-O(5)	74.79(5)
O(4)-Fe-O(5)	69.46(5)
O(2)-Fe-Cl	107.35(4)
O(3)-Fe-Cl	109.84(4)
O(4)-Fe-Cl	145.43(4)
O(5)-Fe-Cl	145.07(4)
O(2)-Fe-Ti(2)	40.69(4)
O(3)-Fe-Ti(2)	102.14(4)
O(4)-Fe-Ti(2)	46.36(4)
O(5)-Fe-Ti(2)	43.76(4)
Cl-Fe-Ti(2)	147.97(2)
O(2)-Fe-Ti(1)	102.22(4)
O(3)-Fe-Ti(1)	40.61(4)
O(4)-Fe-Ti(1)	44.23(4)
O(5)-Fe-Ti(1)	46.00(4)
Cl-Fe-Ti(1)	150.42(2)
Ti(2)-Fe-Ti(1)	61.609(11)
O(6)-Ti(1)-O(7)	99.41(7)

-O(5)-Fe	90.58(5)
O(5)-Ti(1)	121.34(12)
O(5)-Ti(1)	93.04(5)
O(5)-Ti(1)	88.49(5)
O(6)-Ti(1)	172.26(16)
O(7)-Ti(1)	146.8(4)
O(8)-Ti(2)	172.15(16)
O(9)-Ti(2)	146.49(16)
C(1)-C(2)	110.7(2)
C(1)-C(3)	110.6(2)
C(1)-C(3)	110.9(2)
C(4)-C(6)	109.4(2)
C(4)-C(5)	109.3(2)
C(4)-C(5)	113.0(3)
C(7)-C(9)	109.12(19)
C(7)-C(8)	109.78(19)
C(7)-C(8)	111.6(2)
C(10)-C(11)	112.06(18)
C(10)-C(12)	109.93(18)
C(10)-C(12)	111.6(2)
C(13)-C(15)	109.92(18)
C(13)-C(14)	111.40(17)
C(13)-C(14)	112.06(19)
C(16)-C(18)	110.5(2)
C(16)-C(17)	109.0(2)
C(16)-C(17)	112.1(2)
C(19)-C(20)	113.3(5)
C(19)-C(21)	110.2(4)
C(19)-C(21)	116.5(5)
C(22)-C(24)	110.0(2)
C(22)-C(23)	110.4(2)
C(22)-C(23)	112.5(3)
C(25)-C(26)	112.2(2)
C(25)-C(27)	112.1(3)
C(25)-C(27)	112.0(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sep1899. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
e	25(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	-14(1)
(1)	20(1)	21(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
(2)	20(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	-10(1)
	55(1)	42(1)	44(1)	2(1)	-3(1)	-37(1)
1)	28(1)	24(1)	21(1)	-1(1)	-4(1)	-17(1)
2)	29(1)	28(1)	24(1)	-2(1)	-5(1)	-17(1)
3)	34(1)	28(1)	21(1)	4(1)	-3(1)	-16(1)
4)	17(1)	20(1)	20(1)	-3(1)	0(1)	-6(1)
5)	18(1)	18(1)	20(1)	-3(1)	0(1)	-6(1)
6)	23(1)	35(1)	27(1)	-2(1)	-7(1)	-10(1)
7)	31(1)	31(1)	21(1)	-8(1)	-1(1)	-12(1)
3)	29(1)	22(1)	25(1)	2(1)	-7(1)	-10(1)
3)	30(1)	31(1)	19(1)	-3(1)	2(1)	-14(1)
)	38(2)	26(2)	32(1)	-2(1)	-4(1)	-21(2)
)	65(2)	52(2)	36(1)	1(1)	-11(1)	-45(2)
)	60(2)	47(2)	33(1)	3(1)	-5(1)	-41(1)
)	43(1)	44(1)	26(1)	-2(1)	-9(1)	-30(1)
)	48(2)	128(3)	59(2)	2(2)	-19(2)	-54(2)
)	113(3)	51(2)	46(2)	-7(1)	-24(2)	-50(2)
)	42(1)	35(1)	20(1)	9(1)	-7(1)	-19(1)
)	52(2)	36(2)	45(2)	15(1)	-7(1)	-14(1)
)	53(2)	52(2)	30(1)	9(1)	3(1)	-26(1)
)	17(1)	31(1)	26(1)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
l)	31(1)	26(1)	35(1)	-6(1)	-5(1)	-1(1)
3)	24(1)	50(2)	40(1)	-5(1)	9(1)	-13(1)
)	21(1)	19(1)	29(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
)	21(1)	38(1)	33(1)	-5(1)	2(1)	-8(1)
)	35(1)	26(1)	54(2)	-17(1)	3(1)	-7(1)
)	24(1)	54(2)	30(1)	-3(1)	-6(1)	-15(1)
)	46(2)	45(2)	63(2)	-9(1)	-28(2)	0(1)
)	49(2)	57(2)	41(2)	0(1)	-18(1)	-29(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sep1899.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7094	3510	2618	35
H(2A)	5433	4581	1798	65
H(2B)	3963	5308	2292	65
H(2C)	4960	3502	2255	65
H(3A)	6112	4166	3649	60
H(3B)	5382	3242	3390	60
H(3C)	4379	5047	3429	60
H(4)	8887	7050	4144	39
H(5A)	11109	6139	3451	109
H(5B)	11204	7176	3939	109
H(5C)	10748	7839	3244	109
H(6A)	7085	9636	4150	96
H(6B)	8227	10028	3681	96
H(6C)	8698	9352	4375	96
H(7)	6342	9041	674	39
H(8A)	4804	11146	1288	73
H(8B)	5592	11645	689	73
H(8C)	6280	11358	1356	73
H(9A)	9054	8045	546	70
H(9B)	8915	9437	894	70
H(9C)	8212	9728	230	70
H(10)	10626	5044	2606	33
H(11A)	9778	3267	2536	53
H(11B)	11382	2800	2127	53
H(11C)	9785	3559	1794	53
H(12A)	10702	6595	1727	62
H(12B)	10365	5614	1292	62
H(12C)	11957	4856	1629	62
H(13)	4147	10225	2287	31
H(14A)	3126	8585	2634	50

	2130	10187	2947	50
	3343	8743	3342	50
	5318	10939	2978	62
	4708	10198	3555	62
	3495	11647	3162	62
	2440	8187	1724	45
	2353	10553	1538	87
	1328	10375	1062	87
	3012	10163	830	87
	3650	6347	980	69
	3820	7558	486	69
	2135	7772	716	69
	6266	5122	749	49
	7974	2843	1147	118
	9364	2945	728	118
	8023	2883	402	118
	6936	6801	184	83
	7393	5362	-210	83
	8708	5495	106	83
	10741	3097	3478	46
	9227	1929	3433	73
	8575	2298	4142	73
)	10370	1133	3984	73
)	10478	4460	4338	134
)	11173	2690	4535	134
)	9385	3848	4711	134
	5961	5684	4594	53
)	3453	6765	4353	150
)	3134	8367	4570	150
)	3562	6962	5069	150
)	7004	7156	4830	208
)	5773	7108	5367	208
)	5293	8576	4899	208

C(19)	50(5)	46(3)	25(2)	-13(2)	-3(2)	-19(3)
C(20)	142(4)	39(2)	46(2)	-17(1)	-16(2)	-33(2)
C(21)	78(2)	61(2)	23(1)	-4(1)	-1(1)	-31(2)
C(22)	36(1)	29(1)	41(1)	7(1)	-13(1)	-8(1)
C(23)	48(2)	31(1)	58(2)	7(1)	-4(1)	-13(1)
C(24)	117(3)	49(2)	94(3)	16(2)	-82(3)	-23(2)
C(25)	53(2)	56(2)	23(1)	-2(1)	7(1)	-28(1)
C(26)	65(2)	210(6)	39(2)	-11(2)	14(2)	-79(3)
C(27)	142(4)	325(9)	34(2)	-50(3)	24(2)	-178(6)
C(19A)	15(6)	31(4)	19(3)	-12(3)	3(3)	-7(4)

ANEXO 2: DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\{\text{TiCl}(\text{OiPr})_3(\text{HOiPr})\}_2]$

Identification code	jan200	
Empirical formula	C ₂₄ H ₅₈ Cl ₂ O ₈ Ti ₂	
Formula weight	641.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 10.8611(4) Å	α = 90°.
	b = 10.5932(5) Å	β = 102.826(2)°.
	c = 15.3648(5) Å	γ = 90°.
Volume	1723.67(12) Å ³	
	2	
Density (calculated)	1.24 Mg/m ³	
Absorption coefficient (MoKα)	0.66 mm ⁻¹	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	4.61 to 25.04°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	10969	
Independent reflections	2982 [R(int) = 0.030]	
Reflections with I > 2σ(I)	2714	
Completeness to theta = 25.04°	98.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
R / restraints / parameters	2982 / 0 / 167	
Goodness-of-fit on F ²	1.022	
Weighted R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.041, wR2 = 0.101	
R indices (all data)	R1 = 0.045, wR2 = 0.105	
Extinction coefficient (peak and hole)	1.05 and -0.81 e.Å ⁻³	
Atom O(4) was freely refined.		
Data collection KappaCCD		
Integration package WinGX		
Scan correction MULTISCAN		
Refinement using SHELXL-97		
Graphics using ORTEP-3 for Windows		

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jan200. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti	1139(1)	967(1)	346(1)	25(1)
Cl	3057(1)	546(1)	1406(1)	32(1)
O(1)	388(1)	-794(1)	596(1)	21(1)
O(2)	304(1)	1635(2)	1170(1)	28(1)
O(3)	1838(2)	2352(2)	31(1)	30(1)
O(4)	1908(2)	-181(2)	-587(1)	30(1)
C(1)	846(2)	-1623(2)	1361(2)	30(1)
C(2)	-13(3)	-1605(3)	2007(2)	46(1)
C(3)	1062(3)	-2934(3)	1043(2)	44(1)
C(4)	644(2)	2611(2)	1831(2)	29(1)
C(5)	-131(3)	3774(3)	1529(2)	48(1)
C(6)	470(3)	2119(3)	2713(2)	52(1)
C(7)	2913(3)	3154(3)	98(2)	46(1)
C(8)	2742(4)	4349(3)	544(3)	69(1)
C(9)	3166(4)	3362(4)	-811(2)	72(1)
C(10)	3153(2)	-458(3)	-728(2)	35(1)
C(11)	3157(3)	-327(4)	-1704(2)	61(1)
C(12)	3575(3)	-1730(4)	-367(3)	65(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for jan200.

O(3)	1.7690(16)
O(2)	1.8533(16)
O(1)'	1.9521(15)
O(1)	2.1043(15)
O(4)	2.1824(18)
Cl	2.3846(6)
C(1)	1.463(3)
C(4)	1.439(3)
C(7)	1.429(3)
C(10)	1.446(3)
C(2)	1.506(4)
C(3)	1.507(4)
C(6)	1.503(4)
C(5)	1.506(4)
C(8)	1.471(5)
C(9)	1.498(4)
C(12)	1.491(4)
C(11)	1.507(4)
Ti-O(2)	100.06(8)
Ti-O(1)'	102.74(7)
Ti-O(1)'	94.49(7)
Ti-O(1)	172.97(7)
Ti-O(1)	86.92(7)
Ti-O(1)	75.67(6)
Ti-O(4)	91.83(8)
Ti-O(4)	167.99(8)
Ti-O(4)	81.19(6)
Ti-O(4)	81.17(7)
Ti-Cl	88.78(5)
Ti-Cl	95.21(5)
Ti-Cl	163.40(5)
Ti-Cl	91.43(4)
Ti-Cl	86.59(5)

128.36(13)
127.01(13)
104.33(6)
131.99(14)
150.14(17)
135.90(16)
111.9(2)
110.01(19)
112.9(2)
108.8(2)
109.38(19)
112.9(2)
111.1(3)
109.7(2)
112.1(3)
110.4(2)
109.8(2)
112.6(3)

nations used to generate equivalent atoms:

anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jan200. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
21(1)	27(1)	24(1)	4(1)	-2(1)	-2(1)
23(1)	37(1)	29(1)	1(1)	-5(1)	1(1)
21(1)	22(1)	17(1)	4(1)	0(1)	2(1)
26(1)	29(1)	27(1)	-7(1)	5(1)	-2(1)
27(1)	31(1)	30(1)	4(1)	2(1)	-6(1)
19(1)	39(1)	31(1)	-9(1)	7(1)	-3(1)
31(1)	30(1)	24(1)	9(1)	-5(1)	-1(1)
60(2)	51(2)	28(1)	11(1)	9(1)	2(2)
46(2)	35(2)	47(2)	12(1)	3(1)	10(1)
28(1)	33(1)	24(1)	-10(1)	5(1)	-4(1)
56(2)	36(2)	49(2)	-15(1)	4(1)	8(1)
66(2)	67(2)	25(1)	-8(1)	11(1)	-18(2)
41(2)	44(2)	56(2)	1(1)	14(1)	-13(1)
92(3)	56(2)	70(2)	-22(2)	38(2)	-37(2)
96(3)	73(2)	61(2)	-13(2)	48(2)	-44(2)
20(1)	51(2)	38(1)	-11(1)	11(1)	-1(1)
48(2)	95(3)	46(2)	-6(2)	27(2)	0(2)
49(2)	72(2)	72(2)	1(2)	9(2)	29(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jan200.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	1520(30)	-610(30)	-780(20)	37(10)
H(1)	1684	-1289	1684	36
H(2C)	-838	-1952	1717	70
H(2B)	-117	-735	2194	70
H(2A)	358	-2118	2531	70
H(3C)	1443	-3462	1556	66
H(3B)	1631	-2891	630	66
H(3A)	254	-3300	736	66
H(4)	1555	2824	1889	34
H(5C)	-1029	3577	1462	72
H(5B)	21	4056	954	72
H(5A)	110	4445	1973	72
H(6C)	717	2771	3171	79
H(6B)	998	1369	2879	79
H(6A)	-418	1895	2664	79
H(7)	3660	2710	469	56
H(8C)	3504	4867	602	104
H(8B)	2593	4171	1138	104
H(8A)	2017	4804	190	104
H(9C)	2448	3804	-1187	108
H(9B)	3283	2545	-1081	108
H(9A)	3931	3872	-759	108
H(10)	3752	181	-391	42
H(11C)	4013	-470	-1791	91
H(11B)	2879	524	-1908	91
H(11A)	2581	-951	-2049	91
H(12C)	3006	-2375	-691	97
H(12B)	3562	-1765	269	97
H(12A)	4436	-1887	-440	97

ANEXO 3: ESTUDO DE MOLÉCULAS FLUXIONAIS

As moléculas que apresentam comportamento fluxional diferem das demais por apresentarem duas ou mais configurações de menor energia quimicamente equivalentes, ou seja, de estabilidades comparáveis.⁷⁹

Consideramos um sistema hipotético em que uma molécula Y apresenta duas configurações, A e B, de menor energia (Figura 22). A molécula pode encontrar-se, num determinado instante, em um dos poços de potencial e mudar-se para o outro no instante seguinte, desde que possua energia suficiente para ultrapassar a barreira entre as duas configurações. Se esta barreira for termicamente acessível, o sistema é dito fluxional.⁸³

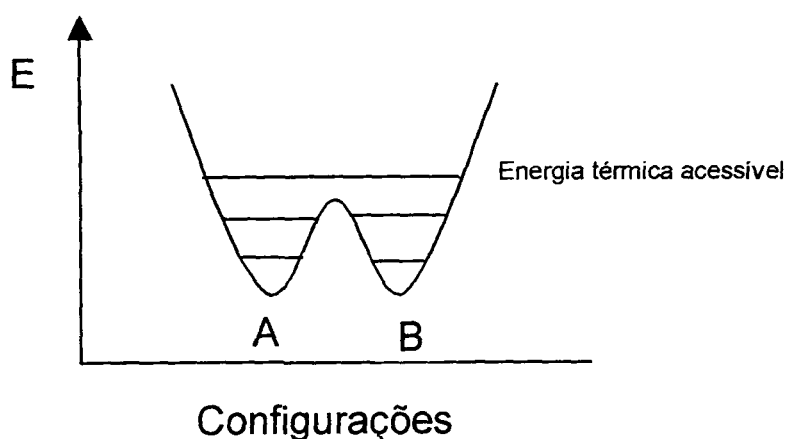


Figura 22: Representação esquemática das possíveis configurações de menor energia (A e B) para uma molécula biestável hipotética Y.

O fato de uma espécie ser julgada fluxional numa análise espectroscópica depende do período de tempo requerido para as medidas experimentais nas técnicas específicas. Muetterties⁸⁰ correlacionou o tempo

médio de vida de uma determinada estrutura molecular com a escala de tempo de medidas espectroscópicas, para diversos métodos físicos de caracterização estrutural (TABELA 16).

Tabela 16: Escala de tempo para diversas técnicas (ou métodos físicos) de análise.

Técnica	Escala de tempo aproximada (segundo)
Difração de Elétrons	10^{-20}
Difração de Nêutrons	10^{-18}
Difração de Raios-X ^b	10^{-18}
Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta	10^{-15}
Espectroscopia de Absorção na região do Visível	10^{-14}
Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho-Raman	10^{-13}
Ressonância paramagnética eletrônica ^c	$10^{-4} - 10^{-8}$
Ressonância Magnética Nuclear ^c	$10^{-1} - 10^{-9}$
Espectroscopia Mössbauer (ferro)	10^{-7}

^a Fonte: E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 769.

^b Cada medida individual é realizada em um período de tempo diferente, obtendo-se um tempo médio para a estrutura.

^c A escala de tempo é sensivelmente determinada pelo sistema químico em estudo.

Os métodos de difração (de elétron, de nêutron ou de raios-X, tempo médio de 10^{-18} a 10^{-20} s) são considerados “instantâneos” porque o tempo de interação da onda difratada com a molécula é muito menor que o tempo de vibração e/ou permuta da posição nuclear. Evidentemente, este período de tempo se refere a uma única interação e, naturalmente, em experimentos reais

o intervalo de tempo para reunir todas as informações é muito maior que 10^{-18} a 10^{-20} s. Desta forma, a média de todas as configurações existentes é determinada.

Da mesma forma as técnicas espectroscópicas que se utilizam da radiação luminosa (infravermelha, ultravioleta ou visível; tempo médio de 10^{-13} a 10^{-15} s) são muito mais lentas que a interconversão das configurações possíveis e o intervalo de tempo envolvido para reunir todas as informações é muito maior que 10^{-13} a 10^{-15} s. Logo, os espectros obtidos novamente refletem um comportamento médio das espécies presentes.

À temperatura ambiente (~ 298 K), a técnica de Espectroscopia de RMN (tempo médio de 10^{-1} a 10^{-9} s) apresenta uma escala de tempo maior que a dos fenômenos de vibração e/ou permuta de posição nuclear.⁸³ Logo, os espectros obtidos refletem um comportamento médio das espécies presentes. Esta técnica é utilizada para investigar sistemas fluxionais porque, em baixas temperaturas (~ 193 K), os tempos de interconversão são freqüentemente muito maiores que o tempo de transição nuclear de spin. Ao se abaixar a temperatura a energia térmica disponível diminui, podendo se tornar menor do que a barreira de interconversão entre as configurações. Ou seja, a energia interna é suficientemente pequena para que a velocidade de interconversão diminua, facilitando a detecção da espécie de interesse em uma determinada configuração.