

**DAYANE MEY REIS**

**ISOPROPOXOTITANATOS DE FERRO(III):  
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

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

ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> JAÍSA FERNANDES SOARES.

CURITIBA

2004

**Ao meu esposo Anderson e aos meus pais  
Elza e Armando, com amor.**

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares, por ter me conduzido com muita dedicação, paciência, carinho e principalmente amizade, desde meus primeiros passos na iniciação científica até a conclusão desta dissertação;

À Giovana Gioppo Nunes e ao Pedro Henrique Cury Camargo, pelo inestimável auxílio na elaboração deste trabalho, minha inesgotável gratidão;

A todos os colegas do Grupo de Química da Fixação de Nitrogênio e de Precursores de Óxidos Metálicos: Rúbia Camila Ronqui Bottini, José Luiz Borges dos Santos e mais recentemente os colegas Elinton Mengarda e Humberto Koch Borges, pelo companheirismo e amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar, proporcionando muitas vezes condições essenciais para que eu pudesse desenvolver este trabalho;

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

Ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá, pela colaboração e apoio sempre que necessário;

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

Ao Dr. David J. Evans e à Sr<sup>a</sup> Janet Elaine Barclay (John Innes Centre, Norwich, UK), pelas análises por espectroscopia Mössbauer;

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

Ao Prof. Dr. Fábio Simonelli, pelas análises por ressonância magnética nuclear de hidrogênio;

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi (DQUI – UFPR), pelo treinamento e apoio no uso do equipamento de absorção atômica durante as dosagens de ferro;

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elizabeth de Oliveira (Instituto de Química da USP, *campus* de São Paulo), pelas dosagens de titânio por espectrometria de emissão atômica;

Ao Ângelo Roberto de Oliveira, pelo treinamento e apoio nas primeiras análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho;

Ao Prof. Dr. Aldo José G. Zarbin (UFPR) e Prof. Dr. Manfredo Hörner (UFSM), pelas correções e sugestões durante a minha defesa;

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Shirley Nakagaki Bastos, Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha e Prof. Dr. Fernando Wypych, pelas sugestões e correções durante a minha qualificação;

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, pela avaliação do meu projeto de mestrado e correção do relatório anual;

Ao meu irmão Antonio Alexandre Mey Reis, pelo amor, carinho e amizade e por ter disponibilizado seu computador para que eu pudesse escrever parte desta dissertação, meu muito obrigada;

Aos amigos Elaine Regina L. Tiburtius, Mariara Veiga, Kássia Aparecida Mey, Matilte Halma e Fábio Ricardo Bento, pela amizade e por sempre estarem dispostos a me ajudar nos momentos em que precisei;

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, pela co-orientação durante minha iniciação científica;

Aos alunos do Laboratório de Química Bioinorgânica: Alesandro Bail, Amanda R. Andrade, Angela Cristina Raimondi, Antonio Carlos Niedwieski, Clóvis Piovesan, Fabiana Hitomi O. Ishveeji, Fernanda F. Moreira, Flávio Luiz Benedito, Geraldo R. Friedermann, Heron Vrubel, Juciane Böll Luiz, Leandro José Cavichiolo, Luciana Valentina R. Miranda, Mirian Oishi, Núbia Daniela Pedralli, Rodrigo Araújo França e Silvana Teresinha Castaman, pelo companheirismo;

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

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo;

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

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

**Pouco conhecimento faz com que as criaturas se sintam orgulhosas.**

**Muito conhecimento, que se sintam humildes.**

**É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto as cheias a baixam para a terra, sua mãe.**

**Leonardo da Vinci**

## RESUMO

Duas rotas sintéticas distintas foram empregadas na preparação de halo-alcóxidos de ferro(III) e titânio(IV). Os três produtos cristalinos obtidos (**A**, **B** e **C**) foram isolados e caracterizados através de técnicas químicas e físicas, incluindo difratometria de raios-X de monocristal, espectroscopias Mössbauer e de RPE e medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura. Os produtos **B** e **C** são comuns às duas rotas. O produto **A** é um complexo mononuclear de ferro(II), *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>], provavelmente produzido através da reação redox entre o FeCl<sub>3</sub> e o isopropanol da mistura de solventes. **B** é um complexo heterometálico de fórmula molecular [Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>], enquanto **C** é um oxo-alcóxido de ferro(III), [Fe<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>Cl<sub>5</sub>], obtido em alto rendimento. Medidas do momento magnético efetivo em soluções com [2H<sub>8</sub>]-tetraidrofurano na faixa de temperatura entre 323 a 173 K são compatíveis com a presença de centros paramagnéticos de Fe<sup>III</sup> com spin intermediário (S = 3/2) em **C**. O complexo **C** é polimórfico no estado sólido, cristalizando no sistema monoclinico ou tetragonal conforme a ausência ou a presença de uma molécula de solvente de cristalização, respectivamente. A alta acidez de Lewis do Fe<sup>III</sup>, juntamente com o seu caráter oxofílico, provavelmente determinaram a formação de **B** e **C** ao invés da espécie trinuclear [Fe<sup>III</sup>Cl<sub>(2-x)</sub>{Ti<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>(9+x)</sub>}] (x = 0 ou 1) esperada. A possibilidade de formação de espécies heterometálicas contendo Fe<sup>III</sup> e Ti<sup>IV</sup> é re-analisada com base nos resultados obtidos neste trabalho. O complexo **B** foi utilizado como precursor de fonte única para a preparação de óxidos de ferro e titânio através do processo sol-gel. O produto foi submetido a tratamento térmico até 1000 °C. Resultados preliminares de análises por difratometria de raios-X de pó e por RPE indicaram a formação de uma mistura contendo TiO<sub>2</sub> (rutila) e Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (pseudobruquita) acima de 700 °C. A caracterização completa deste sistema está em andamento.

## ABSTRACT

Two synthetic routes were employed for the preparation of iron(III) haloalkoxides in the presence of titanium(IV). Three crystalline products (**A**, **B** and **C**) were isolated and characterised by chemical and physical techniques including X-ray diffractometry, Mössbauer and EPR spectroscopies and variable-temperature magnetic susceptibility measurements. Products **B** and **C** are common to both synthetic routes. Product **A** is a mononuclear iron(II) complex, *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>], probably produced by the oxidation of propan-2-ol by FeCl<sub>3</sub> in the reaction medium. **B** is the ionic, mixed-metal [Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>], while **C** is a high-yield oxo-haloalkoxide, [Fe<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>Cl<sub>5</sub>]. Magnetic moment measurements in [2H<sub>8</sub>]-tetrahydrofuran solution from 323 to 173 K indicate that **C** contains antiferromagnetically-coupled iron(III) centres with intermediate (S = 3/2) spin configuration. **C** is polymorphic in the solid state, crystallizing in the monoclinic or the tetragonal systems as a non- and mono-solvate species, respectively. The highly (Lewis) acidic character of iron(III), together with its oxophilic character, probably determined the formation of **B** and **C** instead of the targeted mixed-metal [Fe<sup>III</sup>Cl<sub>(2-x)</sub>{Ti<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>(9+x)</sub>}], x = 0 or 1. The possibility of formation of heteronuclear alkoxides containing both iron(III) and titanium(IV) is re-assessed in the light of the results obtained in this work. Complex **B** was employed as a single-source precursor for iron and titanium oxides prepared by the sol-gel route. The product was submitted to thermal treatment up to 1000 °C. Preliminary EPR spectroscopy and powder X-ray diffractometry results indicate the formation of a TiO<sub>2</sub> (rutile) / Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (pseudobrookite) mixture above 700 °C. The complete characterisation of this oxide system is under way in our laboratory.

# SUMÁRIO

Página

---

<b>RESUMO</b>	vi
<b>ABSTRACT</b>	vii
<b>SUMÁRIO</b>	viii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b>	xii
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xv

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	01
1.1. <b>ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS COMO PRECURSORES PARA A OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS</b>	01
1.2. <b>OXOALCÓXIDOS DO TIPO <math>[MO(OR)_n]</math>, ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS DE FERRO(III) E ALCÓXIDOS CONTENDO O CÁTION <math>[Ti_3(OR)_{11}]^+</math></b>	04
1.3. <b>ÓXIDOS MISTOS CONTENDO FERRO E TITÂNIO</b>	10

---

<b>2. OBJETIVOS</b>	12
2.1. <b>OBJETIVO GERAL</b>	12
2.2. <b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	12

---

<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b>	14
3.1. <b>CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE</b>	14
3.2. <b>SOLVENTES</b>	14
3.2.1. <b>PURIFICAÇÃO DO TOLUENO</b>	14

3.2.2.	PURIFICAÇÃO DO HEXANO	15
3.2.3.	PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO – THF	15
3.2.4.	PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL – HOPr <sup>i</sup>	16
<b>3.3.</b>	<b>REAGENTES</b>	16
3.3.1.	PURIFICAÇÃO DOS HIDRETOS DE POTÁSSIO E DE SÓDIO	16

---

<b>4.</b>	<b>SÍNTESES</b>	17
<b>4.1.</b>	<b>MATERIAIS DE PARTIDA</b>	17
4.1.1.	PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE POTÁSSIO (KOPr <sup>i</sup> ) E SÓDIO (NaOPr <sup>i</sup> )	17
4.1.1.1.	PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO KOPr <sup>i</sup>	17
4.1.1.2.	PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO NaOPr <sup>i</sup>	18
4.1.2.	PREPARAÇÃO DO PENTAIISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO E SÓDIO – $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$	18
4.1.2.1.	PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$	18
<b>4.2.</b>	<b>ROTA SINTÉTICA 1 – REAÇÃO ENTRE <math>[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]</math>, KOPr<sup>i</sup> e FeCl<sub>3</sub> – PREPARAÇÃO DE A1, B1 e C1</b>	19
4.2.1.	PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	19
4.2.2.	TESTES DE SOLUBILIDADE DOS PRODUTOS B1 E C1	20
<b>4.3.</b>	<b>ROTA SINTÉTICA 2 – REAÇÃO ENTRE <math>[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_4\}_\infty]</math> e FeCl<sub>3</sub> – PREPARAÇÃO DE B2 e C2</b>	22
4.3.1.	PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	22
4.3.2.	TESTES DE SOLUBILIDADE DOS PRODUTOS B2 E C2	22
<b>4.4.</b>	<b>SÍNTESE RACIONAL DO PRODUTO A1</b>	24
<b>4.5.</b>	<b>EMPREGO DO COMPLEXO B1 COMO PRECURSOR DE ÓXIDOS NO PROCESSO SOL-GEL</b>	25
4.5.1.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25

---

---

<b>5.</b>	<b>DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>26</b>
<b>5.1.</b>	<b>DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE MONOCRISTAL</b>	<b>26</b>
5.1.1.	ANÁLISE DOS CRISTAIS INCOLORES – PRODUTO A1	26
5.1.2.	ANÁLISE DOS CRISTAIS AMARELOS-OURO – PRODUTO B1	27
5.1.3.	ANÁLISE DOS CRISTAIS MARRONS-TERRA – PRODUTO C1	27
<b>5.2.</b>	<b>DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ</b>	<b>28</b>
<b>5.3.</b>	<b>ANÁLISE ELEMENTAR</b>	<b>28</b>
<b>5.4.</b>	<b>DOSAGENS DE FERRO E TITÂNIO</b>	<b>28</b>
<b>5.5.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO</b>	<b>29</b>
<b>5.6.</b>	<b>ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS</b>	<b>29</b>
<b>5.7.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA</b>	<b>30</b>
<b>5.8.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</b>	<b>31</b>
<b>5.9.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA – UV-VIS</b>	<b>31</b>

---

<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
<b>6.1.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO</b>	<b>34</b>
<b>6.2.</b>	<b>DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE MONOCRISTAL</b>	<b>38</b>
6.2.1.	CRISTAIS INCOLORES – PRODUTO A1	38
6.2.2.	CRISTAIS AMARELOS-OURO – PRODUTOS B1 E B2	43
6.2.3.	CRISTAIS MARRONS-TERRA – PRODUTOS C1 E C2	51
<b>6.3.</b>	<b>ANÁLISE ELEMENTAR</b>	<b>59</b>
<b>6.4.</b>	<b>ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS</b>	<b>61</b>
<b>6.5.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA</b>	<b>68</b>
<b>6.6.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</b>	<b>71</b>

<b>6.7.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA</b>	<b>73</b>
<b>6.8.</b>	<b>PROCESSAMENTO SOL-GEL DO PRODUTO B (CRISTAIS AMARELOS-OURO)</b>	<b>77</b>
6.8.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ	77
6.8.2.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	78
<hr/>		
<b>7.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</b>	<b>81</b>
<hr/>		
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>85</b>
<hr/>		
<b>9.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>94</b>
9.1.	<b>ANEXO 1 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO <i>trans</i>-[FeCl<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>] (produto A1)</b>	<b>94</b>
9.2.	<b>ANEXO 2 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO [Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>] (produto B)</b>	<b>99</b>
9.3.	<b>ANEXO 3 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>] (produto C1)</b>	<b>111</b>
9.4.	<b>ANEXO 4 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (produto C2)</b>	<b>116</b>
<hr/>		

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

		Página
<b>ESQUEMA 1</b>	Reações de (i) hidrólise; (ii) condensação e (iii) policondensação envolvidas no processo sol-gel.	02
<b>ESQUEMA 2</b>	Reação de eliminação de sal envolvendo a unidade estrutural $[K\{Ti_2(OR)_9\}]$ ( $R = Pr^i$ ).	12
<b>ESQUEMA 3</b>	Reação de eliminação de sal envolvendo o material de partida $[Na\{Ti(OR)_5\}_\infty]$ ( $R = OPr^i$ ). <sup>33</sup>	13
<b>ESQUEMA 4</b>	Fluxograma da reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$ , $KOPr^i$ e $FeCl_3$ – <i>Rota 1</i> .	21
<b>ESQUEMA 5</b>	Fluxograma da reação entre $[NaTi(OPr^i)_5]_\infty$ e $FeCl_3$ – <i>Rota 2</i> .	23
<b>ESQUEMA 6</b>	(a) Reação de automontagem para produção do arcabouço trinuclear $[M\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$ , (b) Reação de eliminação de sal envolvendo a unidade $[M\{Ti_2(OR)_9\}]$ .	49
<b>ESQUEMA 7</b>	Diagrama de energia para os centros de ferro(III) pentacoordenados em <b>C</b> . O diagrama representa a formação de um espécie $d^5$ com $S = 3/2$ numa geometria trigonal-bipiramidal altamente distorcida.	62
<b>ESQUEMA 8</b>	Diagrama de energia para o centro de ferro(III) hexacoordenado em <b>C</b> .	63
<b>ESQUEMA 9</b>	Reações redox e ácido-base de Lewis no meio reacional contendo $[Ti(OPr^i)_4]$ , $KOPr^i$ e $FeCl_3$ .	82
<hr/>		
<b>FIGURA 1</b>	Exemplo de estruturas do tipo $[M_5(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_4(\mu-OR)_4(OR)_5]$ . (a) $M = La$ e $R = Bu^t$ (complexo I), <sup>14</sup> (b) $M = Er$ e $R = Pr^i$ , <sup>10,20</sup> (c) $M = Yb$ e $R = Pr^i$ , <sup>12</sup> (d) $M = Y$ e $R = Pr^i$ . <sup>11</sup>	05
<b>FIGURA 2</b>	Representação da estrutura molecular do complexo $[Sm_4Ti(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_6(OPr^i)_6]$ . <sup>15</sup>	06

<b>FIGURA 3</b>	Representação da estrutura molecular de $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_5]$ , complexo <b>II</b> . <sup>16</sup>	08
<b>FIGURA 4</b>	Representação estrutural de $[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})(\mu\text{-OMe})_{12}(\text{OMe})_6]^{2+}$ , complexo <b>III</b> . <sup>21</sup>	09
<b>FIGURA 5</b>	Representação ORTEP dos íons complexos em <b>IV</b> , $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Fe}_4\text{TiCl}_4(\text{O})(\text{OPr}^i)_9]$ . <sup>13</sup>	09
<b>FIGURA 6</b>	Representação estrutural (ORTEP) dos íons complexos em <b>V</b> , $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{Sn}_2\text{I}_6(\text{OPr}^i)_3]$ . <sup>22</sup>	10
<b>FIGURA 7</b>	Tube coaxial de RMN utilizado nas medidas de susceptibilidade magnética pelo método de Evans. <sup>45-47</sup>	30
<b>FIGURA 8</b>	Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo <b>VI</b> , $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ . <sup>13</sup>	33
<b>FIGURA 9</b>	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em emulsão com Nujol para os complexos <b>B1</b> e <b>B2</b> . As bandas marcadas com asterisco correspondem a absorções do Nujol.	35
<b>FIGURA 10</b>	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em solução com tolueno para o complexo <b>C1</b> e em emulsão com Nujol para o complexo <b>C2</b> . As bandas marcadas com asterisco correspondem a absorções do Nujol.	36
<b>FIGURA 11</b>	Representação ORTEP da estrutura molecular de <i>trans</i> - $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ (produto <b>A1</b> ).	39
<b>FIGURA 12</b>	Formação de ligações de hidrogênio intermoleculares nos cristais de <b>A1</b> . <sup>48</sup> Os contatos dão origem a cadeias poliméricas lineares no sólido.	43
<b>FIGURA 13</b>	Representação ORTEP da estrutura de $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$ (produto <b>B</b> ).	45
<b>FIGURA 14</b>	Representação estrutural do cátion complexo em $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$ (produto <b>B1</b> ).	48

<b>FIGURA 15</b>	Representação ORTEP da estrutura molecular de <b>C1</b> , $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$ .	52
<b>FIGURA 16</b>	Representação da estrutura molecular de <b>C1</b> , $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$ .	56
<b>FIGURA 17</b>	Espectros de $^1\text{H}$ -RMN registrados em tubo coaxial para o complexo <b>C</b> em $[\text{}^2\text{H}_8]$ -thf com variação de temperatura.	66
<b>FIGURA 18</b>	Variação do inverso da susceptibilidade magnética molar ( $\chi_M^{-1}$ , ■) e do momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ , ○) <i>versus</i> temperatura para o complexo <b>C</b> , determinada em solução com $[\text{}^2\text{H}_8]$ -thf pelo método de Evans. Correção diamagnética empregada: $1,020 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$ .	67
<b>FIGURA 19</b>	Espectro de RPE registrado para <b>B</b> em solução com thf a 77 K.	69
<b>FIGURA 20</b>	Espectro de RPE registrado para <b>B</b> em solução com isopropanol a 77 K.	69
<b>FIGURA 21</b>	Espectro de Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) registrado a 77 K para o complexo <b>B</b> . Referência: Fe metálico a 298 K.	71
<b>FIGURA 22</b>	Espectro Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) registrado a 77 K para o complexo <b>C</b> . Referência: Fe metálico a 298 K.	73
<b>FIGURA 23</b>	Espectro eletrônico registrado para o complexo <b>B</b> em emulsão com Nujol.	74
<b>FIGURA 24</b>	Espectro de absorção de íons $[\text{FeCl}_4]^-$ na forma de sais de tetralquilamônio em diclorometano. <sup>78</sup>	75
<b>FIGURA 25</b>	Espectro eletrônico experimental obtido para o complexo <b>C</b> a partir de uma solução $5,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em tolueno.	76
<b>FIGURA 26</b>	Deconvolução do espectro eletrônico experimental do complexo <b>C</b> .	76
<b>FIGURA 27</b>	Difratogramas registrados para <b>S55-S1000</b> . A indica a fase anatase, B bruquita, R rutila e PB pseudobruquita.	78
<b>FIGURA 28</b>	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras <b>S55 a S1000</b> .	79

## LISTA DE TABELAS

		Página
<b>TABELA 1</b>	Rendimentos calculados com base na quantidade de ferro para os produtos <b>A-C</b> , obtidos nas rotas sintéticas 1 e 2.	24
<b>TABELA 2</b>	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho registradas para os produtos <b>B1</b> , <b>B2</b> , <b>C1</b> e <b>C2</b> .	37
<b>TABELA 3</b>	Parâmetros geométricos selecionados para <i>trans</i> -[FeCl <sub>2</sub> (HOPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> ] <sup>48</sup> (produto <b>A1</b> ).	40
<b>TABELA 4</b>	Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo <i>trans</i> -[FeCl <sub>2</sub> (HOPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> ] <sup>48</sup> (produto <b>A1</b> ).	41
<b>TABELA 5</b>	Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] ( <b>B1</b> ).	44
<b>TABELA 6</b>	Parâmetros geométricos selecionados para [Ti <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -OPr <sup>i</sup> ) <sub>2</sub> (μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] ( <b>B1</b> ).	46
<b>TABELA 7</b>	Comparação entre distâncias médias de ligação Ti-O em espécies trinucleares baseadas no arcabouço {Ti <sub>2</sub> (OR) <sub>9</sub> } <sup>-</sup> .	50
<b>TABELA 8</b>	Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo [Fe <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (μ <sub>5</sub> -O)(μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>8</sub> ] ( <b>C1</b> ).	53
<b>TABELA 9</b>	Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo [Fe <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (μ <sub>5</sub> -O)(μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>8</sub> ].C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ( <b>C2</b> ).	54
<b>TABELA 10</b>	Parâmetros geométricos selecionados para [Fe <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (μ <sub>5</sub> -O)(μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>8</sub> ] ( <b>C1</b> ) e [Fe <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (μ <sub>5</sub> -O)(μ-OPr <sup>i</sup> ) <sub>8</sub> ].C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ( <b>C2</b> ).	57
<b>TABELA 11</b>	Resultados da análise elementar dos complexos <b>B</b> e <b>C</b> .	60
<b>TABELA 12</b>	Parâmetros determinados por simulação dos espectros Mössbauer dos complexos <b>B</b> e <b>C</b> .	72

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS COMO PRECURSORES DE ÓXIDOS MISTOS

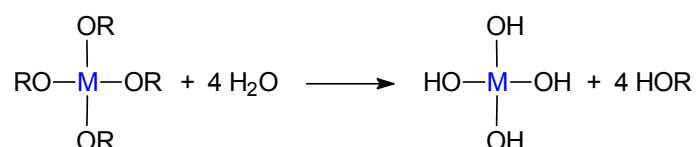
O grande número de aplicações de óxidos metálicos no desenvolvimento de novos catalisadores, sensores e dispositivos semicondutores determinou uma demanda crescente por novos resultados de pesquisa na área. Os métodos convencionais de preparação destes óxidos freqüentemente envolvem reações no estado sólido, que empregam altas temperaturas por um grande intervalo de tempo. Isto apresenta desvantagens como a falta de homogeneidade no produto final e a necessidade de gastos consideráveis de capital no setor industrial.<sup>1</sup>

A necessidade de obtenção de óxidos com grau de pureza elevado e propriedades diferenciadas tem levado ao desenvolvimento de técnicas de preparação alternativas, tanto químicas quanto físicas. Dentro deste contexto, o processo sol-gel (que requer a solubilidade do precursor em solventes orgânicos) e os métodos de deposição química (“chemical vapour deposition”, CVD) ou física (“physical vapour deposition”, PVD) de vapor (que requerem volatilidade) estão entre as técnicas mais exploradas.<sup>2,3</sup>

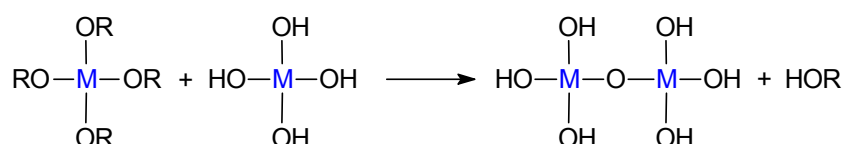
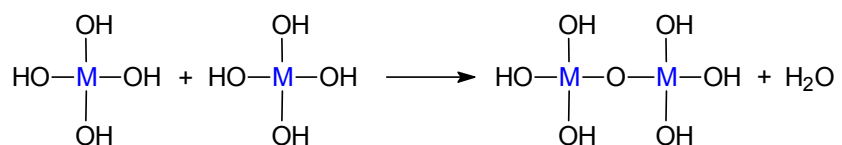
O processo sol-gel é uma rota química, baseada em reações de hidrólise e policondensação de um precursor em solução,<sup>4</sup> que possibilita a obtenção de materiais mais puros e em temperaturas muito mais brandas que os produzidos pelos métodos convencionais.<sup>1</sup> Ele vem sendo empregado na síntese de diversos materiais tecnologicamente importantes, incluindo cerâmicas, vidros, polímeros, híbridos orgânico-inorgânicos e sólidos nanoporosos.<sup>5</sup> O processo envolve a conversão, através de reações químicas, de uma solução de um precursor molecular

num sol ou gel, que é subsequente transformado num produto sólido pela secagem, densificação ou calcinação.<sup>6</sup> Em resumo, o processo consiste numa série de reações que podem ser descritas em três etapas: (i) hidrólise do precursor; (ii) condensação e (iii) policondensação, que levam à formação de uma rede macromolecular tridimensional contendo ligações metal-oxigênio-metal (Esquema 1).<sup>6</sup>

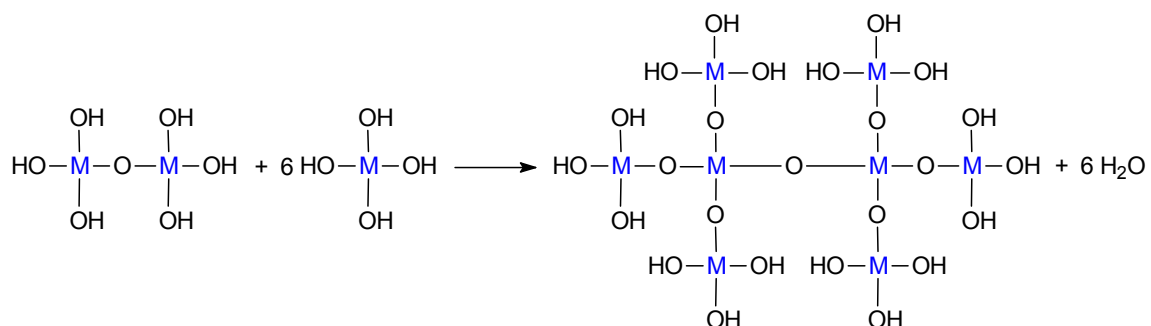
(i) Hidrólise:



(ii) Condensação:



(iii) Policondensação:



**ESQUEMA 1:** Reações de (i) hidrólise; (ii) condensação e (iii) policondensação envolvidas no processo sol-gel.

Neste processo, óxidos inorgânicos são obtidos à temperatura ambiente (ou relativamente baixa) com propriedades de dureza, transparência óptica, durabilidade química, porosidade controlada, microestrutura e resistência térmica que podem levá-los a aplicações industriais.<sup>7</sup>

Os principais requisitos a serem satisfeitos pelos precursores utilizados no processo sol-gel são a possibilidade de síntese em alto grau de pureza, a solubilidade em solventes orgânicos e a susceptibilidade a hidrólise. Os complexos metálicos freqüentemente utilizados como precursores são: (i) alcóxidos,  $M(OR)_n$ ; (ii) oxoalcóxidos,  $MO(OR)_n$ ; (iii)  $\beta$ -dicetonatos,  $M(\beta\text{-dicet})_n$  e (iv) carboxilatos (especialmente acetatos),  $M(O_2CR)_n$ , onde R = alquil ou aril, M = metal, e  $\beta\text{-dicet} = (RCOCHCOR')$ .<sup>8</sup> Dentre estes, os alcóxidos e os oxoalcóxidos metálicos possuem maior solubilidade em solventes orgânicos, maior facilidade para a formação de espécies heterometálicas e maior susceptibilidade à hidrólise, que os caracterizam como a classe de precursores mais adequados e, por isso, mais utilizados neste processo.<sup>9</sup>

O procedimento de preparação de óxidos heterometálicos através do processo sol-gel geralmente envolve o uso de uma combinação de dois ou mais precursores unimetálicos. Uma das dificuldades sintéticas neste caso reside nas diferentes velocidades de hidrólise destes precursores, que prejudicam a homogeneidade do produto e o controle das proporções relativas dos metais no óxido final.

Para superar estes problemas, a síntese de alcóxidos heterometálicos tem sido vista como uma alternativa viável para a obtenção de óxidos mistos avançados através do processo sol-gel. Estes complexos, também chamados de precursores de fonte única ("single-source precursors", SSP), são usualmente compostos

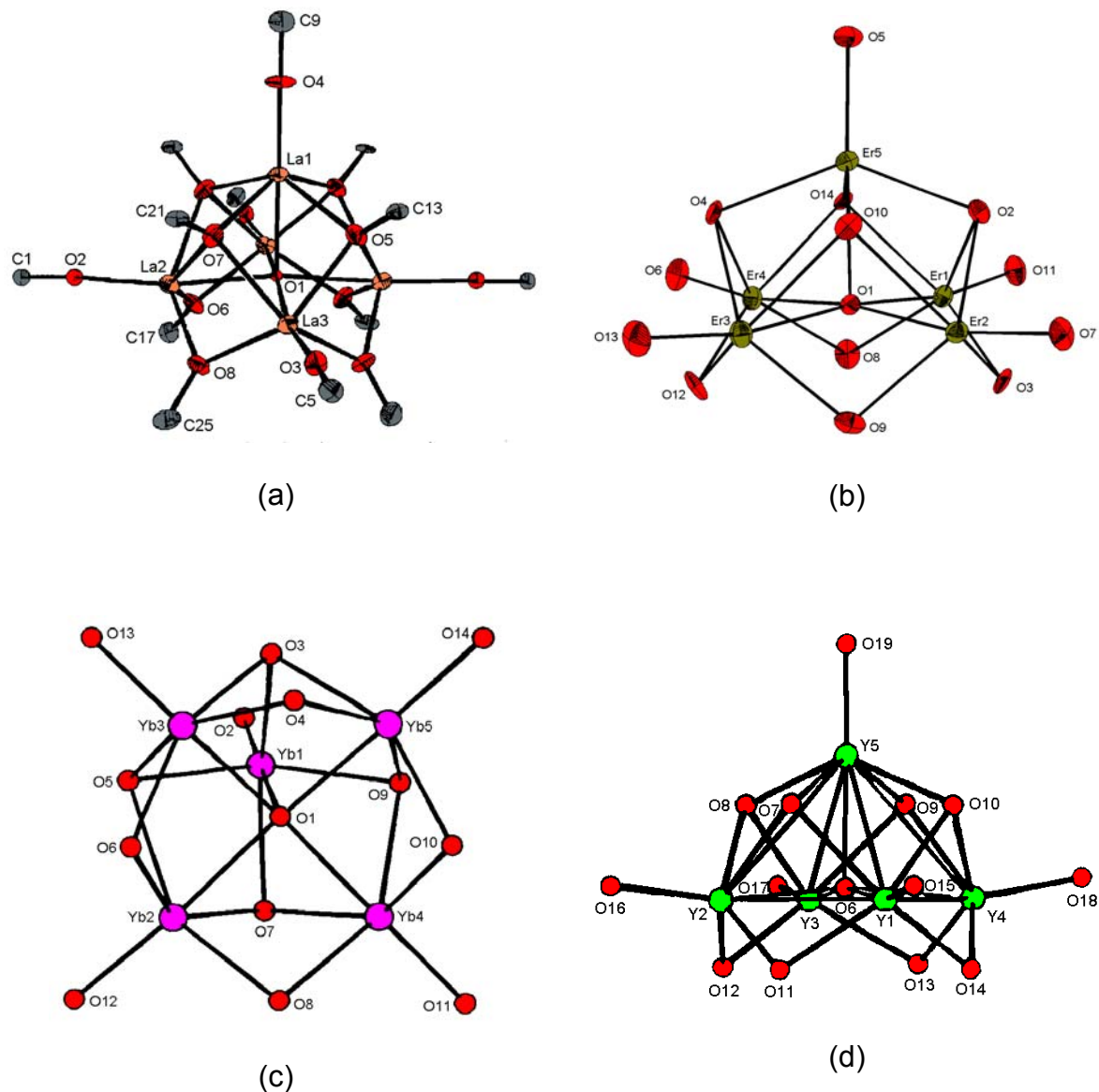
moleculares que contêm, na sua estrutura, todos os elementos metálicos necessários para a produção do óxido final, na proporção estequiométrica adequada. Muitas vezes este termo também é utilizado para definir agregados iônicos de estequiometria definida.<sup>8</sup>

## 1.2. OXOALCÓXIDOS DO TIPO $[MO(OR)_n]$ , ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS DE FERRO(III) E ALCÓXIDOS CONTENDO O CÁTION $[Ti_3(OR)_{11}]^+$

A compreensão das rotas de síntese de alcóxidos heterometálicos tornou-se essencial para a sua aplicação na química de materiais, pois a natureza e a reatividade dos precursores influenciam as reações de formação do óxido e, conseqüentemente, as características do produto final.<sup>10</sup> As rotas sintéticas mais comuns para a preparação de alcóxidos (ou oxoalcóxidos), onde  $M = Na$  ou  $K$  e  $M' =$  metal de transição, consistem: (i) na reação entre  $M'$  (no estado de oxidação zero) e o álcool, na presença de catalisador baseado em mercúrio;<sup>11</sup> (ii) na reação de eliminação de sal entre alcóxidos  $MOR$  ou  $[M\{M'_2(OR)_9\}]$  e um cloreto de um segundo metal de transição;<sup>12,13</sup> (iii) na reação entre  $Na^0$ , o álcool e  $M'Cl$ ;<sup>10</sup> (iv) na combinação simples de precursores mono- e/ou binucleares para a obtenção de complexos de nuclearidade mais alta.

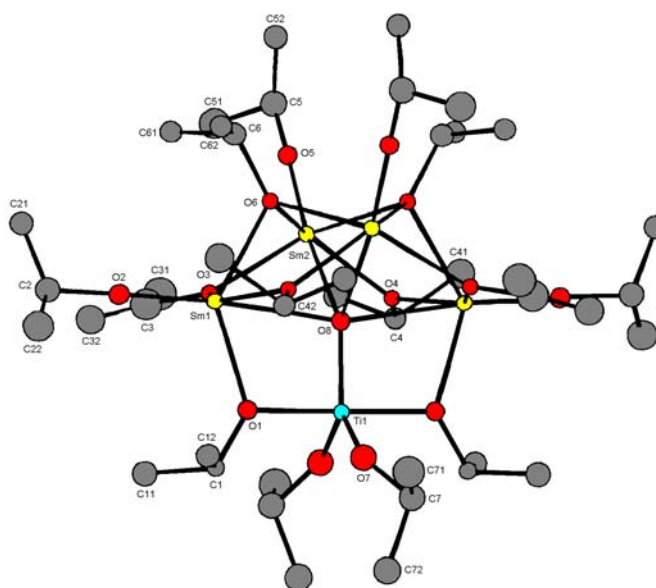
Na preparação dos precursores polimetálicos, a formação de oxoalcóxidos é freqüentemente observada (Figura 1). O entendimento da química dos oxoalcóxidos teve grande impulso com os estudos envolvendo lantanídeos e metais da segunda e terceira séries de transição, cujos óxidos encontram aplicações em dispositivos de conversão de radiação infravermelha em luz visível,<sup>10</sup> na preparação de materiais

supercondutores,<sup>14</sup> na redução de monóxido de carbono e na catálise da polimerização de olefinas e lactonas.<sup>15,16</sup>



**FIGURA 1:** Exemplo de estruturas do tipo  $[M_5(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_4(\mu-OR)_4(OR)_5]$ . (a)  $M = La$  e  $R = Bu^t$  (complexo I);<sup>14</sup> (b)  $M = Er$  e  $R = Pr^i$ ;<sup>10,20</sup> (c)  $M = Yb$  e  $R = Pr^i$ ;<sup>12</sup> (d)  $M = Y$  e  $R = Pr^i$ .<sup>11</sup> As metilas dos grupos *terc*-butóxido em (a) e as isopropilas em (b), (c) e (d) foram omitidas para melhor clareza.

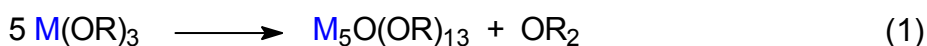
Estruturas complexas do tipo  $[M_5(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_4(\mu-OR)_4(OR)_5]$  (Figura 1), onde  $M = Sc, Y, In$  ou lantanídeos (La, Nd, Gd, Er ou Yb) e  $R = Pr^i$  ou  $Bu^t$ , são as mais observadas.<sup>10-12,14,17</sup> A recorrência de padrões estruturais, assim como a reprodutibilidade de sínteses com bons rendimentos, revelam a alta estabilidade termodinâmica destes complexos. Mudanças nas condições sintéticas podem levar à formação de agregados com pequenas variações estruturais, como no complexo  $[Nd_5(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_6(OPr^i)_5(HOPr^i)_2]$ .<sup>10,17</sup> A formação de oxoalcóxidos também foi observada em sistemas heterometálicos de samário e titânio,  $[Sm_4Ti(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_6(OPr^i)_6]$ <sup>15</sup> (Figura 2), e de ítrio e praseodímio,  $[Y_4Pr(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_4(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_5]$ .<sup>18</sup>



**FIGURA 2:** Representação da estrutura molecular do complexo  $[Sm_4Ti(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_6(OPr^i)_6]$ .<sup>15</sup>

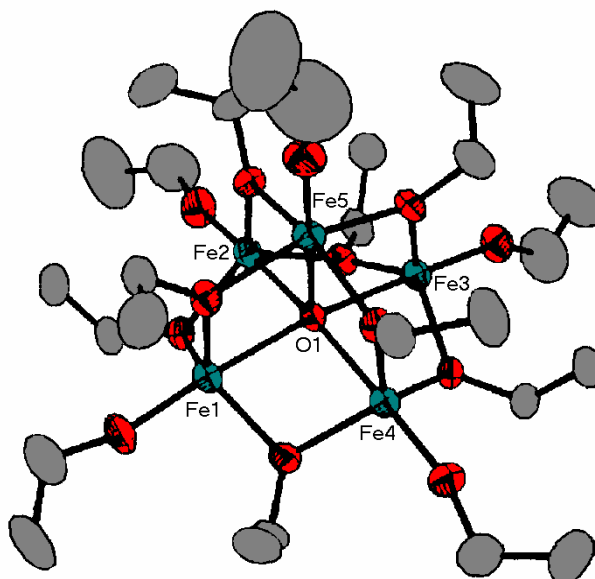
Em todos estes sistemas, o ligante  $O^{2-}$  é formado no decorrer da reação, mesmo em condições severas de exclusão de umidade. Como todas as reações são reprodutíveis e apresentam rendimentos significativos, a hipótese inicial de que o

grupo oxo se formaria por hidrólise (devido à presença de traços de água no solvente), foi descartada.<sup>19</sup> Outra proposta, de que o álcool utilizado nas sínteses seria o responsável pela formação de  $O^{2-}$  foi verificada em reações de  $[\{NaTi(OPr^i)_5\}_\infty]$  com  $MCl_3$  ( $M$  = metal de transição) sem a adição de isopropanol, o que também levou à formação de oxo-complexos. Em vista destes resultados, e com base na observação de que todas as tentativas de obtenção de alcóxidos do tipo  $M(OR)_3$  não tiveram sucesso, sugeriu-se que tais espécies mononucleares seriam formadas inicialmente no meio reacional, sofrendo reação subsequente para formar o oxoalcóxido polinuclear com eliminação de éter (Equação 1).<sup>12</sup>



A reação seria facilitada pelo caráter altamente oxofílico destes metais. A formação de éter foi confirmada por cromatografia gasosa por Caulton e colaboradores, na síntese e caracterização do complexo  $[Y_5(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_4(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_5]$  (Figura 1d).<sup>11</sup>

A formação de um oxoalcóxido com um arcabouço metálico do tipo pirâmide de base quadrada também foi observada na química do ferro(III), quando Tolman e colaboradores relataram o isolamento e a caracterização da espécie  $[Fe_5(\mu_5-O)(\mu-OEt)_8(OEt)_5]$  (complexo II, Figura 3).<sup>16</sup> O complexo é eficiente como catalisador da polimerização de lactonas, reação esta de interesse das indústrias biomédica e farmacêutica, onde é empregada na preparação de poliésteres biocompatíveis. Neste contexto, complexos de ferro são vantajosos em relação a oxo-complexos de lantanídeos, pois são mais baratos e não são tóxicos.<sup>16</sup>



**FIGURA 3:** Representação da estrutura molecular de  $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_5]$ , complexo **II**.<sup>16</sup>

Outros exemplos de oxoalcóxidos de ferro(III) são hexanucleares, com os centros metálicos também dispostos ao redor de um grupo  $\text{O}^{2-}$  central, que neste caso é hexacoordenado (Figura 4). Como exemplo, podemos citar o complexo  $\text{Na}_2[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})(\mu\text{-OMe})_{12}(\text{OMe})_6]$  (complexo **III**) obtido por Erni e colaboradores.<sup>21</sup>

O único alcóxido heterobimetálico contendo ferro(III) e titânio(IV) (além de ferro(II)) descrito na literatura é o ânion complexo em  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OMe})_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{Fe}_4\text{TiCl}_4(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8(\text{OPr}^i)]$  (complexo **IV**, Figura 5).<sup>13</sup> Este ânion é pentanuclear e difere estruturalmente de **II** por apresentar o ligante oxo coordenado apenas aos dois centros de ferro(III) e ao titânio(IV). A presença de ferro(III) deve-se provavelmente a uma reação redox entre o material de partida de ferro(II) e traços de  $\text{O}_2$  na mistura de reação. Já o cátion trinuclear de titânio(IV),  $[\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}]^+$ , foi provavelmente formado pela agregação de unidades  $\{\text{Ti}_2(\text{OR})_9\}^-$  presentes no meio reacional (ver Esquema 2, página 12).<sup>13</sup> Veith e colaboradores

também relataram a formação deste agregado catiônico na reação entre  $[K\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  e  $SnI_4$ , que gerou o complexo  $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][Sn_2I_6(\mu-OPr^i)_3]$  (composto **V**, Figura 6).<sup>22</sup>

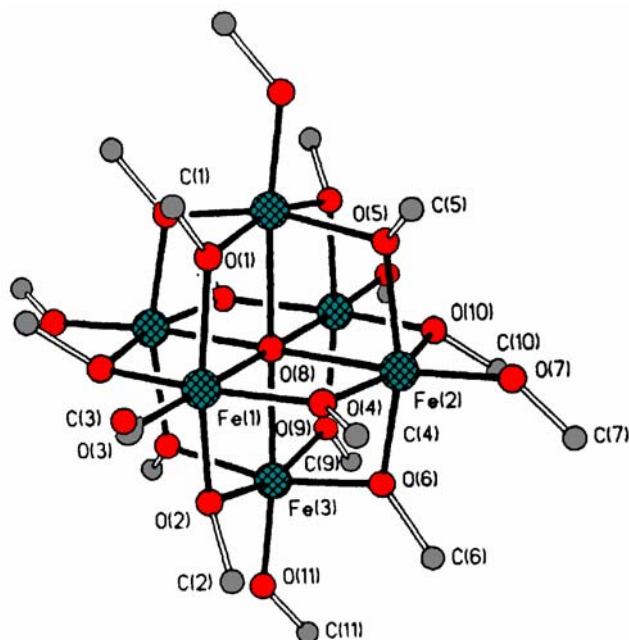


FIGURA 4: Representação estrutural de  $[Fe_6(\mu_6-O)(\mu-OMe)_{12}(OMe)_6]^{2+}$ , complexo **III**.<sup>21</sup>

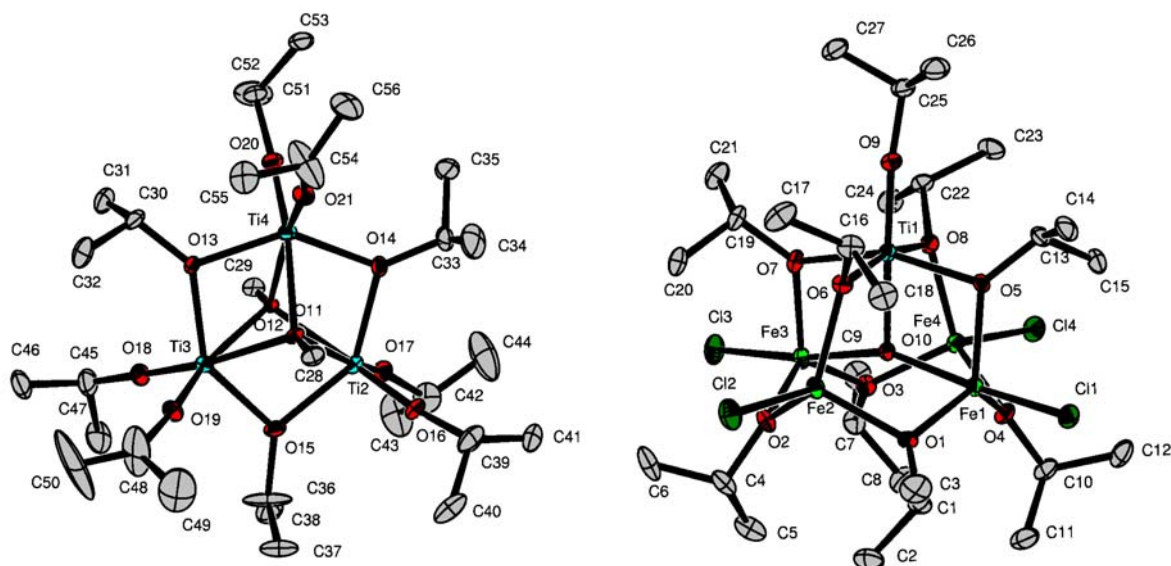
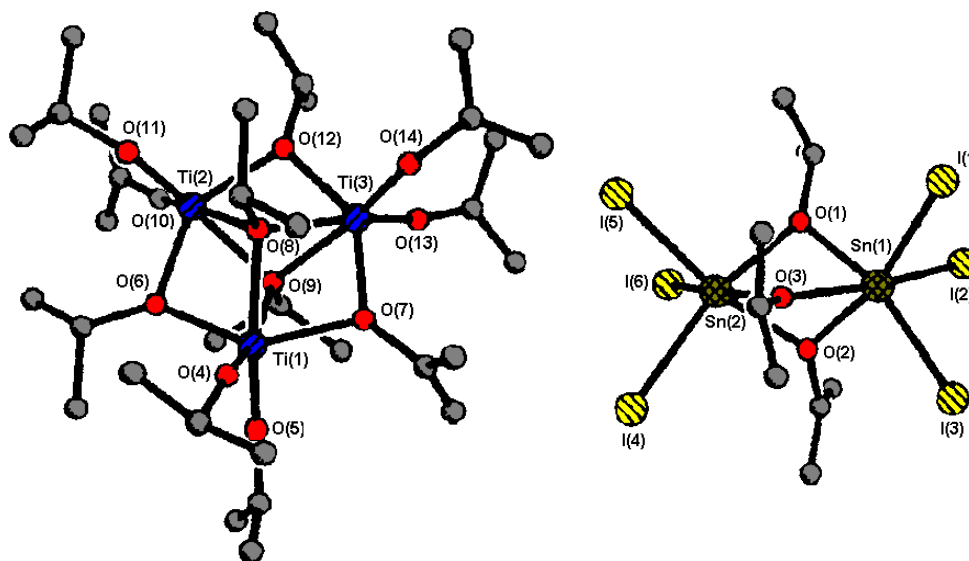


FIGURA 5: Diagrama ORTEP dos íons complexos em **IV**,  $[Ti_3(OMe)_2(OPr^i)_9][Fe_4TiCl_4(O)(OPr^i)_9]$ .<sup>13</sup>



**FIGURA 6:** Representação estrutural (ORTEP) dos íons complexos em **V**,  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{Sn}_2\text{I}_6(\text{OPr}^i)_3]$ .<sup>22</sup>

### 1.3. ÓXIDOS MISTOS CONTENDO FERRO E TITÂNIO

O óxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , é um semicondutor muito utilizado em reações de fotocatalise heterogênea devido à sua alta estabilidade à radiação ultravioleta, baixa toxicidade, disponibilidade comercial e baixo custo.<sup>23</sup> Muitos compostos orgânicos, tais como fenóis, clorofórmio, álcoois, aldeídos, heterocíclicos contendo enxofre, entre outros, podem ser decompostos fotocataliticamente na presença deste óxido.<sup>24</sup> No entanto, ele apresenta um “gap” de energia relativamente grande (3,2 eV) sendo ativo apenas na região entre ~ 310-490 nm.<sup>25</sup> Radiações de comprimentos de onda maiores (do espectro visível, por exemplo) não apresentam energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência do  $\text{TiO}_2$  para a banda de condução.<sup>26</sup> Outros fotocatalisadores, como o CdS, são ativos na região do visível, mas são freqüentemente tóxicos e instáveis, degradando-se após alguns ciclos de exposição

à radiação. As vantagens do  $\text{TiO}_2$  frente a esses compostos têm motivado pesquisas para torná-lo mais ativo em resposta à luz visível. A dopagem com ferro ou vanádio, por exemplo, melhora as propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$ .<sup>27,28</sup>

Existem vários relatos na literatura sobre a obtenção, caracterização e propriedades de óxidos contendo titânio e ferro. Dependendo da proporção destes metais no material formado, aplicações em sensores,<sup>29</sup> semicondutores<sup>30</sup> e catalisadores,<sup>31</sup> entre outras, são possíveis.

A pseudobruquita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) é um óxido heterometálico que pode ser preparado através da reação entre óxidos de titânio e ferro no estado sólido. Estudos de condutividade elétrica realizados na faixa de temperatura entre 300 a 1000 °C mostraram que este óxido é um semicondutor do tipo *n*, cujo “gap” de energia é de 0,92 eV.<sup>30</sup>

Já óxidos mistos do tipo  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  mostraram-se ativos frente à luz visível na fotodegradação e oxidação de vários substratos orgânicos, como por exemplo na degradação de ácidos oligocarboxílicos, *o*-cresol, 4-nitrofenol, e na oxidação de  $\text{CHCl}_3$  e de ácido etilenodiaminotetracético (edta).<sup>32</sup> Estes óxidos mistos também são utilizados em sensores de monóxido de carbono, sendo capazes de detectar este gás em concentrações que os tornam aplicáveis ao monitoramento ambiental.<sup>29</sup> Outros estudos mostraram que filmes de titanatos nanoestruturados contendo ferro exibem atividade em reações de fotorredução de  $\text{N}_2$ .<sup>31</sup>

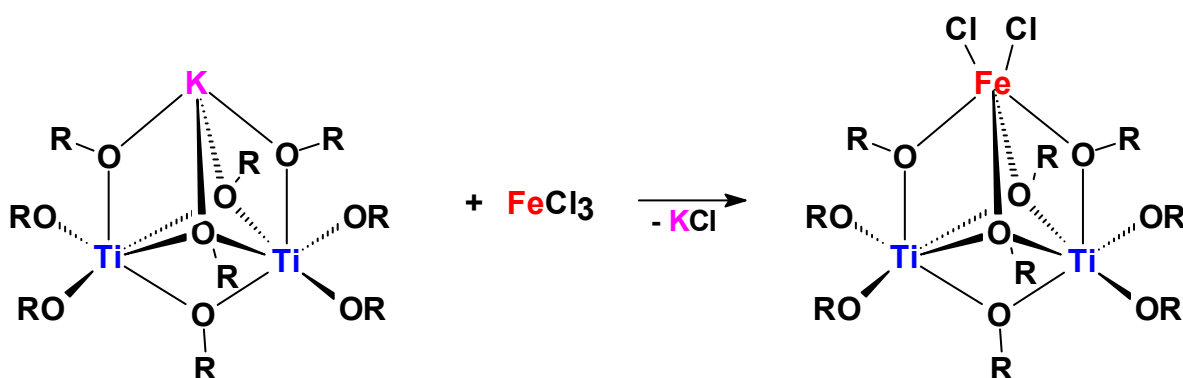
## 8. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a reatividade do ferro(III) com alcóxidos, visando a preparação de complexos heterobimetálicos de titânio e ferro, precursores em potencial de óxidos mistos de interesse industrial.

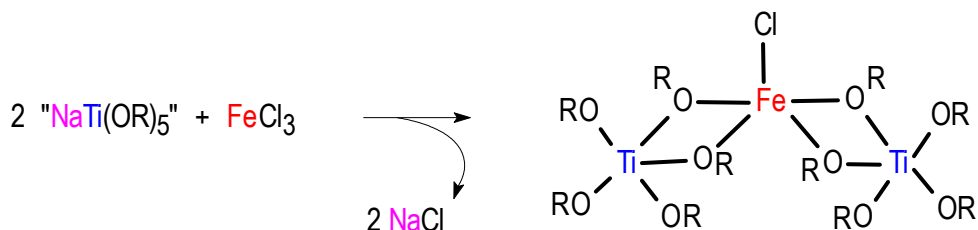
### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar nonalcoxodititanatos do tipo  $[K\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  ( $Pr^i$  = isopropila), análogos aos descritos na literatura por Veith e colaboradores,<sup>36</sup> para serem utilizados como materiais de partida na síntese de alcóxidos heterobimetálicos;
- Desenvolver vias sintéticas adequadas para a reação entre o nonalcoxodititanato obtido e  $FeCl_3$ , com eliminação de sal (Esquema 2);<sup>13,37,38</sup>



ESQUEMA 2: Reação de eliminação de sal envolvendo a unidade estrutural  $[K\{Ti_2(OR)_9\}]$  ( $R = Pr^i$ ).

- Preparar alcóxidos heterometálicos de titânio(IV) e ferro(III) a partir da reação de eliminação de sal entre  $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$  e  $\text{FeCl}_3$  (Esquema 3),<sup>33</sup>



**ESQUEMA 3:** Reação de eliminação de sal envolvendo o material de partida  $[\{\text{NaTi}(\text{OR})_5\}_\infty]$  ( $\text{R} = \text{OPr}^i$ ).<sup>33</sup>

- Caracterizar os produtos por análise elementar (teores de C e H), difratometria de raios-X (monocristal), técnicas espectrométricas (absorção ou emissão atômicas e dosagem colorimétrica de ferro), espectroscópicas (espectroscopias de RPE, Mössbauer, infravermelho e eletrônica), magnetoquímicas (método de Gouy modificado e método de Evans) e eletroquímicas (voltametria cíclica);
- Submeter os produtos heterometálicos ao processo sol-gel, visando a obtenção de óxidos mistos de ferro(III) e titânio(IV).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

Todas as operações experimentais foram realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> (pureza 99,999%, White Martins) ou sob vácuo de 10<sup>-3</sup>/10<sup>-4</sup> Torr, utilizando técnicas de Schlenk, “glove-bag” e “glove-box”.

#### 3.2. SOLVENTES

Os solventes tolueno (Carlo Erba), hexano (Mallinckrodt), tetraidrofurano (Carlo Erba) e isopropanol (Aldrich) foram purificados por métodos padronizados,<sup>39</sup> secados exaustivamente e (bi)destilados sob N<sub>2</sub> imediatamente antes do uso. O tetraidrofurano deuterado (Aldrich), [2H]<sub>8</sub>-thf, foi secado sobre peneira molecular e armazenado sob N<sub>2</sub>.

##### 3.2.1. PURIFICAÇÃO DO TOLUENO

Em uma garrafa de vidro contendo 1000 mL de tolueno, foram adicionados aproximadamente 2 g de fios de sódio metálico. Após 3 dias, o procedimento foi repetido. Finalmente, o solvente foi transferido para um balão de fundo redondo de 1000 mL, submetido a refluxo sobre sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) por 3 h e destilado.

### 3.2.2. PURIFICAÇÃO DO HEXANO

Em uma garrafa de vidro contendo 1000 mL de hexano foram adicionados cerca de 5 g de  $\text{CaCl}_2$  anidro. Depois de 2 dias, o solvente foi transferido para outra garrafa e a adição de  $\text{CaCl}_2$  foi repetida. Na etapa seguinte o solvente foi filtrado, recebeu a adição de aproximadamente 2 g de fios de sódio metálico e foi deixado em repouso por mais 2 dias, sendo que depois deste período o procedimento de adição de fios de sódio foi repetido. Em seguida, o solvente foi submetido a refluxo sobre cerca de 15 g de hidreto de cálcio e destilado, sendo coletado em um balão de fundo redondo de 500 mL contendo cerca de 2 g de fios de sódio metálico, 15 mL de "tetraglyme" (2,5,8,11,14-pentaoxopentadecano) e indicador benzofenona. A partir desta mistura ele foi refluxado e redestilado imediatamente antes do uso.

### 3.2.3. PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO – THF

Em uma garrafa de vidro contendo 1000 mL de thf foram adicionados 10 g de sulfato ferroso para a redução de peróxidos. Após 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de KOH, onde permaneceu em repouso por 3 dias. O solvente foi então novamente filtrado e transferido para uma garrafa à qual foram adicionados 4 g de fios de sódio metálico, sobre os quais permaneceu por mais 4 dias. Em seguida, o thf foi transferido para um balão de fundo redondo de 1000 mL, submetido a um refluxo por cerca de 3 h com sódio metálico e benzofenona e destilado imediatamente antes do uso.

### 3.2.4. PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL – HOPr<sup>i</sup>

Aproximadamente 700 mL de HOPr<sup>i</sup> (pureza 99,95%) foram transferidos de uma garrafa selada sob N<sub>2</sub> para um balão de Schlenk de 1000 mL, ao qual adicionou-se cerca de 2 g de fios de sódio metálico. O solvente foi submetido a 4 h de refluxo e destilado logo em seguida. O destilado foi coletado em um balão de 500 mL contendo 3 g de CaH<sub>2</sub>, de onde foi redestilado após 4 h de refluxo.

### 3.3. REAGENTES

O cloreto de ferro(III) anidro (Aldrich) foi utilizado sem tratamento prévio. O tetraisopropóxido de titânio (Eastmann Kodak) foi previamente destilado sob pressão reduzida antes do uso. Os reagentes hidreto de potássio (35% em óleo mineral) e hidreto de sódio (60% em óleo mineral), ambos adquiridos da Aldrich, foram purificados conforme descrito por Hampdem-Smith.<sup>40</sup>

#### 3.3.1. PURIFICAÇÃO DOS HIDRETOS DE POTÁSSIO E DE SÓDIO

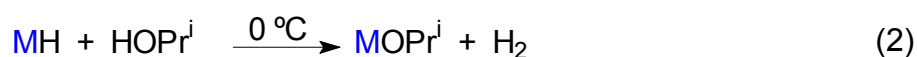
Com o auxílio de uma “glove-bag”, transferiu-se 3,5 – 4,5 g da suspensão de KH (ou de NaH) em óleo mineral para um balão de Schlenk de 100 mL, onde foram adicionados 35 mL de hexano anidro. O sistema foi submetido a agitação magnética por 10 min. Em seguida, o sólido foi decantado e a solução sobrenadante foi retirada sob vácuo com o auxílio de uma cânula de teflon. Este procedimento foi repetido outras cinco vezes, para garantir a eliminação total do óleo mineral. Finalmente, o sólido foi secado sob vácuo, obtendo-se de 1,5 a 2,0 g do hidreto purificado.

## 4. SÍNTESES

### 4.1. MATERIAIS DE PARTIDA

#### 4.1.1. PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE POTÁSSIO (KOPr<sup>i</sup>) E SÓDIO (NaOPr<sup>i</sup>)

Os materiais de partida KOPr<sup>i</sup> e NaOPr<sup>i</sup> foram preparados pela alcólise dos seus respectivos hidretos, previamente purificados, com isopropanol (Equação 2, M = Na ou K).<sup>40</sup>



##### 4.1.1.1. PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO KOPr<sup>i</sup>

Primeiramente preparou-se uma suspensão de 1,23 g (45 mmol) de KH puro e 40 mL de hexano, que foi resfriada a 0 °C em um banho de água/gelo. Em seguida, a suspensão recebeu a adição, gota a gota, de um largo excesso de isopropanol (10,35 mL, 135 mmol) com agitação magnética rápida. O consumo total do KH foi indicado pela formação de uma solução límpida, de coloração levemente amarelada. Depois do término da liberação do H<sub>2</sub>, o excesso de álcool e o solvente foram removidos sob vácuo. O sólido branco resultante foi secado sob vácuo, em banho de óleo a 80 °C, por cerca de 10 h. Rendimento da preparação = 2,87 g, 95%.

#### 4.1.1.2. PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO NaOPr<sup>i</sup>

Uma suspensão contendo 2,00 g (83 mmol) de NaH puro em 50 mL de hexano foi resfriada a 0 °C em um banho de água/gelo. Em seguida, esta suspensão recebeu a adição, gota a gota, de um excesso de isopropanol (12 mL, 157 mmol) com agitação rápida. Após o término da liberação de H<sub>2</sub>, o excesso do solvente foi removido sob vácuo. O sólido branco resultante (NaOPr<sup>i</sup>) foi secado sob vácuo, em banho de óleo a 80 °C, por cerca de 10 h. Rendimento da preparação = 6,13 g, 90%.

#### 4.1.2. PREPARAÇÃO DO PENTAISSOPROPÓXIDO DE TITÂNIO E SÓDIO – [{NaTi(OPr<sup>i</sup>)<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>}

O pentaisopropóxido de titânio e sódio, [{NaTi(OPr<sup>i</sup>)<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>}, foi preparado pela reação entre quantidades estequiométricas de NaOPr<sup>i</sup> e [Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>], conforme descrito por Hampdem-Smith (Equação 3). O composto é dimérico em soluções com benzeno. No estado sólido, dados de difratometria de raios-X de monocristal revelaram sua natureza polimérica.<sup>40</sup>



#### 4.1.2.1. PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO [{NaTi(OPr<sup>i</sup>)<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>}

Inicialmente preparou-se uma suspensão de 5,65 g (68 mmol) de NaOPr<sup>i</sup> em 115 mL de tolueno, que foi submetida a agitação magnética por 20 min. Logo em seguida, 19,4 g (68 mmol) de [Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>] foram adicionados lentamente à mistura. A suspensão leitosa resultante permaneceu em agitação magnética, à temperatura

ambiente, por 20 h. Após este período, o volume da mistura de reação foi reduzido sob vácuo até cerca de 70 mL e o sólido branco em suspensão ( $[\{NaTi(OPr^i)_5\}_n]$ ) foi filtrado e secado sob vácuo por 6 h. Rendimento da preparação = 23,5 g, 93,4%.

IV (Emulsão em Nujol,  $cm^{-1}$ ) = 1375(F) e 1370(F),  $\rho(CH)$  (dimetilas geminais); 1161(F) e 966(F),  $\nu(C-O)$ .

#### 4.2. ROTA SINTÉTICA 1 – REAÇÃO ENTRE $[Ti(OPr^i)_4]$ , $KOPr^i$ e $FeCl_3$ – PREPARAÇÃO DE **A1**, **B1** e **C1**

##### 4.2.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE (ESQUEMAS 2 E 4)

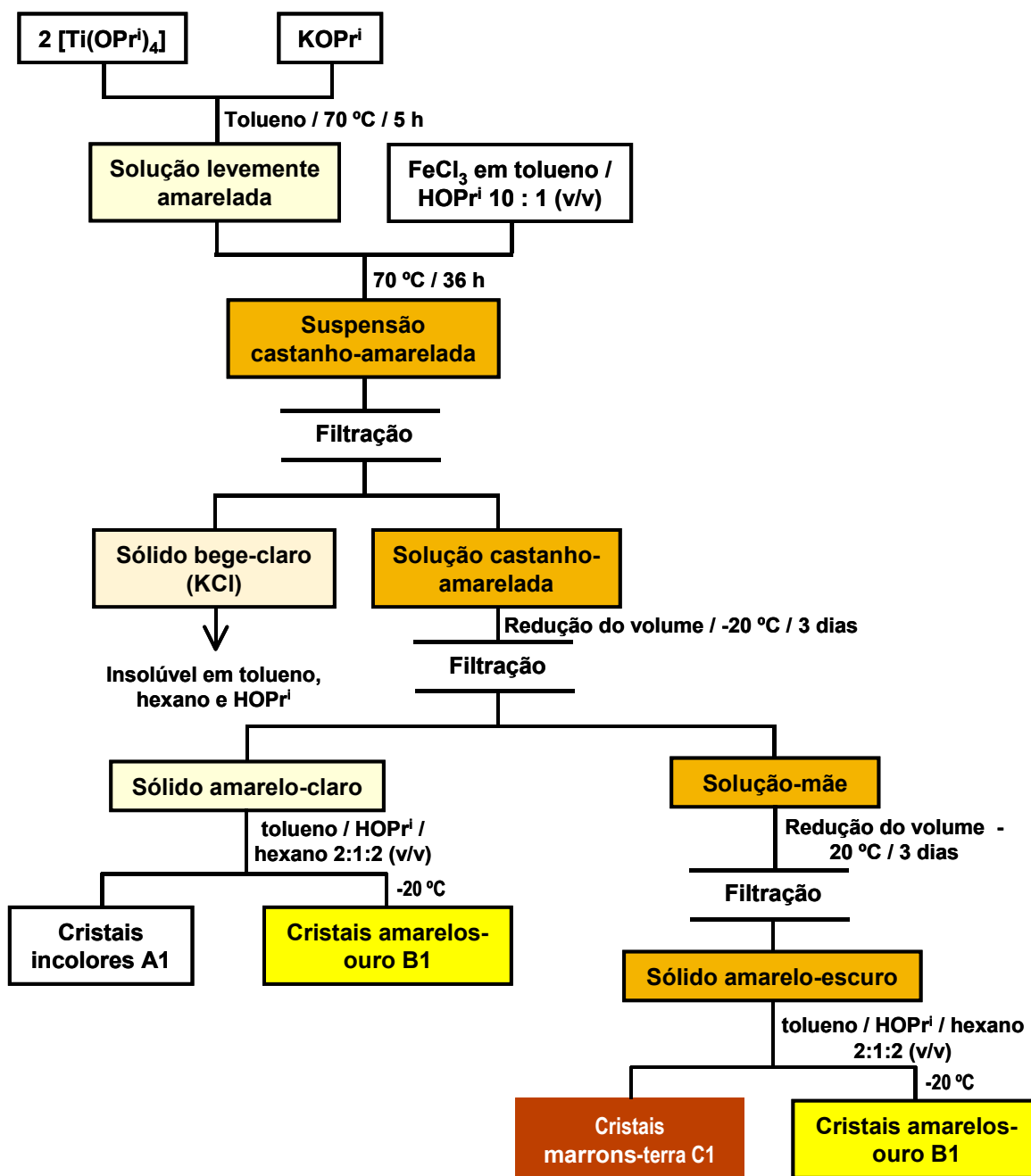
Uma mistura de 1,10 g (11,3 mmol) de  $KOPr^i$  e 6,44 g de  $[Ti(OPr^i)_4]$  (6,68 mL, 22,6 mmol) em 60 mL de tolueno foi mantida a 70 °C por 5 h, gerando uma solução levemente amarelada à qual foi adicionada uma suspensão de 1,94 g (11,9 mmol) de  $FeCl_3$  em tolueno / isopropanol (10:1). A mistura de reação voltou então a ser aquecida a 70 °C por 36 h, dando origem a uma suspensão castanho-amarelada clara. Esta última foi filtrada, gerando 0,60 g de um sólido bege claro (provavelmente KCl) insolúvel em tolueno, isopropanol e hexano. O filtrado castanho-amarelado, límpido, teve seu volume reduzido sob vácuo até cerca de 60 mL e foi resfriado a -20 °C. Após 3 dias, um sólido amarelo-claro (3,22 g) foi isolado por filtração, lavado com 15 mL de tolueno e secado sob vácuo. O líquido-mãe teve seu volume reduzido sob vácuo até cerca de 40 mL e foi novamente resfriado a -20 °C, rendendo 1,50 g de um sólido amarelo-escuro. O produto amarelo-claro foi recristalizado com tolueno / isopropanol / hexano (2:1:2), originando um primeiro lote de cristais incolores (**A1**, 0,20 g) e, após resfriamento a -20 °C, 2,65 g de cristais amarelos-ouro (**B1**); ambos

foram lavados com isopropanol e secados sob vácuo. O sólido amarelo-escuro foi recristalizado sob as mesmas condições, originando 0,23 g de cristais marrons-terra (**C1**) e, após resfriamento a -20 °C, 1,12 g de cristais amarelos-ouro. Estes últimos foram identificados como uma segunda fração de **B1**. Os rendimentos dos produtos **A1**, **B1** e **C1** são apresentados no final desta seção (Tabela 1).

#### 4.2.2. TESTES DE SOLUBILIDADE DOS PRODUTOS B1 E C1

**B1** → Solúvel em thf, tolueno e tolueno/isopropanol (2:1); pouco solúvel em isopropanol e insolúvel em hexano.

**C1** → Solúvel em tolueno e thf; pouco solúvel em isopropanol e insolúvel em hexano.



ESQUEMA 4: Fluxograma da reação entre  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ ,  $\text{KOPr}^i$  e  $\text{FeCl}_3$  – Rota 1.

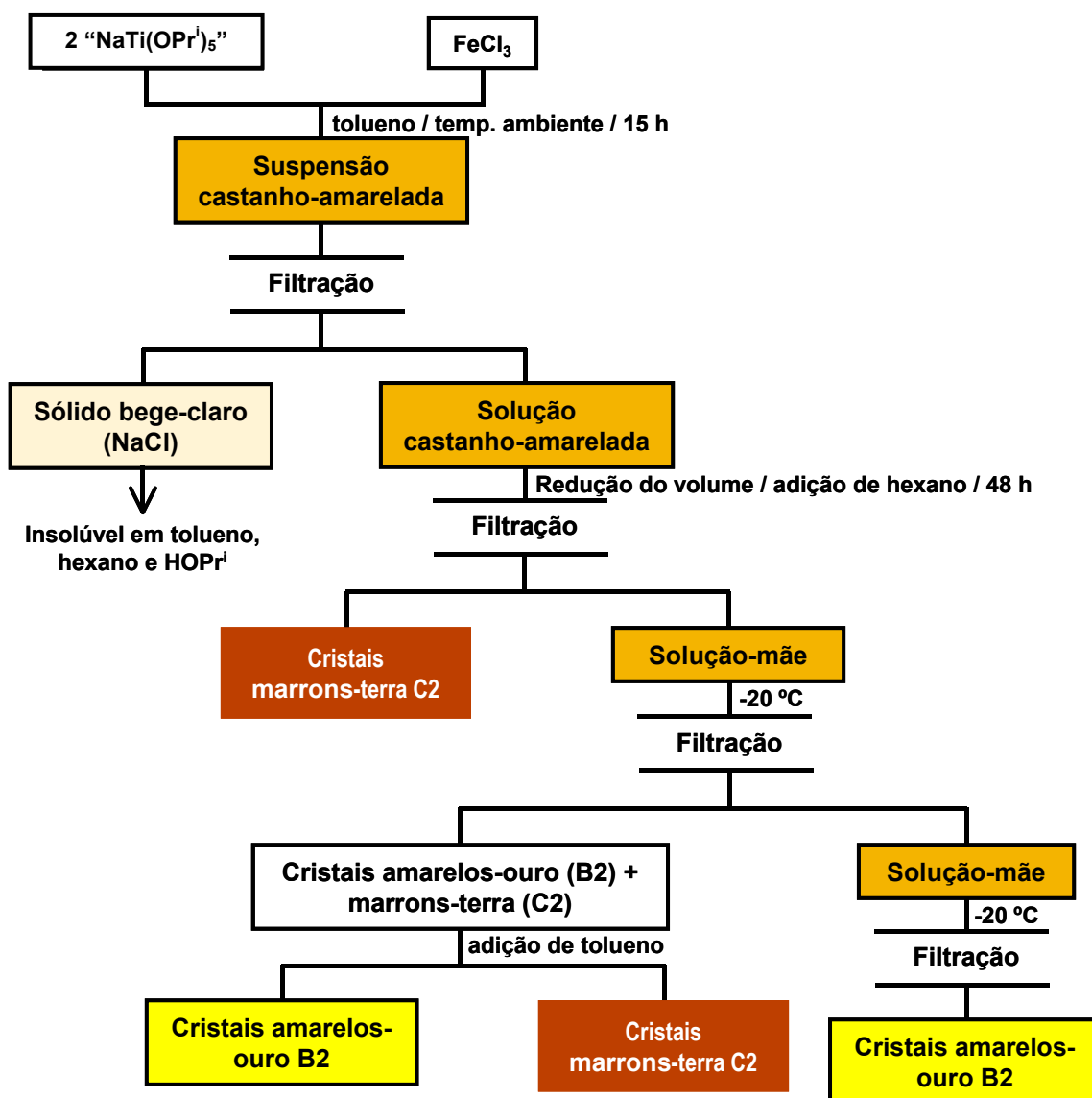
#### 4.3. ROTA SINTÉTICA 2 – REAÇÃO ENTRE $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_4\}_\infty]$ e $\text{FeCl}_3$ – PREPARAÇÃO DE **B2** e **C2**

##### 4.3.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE (ESQUEMAS 3 E 5)

A uma suspensão recém-preparada contendo 7,42 g (20,2 mmol) de  $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$  em 75 mL de tolueno, adicionou-se 1,65 g (10,1 mmol) de  $\text{FeCl}_3$ . A mistura reacional foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 15 h, produzindo uma suspensão fina castanho-amarelada. Esta suspensão foi filtrada, produzindo 1,26 g de um sólido bege (provavelmente  $\text{NaCl}$ ), insolúvel em tolueno, hexano e isopropanol. O filtrado (límpido) foi concentrado sob pressão reduzida até 40 mL e recebeu em seguida a adição cuidadosa de uma sobrecamada de hexano (20 mL). Após 48 h à temperatura ambiente, 0,60 g de cristais marrons-terra (**C2**) foram isolados e lavados com 10 mL de hexano. A solução-mãe foi então resfriada a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e, após 48 h, obteve-se 1,29 g de uma mistura de cristais marrons-terra (**C2**) e amarelos-ouro (**B2**). Esta mistura foi separada pela adição de tolueno, que solubilizou seletivamente os cristais marrons-terra, permitindo o isolamento de 0,10 g de cristais amarelo-ouro. O produto marrom-terra, por sua vez, foi recristalizado a partir do filtrado após resfriamento a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  (massa recuperada = 0,72 g). Os rendimentos dos produtos **B2** e **C2** estão listados na Tabela 1.

##### 4.3.2. TESTES DE SOLUBILIDADE DOS PRODUTOS **B2** E **C2**

Os complexos **B2** e **C2** apresentaram o mesmo perfil de solubilidade de **B1** e **C1**, respectivamente.



ESQUEMA 5: Fluxograma da reação entre  $[NaTi(OPr)_5]_n$  e  $FeCl_3$  – Rota 2.

**TABELA 1:** Rendimentos calculados com base na quantidade de ferro para os produtos **A-C**, obtidos nas rotas sintéticas 1 e 2.

<b>PRODUTO E RENDIMENTO OBTIDO</b>		<b>COLORAÇÃO</b>
<b>ROTA SINTÉTICA 1</b>	<b>ROTA SINTÉTICA 2</b>	
<b>A1</b> , 4,6%	-	incolor
<b>B1</b> , 31,7%	<b>B2</b> , 3,4%	amarelo-ouro
<b>C1</b> , 10,3%	<b>C2</b> , 69,1%	marrom-terra

#### 4.4. SÍNTESE RACIONAL DO PRODUTO **A1**

Como o complexo **A1** foi obtido em baixo rendimento (Tabela 2), inviabilizando sua caracterização completa, uma rota sintética racional para a obtenção deste produto foi desenvolvida em nosso laboratório, envolvendo a reação entre  $\text{FeCl}_2$  e isopropanol à temperatura ambiente. O produto foi caracterizado por análise elementar, dosagem de ferro, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Mössbauer, RPE, medidas magnetoquímicas e difratometria de raios-X de monocristal.<sup>48</sup>

Nesta dissertação serão apresentados apenas os resultados da análise de **A1** por difratometria de raios-X, uma vez que os demais dados, que estão todos de acordo com os discutidos aqui, foram obtidos pela doutoranda Giovana Gioppo Nunes, do Programa de Pós-Graduação em Química desta instituição.

## 4.5. EMPREGO DO COMPLEXO **B1** COMO PRECURSOR DE ÓXIDOS NO PROCESSO SOL-GEL

### 4.5.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A uma solução amarela brilhante contendo 1,00 g do produto amarelo-ouro (1,01 mmol, produto **B1**) em 30 mL de tolueno e 60 mL de HOPr<sup>i</sup>, adicionou-se uma solução (cuja fase gasosa foi previamente trocada por N<sub>2(g)</sub> por 1 h) contendo 0,15 mL de HNO<sub>3</sub> 65% em 30 mL de água deionizada. Esta adição deu origem a uma suspensão amarela-clara. O sistema foi aquecido sob refluxo a 55 °C por 50 h sob N<sub>2</sub>, adquirindo gradativamente uma coloração alaranjada clara. Após este período, a mistura de reação foi levada à estufa a 55 °C, onde permaneceu por 4 dias, rendendo um sólido marrom-claro (**S55**). Alíquotas deste sólido foram submetidas a tratamento térmico por 2 h a 300 °C (**S300**), 500 °C (**S500**), 700 °C (**S700**) e 1000 °C (**S1000**).

## 5. DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE MONOCRISTAL

As análises por difratometria de raios-X (monocristal) foram realizadas na Universidade de Sussex, Inglaterra (Department of Chemistry), utilizando um equipamento NoniusKappa CCD com detector de área. A coleta de dados foi realizada a 173K. As estruturas foram resolvidas com o auxílio do programa WinGX e refinadas com SHELXL – 97.<sup>41</sup> Os dados cristalográficos e estruturais completos para os produtos **A**, **B** e **C** são apresentados nos Anexos 1 a 4.

#### 5.1.1. ANÁLISE DOS CRISTAIS INCOLORES – PRODUTO A1

O produto **A1**, que cristaliza na forma de prismas longos incolores, torna-se alaranjado quando exposto ao ar, devido à sua alta sensibilidade. Um fragmento de cristal de aproximadamente 0,4 x 0,4 x 0,3 mm<sup>3</sup> foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K sob fluxo de N<sub>2</sub> e montado no difratômetro. A coleta dos dados foi realizada a baixa temperatura a fim de reduzir a agitação térmica dos átomos no sólido e evitar a sua decomposição. Após a determinação dos parâmetros precisos de célula unitária, as intensidades de difração foram medidas para  $\theta$  variando de 3,83 a 27,86°. Foram coletadas 2.260 reflexões únicas, das quais 1.936 apresentaram  $I > 2\sigma_I$ . A estrutura foi resolvida por métodos diretos no programa WinGX<sup>42</sup> e refinada pelo método dos mínimos quadrados (matriz completa) em F<sup>2</sup>, utilizando todas as reflexões independentes alimentadas no programa SHELXL-97.<sup>41</sup> Após o refinamento, o índice R<sub>1</sub> obtido foi

0,039 para todas as reflexões observadas (todos os dados) e 0,031 para as reflexões com  $I > 2\sigma_I$ . O número de parâmetros refinados foi igual a 96.

#### 5.1.2. ANÁLISE DOS CRISTAIS AMARELOS-OURO – PRODUTO B1

A análise por difratometria de raios-X realizada para **B1** e **B2** mostrou que os dois produtos cristalinos correspondem ao mesmo complexo. Os cristais amarelos-ouro apresentam o formato de placas finas losangulares. Um cristal de **B1** de aproximadamente  $0,3 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}^3$  foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K e montado no difratômetro. As intensidades de difração foram medidas para  $\theta$  variando de  $3,74$  a  $25,04^\circ$  e os parâmetros de célula unitária foram definidos a partir de todas as reflexões medidas. Foram coletadas 8.526 reflexões únicas, das quais 6.708 apresentaram  $I > 2\sigma_I$ . Após o refinamento do modelo estrutural proposto para **B1**, o índice  $R_1$  obtido foi 0,076 para as reflexões observadas (todos os dados) e 0,056 para as reflexões com  $I > 2\sigma_I$  (469 parâmetros refinados).

#### 5.1.3. ANÁLISE DOS CRISTAIS MARRONS-TERRA – PRODUTO C1

Os cristais marrons-terra (**C1** e **C2**) apresentam a forma de agulhas e de prismas curtos, respectivamente. Um cristal de **C1** com aproximadamente  $0,20 \times 0,05 \times 0,02 \text{ mm}^3$  foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K e montado no difratômetro. As intensidades de difração foram medidas para  $\theta$  variando de  $3,96$  a  $25,03^\circ$  e os parâmetros de célula unitária foram definidos a partir de todas as reflexões medidas. Foram coletadas 20.515 reflexões

únicas, das quais 2.532 apresentaram  $I > 2\sigma_I$ . Após o refinamento do modelo estrutural proposto, o índice  $R_1$  obtido foi 0,090 para as reflexões observadas (todos os dados) e 0,056 para as reflexões com  $I > 2\sigma_I$  (469 parâmetros refinados). No caso de **C2**, um procedimento experimental semelhante levou a um índice  $R_1$  de 0,094 (todos os dados) e 0,066 (reflexões com  $I > 2\sigma_I$ ). Durante a coleta de dados não foi observada degradação das amostras.

## **5.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ**

As análises por difratometria de raios-X de pó foram realizadas no Departamento de Química – UFPR, utilizando um equipamento Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 20 mA. Os difratogramas foram obtidos com radiação  $\text{Cu-K}_\alpha$  e foram coletados a  $1^\circ/\text{min}$  (em  $2\theta$ ). Pó de silício foi empregado como padrão interno.

## **5.3. ANÁLISE ELEMENTAR**

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

## **5.4. DOSAGENS DE FERRO E TITÂNIO**

As dosagens de ferro foram conduzidas por análise colorimétrica (técnica do tiocianato férrico)<sup>43</sup> ou por espectrometria de absorção atômica, utilizando os

espectrofotômetros HP 8452A, Shimadzu UV-2401-PC ou Shimadzu AA-6800, no Departamento de Química – UFPR.

As dosagens de titânio foram realizadas por espectrometria de emissão atômica, no Instituto de Química da USP/São Paulo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Spectroflame Seqüencial da Spectro Co, operando a 1,2 kW.

Antes das análises, as amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg sob atmosfera de N<sub>2</sub> e “digeridas” em HCl 3 molL<sup>-1</sup> ou HNO<sub>3</sub> 5%.

### **5.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), entre 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>, foram obtidos com auxílio dos instrumentos BOMEM série MB e BIORAD FTS-3500GX do Departamento de Química – UFPR. As emulsões das amostras em óleo mineral (Nujol), previamente seco com sódio metálico, foram preparadas na “glove-box” e espalhadas entre placas de KBr.

### **5.6. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS**

Medidas de susceptibilidade magnética nos sólidos ou em soluções à temperatura ambiente foram realizadas através do método de Gouy modificado, utilizando uma balança de susceptibilidade magnética Johnson-Matthey MKII, no Departamento de Química – UFPR. Foram empregadas correções diamagnéticas para os ligantes e para os elétrons pareados dos metais nos complexos.<sup>44</sup>

As medidas de susceptibilidade magnética com temperatura variável foram realizadas através do método de Evans,<sup>45-47</sup> utilizando soluções preparadas com

$[^2\text{H}]_8\text{-thf}$  e tetrametilsilano (tms) como referência. O equipamento utilizado foi o Bruker Advance 400 NMR, do Departamento de Química – UFPR. A amostra paramagnética foi pesada cuidadosamente em atmosfera de  $\text{N}_2$  e dissolvida na mistura de solvente deuterado + tms, sendo transferida a seguir para o tubo externo do sistema de tubos coaxiais de RMN (Wilmad Glass, Figura 7). A mistura de solventes sem a substância paramagnética (referência externa) foi adicionada ao tubo central. As soluções foram então analisadas por  $^1\text{H}$ -RMN na faixa de temperatura de  $+50^\circ$  a  $-100^\circ \text{C}$  (323 a 173 K).



1 – Tubo interno: Referência externa ( $[^2\text{H}]_8\text{-thf}$  + tms).

2 – Tubo externo: Solução do complexo **C** na mistura  $[^2\text{H}]_8\text{-thf}$  + tms.

**FIGURA 7:** Tubo coaxial de RMN utilizado nas medidas de susceptibilidade magnética pelo método de Evans.<sup>45-47</sup>

### 5.7. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As análises 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, isopropanol ou tetraidrofurano, à temperatura ambiente e a 77K.

### **5.8. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

Os espectros de Mössbauer foram registrados em um espectrômetro ES-Technology modelo MS105, com uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  (875 MBq) em uma matriz de ródio, no Departamento de Química Biológica do John Innes Centre em Norwich (UK). A referência utilizada nos espectros foi ferro metálico a 298K. As amostras sólidas foram pulverizadas cuidadosamente 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).

### **5.9. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA – UV-VIS**

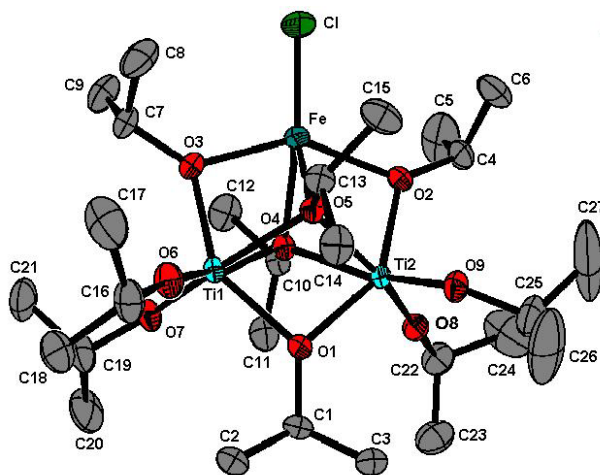
Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível foram obtidos em instrumentos SHIMADZU UV-2401-PC e HP 8452A, no Departamento de Química – UFPR, a partir de soluções com tolueno ou a partir de emulsões dos sólidos com Nujol.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados iniciais de literatura indicavam que complexos de ferro(II) com a unidade  $\{Zr_2(OR)_9\}^-$ , análogos ao produto do Esquema 2 (página 12), eram aparentemente monoméricos ou diméricos (estes compostos não foram caracterizados por difratometria de raios-X). Eles podiam ser purificados facilmente por sublimação, ao contrário dos alcóxidos do tipo  $[Fe(OR)_2]_n$ , que são insolúveis em solventes orgânicos e não-voláteis, provavelmente por serem poliméricos.<sup>34</sup> Estas características sugeriam que a combinação de ferro(II) ou ferro(III) com o quelante  $\{M_2(OR)_9\}^-$  (M = Zr, Ti, Hf, Sn) poderia levar a compostos com propriedades adequadas (solubilidade e volatilidade) para os processos sol-gel e de deposição química ou física de vapor (CVD e PVD).

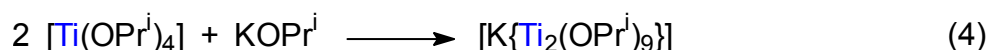
Neste contexto, estudos sobre as propriedades de complexos do tipo  $[Fe^xCl_n\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  (x = +II ou +III e n = 1 ou 2) foram iniciados em nosso grupo de pesquisa, levando à síntese e caracterização do complexo  $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  no trabalho de mestrado da aluna Giovana G. Nunes (complexo **VI**, Figura 8).<sup>13</sup> Este composto foi obtido através da reação entre  $[Ti(OPr^i)_4]$ ,  $KOPr^i$  e  $FeCl_2$  (2:1:1) e foi submetido posteriormente ao processo sol-gel pelo então bolsista de iniciação científica Pedro Henrique C. Camargo, gerando uma mistura altamente homogênea dos óxidos  $TiO_2/Fe_2TiO_5$ .<sup>35</sup>

No presente trabalho de mestrado, demos prosseguimento a esses estudos, visando combinar materiais de partida de titânio(IV) e ferro(III) através de duas rotas de síntese distintas, a *Rota 1* e a *Rota 2*.



**FIGURA 8:** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo **VI**,  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ .<sup>13</sup>

A primeira rota sintética (*Rota 1*) envolveu a reação entre  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ ,  $\text{KOPr}^i$  e  $\text{FeCl}_3$  em tolueno /  $\text{HOPr}^i$ . Neste sistema, a primeira etapa da reação programada consistia na formação da espécie  $[\text{K}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$  a partir de 2 equivalentes de  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  e 1 equivalente de  $\text{KOPr}^i$  (Esquema 2 e Equação 4).



Em uma segunda etapa, a mistura de reação que conteria o provável intermediário  $[\text{K}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$  foi colocada para reagir com  $\text{FeCl}_3$  (Esquema 2 e Equação 5).



Na tentativa de obtenção do alcóxido heterobimetálico trinuclear de titânio(IV) e ferro(III),  $[\text{FeCl}_2\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ , outras reações que não a representada na Equação 5 ocorreram na mistura reacional, levando à formação de três produtos distintos: os cristais incolores, produto **A1**; os cristais amarelos-ouro, produto **B1** e

os cristais marrons-terra, produto **C1**. Os cristais amarelos-ouro contêm o único produto heterometálico. Já o complexo **A1**<sup>48</sup> foi provavelmente produzido através de uma reação redox entre FeCl<sub>3</sub> e HOPr<sup>i</sup>, que gerou ferro(II) e acetona.

O único alcóxido heterometálico de Fe<sup>III</sup> e Ti<sup>IV</sup> já descrito na literatura é o complexo [Ti<sub>3</sub>(OMe)<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>9</sub>][Fe<sub>4</sub>TiCl<sub>4</sub>(O)(OPr<sup>i</sup>)<sub>9</sub>] (Figura 5, página 9), sintetizado pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>13</sup> Em vista da escassez de dados sobre estes sistemas, uma outra síntese envolvendo os dois metais foi realizada, com o objetivo de melhorar a nossa compreensão dos sistemas contendo ferro(III) e alcóxidos. Esta outra síntese (*Rota 2*) foi baseada em relatos da preparação de [SnI<sub>2</sub>{Ti<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] e outros iodoisopropóxidos heterometálicos.<sup>33</sup>

Na *Rota 2*, a reação programada foi conduzida em uma única etapa, conforme descrito na Equação 6.

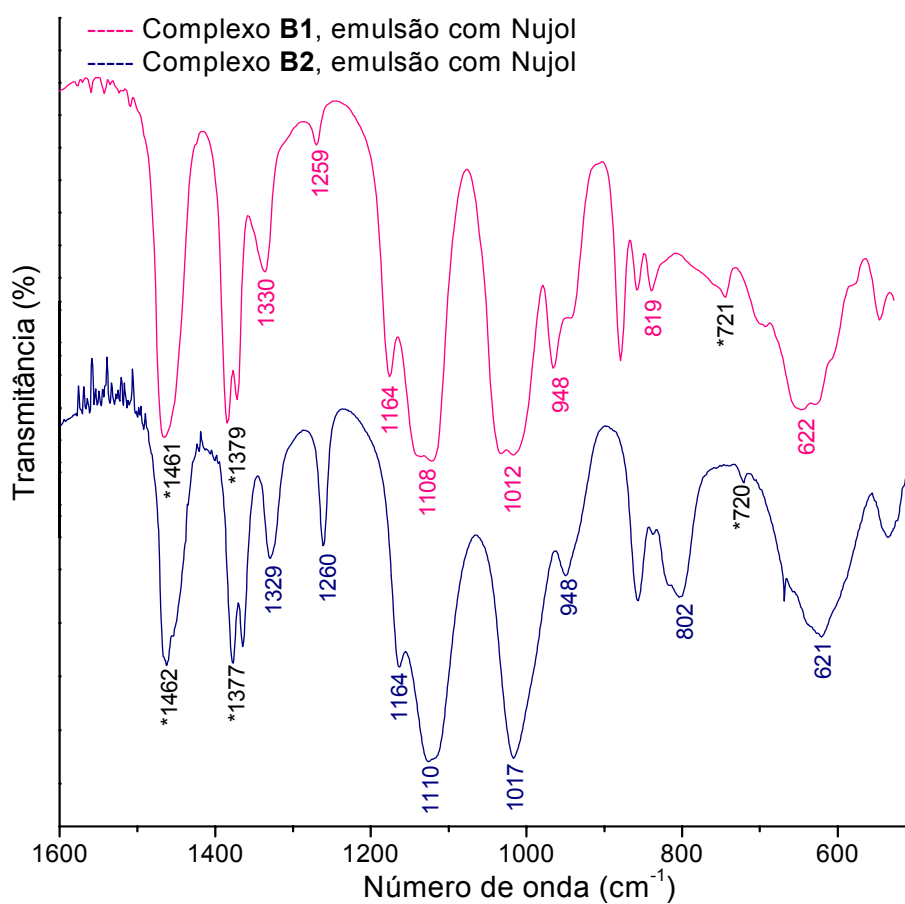


Dois produtos cristalinos foram isolados da *rota 2*, os cristais amarelos-ouro (produto **B2**) e os cristais marrons-terra (produto **C2**). Neste caso não foi isolado nenhum produto contendo ferro(II), como observado na *Rota 1* (produto **A1**). Este fato está intimamente relacionado com a não-utilização de isopropanol nesta rota.

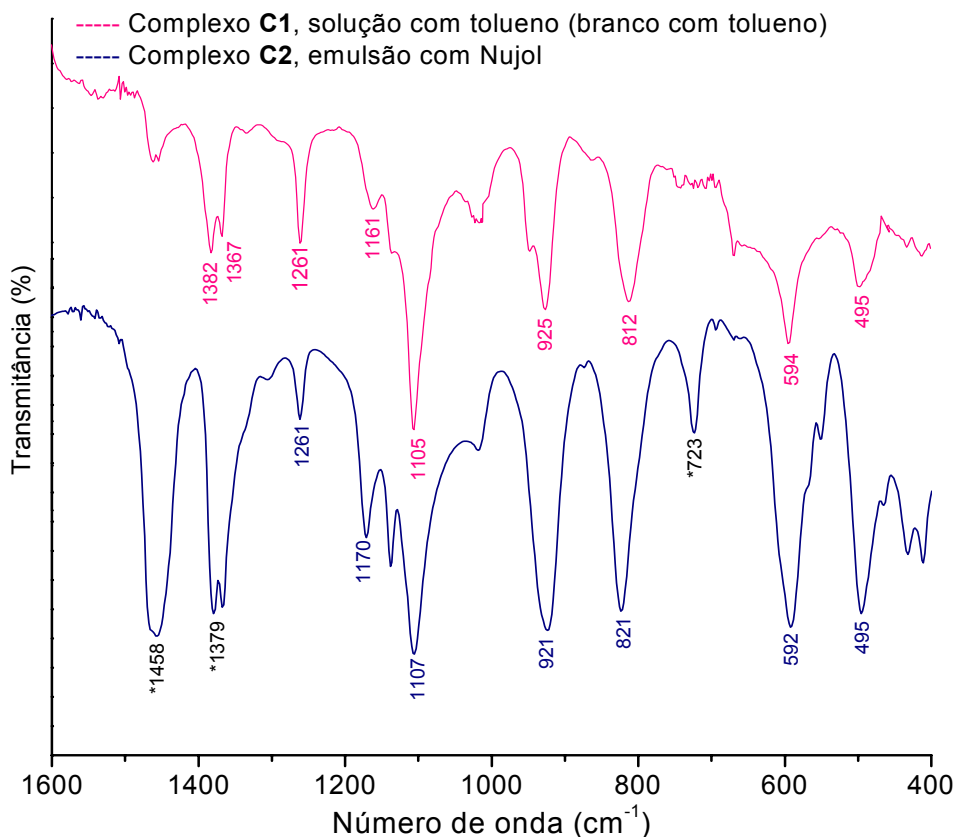
### 6.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O modo de coordenação do alcóxido em complexos polinucleares pode ser evidenciado pela análise de algumas absorções características na região do infravermelho. Uma característica dominante no espectro de absorção destes complexos é a presença de uma ou mais bandas intensas na faixa entre 800 – 1200

$\text{cm}^{-1}$ , devidas ao estiramento  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , cujas posições específicas dependem do grupo alcoxo presente.<sup>49</sup> Os espectros de infravermelho registrados para os produtos **B1** e **B2** e para **C1** e **C2** são mostrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. A Tabela 2 traz as atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas.



**FIGURA 9:** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em emulsão com Nujol para os complexos **B1** e **B2**. As bandas marcadas com asterisco correspondem a absorções do Nujol.



**FIGURA 10:** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em solução com tolueno para o complexo **C1** e em emulsão com Nujol para o complexo **C2**. As bandas marcadas com asterisco correspondem a absorções do Nujol.

Segundo Bradley e colaboradores,<sup>50</sup> a banda larga observada em torno de  $619 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  para **B1** e **B2** pode ser atribuída a vibrações de estiramento  $\nu(\text{C}-\text{O})$  e  $\nu(\text{Ti}-\text{O})$  sobrepostas. Para **C1** e **C2**, a banda em  $495 \text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento  $\nu(\text{Fe}-\text{O}_{\text{alcóxido}})$ .<sup>50</sup> As absorções em torno de  $810 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , por sua vez, são típicas das vibrações do esqueleto isopropila.<sup>50</sup>

Os espectros de infravermelho registrados para os complexos **B1** e **B2** (Figura 9) suportam a presença de grupos isopropóxido terminais e em ponte, enquanto em **C1** e **C2** (Figura 10) foi possível verificar somente a presença de

estiramentos característicos de grupos  $-OPr^i$  em ponte (Tabela 2). A distinção entre os isopropóxidos terminais e em ponte no espectro de infravermelho pode ser relacionada às distâncias de ligação C–O, determinadas para alcóxidos metálicos por difratometria de raios-X de monocristal. Em geral, distâncias de ligação C–O em alcóxidos polinucleares observam a ordem  $C-O(\mu_3-OR) > C-O(\mu-OR) > C-O(OR_{terminal})$ . Isto é compatível com os dados dos espectros de infravermelho, ou seja, distâncias menores caracterizam ligações C–O mais fortes que, em consequência, dão origem a absorções em frequências mais altas.

**TABELA 2:** Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho registradas para os produtos **B1**, **B2**, **C1** e **C2**.<sup>a, b</sup>

<i>ATRIBUIÇÃO TENTATIVA</i> <sup>49-51</sup>	<i>NÚMERO DE ONDA (cm<sup>-1</sup>) / INTENSIDADE</i>			
	<i>PRODUTO B1</i>	<i>PRODUTO B2</i>	<i>PRODUTO C1</i>	<i>PRODUTO C2</i>
$\nu(M-O_{alcóxido})$	622/m	621/m	495/m	495/F
$\nu(CCC)$	819/m	802/m	812/m	821/F
$\nu(C-O) / \mu-OPr^i$	948/m, 1108/F	948/m, 1110/F	925/m, 1105/F	921/F, 1107/F
$\nu(C-O) / OPr^i$ terminal	1012/F	1017/F	–	–
$\rho(CH_3)$	1164/m	1164/m	1161/f	1170/m
$\rho(CH)$ (dimetilas geminais)	(b)	(b)	1367/m, 1382/m	(b)

(a)  $\nu$  = estiramentos simétricos e assimétricos;  $\rho$  = deformação angular simétrica e assimétrica; f = fraca; m = média; F = forte.

(b) regiões de absorção do Nujol:  $\rho(CH_3) = 1375, 1450 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\rho(CH, CH_2) = 720 \text{ cm}^{-1}$ .

A ausência das bandas de  $\nu(\text{C-O})$  de isopropóxidos terminais em **C1** e **C2** sugere a presença de ligações  $\text{Fe-Cl}_{\text{terminal}}$  nos produtos. No entanto, absorções referentes a estas ligações, que ocorrem geralmente entre  $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , não puderam ser detectadas em função da faixa de operação dos equipamentos utilizados.

Os grupamentos dimetila geminados exibem absorções distintas na região de deformação angular de C-H. O grupamento isopropila apresenta um dubleto intenso, com picos de intensidade aproximadamente igual, em  $1380 - 1385 \text{ cm}^{-1}$  e  $1365 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, esta também é a região na qual o Nujol exibe sinais intensos; por isso, para os produtos **B1**, **B2** e **C2**, não foi possível fazer atribuições precisas dos sinais nesta região do espectro.<sup>51</sup> Já para **C1**, cujo espectro foi registrado em solução com tolueno, foi possível observar este dubleto em  $1367$  e  $1382 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 10).

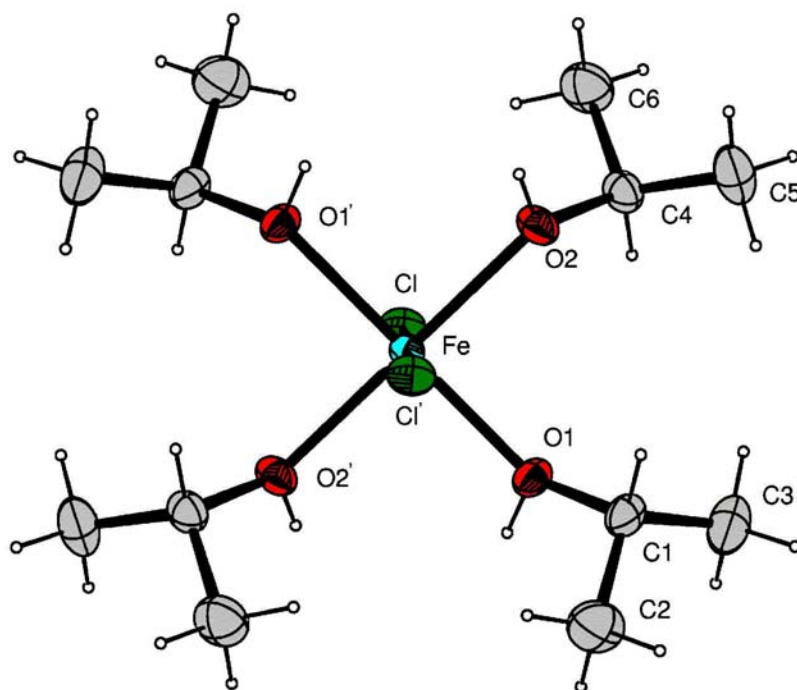
A comparação dos dados espectrais de absorção no infravermelho sugere que **B1** e **B2** possuam a mesma identidade, da mesma forma que **C1** e **C2**. Outras técnicas analíticas foram empregadas para verificar esta possibilidade.

## 6.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE MONOCRISTAL

### 6.2.1. CRISTAIS INCOLORES – PRODUTO A1

Os cristais incolores foram submetidos à análise por difratometria de raios-X de monocristal e um dos resultados da análise, a estrutura molecular do produto **A1**, *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ ,<sup>48</sup> é mostrada na Figura 11. Durante a coleta dos dados não foi observada degradação da amostra. A simetria local cristalográfica do complexo é  $\bar{1}$

em função do átomo de ferro apresentar coordenadas cristalográficas especiais 0, 0, 0 e conseqüentemente situar-se sobre um centro de inversão no grupo espacial centrossimétrico e de simetria monoclinica  $P2_1/c$  (nº 14). Os ângulos e comprimentos de ligação estão listados na Tabela 3, enquanto os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 4.



**FIGURA 11:** Representação ORTEP da estrutura molecular de  $trans-[FeCl_2(HOPr^i)_4]^{48}$  (produto **A1**), com o esquema de numeração dos átomos. O diagrama foi obtido através do programa ORTEP-3 (para ambiente Windows).<sup>52</sup> Elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides com 50% de probabilidade de deslocamento. Operação de simetria para a geração de átomos equivalentes:  $-x, -y, -z$ .

O centro metálico na estrutura molecular octaédrica de  $trans-[FeCl_2(HOPr^i)_4]^{48}$  encontra-se ligado, no plano equatorial, a quatro átomos de oxigênio dos ligantes isopropanol, enquanto as posições axiais são ocupadas por ligantes cloreto (Figura 11). Para a atribuição das posições axiais e equatoriais foi

tomado como referência o eixo de simetria mais alta da molécula, considerando a *microssimetria*  $D_{4h}$ . A presença de ferro(II) em **A1** indica a ocorrência de uma reação redox entre o  $\text{FeCl}_3$  utilizado como material de partida e o isopropanol da mistura de solventes empregada na *Rota 1*.

**TABELA 3:** Parâmetros geométricos selecionados para  $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]^{48}$  (produto **A1**).

<b>ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°)</b>		
O – Fe – O	O(1) – Fe – O(2)	88,97(5)
	O(1) – Fe – O(2')	91,03(5)
O – Fe – Cl	O(1) – Fe – Cl	87,99(3)
	O(2) – Fe – Cl	91,98(3)
	O(1) – Fe – Cl'	92,02(3)
	O(2) – Fe – Cl'	88,02(3)
Fe – O – C	Fe – O(1) – C(1)	131,40(9)
	Fe – O(2) – C(4)	130,12(10)
<b>COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO (Å)</b>		
Fe – O	Fe – O(1)	2,1242(11)
	Fe – O(2)	2,1354(11)
Fe – Cl	Fe – Cl	2,4654(4)
C – O	C(1) – O(1)	1,4445(19)
	C(4) – O(2)	1,4468(19)

**TABELA 4:** Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>]<sup>48</sup> (produto **A**).

Fórmula unitária	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe
Massa molar (g·mol <sup>-1</sup> )	367,13
Dimensões do cristal (mm)	0,4 x 0,4 x 0,3
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (n° 14)
Parâmetros reticulares	<i>a</i> = 5,4448(2) Å <i>b</i> = 10,6333(5) Å <i>β</i> = 95,975(3)° <i>c</i> = 16,6333(8) Å
Volume da célula unitária	957,77(7) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas unitárias na célula, <i>Z</i>	2
Densidade calculada (Mg·m <sup>-3</sup> )	1,27
<i>F</i> (000)	392
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	1,07
Comprimento da onda de radiação (Å)	0,71073 (Mo <i>K</i> <sub>α</sub> )
Faixa de coleta de dados (ângulo <i>θ</i> )	3,83 a 27,86°
Faixa de coleta de dados (índices <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> )	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Número de reflexões coletadas	6.178
Número de reflexões independentes	2.260 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,054]
Número de reflexões observadas ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	1.936
Número de parâmetros refinados em <i>F</i> <sup>2</sup>	96
“Goodness-of-fit” em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,037
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,26 e -0,48 e·Å <sup>-3</sup>
Índice <i>R</i> final*, para reflexões com <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,031, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,073
Índice <i>R</i> final* (todos os dados)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,039, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,076

(\*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.<sup>41</sup>

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.<sup>52</sup>

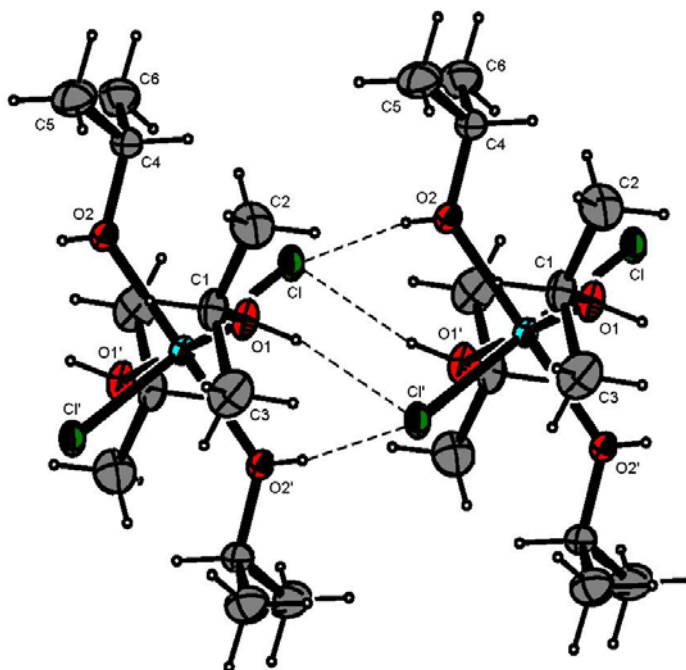
Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL-97.<sup>41</sup>

Diagramas: ORTEP-3 para Windows.<sup>42</sup>

A distância de ligação Fe-Cl (2,4654(4) Å) está de acordo com outros valores relatados na literatura para complexos de Fe<sup>II</sup> spin alto com *microsimetria* D<sub>4h</sub>.<sup>53,54</sup> Ela é maior que a dimensão análoga em *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(tmen)<sub>2</sub>] (tmen = *N, N, N', N'*-tetrametiletano-1,2-diamina, 2,397(1) Å),<sup>56</sup> o que sugere uma interação menos efetiva entre os orbitais do metal e dos cloretos em **A1**, mas é menor, por outro lado, do que as distâncias observadas em FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2,488(3) e 2,542 Å). Neste último composto, o alongamento da ligação Fe-Cl foi atribuído à presença de ligações de hidrogênio (O-H...Cl) entre cloretos e moléculas de água em cadeias poliméricas adjacentes.<sup>55</sup> Em **A1** também foi observada a presença de ligações de hidrogênio (intermoleculares) entre cloretos e hidroxilas dos ligantes isopropanol (Figura 12 e Anexo 1). No entanto, a menor distância de ligação Fe-Cl em **A1** pode dever-se, entre outros fatores, ao efeito indutivo de doação de elétrons do grupo isopropila para a hidroxila do álcool, que resultaria num menor enfraquecimento da ligação Fe-Cl quando da formação das ligações de hidrogênio.

As distâncias Fe-O(1) e Fe-O(2) são muito similares entre si, e diferem significativamente daquelas observadas para *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>],<sup>48</sup> onde dois dos ligantes aquo encontram-se muito fracamente ligados ao centro metálico.<sup>54</sup> A média das distâncias Fe-O em **A1**, 2,1298(11) Å, é semelhante aos valores relatados para o mesmo tipo de ligação em outros complexos de Fe<sup>II</sup> com ligantes O-doadores, como por exemplo em [Fe<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(thf)<sub>6</sub>] (2,120(8) Å)<sup>57</sup> e nos alcoolatos [{FeCl<sub>3</sub>(μ-Cl)Fe(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>] (2,096(2) Å) e [FeI<sub>2</sub>(μ-I)<sub>2</sub>Fe(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>] (2,088(3) Å).<sup>48</sup>



**Figura 12:** Formação de ligações de hidrogênio intermoleculares nos cristais de **A1**.<sup>48</sup> Os contatos dão origem a cadeias poliméricas lineares no sólido.

### 6.2.2. CRISTAIS AMARELOS-OURO – PRODUTOS B1 E B2

O cristal analisado (produto **B1**) pertence ao sistema triclinico e ao grupo espacial  $P\bar{1}$  (nº 2). Durante a coleta de dados não foi observada degradação da amostra. Os principais dados cristalográficos obtidos para **B1** são apresentados na Tabela 5.

A estrutura molecular de **B1** (e conseqüentemente **B2**) é apresentada na Figura 13, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação encontram-se listados na Tabela 6. A Figura 14 mostra uma representação alternativa do cátion complexo em B1, para facilitar a visualização do arranjo molecular.

**TABELA 5:** Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (produto **B1**).

Fórmula unitária	$\text{C}_{33}\text{H}_{77}\text{Cl}_4\text{O}_{11}\text{FeTi}_3$
Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	991,30
Dimensões do cristal (mm)	0,3 x 0,2 x 0,2
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (nº 2)
Parâmetros reticulares	$a = 11,5758(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 95,111(4)^\circ$ $b = 12,2739(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94,370(2)^\circ$ $c = 17,2195(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90,744(4)^\circ$
Volume da célula unitária ( $\text{\AA}^3$ )	2.429,3(2)
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada ( $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1,36
$F(000)$	1.046
Coefficiente de absorção ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,04
Comprimento da onda de radiação ( $\text{\AA}$ )	0,71073 (Mo $K_\alpha$ )
Faixa de coleta de dados (ângulo $\theta$ )	3,74 a 25,04°
Faixa de coleta de dados (índices $h, k, l$ )	$-13 \leq h \leq 13, -11 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$
Número de reflexões coletadas	15.036
Número de reflexões independentes	8.526 [ $R_{\text{int}} = 0,037$ ]
Número de reflexões observadas ( $I > 2\sigma(I)$ )	6.708
Número de parâmetros refinados em $F^2$	469
“Goodness-of-fit” em $F^2$	1,030
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	1,10 e $-1,08 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Índice $R$ final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,056, wR_2 = 0,125$
Índice $R$ final* (todos os dados)	$R_1 = 0,076, wR_2 = 0,137$

(\*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.<sup>41</sup>

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.<sup>52</sup>

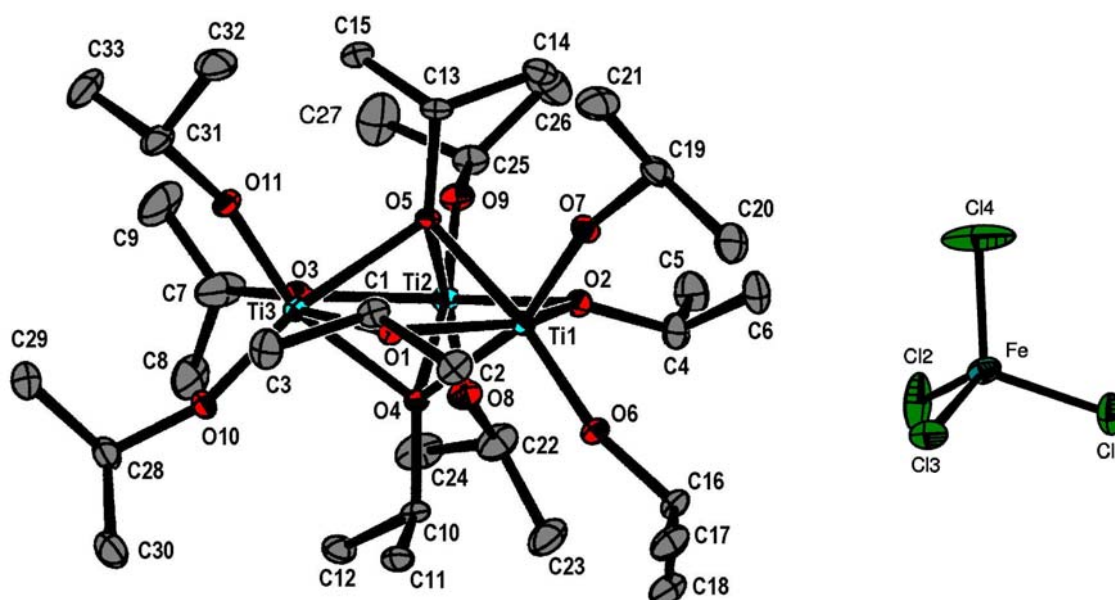
Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL-97.<sup>41</sup>

Diagramas: ORTEP-3 para Windows.<sup>42</sup>

A simetria cristalográfica local do complexo é 1. Ele é portanto assimétrico, em função de todos os átomos da molécula apresentarem coordenadas cristalográficas gerais no grupo espacial centrossimétrico e de simetria triclinica  $P\bar{1}$ .

Os valores finais dos índices R indicam uma boa correlação entre o modelo estrutural proposto e o mapa experimental de distribuição de densidade eletrônica na célula elementar. Para **B2**, um procedimento experimental semelhante gerou parâmetros reticulares iguais aos de **B1** e dados compatíveis com o mesmo modelo de estrutura molecular.



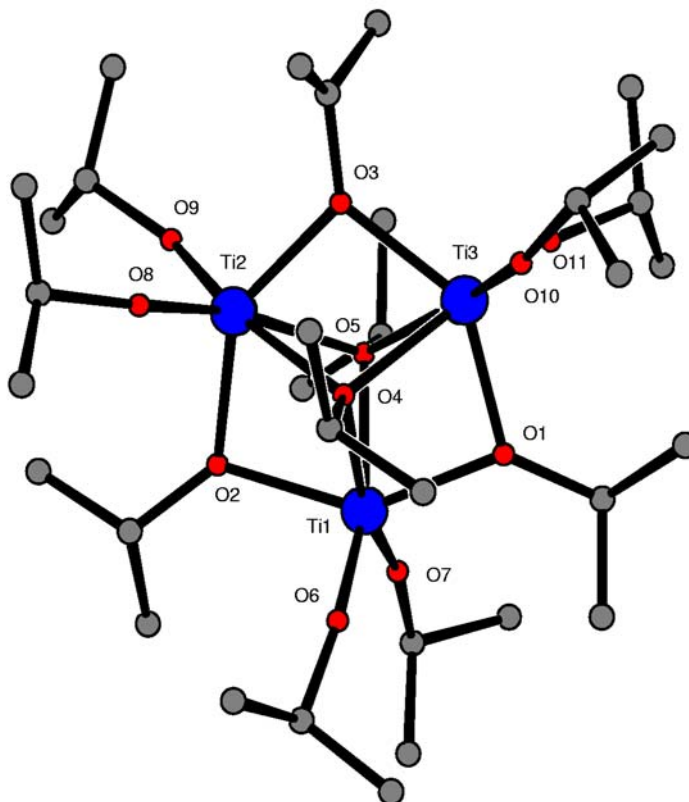
**FIGURA 13:** Representação ORTEP da estrutura de  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr})_2(\mu\text{-OPr})_3(\text{OPr})_6][\text{FeCl}_4]$  (produto **B1**), com o esquema de numeração dos átomos. O diagrama foi obtido através do programa ORTEP-3 (para ambiente Windows).<sup>52</sup> Elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides com 20% de probabilidade de deslocamento.

**TABELA 6:** Parâmetros geométricos selecionados para  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$  (produto **B1**).

<b>ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°)</b>		
Cl – Fe – Cl	Cl(1) – Fe – Cl(2)	105,42(7)
	Cl(1) – Fe – Cl(3)	109,93(6)
	Cl(1) – Fe – Cl(4)	112,42(11)
	Cl(2) – Fe – Cl(3)	110,14(8)
	Cl(2) – Fe – Cl(4)	108,99(12)
	Cl(3) – Fe – Cl(4)	109,85(7)
$\text{O}_{\text{equatorial}} - \text{Ti} - \text{O}_{\text{equatorial}}$	O(1) – Ti(1) – O(2)	142,38(10)
	O(2) – Ti(2) – O(3)	141,99(11)
$\text{O}_{\text{apical}} - \text{Ti} - \text{O}_{\text{apical}}$	O(4) – Ti(1) – O(5)	69,15(9)
	O(4) – Ti(2) – O(5)	68,83(9)
$\text{O}_{\text{terminal}} - \text{Ti} - \text{O}_{\text{terminal}}$	O(6) – Ti(1) – O(7)	101,29(12)
	O(8) – Ti(2) – O(9)	99,08(13)
Ti – $\text{O}_{\text{equatorial}}$ – Ti	Ti(1) – O(1) – Ti(3)	97,90(10)
	Ti(1) – O(2) – Ti(2)	97,30(11)
	Ti(2) – O(3) – Ti(3)	98,47(11)
Ti – $\text{O}_{\text{apical}}$ – Ti	Ti(1) – O(4) – Ti(2)	90,63(9)
	Ti(1) – O(5) – Ti(2)	91,62(9)
	Ti(1) – O(4) – Ti(3)	92,26(9)
	Ti(1) – O(5) – Ti(3)	89,74(8)
	Ti(2) – O(4) – Ti(3)	91,37(9)
	Ti(2) – O(5) – Ti(3)	91,37(9)
Ti – $\text{O}_{\text{terminal}}$ – $\text{C}_{\text{terminal}}$	Ti(1) – O(6) – C(16)	165,9(3)
	Ti(1) – O(7) – C(19)	165,2(3)
	Ti(2) – O(8) – C(22)	158,8(3)
	Ti(2) – O(9) – C(25)	149,8(3)
	Ti(3) – O(10) – C(28)	160,3(3)
	Ti(3) – O(11) – C(31)	162,2(3)

Continuação da Tabela 6

<b>COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO (Å)</b>		
Fe – Cl	Fe – Cl(1)	2,187(2)
	Fe – Cl(2)	2,197(2)
	Fe – Cl(3)	2,188(2)
	Fe – Cl(4)	2,157(2)
Ti – O (OR <sub>terminal</sub> )	Ti(1) – O(6)	1,758(2)
	Ti(1) – O(7)	1,768(3)
	Ti(2) – O(8)	1,765(3)
	Ti(2) – O(9)	1,770(2)
	Ti(3) – O(10)	1,764(3)
	Ti(3) – O(11)	1,774(3)
Ti – O <sub>equatorial</sub> (μ-OR)	Ti(1) – O(1)	2,039(2)
	Ti(1) – O(2)	2,051(2)
	Ti(2) – O(2)	2,038(3)
	Ti(2) – O(3)	2,033(3)
	Ti(3) – O(1)	2,030(2)
	Ti(3) – O(3)	2,040(3)
Ti – O <sub>apical</sub> (μ <sub>3</sub> -OR)	Ti(1) – O(4)	2,131(2)
	Ti(1) – O(5)	2,159(2)
	Ti(2) – O(4)	2,186(2)
	Ti(2) – O(5)	2,121(2)
	Ti(3) – O(4)	2,126(2)
	Ti(3) – O(5)	2,190(2)
Ti ... Ti	Ti(1) ... Ti(2)	3,0694(9)
	Ti(1) ... Ti(3)	3,0687(9)
	Ti(2) ... Ti(3)	3,0853(10)

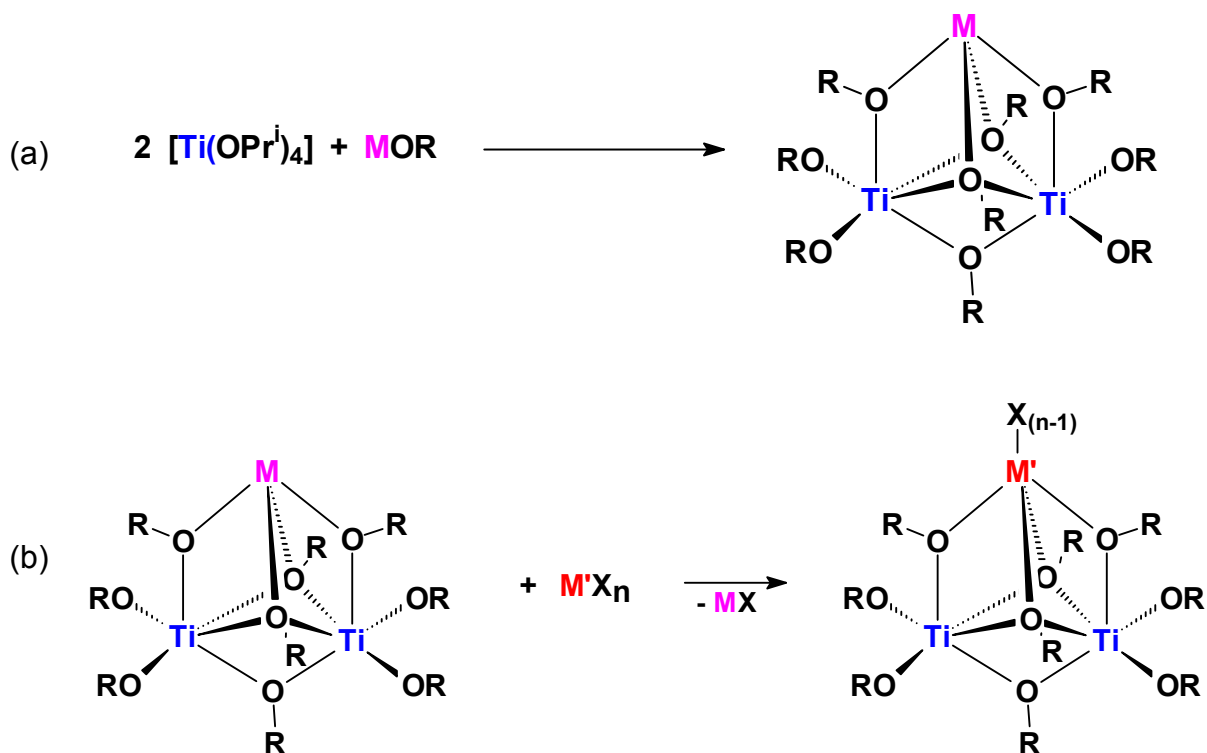


**FIGURA 14:** Representação estrutural do cátion complexo em  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6]^+$  (produto **B1**), com o esquema de numeração dos átomos.

A unidade  $[\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}]^+$  já tinha sido observada na formação dos complexos  $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Fe}_4\text{TiCl}_4(\text{O})(\text{OPr}^i)_9]^{13}$  (Figura 5, página 9) e  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{Sn}_2\text{I}_6(\text{OPr}^i)_3]^{22}$  (Figura 6, página 10). Ambos foram preparados em reações que envolveram 1 equivalente de  $\text{MOPr}^i$  ( $\text{M} = \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ), 2 equivalentes de  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  e 1 equivalente de um haleto do segundo metal de transição,  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{SnI}_4$ , respectivamente (Esquema 6). Esta foi a mesma rota sintética que levou ao isolamento de **B1**.

O cátion  $[\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}]^+$  é aparentemente formado quando o intermediário  $[\text{M}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$  (Esquema 6a) não sofre reação com o haleto do segundo metal de transição ( $\text{M}'\text{X}_n$ ) para gerar  $[\text{M}'\text{X}_{(n-1)}\{\text{Ti}_2(\text{OR})_9\}]$ . Desta forma, as unidades quelantes

$\{\text{Ti}_2(\text{OR})_9\}^-$  reagem entre si ou com um excesso do material de partida,  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ , para a produção do cátion tri(homo)nuclear  $[\text{Ti}_3(\text{OR})_{11}]^+$ . A falta de reatividade com  $\text{M}'\text{X}_n$  pode dever-se a propriedades eletrônicas ou estéricas do sistema, ou à ocorrência de processos redox no meio reacional. No caso de **B1**, a não-incorporação do ferro(III) à unidade  $\{\text{Ti}_2(\text{OR})_9\}^-$  deve-se provavelmente à reação redox que gerou **A1** e à formação de  $[\text{FeCl}_4]^-$  na mistura de reação. Estes dois processos paralelos diminuiriam a disponibilidade de ferro(III) para a reação com o titânio(IV).



**ESQUEMA 6:** (a) Reação de automontagem para produção de  $[\text{M}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ ; (b) Reação de eliminação de sal envolvendo a unidade  $[\text{M}\{\text{Ti}_2(\text{OR})_9\}]$ . M = metal alcalino; M' = metal de transição; R = isopropila.

A média das distâncias Ti...Ti (3,0744 Å) em **B1** é muito semelhante àquela observada entre os centros de titânio(IV) na espécie heterometálica [FeCl{Ti<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>9</sub>}] (Ti(1)...Ti(2) = 3,0832(5) Å, complexo **VI**, Figura 8, página 33),<sup>13</sup> apesar da diferença significativa entre os raios iônicos do ferro(II) spin-alto presente em **VI** (0,92 Å para hexacoordenação) e do titânio(IV) em **B1** (0,745 Å).<sup>60</sup>

A geometria octaédrica distorcida em torno dos centros de titânio em **B1** é imposta pela formação das pontes ( $\mu$ -OPr<sup>i</sup> e  $\mu_3$ -OPr<sup>i</sup>) e pelo volume dos grupos isopropóxido. As distâncias médias de ligação Ti–O(OPr<sup>i</sup><sub>terminal</sub>), Ti–O<sub>equatorial</sub>( $\mu$ -OPr<sup>i</sup>) e Ti–O<sub>apical</sub>( $\mu_3$ -OPr<sup>i</sup>) (Tabelas 6 e 7) estão de acordo com as dimensões análogas determinadas para o complexo **VI**<sup>13</sup> (Figura 8, página 33) e para o agregado catiônico [Ti<sub>3</sub>(OR)<sub>11</sub>]<sup>+</sup> em **IV**<sup>13</sup> (Figura 5, página 9) e em **V**<sup>22</sup> (Figura 6, página 10) (Tabela 7).

**TABELA 7:** Comparação entre distâncias médias de ligação Ti–O em espécies trinucleares baseadas no arcabouço {Ti<sub>2</sub>(OR)<sub>9</sub>}<sup>-</sup>.

COMPLEXO	COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO MÉDIO (Å)		
	Ti – (OR <sub>terminal</sub> )	Ti – ( $\mu$ -OR)	Ti – ( $\mu_3$ -OR)
[Ti <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>11</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] ( <b>B1</b> )	1,7665(3)	2,0385(3)	2,152(2)
[Ti <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>9</sub> ][Fe <sub>4</sub> TiCl <sub>4</sub> (O)(OPr <sup>i</sup> ) <sub>9</sub> ] ( <b>IV</b> ) <sup>13</sup>	1,759(4)	2,023(4)	2,128(3)
[Ti <sub>3</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>11</sub> ][Sn <sub>2</sub> I <sub>6</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ] ( <b>V</b> ) <sup>22</sup>	1,753	2,044	2,157
[FeCl{Ti <sub>2</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>9</sub> }] ( <b>VI</b> ) <sup>13</sup>	1,7819(15)	2,0178(15)	2,1319(14)

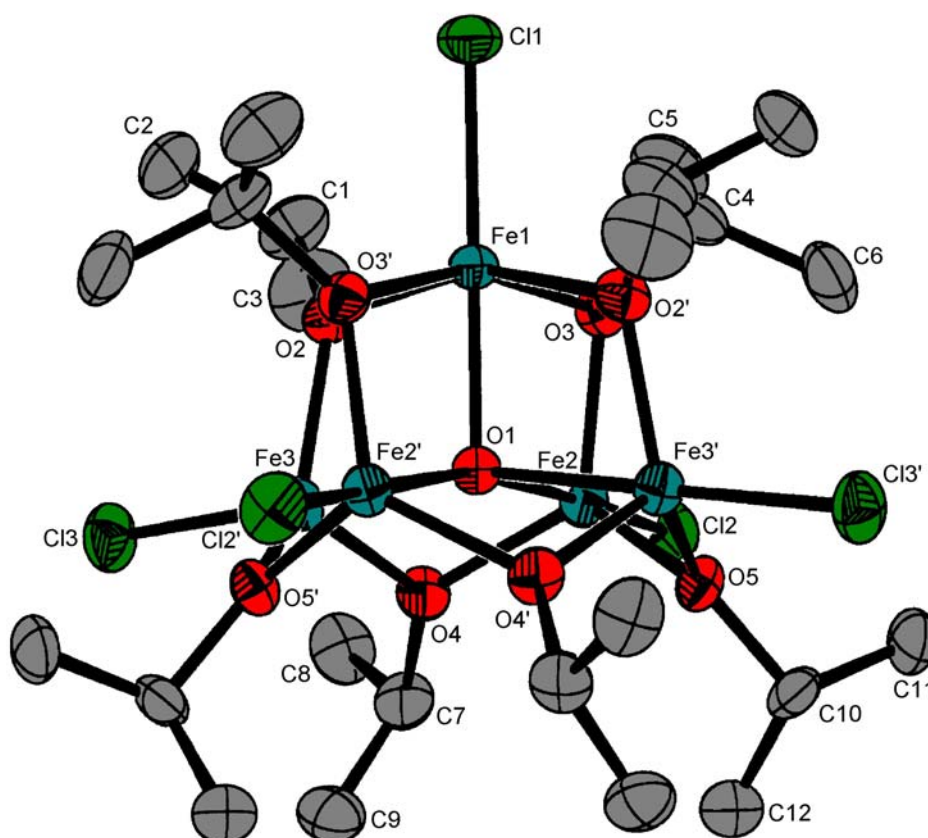
A variação dos comprimentos de ligação M–O segundo a ordem  $M-OR_{\text{terminal}} < M-(\mu\text{-OR}) < M-(\mu_3\text{-OR})$  é uma característica comum aos complexos trinucleares baseados na unidade  $\{M_2(OR)_9\}^-$ . Este resultado é compatível com a diminuição de densidade eletrônica no oxigênio à medida que aumenta o número de ligações deste átomo nas pontes. As distâncias de ligação Ti–O no cátion complexo em **B1** estão em perfeita concordância com este ordenamento (Tabela 7).

O ânion tetracloroferrato em **B** possui geometria tetraédrica levemente distorcida, provavelmente determinada por interações interiônicas fracas. Exemplos de distorção são observados nos ângulos  $105,42(7)^\circ$  (Cl(1)–Fe–Cl(2)) e  $112,42(11)^\circ$  (Cl(1)–Fe–Cl(4)). A média das distâncias de ligação Fe–Cl, 2,182(2) Å (Tabela 6), está de acordo com o descrito para outros complexos contendo o mesmo ânion (variação entre 2,182 e 2,187 Å).<sup>61-63</sup>

### 6.2.3. CRISTAIS MARRONS-TERRA – PRODUTOS C1 E C2

Os resultados da análise dos cristais marrons-terra por difratometria de raios-X revelaram essencialmente o mesmo produto, cuja estrutura molecular é representada na Figura 15. Os principais dados cristalográficos são apresentados nas Tabelas 8 e 9 para **C1** e **C2**, respectivamente.

Os cristais de **C1** e **C2** contêm formas polimórficas do mesmo produto. Em **C2** (mas não em **C1**) foi observada a presença de uma molécula de solvente de cristalização (tolueno) para cada molécula do complexo na célula unitária. Este fato causou diferenças de empacotamento no sólido que refletiram no modo de cristalização dos produtos, pois **C1** cristaliza no sistema monoclinico e **C2** no tetragonal.



**FIGURA 15:** Representação ORTEP da estrutura molecular de **C1**,  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr})_8]$ , com o esquema de numeração dos átomos. O diagrama foi obtido através do programa ORTEP-3 (para ambiente Windows).<sup>52</sup> Elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides com 50% de probabilidade de deslocamento.

A simetria cristalográfica local de **C1** é 2. Os átomos Cl(1), Fe(1) e O(1) situam-se sobre um eixo de rotação cristalográfico 2 (eixo molecular C2), que gera as posições cristalográficas equivalentes identificadas por apóstrofos na nomenclatura atômica. Os átomos Cl(1), Fe(1) e O(1) apresentam coordenadas  $\frac{1}{4}$ ,  $y$ ,  $\frac{1}{4}$ , correspondentes a posição cristalográfica especial sobre um eixo de rotação 2 no grupo espacial centrossimétrico  $P2/n$  ( $n^\circ$  13).

**TABELA 8:** Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (produto **C1**).

Fórmula unitária	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cl}_5\text{O}_9\text{Fe}_5$
Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	945,19
Dimensões do cristal (mm)	0,20 x 0,05 x 0,02
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2/n$ (nº 13)
Parâmetros reticulares	$a = 12,0547(3) \text{ \AA}$ $b = 9,9251(2) \text{ \AA}$ $\beta = 91,861(1)^\circ$ $c = 16,7734(5) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária ( $\text{\AA}^3$ )	2.005,78(9)
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada ( $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1,57
$F(000)$	974
Coeficiente de absorção ( $\text{mm}^{-1}$ )	2,14
Comprimento da onda de radiação ( $\text{\AA}$ )	0,71073 (Mo $K_\alpha$ )
Faixa de coleta de dados (ângulo $\theta$ )	3,96 a 25,03°
Faixa de coleta de dados (índices $h, k, l$ )	$-14 \leq h \leq 14, -11 \leq k \leq 11, -17 \leq l \leq 19$
Número de reflexões coletadas	20.515
Número de reflexões independentes	3.527 [ $R_{\text{int}} = 0,037$ ]
Número de reflexões observadas ( $I > 2\sigma(I)$ )	2.532
Número de parâmetros refinados em $F^2$	196
“Goodness-of-fit” em $F^2$	1,091
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,78 e $-0,59 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Índice $R$ final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,056, wR_2 = 0,122$
Índice $R$ final* (todos os dados)	$R_1 = 0,090, wR_2 = 0,139$

(\*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.<sup>41</sup>

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.<sup>52</sup>

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL-97.<sup>41</sup>

Diagramas: ORTEP-3 para Windows.<sup>42</sup>

**TABELA 9:** Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$  (produto **C2**).

Fórmula unitária	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cl}_5\text{O}_9\text{Fe}_5\cdot\text{C}_7\text{H}_8$
Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1.037,32
Dimensões do cristal (mm)	0,4 x 0,1 x 0,1
Temperatura de coleta dos dados (K)	173(2)
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$P4/n$ (nº 85)
Parâmetros reticulares	$a = 15,4622(3) \text{ \AA}$ $b = 15,4621(3) \text{ \AA}$ $c = 19,2214(4) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária ( $\text{\AA}^3$ )	4.595,42(16)
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4
Densidade calculada ( $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1,50
$F(000)$	2.148
Coeficiente de absorção ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,87
Comprimento da onda de radiação ( $\text{\AA}$ )	0,71073 (Mo $K_\alpha$ )
Faixa de coleta de dados (ângulo $\theta$ )	3,73 a 22,99°
Faixa de coleta de dados (índices $h, k, l$ )	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 21$
Número de reflexões coletadas	33.048
Número de reflexões independentes	3.164
Número de reflexões observadas ( $I > 2\sigma(I)$ )	2.397
Número de parâmetros refinados em $F^2$	213
“Goodness-of-fit” em $F^2$	1,168
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,97 e $-0,91 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Índice $R$ final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,066, wR_2 = 0,150$
Índice $R$ final* (todos os dados)	$R_1 = 0,094, wR_2 = 0,170$

(\*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.<sup>41</sup>

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.<sup>52</sup>

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL-97.<sup>41</sup>

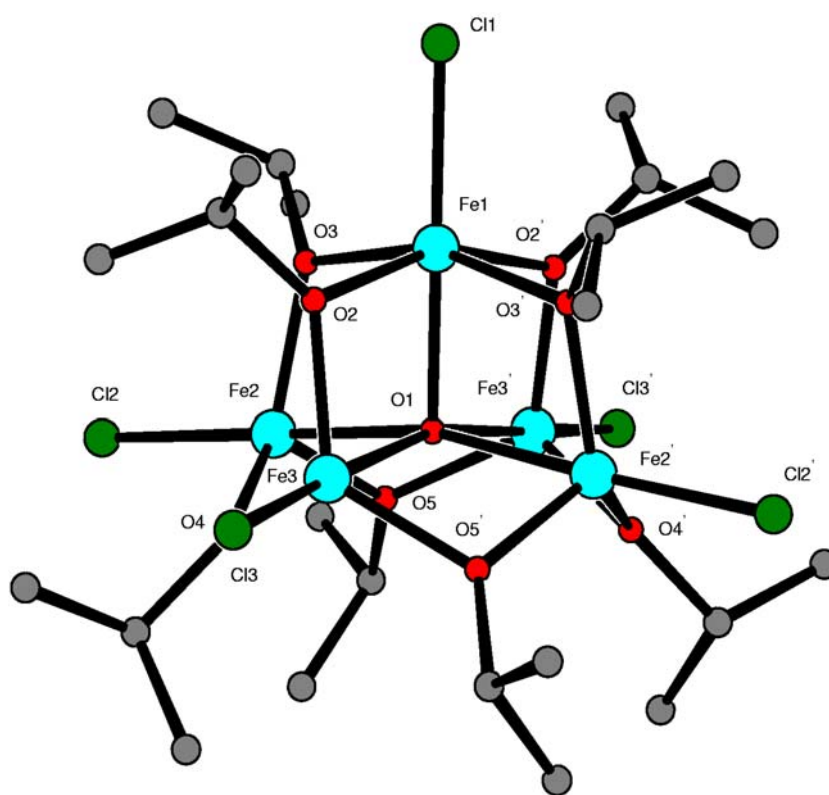
Diagramas: ORTEP-3 para Windows.<sup>42</sup>

Ângulos e distâncias de ligação selecionados para **C1** e **C2** encontram-se listados na Tabela 10. O complexo compreende uma pirâmide de base quadrada muito regular que envolve os cinco centros metálicos e um ligante  $O^{2-}$  encapsulado, posicionado 0,26 Å acima do plano formado pelos 4 centros de ferro da base da pirâmide. A geometria do tipo pirâmide de base quadrada pode ser melhor visualizada na representação da Figura 16. Em adição ao ligante oxo, os metais estão coordenados a oito ligantes isopropóxidos em ponte. Cada um dos quatro centros de ferro no plano basal é pentacoordenado, possuindo a geometria de coordenação de uma bipirâmide trigonal distorcida, com o ligante oxo e um cloreto terminal ocupando as posições axiais. O centro apical é hexacoordenado, apresentando geometria octaédrica distorcida e também ligado a um cloreto terminal.

Embora os parâmetros geométricos das estruturas moleculares de **C1** e **C2** sejam semelhantes (Tabela 10), as moléculas apresentam simetrias cristalográficas locais diferentes (2 para **C1** e 4 para **C2**). Além disto, os parâmetros de célula unitária são distintos para as estruturas cristalinas, ou seja, **C2** apresenta maior volume de célula devido à incorporação de tolueno na rede. Devido às simetrias locais diferentes, as redes tridimensionais são descritas por sistemas e grupos espaciais diferentes (monoclínico  $P2/n$  para **C1** e tetragonal  $P4/n$  para **C2**).

A estrutura de **C1** assemelha-se à de outros complexos já descritos na literatura, como  $[La_5(\mu_5-O)(\mu_3-OBu^t)_4(\mu-OBu^t)_4(OBu^t)_5]$  (complexo I, Figura 1a),<sup>14</sup> bem como aos isopropóxidos análogos de ítrio,<sup>11</sup> érbio,<sup>10,20</sup> índio e itérbio,<sup>12</sup> e a um complexo heterometálico contendo ítrio e praseodímio.<sup>18</sup> Estas diferem da estrutura de **C1** e **C2** por conterem grupos  $\mu_3-OR$  ligando o centro metálico apical aos

quatro centros basais, além de outros alcóxidos em ponte simples ( $\mu$ ) e terminais (Figura 1a, página 5). As estruturas mais próximas às de **C1** e **C2** na química dos alcóxidos de ferro são  $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_5]$  (complexo **II**, Figura 3, página 8),<sup>16</sup> o ânion heterometálico em  $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9]$   $[\text{Fe}_4\text{TiCl}_4(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8(\text{OPr}^i)]$  (complexo **IV**, Figura 5, página 9),<sup>13</sup> e as espécies  $[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})(\mu\text{-OR})_{12}(\text{OR})_6]^{2+}$  (R = Me ou Bu<sup>n</sup>) (complexo **III**)<sup>19,21</sup> representadas na Figura 4 (página 9).



**FIGURA 16:** Representação da estrutura molecular de **C1**,  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$ , com o esquema de numeração dos átomos.

**TABELA 10:** Parâmetros geométricos selecionados para  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (**C1**) e  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$  (**C2**).

<b>ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°)</b>				
	<b>COMPLEXO C1</b>		<b>COMPLEXO C2</b>	
$\text{Cl}_{\text{apical}} - \text{Fe}_{\text{apical}} - \text{O}_{\text{apical}}$	$\text{Cl}(1) - \text{Fe}(1) - \text{O}(2)$	101,04(10)	$\text{Cl}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(2)$	100,52(15)
	$\text{Cl}(1) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)$	100,42(10)		
$\text{Cl}_{\text{apical}} - \text{Fe}_{\text{apical}} - \text{O}_{\text{oxo}}$	$\text{Cl}(1) - \text{Fe}(1) - \text{O}(1)$	180,0	$\text{Cl}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(1)$	180,000(1)
$\text{O}_{\text{apical}} - \text{Fe}_{\text{apical}} - \text{O}_{\text{apical}}$	$\text{O}(2) - \text{Fe}(1) - \text{O}(2)'$	157,9(2)	$\text{O}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(2)$	159,0(3)
	$\text{O}(3) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)'$	159,2(2)		
	$\text{O}(2) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)$	88,02(15)	$\text{O}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(2)'$	88,09(5)
	$\text{O}(3) - \text{Fe}(1) - \text{O}(2)'$	88,01(15)		
$\text{Cl}_{\text{basal}} - \text{Fe}_{\text{basal}} - \text{O}_{\text{oxo}}$	$\text{Cl}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(1)$	173,01(6)	$\text{Cl}(1) - \text{Fe}(1) - \text{O}(1)$	173,84(9)
	$\text{Cl}(3) - \text{Fe}(3) - \text{O}(1)$	174,36(6)		
$\text{Cl}_{\text{basal}} - \text{Fe}_{\text{basal}} - \text{O}_{\text{apical}}$	$\text{Cl}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(3)$	102,40(11)	$\text{Cl}(1) - \text{Fe}(1) - \text{O}(2)$	102,25(16)
	$\text{Cl}(3) - \text{Fe}(3) - \text{O}(2)$	103,08(12)		
$\text{Cl}_{\text{basal}} - \text{Fe}_{\text{basal}} - \text{O}_{\text{basal}}$	$\text{Cl}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(4)$	96,48(12)	$\text{Cl}(1) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)'$	96,73(16)
	$\text{Cl}(3) - \text{Fe}(3) - \text{O}(5)'$	96,59(12)		
	$\text{Cl}(2) - \text{Fe}(2) - \text{O}(5)$	107,17(12)	$\text{Cl}(1) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)$	106,55(17)
	$\text{Cl}(3) - \text{Fe}(3) - \text{O}(4)$	106,47(12)		
$\text{O}_{\text{apical}} - \text{Fe}_{\text{basal}} - \text{O}_{\text{basal}}$	$\text{O}(3) - \text{Fe}(2) - \text{O}(4)$	124,46(16)	$\text{O}(2) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)'$	123,2(2)
	$\text{O}(2) - \text{Fe}(3) - \text{O}(5)'$	124,43(15)		
	$\text{O}(3) - \text{Fe}(2) - \text{O}(5)$	105,80(16)	$\text{O}(2) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)$	106,4(2)
	$\text{O}(2) - \text{Fe}(3) - \text{O}(4)$	105,06(16)		
$\text{O}_{\text{basal}} - \text{Fe}_{\text{basal}} - \text{O}_{\text{basal}}$	$\text{O}(4) - \text{Fe}(2) - \text{O}(5)$	117,55(16)	$\text{O}(3) - \text{Fe}(1) - \text{O}(3)'$	118,4(3)
	$\text{O}(4) - \text{Fe}(3) - \text{O}(5)'$	118,22(16)		
<b>COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO (Å)</b>				
	<b>COMPLEXO C1</b>		<b>COMPLEXO C2</b>	
$\text{Fe}_{\text{apical}} - \text{O}_{\text{apical}}$	$\text{Fe}(1) - \text{O}(2)$	2,033(4)	$\text{Fe}(2) - \text{O}(2)$	2,042(5)
	$\text{Fe}(1) - \text{O}(3)$	2,053(3)		
$\text{Fe}_{\text{apical}} - \text{O}_{\text{oxo}}$	$\text{Fe}(1) - \text{O}(1)$	2,005(5)	$\text{Fe}(2) - \text{O}(1)$	2,001(9)
$\text{Fe}_{\text{apical}} - \text{Cl}$	$\text{Fe}(1) - \text{Cl}(1)$	2,243(2)	$\text{Fe}(2) - \text{Cl}(2)$	2,257(4)
$\text{Fe}_{\text{basal}} - \text{O}_{\text{basal}}$	$\text{Fe}(2) - \text{O}(4)$	1,957(4)	$\text{Fe}(1) - \text{O}(3)$	1,925(5)
	$\text{Fe}(2) - \text{O}(5)$	1,924(4)	$\text{Fe}(1) - \text{O}(3)'$	1,969(5)
	$\text{Fe}(3) - \text{O}(4)$	1,927(4)		
	$\text{Fe}(3) - \text{O}(5)'$	1,964(4)		

Continuação da Tabela 10

Fe <sub>basal</sub> – O <sub>apical</sub>	Fe(2) – O(3)	1,926(3)	Fe(1) – O(2)	1,919(5)
	Fe(3) – O(2)	1,917(4)		
Fe <sub>basal</sub> – Cl	Fe(2) – Cl(2)	2,2298(16)	Fe(1) – Cl(1)	2,227(2)
	Fe(3) – Cl(3)	2,2308(17)		
Fe <sub>basal</sub> – O <sub>oxo</sub>	Fe(2) – O(1)	2,1796(9)	Fe(1) – O(1)	2,177(2)
	Fe(3) – O(1)	2,1677(10)		

A média das distâncias de ligação Fe<sub>basal</sub>-O(μ-OR<sub>basal</sub>) relativas aos sítios pentacoordenados em **C1** (1,943(4) Å) é próxima do valor encontrado para este tipo de ligação em **II** (1,937(3) Å)<sup>16</sup> e também para a média das distâncias envolvendo os centros de Fe<sup>III</sup> em **IV** (1,905(4) Å).<sup>13</sup> Para o sítio hexacoordenado, o comprimento de ligação Fe<sub>apical</sub>-O(μ-OR<sub>apical</sub>), 2,043(3) Å, também é similar ao determinado nos complexos **II** e **III** (2,048(3) e 2,0(1) Å, respectivamente).<sup>16,21</sup>

O comprimento de ligação Fe<sub>apical</sub>-(μ<sub>5</sub>-O) (2,005(5) Å) é significativamente menor do que o valor médio das distâncias Fe<sub>basal</sub>-(μ<sub>5</sub>-O) (2,1736(9) Å). Este fato sugere uma doação-σ e -π mais eficiente do ligante O<sup>2-</sup> para os orbitais *d* do centro de ferro(III) octaédrico do que para os centros pentacoordenados. Do mesmo modo, a distância de ligação Fe-Cl no sítio hexacoordenado (Fe(1)) é maior do que aquelas em torno dos centros pentacoordenados (Fe(2) e Fe(3)), provavelmente devido ao fato de que os orbitais em torno de Fe(1) estão menos disponíveis para interação com o ligante cloreto. Este resultado também está de acordo com o observado para o complexo **II**, onde as ligações Fe<sub>apical</sub>-(μ<sub>5</sub>-O) e Fe<sub>basal</sub>-(μ<sub>5</sub>-O) têm comprimentos de 2,072(3) e 2,189(3) Å, respectivamente.<sup>16</sup> Esta parece ser uma característica comum entre os oxoalcóxidos pentanucleares que formam estruturas do tipo pirâmide de

base quadrada<sup>10,12,17</sup> e provavelmente deve-se à menor aglomeração estérica na região apical da molécula.

A média das distâncias de ligação Fe-Cl envolvendo os centros de ferro(III) pentacoordenados em **C1** (2,2303(16) Å) é menor do que aquela determinada para os sítios de ferro(III) com mesma geometria no ânion heterometálico em **IV** (2,2943(14) Å).<sup>13</sup> Por outro lado, a média das distâncias Fe<sub>basal</sub>-(μ<sub>5</sub>-O) em **C1** (2,1174(8) Å) é maior do que a aquela encontrada para os sítios de ferro(III) pentacoordenados no complexo **IV** (2,049(3) Å).<sup>13</sup> No que diz respeito ao grupo oxo, esta diferença deve-se provavelmente à mudança no modo de coordenação do O<sup>2-</sup> nestes complexos, que passa de μ<sub>5</sub>-O em **C1** para μ<sub>3</sub>-O em **IV**.<sup>13</sup> Analisadas em conjunto, estas informações dão suporte a uma relação inversa entre as distâncias de ligação ferro-oxo e ferro-cloreto nestes dois complexos.

Os ângulos em torno dos cinco centros metálicos estão de acordo com o esperado para as geometrias de bipirâmide trigonal e octaédrica (por exemplo: O(4)-Fe(3)-O(5)' = 118,22(16)° e O(2)-Fe(1)-O(3) = 88,02(15)°) e com o observado para os sítios pentacoordenados em **IV** (118,08(16)°),<sup>13</sup> hexacoordenados em **III** (89,35(18)°)<sup>21</sup> e para as duas geometrias em **II** (116,58(14)° e 87,96(12)°, penta- e hexacoordenados, respectivamente).<sup>16</sup>

### 6.3. ANÁLISE ELEMENTAR

Devido ao fato dos produtos **B1** e **B2** possuírem a mesma estrutura molecular, assim como **C1** e **C2**, os resultados de todas as análises dentro de cada um dos conjuntos foram muito semelhantes. Por isso, os produtos **B1** e **B2** serão tratados daqui em diante como produto **B**, assim como **C1** e **C2** serão denominados

apenas **C**. Os resultados da análise elementar para os complexos **B** e **C** são apresentados na Tabela 11.

**TABELA 11:** Resultados da análise elementar para os complexos **B** e **C**.

<b>TEORES (% m/m)</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>
<b>Calculados para <math>[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]</math></b>	<b>39,9</b>	<b>7,76</b>	<b>5,62</b>	<b>14,5</b>
Obtidos para <b>B1</b>	37,3	7,41	4,96	13,4
Obtidos para <b>B2</b>	39,6	7,87	5,0	-
<i>Teores médios obtidos para B</i>	38,45	7,64	4,98	13,4
<b>Calculados para <math>[Fe_5Cl_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8]</math></b>	<b>30,5</b>	<b>5,98</b>	<b>29,5</b>	<b>-</b>
Obtidos para <b>C1</b>	30,0	6,06	30,1	-
Obtidos para <b>C2</b>	30,9	6,16	29,6	-
<i>Teores médios obtidos para C</i>	30,45	6,11	29,85	-

Os teores médios obtidos para **B**, que estão abaixo dos calculados para a formulação  $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ , podem dever-se a contaminação deste produto com uma pequena fração de **A1** e/ou **C**. Tal contaminação é difícil de eliminar em função das semelhanças nos perfis de solubilidade dos produtos (seção 4.2.2). Já os resultados obtidos para **C** são coerentes com os teores esperados.

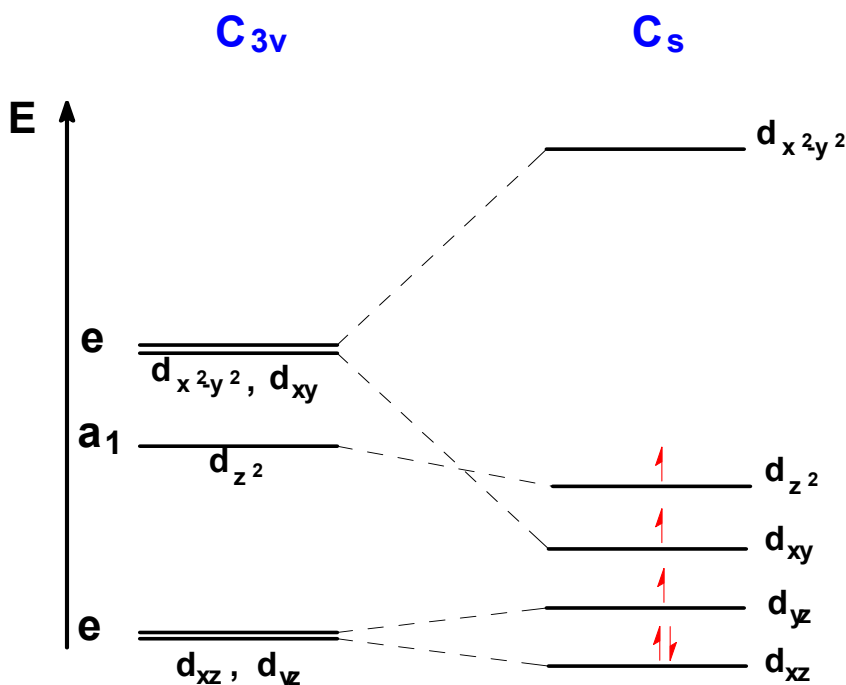
#### 6.4. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS

O momento magnético efetivo medido para **B** no estado sólido a 298 K, 5,84  $\mu_B$ , está de acordo com o esperado para o momento magnético *spin-only* (5,92  $\mu_B$ ) de centros de ferro(III) magneticamente diluídos, em simetria  $T_d$ . Isto concorda com os resultados da análise por difratometria de raios-X, pois a menor distância observada entre os ânions  $[\text{FeCl}_4]^-$  nos cristais de **B** é superior a 6 Å, o que torna improvável qualquer interação magnética entre centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  no sólido, mesmo a temperaturas bem mais baixas que 298 K.

Medidas realizadas para **C** a 298 K em solução com tolueno (8,88  $\mu_B/\text{Fe}_5$ ; 3,97  $\mu_B$  por centro metálico) sugerem um estado de spin intermediário ( $S = 3/2$ ) para os centros de ferro(III) no complexo. Diferentes frações cristalinas de **C**, dissolvidas em tolueno ou thf, apresentaram momentos magnéticos efetivos à temperatura ambiente na faixa entre 3,8 – 4,4  $\mu_B$  por centro de ferro. Estes valores concordam com o descrito para tetraaza-complexos de ferro(III) de spin igual a 3/2, que apresentam  $\mu_{\text{eff}}$  entre 3,9 – 4,2  $\mu_B$  a 295 K.<sup>64</sup>

O estado de spin com  $S = 3/2$  é o menos comum entre os estados observados para íons  $d^5$ , podendo ser determinado por campos ligantes de baixa simetria como os de complexos piramidais de base quadrada ou bipiramidais de base trigonal. Exemplos são observados em ditiocarbamatos mononucleares e compostos macrocíclicos de ferro(III).<sup>65,66</sup> Esta característica também já foi observada em oxo-complexos homo- e heterobinucleares utilizados como modelos de metaloproteínas<sup>64,67,68</sup> e também em clusters ferro-enxofre de alta nuclearidade.<sup>69-72</sup>

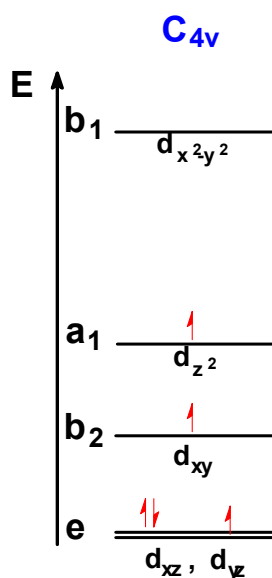
Em espécies  $d^5$ , tomando como base a simetria  $C_{3v}$ , pode ocorrer quebra da degenerescência dos orbitais  $e$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$ ) quando há ligações fortes no plano equatorial da molécula (tomado como o plano  $xy$ ) e ligações fracas ao longo do eixo  $z$ . Isto pode levar a um aumento na energia do orbital  $d_{x^2-y^2}$  e uma diminuição na energia do orbital  $d_z^2$ , ficando este último próximo em energia dos demais orbitais  $d$ . Além disso, em sistemas altamente distorcidos pode ocorrer também uma quebra na degenerescência dos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  (Esquema 7).



**ESQUEMA 7:** Diagrama de energia para os centros de ferro(III) pentacoordenados em **C**. O diagrama representa a formação de uma espécie  $d^5$  com  $S = 3/2$  numa geometria trigonal bipiramidal altamente distorcida.

Deste modo, o orbital  $d_{x^2-y^2}$  permanece vazio e os outros quatro orbitais são preenchidos conforme a regra de Hund, o que resulta em três elétrons desemparelhados por centro metálico.<sup>64</sup> Para **C**, esta possibilidade tem suporte nos dados de difratometria de raios-X (Figura 15 e Tabela 10), que revelam ligações

significativamente mais longas no eixo Cl–Fe–O<sub>oxo</sub> dos centros pentacoordenados (tomado como o eixo z) e uma geometria trigonal bipiramidal altamente distorcida para todos os centros metálicos no plano basal da molécula. A simetria observada para o sítio hexacoordenado ( $C_{4v}$ ) também permite a obtenção de um estado de spin  $S = 3/2$  (Esquema 8).



**ESQUEMA 8:** Diagrama de energia para o centro de ferro(III) hexacoordenado em **C**.

Para a confirmação do estado de spin do complexo **C**, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura pelo método de Evans, em solução com tetraidrofurano deuterado ( $[^2H_6]$ -thf). Neste tipo de experimento, a técnica de  $^1H$ -RMN é utilizada para dar informações sobre a estrutura eletrônica de complexos inorgânicos. Os resultados que o método pode oferecer são a determinação da susceptibilidade magnética de uma substância paramagnética, o cálculo do número de elétrons desemparelhados, a verificação da obediência à Lei de Curie-Weiss e a determinação da constante de Curie. Em comparação com o método clássico que utiliza a balança de Gouy com amostras no estado sólido, o

método de Evans emprega quantidades significativamente menores de amostra, permite o controle preciso da temperatura e a realização de medidas mais rápidas, além de ampliar a gama de aplicações da ressonância magnética nuclear além dos limites da análise estrutural de substâncias diamagnéticas.

Foram obtidos dois conjuntos distintos de linhas em cada espectro registrado, um deles referente aos hidrogênios da mistura  $[^2\text{H}]_8\text{-thf}$  + tetrametilsilano e o outro aos mesmos hidrogênios na solução contendo a espécie paramagnética. No caso destes últimos, as linhas de ressonância foram registradas em frequências mais altas (tms1', thf1' e thf2', Figura 17).

O momento magnético efetivo, isto é, o momento magnético por centro metálico no soluto paramagnético, foi calculado através da Equação 7:<sup>45</sup>

$$\mu_{eff} = 2,828 \sqrt{\frac{MM \cdot T}{S_f m_0} \left( -\frac{\Delta\nu}{\nu_0} + S_f m_0 \chi_0 - \frac{S_f m_0 \chi_D}{MM} \right)} \quad (7)$$

onde: MM = Massa molar do soluto paramagnético (expressa por mol de metal,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

T = Temperatura absoluta (Kelvin)

$m_0$  = Massa do soluto paramagnético(g) por mL de solução

$\nu_0$  = Frequência de operação do espectrômetro de RMN (Hz)

$\Delta\nu$  = Diferença de frequências (Hz). Calculada pela diferença entre as frequências de ressonância de cada um dos hidrogênios da mistura de referência ( $[^2\text{H}]_8\text{-thf}$  e tetrametilsilano) na presença e na ausência da substância paramagnética

$\chi_0$  = Susceptibilidade magnética por unidade de massa do solvente ( $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$\chi_D$  = Susceptibilidade diamagnética molar dos ligantes, expressa por mol de metal ( $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$S_f$  = Fator de forma, de valor igual a  $-2\pi/3$  para uma amostra cilíndrica entre os pólos de um magneto de ferro ou  $4\pi/3$  para amostras cilíndricas em um magneto supercondutor.<sup>45</sup>

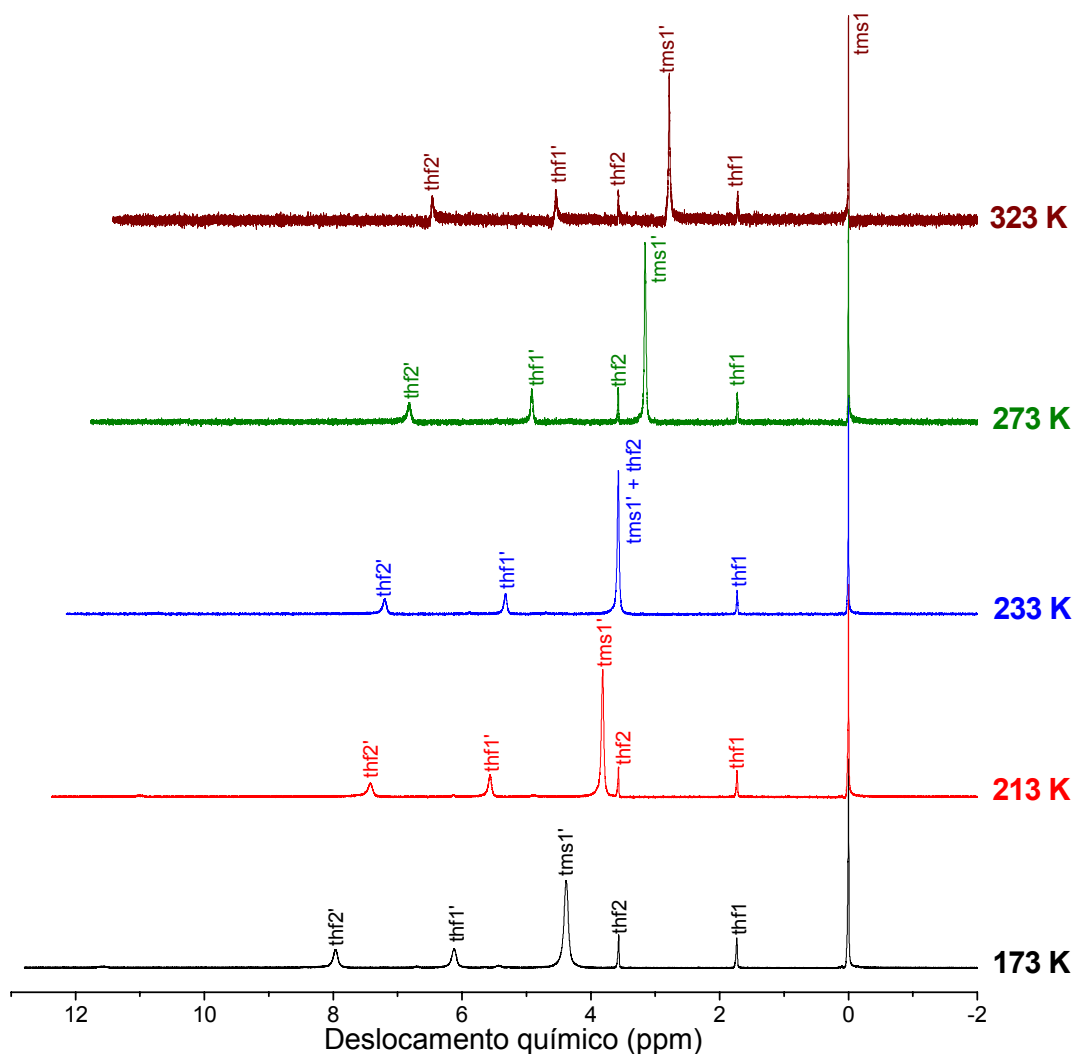
O termo  $\Delta\nu$  da Equação 7 foi calculado, em cada temperatura, pela expressão:  $[\{( \nu_{\text{tms}1'} - \nu_{\text{tms}1} ) + ( \nu_{\text{thf}1'} - \nu_{\text{thf}1} ) + ( \nu_{\text{thf}2'} - \nu_{\text{thf}2} )\}/3]$ , onde  $\nu$  é a frequência de ressonância (Hz) de cada um dos hidrogênios identificados na Figura 17.

A susceptibilidade magnética atômica ( $\chi_A$ ), expressa por mol de centro paramagnético na amostra, foi então calculada pela Equação 8.

$$\chi_A = \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{2,828} \right)^2 \frac{1}{T} \quad (8)$$

Este método foi descrito por Evans<sup>45</sup> em 1959 e é baseado no princípio de que a frequência de ressonância de um núcleo de hidrogênio no espectro de RMN de uma molécula é dependente da susceptibilidade magnética do “meio” em que esta molécula se encontra.<sup>73</sup> Desta forma, utilizando um tubo de RMN coaxial (Figura 7, página 30) no qual é possível adicionar, em compartimentos separados, uma solução da amostra paramagnética e uma referência externa (freqüentemente o mesmo solvente em que a amostra foi dissolvida), duas linhas de ressonância são registradas para cada tipo de hidrogênio da substância utilizada como referência, na presença e na ausência do soluto paramagnético (Figura 17). A diferença na

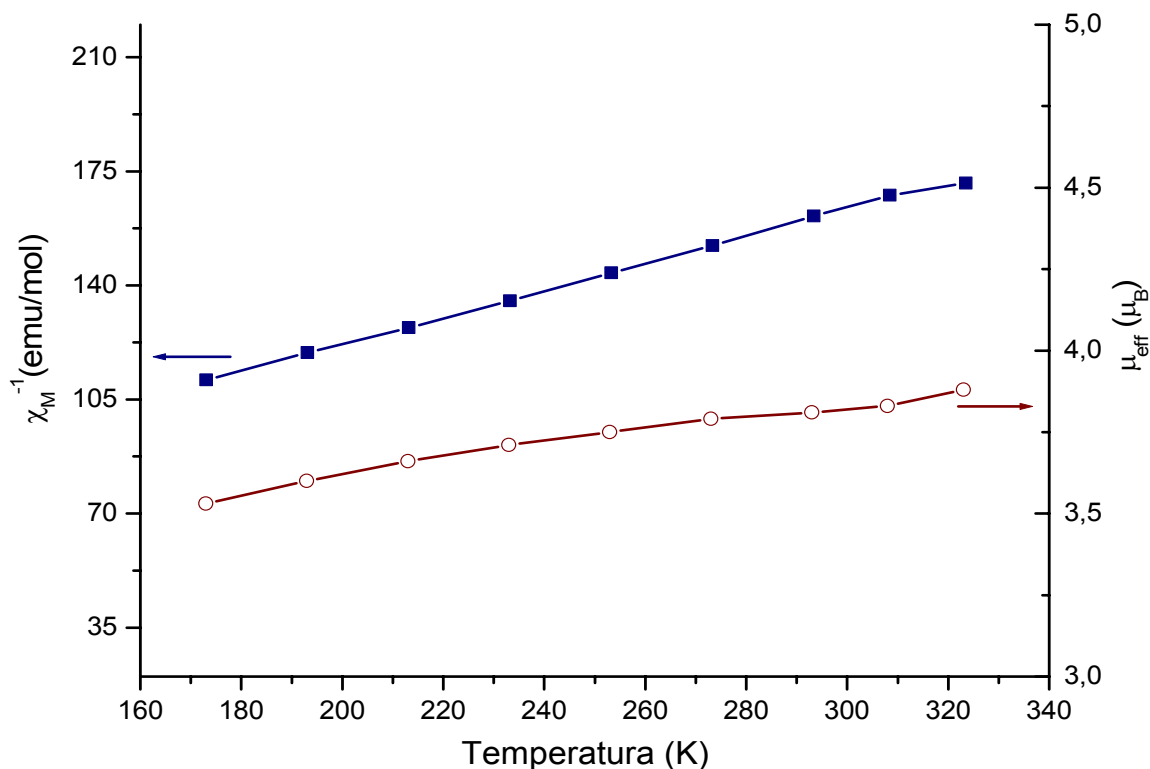
freqüência das duas linhas permite a determinação da susceptibilidade magnética do soluto nas diferentes temperaturas de análise (Equação 7 e Figura 17).<sup>47</sup>



**FIGURA 17:** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN registrados em tubo coaxial (Figura 7, página 30) para o complexo **C** em  $[\text{}^2\text{H}_8]\text{-thf}$  com variação de temperatura.

No caso específico de **C**, o momento magnético efetivo (por centro metálico) determinado pelo método de Evans varia entre  $3,87 - 3,52 \mu_{\text{B}}$  na faixa de temperatura de 323 a 173 K, diminuindo com o abaixamento da temperatura (Figura

18). Esses resultados são compatíveis com a presença de centros paramagnéticos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  com spin intermediário ( $S = 3/2$ ) em **C**.



**FIGURA 18:** Variação do inverso da susceptibilidade magnética molar ( $\chi_M^{-1}$ , ■) e do momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ , ○) versus temperatura para o complexo **C**, determinada em solução com  $[\text{H}_8]\text{-thf}$  pelo método de Evans. Correção diamagnética empregada:  $1,020 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$ .

O complexo obedece à lei de Curie-Weiss na faixa de temperatura empregada no experimento (Figura 18), com constante de Curie (C) de  $2,41 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este valor de C pode ser comparado com os valores de 1,88 e  $4,38 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  esperados para magnetos de Curie típicos com  $S = 3/2$  e  $S = 5/2$ , respectivamente ( $g = 2$ ).<sup>74</sup> De acordo com exemplos de literatura, complexos tetraazamacrocíclicos pentacoordenados de ferro(III) com  $S = 3/2$  apresentam constantes de Curie entre  $1,94$  e  $2,11 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,<sup>65</sup> sendo que o valor mais alto

determinado para **C** pode estar associado a uma pequena população do estado sexteto ( $S = 5/2$ ) a temperaturas mais altas. Isso é consistente com o leve desvio da lei de Curie-Weiss observado acima de 293 K (Figura 18).

O comportamento antiferromagnético do agregado pentanuclear em **C** foi indicado pela análise conjunta dos dados da Figura 18. A variação do inverso da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura (gráfico de  $\chi_M^{-1}$  versus  $T$ ), resulta num valor negativo do parâmetro de Weiss ( $\theta \approx -96$  graus). O valor de  $\theta$  é igual ao intercepto do gráfico de  $\chi_M^{-1}$  com o eixo da temperatura. Além disso, no caso de **C**, o decréscimo do momento magnético efetivo com a diminuição da temperatura (Figura 18) também sugere antiferromagnetismo. Aparentemente, **C** apresenta uma interação de “superexchange” entre os centros antiferromagnéticos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  com  $S = 3/2$ , interação esta mediada pelas pontes oxo e alcoxo presentes no complexo.

#### 6.5. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de RPE para **B** foram registrados em thf e isopropanol, à temperatura ambiente e a 77 K. Os espectros registrados a 77 K são apresentados nas Figuras 19 e 20.

Nos dois solventes, à temperatura ambiente, os espectros apresentaram uma única banda centrada em  $g = 2$ . Já os resultados obtidos a 77 K mostram dois sinais principais em  $g \cong 2,0$  e  $4,3$  e outras linhas de menor intensidade em  $g \cong 5,6$  e  $8,2$  (solução em thf, Figura 19). Isto sugere a ocorrência de interações entre os íons tetracloroferrato em solução e também a interação destes íons com o solvente.

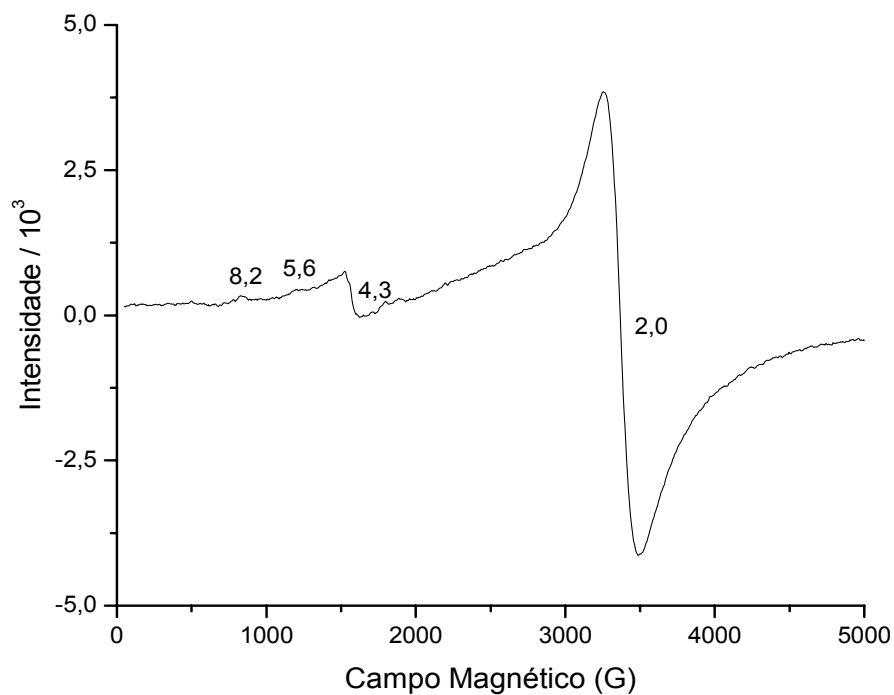


FIGURA 19: Espectro de RPE registrado para **B** em solução com thf a 77 K.

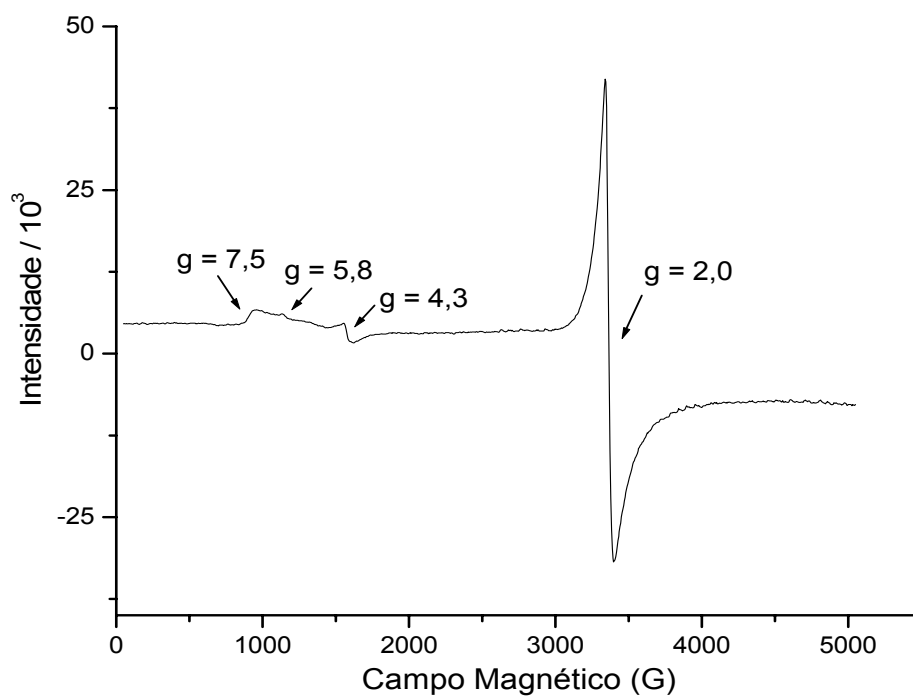


FIGURA 20: Espectro de RPE registrado para **B** em solução com isopropanol a 77 K.

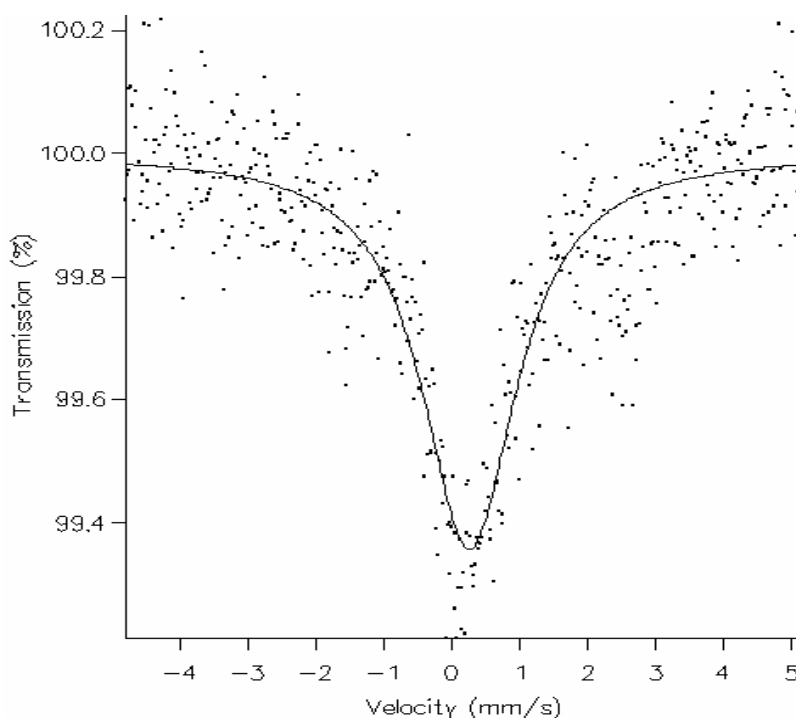
Interações de troca entre íons  $d^5$  tendem a produzir uma banda intensa de RPE centrada em  $g = 2$ . Para sais contendo o ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  em isopropanol, medidas de susceptibilidade magnética realizadas por Rodríguez e Moreno<sup>75</sup> na faixa de 0,07 a 4,2 K e estudos de RPE em temperaturas baixas indicam a formação de agregados de  $\text{FeCl}_4^-$  com comportamento antiferromagnético em solução.<sup>75</sup> Os espectros registrados para **B** em thf e HOPr<sup>i</sup> são muito similares aos reportados por Rodríguez e Moreno, apresentando um sinal em  $g \cong 2,0$  muito mais intenso do que aquele em  $g \cong 5,6$ . Este comportamento é atribuído à formação de um sistema magneticamente concentrado contendo centros de ferro(III) spin alto provavelmente associados por pontes cloreto. O sinal em  $g \cong 4,3$ , por sua vez, é atribuído a espécies de ferro(III) em ambiente rômico, possivelmente formadas por interação dos íons  $[\text{FeCl}_4]^-$  com o solvente. Isto sugere a existência de espécies mononucleares de ferro(III) que coexistem com agregados do tipo  $(\text{FeCl}_4^-)_n$  em solução.

Os espectros de RPE registrados para **C**, em solução com tolueno ou no sólido pulverizado, estão de acordo com os dados magnetoquímicos descritos na seção 6.4., pois indicam a presença de interações magnéticas entre os centros metálicos no composto. Complexos de ferro(III) com  $S = 3/2$  geralmente possuem campos ligantes de baixa simetria, o que freqüentemente leva à observação de sinais característicos de espécies rômicas no espectro de RPE (quando não há interação magnética entre os centros metálicos).<sup>70-72</sup> No entanto, os espectros de **C** apresentam apenas uma linha alargada, tanto para as medidas à temperatura ambiente quanto para aquelas a 77 K. Este fato pode ter sido determinado pelo acoplamento antiferromagnético revelado em solução pelo método de Evans.<sup>70-72</sup>

## 6.6. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os valores dos parâmetros de Mössbauer determinados para os complexos **B** e **C** são apresentados na Tabela 12.

O espectro obtido para **B** mostra um sinal alargado com deslocamento isomérico (i.s.) de  $0,24 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figura 21), que está de acordo com dados relatados para vários sais contendo a espécie  $[\text{FeCl}_4]^-$  ( $0,282 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).<sup>76</sup> Em complexos de ferro(III) spin alto em que os centros metálicos encontram-se muito diluídos, como em **B** (a menor distância observada entre os ânions  $\text{FeCl}_4^-$  no sólido é superior a  $6 \text{ \AA}$ ), é comum a observação de um alargamento do sinal no espectro de Mössbauer, devido a efeitos de relaxamento magnético.<sup>77</sup>



**FIGURA 21:** Espectro de Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) registrado a  $77 \text{ K}$  para o complexo **B**. Referência: Fe metálico a  $298 \text{ K}$ .

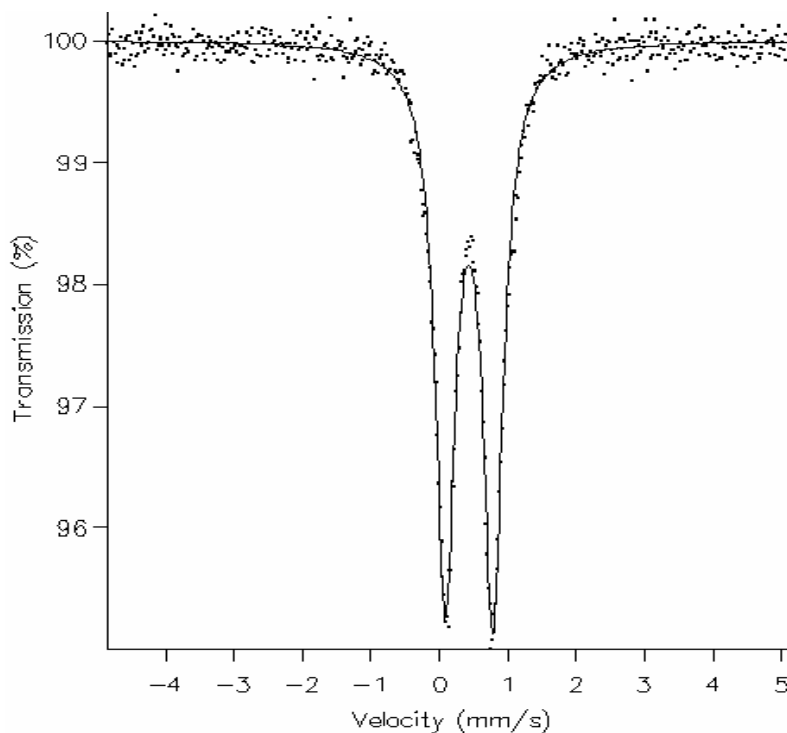
O espectro registrado para **C** a 77 K (Figura 22) consiste de um dubleto com largura de linha à meia altura ( $\Gamma$ ) igual a  $0,18 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , o que indica equivalência entre os cinco sítios de ferro(III) no complexo. Não foi possível obter qualquer diferenciação no espectro, ou nos parâmetros de Mössbauer, entre as duas geometrias dos centros metálicos (penta- e hexacoordenados). Do mesmo modo, não foi observada qualquer indicação de um equilíbrio entre estados de spin com  $S = 5/2$  e  $S = 3/2$  em **C** nas duas temperaturas de análise. Os resultados descritos acima são compatíveis com uma mesma configuração de spin para todos os centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  no complexo, o que também foi indicado pelas medidas de susceptibilidade magnética. Assim, a existência de um único dubleto de Mössbauer no espectro de **C**, e a dependência observada entre os valores dos parâmetros de Mössbauer e a temperatura (Tabela 12), são consistentes com um estado de spin intermediário ( $S = 3/2$ ) para todos os centros de ferro(III) em **C**.

**TABELA 12:** Parâmetros determinados por simulação dos espectros Mössbauer dos complexos **B** e **C**.

<i>PARÂMETRO / <math>\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}</math> <sup>(a)</sup></i>	<i>COMPLEXO B <sup>(b)</sup></i>	<i>COMPLEXO C <sup>(b)</sup></i>	
Deslocamento isomérico ( $\delta$ )	0,24(2)	0,38	0,44
Largura da linha a meia altura ( $\Gamma$ )	0,60(4)	0,19	0,18
Desdobramento de quadrupolo (d.q.)	–	0,68	0,70
Temperatura da medida (K)	77	300	77

<sup>a</sup> Referência: ferro metálico a 298 K.

<sup>b</sup> Os valores entre parênteses correspondem aos erros no último algarismo significativo. Nos casos em que não são apresentados, os erros são  $< 0,01 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

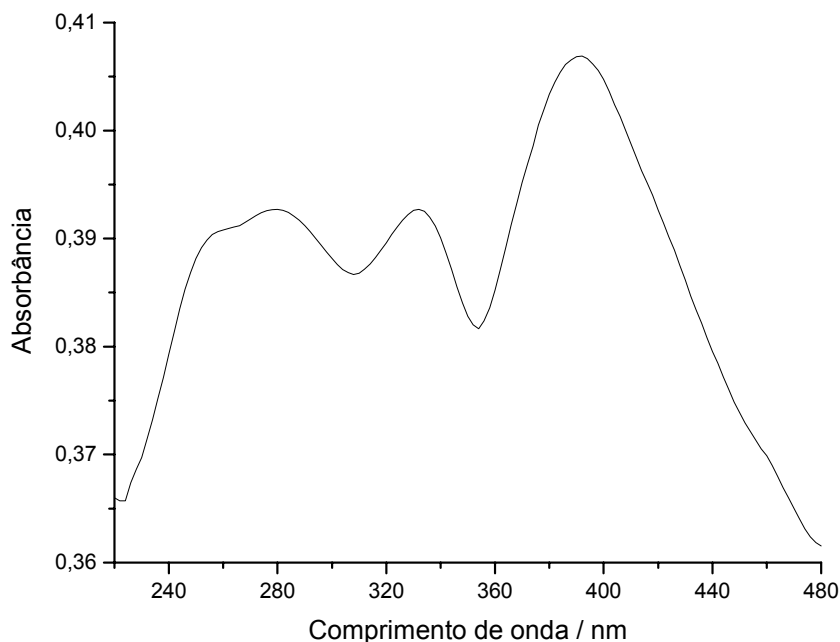


**FIGURA 22:** Espectro Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) registrado a 77 K para o complexo **C**. Referência: Fe metálico a 298 K.

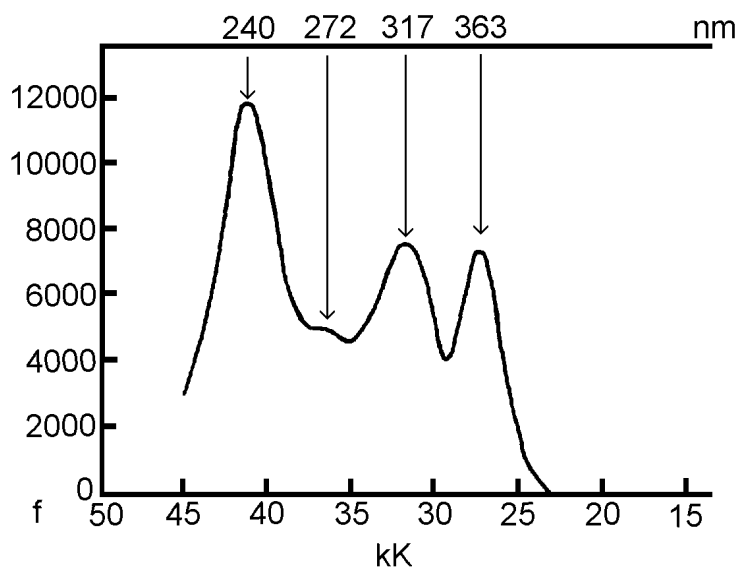
### 6.7. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

A maior contribuição para o estudo das propriedades espectrais de tetrahalocomplexos na região do ultravioleta-visível foi dada pelos trabalhos de Bird e Day e por Rivoal e Briat.<sup>78</sup> O espectro eletrônico desses complexos geralmente exibe quatro bandas de transferência de carga dos ligantes para o metal (“ligand-to-metal charge transfer”, LMCT), que podem ser detectadas no ultravioleta ou no visível dependendo do haleto considerado. Estas bandas são atribuídas às transições  $L(t_1) \rightarrow M(e)$ ,  $L(t_1) \rightarrow M(t_2^*)$ ,  $L(t_2) \rightarrow M(e)$  e  $L(t_2) \rightarrow M(t_2^*)$  nos complexos de simetria  $T_d$ .<sup>78</sup> Para sais de amônio do ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  dissolvidos em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , estas bandas são centradas em 360, 312, 270 e 240 nm, respectivamente.<sup>79</sup>

A Figura 23 apresenta o espectro eletrônico do complexo **B** registrado em emulsão com Nujol. Ele contém quatro absorções principais centradas em 390, 333, 280 e 251 nm cujas posições (mas não intensidades relativas) são compatíveis com as das bandas de transferência de carga do  $[\text{FeCl}_4]^-$  observadas em soluções com diclorometano (Figura 24) por Day e Jorgensen.<sup>78</sup> As diferenças entre o perfil global dos espectros nas Figuras 23 e 24 devem-se principalmente ao fato de que o espectro do complexo **B** foi registrado em emulsão com Nujol, o que foi necessário para evitar os efeitos de associação observados nos espectros de RPE. Nestas emulsões a lei de Lambert-Beer não é aplicável, o que inviabiliza uma comparação direta entre as intensidades relativas das absorções nos dois espectros. Além disso, o espectro de **B** deve conter também absorções relativas a transições LMCT dos ligantes alcóxido para os centros de titânio(IV) no cátion ( $p_\pi(\text{O}) \rightarrow d_\pi(\text{Ti})$ ), o que também o diferencia de espectros de sais de tetralquilamônio.

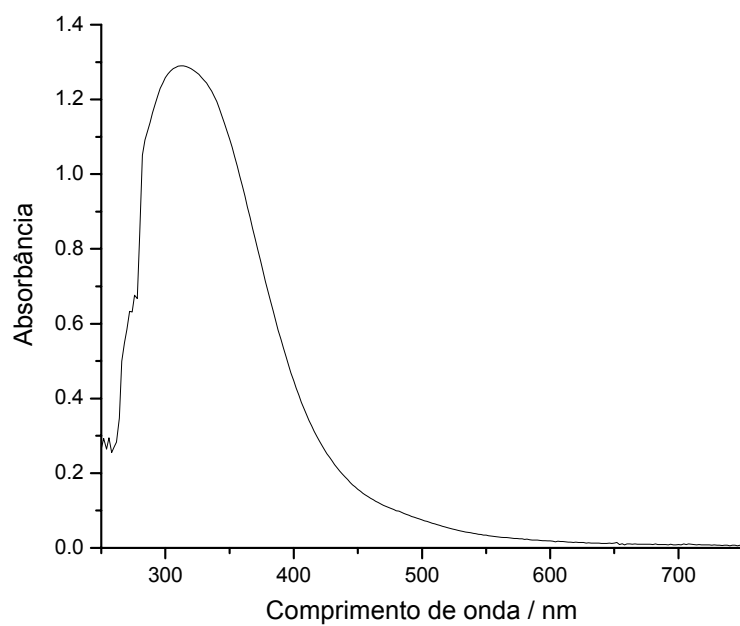


**FIGURA 23:** Espectro eletrônico registrado para o complexo **B** em emulsão com Nujol.

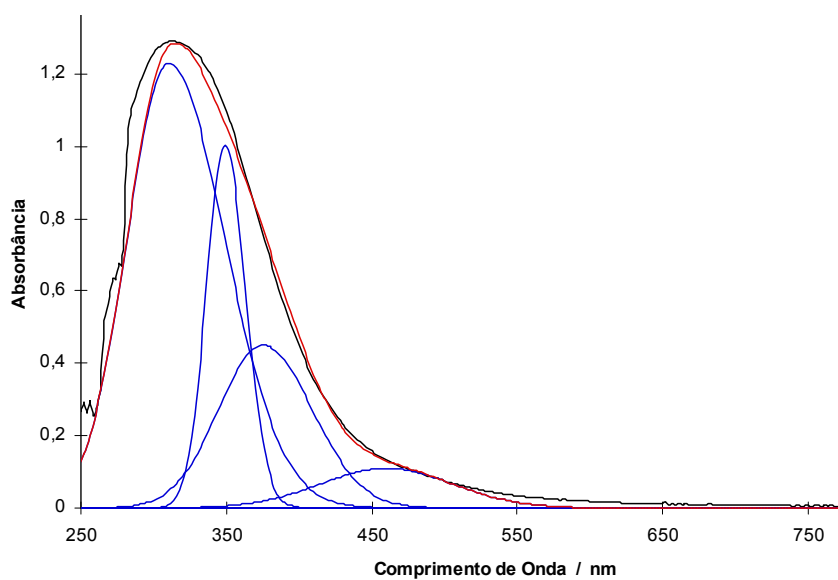


**FIGURA 24:** Espectro de absorção de íons  $\text{FeCl}_4^-$  na forma de sais de tetralquilamônio em diclorometano.<sup>78</sup>

No caso do complexo **C**, o espectro eletrônico foi registrado em solução diluída com tolueno (Figura 25) e apresentou uma banda principal cuja deconvolução tentativa (Figura 26) resultou em absorções centradas em 316, 355, 382 e 460 nm. Todas estas absorções poderiam ser atribuídas a transições de transferência de carga dos ligantes para os centros de ferro(III), uma vez que possuem intensidades altas (valores de  $\epsilon$  entre 2500 e 25000  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e são observadas na faixa de comprimentos de onda típicos de transições LMCT em complexos de ferro(III) spin alto com ligantes cloreto, oxo e outros O-doadores.<sup>78</sup> Os resultados destas medidas deverão ser confrontados com o espectro eletrônico calculado por métodos mecânico-quânticos (semi-empíricos), para que se possa definir e diferenciar, com mais precisão, a natureza das transições no espectro experimental. Os cálculos mencionados estão em andamento.



**FIGURA 25:** Espectro eletrônico experimental obtido para o complexo **C** a partir de uma solução  $5,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em tolueno.



**FIGURA 26:** Deconvolução do espectro eletrônico experimental do complexo **C**.

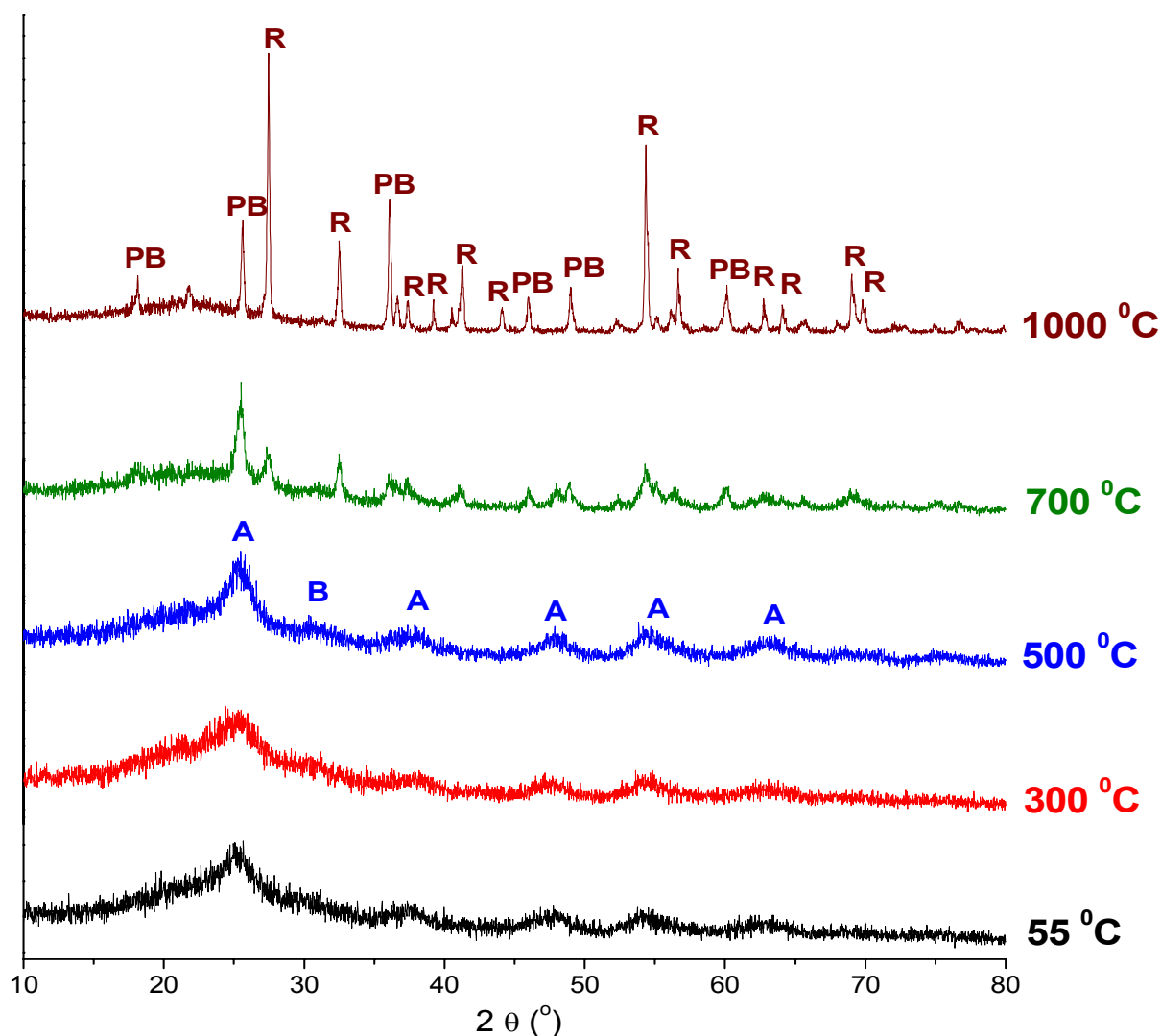
## 6.8. PROCESSAMENTO SOL-GEL DO PRODUTO B (CRISTAIS AMARELOS-OURO)

Por causa de sua natureza heterometálica, o produto amarelo-ouro foi submetido ao processo sol-gel para a produção de óxidos de titânio e/ou ferro. A análise dos produtos ainda está em andamento, mas os resultados obtidos até o momento são semelhantes aos gerados pelo precursor de fonte única  $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$  (complexo **VI**), também sintetizado em nosso laboratório.<sup>13</sup>

### 6.8.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ

A Figura 27 apresenta os difratogramas registrados para as amostras **S55** a **S1000**. Para os sólidos **S55** a **S500** os picos de difração alargados sugerem a obtenção de uma mistura de  $\text{TiO}_2$  (na fase cristalográfica anatase) e de um óxido de ferro amorfo, pois não se pôde fazer a identificação de nenhum pico de difração característico de um óxido de ferro cristalino. Observa-se também, nestas amostras, a presença de pequenas quantidades de  $\text{TiO}_2$  na fase bruquita.

A 700 °C pôde-se observar o início de dois fenômenos: a conversão das fases anatase e bruquita do  $\text{TiO}_2$  em rutila e o aparecimento do óxido heterometálico  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (pseudobruquita), gerado provavelmente por uma reação entre um óxido de ferro amorfo e a rutila. Em **S1000** estão presentes apenas a rutila e a pseudobruquita, pois o óxido de ferro foi aparentemente consumido, durante o tratamento térmico, por reação completa com a rutila.<sup>26,35</sup>

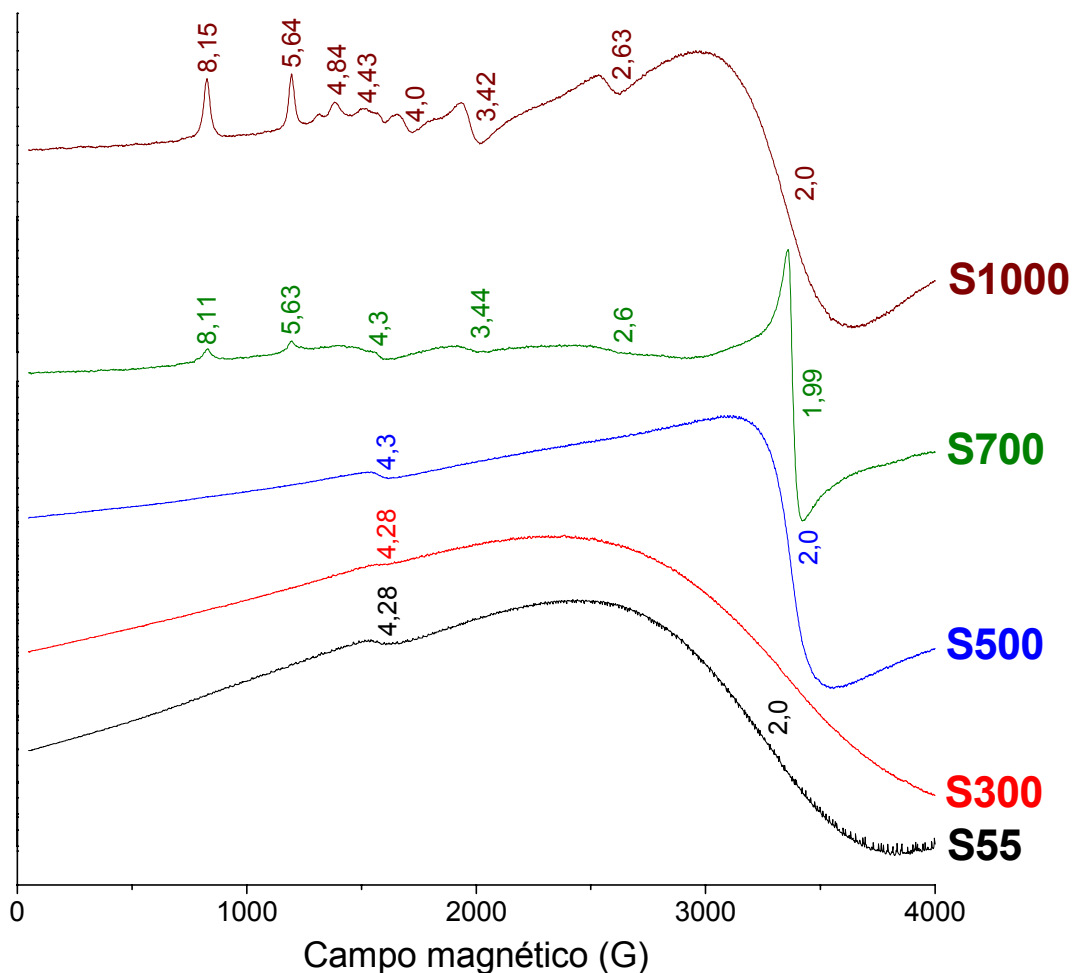


**FIGURA 27:** Difratogramas registrados para **S55-S1000**. A indica a fase anatase, B bruquita, H hematita e PB pseudobruquita.

#### 6.8.2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros registrados a 77 K para os sólidos **S55-S1000** são apresentados na Figura 28. Nas amostras **S55-S500** observa-se duas bandas centradas em  $g \cong 2,0$  e  $g \cong 4,3$ , atribuídas a sítios de ferro(III) em ambiente cúbico (tetraédrico ou octaédrico) e rômico distorcido, respectivamente.<sup>35,80,81</sup> A banda

com  $g \cong 4,3$  deve-se provavelmente a centros de ferro(III) localizados na superfície das partículas de óxido de ferro, em contato com o  $\text{TiO}_2$ .<sup>35,80</sup>



**FIGURA 28:** Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **S55** a **S1000**.

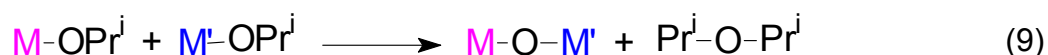
Para as amostras **S700** e **S1000**, as ressonâncias observadas em  $g \cong 8,1$ ; 5,6; 3,4; 2,6 e 2,0 podem ser associadas à substituição de sítios de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  por centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  no retículo cristalino da rutila.<sup>35</sup> Este comportamento pode ser explicado pela presença de “canais abertos” ao longo do eixo cristalográfico  $c$  da rutila, o que permite a difusão de íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e leva à formação da pseudobruquita.<sup>35,26,81</sup> Os resultados da análise por RPE são portanto perfeitamente concordantes com os

gerados por difratometria de raios-X, evidenciando a formação de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  somente em temperaturas acima de 500 °C. Este óxido heterometálico não é observado em temperaturas mais baixas porque a estrutura da anatase, mais compacta que a da rutila, não permite a difusão dos íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Portanto, as duas técnicas empregadas até o momento para a caracterização dos sólidos **S55** a **S1000** produziram resultados compatíveis com a obtenção de uma mistura de óxidos no processamento sol-gel do precursor **B**. O óxido heterometálico  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  é obtido acima de 500 °C, juntamente com  $\text{TiO}_2$  na fase rutila; este resultado deve-se provavelmente à maior proporção de titânio(IV), em relação ao ferro(III), na composição de **B**. Outras análises (espectroscópicas, termogravimétricas e morfológicas) deverão ser realizadas para caracterizar a distribuição dos dois óxidos nas diversas amostras e, em função dos resultados, poderão ser realizados estudos de atividade catalítica desses materiais na degradação de substratos orgânicos.

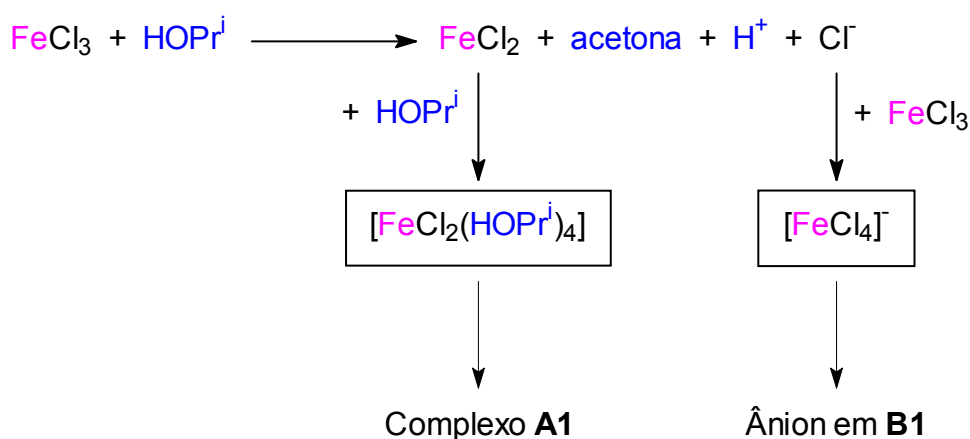
## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste trabalho corroboram e complementam os poucos relatos de literatura sobre a reatividade do ferro(III) na presença de alcóxidos. Pôde-se observar, por exemplo, que as reações como as da *Rota 1*, que visam a formação de agregados trinucleares do tipo  $[MCl_x\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  ( $M$  = metal de transição;  $x = 1$  ou  $2$ ), tendem a produzir agregados iônicos contendo a espécie  $[Ti_3(OR)_{11}]^+$  ( $R = Pr^i$  e/ou  $Me$ ) quando  $M$  é um ácido de Lewis tão “duro” como o  $Fe^{III}$  (ou o  $Sn^{IV}$ ).<sup>13,22</sup> Processos redox no meio de reação também levam à formação do cátion  $[Ti_3(OR)_{11}]^+$ , como pôde ser observado na preparação de **B** e de **IV**<sup>13</sup> e em reações análogas envolvendo  $V^{III}$  e  $Ti^{IV}$ .<sup>83</sup> Já a facilidade de formação de estruturas do tipo  $[Fe_5(O)(OR)_n]$  pelas duas rotas aqui descritas é atribuída à oxofilicidade do ferro(III) e à grande estabilidade termodinâmica deste agregado pentanuclear,<sup>15</sup> que se forma à revelia da presença de outro metal (titânio, por exemplo) na mistura reacional. A origem do ligante oxo está provavelmente associada a reações de eterificação com a formação de éter diisopropílico, como confirmado por Caulton e colaboradores em sistemas similares (Equação 9).<sup>11</sup>



Na reação envolvendo  $[Ti(OPr^i)_4]$ ,  $KOPr^i$  e  $FeCl_3$  (*Rota 1*), a formação dos produtos cristalinos **A1**, **B1** e **C1** pode ser racionalizada com base nas generalizações acima. Nesta síntese, a reação redox entre o cloreto de ferro(III) e o isopropanol levou à formação do complexo contendo ferro(II)  $[FeCl_2(HOPr^i)_4]$  (**A1**) e (provavelmente) acetona no meio reacional, consumindo parte do ferro(III)

disponível. O cloreto liberado no processo redox foi titulado pelo ácido de Lewis  $\text{FeCl}_3$ , originando o ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  observado em **B1** (Esquema 9). Já a formação da espécie  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8]$  (**C1**), provavelmente acompanhada pela formação de éter diisopropílico, foi determinada pela estabilidade termodinâmica dos dois produtos (o agregado pentanuclear e o éter).<sup>12</sup> O consumo do ferro(III) na formação de **A1**, de **C1** e do ânion em **B1** reduziu drasticamente a sua disponibilidade para a reação com  $\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}^-$ . Por isso, o complexo heterobimetálico de interesse,  $[\text{FeCl}_2\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ , não foi formado. Assim, uma vez que o segundo metal não se encontrava disponível para reação, unidades  $\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}^-$  aparentemente sofreram rearranjos ou combinação para dar origem ao cátion trinuclear  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$ .<sup>13,22</sup>



**ESQUEMA 9:** Reações redox e ácido-base de Lewis no meio reacional contendo  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ ,  $\text{KOPr}^i$  e  $\text{FeCl}_3$ .

Várias das características discutidas acima podem ser transpostas para a reação entre  $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$  e  $\text{FeCl}_3$  (*Rota 2*), que produziu os complexos **B2** e **C2**. Neste caso não foi observado nenhum processo redox envolvendo o  $\text{FeCl}_3$  pois a reação foi conduzida sem o uso de isopropanol, mas o ânion  $[\text{FeCl}_4]^-$  também foi formado. Isso se deve provavelmente à doação de grupos isopropóxido do titânio(IV)

para o ferro(III), que ocorre durante a formação de **C2** e libera  $\text{Cl}^-$  na solução. Este comportamento do  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  já tinha sido observado pelo nosso grupo de pesquisa na reação entre  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  e  $\text{VCl}_3$ , conduzida de forma análoga à via sintética que gerou **A1**, **B1** e **C1**.<sup>83</sup> O cloreto liberado é então titulado por parte do  $\text{FeCl}_3$  disponível. Adicionalmente, a alta constante de equilíbrio da reação de formação de **C2** levou ao consumo de praticamente todo o ferro(III) disponível e isso pode ter determinado novamente a formação do agregado  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$ .<sup>13,22</sup>

Assim, nos sistemas empregados neste trabalho, nos quais o ferro esteve presente exclusivamente no estado de oxidação +III, alcóxidos heterometálicos com titânio(IV) não foram formados. Isso contrasta claramente com os resultados obtidos pelo nosso grupo com titânio(IV) e ferro(II),<sup>13</sup> e também reforça nossos resultados anteriores com titânio(IV) e vanádio(III).<sup>83</sup> Em todos estes casos, as reações foram conduzidas por via sintética análoga à *Rota 1*.

Os íons metálicos  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{V}^{3+}$  possuem em comum o pequeno raio iônico de 0,78 Å (para um número de coordenação igual a 6) e a carga positiva relativamente alta, características que estão diretamente relacionadas com a sua alta oxofilicidade, ou seja, a sua forte afinidade por ligantes “duros” como o íon óxido. Estas características podem explicar a facilidade de formação de oxoalcóxidos de ferro(III) e de alcóxidos contendo vanadila ( $\text{V}=\text{O}$ ). Todos estes fatos também estão de acordo com o sucesso na preparação de espécies heterometálicas do tipo  $[\text{MCl}_x\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$  ( $\text{M}$  = metal de transição;  $x = 1$  ou  $2$ ) quando  $\text{M}$  é um ácido de Lewis “macio” ou “intermediário”, como por exemplo  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ <sup>38</sup> e, mais recentemente,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,<sup>13</sup> que apresentam uma tendência baixa de formar complexos termodinamicamente estáveis com  $\text{O}^{2-}$ .

Relatos da literatura indicam que complexos contendo o mesmo tipo de arcabouço metálico presente em **C**, ou seja, estruturas do tipo  $\{M_5O_{oxo}\}$ , possuem atividade catalítica em reações de polimerização de lactonas, entre outros substratos orgânicos. Os poliésteres obtidos nestas reações possuem aplicações nas áreas biomédica e farmacêutica.<sup>16</sup> Dentro deste contexto, o complexo pentanuclear  $[Fe_5Cl_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8]$  (**C**) deverá ser testado posteriormente, em outro subprojeto, para suas possíveis propriedades catalíticas. A alta estabilidade de **C** frente a reações de oxidação e redução, revelada em estudos eletroquímicos preliminares por voltametria cíclica, deverá facilitar a sua utilização nesses ensaios catalíticos. Ele será utilizado também no estudo da reatividade dos cloretos (ligados aos centros de ferro) frente a reações de substituição, visando o aumento da nuclearidade do complexo com a incorporação de outros elementos metálicos.

Os resultados preliminares do processamento sol-gel do complexo **B** indicam que este precursor produz sistemas multifásicos (misturas de óxidos) quando submetido a reações de hidrólise e policondensação. A proporção entre os elementos metálicos em **B** (1Fe:3Ti) é provavelmente determinante da formação de um excesso de  $TiO_2$  em relação ao óxido heterometálico,  $Fe_2TiO_5$ .

Outras análises (espectroscópicas e morfológicas) deverão ser realizadas nos produtos para verificar se novos compósitos óxido-óxido com propriedades de interesse tecnológico podem ser obtidos a partir de **B**.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUAN, X. L.; YUAN, D. R.; SUN, Z. H.; SUN, H. Q.; LUAN, C. N.; WANG, X. Q.; XU, D.; LV, M. K. Sol-gel preparation of  $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanocrystals embedded in  $\text{SiO}_2$ -based glass. **J. Crist. Growth**, v. 252, p. 311-316, 2003.
2. HAGADORN, J. R.; ARNOLD, J.. Titanium(II), -(III), and -(IV) complexes supported by benzamidinate ligands. **Organometallics** v. 17, p. 1355-1368, 1998.
3. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.. Some aspects of homo and heterometallic alkoxides based on functional alcohols. **Coord. Chem. Rev.**, v. 180, part. 2, p. 967-997, 1998.
4. CARUSO, R. A.; ANTONIETTI, M.. Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3272-3282, 2001.
5. CHEETHAM, A. K.; MELLOTT, C. F.. In situ studies of the sol-gel synthesis of materials. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 2269-2279, 1997.
6. HENCH, L. L.; WEST, J. K.. The sol-gel process. **Chem. Rev.**, v. 90 p. 33-72, 1990.
7. MILLER, J. B.; KO, E. I.. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. **Catal. Today**, v. 35, p. 269-292, 1997.
8. HUBERT-PFALZGRAF, L. G. <http://www.solgel.com/articles/jun02/preintro.asp>, 2002.
9. VEITH, M.. Molecular precursors for (nano) materials – a one step strategy. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2405-2412, 2002.
10. KRITIKOS, M.; MOUSTIAKIMOV, M.; WIJK, M.; WESTIN, G.. Synthesis, structure and characterization of  $\text{Ln}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$  with  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$ . **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1931-1938, 2001.
11. PONCELET, O.; SARTIAIN, W. J.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; FOLTING, K.; CAULTON, K. G.. Chemistry of yttrium triisopropoxide revisited. Characterization and crystal structure of  $\text{Y}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_4(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_5$ . **Inorg. Chem.**, v. 28, p. 263-267, 1989.
12. BRADLEY, D. C.; CHUDZYNSKA, H.; FRIGO, D. M.; HAMMOND, M. E.; HURSTHOUSE, M. B.; MAZID, M. A.. Pentanuclear oxoalkoxide clusters of

- scandium, yttrium, indium and ytterbium. X-ray crystal structures of  $[M_5(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_4(\mu_2-OPr^i)_4(O^iPr)_5]$ . **Polyhedron**, v. 9, p. 719-726, 1990.
13. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; AMORIM, P. T.; SÁ, E. L.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S; SOARES, J. F.. Novel double alkoxides of titanium(IV) and iron(II)/(III): synthetic, structural and spectroscopic studies. **New J. Chem.**, v. 26, p. 519-522, 2002.
  14. DANIELE, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.. Thermal condensation of trinuclear lanthanide butoxides. Molecular structure of  $La_5(\mu_5-O)(\mu_3-O^tBu)_4(\mu-O^tBu)_4(O^tBu)_5$ . **Inorg. Chem. Commun.**, v. 3, p. 218-220, 2000.
  15. DANIELE, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DARAN, J. C.; HALUT, S.. Synthesis and molecular structure of  $[Sm_4Ti(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_2(\mu-OR)_6(OR)_6]$  (R = Pr<sup>i</sup>): a novel framework for heteronuclear alkoxides with a 1:4 stoichiometry. **Polyhedron**, v. 13, p. 927-932, 1994.
  16. O'KEEFE, B. J.; MONNIER, S. M.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B.. Rapid and controlled polymerization of lactide by structurally characterized ferric alkoxides. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 339-340, 2001.
  17. HELGESSON, G.; JAGNER, S.; PONCELET, O.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.. Synthesis and molecular structure of  $Nd_5(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_2(\mu_2-OR)_6(OR)_6(ROH)_2$  (R = Pr<sup>i</sup>). The first example of a trigonal bipyramidal metal oxoalkoxide. **Polyhedron**, v. 10, p. 1559-1564, 1991.
  18. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DANIELE, S.; BENNACEUR, s.; DARAN, J. C.; VAISSERMANN, J.. Praseodymium alkoxide chemistry: synthesis and molecular structure of  $[Pr_4(\mu_4-O)_2(\mu_3,\eta^2-OR)_2(\mu,\eta^2-OR)_4(\mu_3,\eta^1-OR)(OR)(OPMe_3)]_2$  (R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OMe) and  $[Y_4Pr(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_4(\mu-OR)_4(OR)_5]$  (R = Pr<sup>i</sup>). **Polyhedron**, v. 16, p. 1223-1234, 1997.
  19. HEGETSCHWEILER, K.; SCHMALLE, H. W.; STREIT, H. M.; SHNEIDER, W.. Synthesis and structure of a novel hexanuclear iron(III) complex containing six terminal and twelve bridging alkoxo groups and one  $\mu_6$ -oxo bridge. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 3625-3627, 1990.

20. WESTIN G.; KRITIKOS, M.; WIJK, M.. Synthesis and properties of erbium isopropoxides: Structural characterization of  $\text{Er}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$ . **J. Solid State Chem.**, v. 141, p. 168-176, 1998.
21. HEGETSCHWEILER, K.; SCHMALLE, H. W.; STREIT, H. M.; GRAMLICH, V.; HUND, H. U.; ERNI, I.. A simple, efficient route to a  $\mu_6$ -oxo-centered hexanuclear iron(III) alkoxide complex: preparation and structure of  $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}(\text{OCH}_3)_{18}\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ . **Inorg. Chem.**, v. 31, p. 1299-1302, 1992.
22. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V.. Novel ionogenic heterometal alkoxide derivatives. **Chem. Commun.**, p. 2197-2198, 1997.
23. MAIRA, A. J.; YEUNG, K. L.; SORIA, J.; CORONADO, J. M.; BELVER, C.; LEE, C. Y.; AUGUGLIARO, V.. Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size  $\text{TiO}_2$  catalysts. **Appl. Catal B: Environm.**, v. 29, p. 327-336, 2001.
24. HUANG, W.; TANG, X.; FELNER, I.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A.. Preparation and characterization of  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  via sonochemical synthesis. **Mater. Res. Bull.**, v. 37, p. 1721-1735, 2002.
25. LINSEBIGLER, A.; LU, G.; YATES, J. T.. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 735-758, 1995.
26. PAL, B.; SHARON, M.; NOGAMI, G.. Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  binary mixed oxides and its photocatalytic properties. **Mater. Chem. Phys.**, v. 59, p. 254-261, 1999.
27. TONEJC, A. M.; DJERDJ, I.; TONEJC, A.. Evidence from HRTEM image processing XRD and EDS on nanocrystalline iron-doped titanium oxide powders. **Mater. Sci. Eng.**, p. 55-63, 2001.
28. ZHAO, G.; KOZUKA, H.; LIN, H.; TAKAHASHI, M.; YOKO, T.. Preparation and photoelectrochemical properties of  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  solid solution thin film photoelectrodes with gradient bandgap. **Thin Solid Films**, v. 340, p. 125-131, 1999.
29. COMINI, E.; GUIDI, V.; FRIGERI, C.; RICCÒ, I.; SBERVEGLIERI, G.. CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films. **Sensors and Actuators B**, v. 77, p. 16-21, 2001.

30. SINGH, R. S.; ANSARI, T. H.; SINGH, R. A.. Electrical transport properties of iron(III) titanate. **Solid State Commun.**, v. 94, p. 1003-1007, 1995.
31. RUSINA, O.; LINNIK, O.; EREMENKO, A.; KISCH, H.. Nitrogen photofixation on nanostructured iron titanate films. **Chem. Eur. J.**, v. 9, p. 561-565, 2003.
32. PAL, B.; HATA, T.; GOTO, K.; NOGAMI, G.. Photocatalytic degradation of *o*-cresol sensitized by iron-titania binary photocatalysts. **J. Mol. Catal A: Chem.**, v. 169, p. 147-155, 2001.
33. VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C.; HUCH, V.. Synthesis, structure, and reactivity of iodo-functionalized heterobimetallic alkoxides of tin(IV): X-ray crystal structures of  $[I_2Sn\{Al(OPr^i)_4\}_2]$ ,  $[I_2Sn\{Ti(OPr^i)_5\}_2]$ ,  $[I_3Sn\{Zr(OPr^i)_5(Pr^iOH)\}]$ , and  $[I_2Sn\{Mo(C_5H_5)(CO)_3\}_2]$ . **Organometallics**, v. 17, p. 1044-1051, 1998.
34. SHAH, A.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Synthetic, chemical, spectroscopic (infrared and electronic) and magnetic studies on dizirconiumneaisopropoxide complexes of iron(II). **Inorg. Chim. Acta**, v. 141, 289-294, 1988.
35. CAMARGO, P. H. C.; NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; SÁ, E. L.; EVANS, D. J.; LEIGH, G. J.; ZARBIN, A. J. G.; SOARES, J. F.. The heterometallic  $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  as a precursor for sol-gel processes. **Mater. Res. Bull.**, v. 38, p. 1915-1928, 2003.
36. VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C.. New perspectives in the tailoring of hetero (bi- and tri-) metallic alkoxide derivatives. **Polyhedron**, v. 17, p. 1005-1034, 1998.
37. NUNES, G. G.. **Alcoxometalatos contendo titânio, ferro e vanádio: síntese, caracterização e aplicações**. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
38. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.. Heterometallic alkoxides containing alkoxometallate(IV) ligands: synthesis and structural comparison. **Polyhedron**, v. 17, p. 689-704, 1998.
39. PERRIN, P. D.; ARMAREGO, W. L. F.. **Purification of Laboratory Chemicals**. 3rd ed., New York: Pergamon Press, 1998.
40. HAMPDEM-SMITH, M. J.; WILLIAMS, D. S.; RHEINGOLD, A. L.. Synthesis and characterization of alkali-metal titanium alkoxide compounds  $MTi(O-i-Pr)_5$  (M = Li, Na, K): Single-crystal X-ray diffraction structure of  $[LiTi(O-i-Pr)_5]_2$ . **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 4076-4081, 1990.

41. SHELDRICH, G. M.. **SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement**, University of Gottingen, Germany, 1997.
42. L. J. FARRUGIA.. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 32, p. 837-838, 1999.
43. VOGEL, A. I.. **Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis**. 4<sup>th</sup> ed., New York: Longman Harlow, 1986.
44. O'CONNOR, C. J.. Magnetochemistry – advances in theory and experimentation. **Prog. Inorg. Chem.**, v. 29, p. 203-283, 1982.
45. EVANS, D. F.. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance. **J. Chem. Soc.**, p. 2003-2005, 1959.
46. WOOLCOCK, J.; ZAFAR, A.. Microscale techniques for determination of magnetic-susceptibility. **J. Chem. Ed.**, v. 69, p. A176-A179, 1992.
47. BAKER, M. V.; FIELD, L. D.; HAMBLEY, T. W.. Diamagnetic reversible paramagnetic equilibria in solutions of bis(dialkylphosphino)ethane complexes of iron. **Inorg. Chem.**, v. 27, p. 2872-2876, 1988.
48. NUNES, G. G.; BOTTINI, R. C. R.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. New Fe<sup>II</sup> starting materials: preparation, characterisation and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands. **Inorg. Chim. Acta**, v. 357, p. 1219-1228, 2004.
49. 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.
50. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P.. **Metal Alkoxides**. London: Academic Press, 1978.
51. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.. **Identificação de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979.
52. L. J. FARRUGIA.. ORTEP-3 for Windows – a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). **J. Appl. Crystallogr.**, v. 30, p. 565-566, 1997.
53. COTTON, F. A.; LUCK, R. L.; SON, K. A.. New polynuclear compounds of iron(II) chloride with oxygen donor ligands.1. Fe<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(thf)<sub>6</sub> – Synthesis and a

- single-crystal x-ray structure determination. **Inorg. Chim. Acta**, v. 179, p. 11-15, 1991.
54. BURBRIDGE, C. D.; GOODGAME, D. M.. Preparation and spectral properties of di-2-pyridylamine complex of nickel(II). **J. Chem. Soc. (A)**, p. 237, 1968.
55. MOROSIN, B.; GRAEBER, E. J.. Crystal structures of manganese(II) and iron(II) chloride dihydrate. **J. Chem. Phys.**, v. 42, p. 898, 1965.
56. DAVIES, S. C.; HUGHES, D. L.; LEIGH, G. J.; SANDERS, J. R.; SOUZA, J. S.. New compounds containing the triangulo-trichlorotrivanadium(II) moiety. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1127-1135, 1997.
57. DAVIES, S. C.; 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'*-tetramethylethylenediamine. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1981-1988, 1997.
58. CHISHOLM, M. H.; FOLTING, K.; HUFFMAN, J. C.; KIRKPATRICK, C. C.. Oxotrimolybdenum(IV) alkoxides,  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-OR})_3(\text{OR})_6$  (R =  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  and  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Synthetic Considerations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, p. 5967-5968, 1981.
59. CLARK, D. L.; WATKIN, J. G.. Synthesis and characterization of thorium *tert*-butoxide complexes: X-ray crystal structure of  $\text{Th}(\text{O-}t\text{-Bu})_4(\text{py})_2$  and  $\text{NaTh}_2(\text{O-}t\text{-Bu})_9$ . **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 1766-1772, 1993.
60. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.. **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity**. New York: HarperCollins College Publishers, 1993.
61. KULKARNI, P.; PADHYE, S.; SINN, E.. Hemiprotonated datafone, a new cationic species. The novel di-datafonium iron(III) complex:  $[(\text{datafone})_2\text{H}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ . **Inorg. Chem. Commun**, p. 1129-1132, 2003.
62. KISTENMACHER, T. J.; STUCKY, G. D.. Structural and spectroscopic studies of tetrachlorophosphonium tetrachloroferrate(III)  $[\text{PCl}_4][\text{FeCl}_4]$ . **Inorg. Chem.**, v. 7, p. 2150-2155, 1968.
63. COTTON, F. A.; MURILLO, C. A.. Structure of tetraphenylarsonium tetrachloroferrate(III). **Inorg. Chem.**, v. 14, p. 2467-2469, 1975.
64. DOLPHIN, D. H.; SAMS, J. R.; TSIN, T. B.. Intermediate spin ( $S = 3/2$ ) porphyrinatoiron(III) complexes. **Inorg. Chem.**, v. 16, p. 711-713, 1977.

65. KOCH, S.; HOLM, R. H.; FRANKEL, R. B.. Synthesis and ground-state electronic properties of tetraaza macrocyclic iron(II,III) complexes containing [14]-membered, [15]-membered, and [16]-membered rings. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 97, p. 6714-6723, 1975.
66. GANGULI, P.; MARATHE, V. R.; MITRA, S.. Paramagnetic anisotropy and electronic structure of  $S = 3/2$  halobis(diethyldithiocarbamato)iron(III). I. Spin-Hamiltonian formalism and ground-state zero-field splittings of ferric ion. **Inorg. Chem.**, v. 14, p. 970-973, 1975.
67. DONG, Y.; FUJII, H.; HENDRICH, M. P.; LEISING, R. A.; PAN, G.; C. RANDALL, C. R.; WILKINSON, E. C.; ZANG, Y. QUE, L. Jr.; FOX, B. G.; KAUFFMANN, K.; MÜNCK, E.. A high-valent nonheme iron intermediate. Structure and properties of  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(5\text{-Me-TPA})_2](\text{ClO}_4)_3$ . **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, p. 2778-2792, 1995.
68. HOTZELMANN, R.; WIEGHARDT, K.; ENSLING, J.; ROMSTEDT, H.; GUTLICH, P.; BILL, E.; FLÖRKE, U.; HAUPT, H. J.. Synthesis, crystal structures, Mössbauer, susceptibility, and EPR studies of a series of spin exchange coupled complexes containing the ( $\mu$ -oxo)bis( $\mu$ -acetato) ruthenium metal core and its hydroxo-bridged analog (metal = vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 9470-9483, 1992.
69. ZHOU, H. C.; SU, W.; ACHIM, C.; RAO, P. V.; HOLM, R. H.. High-Nuclearity Sulfide-Rich Molybdenum-Iron-Sulfur Clusters: Reevaluation and Extension. **Inorg. Chem.**, v. 41, p. 3191-3201, 2002.
70. FISHER, K.; NEWTON, W. E.; LOWE, D. J.. Electron paramagnetic resonance analysis of different *Azotobacter vinelandii* nitrogenase Mo-Fe-protein conformations generated during enzyme turnover: Evidence for  $S = 3/2$  spin states from reduced Mo-Fe-protein intermediates. **Biochemistry**, v. 40, p. 3333-3339, 2001.
71. MARITANO, S.; FAIRHURST, S. A.; EADY, R. R.. Novel EPR signals associated with FeMoco centres of MoFe protein in MgADP-inhibited turnover of nitrogenase. **FEBS Letters**, v. 505, p. 125-128, 2001.
72. RAWLINGS, J.; SHAH, V. K.; CHISNELL, J. R.; BRILL, W. J.; ZIMMERMANN, R.; MÜNCK, E.; ORME-JOHNSON, W. H.. Novel metal cluster in iron-

- molybdenum cofactor of nitrogenase – Spectroscopic evidence. **J. Biol. Chem.**, v, 253, p. 1001-1004, 1978.
73. DEUTSCH, J. L.; POLING, S. M.. The determination of susceptibility by NMR. **J. Chem. Ed.**, v. 46, p. 167-168, 1969.
74. CARLIN, R. L.. **Magnetochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
75. RODRÍGUEZ, F.; MORENO, M.. Characterization of  $\text{FeCl}_4^-$  and  $\text{FeBr}_4^-$  in solution by means of EPR. **Transition Met. Chem.**, v. 10, p. 351-353, 1985.
76. GREENWOOD, N. N. GIBB, T. C.. **Mössbauer Spectroscopy**. London: Chapman and Hall, 1971.
77. PARISH, R. V.. **NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy**. Chichester: Ellis Horwood, 1990.
78. LEVER, A. B. P.. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. 2<sup>nd</sup> ed., Amsterdam: Elsevier, 1984.
79. SWANSON, T. B.; LAURIE, V. W.. Electron magnetic resonance and electronic spectra of tetrachloroferrate(III) ion in nonaqueous solutions. **J. Phys. Chem.**, v. 69, p. 244-250, 1965.
80. PRAKASH, C.; HUSAIN, S.; SINGH, R. J.; MOLLAH, S.; J.. Electron paramagnetic resonance of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$  glasses. **Alloys Compd.**, v. 326, p. 47-49, 2001.
81. ENNAS, G.; MUSINU, A.; PICCALUNGA, G.; ZEDDA, D.; GATTESCHI, D.; SANGREGORIO, C.; STANGER, J. L.; CONCAS, G.; SPANO, G.. Characterization of iron oxide nanoparticles in an  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composite prepared by a sol-gel method. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 495-502, 1998.
82. AMORELLI, A.; EVANS, J. C.; ROWLANDS, C. C.. An electron-spin-resonance study of rutile and anatase titanium-dioxide polycrystalline powders treated with transition-metal ions. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 83, p. 3541-3548, 1987.
83. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HÖRNER, M.; MATOS, R. M.; MANGRICH, A. S.; SÁ, E. L.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F.. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and structural characterisation. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p. 922-929, 2003.

## 9. ANEXOS

### 9.1. ANEXO 1 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>] (produto A1)

**TABLE 1:** Crystal data and structure refinement for [FeCl<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>].

Identification code	feb1701	
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Fe O <sub>4</sub>	
Formula weight	367.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 5.4448(2) Å	α = 90°.
	b = 10.6333(5) Å	β = 95.975(3)°.
	c = 16.6333(8) Å	γ = 90°.
Volume	957.77(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.27 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.07 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	392	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.3 mm <sup>3</sup> (cut from a needle)	
Theta range for data collection	3.83 to 27.86°.	
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	6178	
Independent reflections	2260 [R(int) = 0.054]	
Reflections with I > 2σ(I)	1936	
Completeness to theta = 27.86°	99.3 %	
Tmax. and Tmin.	0.587 and 0.479	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2260 / 0 / 96	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.031, wR2 = 0.073	
R indices (all data)	R1 = 0.039, wR2 = 0.076	
Largest diff. peak and hole	0.26 and -0.48 e.Å <sup>-3</sup>	
Data collection	KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN	

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

**TABLE 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe	0	0	0	17(1)
Cl	-2802(1)	-867(1)	933(1)	24(1)
O(1)	-2136(2)	1675(1)	-48(1)	24(1)
O(2)	2367(2)	793(1)	974(1)	25(1)
C(1)	-1478(3)	2970(2)	-178(1)	26(1)
C(2)	-2254(4)	3348(2)	-1038(1)	44(1)
C(3)	-2595(4)	3783(2)	433(1)	41(1)
C(4)	1818(3)	1213(2)	1763(1)	26(1)
C(5)	3164(4)	2428(2)	1974(1)	41(1)
C(6)	2427(4)	197(2)	2388(1)	40(1)

**TABLE 3:** Bond lengths [Å] and angles [°] for [FeCl<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>].

---

Fe-O(1)	2.1242(11)
Fe-O(2)	2.1354(11)
Fe-Cl	2.4654(4)
O(1)-C(1)	1.4445(19)
O(2)-C(4)	1.4468(19)
C(1)-C(2)	1.503(3)
C(1)-C(3)	1.511(3)
C(4)-C(5)	1.509(2)
C(4)-C(6)	1.512(3)
O(1)-Fe-O(2)	88.97(5)
O(1)-Fe-O(2)'	91.03(5)
O(1)-Fe-Cl'	92.02(3)
O(2)-Fe-Cl'	88.02(3)
O(1)-Fe-Cl	87.99(3)
O(2)-Fe-Cl	91.98(3)
C(1)-O(1)-Fe	131.40(9)
C(4)-O(2)-Fe	130.12(10)
O(1)-C(1)-C(2)	110.44(14)
O(1)-C(1)-C(3)	108.69(15)
C(2)-C(1)-C(3)	113.23(16)
O(2)-C(4)-C(5)	109.54(14)
O(2)-C(4)-C(6)	110.63(14)
C(5)-C(4)-C(6)	112.65(15)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

' -x,-y,-z

**TABLE 4:** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ . 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 <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Fe	15(1)	18(1)	19(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Cl	16(1)	31(1)	26(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	17(1)	17(1)	38(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
O(2)	17(1)	34(1)	22(1)	-7(1)	-1(1)	2(1)
C(1)	21(1)	18(1)	39(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(2)	50(1)	37(1)	42(1)	12(1)	-3(1)	-8(1)
C(3)	45(1)	27(1)	52(1)	-7(1)	8(1)	2(1)
C(4)	24(1)	31(1)	22(1)	-5(1)	2(1)	2(1)
C(5)	51(1)	37(1)	35(1)	-13(1)	2(1)	-7(1)
C(6)	47(1)	44(1)	28(1)	3(1)	1(1)	-1(1)

**TABLE 5:** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-3620(50)	1540(20)	-238(14)	47(6)
H(2A)	3640(40)	520(20)	1000(13)	38(6)
H(1)	359	3044	-81	31
H(2C)	-4053	3285	-1146	65
H(2B)	-1474	2790	-1405	65
H(2A)	-1740	4217	-1123	65
H(3C)	-2084	4658	371	62
H(3B)	-2027	3491	980	62
H(3A)	-4400	3727	346	62
H(4)	5	1384	1734	31
H(5C)	2719	2736	2495	62
H(5B)	2697	3055	1554	62
H(5A)	4949	2282	2011	62
H(6C)	4202	18	2432	60
H(6B)	1503	-569	2225	60
H(6A)	1970	482	2912	60

Hydrogen bonds with  $\text{H}\dots\text{A} < r(\text{A}) + 2.000$  Angstroms and  $\langle \text{DHA} \rangle > 110$  deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\langle \text{DHA} \rangle$	d(D..A)	A
O1-H1A	0.85	2.27	167	3.108	Cl [ -x-1, -y, -z ]
O2-H2A	0.75	2.44	165	3.174	Cl [ x+1, y, z ]

**9.2. ANEXO 2 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO  
[Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>] (produto B1)**

**TABLE 1:** Crystal data and structure refinement for [Ti<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>11</sub>][FeCl<sub>4</sub>].

Identification code	oct1601	
Empirical formula	C33 H77 Cl4 Fe O11 Ti3	
Formula weight	991.30	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$ (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 11.5758(7) Å	$\alpha = 95.111(4)^\circ$ .
	b = 12.2739(5) Å	$\beta = 94.370(2)^\circ$ .
	c = 17.2195(10) Å	$\gamma = 90.744(4)^\circ$ .
Volume	2429.3(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.36 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.04 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1046	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.74 to 25.04°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -11<=k<=14, -20<=l<=20	
Reflections collected	15036	
Independent reflections	8526 [R(int) = 0.037]	
Reflections with I>2sigma(I)	6708	
Completeness to theta = 25.04°	99.2 %	
Tmax. and Tmin.	0.793 and 0.763	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8526 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.056, wR2 = 0.125	
R indices (all data)	R1 = 0.076, wR2 = 0.137	
Largest diff. peak and hole	1.10 and -1.08 e.Å <sup>-3</sup>	
Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN		
Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows (20% ellipsoids)		



**TABLE 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Ti}_3(\text{OPr})_{11}][\text{FeCl}_4]$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe	3179(1)	3359(1)	7654(1)	53(1)
Ti(1)	1843(1)	2540(1)	1595(1)	23(1)
Ti(2)	3133(1)	854(1)	2532(1)	27(1)
Ti(3)	1858(1)	2742(1)	3385(1)	26(1)
Cl(1)	3997(2)	3054(1)	6554(1)	78(1)
Cl(2)	4430(2)	2817(2)	8558(1)	111(1)
Cl(3)	2865(1)	5107(1)	7885(1)	63(1)
Cl(4)	1579(2)	2440(1)	7659(2)	173(2)
O(1)	1272(2)	3574(2)	2471(1)	26(1)
O(2)	2726(2)	1118(2)	1392(2)	28(1)
O(3)	2834(2)	1429(2)	3641(2)	34(1)
O(4)	3128(2)	2637(2)	2554(1)	23(1)
O(5)	1417(2)	1443(2)	2449(1)	23(1)
O(6)	2636(2)	3326(2)	1007(2)	31(1)
O(7)	522(2)	2322(2)	1012(2)	31(1)
O(8)	4654(2)	777(2)	2523(2)	39(1)
O(9)	2799(2)	-550(2)	2578(2)	36(1)
O(10)	2559(2)	3748(2)	4061(2)	35(1)
O(11)	541(2)	2567(2)	3827(2)	36(1)
C(1)	328(3)	4346(3)	2423(2)	33(1)
C(2)	415(4)	4981(3)	1717(3)	41(1)
C(3)	362(4)	5105(3)	3163(3)	47(1)
C(4)	3289(4)	765(4)	698(3)	44(1)
C(5)	3715(5)	-377(4)	729(3)	61(1)
C(6)	2475(5)	860(4)	-22(3)	54(1)
C(7)	3249(6)	1029(7)	4359(4)	97(3)
C(8)	4349(5)	1375(6)	4672(3)	77(2)
C(9)	2368(6)	651(7)	4809(4)	96(2)
C(10)	4162(3)	3374(3)	2566(2)	33(1)
C(11)	3798(4)	4557(3)	2532(3)	39(1)
C(12)	4991(4)	3261(4)	3276(3)	43(1)

C(13)	339(3)	788(3)	2357(2)	31(1)
C(14)	272(4)	10(3)	1615(2)	37(1)
C(15)	217(4)	143(3)	3061(2)	37(1)
C(16)	3185(4)	3766(3)	375(2)	38(1)
C(17)	2730(4)	4887(4)	257(3)	52(1)
C(18)	4491(4)	3776(4)	539(3)	51(1)
C(19)	-372(4)	2239(4)	388(3)	41(1)
C(20)	-76(5)	2953(4)	-244(3)	54(1)
C(21)	-1513(4)	2522(4)	722(3)	58(1)
C(22)	5769(4)	308(5)	2414(3)	60(1)
C(23)	6457(5)	1076(5)	1973(3)	70(2)
C(24)	6329(4)	32(5)	3146(4)	70(2)
C(25)	3175(4)	-1652(3)	2630(3)	40(1)
C(26)	2508(6)	-2398(4)	2022(4)	85(2)
C(27)	3018(7)	-2005(5)	3426(4)	90(2)
C(28)	2907(4)	4372(4)	4790(2)	42(1)
C(29)	1925(5)	4390(4)	5323(3)	52(1)
C(30)	3310(5)	5499(4)	4640(3)	59(1)
C(31)	-468(4)	2783(4)	4247(3)	49(1)
C(32)	-1537(4)	2626(5)	3692(3)	63(2)
C(33)	-489(6)	2072(5)	4915(3)	74(2)

---

**TABLE 3:** Bond lengths [Å] and angles [°] for  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$ .

---

Fe-Cl(4)	2.157(2)
Fe-Cl(1)	2.187(2)
Fe-Cl(3)	2.188(2)
Fe-Cl(2)	2.197(2)
Ti(1)-O(6)	1.758(2)
Ti(1)-O(7)	1.768(3)
Ti(1)-O(1)	2.039(2)
Ti(1)-O(2)	2.051(2)
Ti(1)-O(4)	2.131(2)
Ti(1)-O(5)	2.159(2)
Ti(1)...Ti(3)	3.0687(9)
Ti(1)...Ti(2)	3.0694(9)
Ti(2)-O(8)	1.765(3)
Ti(2)-O(9)	1.770(2)
Ti(2)-O(3)	2.033(3)
Ti(2)-O(2)	2.038(3)
Ti(2)-O(5)	2.121(2)
Ti(2)-O(4)	2.186(2)
Ti(2)...Ti(3)	3.0853(10)
Ti(3)-O(10)	1.764(3)
Ti(3)-O(11)	1.774(3)
Ti(3)-O(1)	2.030(2)
Ti(3)-O(3)	2.040(3)
Ti(3)-O(4)	2.126(2)
Ti(3)-O(5)	2.190(2)
O(1)-C(1)	1.457(4)
O(2)-C(4)	1.440(5)
O(3)-C(7)	1.423(5)
O(4)-C(10)	1.488(4)
O(5)-C(13)	1.466(4)
O(6)-C(16)	1.443(4)
O(7)-C(19)	1.430(5)
O(8)-C(22)	1.438(5)
O(9)-C(25)	1.435(4)
O(10)-C(28)	1.439(5)

O(11)-C(31)	1.435(5)
C(1)-C(3)	1.507(6)
C(1)-C(2)	1.511(6)
C(4)-C(5)	1.496(6)
C(4)-C(6)	1.513(7)
C(7)-C(8)	1.390(8)
C(7)-C(9)	1.424(8)
C(10)-C(12)	1.514(6)
C(10)-C(11)	1.522(6)
C(13)-C(15)	1.519(5)
C(13)-C(14)	1.522(6)
C(16)-C(17)	1.504(6)
C(16)-C(18)	1.516(6)
C(19)-C(21)	1.513(7)
C(19)-C(20)	1.513(6)
C(22)-C(24)	1.443(7)
C(22)-C(23)	1.516(7)
C(25)-C(26)	1.490(7)
C(25)-C(27)	1.497(7)
C(28)-C(30)	1.504(6)
C(28)-C(29)	1.515(6)
C(31)-C(32)	1.504(7)
C(31)-C(33)	1.507(7)
Cl(4)-Fe-Cl(1)	112.42(11)
Cl(4)-Fe-Cl(3)	109.85(7)
Cl(1)-Fe-Cl(3)	109.93(6)
Cl(4)-Fe-Cl(2)	108.99(12)
Cl(1)-Fe-Cl(2)	105.42(7)
Cl(3)-Fe-Cl(2)	110.14(8)
O(6)-Ti(1)-O(7)	101.29(12)
O(6)-Ti(1)-O(1)	107.68(11)
O(7)-Ti(1)-O(1)	98.69(12)
O(6)-Ti(1)-O(2)	96.50(11)
O(7)-Ti(1)-O(2)	104.42(11)
O(1)-Ti(1)-O(2)	142.38(10)
O(6)-Ti(1)-O(4)	95.26(11)

O(7)-Ti(1)-O(4)	162.91(11)
O(1)-Ti(1)-O(4)	71.98(10)
O(2)-Ti(1)-O(4)	77.60(10)
O(6)-Ti(1)-O(5)	161.79(11)
O(7)-Ti(1)-O(5)	95.13(11)
O(1)-Ti(1)-O(5)	77.19(9)
O(2)-Ti(1)-O(5)	71.59(9)
O(4)-Ti(1)-O(5)	69.15(9)
O(8)-Ti(2)-O(9)	99.08(13)
O(8)-Ti(2)-O(3)	105.54(13)
O(9)-Ti(2)-O(3)	99.43(12)
O(8)-Ti(2)-O(2)	99.46(12)
O(9)-Ti(2)-O(2)	104.41(12)
O(3)-Ti(2)-O(2)	141.99(11)
O(8)-Ti(2)-O(5)	162.14(11)
O(9)-Ti(2)-O(5)	98.41(11)
O(3)-Ti(2)-O(5)	74.97(10)
O(2)-Ti(2)-O(5)	72.62(10)
O(8)-Ti(2)-O(4)	93.97(11)
O(9)-Ti(2)-O(4)	166.50(11)
O(3)-Ti(2)-O(4)	73.56(10)
O(2)-Ti(2)-O(4)	76.61(9)
O(5)-Ti(2)-O(4)	68.83(9)
C(1)-O(1)-Ti(3)	129.1(2)
C(1)-O(1)-Ti(1)	128.0(2)
Ti(3)-O(1)-Ti(1)	97.90(10)
C(4)-O(2)-Ti(2)	130.5(2)
C(4)-O(2)-Ti(1)	126.8(2)
Ti(2)-O(2)-Ti(1)	97.30(11)
C(7)-O(3)-Ti(2)	128.7(4)
C(7)-O(3)-Ti(3)	132.7(4)
Ti(2)-O(3)-Ti(3)	98.47(11)
C(10)-O(4)-Ti(3)	125.6(2)
C(10)-O(4)-Ti(1)	120.6(2)
Ti(3)-O(4)-Ti(1)	92.26(9)
C(10)-O(4)-Ti(2)	126.4(2)
Ti(3)-O(4)-Ti(2)	91.37(9)

Ti(1)-O(4)-Ti(2)	90.63(9)
C(13)-O(5)-Ti(2)	127.0(2)
C(13)-O(5)-Ti(1)	121.6(2)
Ti(2)-O(5)-Ti(1)	91.62(9)
C(13)-O(5)-Ti(3)	125.1(2)
Ti(2)-O(5)-Ti(3)	91.37(9)
Ti(1)-O(5)-Ti(3)	89.74(8)
C(16)-O(6)-Ti(1)	165.9(3)
C(19)-O(7)-Ti(1)	165.2(3)
C(22)-O(8)-Ti(2)	158.8(3)
C(25)-O(9)-Ti(2)	149.8(3)
C(28)-O(10)-Ti(3)	160.3(3)
C(31)-O(11)-Ti(3)	162.2(3)
O(1)-C(1)-C(3)	110.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)	109.8(3)
C(3)-C(1)-C(2)	110.9(3)
O(2)-C(4)-C(5)	111.0(4)
O(2)-C(4)-C(6)	110.2(4)
C(5)-C(4)-C(6)	111.1(4)
C(8)-C(7)-O(3)	117.5(4)
C(8)-C(7)-C(9)	123.9(5)
O(3)-C(7)-C(9)	114.6(5)
O(4)-C(10)-C(12)	111.5(3)
O(4)-C(10)-C(11)	110.7(3)
C(12)-C(10)-C(11)	110.7(3)
O(5)-C(13)-C(15)	111.0(3)
O(5)-C(13)-C(14)	111.6(3)
C(15)-C(13)-C(14)	109.7(3)
O(6)-C(16)-C(17)	109.7(3)
O(6)-C(16)-C(18)	110.0(3)
C(17)-C(16)-C(18)	112.3(4)
O(7)-C(19)-C(21)	108.7(4)
O(7)-C(19)-C(20)	110.5(3)
C(21)-C(19)-C(20)	113.1(4)
O(8)-C(22)-C(24)	111.2(4)
O(8)-C(22)-C(23)	108.2(4)
C(24)-C(22)-C(23)	115.2(5)

O(9)-C(25)-C(26)	109.7(4)
O(9)-C(25)-C(27)	110.6(4)
C(26)-C(25)-C(27)	110.1(5)
O(10)-C(28)-C(30)	110.0(4)
O(10)-C(28)-C(29)	109.8(4)
C(30)-C(28)-C(29)	112.8(4)
O(11)-C(31)-C(32)	109.6(4)
O(11)-C(31)-C(33)	110.2(4)
C(32)-C(31)-C(33)	112.4(4)

---

**TABLE 4:** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Ti}_3(\text{OPr})_{11}][\text{FeCl}_4]$ . 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 <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Fe	46(1)	43(1)	75(1)	12(1)	17(1)	4(1)
Ti(1)	25(1)	22(1)	23(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
Ti(2)	25(1)	24(1)	34(1)	8(1)	1(1)	1(1)
Ti(3)	29(1)	27(1)	23(1)	3(1)	3(1)	-4(1)
Cl(1)	116(1)	75(1)	44(1)	6(1)	6(1)	15(1)
Cl(2)	162(2)	124(2)	50(1)	10(1)	17(1)	92(1)
Cl(3)	47(1)	45(1)	98(1)	7(1)	14(1)	6(1)
Cl(4)	72(1)	53(1)	402(5)	6(2)	80(2)	-14(1)
O(1)	27(1)	25(1)	27(1)	3(1)	3(1)	3(1)
O(2)	30(2)	27(1)	29(1)	3(1)	3(1)	2(1)
O(3)	36(2)	37(2)	31(2)	13(1)	-4(1)	-2(1)
O(4)	22(1)	24(1)	23(1)	5(1)	0(1)	-3(1)
O(5)	20(1)	23(1)	26(1)	4(1)	1(1)	-4(1)
O(6)	34(2)	30(1)	30(2)	9(1)	6(1)	-4(1)
O(7)	33(2)	31(1)	29(2)	6(1)	-6(1)	-2(1)
O(8)	25(2)	42(2)	50(2)	12(1)	2(1)	5(1)
O(9)	37(2)	23(1)	51(2)	12(1)	4(1)	1(1)
O(10)	44(2)	34(2)	26(1)	-2(1)	-1(1)	-9(1)
O(11)	36(2)	37(2)	35(2)	2(1)	15(1)	-5(1)
C(1)	29(2)	28(2)	43(2)	6(2)	7(2)	6(2)
C(2)	42(3)	34(2)	48(3)	10(2)	7(2)	10(2)
C(3)	59(3)	36(2)	47(3)	-1(2)	10(2)	16(2)
C(4)	51(3)	42(2)	39(3)	-5(2)	10(2)	9(2)
C(5)	75(4)	50(3)	57(3)	-10(2)	10(3)	21(3)
C(6)	77(4)	51(3)	32(3)	-8(2)	4(2)	9(3)
C(7)	72(4)	151(6)	73(4)	79(4)	-37(3)	-49(4)
C(8)	63(4)	124(5)	46(3)	32(3)	-11(3)	3(4)
C(9)	77(4)	164(7)	56(4)	69(4)	-2(3)	-16(4)
C(10)	27(2)	36(2)	35(2)	5(2)	5(2)	-11(2)
C(11)	41(3)	32(2)	44(3)	6(2)	3(2)	-12(2)
C(12)	34(2)	50(3)	43(3)	8(2)	-8(2)	-9(2)

C(13)	21(2)	27(2)	43(2)	4(2)	2(2)	-5(2)
C(14)	35(2)	31(2)	45(3)	5(2)	-7(2)	-8(2)
C(15)	36(2)	33(2)	43(2)	8(2)	7(2)	-7(2)
C(16)	40(2)	43(2)	31(2)	10(2)	10(2)	-6(2)
C(17)	56(3)	51(3)	55(3)	29(2)	13(2)	0(2)
C(18)	41(3)	60(3)	54(3)	18(2)	14(2)	-4(2)
C(19)	41(3)	42(2)	39(2)	7(2)	-15(2)	-9(2)
C(20)	61(3)	66(3)	35(3)	16(2)	-12(2)	1(3)
C(21)	34(3)	72(3)	68(4)	18(3)	-11(2)	-6(2)
C(22)	36(3)	77(4)	72(4)	21(3)	11(3)	11(2)
C(23)	44(3)	107(5)	62(4)	22(3)	16(3)	-6(3)
C(24)	36(3)	81(4)	97(5)	41(3)	0(3)	13(3)
C(25)	40(3)	24(2)	58(3)	9(2)	4(2)	5(2)
C(26)	125(6)	31(3)	92(5)	3(3)	-27(4)	-10(3)
C(27)	156(7)	42(3)	79(4)	30(3)	24(4)	21(4)
C(28)	49(3)	45(2)	31(2)	-3(2)	-5(2)	-5(2)
C(29)	62(3)	55(3)	39(3)	-6(2)	8(2)	-1(2)
C(30)	83(4)	46(3)	46(3)	-8(2)	0(3)	-15(3)
C(31)	43(3)	51(3)	56(3)	-6(2)	28(2)	-7(2)
C(32)	36(3)	70(3)	81(4)	-6(3)	18(3)	-9(2)
C(33)	81(4)	85(4)	61(4)	8(3)	44(3)	-13(3)

---

**TABLE 5:** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}][\text{FeCl}_4]$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-424	3926	2364	39
H(2A)	394	4471	1244	61
H(2B)	1145	5404	1772	61
H(2C)	-237	5479	1677	61
H(3A)	304	4675	3612	70
H(3B)	-289	5606	3132	70
H(3C)	1093	5527	3226	70
H(4)	3974	1262	670	53
H(5A)	4242	-414	1199	92
H(5B)	4127	-584	264	92
H(5C)	3055	-880	746	92
H(6A)	2220	1616	-32	81
H(6B)	1801	373	-9	81
H(6C)	2879	650	-491	81
H(7)	3477	293	4131	116
H(8A)	4822	1548	4249	116
H(8B)	4713	792	4952	116
H(8C)	4287	2030	5036	116
H(9A)	1693	394	4460	144
H(9B)	2142	1251	5178	144
H(9C)	2663	49	5100	144
H(10)	4577	3159	2089	39
H(11A)	3270	4616	2065	58
H(11B)	4485	5024	2508	58
H(11C)	3403	4793	3000	58
H(12A)	5222	2496	3285	64
H(12B)	4609	3486	3751	64
H(12C)	5680	3726	3252	64
H(13)	-325	1298	2320	37
H(14A)	340	429	1162	56
H(14B)	-473	-389	1559	56
H(14C)	905	-511	1646	56

H(15A)	257	647	3537	56
H(15B)	845	-382	3097	56
H(15C)	-531	-251	3002	56
H(16)	2979	3279	-114	45
H(17A)	1888	4839	139	78
H(17B)	3094	5178	-178	78
H(17C)	2911	5374	735	78
H(18A)	4750	3029	600	76
H(18B)	4709	4243	1021	76
H(18C)	4857	4061	102	76
H(19)	-425	1462	156	50
H(20A)	661	2725	-445	81
H(20B)	-8	3718	-26	81
H(20C)	-690	2879	-671	81
H(21A)	-1667	2025	1119	87
H(21B)	-2138	2445	303	87
H(21C)	-1475	3277	962	87
H(22)	5634	-389	2070	72
H(23A)	6025	1193	1477	105
H(23B)	7206	753	1870	105
H(23C)	6585	1778	2289	105
H(24A)	5829	-473	3385	105
H(24B)	6471	699	3500	105
H(24C)	7069	-316	3052	105
H(25)	4016	-1686	2535	48
H(26A)	2621	-2165	1504	127
H(26B)	1682	-2374	2112	127
H(26C)	2780	-3147	2052	127
H(27A)	3471	-1517	3821	135
H(27B)	3285	-2757	3453	135
H(27C)	2197	-1974	3526	135
H(28)	3576	3998	5047	51
H(29A)	1698	3638	5402	78
H(29B)	1261	4760	5084	78
H(29C)	2180	4784	5829	78
H(30A)	3953	5441	4301	89
H(30B)	3571	5910	5138	89

H(30C)	2668	5880	4384	89
H(31)	-425	3564	4469	59
H(32A)	-1488	3108	3271	94
H(32B)	-2223	2806	3975	94
H(32C)	-1598	1863	3469	94
H(33A)	219	2206	5262	110
H(33B)	-534	1301	4710	110
H(33C)	-1166	2246	5209	110

---

Least-squares planes (x,y,z in crystal coordinates) and deviations from them  
 (\* indicates atom used to define plane)

$$9.5174 (0.0021) x + 6.8096 (0.0031) y - 0.8483 (0.0051) z = 3.3483 (0.0013)$$

\* 0.0000 (0.0000) Ti1  
 \* 0.0000 (0.0000) Ti2  
 \* 0.0000 (0.0000) Ti3  
 0.0863 (0.0025) O1  
 -0.1111 (0.0026) O2  
 0.0130 (0.0028) O3  
 1.2082 (0.0023) O4  
 -1.2247 (0.0023) O5

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

### 9.3. ANEXO 3 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>] (produto C1)

**TABLE 1:** Crystal data and structure refinement for [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(O)(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>].

Identification code	sep503	
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	
Formula weight	945.19	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 12.0547(3) Å	α = 90°.
	b = 9.9251(2) Å	β = 91.861(1)°.
	c = 16.7734(5) Å	γ = 90°.
Volume	2005.78(9) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.57 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.14 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	974	
Crystal size	0.20 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.96 to 25.03°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -11<=k<=11, -17<=l<=19	
Reflections collected	20515	
Independent reflections	3527 [R(int) = 0.105]	
Reflections with I>2sigma(I)	2532	
Completeness to theta = 25.03°	99.2 %	
Tmax. and Tmin.	0.942 and 0.748	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3527 / 0 / 196	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.091	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.056, wR2 = 0.122	
R indices (all data)	R1 = 0.090, wR2 = 0.139	
Largest diff. peak and hole	0.78 and -0.59 e.Å <sup>-3</sup>	
The molecule lies on a crystallographic 2-fold axis.		
Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN		
Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows		

**TABLE 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\text{O})(\text{OPr}^i)_8]$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2500	9760(1)	2500	24(1)
Fe(2)	4172(1)	7484(1)	2066(1)	25(1)
Fe(3)	1837(1)	7477(1)	1293(1)	26(1)
Cl(1)	2500	12020(2)	2500	39(1)
Cl(2)	5789(1)	7247(2)	1472(1)	40(1)
Cl(3)	989(1)	7221(2)	101(1)	41(1)
O(1)	2500	7740(5)	2500	22(1)
O(2)	2163(3)	9368(3)	1328(2)	28(1)
O(3)	4141(3)	9386(3)	2294(2)	27(1)
O(4)	3259(3)	6604(4)	1232(2)	29(1)
O(5)	4312(3)	6600(4)	3085(2)	28(1)
C(1)	2440(5)	10345(6)	708(4)	44(2)
C(2)	1420(6)	10974(7)	375(4)	49(2)
C(3)	3226(7)	9783(8)	139(5)	64(2)
C(4)	5004(5)	10338(6)	2518(4)	36(2)
C(5)	5515(6)	10912(7)	1792(5)	56(2)
C(6)	5850(5)	9704(7)	3087(5)	51(2)
C(7)	3623(5)	5552(6)	679(4)	36(2)
C(8)	3795(6)	6126(7)	-128(4)	44(2)
C(9)	2790(6)	4406(6)	679(4)	47(2)
C(10)	5042(5)	5502(5)	3367(4)	33(1)
C(11)	6204(5)	6009(6)	3533(4)	43(2)
C(12)	4998(6)	4373(6)	2771(5)	51(2)

**TABLE 3:** Bond lengths [Å] and angles [°] for [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(O)(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>].

---

Fe(1)-O(1)	2.005(5)
Fe(1)-O(2)	2.033(4)
Fe(1)-O(3)	2.053(3)
Fe(1)-Cl(1)	2.243(2)
Fe(2)-O(5)	1.924(4)
Fe(2)-O(3)	1.926(3)
Fe(2)-O(4)	1.957(4)
Fe(2)-O(1)	2.1796(9)
Fe(2)-Cl(2)	2.2298(16)
Fe(3)-O(2)	1.917(4)
Fe(3)-O(4)	1.927(4)
Fe(3)-O(5)'	1.964(4)
Fe(3)-O(1)	2.1677(10)
Fe(3)-Cl(3)	2.2308(17)
O(2)-C(1)	1.468(7)
O(3)-C(4)	1.446(6)
O(4)-C(7)	1.473(6)
O(5)-C(10)	1.469(6)
O(5)-Fe(3)'	1.964(4)
C(1)-C(2)	1.473(9)
C(1)-C(3)	1.475(10)
C(4)-C(5)	1.495(9)
C(4)-C(6)	1.512(9)
C(7)-C(8)	1.489(9)
C(7)-C(9)	1.517(9)
C(10)-C(12)	1.501(9)
C(10)-C(11)	1.505(8)
O(1)-Fe(1)-O(2)	78.96(10)
O(2)'-Fe(1)-O(2)	157.9(2)
O(1)-Fe(1)-O(3)	79.58(10)
O(2)'-Fe(1)-O(3)	88.01(15)
O(2)-Fe(1)-O(3)	88.02(15)
O(3)-Fe(1)-O(3)'	159.2(2)
O(1)-Fe(1)-Cl(1)	180.0

O(2)-Fe(1)-Cl(1)	101.04(10)
O(3)-Fe(1)-Cl(1)	100.42(10)
O(5)-Fe(2)-O(3)	105.80(16)
O(5)-Fe(2)-O(4)	117.55(16)
O(3)-Fe(2)-O(4)	124.43(16)
O(5)-Fe(2)-O(1)	79.16(12)
O(3)-Fe(2)-O(1)	78.21(16)
O(4)-Fe(2)-O(1)	77.68(12)
O(5)-Fe(2)-Cl(2)	107.17(12)
O(3)-Fe(2)-Cl(2)	102.40(11)
O(4)-Fe(2)-Cl(2)	96.48(12)
O(1)-Fe(2)-Cl(2)	173.01(6)
O(2)-Fe(3)-O(4)	105.06(16)
O(2)-Fe(3)-O(5)'	124.43(15)
O(4)-Fe(3)-O(5)'	118.22(16)
O(2)-Fe(3)-O(1)	77.60(16)
O(4)-Fe(3)-O(1)	78.59(13)
O(5)'-Fe(3)-O(1)	78.61(13)
O(2)-Fe(3)-Cl(3)	103.08(12)
O(4)-Fe(3)-Cl(3)	106.47(12)
O(5)'-Fe(3)-Cl(3)	96.59(12)
O(1)-Fe(3)-Cl(3)	174.36(6)
Fe(1)-O(1)-Fe(3)'	96.91(12)
Fe(1)-O(1)-Fe(3)	96.91(12)
Fe(3)'-O(1)-Fe(3)	166.2(2)
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	96.69(12)
Fe(3)'-O(1)-Fe(2)	88.92(4)
Fe(3)-O(1)-Fe(2)	89.47(4)
Fe(1)-O(1)-Fe(2)'	96.69(12)
Fe(3)'-O(1)-Fe(2)'	89.47(4)
Fe(3)-O(1)-Fe(2)'	88.92(4)
Fe(2)-O(1)-Fe(2)'	166.6(2)
C(1)-O(2)-Fe(3)	132.6(4)
C(1)-O(2)-Fe(1)	121.0(4)
Fe(3)-O(2)-Fe(1)	104.52(16)
C(4)-O(3)-Fe(2)	132.4(3)
C(4)-O(3)-Fe(1)	121.8(3)

Fe(2)-O(3)-Fe(1)	103.61(16)
C(7)-O(4)-Fe(3)	129.5(3)
C(7)-O(4)-Fe(2)	126.5(3)
Fe(3)-O(4)-Fe(2)	103.97(16)
C(10)-O(5)-Fe(2)	131.2(3)
C(10)-O(5)-Fe(3)'	125.7(3)
Fe(2)-O(5)-Fe(3)'	103.07(16)
O(2)-C(1)-C(2)	110.0(5)
O(2)-C(1)-C(3)	111.9(5)
C(2)-C(1)-C(3)	117.5(6)
O(3)-C(4)-C(5)	110.4(5)
O(3)-C(4)-C(6)	110.9(5)
C(5)-C(4)-C(6)	112.7(6)
O(4)-C(7)-C(8)	110.7(5)
O(4)-C(7)-C(9)	108.7(5)
C(8)-C(7)-C(9)	113.5(5)
O(5)-C(10)-C(12)	109.3(5)
O(5)-C(10)-C(11)	110.8(4)
C(12)-C(10)-C(11)	112.7(5)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

' -x+1/2,y,-z+1/2

**9.4. ANEXO 4 - DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO  
[Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>].C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (produto C2)**

**TABLE 1:** Crystal data and structure refinement for [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(O)(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>].toluene.

Identification code	aug103	
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>9</sub> . (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	
Formula weight	1037.32	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4/n (No.85)	
Unit cell dimensions	a = 15.4622(3) Å	α = 90°.
	b = 15.4621(3) Å	β = 90°.
	c = 19.2214(4) Å	γ = 90°.
Volume	4595.42(16) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.50 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.87 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2148	
Crystal size	0.4 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.73 to 22.99°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -16<=k<=16, -21<=l<=21	
Reflections collected	33048	
Independent reflections	3164 [R(int) = 0.155]	
Reflections with I>2sigma(I)	2397	
Completeness to theta = 22.99°	99.0 %	
Tmax. and Tmin.	0.873 and 0.622	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3164 / 7 / 213	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.168	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.066, wR2 = 0.150	
R indices (all data)	R1 = 0.094, wR2 = 0.170	
Absolute structure parameter	-10(10)	
Largest diff. peak and hole	0.97 and -0.91 e.Å <sup>-3</sup>	

There are two independent molecules of the complex both lying on a 4-fold rotation axis, and poorly defined molecule of toluene solvate which was refined with constraints.

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

**TABLE 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Fe}_5\text{Cl}_5(\text{O})(\text{OPr}^i)_8]\cdot\text{toluene}$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1349(1)	4634(1)	1232(1)	30(1)
Fe(2)	0	5000	2407(1)	25(1)
Cl(1)	2683(1)	4114(1)	1110(1)	47(1)
Cl(2)	0	5000	3582(2)	35(1)
O(1)	0	5000	1366(5)	27(2)
O(2)	1290(3)	4857(3)	2213(3)	31(1)
O(3)	1336(3)	5745(3)	780(3)	31(1)
C(1)	1933(5)	5133(5)	2721(4)	35(2)
C(2)	2532(6)	5800(6)	2413(5)	49(2)
C(3)	2402(6)	4350(6)	3020(5)	50(2)
C(4)	1881(5)	6124(5)	232(4)	39(2)
C(5)	2726(6)	6425(6)	536(5)	51(2)
C(6)	1997(6)	5471(6)	-351(4)	48(2)
C(13)	5000	5000	2951(16)	182(14)
C(14)	4860(30)	4286(13)	2610(15)	310(20)
C(15)	4900(40)	4272(14)	1917(16)	400(30)
C(16)	5000	5000	1578(17)	187(14)
C(17)	5000	5000	3811(15)	134(9)
Fe(1B)	4393(1)	8736(1)	3778(1)	29(1)
Fe(2B)	5000	10000	2605(1)	25(1)
Cl(1B)	3903(1)	7390(1)	3906(1)	45(1)
Cl(2B)	5000	10000	1432(2)	35(1)
O(1B)	5000	10000	3642(5)	27(2)
O(2B)	4282(3)	8924(3)	2805(3)	32(1)
O(3B)	3564(3)	9476(3)	4221(3)	32(1)
C(1B)	3691(5)	8560(5)	2277(4)	42(2)
C(2B)	2788(6)	8494(7)	2550(5)	53(2)
C(3B)	4054(7)	7709(7)	2023(5)	61(3)
C(4B)	2899(5)	9288(6)	4755(4)	41(2)
C(5B)	2139(5)	8815(6)	4436(5)	49(2)
C(6B)	3311(6)	8798(6)	5340(4)	52(2)

**TABLE 3:** Bond lengths [Å] and angles [°] for [Fe<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(O)(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>].toluene.

---

Fe(1)-O(2)	1.919(5)
Fe(1)-O(3)	1.925(5)
Fe(1)-O(3)'	1.969(5)
Fe(1)-O(1)	2.177(2)
Fe(1)-Cl(1)	2.227(2)
Fe(2)-O(1)	2.001(9)
Fe(2)-O(2)	2.042(5)
Fe(2)-O(2)''	2.042(5)
Fe(2)-Cl(2)	2.257(4)
O(2)-C(1)	1.457(9)
O(3)-C(4)	1.470(9)
C(1)-C(2)	1.507(12)
C(1)-C(3)	1.523(12)
C(4)-C(5)	1.506(12)
C(4)-C(6)	1.519(12)
C(13)-C(14)	1.30(2)
C(13)-C(14)'''	1.30(2)
C(13)-C(17)	1.65(3)
C(14)-C(15)	1.33(2)
C(15)-C(16)	1.31(2)
C(16)-C(15)'''	1.31(2)
Fe(1B)-O(2B)	1.901(5)
Fe(1B)-O(3B)	1.917(5)
Fe(1B)-O(3B)a	1.962(5)
Fe(1B)-O(1B)	2.183(2)
Fe(1B)-Cl(1B)	2.229(2)
Fe(2B)-O(1B)	1.992(10)
Fe(2B)-O(2B)	2.037(5)
Fe(2B)-Cl(2B)	2.255(4)
O(2B)-C(1B)	1.477(9)
O(3B)-C(4B)	1.483(9)
O(3B)-Fe(1B)c	1.962(5)
C(1B)-C(2B)	1.495(12)
C(1B)-C(3B)	1.511(13)
C(4B)-C(6B)	1.497(13)

C(4B)-C(5B)	1.513(12)
O(2)-Fe(1)-O(3)	106.4(2)
O(2)-Fe(1)-O(3)'	123.2(2)
O(3)-Fe(1)-O(3)'	118.4(3)
O(2)-Fe(1)-O(1)	78.0(3)
O(3)-Fe(1)-O(1)	79.13(19)
O(3)'-Fe(1)-O(1)	78.21(18)
O(2)-Fe(1)-Cl(1)	102.25(16)
O(3)-Fe(1)-Cl(1)	106.55(17)
O(3)'-Fe(1)-Cl(1)	96.73(16)
O(1)-Fe(1)-Cl(1)	173.84(9)
O(2)'-Fe(2)-O(2)''	159.0(3)
O(1)-Fe(2)-O(2)	79.48(15)
O(1)-Fe(2)-O(2)'''	79.48(15)
O(2)'-Fe(2)-O(2)	88.09(5)
O(2)-Fe(2)-O(2)'''	159.0(3)
O(1)-Fe(2)-Cl(2)	180.000(1)
O(2)-Fe(2)-Cl(2)	100.52(15)
Fe(1)' <sup>1</sup> -O(1)-Fe(1)''	166.4(5)
Fe(2)-O(1)-Fe(1)	96.8(2)
Fe(1)' <sup>1</sup> -O(1)-Fe(1)	89.20(6)
Fe(1)-O(1)-Fe(1)'''	166.4(5)
C(1)-O(2)-Fe(1)	132.8(4)
C(1)-O(2)-Fe(2)	120.8(4)
Fe(1)-O(2)-Fe(2)	104.2(2)
C(4)-O(3)-Fe(1)	132.3(5)
C(4)-O(3)-Fe(1)''	124.3(4)
Fe(1)-O(3)-Fe(1)''	103.4(2)
O(2)-C(1)-C(2)	110.8(6)
O(2)-C(1)-C(3)	110.2(7)
C(2)-C(1)-C(3)	113.6(7)
O(3)-C(4)-C(5)	110.0(7)
O(3)-C(4)-C(6)	109.4(6)
C(5)-C(4)-C(6)	112.9(7)
O(2B)-Fe(1B)-O(3B)	106.6(2)
O(2B)-Fe(1B)-O(3B)a	121.9(2)

O(3B)-Fe(1B)-O(3B)a	119.0(3)
O(2B)-Fe(1B)-O(1B)	77.5(3)
O(3B)-Fe(1B)-O(1B)	78.85(19)
O(3B)a-Fe(1B)-O(1B)	77.91(18)
O(2B)-Fe(1B)-Cl(1B)	102.74(16)
O(3B)-Fe(1B)-Cl(1B)	106.31(17)
O(3B)a-Fe(1B)-Cl(1B)	97.37(16)
O(1B)-Fe(1B)-Cl(1B)	174.37(8)
O(1B)-Fe(2B)-O(2B)	79.16(15)
O(2B)b-Fe(2B)-O(2B)	158.3(3)
O(1B)-Fe(2B)-O(2B)a	79.16(15)
O(2B)b-Fe(2B)-O(2B)a	87.97(6)
O(2B)a-Fe(2B)-O(2B)c	158.3(3)
O(1B)-Fe(2B)-Cl(2B)	180.000(1)
O(2B)-Fe(2B)-Cl(2B)	100.84(15)
Fe(2B)-O(1B)-Fe(1B)	96.9(2)
Fe(1B)-O(1B)-Fe(1B)b	166.2(5)
Fe(1B)-O(1B)-Fe(1B)c	89.17(6)
Fe(1B)a-O(1B)-Fe(1B)c	166.2(5)
C(1B)-O(2B)-Fe(1B)	132.4(5)
C(1B)-O(2B)-Fe(2B)	121.3(4)
Fe(1B)-O(2B)-Fe(2B)	105.1(2)
C(4B)-O(3B)-Fe(1B)	130.8(5)
C(4B)-O(3B)-Fe(1B)c	124.7(5)
Fe(1B)-O(3B)-Fe(1B)c	104.4(2)
O(2B)-C(1B)-C(2B)	111.2(7)
O(2B)-C(1B)-C(3B)	108.9(7)
C(2B)-C(1B)-C(3B)	113.7(7)
O(3B)-C(4B)-C(6B)	108.9(7)
O(3B)-C(4B)-C(5B)	110.6(7)
C(6B)-C(4B)-C(5B)	113.0(7)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

'  $y-1/2, -x+1/2, z$  "  $-y+1/2, x+1/2, z$  ""  $-x, -y+1, z$   
 ""  $-x+1, -y+1, z$  a  $-y+3/2, x+1/2, z$  b  $-x+1, -y+2, z$   
 c  $y-1/2, -x+3/2, z$