

ANTONIO CARLOS NIEDWIESKI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
MONO- E TRINUCLEARES DE VANÁDIO(II) COM
DIAMINAS. CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA
E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS
COM ESTABILIDADE**

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

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2003

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS MONO- E
TRINUCLEARES DE VANÁDIO(II) COM DIAMINAS. CORRELAÇÕES
ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS COM
ESTABILIDADE**

por

ANTONIO CARLOS NIEDWIESKI

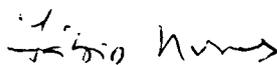
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

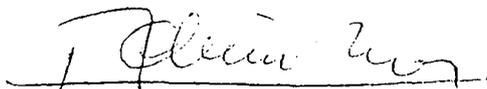
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Ademir Neves
Deptº de Química - UFSC



Profª. Drª. Sueli Maria Drechsel
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 21 de março de 2003.

***Dedico esta dissertação aos meus pais,
Carlos e Irena e aos meus irmãos, Jan,
Marcela e Miguel.***

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela excelente orientação durante minha iniciação científica e Mestrado, pela paciência e confiança em meu trabalho, e pelas inúmeras oportunidades de crescimento pessoal transmitidas em nossa convivência diária.

À Prof^ª Dr^ª Jaísa Fernandes Soares pela co-orientação durante minha iniciação científica, e pelas experiências de vida transmitidas que nos serviram de lição.

Aos colegas do grupo de fixação de nitrogênio: Angela, Dayane, Giovana, Juciane, Gisele, Pedro e José Luis pelo compartilhamento de materiais e experiências diárias.

Ao Professor G. Jeffery Leigh (University of Sussex, UK) pelas importantes contribuições ao nosso trabalho.

Ao Dr. Peter B. Hitchcock (University of Sussex, UK) pelas análises de difratometria de raios-X. Ao Dr. A. Abdul Sada (School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, UK) pelas análises de espectrometria de massa.

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma e ao Prof. Dr. Koiti Araki (Instituto de Química USP/SP) pelo programa de deconvolução de bandas do espectro eletrônico em bigaussianas.

Ao Prof. Dr. Carlos Jorge Cunha, pelo auxílio com modelagem molecular.

Ao Prof. Dr. Joaquim Delphino da Motta Neto, pelos cálculos teóricos.

Ao Geraldo R. Friedermann, pelas inúmeras vezes em que, sempre solícito, atendeu aos nossos apelos e dirimiu nossas dúvidas computacionais.

Ao Sr. Ângelo R. de Oliveira (Laboratório de Espectroscopia, DQUI-UFPR) e ao Sr. César Tischer (DBQUI-UFPR) pelas análises de $^1\text{H-RMN}$.

À Prof^a Dr^a Izaura H. Kuwabara, por ter me mostrado o outro lado da política e proporcionado inúmeras viagens pelo Brasil através do grupo PET.

À Prof^a Dr^a Sueli M. Drechsel e ao Prof. Dr. Flávio M. Matsumoto pelas contribuições durante o exame de qualificação.

À Prof^a Dr^a Sueli M. Drechsel e ao Prof. Dr. Ademir Neves (UFSC) pela participação na banca de arguição da defesa desta dissertação de mestrado.

Aos alunos do Laboratório de Bioinorgânica: Renata, Maurício, André, Luciana, Flávio e Clóvis pelo convívio no laboratório:

Às professoras Shirley, Sueli e Stela pelo convívio.

Aos colegas da pós-graduação da UFPR, especialmente às amigas Angela, Giovana e Juciane, pelas discussões a respeito dos mais variados temas.

A todos os professores da graduação e da pós-graduação do DQUI da UFPR, pela minha formação acadêmica de qualidade indiscutível.

Aos meus pais por estarem sempre ali quando eu precisei.

Ao CNPq por minha bolsa de iniciação científica.

Ao PRONEX pela oportunidade de participar de um programa de pesquisa tão importante.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR), pelo espaço e a oportunidade e à FUNPAR pelo financiamento.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE ESQUEMAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A NITROGENASE E A FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO	1
1.2. A ESTRUTURA E O MODO DE AÇÃO DA NITROGENASE “CLÁSSICA” DE MOLIBDÊNIO ³	3
1.3. AS NITROGENASES ALTERNATIVAS	7
1.4. A EFICIÊNCIA E OS PRINCIPAIS SUBSTRATOS DAS NITROGENASES	9
1.5. O MODO DE LIGAÇÃO DO N ₂ NO SÍTIO ATIVO DAS NITROGENASES	10
1.6. A QUÍMICA DE COMPOSTOS-MODELO APLICADA À FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO	11
1.7. OS MODELOS BIOINORGÂNICOS	12
1.8. NOSSA PROPOSTA DE TRABALHO	16
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVOS GERAIS	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE	19
3.2. SOLVENTES	19
3.2.1 PURIFICAÇÃO DO THF	19
3.2.2 PURIFICAÇÃO DO DICLOROMETANO	20
3.2.3 PURIFICAÇÃO DO HEXANO	20
3.2.4 DESTILAÇÃO DAS DIAMINAS	21
3.2.5 TRATAMENTO DE ZINCO METÁLICO PARA SÍNTESE DE [V ₂ Cl ₃ (thf) ₆] ₂ [Zn ₂ Cl ₆]	21
3.3. REAGENTES	22
3.3.1 LISTA DOS REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	22

3.4. INSTRUMENTAL	23
3.4.1 MICROANÁLISE	23
3.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	23
3.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	24
3.4.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹ H-RMN)	24
3.4.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-VIS)	25
3.4.6 ESPECTROMETRIA DE MASSA (FAB ⁺)	25
3.4.7 MAGNETOQUÍMICA	25
3.4.7.1 Preparação das amostras para medidas de susceptibilidade magnética	26
3.4.8 CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS	26
3.4.9 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	26
3.4.10 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA	27
3.4.11 ANÁLISE TÉRMICA	27
3.5. SÍNTESES	28
3.5.1. MATERIAIS DE PARTIDA	28
3.5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS [VCl ₂ (diamina) ₂]	28
3.5.2.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	28
I) [VCl ₂ (dmeda) ₂] (1)	28
II) [VCl ₂ (deeda) ₂] (2)	29
III) [VCl ₂ (dieda) ₂] (3)	29
IV) [VCl ₂ (dtbeda)(thf) ₂] (4)	30
V) [VCl ₂ (dfeda) ₂] (5)	30
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (1) A (4)	31
3.6.1. ANÁLISE ELEMENTAR	31
3.6.2. ESPECTROS DE MASSA (FAB ⁺) DOS COMPOSTOS (1) a (4)	32
3.6.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS (1) a (4) e (6)	35
3.6.4. MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (1) a (4)	40
3.6.5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-VIS) DOS COMPOSTOS (1) A (4)	40
3.6.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE [VCl ₂ (deeda) ₂] (2)	42
3.6.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE [VCl ₂ (dtbeda)(thf) ₂](4)	44
3.6.8. ANÁLISE TÉRMICA DOS COMPOSTOS (1) A (3)	47
3.7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS [V₃(μ-Cl)₃(μ₃-Cl)₂(diamina)₃]⁺	50
3.7.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	50
I) [V ₃ (μ-Cl) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂ (deeda) ₃](Cl) (8)	50
II) [V ₃ (μ-Cl) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂ (dieda) ₃](Cl) (9)	51
III) [V ₃ (μ-Cl) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂ (tmeda) ₃](BPh ₄) (10)	51
IV) [V ₃ (μ-Cl) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂ (teeda) ₃](Cl) (11)	52
3.7.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (6) A (9)	52
3.7.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR	52
3.7.2.2. ESPECTROS DE MASSA (FAB ⁺) DOS COMPOSTOS (9), (10) e (11)	53
3.7.2.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS (8) a (11)	56
3.7.2.4. MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (10) E (11)	60
3.7.2.5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) DOS COMPOSTOS (10) E (11)	60
3.7.2.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE [V ₃ Cl ₅ (teeda)(OH)(thf) ₂] ₂ .2thf (12)	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64

4.1.	Preparação dos Complexos Mononucleares $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$ e Trinucleares $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{diamina})_3]^+$	64
4.2.	A Rota Nova: Síntese e Caracterização de Complexos Trinucleares $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{diamina})_3]^+$	66
4.3.	Caracterização Espectroscópica e Termogravimétrica dos Complexos Mononucleares $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$	69
4.4.	Caracterização Espectroscópica dos Complexos Trinucleares $[\text{V}_3(\mu\text{-X}_3)(\mu_3\text{-X})_2(\text{diamina})_3]^+$	75
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS.....	76
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
	ANEXO 1. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ (2).	85
	ANEXO 2. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[\text{VCl}_2(\text{dtbeda})(\text{thf})_2]$ (4).	90
	ANEXO 3. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $\{[\text{V}_3\text{Cl}_5(\text{teeda})(\text{OH})(\text{thf})_2]_2\} \cdot 2(\text{thf})$ (12).	96
	ANEXO 4. CÁLCULOS DE MOMENTO MAGNÉTICO EFETIVO.....	107
	ANEXO 5 – TÉCNICAS DE SCHLENK	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar dos mononucleares.....	31
Tabela 2. Freqüências vibracionais características para o composto 1.....	36
Tabela 3. Freqüências vibracionais características para o composto 2.....	37
Tabela 4. Freqüências vibracionais características para o composto 3.....	38
Tabela 5. Freqüências vibracionais características para o composto 4.....	39
Tabela 6. Valores de momento magnético efetivo para os compostos 1 a 4.....	40
Tabela 7. Valores de máximos de absorbância (λ) e absortividades molares (ϵ) para os compostos 1 a 4.....	41
Tabela 8. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para 2.....	43
Tabela 9. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para 2.....	43
Tabela 10. Dimensões médias selecionadas para $[VX_2(\text{diamina})_2]$	44
Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para 4.....	46
Tabela 12. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para 4.....	46
Tabela 13. Dimensões médias escolhidas para $[VCl_2(\text{diamina})_n]$, n = 1 ou 2.....	46
Tabela 14. Análise térmica dos compostos 1 a 3. Os valores são: % perda de massa / temperatura em °C.....	49
Tabela 15. Análise elementar dos compostos 8 a 11.....	53
Tabela 16. Atribuição tentativa dos espectros infravermelho dos compostos 8, 9 e 11.....	58
Tabela 17. Valores de momento magnético efetivo para os compostos 10 e 11.....	60
Tabela 18. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (graus) para o composto 12.....	62
Tabela 19. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para 12.....	64
Tabela 20. Dados espectroscópicos para complexos de vanádio com diaminas..	73
Tabela 21. Análise termogravimétrica dos complexos mononucleares sintetizados. Os valores são: % perda de massa / temperatura em °C.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação em diagrama de fitas da Fe-proteína.....	4
Figura 2. Representação em diagrama de fitas da MoFe-proteína.....	4
Figura 3. Modelo do cofator FeMoco da nitrogenase: (A) com resolução maior que 1,55 Å; e (B) com resolução de 1,16 Å, revelando a presença de um átomo intersticial leve, possivelmente nitrogênio.....	5
Figura 4. Representação esquemática do cluster P.....	6
Figura 5. Representação em diagrama de fitas do complexo formado entre a Fe-proteína e a MoFe-proteína.....	6
Figura 6. Representação da quebra de uma ligação Fe-S do cofator da nitrogenase.....	10
Figura 7. (a) Complexo de V ^{II} com catecolato, e (b) a interação do N ₂ com dois átomos de vanádio, que ativam a molécula para redução.....	14
Figura 8. 1 ^o complexo de vanádio(II) com N ₂ coordenado.....	15
Figura 9. Espectro de massa do composto 1.....	32
Figura 10. Espectro de massa do composto 2.....	33
Figura 11. Espectro de massa do composto 3.....	34
Figura 12. Espectro de massa do composto 4.....	34
Figura 13. Espectro infravermelho de 6 em nujol.....	35
Figura 14. Espectro infravermelho de 1, em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: 2806-2966, 1460, 1380 e 721 cm ⁻¹	36
Figura 15. Espectro infravermelho de 2, em nujol.....	37

Figura 16. Espectro infravermelho de 3 , em nujol.....	38
Figura 17. Espectro infravermelho de 4 , em nujol.....	39
Figura 18. Espectros eletrônicos dos compostos 1 a 4 em THF.....	41
Figura 19. Representação ORTEP do composto 2	42
Figura 20. Representação ORTEP do composto 4	44
Figura 21. Curva de análise térmica para o composto 1	47
Figura 22. Curva de análise térmica para o composto 2	48
Figura 23. Curva de análise térmica para o composto 3	49
Figura 24. Espectro de massa do composto 9	54
Figura 25. Espectro de massa do composto 10	54
Figura 26. Espectro de massa do composto 11	55
Figura 27. Atribuição dos dois picos principais do espectro de massa do composto 9	55
Figura 28. Espectro infravermelho do composto 8 . As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm^{-1}	56
Figura 29. Espectro infravermelho do composto 9 . As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm^{-1}	57
Figura 30. Espectro infravermelho do composto 11 . As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm^{-1}	57
Figura 31. Espectro infravermelho do composto 12 . As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm^{-1}	59
Figura 32. Espectros eletrônicos dos compostos trinucleares 10 e 11	61
Figura 33. Representação ORTEP do composto 12	62
Figura 34. Espectro de ^1H -RMN do produto 10a obtido pela nova rota.....	68

Figura 35. Espectro de ^1H -RMN do produto 10b obtido pela rota de abstração de haleto.....	68
Figura 36. Espectros UV-visível dos complexos mononucleares, mostrando a deconvolução em 4 bandas.....	71
Figura 37. Diagrama de desdobramento dos estados de energia para o V^{II} em uma simetria $\text{D}_{4\text{h}}$	71
Figura 38. Espectros Infravermelho dos compostos 1 a 4 (ampliados), mostrando o estiramento V-N.....	72
Figura 39. Curva de análise térmica para $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$	74
Figura 40. Espectros UV-visível dos complexos trinucleares, mostrando a deconvolução em 4 bandas.....	75
Figura 41. Diagrama de desdobramento dos estados de energia para o V^{II} em uma simetria $\text{D}_{3\text{h}}$	75
Figura 42. Glove-box utilizada em nosso trabalho.....	114
Figura 43. Conexões utilizadas nas vidrarias de Schlenk.....	115
Figura 44. Esquema da linha de Schlenk utilizada em nosso laboratório.....	116
Figura 45. Esquema de uma filtração.....	117
Figura 46. “Stopper” (a) e “take-off” (b).....	118
Figura 47. Esquema de filtração e transferência do produto seco.....	119
Figura 48. Esquema de uma destilação sob atmosfera inerte.....	121
Figura 49. Coluna de destilação feita em uma única peça de vidro.....	122

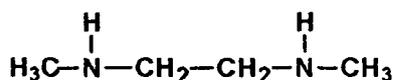
LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estrutura das prováveis espécies polinucleares formadas nos sistemas de Shilov.....	13
Esquema 2. Rota de síntese de complexos trinucleares.....	16
Esquema 3. Rota de preparação de complexos trinucleares ($X = BPh_4^-$).....	66
Esquema 4. Rota de abstração de haleto.....	67
Esquema 5. Fórmula estrutural da tmeda.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

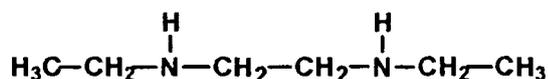
Composto 1 - $[VCl_2(dmeda)_2]$

onde dmeda = N,N'-dimetiletilenodiamina



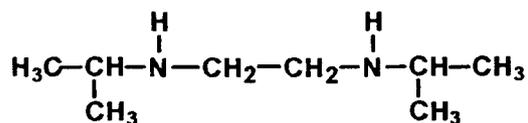
Composto 2 - $[VCl_2(deeda)_2]$

onde deeda = N,N'-dietiletilenodiamina



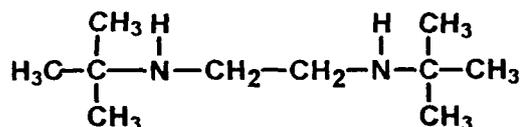
Composto 3 - $[VCl_2(dieda)_2]$

onde dieda = N,N'-di-*iso*-propiletilenodiamina



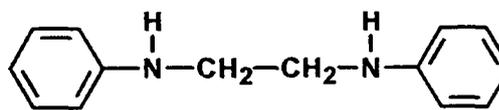
Composto 4 - $[VCl_2(dtbeda)(thf)_2]$

onde dtbeda = N,N'-di-*terc*-butiletilenodiamina



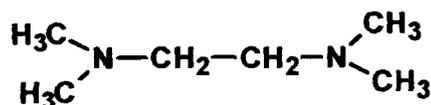
Composto 5 - $[VCl_2(dfeda)_2]$

onde dfeda = N,N'-difeniletilenodiamina



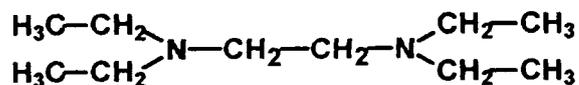
Composto 6 - $[VCl_2(tmeda)_2]$

onde tmeda = N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina



Composto 7 - $[VCl_2(teeda)_2]$

onde teeda = N,N,N',N'-tetraetiletilenodiamina



Composto 8 - $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(deeda)_3](\text{Cl})$

Composto 9 - $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(dieda)_3](\text{Cl})$

Composto 10 - $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(tmeda)_3](\text{BPh}_4)$

Composto 11 - $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(teeda)_3](\text{Cl})$

Composto 12 - $[\{V_3Cl_5(teeda)(OH)(thf)_2\}_2] \cdot 2thf$

RESUMO

A síntese, a caracterização e alguns aspectos da estabilidade e da reatividade de uma série de complexos de vanádio(II), $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$ (diamina = dmeda: *N,N'*-dimetiletilenodiamina; deeda: *N,N'*-dietiletilenodiamina; tmeda: *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina, dieda: *N,N'*-di-*iso*-propiletilenodiamina; teeda: *N,N,N',N'*-tetraetiletilenodiamina; dtbeda: *N,N'*-di-*terc*-butiletilenodiamina e dfeda: *N,N'*-difeniletilenodiamina são descritos. Alguns destes complexos mononucleares podem ser convertidos no cátion trinuclear $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{diamina})_3]^+$, através da reação com $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_3]^+$ sob condições brandas. Os compostos foram caracterizados por C,H,N e análise de metal, espectroscopia de massa (FAB⁺-MS), espectroscopia de absorção no UV-visível e no infravermelho, análise termogravimétrica e medida do momento magnético no estado sólido. Nós caracterizamos totalmente o complexo $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ através de difração de raios-X de monocristal. A variação da estabilidade dos complexos $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$ com a natureza das diferentes diaminas foi correlacionada com parâmetros de campo cristalino e frequências de estiramento V-N, bem como com temperaturas de decomposição e energias calculadas dos orbitais moleculares dos complexos com maior contribuição da diamina. Nós também apresentamos uma nova rota sintética para preparação de $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{diamina})_3]^+$ que permite um melhor controle do produto da reação do que as outras vias sintéticas reportadas, evitando a formação de subprodutos indesejados. Nós acreditamos que esta rota possa ser útil para a preparação de complexos *triângulo* heterobimetálicos.

ABSTRACT

The synthesis, characterization and some aspects of the stability and reactivity of a series of vanadium(II) complexes, $[\text{VCl}_2(\text{diamine})_2]$ (diamine = dmeda: *N,N'*-dimethylethane-1,2-diamine; deeda: *N,N'*-diethylethane-1,2-diamine, tmeda: *N,N,N',N'*-tetramethylethane-1,2-diamine, dieda: *N,N'*-diisopropylethane-1,2-diamine, teeda: *N,N,N',N'*-tetraethylethane-1,2-diamine, dtbeda: *N,N'*-diterc-butylethane-1,2-diamine and dfeda: *N,N'*-diphenylethane-1,2-diamine are described. Some of these complexes can be converted into the trinuclear cation, $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{diamine})_3]^+$, through the reaction with $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_3]^+$ under mild conditions. The compounds were characterized by C,H,N and metal analyses, positive ion FAB mass, UV-visible and infrared spectroscopies, thermogravimetric analysis and magnetic moment measurements in the solid state. We characterized fully by single-crystal X-ray diffraction analysis the complex $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$. The stability of $[\text{VCl}_2(\text{diamine})_2]$ as they vary with the different diamines is correlated with crystal field and the infrared V-N stretching frequencies along with decomposition temperatures and calculated molecular orbital energies. We also presented a new synthetic route to prepare $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{diamine})_3]^+$ which allows a better control of the reaction pathway than other reported approaches, avoiding the formation of undesired redox reaction products. We believe this may also be useful for the preparation of mixed-metal *triangulo* complexes.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A NITROGENASE E A FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO

Sabemos que há uma imensa quantidade de nitrogênio na atmosfera (cerca de 78,08% da composição total); apesar disso, muito pouco é aproveitado na forma como é encontrado devido à grande inércia química da molécula de N_2 . Essa molécula tem uma tripla ligação que é extremamente estável à dissociação (944 kJ/mol), é apolar, e tem uma energia de ionização (15,58 eV) tão alta quanto do argônio (15,75 eV)¹. Para aproveitar o nitrogênio atmosférico, essencial para o bom crescimento das plantas, ele deve ser convertido em algum subproduto mais assimilável, como amônia ou nitratos. Como a demanda de fertilizantes nitrogenados aumenta acompanhando o aumento da população, a necessidade de aproveitar essa fonte inesgotável de N_2 tornou-se saliente. Os cientistas, então, têm concentrado seus esforços no sentido de criar um processo que permita transformar, a baixo custo e em larga escala, o gás dinitrogênio do ar nesses produtos assimiláveis pelas plantas. O grande obstáculo ainda está no fato do N_2 ser praticamente inerte, pelo menos nas condições ambientes.

Em 1886 provou-se empiricamente a fixação biológica de nitrogênio², ou seja, a conversão de nitrogênio gasoso em outras espécies químicas nitrogenadas promovida por alguns organismos denominados diazótrofos, que empregam o nitrogênio fixado na biossíntese de proteínas e ácidos nucleicos.³ Em 1913 Fritz Haber, em suas pesquisas com gases sob altas pressões, descobriu como combinar diretamente N_2 e H_2 . Carl Bosch foi o engenheiro químico que

desenvolveu os equipamentos necessários para a produção industrial de amônia a partir de N_2 e H_2 . Mas nessa síntese são necessárias condições drásticas para um bom rendimento: temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, pressões entre 200 e 600 atmosferas e o uso de um catalisador de ferro ativado. Apesar da reação envolvida ser exotérmica e termodinamicamente favorecida, a quebra da ligação $N\equiv N$ requer uma energia de ativação bastante alta ($1035\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁴. A produção mundial de amônia utilizando este processo é de $\cong 107$ milhões de toneladas/ano.

Já a natureza se vale de um conjunto de enzimas para fazer a fixação de N_2 : o sistema nitrogenase. Ele realiza a mesma reação do processo Haber-Bosch em condições muito mais brandas, inspirando químicos e bioquímicos a descobrirem por quais vias isto ocorre⁵. Um impulso adicional foi dado a partir da primeira preparação reprodutível de extratos livres de células ativas na catálise da redução de N_2 , em 1960^{2,6}, e a preparação do primeiro complexo de metal de transição com N_2 coordenado, em 1965⁷. As descobertas que se seguiram revelaram que, independente do tipo de organismo fixador de nitrogênio do qual são isoladas, as nitrogenases são enzimas que possuem propriedades e requerimentos similares para atividade, como a ausência de dioxigênio, uma fonte de redutores de baixo potencial ($E_{1/2} \cong -0,45\text{ V}$) e a hidrólise de MgATP. A produção de amônia pela fixação biológica é estimada em 170 milhões de toneladas/ano.

1.2. A ESTRUTURA E O MODO DE AÇÃO DA NITROGENASE “CLÁSSICA” DE MOLIBDÊNIO

A nitrogenase de molibdênio é composta por duas metaloproteínas: a ferro proteína (Fe-proteína ou dinitrogenase redutase) e a molibdênio-ferro proteína (MoFe-proteína ou dinitrogenase)^{3,8}. A Fe-proteína contém um agregado [4Fe-4S], que funciona como uma fonte de elétrons para a MoFe-proteína. A determinação da estrutura de raio-X da MoFe-proteína permitiu uma visão mais detalhada da constituição da enzima e de seu provável sítio ativo, além de fornecer mais elementos para o estudo mecanístico da catálise de redução de N_2 ^{8,9}.

Esperava-se que com o conhecimento desta estrutura ficasse mais fácil desvendar o mecanismo da fixação. O sítio ativo isolado tem um tempo de meia-vida em solução de 2 horas e não tem atividade catalítica, indicando que todo o arranjo supramolecular em que ele se encontra é importante.

Sabe-se que é necessária a presença de um centro metálico extremamente redutor, devido à grande inércia química da molécula de N_2 , e como foi visto na estrutura de raios-X, a polinuclearidade é importante.

A Fe-proteína é um dímero de duas subunidades idênticas, que estão conectadas covalentemente por um agregado [4Fe-4S] e contém, cada uma, um sítio de ligação de nucleotídeos (MgATP e MgADP)(Figura 1).

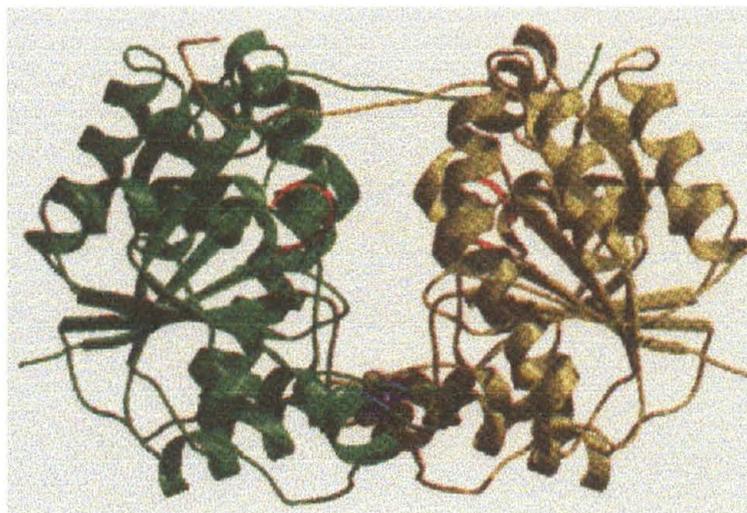


Figura 1. Representação em diagrama de fitas da Fe-proteína⁹.

A MoFe-proteína existe como um tetrâmero $\alpha_2\beta_2$, com uma massa molecular total de $\cong 240$ kDa, e possui quatro centros redox (**Figura 2**): dois cofatores FeMoco localizados nas subunidades α (localizados $\cong 10$ Å sob a superfície da proteína) (**Figura 3**), e dois agregados P, constituídos por dois cubanos [4Fe-4S] ligados em ponte, situados na interface das subunidades α e β , e também cerca de 10 Å abaixo da superfície da proteína (**Figura 4**)⁹.

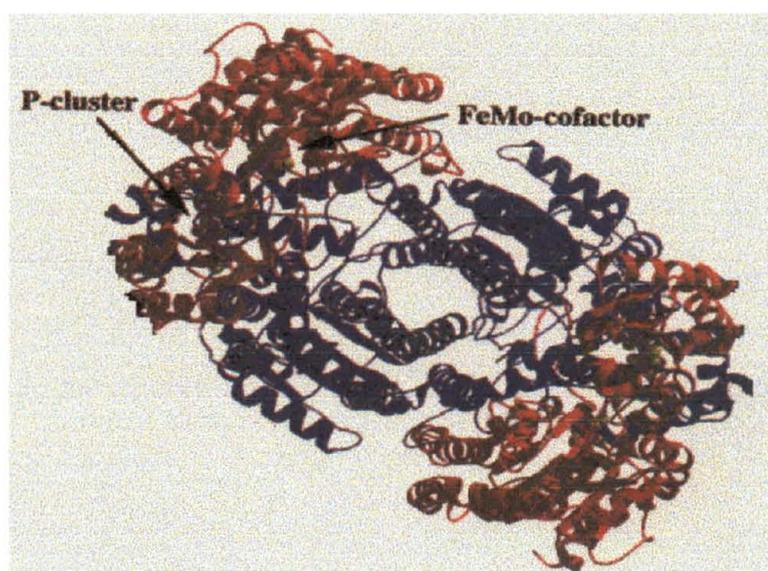


Figura 2. Representação em diagrama de fitas da MoFe-proteína⁹.

Dez anos após a primeira determinação estrutural da nitrogenase, uma análise cristalográfica de alta resolução ($1,16 \text{ \AA}$) revelou segredos ainda desconhecidos sobre o cofator FeMoco^{10a} . Os resultados mostraram a existência de um ligante coordenado a seis átomos de ferro no centro do cofator. A densidade eletrônica deste ligante é mascarada em estruturas com resolução maior que $1,55 \text{ \AA}$. O refinamento cristalográfico a $1,16 \text{ \AA}$ é consistente com um ligante contendo um átomo doador leve, possivelmente nitrogênio. A biossíntese do cofator é complexa e não completamente conhecida, mas acredita-se que o papel deste nitrogênio possa estar relacionado com a sua estabilização^{10b}. Com esta recém descoberta, pode-se afirmar que a geometria em torno dos átomos de ferro é, portanto, tetraédrica e não trigonal prismática como indicado pelas estruturas anteriores.

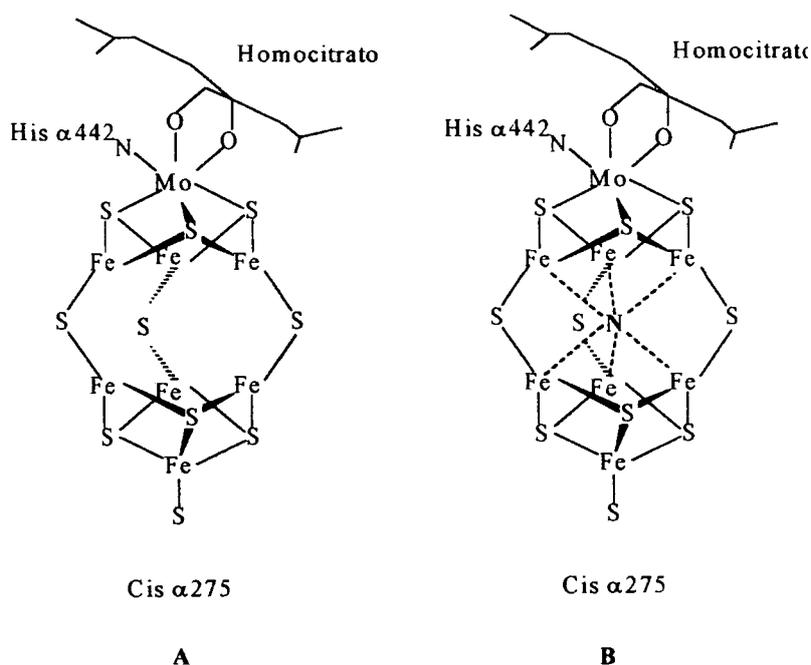


Figura 3. Modelo do cofator FeMoco da nitrogenase: (A) com resolução maior que $1,55 \text{ \AA}$; e (B) com resolução de $1,16 \text{ \AA}$, revelando a presença de um átomo intersticial leve, possivelmente nitrogênio^{10a,b}.

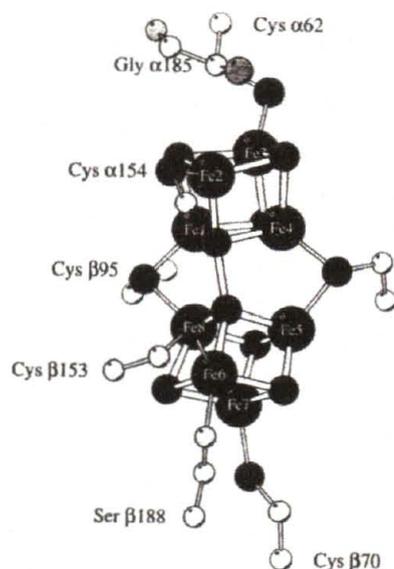


Figura 4. Representação esquemática do cluster P ⁹.

O complexo formado entre a Fe-proteína e a MoFe-proteína (**Figura 5**) age como um catalisador análogo ao de Haber-Bosch, embora não se tenha informações mecanísticas definitivas sobre a ação de qualquer um dos dois na produção de amônia⁴.

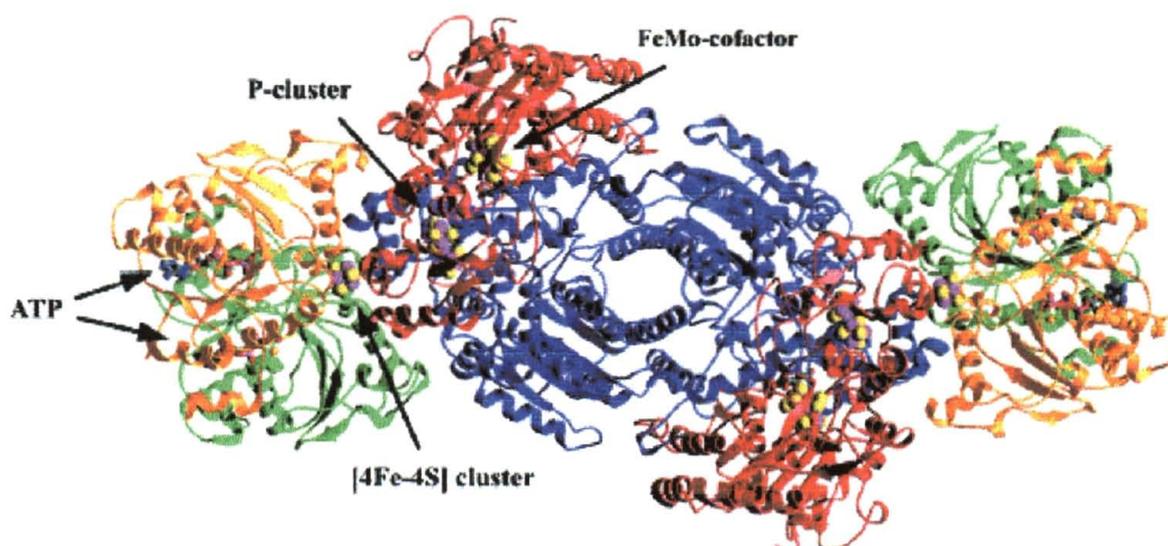


Figura 5. Representação em diagrama de fitas do complexo formado entre a Fe-proteína e a MoFe-proteína⁹.

Mantém-se a proposta de que a redução biológica de N_2 se processe em três etapas¹¹: 1) a redução da Fe-proteína por ferredoxinas e flavodoxinas; 2) a transferência monoelétrica da Fe-proteína para a MoFe-proteína, acoplada à hidrólise catalítica de nucleotídeo (pelo menos 2 moléculas de ATP por elétron transferido)⁸ ; e 3) a redução propriamente dita do substrato no sítio ativo da MoFe-proteína.

Sob condições ótimas, a redução de N_2 catalisada pela nitrogenase de molibdênio pode ser representada pela equação:²



Pi = fosfato inorgânico

1.3. AS NITROGENASES ALTERNATIVAS

O que se postula ser o sítio de redução do N_2 na enzima é formado por um grande agregado polimetálico (Fe_7S_9M , onde M pode ser Mo, V ou Fe). Foi constatado que na falta de molibdênio no ambiente, o sítio ativo da enzima contém vanádio^{2,9}, e na falta deste, ferro⁹. A nitrogenase de molibdênio é conhecida e estudada há muito tempo¹². Estudos envolvendo a nitrogenase alternativa de vanádio eram escassos até a década de 80, quando tiveram um grande impulso após o isolamento do sítio ativo da enzima. A terceira enzima, cujo sítio ativo conteria somente ferro, foi recentemente isolada^{2,9}. Além disso, existe um quarto tipo de nitrogenase, recentemente caracterizado na bactéria termofílica *Streptomyces thermoautotrophicus*, e cuja propriedade mais notável é a dependência de oxigênio e do radical superóxido - ambos nocivos para a maioria

das nitrogenases - para a fixação altamente eficiente do nitrogênio¹³. Apesar de serem diferentes no que diz respeito ao sítio ativo, todas executam a mesma função.

Na nitrogenase de vanádio, em que a metaloproteína contém vanádio no lugar do molibdênio, observa-se um terceiro tipo de subunidade além de α e β ; a subunidade δ é componente essencial para estabilizar a estrutura quaternária hexamérica $\alpha_2\beta_2\delta_2$. Dados espectroscópicos indicam a presença de V^{II} ou V^{IV} numa geometria octaédrica distorcida no cofator FeVco.^{6,9,14} A estequiometria total da protonação redutiva do N_2 catalisada pela nitrogenase de vanádio pode ser representada da seguinte forma:¹⁵



O sítio ativo da nitrogenase alternativa de vanádio é um agregado de átomos de estequiometria aproximadamente igual a $VFe_{5-7}S_{4-6}$ ^{9,16}. Além de ser um agregado metálico extremamente complexo, a cadeia protéica a que está ligado exerce uma importante função na fixação, pois o cofator isolado tem um tempo de meia-vida de $\cong 2$ horas e não catalisa a reação de redução de dinitrogênio¹⁷.

Este é um dos motivos porque se procura obter modelos funcionais da nitrogenase, que seriam compostos de baixa massa molar que realizem a mesma função da enzima, porém tendo uma estrutura mais simples. A estratégia de síntese normalmente utilizada é a de partir-se de unidades precursoras menores, e gradativamente sintetizar compostos com nuclearidade maior. Em sistemas biológicos os átomos ligantes disponíveis são enxofre (sulfeto, tiolato), nitrogênio (amida, amina), e oxigênio (óxido, hidróxido, água, alcolato, fenolato, carboxilato,

hidroxamato, hidroxilamida). No caso do vanádio há exemplos de complexos com todos os tipos acima mencionados¹⁵.

1.4. A EFICIÊNCIA E OS PRINCIPAIS SUBSTRATOS DAS NITROGENASES

Além do N_2 , íons hidrogênio também são reduzidos no sítio ativo das nitrogenases, resultando na produção de H_2 . Esta atividade intrínseca de hidrogenase faz com que cerca de 25% dos elétrons disponíveis para a redução do nitrogênio sejam utilizados na redução de H^+ na nitrogenase de molibdênio, enquanto 50% do fluxo de elétrons são utilizados para este fim na nitrogenase de vanádio.^{16,15} Outros substratos como alcinos, nitrilas, azotetos, isonitrilas e óxido nitroso também são reduzidos pela nitrogenase.^{18,19} Henderson apresentou uma revisão sobre hidreto complexos de molibdênio(IV) como $[MoH_4(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$ e $[MoH_4(PMePh_2)_4]$, em estudos de reatividade envolvendo a protonação de hidrocarbonetos insaturados de cadeia curta.²⁰ Complexos como o $[FeH(H_2)(dmpe)_2]^+$ ²¹ também foram utilizados em investigações mecanísticas do funcionamento das nitrogenases. Em geral, os produtos da protonação de ciclopropeno na presença de complexos de metais de transição são diversos e dependem não apenas do tipo de metal, mas também do ácido e do solvente usados. Isto torna a interpretação da atividade da nitrogenase ainda mais difícil. As evidências sugerem que a redução ocorra através da complexação do ciclopropeno seguida da transferência de prótons e elétrons.

1.5. O MODO DE LIGAÇÃO DO N₂ NO SÍTIO ATIVO DAS NITROGENASES

Apesar do grande avanço nos estudos das nitrogenases após a determinação da estrutura do provável sítio ativo da nitrogenase de molibdênio, ainda existem muitas dúvidas sobre o mecanismo de atuação da metaloproteína. O modo eficiente com que a enzima controla o fluxo de íons hidrogênio e de elétrons de forma catalítica ainda é alvo de várias especulações e hipóteses. Outra questão situa-se no modo com que o N₂ se liga ao cofator da nitrogenase. Duas possibilidades têm sido consideradas: a ligação ao átomo de molibdênio, apesar deste apresentar uma esfera de coordenação aparentemente saturada, ou a ligação a um ou mais átomos de ferro no cofator FeMoco. Esta última é justificada pelo fato do ferro ser o único metal comum a todos os tipos de nitrogenase. Além disso, a geometria trigonal não usual apresentada pelos seis sítios de ferro centrais no cofator FeMoco induz à idéia de que esta insaturação na esfera de coordenação poderia ser relevante para a ligação de substratos e outros ligantes.^{3,17,22} Sellmann e Sutter¹ apresentaram recentemente uma nova alternativa baseada na quebra de uma das ligações Fe-S-Fe do sítio ativo da enzima (**Figura 6**).

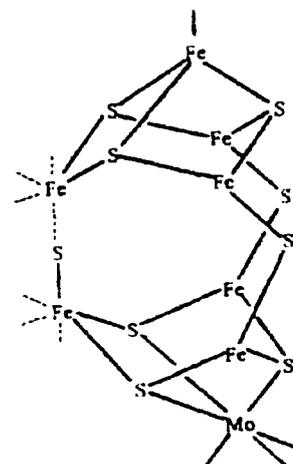


Figura 6. Representação da quebra de uma ligação Fe-S do cofator da nitrogenase¹.

A geometria pentacoordenada dos átomos de ferro permitiria a ligação da molécula de N_2 e a conseqüente redução. Entretanto, ainda é grande a incerteza quanto à validade destas considerações e à resposta para o modo de coordenação e para o mecanismo da redução biológica do N_2 .

1.6. A QUÍMICA DE COMPOSTOS-MODELO APLICADA À FIXAÇÃO DE NITROGÊNIO

A necessidade de íons de metais de transição na fixação de nitrogênio sugeriu que complexos metálicos contendo dinitrogênio, análogos aos complexos carbonilo já conhecidos (CO e N_2 são isoeletrônicos), fossem bons modelos. Em 1965, Allen e Senoff,⁷ sintetizaram o primeiro complexo de dinitrogênio, $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$. Grande parte dos compostos-modelo descritos ao longo dos anos compõem basicamente três classes: a maior delas é constituída por complexos que contém N_2 ligado ao metal na forma terminal ($M-N_2$), em que o comprimento da ligação N-N não é muito maior que o da molécula livre e há pequena evidência de ativação. A segunda classe contém N_2 terminal, mas ligando dois átomos metálicos em ponte, com separações N-N muito próximas às do N_2 livre ($M \leftarrow N \equiv N \rightarrow M$). A terceira grande classe também contém N_2 ligado em ponte, mas neste caso, a separação N-N é consideravelmente maior que a da forma livre ($M = N - N = M$). O objetivo final é promover a ativação da molécula de nitrogênio através da ocupação dos seus orbitais anti-ligantes.

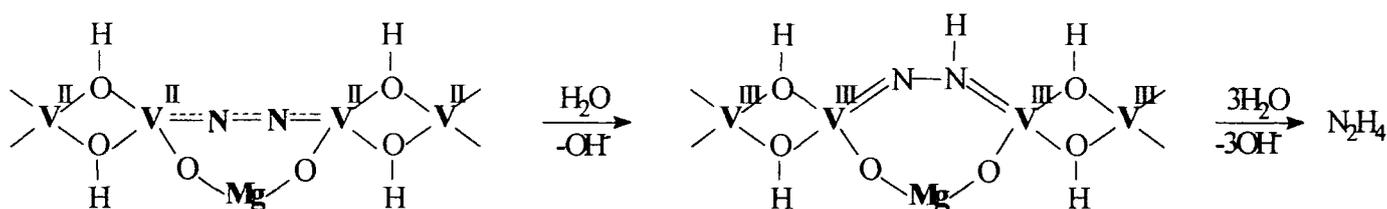
Apesar da possibilidade de síntese de compostos contendo N_2 coordenado, há uma enorme dificuldade em garantir uma natureza catalítica ao processo de redução. Numa seqüência de protonações do tipo $M \leftarrow N_2$, $M-N=N-H$, $M=N-NH_2$, $M \equiv N-NH_3$,⁶ o principal obstáculo é manter um fluxo contínuo de seis elétrons originados do metal, provocando sua oxidação, acoplado ao fornecimento de íons H^+ , assegurando a integridade da ligação $M-N_2$, a estabilidade de espécies intermediárias e a regeneração do metal à sua forma reduzida no final do processo. Apesar de se poder manter um suprimento de íons hidrogênio através de um ácido mineral, nenhum sistema-modelo descrito até hoje apresentou este tipo de propriedade de forma catalítica. Pelo contrário, a grande maioria dos sistemas-modelo age de forma estequiométrica e não cíclica.

1.7. OS MODELOS BIOINORGÂNICOS

Os trabalhos de Shilov¹⁹ são bons exemplos da química da fixação de N_2 em solução. O aspecto único do trabalho de Shilov foi o desenvolvimento de sistemas que fixam N_2 em meio aquoso. Hidróxidos de $Mo(III)$, $V(II)$, $Ti(II)$, $Nb(III)$ e $Ta(III)$ apresentam uma intensa atividade catalítica quando recém preparados na mistura água/metanol (2-10% de água). Todos estes sistemas combinam configurações d^2 ou d^3 , e alguns são genuinamente catalíticos, embora os mecanismos nunca tenham sido determinados.

A suspensão preparada pela mistura de uma solução alcalina de VCl_2 e $MgCl_2$ constitui um dos modelos mais simples e eficientes da nitrogenase, reduzindo N_2 até amônia, produzindo hidrazina intermediariamente (**Esquema 1**).

A reação é rápida à temperatura ambiente e também a baixas temperaturas, apresentando rendimentos de até 65%. Shilov sugere que a condição importante para a redução de N_2 é a formação de um complexo polinuclear com vários centros doadores, capazes de transferir pelo menos quatro elétrons em meio prótico. A estrutura exata do complexo polinuclear de V^{II} na mistura $V(OH)_2/Mg(OH)_2$ é desconhecida. Postula-se que os íons de vanádio são unidos por pontes O-Mg-O, formando complexos binucleares do tipo VNNV como intermediários de reação.²³



Esquema 1. Estrutura das prováveis espécies polinucleares formadas nos sistemas de Shilov²³.

A necessidade do desenvolvimento de um sistema de catálise homogênea levou Nikonova *et al* à descoberta de que complexos de $V(\text{II})$ com catecóis substituídos eram capazes de reduzir N_2 em água e em soluções alcoólicas, com um rendimento de até 75%¹⁸. Estudos de RPE sugerem a participação de um complexo trinuclear, havendo a quebra de duas das três pontes para coordenação de N_2 em ponte entre dois átomos de vanádio²³(**Figura 7**).

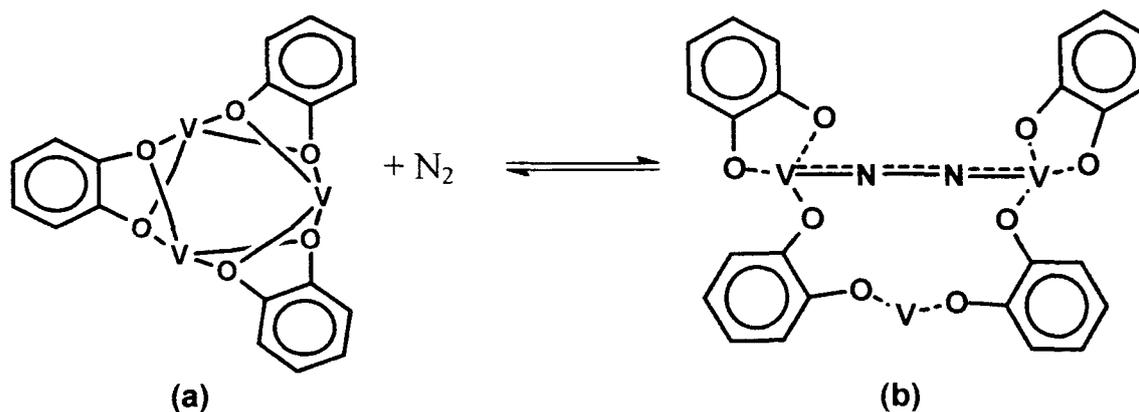


Figura 7. (a) Complexo de V^{II} com catecolato, e (b) a interação do N₂ com dois átomos de vanádio, que ativam a molécula para redução²³.

Gambarota²⁴ isolou o primeiro composto de vanádio contendo N₂ coordenado, $[\{2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{VPy}]_2(\mu\text{-N}_2)$ (**Figura 8**), pela reação entre $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ (tmeda = *N,N,N',N'*-tetramétilenodiamina) e $2\text{-Li}(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, na presença de piridina, confirmando que vanádio(II) é suficientemente reativo para interagir com N₂.

A importância da polinuclearidade para a ativação da molécula de N₂ também foi demonstrada por Ferguson e colaboradores²⁵ na produção de hidrazina e amônia a partir da protonação do complexo $[(\text{Mes})_3\text{V}(\mu\text{-N}_2)\text{V}(\text{Mes})_3]^+$, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

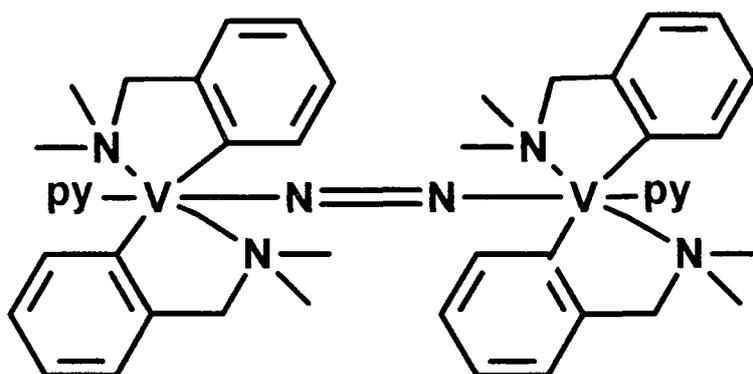


Figura 8. Primeiro complexo de vanádio(II) com N_2 coordenado²⁴.

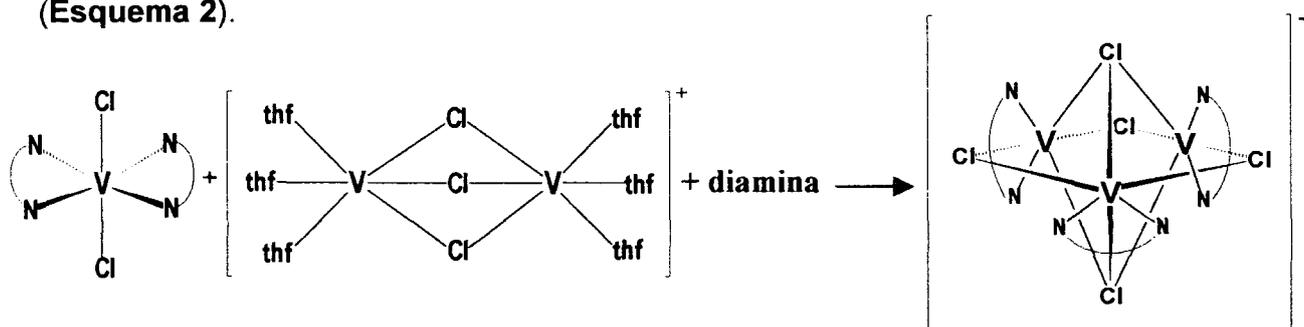
Pickett²⁶ descreveu a redução de N_2 , sob condições brandas e controladas, gerando amônia e um nitreto complexo a partir do complexo $[W(N_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$ em meio alcoólico (metanol, etanol ou isopropanol). Neste caso o ciclo catalítico foi fechado através de uma redução eletroquímica.

Relatos sobre a preparação de complexos trinucleares de vanádio são relativamente recentes, e dados sobre sua reatividade são praticamente inexistentes. Os complexos mais conhecidos contêm a unidade central $\{V_3O\}$ rodeada por seis carboxilatos bidentados e em ponte, como os descritos originalmente por Glowiak *et al*²⁷. Handley e Leigh descreveram, recentemente, a preparação de $[M_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(tmeda)_3]^+$, onde $M = Ti, V, Fe, Co$ e Ni , e $tmeda = N,N,N',N'$ -tetrametiletenodiamina²⁸, sendo a estrutura cristalina do complexo $[V_3Cl_5(tmeda)_3](BPh_4)$ conhecida^{29c}.

1.8. NOSSA PROPOSTA DE TRABALHO

A principal observação dos estudos até agora realizados foi a constatação do envolvimento de complexos polinucleares, principalmente de vanádio e molibdênio, na ativação e redução de N_2 . Apesar do sucesso relativo das sínteses de complexos organometálicos de vanádio(II) e (III) com N_2 , a alta reatividade associada à reversibilidade da ligação com N_2 torna-os inadequados para estudos de ativação. A possibilidade de se utilizar complexos robustos de vanádio de baixo e médio estados de oxidação com ligantes nitrogenados surge como uma estratégia interessante para os estudos de reatividade da molécula de N_2 .

Dentro desta linha, a preparação de complexos mononucleares de vanádio(II) com novas diaminas simétricas que possam servir como precursores para a síntese de complexos trinucleares torna-se uma opção interessante (Esquema 2).



Esquema 2. Rota de síntese de complexos trinucleares.

O efeito cooperativo resultante da agregação dos vários centros metálicos pode proporcionar o aumento das propriedades catalíticas para a redução do N_2 em comparação com o observado para moléculas mais simples.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

- Sintetizar e caracterizar estruturalmente novos compostos mononucleares de vanádio(II) com diaminas, precursores para a síntese de complexos trinucleares homometálicos;
- Fazer um estudo sistemático, usando diaminas com diferentes capacidades de coordenação, dos fatores eletrônicos e/ou estéricos responsáveis pela estabilidade dos complexos trinucleares em relação a seus precursores mononucleares;

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar estruturalmente complexos de composição $[V^{II}Cl_2(diamina)_2]$ (onde diamina = dmeda, deeda, dieda, dtbeda, dfeda, tmeda e teeda).
- Preparar e caracterizar os complexos trinucleares homometálicos do tipo $[V^{II}_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(diamina)_3]^+$.
- Investigar o efeito das diaminas com diferentes demandas estéricas e capacidades de doação na estabilidade relativa dos complexos trinucleares em relação aos seus precursores - os complexos $[V^{II}Cl_2(diamina)_2]$. O objetivo principal é aumentar nosso entendimento a respeito dos fatores que controlam a auto-montagem destes complexos trinucleares;

- Realizar cálculos teóricos dos complexos mono- e trinucleares obtidos. Estes resultados serão muito importantes, juntamente com a caracterização espectroscópica, para a racionalização dos fatores eletrônicos associados à estabilidade relativa dos complexos.
- Caracterização dos produtos por técnicas espectroscópicas: absorção na região do infravermelho (FT-IR), absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$);
- Caracterização dos produtos por análise elementar (C, H, N), espectrometria de massa (FAB^+); magnetoquímica e análise térmica (TGA).
- Determinação das estruturas dos produtos por difratometria de raios-X de monocristal.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

Todas as operações foram realizadas sob atmosfera de N₂ (pureza 99,999%, White Martins) ou sob vácuo de 10⁻⁴ Torr, utilizando técnicas padrão de Schlenk (**Anexo 5**) e de “glove-box”. O gás N₂ foi passado por um condensador resfriado a 77K (N₂(l)), para retirar traços de umidade. Todos estes cuidados são necessários para evitar a protonação da diamina durante a preparação dos complexos.

3.2. SOLVENTES

Os solventes tetraidrofurano (Merck), diclorometano (Merck), e *n*-hexano (Merck) foram purificados por métodos padronizados, secados exaustivamente e bidestilados sob N₂ imediatamente antes do uso³⁰.

3.2.1 PURIFICAÇÃO DO THF

Foram colocados \cong 900 mL de thf sobre sulfato ferroso e deixados repousar por \cong 7 dias. A solução foi agitada com bastão de vidro periodicamente, devido à formação de uma “capa” de sulfato férrico amarelo. Após resultado negativo para teste de identificação da presença de peróxido orgânico*, o solvente foi filtrado através de placa sinterizada (para remoção de qualquer resíduo de ferro) para um

novo frasco contendo hidróxido de potássio, permanecendo por 7-8 dias. Após, o sistema foi filtrado para um novo frasco, e a este foram colocados fios de sódio metálico. Após 7-8 dias em repouso, foi transferido para um novo frasco para um segundo tratamento com sódio metálico. Depois de 2 dias, o thf foi refluxado por 2 horas sobre fios de sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador de umidade) e destilado em seguida sob N_2 para o uso.

*** Teste para identificação de peróxido orgânico:** *em um tubo de ensaio foram colocados 1 mL de éter, 1 mL de solução aquosa de amido e 2 gotas de solução alcoólica de iodeto de potássio. Uma coloração azulada foi observada para resultado positivo e incolor para negativo.*

3.2.2 PURIFICAÇÃO DO DICLOROMETANO

Foram colocados \cong 900 mL do solvente comercial em frasco limpo contendo cloreto de cálcio recém ativado (secado a 110 °C por 2 horas). Após 3-4 dias em repouso, foi iniciado um segundo tratamento com cloreto de cálcio. Após mais 3-4 dias em repouso, o solvente foi transferido para um novo frasco com peneira molecular 4 Å, onde permaneceu até destilação. O solvente foi bidestilado sobre pentóxido de fósforo, sob atmosfera inerte (N_2), imediatamente antes do uso.

3.2.3 PURIFICAÇÃO DO HEXANO

Foram colocados \cong 900 mL do solvente comercial em frasco limpo contendo cloreto de cálcio recém ativado (secado a 110 °C por 2 horas). Após 4-5 dias o solvente foi filtrado para um frasco limpo e foram colocados fios de sódio metálico.

A mistura foi deixada repousar por mais 2-3 dias e então foi transferido para um novo frasco, sendo colocado novamente fios de sódio metálico. Decorridos 2-3 dias, o solvente foi transferido para novo frasco contendo hidreto de cálcio, permanecendo armazenado até destilação. O solvente foi bidestilado sobre hidreto de cálcio, sob atmosfera inerte (N_2), imediatamente antes do uso.

3.2.4 DESTILAÇÃO DAS DIAMINAS

Todas as diaminas utilizadas neste trabalho foram purificadas pelo método descrito abaixo.

A amina foi inicialmente mantida sob sódio metálico por uma noite. A seguir foi bidestilada sob atmosfera inerte (N_2), sobre fios de sódio metálico, com refluxo de pelo menos 1 hora antes de iniciada a coleta. O reagente foi imediatamente utilizado após a destilação.

3.2.5 TRATAMENTO DE ZINCO METÁLICO PARA SÍNTESE DE $[V_2Cl_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$

Todo o tratamento foi realizado na capela. Foram pesados $\cong 10$ g de zinco metálico, que foi lavado com ácido clorídrico 2% em volume (3x25 mL), água destilada (3x25 mL), etanol absoluto (3x25 mL) e finalmente com acetona (1x25 mL). O metal com a superfície brilhante foi secado sob vácuo e armazenado sob atmosfera inerte (N_2).

3.3. REAGENTES

Todos reagentes foram fornecidos por Aldrich Chemical Co. Os solventes foram fornecidos pela Carlo Erba. Cloreto de vanádio(III) e tetrafenilborato de sódio foram usados como fornecidos. Zinco granulado foi ativado com HCl 2 % antes do uso. As diaminas líquidas (Aldrich) foram refluxadas sobre sódio metálico por 1 hora e destiladas sob atmosfera de N₂.

3.3.1 LISTA DOS REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

- Ácido clorídrico (Merck)
- Celite (Aldrich)
- Cloreto de vanádio(III) (Merck)
- Deeda: *N, N'*-dietiletilenodiamina (Aldrich)
- Dfeda: *N, N'*-difeniletilenodiamina (Aldrich)
- Dieda: *N, N'*-di-*iso*-propiletilenodiamina (Aldrich)
- Dmeda: *N, N'*-dimetiletilenodiamina (Aldrich)
- Dtbeda: *N, N'*-di-*terc*-butiletilenodiamina (Aldrich)
- Etanol absoluto (Merck)
- Hexano (Merck)
- Iodeto de potássio (Carlo Erba)
- Sulfato de sódio anidro (Carlo Erba)
- Teeda: *N, N, N', N'*-tetraetiletilenodiamina (Aldrich)

- Tetraidrofurano (Merck)
- Tetrafenilborato de sódio (Merck)
- Tmeda: *N, N, N', N'*-tetrametiletilenodiamina (Aldrich)
- Zinco metálico (Merck)

3.4. INSTRUMENTAL

3.4.1 MICROANÁLISE

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

3.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As análises por difratometria de raios-X (monocristal) foram realizadas na Universidade de Sussex, Inglaterra (School of Chemistry, Physics and Environmental Science), em um difratômetro de radiação monocromática Enraf-Nonius CAD4 ou em um equipamento Nonius Kappa CCD com detector de área. A coleta de dados foi realizada a 173 K. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos com o auxílio do software WinGX e refinadas com SHELXL-97³². Representações da estrutura cristalina foram feitas com o software ORTEP3 para Windows.

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados com precisão de 4 cm^{-1} na região de 4000 a 350 cm^{-1} em um espectrômetro Bomem Hartmann & Braun, série MB, no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química UFPR. Os espectros foram registrados a partir de emulsões das amostras pulverizadas em óleo mineral (nujol). O óleo foi tratado com sódio metálico sob $\text{N}_2(\text{g})$ antes do uso. As emulsões foram preparadas sob $\text{N}_2(\text{g})$ e espalhadas uniformemente entre duas placas de KBr.

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

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram realizadas no Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná, em um espectrômetro Bruker DRX-400 a 300K . O solvente utilizado nas análises (thf-d_8 contendo 1% v/v de tetrametilsilano, Aldrich) foi desaerado através de ciclos sucessivos de congelamento-vácuo-descongelamento.

3.4.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Os espectros de absorção no UV-visível foram obtidos num espectrofotômetro Shimadzu UV-2401-PC, na faixa de 190-1100 nm, utilizando tetraidrofurano e diclorometano como solventes. Foi utilizada uma cubeta adaptada para trabalhos sob atmosfera inerte.

3.4.6 ESPECTROMETRIA DE MASSA (FAB⁺)

As análises por espectrometria de massas foram realizadas na Universidade de Sussex, Inglaterra (School of Chemistry, Physics and Environmental Science), em um espectrômetro VG Autospec (Fisons Instruments) equipado com uma pistola Csl a 25 kV ou em um aparelho Kratos MS80RF com xenônio a 8 kV (FAB⁺). Em ambos os casos, a matriz utilizada foi o álcool 3-nitrobenzílico.

3.4.7 MAGNETOQUÍMICA

As medidas de momento magnético e susceptibilidade magnética foram realizadas no estado sólido à temperatura ambiente utilizando uma balança de susceptibilidade magnética MKII da Johnson Matthey, em nosso laboratório. Correção do diamagnetismo dos ligantes foi aplicado utilizando as constantes de

Pascal³³. A preparação das amostras para medida de susceptibilidade magnética no estado sólido é descrito a seguir.

3.4.7.1 Preparação das amostras para medidas de susceptibilidade magnética.

Dentro de uma glove-bag, uma alíquota do sólido foi macerada e transferida para um tubo de magnetoquímica (diâmetro \approx 3,0 mm, próprio para atmosfera inerte) até atingir uma altura de 1,5-2,0 cm, procurando obter o melhor empacotamento possível do sólido dentro do tubo. É feita então a medida.

3.4.8 CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS

Os cálculos mecânico-quânticos em nível semi-empírico foram realizados no Departamento de Química - UFPR, em um microcomputador CyberMax, tendo FreeBSD como sistema operacional. Os cálculos empregaram a parametrização INDO/S³⁴.

3.4.9 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A dosagem de vanádio por espectrometria de absorção atômica foi realizada no Laboratório de Absorção atômica do LAC-TEC (COPEL), em um espectrômetro PERKIN ELMER 4100 com atomização em chama (acetileno/óxido nítrico). Antes da análise, as amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg sob atmosfera de N₂ e digeridas em HCl 3 mol/L.

3.4.10 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

A dosagem de vanádio por espectrometria de emissão atômica foi realizada no Instituto de Química da USP de São Paulo (USP-SP). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Spectroflame Sequencial da Spectro Co., operando a 1,2 kW. A linha de emissão do vanádio, utilizada para a quantificação do teor desse metal, foi de $\lambda = 327,612$ nm. O limite de detecção foi de 6 ppb. Antes da análise, as amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg sob atmosfera de N₂ e dissolvidas em HCl 3 mol/L.

3.4.11 ANÁLISE TÉRMICA

As medidas termogravimétricas foram realizadas no LAC-TEC (COPEL), sob atmosfera de N₂ entre 20° e 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, em um aparelho Simultaneous Thermal Analyser - STA 409 EP - da NETZSCH.

3.5. SÍNTESES

3.5.1. MATERIAIS DE PARTIDA

Os materiais de partida $[V_2Cl_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ ³⁵ e $[V_2Cl_3(thf)_6][BPh_4]$ ³⁶ foram preparados segundo procedimentos da literatura. $[VCl_2(tmeda)_2]$ (**6**) foi sintetizado conforme procedimento da literatura³⁷.

3.5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[VCl_2(diamina)_2]$

3.5.2.1. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

Todas as sínteses foram realizadas utilizando-se técnicas padrão de Schlenk (ver **Anexo 5**). Os compostos **1** a **7** foram preparados utilizando-se uma adaptação do procedimento descrito por Edema e colaboradores³⁷. A síntese do composto **7** será tratada no **Capítulo 5**.

I) $[VCl_2(dmeda)_2]$ (**1**)

A preparação de $[VCl_2(dmeda)_2]$ foi primeiro relatada por Hitchcock e colaboradores^{29d}.

A uma suspensão de $[V_2Cl_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ (1,0 g, 0,62 mmol) em 40 mL de thf sob refluxo e agitação por ~20 min., adicionou-se dmeda (1,32 mL, 12,4 mmol). Observou-se uma imediata mudança de cor de verde-claro para púrpura, seguida

de precipitação de um sólido púrpura claro. Após resfriamento, o sólido foi filtrado, lavado com thf (3x20 mL) e secado sob vácuo, obtendo-se 0,58 g de produto. O rendimento foi de 80%.

II) $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ (2)

A uma suspensão de $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (1,0 g, 0,62 mmol) em 40 mL de thf sob refluxo e agitação por ~20 min., adicionou-se deeda (1,78 mL, 12,4 mmol). Observou-se uma mudança de cor de verde claro para púrpura. Deixou-se esfriar e colocou-se na geladeira. Após ~3 horas o composto púrpura microcristalino foi isolado por filtração, lavado com hexano (3x20 mL) e secado sob vácuo, obtendo-se 0,6 g de produto. O rendimento foi de 68%.

III) $[\text{VCl}_2(\text{dieda})_2]$ (3)

A uma suspensão de $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (1,0 g, 0,62 mmol) em 40 mL de thf, sob refluxo e agitação por ~20 min., adicionou-se dieda (1,78 mL, 12,4 mmol). Observou-se uma mudança de cor de verde claro para violeta. Após alguns minutos o composto violeta microcristalino começou a precipitar. Após esfriamento o sólido foi filtrado, lavado com hexano (3x20 mL) e secado sob vácuo, obtendo-se 0,6 g de produto. O rendimento foi de 70%.

IV) $[\text{VCl}_2(\text{dtbeda})(\text{thf})_2]$ (4)

A uma suspensão de $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (1,0 g, 0,62 mmol) em 40 mL de thf, sob refluxo e agitação por ~20 min., adicionou-se dtbeda (2,65 mL, 12,4 mmol). Observou-se uma mudança de cor, de verde claro para verde azulado, com imediata precipitação de um fino pó verde-pálido. Após esfriamento, o sólido foi filtrado, lavado com hexano (3x20 mL) e secado sob vácuo, obtendo-se 0,35 g. Do filtrado colocado na geladeira recuperou-se por filtração mais 1,0 g de cristais verde água. O rendimento total foi de 71%.

V) $[\text{VCl}_2(\text{dfeda})_2]$ (5)

A uma suspensão de $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (1,0 g, 0,62 mmol) em 40 mL de thf sob refluxo e agitação por ~20 min., adicionou-se dfeda (2,62 g, 12,4 mmol) dissolvida em 10 mL de thf. Nenhuma mudança foi observada. Após 20 minutos sob agitação, começou a precipitar um fino pó bege, da mesma cor da amina sólida que foi adicionada. O sólido foi isolado por filtração. O filtrado foi resfriado à $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Este procedimento foi repetido três vezes, obtendo-se sempre o mesmo sólido marrom, que mostrou não ser sensível ao ar.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (1) A (4)

3.6.1 ANÁLISE ELEMENTAR

Os dados de microanálise dos compostos 1 a 4 estão apresentados na **Tabela 1**. Todos, exceto 4, apresentam boa correlação entre os valores obtidos e calculados, confirmando a formulação proposta.

Tabela 1. Análise elementar dos mononucleares.

Composto		% C	% H	% N	% V
[VCl ₂ (dmeda) ₂] (1)	Calculado	32,23	8,11	18,79	17,1
	Obtido	31,58	7,99	18,47	15,6
[VCl ₂ (deeda) ₂] (2)	Calculado	40,91	9,16	15,91	14,6
	Obtido	40,63	8,42	15,84	13,5
[VCl ₂ (dieda) ₂] (3)	Calculado	46,80	9,82	13,65	12,4
	Obtido	46,45	9,98	13,75	11,3
[VCl ₂ (dtbeda)(thf) ₂] (4)	Calculado	49,30	9,20	6,40	11,6
	Obtido	52,25	10,16	7,13	7,8

3.6.2 ESPECTROS DE MASSA (FAB⁺) DOS COMPOSTOS (1) a (4)

O espectro de massa FAB⁺ do composto **1** (Figura 9) apresenta o envelope de picos em m/z 297 (2 %) coerente com a composição $\{VCl_2(dmeda)_2\}^+$. O envelope de picos em m/z 261 (10 %) refere-se à espécie $\{VCl(dmeda)_2\}^+$. O pico base em m/z 89 refere-se à uma molécula da diamina, $\{dmeda\}^+$.

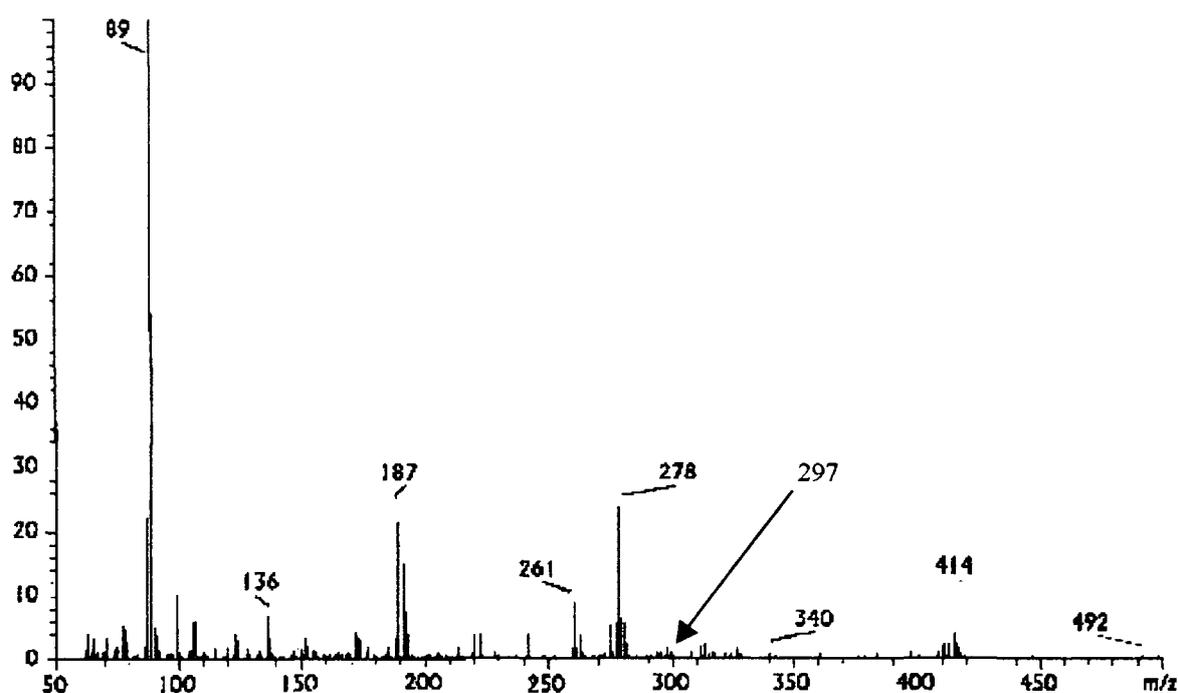


Figura 9. Espectro de massa do composto 1.

O espectro de massa FAB⁺ do composto **2** (Figura 10) apresenta um envelope de picos em m/z 354 (7 %) coerente com a composição $\{VCl_2(deeda)_2\}^+$. O envelope de picos em m/z 470 (9%) foi atribuído à espécie $\{[VCl_2(deeda)_2][deeda]\}^+$, onde acredita-se que dois dos ligantes deeda estejam

ligados monodentadamente ao metal. O pico base em m/z 117 refere-se à diamina livre, $\{\text{deeda}\}^+$.

O espectro de massa FAB^+ do composto 3 (Figura 11) apresenta um envelope de picos em m/z 409 (1 %) coerente com a composição $\{\text{VCl}_2(\text{dieda})_2\}^+$. O pico em m/z 265 (2 %) refere-se à espécie $\{\text{VCl}_2(\text{dieda})\}^+$. O pico base em m/z 145 refere-se à diamina livre, $\{\text{dieda}\}^+$.

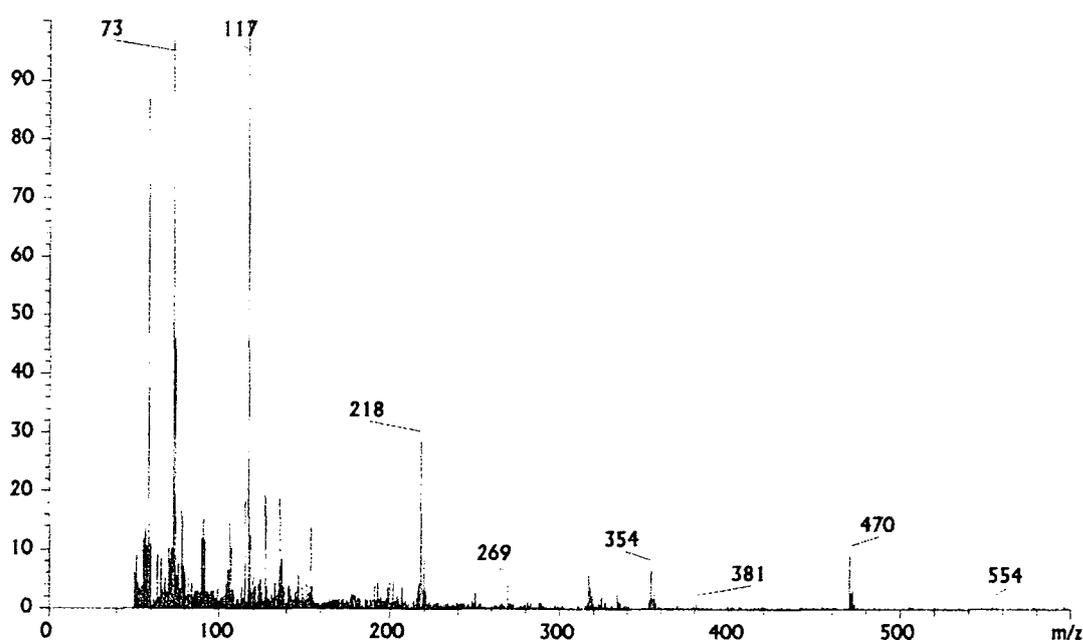


Figura 10. Espectro de massa do composto 2.

O espectro de massa FAB^+ do composto 4 (Figura 12), apresenta um envelope de picos em m/z 381 (25 %) coerente com a composição $\{\text{VCl}_2(\text{tbeda})(\text{thf})_2\}^+$ (tbeda = *terc*-butiletenodiamina). O pico base em m/z 173 refere-se à diamina livre, $\{\text{dtbeda}\}^+$.

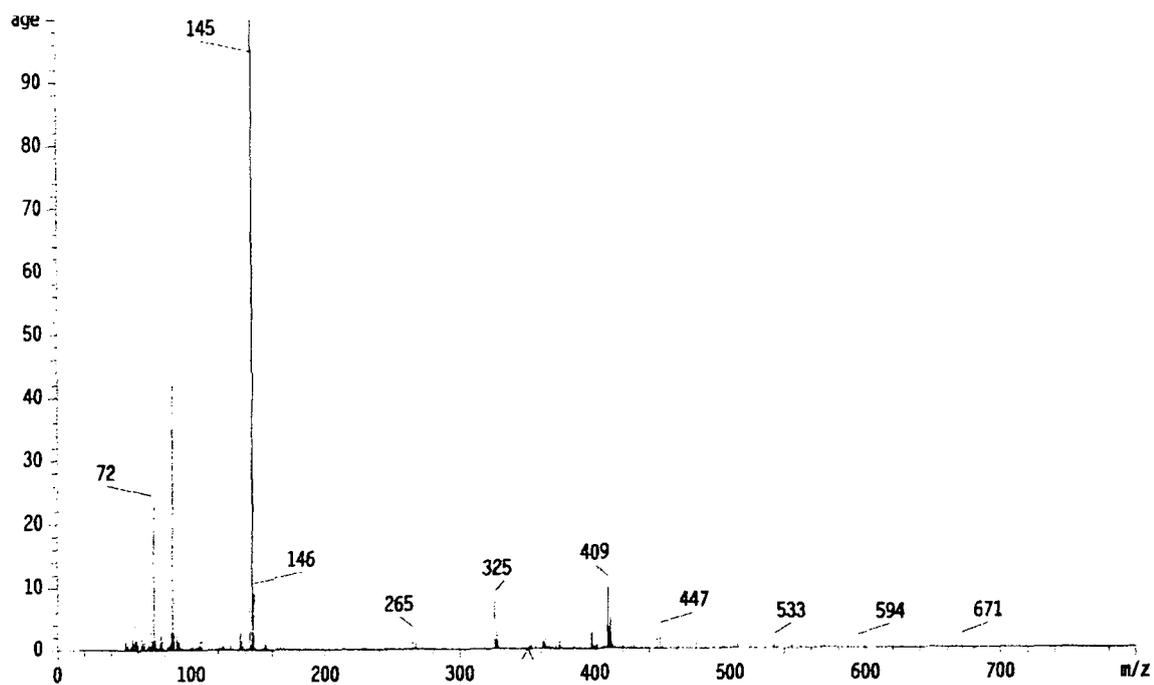


Figura 11. Espectro de massa do composto 3.

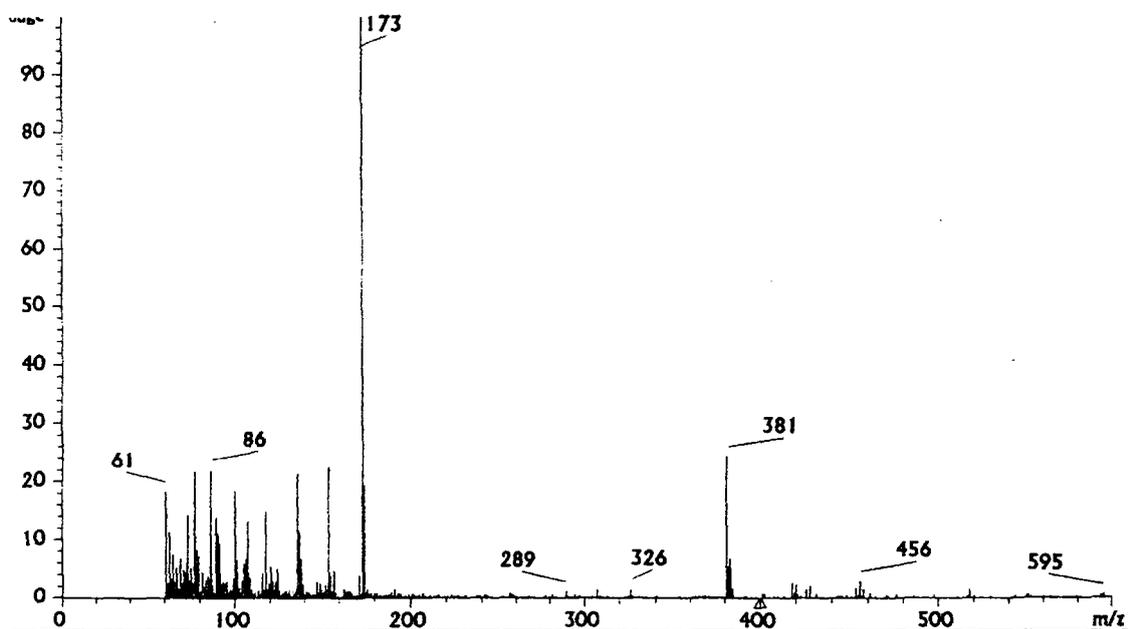


Figura 12. Espectro de massa do composto 4.

3.6.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS (1) a (4) e (6)

Os espectros infravermelho de todos os mononucleares foram obtidos para observar-se o deslocamento da ligação V-N em função da natureza da diamina, além da presença de outras ligações características da molécula, como C-N.

O complexo $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ (6) foi bem caracterizado na literatura²⁹, por isto foi utilizado como base de comparação para os novos complexos mononucleares sintetizados. A banda de estiramento V-N aparece em 378 cm^{-1} , e o estiramento C-N em 1020 cm^{-1} (Figura 13)^{38,39}.

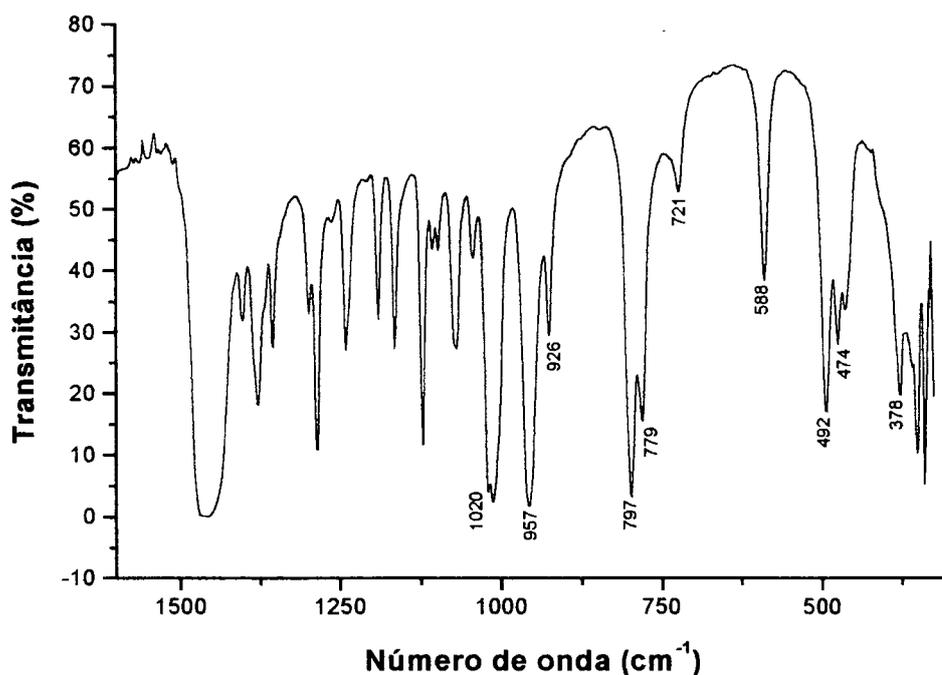


Figura 13. Espectro infravermelho de 6 em nujol.

O espectro vibracional do composto **1** apresenta as bandas características de vibrações de ligações existentes na molécula (**Figura 14**). As atribuições estão ilustradas na **Tabela 2**.

Dentre as bandas mais importantes ressaltamos aquela em 424 cm^{-1} , referente à ligação V-N, e em 1034 cm^{-1} , referente à ligação C-N.

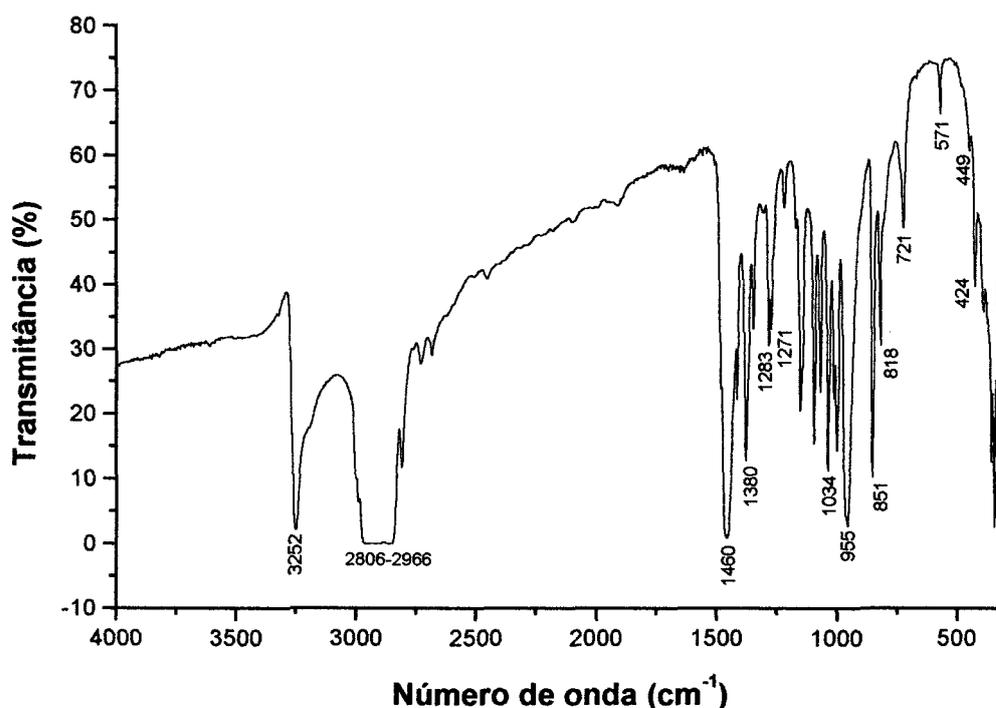


Figura 14. Espectro infravermelho de **1**, em nujol. As bandas típicas do nujol aparecem em: $2806\text{-}2966$, 1460 , 1380 e 721 cm^{-1} .

Tabela 2. Frequências vibracionais características para o composto **1**.

Frequência, cm^{-1}	Intensidade	Atribuição
3252	média → forte	Estiramento N-H
1283, 1271	média	Deformação de C-H alifático (CH_3)
1034	forte	Estiramento C-N
955, 851, 818	média → forte	Deformação de C-H alifático, no plano (CH_2)
571, 449	fraca	Deformação angular anel diamina, no plano
424	fraca	Estiramento V-N

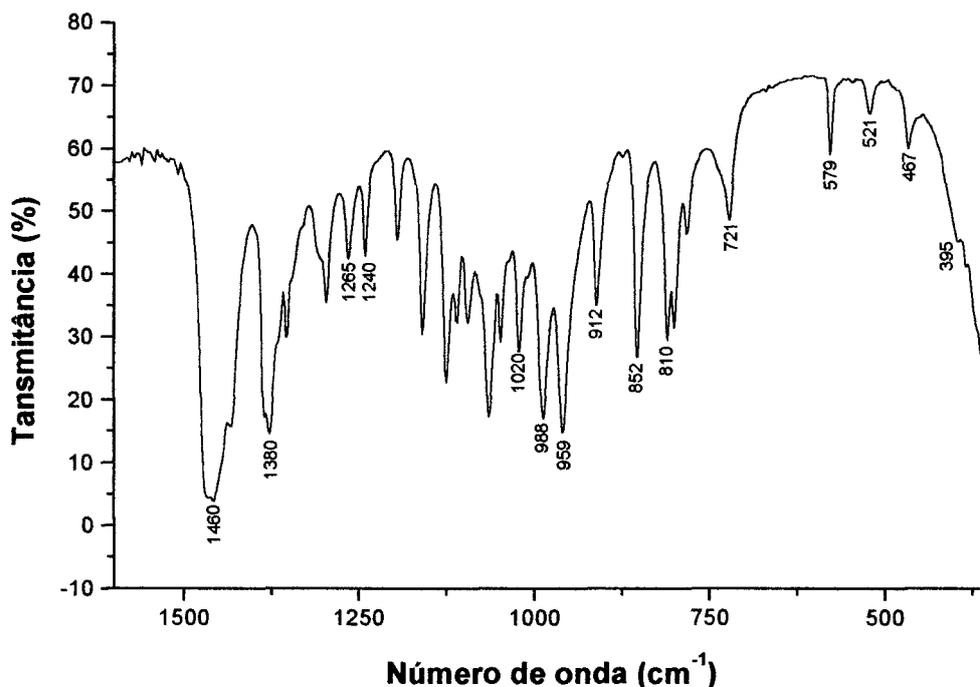


Figura 15. Espectro infravermelho de **2**, em nujol.

Como a região acima de 1600 cm^{-1} apresenta menor número de bandas relevantes, será omitida nos espectros daqui por diante. Dentre as bandas mais importantes do composto **2** (Figura 15) ressaltamos a na região de 395 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação V-N, e em 1020 cm^{-1} , referente à ligação C-N (Tabela 3).

Tabela 3. Frequências vibracionais características para o composto **2**.

Frequência, cm^{-1}	Intensidade	Atribuição
3234	média	Estiramento N-H
1265, 1240	média	Deformação de C-H alifático (CH_3)
1020	média → forte	Estiramento C-N
912, 852, 810	média → forte	Deformação de C-H alifático, no plano (CH_2)
579, 521, 467	fraca	Deformação angular anel diamina, no plano
395	ombro	Estiramento V-N

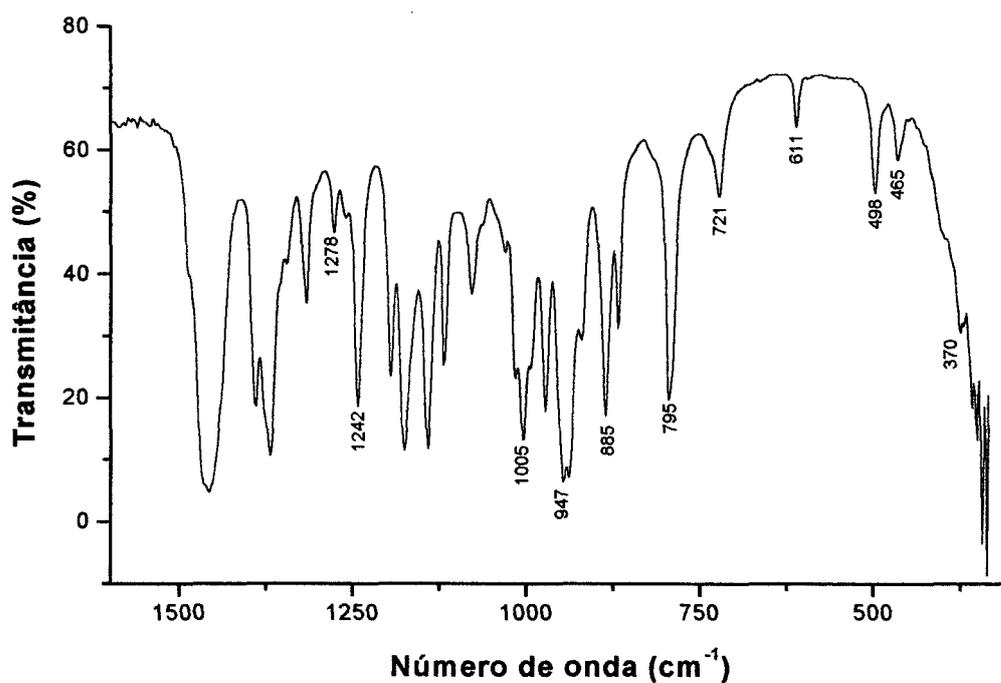


Figura 16. Espectro infravermelho de **3**, em nujol.

O espectro do composto **3** (**Figura 16**) apresenta uma banda em 370 cm^{-1} , referente à ligação V-N, e em 1005 cm^{-1} , referente à ligação C-N (**Tabela 4**).

Tabela 4. Freqüências vibracionais características para o composto **3**.

Freqüência, cm^{-1}	Intensidade	Atribuição
3215	forte	Estiramento N-H
1278, 1242	fraca → forte	Deformação de C-H alifático (CH_3)
1005	média → forte	Estiramento C-N
939, 885, 868, 795	média → forte	Deformação de C-H alifático, no plano (CH_2)
611, 498, 465	fraca	Deformação angular anel diamina, no plano
370	fraca	Estiramento V-N

Na **Figura 17** temos o espectro infravermelho do composto **4**, e na **Tabela 5** a atribuição das principais bandas. Dentre estas ressaltamos as bandas em 378 e 442 cm^{-1} , referentes aos estiramentos V-N e V-O(thf)³⁶.

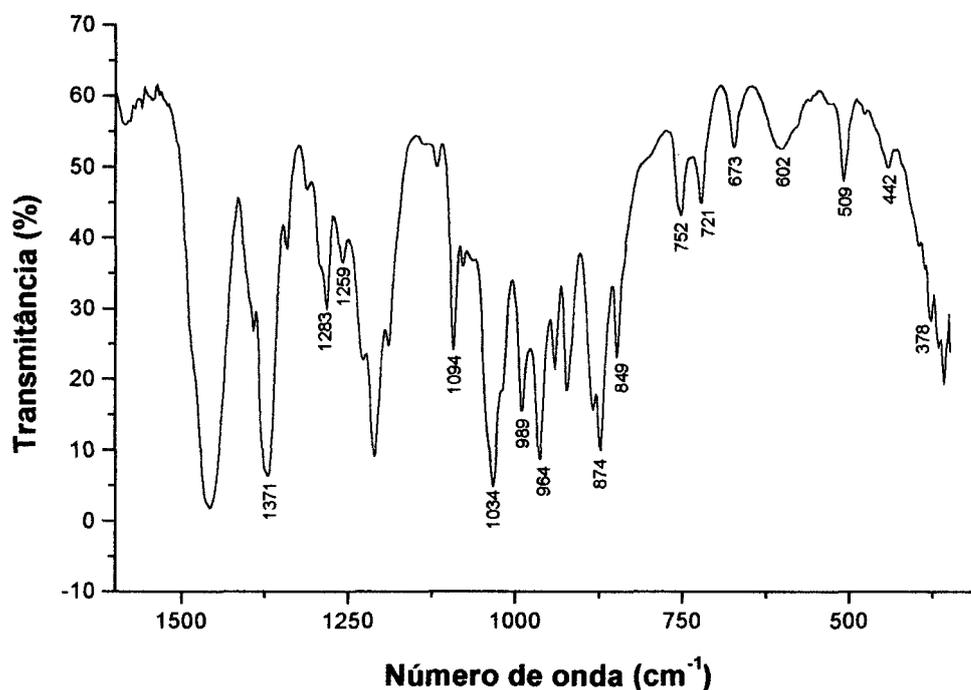


Figura 17. Espectro infravermelho de **4**, em nujol.

Tabela 5. Freqüências vibracionais características para o composto **4**.

Freqüência, cm^{-1}	Intensidade	Atribuição
3226	média	Estiramento N-H
1283, 1259	fraca → média	Deformação de C-H alifático (CH_3)
1094	média	Estiramento C-N
1034, 849	forte	Estiramento assimétrico C-O-C
989, 964	média → forte	Deformação de C-H alifático, no plano (CH_2)
874	forte	Estiramento simétrico C-O-C
752, 673, 602, 509	fraca	Deformação angular anel diamina, no plano
442	fraca	Estiramento V-O
378	fraca	Estiramento V-N

3.6.4 MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (1) a (4)

As medidas de susceptibilidade magnética molar (χ_M) foram realizadas à temperatura ambiente (cálculos apresentados no **Anexo 4**) e o momento magnético efetivo (μ_{ef}) encontrado para estes compostos (**Tabela 6**) está de acordo com uma configuração d^3 para o íon V^{2+} .³³ Todos os valores encontrados estão próximos do esperado para “*spin-only*” ($3,87 \mu_B$), indicando que os compostos são realmente mononucleares.

Tabela 6. Valores de momento magnético efetivo para os compostos 1 a 4.

Composto	μ_{ef}, μ_B
(1)	3,67
(2)	3,72
(3)	3,72
(4)	3,47

3.6.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) DOS COMPOSTOS (1) A (4)

Os espectros eletrônicos dos compostos 1 a 4 (**Figura 18** e **Tabela 7**) exibem bandas principalmente na região do visível, com baixas absorvidades molares típicas de transições de campo ligante proibidas por Laporte (d-d). Uma análise mais detalhada será feita posteriormente.

Tabela 7. Valores de máximos de absorbância (λ) e absorvidades molares (ϵ) para os compostos 1 a 4.

Composto	λ (ϵ)
1	490 (64) e 681 (15)
2	495 (61) e 689 (15)
3	582 (32) e 872 (17)
4	478 (58) e 626 (17)

λ em nm; ϵ em L .mol⁻¹ .cm⁻¹.

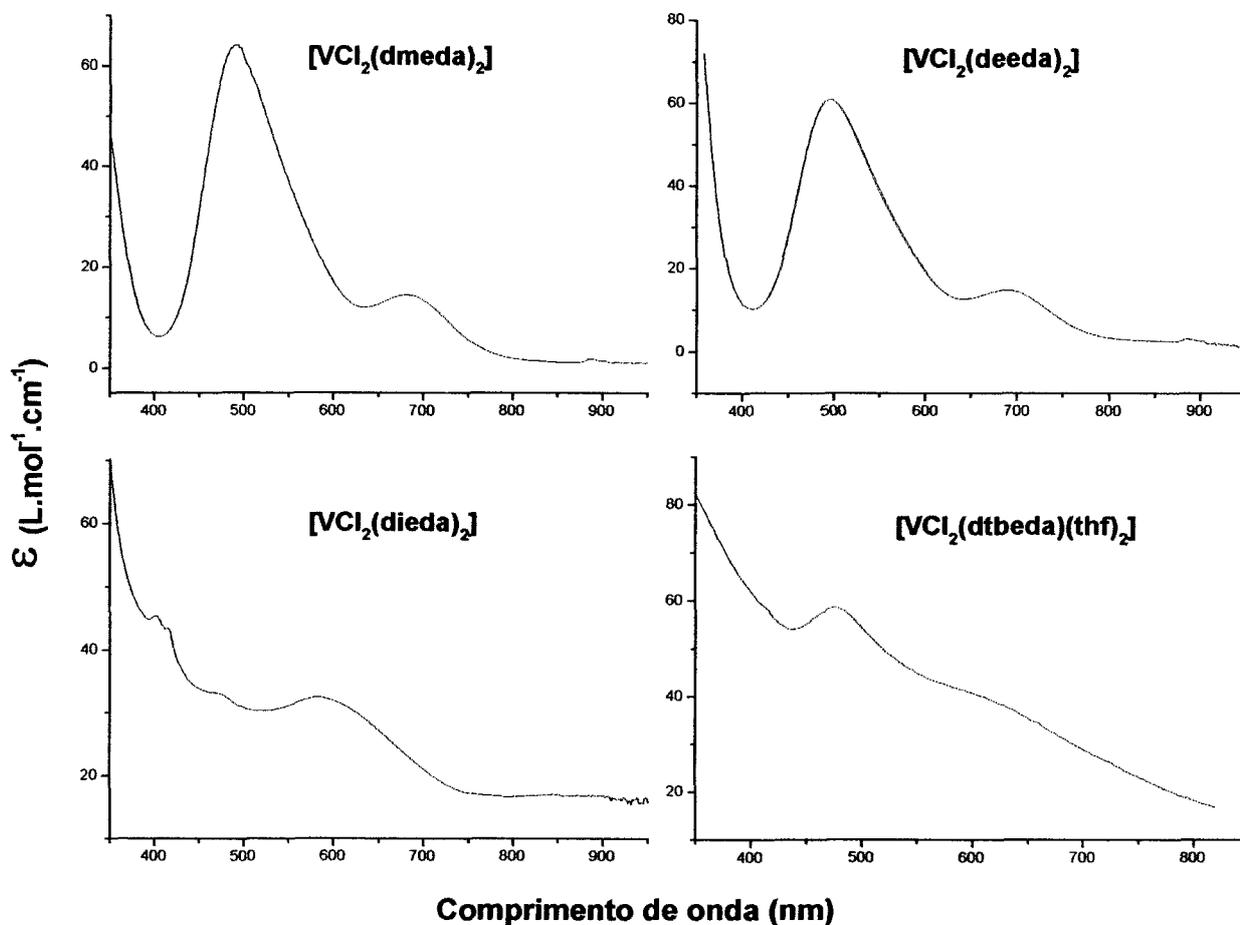


Figura 18. Espectros eletrônicos dos compostos 1 a 4 em THF.

3.6.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE $[VCl_2(deeda)_2]$ (**2**)

Dos quatro mononucleares obtidos, somente dois forneceram cristais adequados à análise por difratometria de raio-X, e ambos trouxeram informações importantes a respeito destes sistemas. Aqui está uma representação ORTEP da estrutura molecular de **2** (Figura 19).

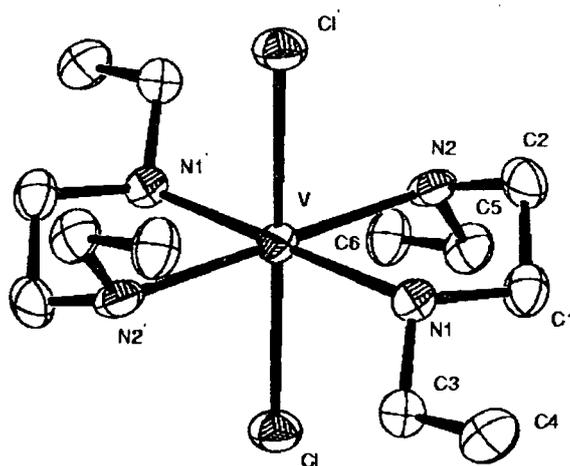


Figura 19. Representação ORTEP do composto **2**.

Os comprimentos e ângulos de ligação selecionados estão listados na Tabela 8 e os principais dados cristalográficos aparecem na Tabela 9. Uma comparação com dimensões médias escolhidas para compostos de vanádio(II) similares é mostrada na Tabela 10. Em **2**, a cela unitária triclinica (grupo espacial $P\bar{1}$, nº 2) contém somente uma molécula de $[VCl_2(deeda)_2]$. O vanádio está em um ambiente octaédrico com os cloretos ligados axialmente a uma distância de 2.4936(14) Å em uma geometria *trans*. A mesma configuração foi relatada para $[VX_2(tmeda)_2]$ (X = Cl ou Br) com a distância V-X de 2.487(1) e 2.656(1),

respectivamente.^{29d,37} O complexo **2** tem uma ligação V-N que é pelo menos 0.075 Å menor que a dimensão correspondente no complexo [VCl₂(tmeda)₂] e mostra um menor ângulo N(1)-V-N(2) (Tabela 10), coerente com uma ligação V-N mais forte em **2**. Isto ressalta o fato que devemos fazer uma análise comparativa utilizando conjuntamente fatores estéricos ou eletrônicos. É um efeito sinérgico.

Tabela 8. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para **2**.

Comp. de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
V - N(1)	2,228(5)	N(1) - V - N(2)	80,42(18)
V - N(2)	2,260(5)	N(1) - V - Cl	90,47(14)
V - Cl	2,4936(14)	N(2) - V - Cl	93,63(13)

Tabela 9. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para **2**.

Fórmula Empírica	C ₁₂ H ₃₂ Cl ₂ N ₄ V	
Massa molar	354.26 g/mol	
Comprimento de onda	0,71073 Å (Mo-K _α)	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (N° 2)	
Dimensões da célula unitária	a = 6,7408(13) Å	α = 84.345(11)°
	b = 7,9366(19) Å	β = 84.072(14)°
	c = 8,302(2) Å	γ = 84.279(13)°
	V = 6429,9(3) Å ³	Z = 1
Índices R finais [I > 2σI]	R1 = 0,071, wR2 = 0,162	
Método de Refinamento	mín. quad. de matriz completa	

Coleta de dados KappaCCD, Programa WinGX, Correção ABS MULTISCAN.

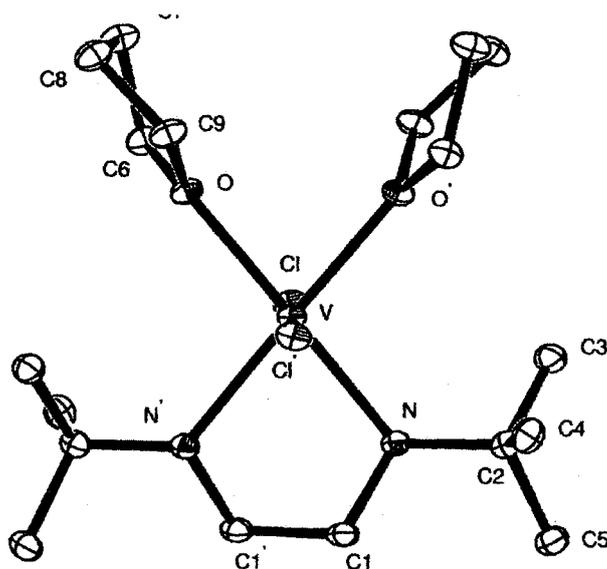
Refinamento: SHELXL-97.

Tabela 10. Dimensões médias selecionadas para $[VX_2(\text{diamina})_2]$.

Dimensão Média	Haleto/Diamina		
	Cl/tmeda ^{29d}	Br/tmeda ³⁷	Cl/deeda
V-X / Å	2.487(1)	2.656(1)	2.4936(14)
V-N / Å	2.319(1)	2.318(6)	2.244(5)
N(1)-V-N(2) / °	81.44(7)	81.0(3)	80.42(18)
X-V-N(1,2) / °	89.96(1)	90.0(1)	92.05(14)

3.6.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE $[VCl_2(\text{dtbeda})(\text{thf})_2]$ (4)

Este é o segundo composto que forneceu cristais adequados para análise por difratometria de raio-X. A **Figura 20** mostra a representação ORTEP da estrutura molecular de **4**.

**Figura 20.** Representação ORTEP do composto **4**.

Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) são apresentados na **Tabela 11** e dados cristalográficos são apresentados na **Tabela 12**. A molécula tem um eixo de rotação C_2 cristalográfico, com as moléculas de THF em uma configuração *cis*. A cela unitária monoclinica (grupo espacial $C2/c$) contém 4 unidades de **4**. O vanádio está em um ambiente octaédrico, com os cloretos ligados axialmente a uma distância de 2,4888(7) Å, em uma geometria *trans*, com um ângulo Cl - V - Cl de 178,11(4)°. A mesma configuração para os cloretos foi relatada para compostos correlatos, $[VCl_2(\text{diamina})_2]$ (diamina : tmeda = *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina e deeda = *N,N'*-dietiletilenodiamina) com distâncias V - Cl de 2,487(1) e 2,4936(14) Å, respectivamente^{29d,37}. Como pode ser visto na **Figura 20** e na **Tabela 11**, os ângulos no octaedro estão distorcidos provavelmente devido à necessidade de espaço para acomodar a diamina volumosa. Ângulos de 81.76(6)° (para N-V-Cl e N'-V-Cl') e 96.78(6)° (para N-V-Cl' e N'-V-Cl) mostram um esqueleto orgânico levemente distorcido acima e abaixo do plano formado pelo plano OO'NN'. Os grupos *terc*-butil estão em uma configuração *gauche*. Uma comparação entre dados estruturais para $[VCl_2(\text{diamina})_n]$ (onde diamina é dtbeda, $n = 1$; tmeda e deeda, $n = 2$) é mostrada na **Tabela 13**. Levando em consideração a estequiometria diferente e apesar da demanda estérica dos grupos *terc*-butila, estes valores sugerem uma capacidade de coordenação similar para dtbeda e deeda.

Tabela 11. Distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligações selecionadas para 4.

Comp. de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
V – N	2,274(2)	N – V – N'	98,0(12)
V – O	2,217(2)	N – V – Cl	81,76(6)
V – Cl	2,4888(7)	Cl – V – Cl'	178,11(4)

Tabela 12. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para 4.

Fórmula Empírica	C ₁₈ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ V	
Massa molar	436,34 g/mol	
Comprimento de onda	0,71073 Å (Mo-K _α)	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c (N° 15)	
Dimensões da célula unitária	a = 20,915(2) Å	α = 90°
	b = 10,373(39) Å	β = 113.236(5)°
	c = 11,404(21) Å	γ = 90°
	V = 2273,6(4) Å ³	Z = 4
Índices R finais [I > 2σ]	R1 = 0,053, wR2 = 0,137	
Método de Refinamento	mín. quad. de matriz completa	

Coleta de dados KappaCCD, Programa WinGX, Correção ABS MULTISCAN.
Refinamento: SHELXL-97.

Tabela 13. Dimensões médias escolhidas para [VCl₂(diamina)_n], n = 1 ou 2

Dimensão média	Diamina		
	tmeda ^{29d a}	dtbeda ^b	deeda ^a
V-Cl / Å	2.487(1)	2.4888(7)	2.4936(14)
V-N / Å	2.319(1)	2.274(2)	2.244(5)
N-V-N' / °	81.44(7)	79.80(12)	80.42(18)
Cl-V-N' / °	89.96(1)	96.78(6)	92.05(14)

^a n = 2; ^b n = 1

3.6.8. ANÁLISE TÉRMICA DOS COMPOSTOS (1) A (3)

As curvas de análise térmica foram obtidas para investigar a temperatura de dissociação da primeira diamina no composto. Espera-se que quanto mais forte a ligação V-N, maior será a temperatura necessária para que haja a dissociação desta diamina. Os valores de perda de massa e temperaturas em que estes eventos ocorrem estão reunidos na **Tabela 14**.

A **Figura 21** apresenta a curva de análise térmica do composto 1. No primeiro estágio nós temos a perda de um cloreto seguida da perda do segundo cloreto. Só então teremos o estágio da perda da 1ª diamina.

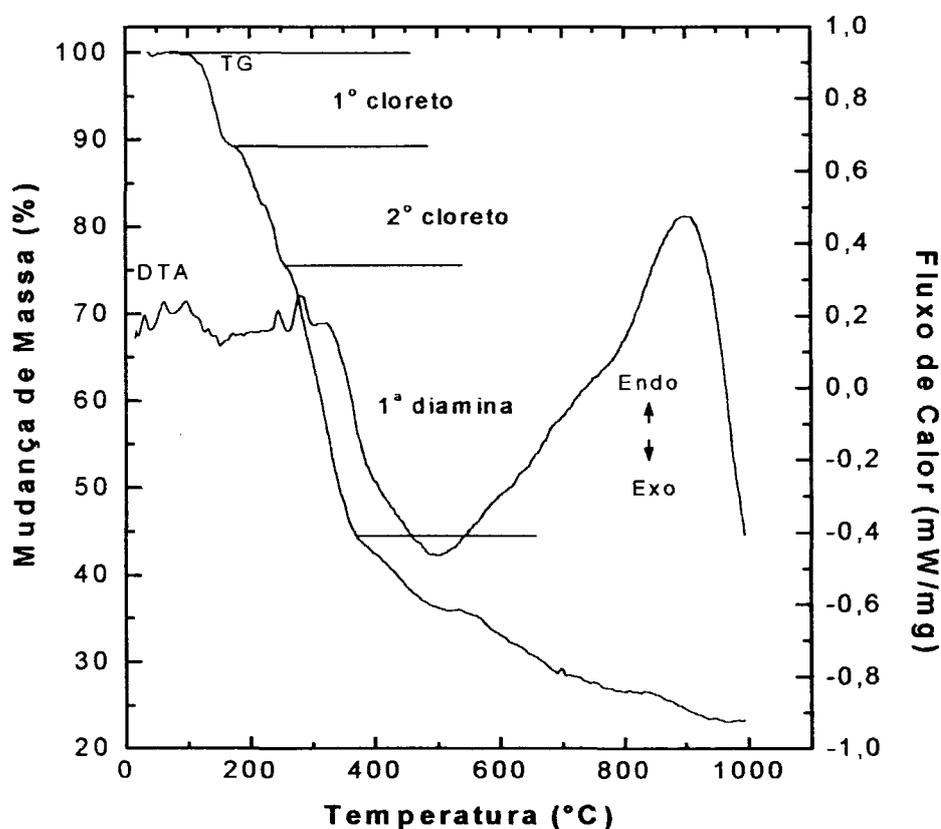


Figura 21. Curva de análise térmica para o composto 1.

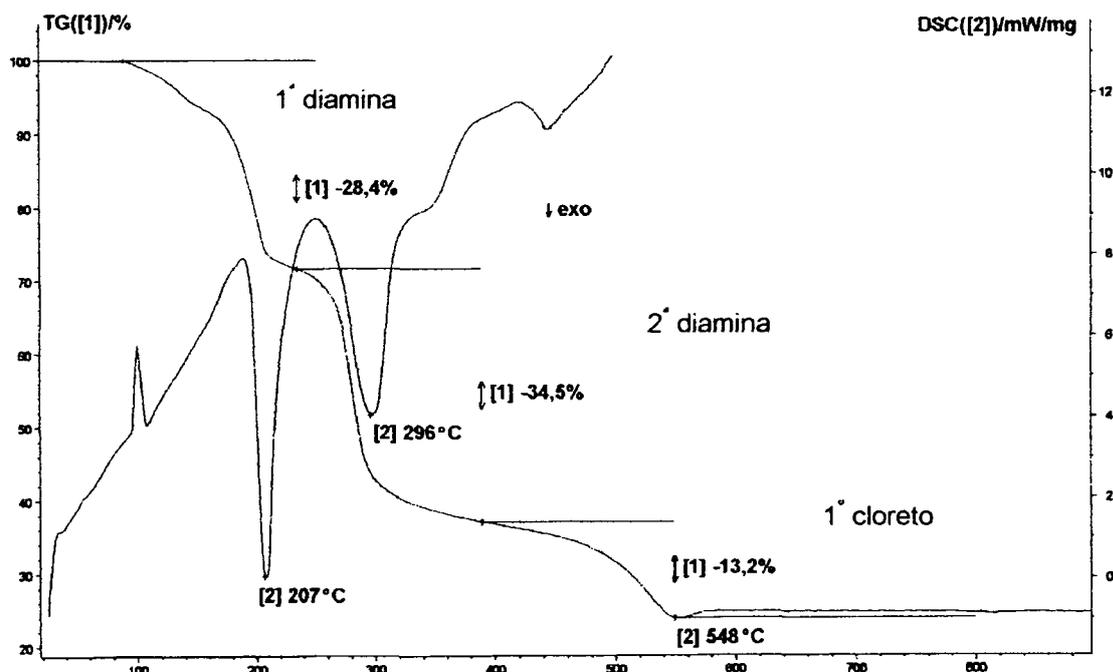


Figura 22. Curva de análise térmica para o composto 2.

O comportamento observado para o composto 2 (Figura 22) é diferente do observado para o composto 1. Aqui nós temos primeiro a perda de uma diamina, seguida da perda da segunda diamina, em dois estágios bem definidos. No último estágio ocorre a perda de um cloreto. Para o composto 3 (Figura 23) o comportamento é similar, só que nós temos a perda de uma diamina seguida de dois estágios de perda de cloreto, um após o outro. Só então ocorre o estágio de perda da segunda diamina.

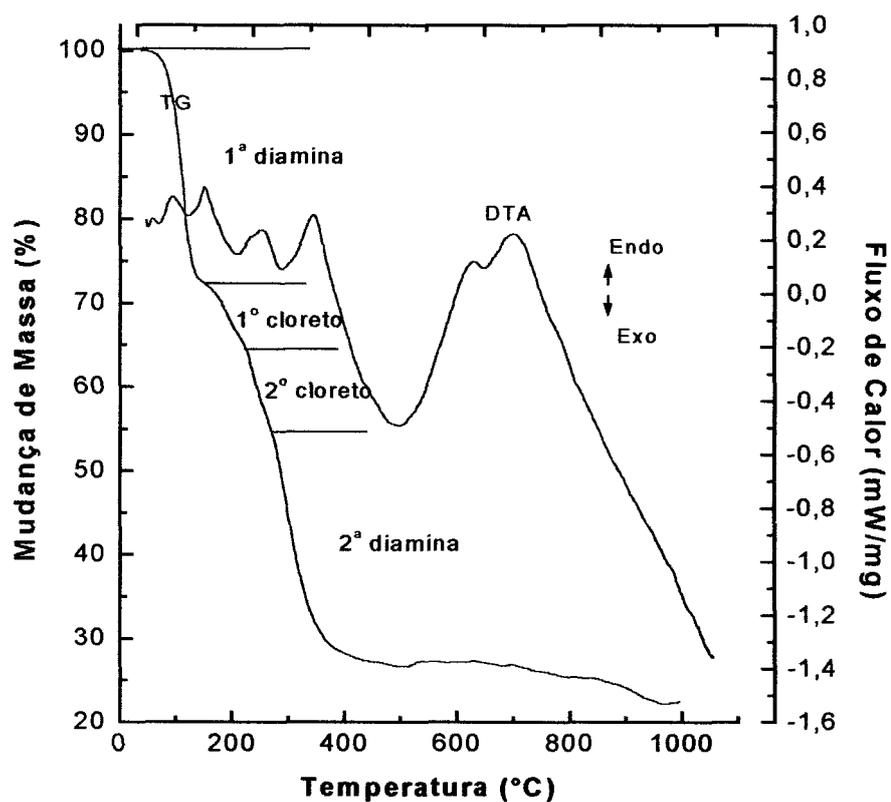


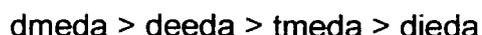
Figura 23. Curva de análise térmica para o composto 3.

Na Tabela 14 também temos os valores de perda de massa para o composto $[VCl_2(tmeda)_2]$, utilizado como referência.

Tabela 14. Análise térmica dos compostos 1 a 3. Os valores são: % perda de massa / temperatura em °C.

Perda de / diamina	Composto			
	1	2	6	3
	dmeda	deeda	tmeda	dieda
1ª diamina	30,0 / <u>375</u>	28,4 / <u>207</u>	23,0 / <u>173</u>	27,5 / <u>150</u>
2ª diamina	*	34,5 / 296	30,0 / 252	30,0 / 445
1º cloreto	10,6 / 175	13,2 / 548	12,0 / 343	8 / 220
2º cloreto	13,8 / 277	*	11,5 / 516	10,0 / 270

Esses valores possibilitam, portanto, estabelecer a seguinte ordem relativa de força de ligação V-N:



3.7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{diamina})_3]^+$

Os compostos **8** e **10** foram preparados utilizando uma nova rota desenvolvida em nosso laboratório⁴⁰. Os compostos **9** e **10** foram preparados utilizando o procedimento descrito por Hitchcock e colaboradores^{29d}. O composto **9** foi preparado utilizando-se uma adaptação do procedimento descrito por Edema e colaboradores³⁷, originalmente empregado para a síntese dos complexos mononucleares $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$. Uma discussão detalhada sobre as diferentes rotas de síntese será apresentada no próximo capítulo.

3.7.1 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

I) $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{deeda})_3](\text{Cl})$ (**8**)

A uma suspensão de $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ (0,65 g, 1,82 mmol) em 30 mL de thf foram adicionados deeda (0,26 mL, 1,82 mmol) e 40 mL de uma solução de $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6](\text{BPh}_4)$ (1,75g, 1,82 mmol), respectivamente. A mistura adquire uma coloração azul-marinho, com precipitação de pó azul-claro após 10 minutos sob

agitação. Filtrou-se e secou-se sob vácuo. O sólido é extremamente sensível ao ar, mudando de cor do azul para roxo, dificultando sua caracterização.

II) $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{dieda})_3](\text{Cl})$ (9)

A uma solução de $[VCl_2(\text{dieda})_2]$ (0,7 g, 1,71 mmol) em 40 mL de thf adicionou-se lentamente 15 mL de uma solução de $NaBPh_4$ (0,20 g, 0,6 mmol) em thf. Imediatamente após a adição a solução adquiriu coloração azul acinzentado. Deixou-se agitando por 1 hora e filtrou-se por Celite. Fez-se sobrecamada com 50 mL de hexano e deixou-se sobre a bancada. Após 24 horas, o produto foi filtrado e secado sob vácuo, isolando-se 0,08 g de cristais azul esverdeados. O rendimento foi de 18%.

III) $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3](BPh_4)$ (10)

a) A uma suspensão de $[VCl_2(\text{tmeda})_2]$ (0,78 g, 2,2 mmol) em 30 mL de thf foram adicionados tmeda (0,34 mL, 2,2 mmol) e 20 mL de uma solução de $[V_2Cl_3(\text{thf})_6](BPh_4)$ (2,11g, 2,2 mmol), respectivamente. A mistura das soluções resultou em uma solução verde azulada. Fez-se sobrecamada com 50 mL de hexano e após 3 dias um pó esverdeado (1,6 g) foi isolado. Rendimento: 73%. Recristalizou-se, dissolvendo-se toda a massa obtida em 30 mL de thf com agitação. Filtrou-se por Celite e fez-se sobrecamada com 30 mL de hexano. Após 2 dias isolou-se 1,0 g de produto. O rendimento foi de 60%.

b) A uma solução de $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ (1,2 g, 3,5 mmol) em 60 mL de thf adicionou-se lentamente 15 mL de uma solução de NaBPh_4 (0,40 g, 1,2 mmol) em thf. Imediatamente após a adição a solução adquiriu coloração verde azulado. Concentrou-se até cerca de 30 mL e fez-se sobrecamada com 20 mL de hexano. Após 3 dias, filtrou-se, secou-se sob vácuo e isolou-se cristais verdes azulados, obtendo-se 0,6 g. O rendimento foi de 54%.

IV) $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{teeda})_3](\text{Cl})$ (11)

A uma suspensão de $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (1,0 g, 0,62 mmol) em 40 mL de thf sob refluxo e agitação por $\cong 20$ minutos adicionou-se teeda (2,62 mL, 12,4 mmol). A cor da solução mudou de verde claro para verde escuro seguida de precipitação de pó verde claro. Filtrou-se, lavou-se com 3x20 mL de hexano e secou-se sob vácuo. O rendimento foi de 63%.

3.7.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS (6) A (9)

3.7.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR

Os dados de microanálise dos compostos **8** a **11** estão apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15. Análise elementar dos compostos **8** a **11**.

Composto		% C	% H	% N
$[V_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(deeda)_3](Cl)$ (8)	Calculado	30,00	6,78	11,77
	Obtido	26,82	5,95	9,57
$[V_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(dieda)_3](Cl)$ (9)	Calculado	36,11	7,58	10,53
	Obtido	33,38	6,92	9,81
$[V_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(tmeda)_3](BPh_4)$ (10) (rota a)	Calculado	50,55	6,86	8,42
	Obtido	50,78	6,87	8,42
$[V_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(tmeda)_3](BPh_4)$ (10) (rota b)	Calculado	50,55	6,86	8,42
	Obtido	50,64	6,99	8,56
$[V_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(teeda)_3](Cl)$ (11)	Calculado	40,80	8,22	9,52
	Obtido	40,30	8,30	9,54

3.7.2.2 ESPECTROS DE MASSA (FAB^+) DOS COMPOSTOS (**9**), (**10**) e (**11**)

O espectro de massa FAB^+ do composto **9** (**Figura 24**) apresenta um pico em m/z 763 (3 %) coerente com a composição $\{V_3Cl_5(dieda)_3\}^+$. O envelope de picos em m/z 616 (30 %) refere-se à espécie $\{V_3Cl_5(dieda)_2\}^+$. O envelope de picos em m/z 580 refere-se à perda de uma diamina e dos íons H^+ e Cl^- .

O espectro de massa FAB^+ do composto **10** (**Figura 25**), apresenta um envelope de picos em m/z 678 (20 %) coerente com a composição $\{V_3Cl_5(tmeda)_3\}^+$. O pico base em m/z 117 refere-se à molécula da diamina livre, $\{tmeda\}^+$.

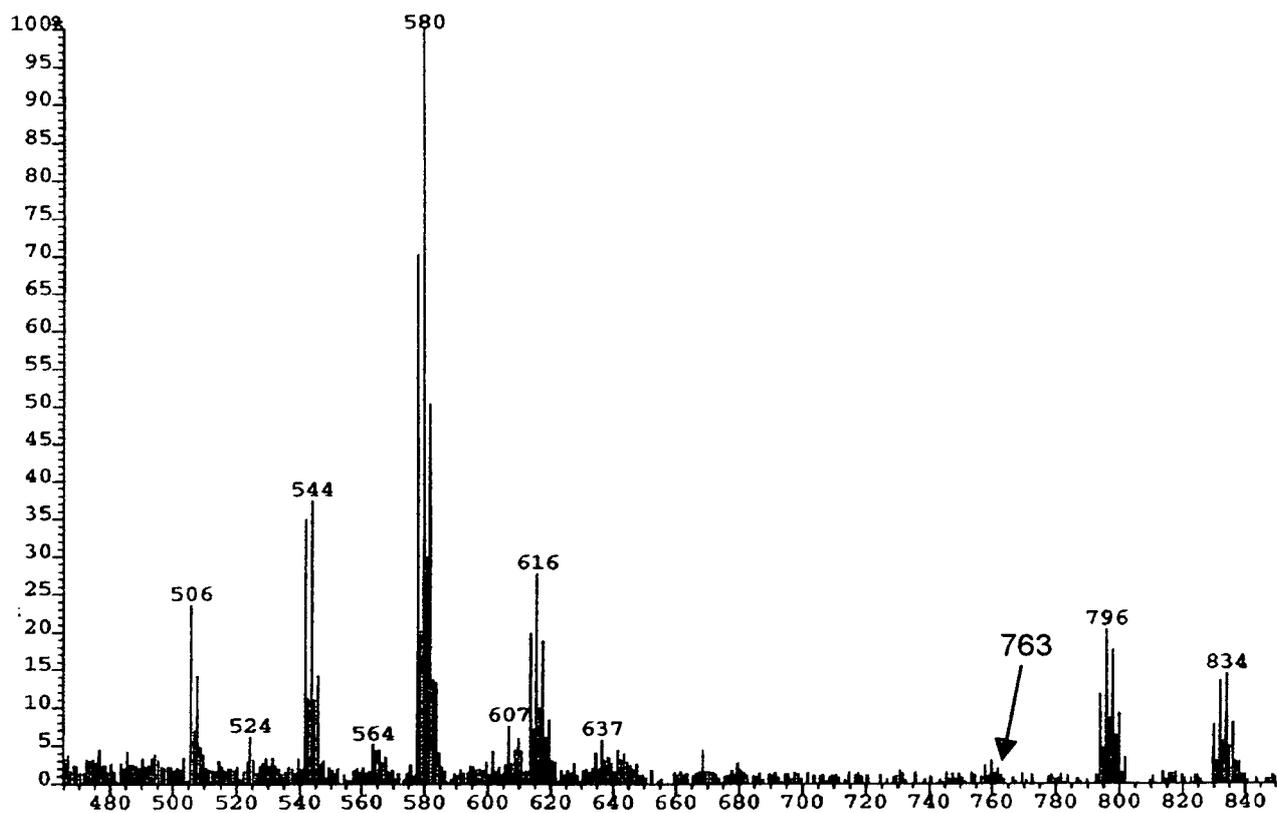


Figura 24. Espectro de massa do composto 9.

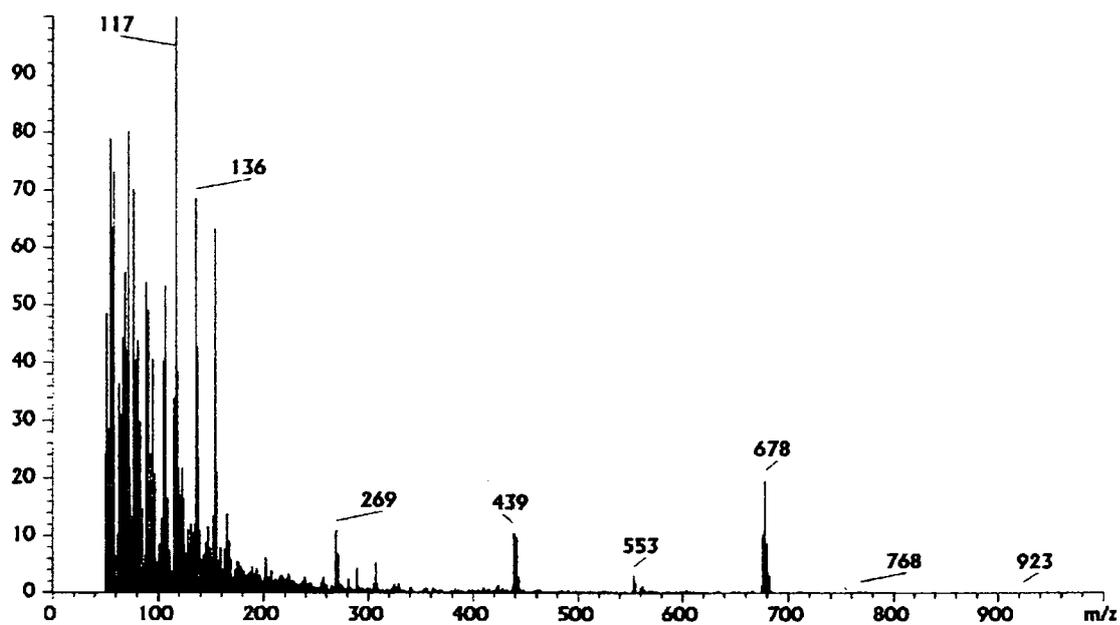


Figura 25. Espectro de massa do composto 10.

O espectro de massa FAB⁺ do composto 11 (Figura 26) apresenta um envelope de picos centrado em m/z 846 (100 %) coerente com a composição $\{V_3Cl_5(teeda)_3\}^+$. O envelope de picos centrado em m/z 553 (95 %) refere-se à espécie $\{V_2Cl_3(teeda)_2\}^+$. Os envelopes de picos em m/z 258 e 87 referem-se à espécie $\{VCl(teeda)\}^+$ e à quebra de uma molécula da diamina, respectivamente. O pico em m/z 173 refere-se à diamina livre.

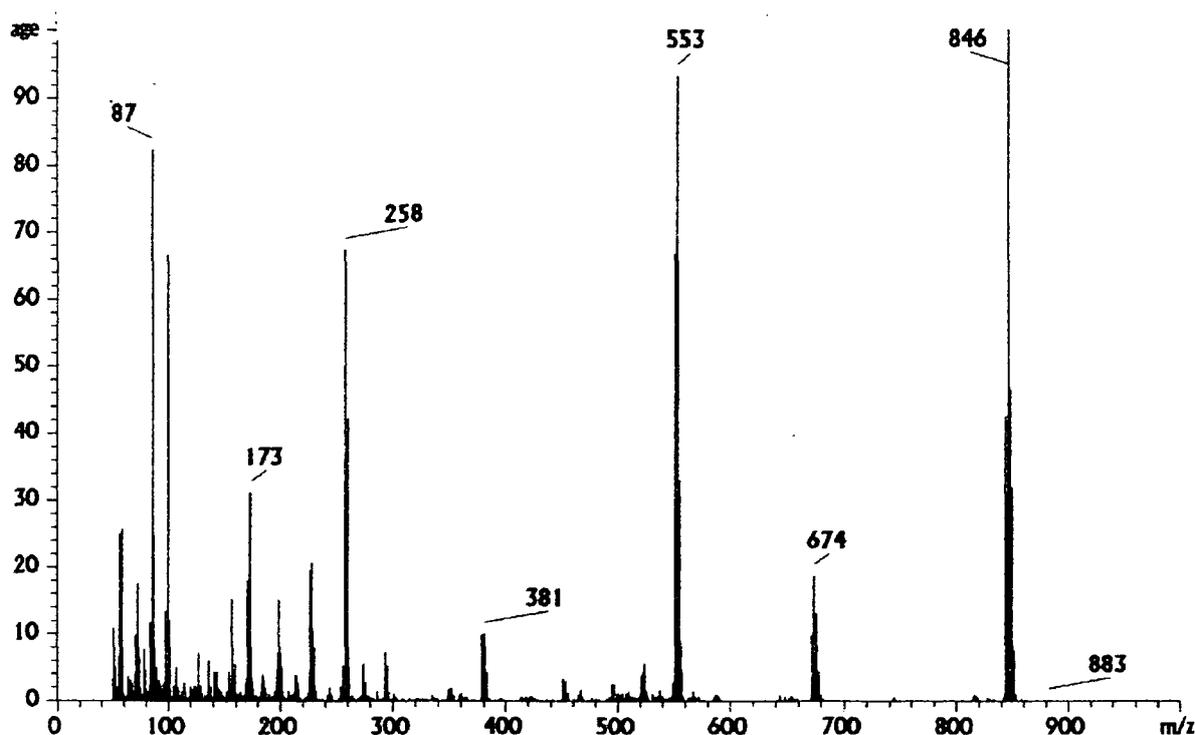


Figura 26. Espectro de massa do composto 11.

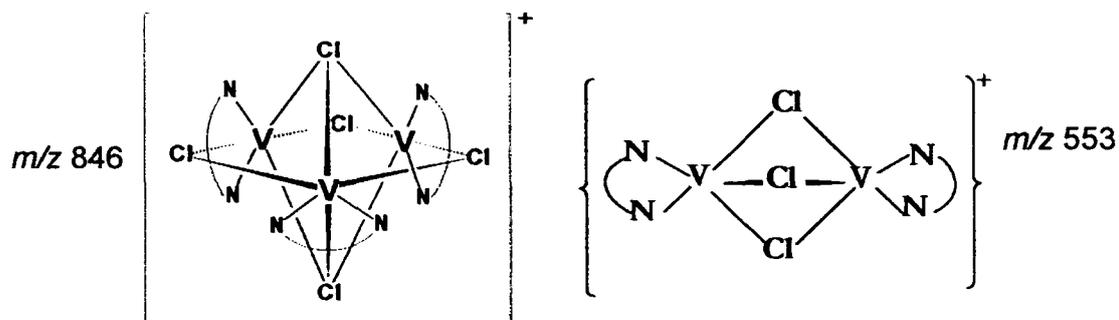


Figura 27. Atribuição dos dois picos principais do espectro de massa do composto 11.

3.7.2.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS (8) a (11)

Os espectros infravermelho destes compostos são mostrados nas **Figuras 28 a 31**. A atribuição tentativa das principais bandas para os compostos **8 a 11** encontra-se na **Tabela 16**.

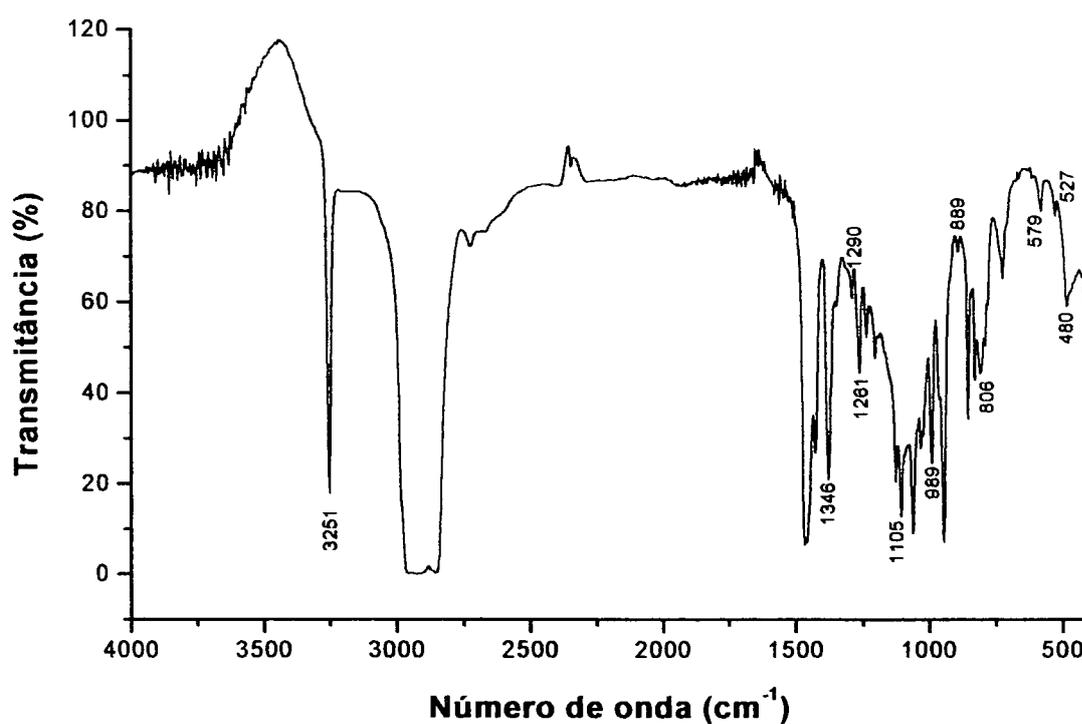


Figura 28. Espectro infravermelho do composto **8**. As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm⁻¹.

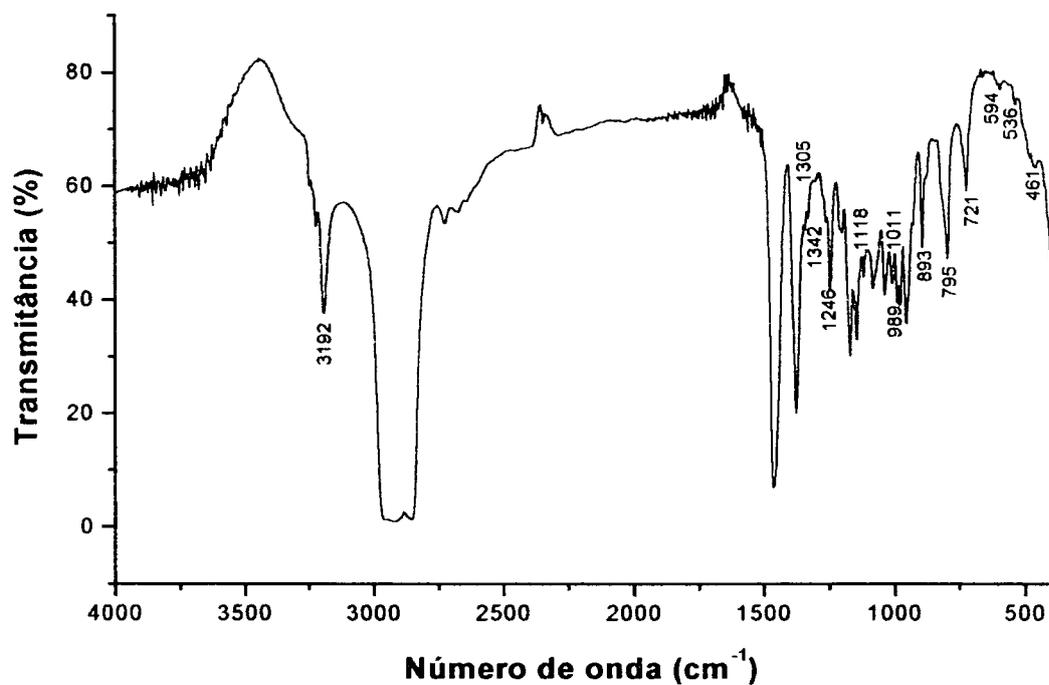


Figura 29. Espectro infravermelho do composto 9. As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm⁻¹.

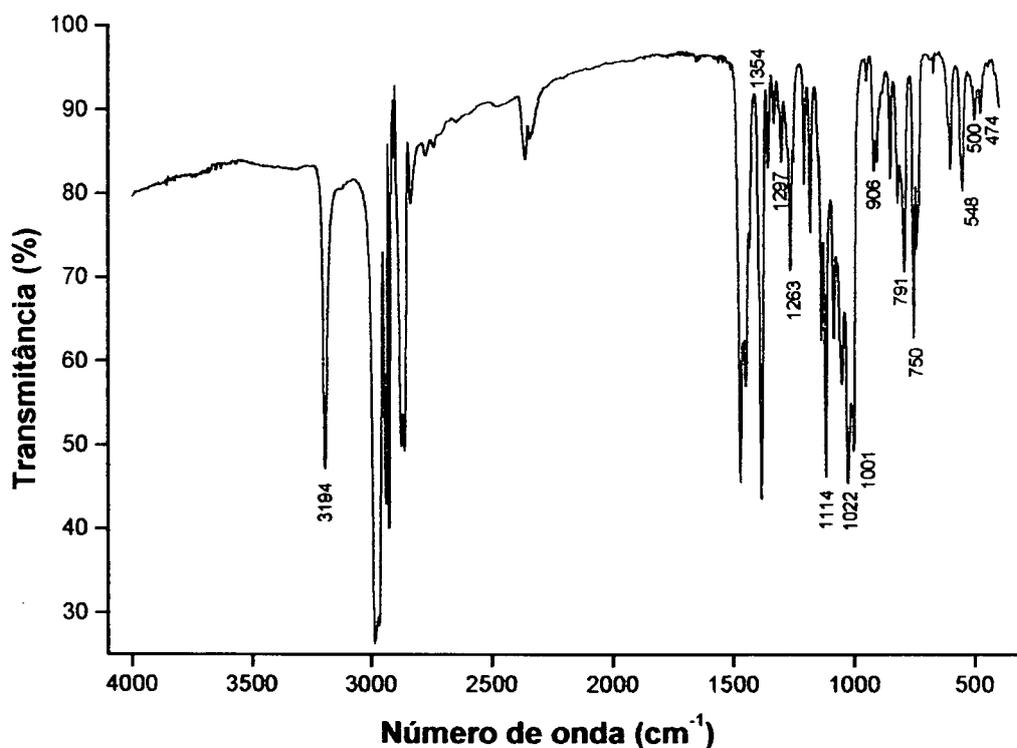


Figura 30. Espectro infravermelho do composto 11. As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm⁻¹.

Tabela 16. Atribuição tentativa dos espectros infravermelho dos compostos 8 a 11.

Atribuições	$[V_3Cl_5(deeda)_3]Cl$ (8)	$[V_3Cl_5(dieda)_3]Cl$ (9)	$[V_3Cl_5(tmada)_3](BPh_4)$ (10) ^{20d}	$[V_3Cl_5(teeda)_3]Cl$ (11)
ν (N-H)	3251 F	3192 m	----	3194 F
ν (C=C aromático)	----	----	1578 m	----
δ (CH ₃)	1346 o	1342 o	1379 m	1354 m
	1290 f	1305 o	1284 f	1297 f
ν (C-N)	1022 F	1011 m	1018 m	1001 F
ρ (CH ₂)	889 f	893 m	951 m	906 m
	806 m	795 m	800 m	791 m
δ (C-H)	----	721 m	740 F	739 m
	579 f	594 f	706 f	548 f
ν (V-N)	527 f	536 f	499 f	500 mf
	480 m	461 f	476 f	474 mf

Legenda:

F: forte

 ν = estiramento

m: médio

 δ = deformação angular no plano

mf: muito fraco

 ρ = "rocking"

o: ombro

f = fraco

O espectro infravermelho do composto **10** é mostrado na **Figura 31**. Podemos ver as franjas características dos harmônicos do tetrafenilborato em 1762, 1825, 1878 e 1941 cm^{-1} .

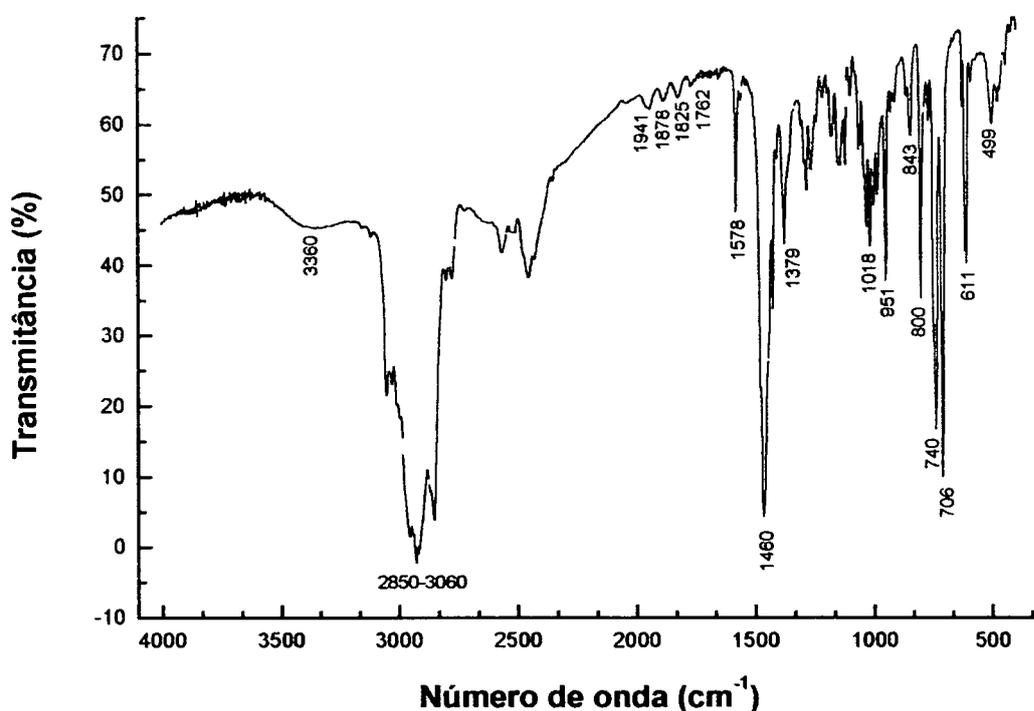


Figura 31. Espectro infravermelho do composto **10**. As bandas do elemento dispersante, nujol, aparecem em 2900-2800, 1460 e 1375 cm^{-1} .

Nos espectros dos compostos **8**, **9** e **11** podemos verificar a presença de um estiramento (N-H) na região de 3200 cm^{-1} , indicando a presença de diamina protonada como impureza, resultado da presença de traços de água durante a preparação dos compostos. A basicidade de Bronsted destas diaminas é bastante elevada. Quanto mais básica é a diamina, menor a frequência de estiramento V-N. Os pKa's da dmeda, deeda e dieda podem ser encontrados na literatura (10,17, 10,46 e 10,97, respectivamente) e são muito próximos uns dos outros⁴¹. Esta

proximidade dificulta a comparação do efeito dos substituintes na capacidade de coordenação das diaminas baseando-se exclusivamente em efeitos indutivos.

3.7.2.4 MAGNETOQUÍMICA DOS COMPOSTOS (10) E (11)

Os valores de momento magnético efetivo para as espécies trinucleares (Tabela 17) apresentam-se distantes do esperado para spin-only ($3,87 \mu_B$ para o íon V^{2+}), sugerindo um forte acoplamento antiferromagnético para **11**, como observado na literatura para o composto **10**^{29d}. O composto **8** não apresentou pureza suficiente para uma análise inequívoca dos resultados. As análises para o composto **9** foram comprometidas pelo baixo rendimento da preparação.

Tabela 17. Valores de momento magnético efetivo para os compostos **10** e **11**.

Composto	μ_{ef}, μ_B
(10)	3,03
(11)	4,41

3.7.2.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) DOS COMPOSTOS (10) E (11)

Os espectros eletrônicos dos compostos **10** e **11** (Figura 32) exibem bandas principalmente na região do visível, com baixas absorvidades molares típicas de transições de campo ligante proibidas por Laporte (d-d). Uma análise mais detalhada é apresentada no capítulo seguinte.

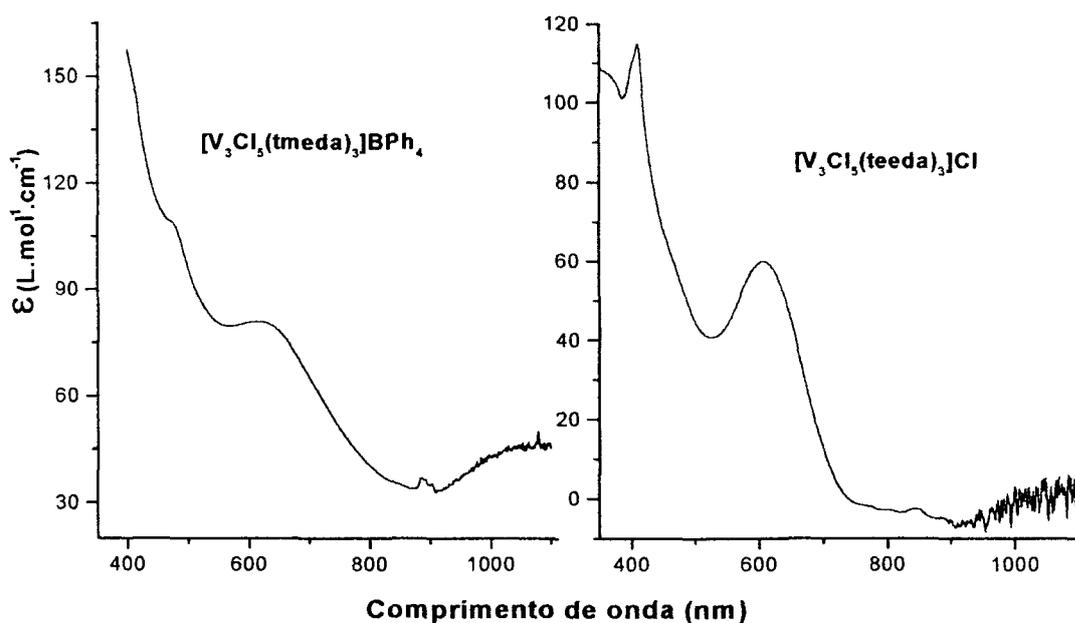


Figura 32. Espectros eletrônicos dos compostos trinucleares **10** e **11**.

3.7.2.6. DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DE $\{[\text{V}_3\text{Cl}_5(\text{teeda})(\text{OH})(\text{thf})_2]_2\}\cdot 2\text{thf}$ (**12**)

Em uma das sínteses do composto **11** obteve-se cristais adequados para análise por difratometria de raio-X. No entanto, a resolução da estrutura do composto cristalino revelou a seguinte composição: $\{[\text{V}_3\text{Cl}_5(\text{teeda})(\text{OH})(\text{thf})_2]_2\}\cdot 2\text{thf}$ ao invés da formulação trinuclear esperada. Este resultado é provavelmente decorrente da presença de uma pequena quantidade de umidade presente no sistema reacional. Esta hipótese é coerente com a presença de grupos hidróxido ligados ao metal, e é suportada pela ausência de estiramentos V-O(thf) ($\cong 440 \text{ cm}^{-1}$) e O-H ($\cong 1620 \text{ cm}^{-1}$) no espectro de infravermelho do composto **11** (Figura 30).

Pode-se notar que há um eixo de rotação C_2 cristalográfico. Os ângulos V(1)-Cl(1)-V(2), V(2)-Cl(2)-V(3) e V(3)-Cl(3)-V(1) são aproximadamente iguais a

75°, indicando que a integridade do arcabouço original foi, pelo menos parcialmente, preservada.

Os comprimentos e ângulos de ligação selecionados estão listados na Tabela 18 e os principais dados cristalográficos aparecem na Tabela 19.

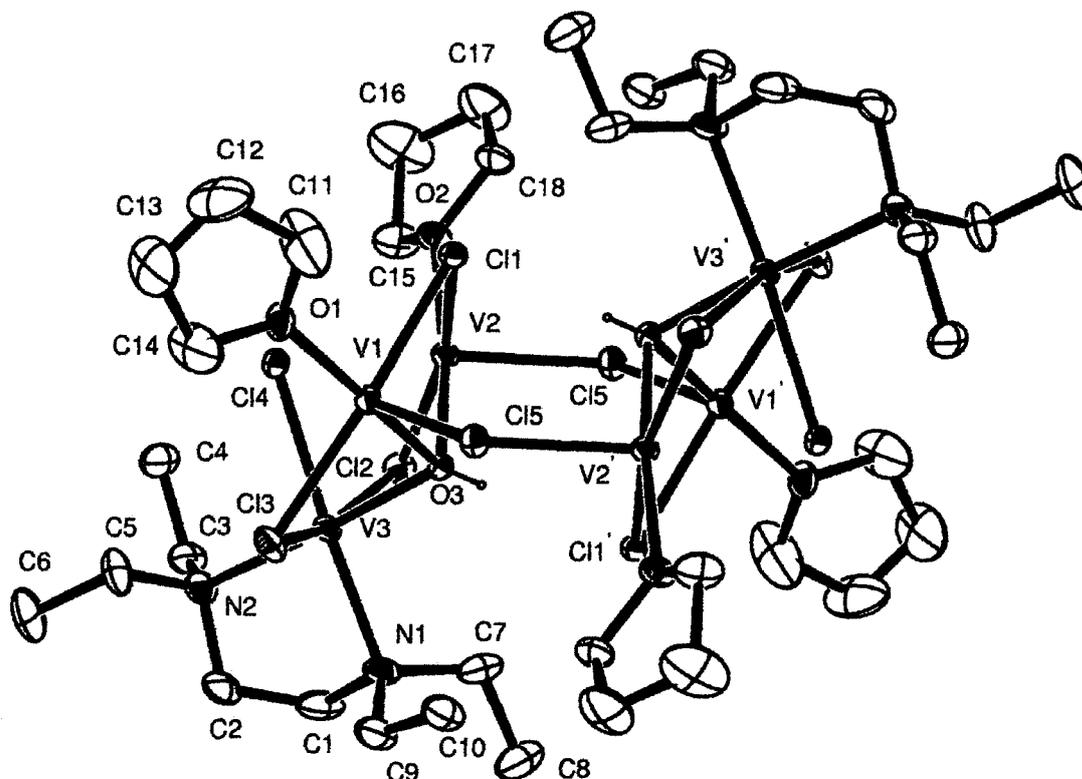


Figura 33. Representação ORTEP do composto 12.

Tabela 18. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (graus) para o composto 12.

Comp. de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
V(1) - O(3)	2,062(3)	O(3)-V(2)-Cl(4)	76,93(10)
V(1) - O(1)	2,140(3)	O(3)-V(1)-Cl(5)	96,30(10)
V(1) - Cl(5)	2,4768(12)	O(3)-V(3)-N(1)	99,17(13)
V(1) - Cl(3)	2,5093(13)	O(3)-V(1)-Cl(3)	83,91(9)

V(1) – Cl(1)	2,5149(12)	O(3)-V(3)-N(2)	176,84(14)
V(1) – Cl(4)	2,5554(12)	Cl(5)-V(1)-Cl(3)	98,40(4)
V(1) – V(2)	3,0437(9)	O(3)-V(1)-Cl(1)	86,83(8)
V(1) – V(3)	3,0843(10)	N(1)-V(3)-N(2)	83,98(15)
V(2) – O(3)	2,069(3)	Cl(5)-V(1)-Cl(1)	96,00(4)
V(2) – O(2)	2,150(3)	Cl(3)-V(1)-Cl(1)	163,63(5)
V(2) – Cl(5)'	2,4807(12)	O(3)-V(1)-Cl(4)	77,44(10)
V(2) – Cl(2)	2,5025(12)	O(3)-V(3)-Cl(3)	83,28(9)
V(2) – Cl(1)	2,5101(12)	Cl(5)-V(1)-Cl(4)	173,53(4)
V(2) – Cl(4)	2,5722(12)	Cl(3)-V(1)-Cl(4)	82,72(4)
V(2) – V(3)	3,0782(9)	Cl(1)-V(1)-Cl(4)	82,12(4)
V(3) – O(3)	2,083(3)	N(1)-V(3)-Cl(3)	98,27(13)
V(3) – N(1)	2,243(4)	O(3)-V(2)-Cl(5)'	95,46(10)
V(3) – N(2)	2,279(4)	N(2)-V(3)-Cl(3)	96,53(12)
V(3) – Cl(3)	2,5181(14)	O(3)-V(2)-Cl(2)	84,38(8)
V(3) – Cl(2)	2,5262(13)	O(3)-V(3)-Cl(2)	83,51(8)
V(3) – Cl(4)	2,5372(12)	Cl(5)'-V(2)-Cl(2)	96,45(4)
		O(3)-V(2)-Cl(1)	86,81(8)
V(1)-Cl(5)-V(2)'	119,42(4)	N(1)-V(3)-Cl(2)	94,44(13)
V(1)-O(3)-V(3)	96,15(14)	Cl(5)'-V(2)-Cl(1)	97,29(4)
V(1)-O(3)-V(2)	94,89(13)	Cl(2)-V(2)-Cl(1)	164,31(5)
V(2)-O(3)-V(3)	95,69(13)	N(2)-V(3)-Cl(2)	96,07(11)
V(3)-Cl(4)-V(2)	74,09(3)	Cl(3)-V(3)-Cl(2)	162,94(5)
V(1)-Cl(4)-V(2)	72,82(3)	N(2)-V(3)-Cl(4)	99,32(11)
O(3)-V(3)-Cl(4)	77,52(9)	Cl(3)-V(3)-Cl(4)	82,91(4)
N(1)-V(3)-Cl(4)	176,36(12)	Cl(2)-V(3)-Cl(4)	83,74(4)
V(2)-Cl(1)-V(1)	74,56(3)	V(2)-Cl(2)-V(3)	75,48(4)
V(1)-Cl(3)-V(3)	75,69(4)	V(3)-Cl(4)-V(1)	74,55(3)

Tabela 19. Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura para **12**.

Fórmula Empírica	$C_{36}H_{82}Cl_{10} N_4O_6V_6 \cdot 2(C_4H_8O)$
Massa molar	1471,40 g.mol ⁻¹
Comprimento de onda	0,71073 Å (Mo-K _α)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (n° 14)
Dimensões da célula unitária	a = 11,8005(7) Å α = 90° b = 18,7492(14) Å β = 103,600(4)° c = 15,6253(9) Å γ = 90° V = 3360,2(4) Å ³ Z = 2
Índices R finais [I > 2σ_I]	R1 = 0,042, wR2 = 0,104
Método de Refinamento	mín. quad. de matriz completa

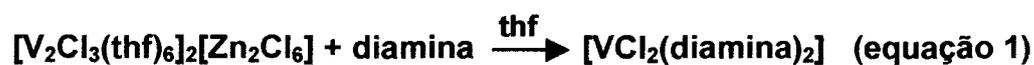
Coleta de dados KappaCCD, Programa WinGX, Correção ABS MULTISCAN. Refinamento:

SHELXL-97.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação dos Complexos Mononucleares [VCl₂(diamina)₂] e Trinucleares [V₃(μ-Cl)₃(μ₃-Cl)₂(diamina)₃]⁺

A rota de preparação dos complexos mononucleares baseou-se na reação do complexo binuclear [V₂Cl₃(thf)₆]₂[Zn₂Cl₆] com um excesso da diamina em thf sob refluxo, conforme a equação 1:



Isto funcionou muito bem para todas as diaminas exceto para teeda, dtbeda e dfeda. As tentativas de isolar o complexo mononuclear com teeda, usando esta via sintética, falharam, e para nossa surpresa, o único produto isolado foi o trinuclear $[V_3(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{teeda})_3]\text{Cl}$. Isto sugere que teeda liga-se muito fracamente no $[VCl_2(\text{teeda})_2]$. O espectro de massa de (11) (**Figura 26**) mostra um sinal em m/z 846 relativo à espécie $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{teeda})_3]^+$ com intensidade de quase 100%, confirmando que esta espécie é realmente muito estável em fase gasosa. Podemos comparar este resultado com o do complexo $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3]^+$, que apresenta uma intensidade de 20% (**Figura 25**) (página 55).

A demanda estérica aumenta da dmeda para dtbeda e dfeda. Dtbeda impõe tal impedimento estérico que somente uma amina coordena-se ao V^{II} , resultando em $[VCl_2(\text{dtbeda})(\text{thf})_2]$ (4), enquanto dfeda é muito volumoso e evita qualquer coordenação.

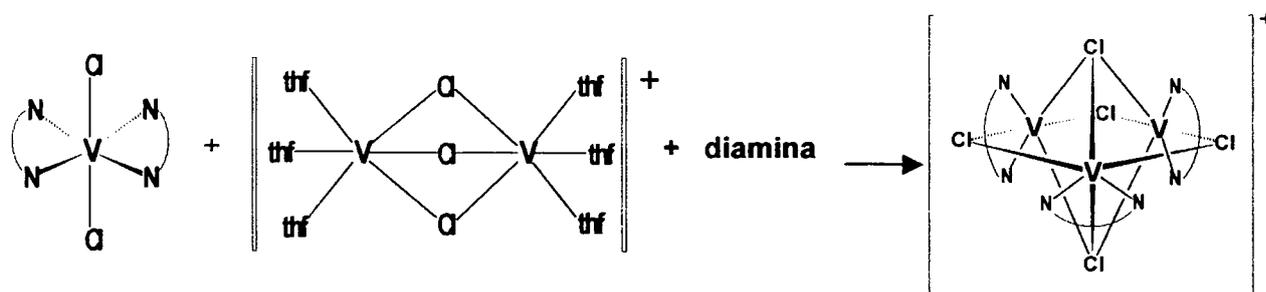
Sabe-se que o complexo mononuclear $[VCl_2(\text{tmeda})_2]^{37}$ forma espontânea e reversivelmente a espécie trinuclear $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3]^+$ ²⁹. Três tipos de reação que resultam na auto-montagem do cátion $[M^{\text{II}}_3(\mu\text{-X})_3(\mu_3\text{-X})_2(\text{tmeda})_3]^+$, $M^{\text{II}} = V, Fe, Ti, Co$ e Ni ; $X = \text{haletos e/ou hidróxido}$, foram descritos na literatura. O primeiro envolve o desproporcionamento parcial de *trans*- $[MCl_2(\text{tmeda})_2]$ ($M = Ti, V$) em reações com NaNPh_2 , e resulta no cátion trinuclear M^{II} com contra-íons de vanádio(III) e titânio(III)/titânio(0)^{29b}. O segundo método, relatado recentemente, consiste da reação direta entre o haleto do metal(II) anidro e excesso de tmeda em soluções de thf. Esta rota tem sido empregada principalmente para haletos de níquel(II) e usualmente fornece como produtos uma mistura dos complexos tri e

mononuclear Ni-tmeda⁴¹. O terceiro método tem sido empregado na síntese de complexos homometálicos $[M^{II}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-X})_2(\text{tmeda})_3]^+$ ($M = \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{e Ni}$; $X = \text{Cl}^-$ e/ou OH^-) através da simples abstração de cloreto do *trans*- $[\text{MCl}_2(\text{tmeda})_2]$, $[\{\text{MCl}(\text{tmeda})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ou $[\text{MCl}_2(\text{tmeda})]$ por reagentes como $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, Me_3SiI , $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ e $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ em thf ou CH_2Cl_2 ^{29d}. O procedimento aqui descrito é um quarto método.

4.2. A Rota Nova: Síntese e Caracterização de Complexos Trinucleares

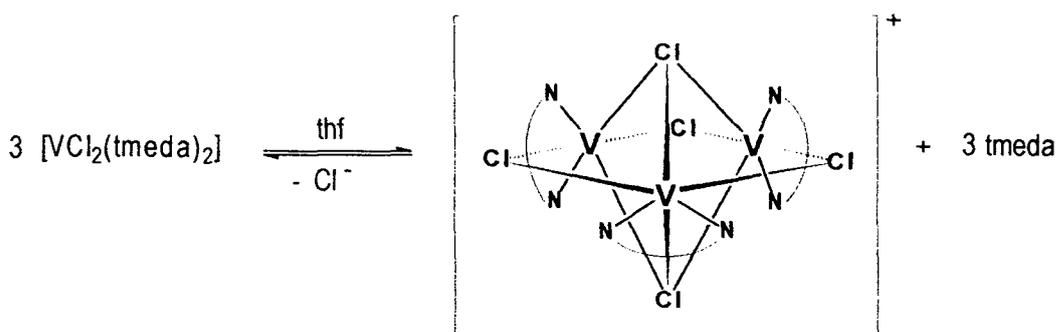


Nossos resultados mostraram que os complexos $[\text{V}^{II}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-X})_2(\text{tmeda})_3]^+$ também podem ser preparados pela reação entre $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]$, $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$ e um equivalente da diamina em uma razão molar 1:1:1 (**Esquema 3**)⁴⁰.



Esquema 3. Rota de preparação de complexos trinucleares

Isto nos permite um melhor controle da estequiometria da reação do que os outros métodos, evitando a formação de subprodutos, sendo uma alternativa conveniente para a rota de abstração de haleto (**esquema 4**).



Esquema 4. Rota de abstração de haleto.

Além disso, esta rota pode ser útil para a preparação de complexos *triângulo* mistos, a partir da escolha dos materiais de partida adequados. Nesta nova rota, a formação do cátion $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3]^+$ depende da transferência de um equivalente da diamina do $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ para um segundo centro de vanádio, o que nos dá uma idéia de como a auto-montagem ocorre.

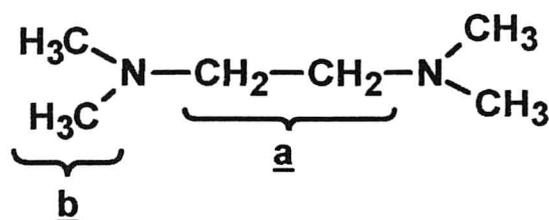
Através da rota de abstração de haleto (**Esquema 4**), o composto trinuclear também forma-se por auto-montagem, mas não há informações mecanísticas e é comum a formação de subprodutos, como a diamina protonada.

Para validar a rota nova, procedeu-se então à síntese racional do complexo $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3](\text{BPh}_4)$: dissolvendo-se quantidades estequiométricas de $[\text{V}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]$, $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ e tmeda em thf (**Esquema 3**).

Sintetizou-se o $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3](\text{BPh}_4)$ por ambas as rotas (rota nova e de abstração de haleto), e analisou-se os dois produtos visando confirmar que a nova rota realmente é eficiente na preparação de complexos homometálicos.

O espectro de ^1H -RMN de ambos os produtos apresenta o mesmo perfil (**Figuras 34 e 35**). O sinal em $\delta = 11,1$ ppm refere-se aos hidrogênios dos grupos -

CH₂ da diamina (**Esquema 5**). O sinal em $\delta = 10,4$ ppm refere-se aos hidrogênios dos grupos -CH₃. Estes sinais estão bastante deslocados para região de maior frequência devido ao efeito paramagnético do átomo de vanádio(II). Os sinais em $\delta = 7,29$, 6,86 e 6,71 ppm referem-se aos hidrogênios em *o*, *m* e *p* das fenilas do tetrafenilborato. Os sinais em $\delta = 3,6$ e 1,7 ppm são referentes aos hidrogênios do thf.



Esquema 5. Fórmula estrutural da tmeda.

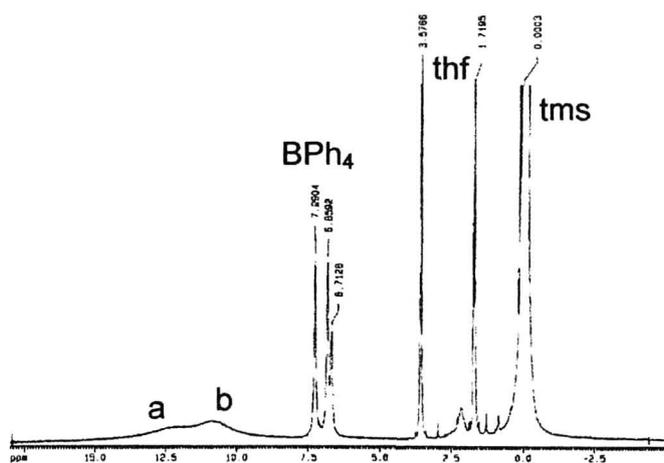


Figura 34. Espectro de ¹H-RMN do produto **10a**, obtido pela rota nova.

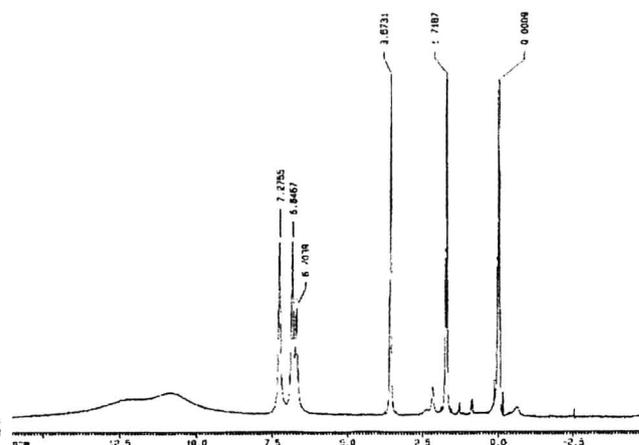


Figura 35. Espectro de ¹H-RMN do produto **10b**, obtido pela rota de abstração de haleto.

O espectro de massa (FAB-MS) de **10a** (rota nova) (**Figura 25**) apresenta o envelope de picos característico da espécie $[V_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3]^+$ em m/z 678 (20 %). Esta mesma intensidade foi observada para o produto **10b** (rota de

abstração de haleto)^{29d}

O sucesso da síntese dos trinucleares depende da diamina. Esta foi a conclusão obtida após as várias preparações de complexos trinucleares a partir dos mononucleares, como por exemplo, $[\text{VCl}_2(\text{dmeda})_2]$ (1) ou $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ (2). A ligação vanádio-dmeda em (1) é aparentemente muito forte para viabilizar a labilização de um equivalente da diamina para formar o $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{dmeda})_3]^+$. O sólido recuperado da mistura de reação tem microanálise muito próxima àquela do material de partida $[\text{VCl}_2(\text{dmeda})_2]$.

Na síntese de $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{deeda})_3](\text{BPh}_4)$, isolamos um sólido azul claro extremamente sensível ao ar mudando para roxo em poucos minutos, mesmo sob condições rigorosas de atmosfera inerte. Este comportamento é reprodutível. Admitindo-se que o pó azul claro é o complexo trinuclear, as observações sugerem que a interação vanádio-N(deeda) é mais fraca que a correspondente ligação vanádio-N(dmeda), nos respectivos complexos mononucleares. Este comportamento foi também evidenciado pelas propriedades espectroscópica e pela análise termogravimétrica dos complexos (Seção 4.3).

4.3. Caracterização Espectroscópica e Termogravimétrica dos Complexos Mononucleares $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$

Nesta seção iremos integrar todos os resultados apresentados nos capítulos anteriores, visando estabelecer uma ordem de estabilidade dos complexos mononucleares.

O espectro eletrônico dos complexos mononucleares mostrou bandas predominantemente na faixa do visível, e as baixas intensidades observadas são típicas de transições d-d (**Figura 36**). O desdobramento em 4 bandas mostrado pela análise bigaussiana confirma uma simetria menor que a octaédrica em torno do átomo de vanádio. Portanto, os espectros foram racionalizados com base em uma simetria D_{4h} e as bandas foram assim atribuídas: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$; ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g(1)$; ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$; ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g(2)$, do estado de menor para o de maior energia (**Figura 37**). As atribuições dos estados ${}^4E_g(1)$ e ${}^4E_g(2)$, mais altos em energia do que ${}^4B_{2g}$ e ${}^4A_{2g}$, respectivamente, foram baseadas na intensidade relativa das bandas. Uma simetria D_{4h} também foi atribuída para $[VCl_2(\text{etanol})_4]$ e $[VCl_2(\text{pirazina})_4]$ baseado no número de bandas observado no espectro visível.⁴³

Estas atribuições são consistentes com os valores dos parâmetros espectroscópicos D_t e $\delta\sigma$ ($\delta\sigma$ vem do Modelo do Orbital Molecular de MacClure)⁴⁴. O mesmo argumento foi utilizado por Baker e Phillips⁴⁵ para a série *trans*- $[Cr(en)_2X_2]^{n+}$. D_t é o parâmetro de campo cristalino que mede a assimetria do campo ligante e, portanto, o grau de distorção tetragonal. $\delta\sigma$ é uma medida da diferença das capacidades de estabilização de orbitais moleculares de simetria σ dos ligantes equatoriais e axiais. Um valor negativo de $\delta\sigma$ significa que os ligantes equatoriais proporcionam maior estabilização sigma do que os ligantes axiais. D_t foi determinado a partir do desdobramento do primeiro estado excitado, ${}^4T_{2g}$ (**Figura 37**), como mostra a **Equação 3** e $\delta\sigma$ a partir da **Equação 5**.

$$10Dq = v_1 \quad (\text{Equação 2})$$

$$D_t = 4/35(v_1 - v_2) \quad (\text{Equação 3})$$

$$D_s = 1/6[v_4 - v_3 + 5/4D_t] \quad (\text{Equação 4})$$

$$\delta\sigma = 1/4(v_3 - v_4 - v_1 + v_2) \quad (\text{Equação 5})$$

$v_1 - v_4$ referem-se às energias das transições 1 – 4 (**Figuras 36 e 37**).

Segundo a teoria de campo cristalino, a energia da transição (${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$) corresponde exatamente ao valor de $10 Dq$, fornecendo assim a seguinte ordem decrescente de força do ligante: $dmeda > deeda > tmeda > dieda$. Esta conclusão está de acordo com os valores de D_t e $\delta\sigma$ da **Tabela 20**.

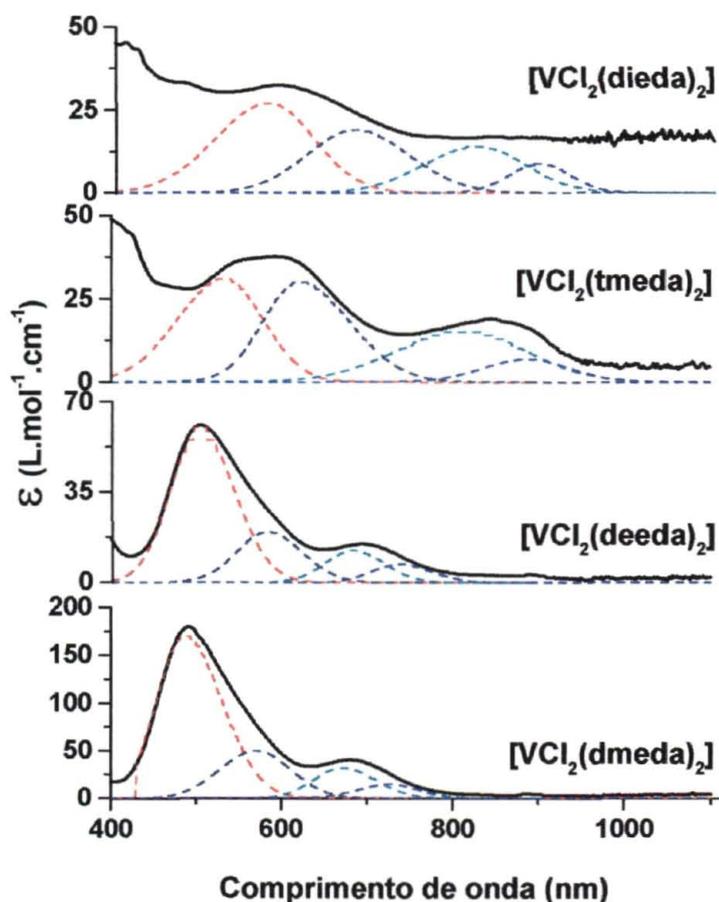


Figura 36. Espectros UV-visível dos complexos mononucleares, mostrando a deconvolução em 4 bandas.

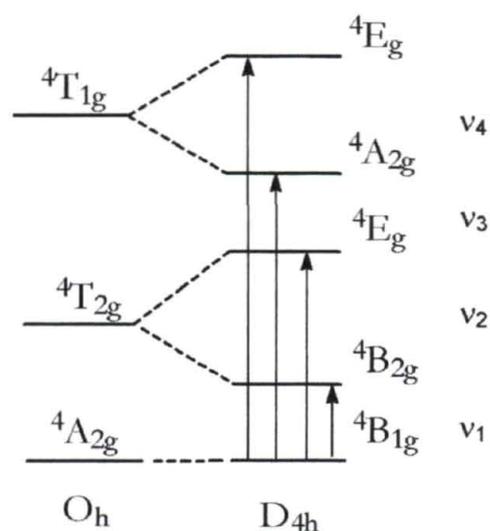


Figura 37. Diagrama de desdobramento dos estados de energia para o V^{II} em uma simetria D_{4h} .

As energias calculadas (usando o método INDO/S) dos orbitais moleculares dos complexos com maior contribuição da diamina (EOM) são também apresentadas na **Tabela 20**. As diferenças observadas são pequenas, mas reais. Observa-se que quanto mais forte a interação vanádio-diamina, mais negativos são os valores da EOM. Portanto, a EOM concorda com os dados de UV-vis e infravermelho.

A **Tabela 20** e a **Figura 38** apresentam respectivamente as frequências de estiramento V-N e os espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$. Estes espectros foram obtidos no intuito de estabelecer uma ordem relativa de força de ligação. Sabemos que quanto mais forte a ligação V-N, maior a frequência do estiramento. Sendo assim, a dmeda está mais fortemente ligada ao vanádio, seguida por deeda, tmeda e dieda. Podemos ver que os valores concordam com a análise de campo cristalino.

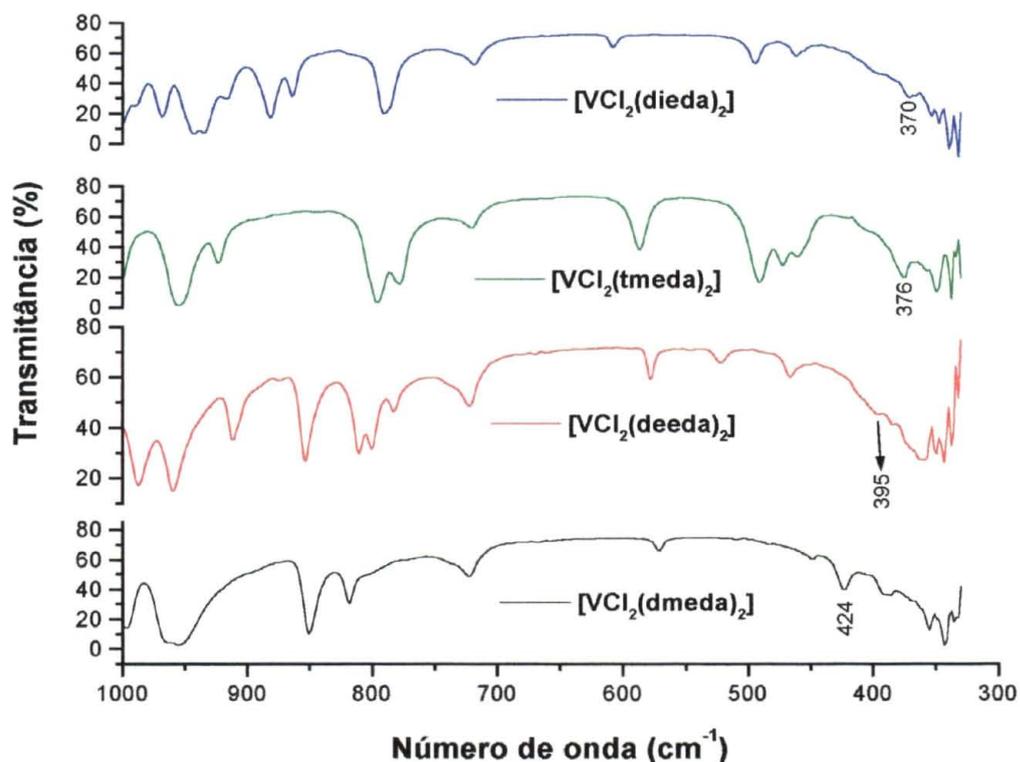


Figura 38. Espectros Infravermelho dos compostos **1** a **4** (ampliados), mostrando o estiramento V-N.

Tabela 20. Dados espectroscópicos para complexos de vanádio(II) com diaminas

Complexo	Comprimento de onda, nm	Dq, cm ⁻¹ ^b	D _t , cm ⁻¹ ^b	D _s , cm ⁻¹ ^b	δσ cm ⁻¹ ^b	EOM, kJ ^c	v(V-N)
[VCl ₂ (dmeda) ₂]	727, 671, 570, 486 ^a	1376	-130	534	-475	-1142	424
[VCl ₂ (deeda) ₂]	730, 676, 574, 494 ^a	1370	-125	496	-433	-1128	395
[VCl ₂ (tmeda) ₂]	890, 810, 612, 524 ^a	1130	-120	482	-423	-1124	376
[VCl ₂ (dieda) ₂]	894, 820, 674, 571 ^a	1119	-115	469	-415	-1115	370

^a Espectros feitos em thf. Atribuições para as transições proibidas por dipolo, do estado de menor para o de maior energia são: ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ (ν_1); ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g(1)$ (ν_2); ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$; (ν_3) ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g(2)$ (ν_4).

^b Calculado de acordo com **equações 2 a 5**.

^c EOM = a energia calculada do orbital molecular com a maior contribuição da diamina nos complexos [VCl₂(diamina)₂];

A **Tabela 21** mostra os dados termogravimétricos para a série [VCl₂(diamina)₂]. Há uma boa correlação entre a ordem do campo ligante e a força da ligação vanádio-N(diamina). A temperatura de dissociação da primeira diamina segue a seguinte ordem: dmeda (375 °C) > deeda (207 °C) > tmeda (173 °C) > dieda (150 °C). Os resultados dão um forte suporte à estabilidade relativa dos complexos [VCl₂(diamina)₂] segundo os dados espectroscópicos. É importante ressaltar que [VCl₂(dmeda)₂] perde um cloreto a 175°C, portanto, antes da dissociação da diamina e consistente, mais uma vez, com uma forte ligação vanádio-dmeda. Também foram notadas temperaturas de dissociação próximas para tmeda e dieda, sugerindo uma capacidade de coordenação similar.

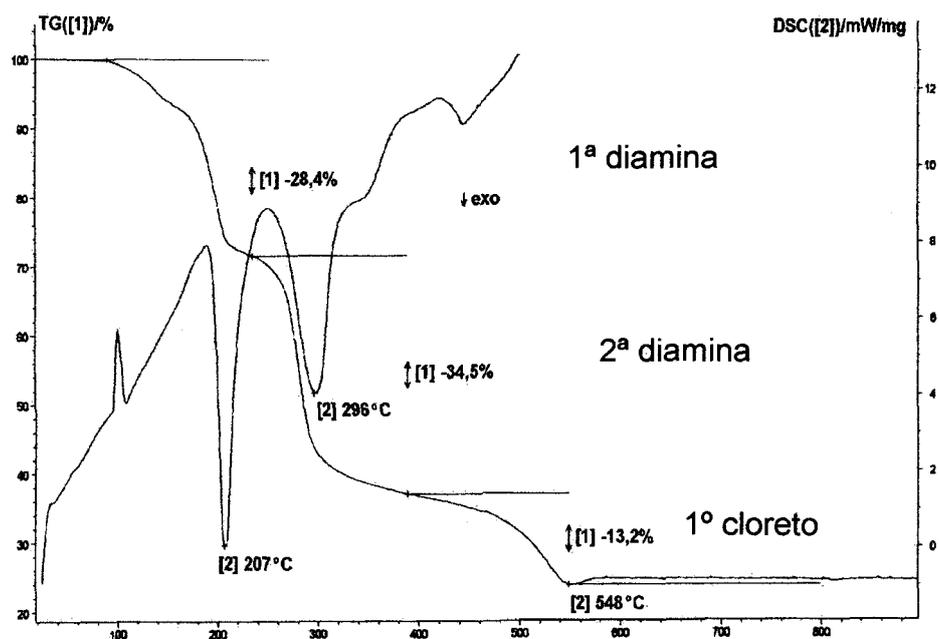


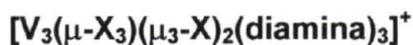
Figura 39. Curva de análise térmica para $[VCl_2(deeda)_2]$.

Tabela 21. Análise termogravimétrica dos complexos mononucleares sintetizados.

Os valores são: % perda de massa / temperatura em °C.

Perda de / diamina	dmeda	deeda	tmeda	dieda
1ª diamina	30,0 / 375	28,4 / 207	23,0 / 173	27,5 / 150
2ª diamina	*	34,5 / 296	30,0 / 252	30,0 / 445
1º cloreto	10,6 / 175	13,2 / 548	12,0 / 343	8 / 220
2º cloreto	13,8 / 277	*	11,5 / 516	10,0 / 270

4.4. Caracterização Espectroscópica dos Complexos Trinucleares



Os espectros UV-vis dos complexos trinucleares (Figura 40), $[V_3(\mu-X_3)(\mu_3-X)_2(\text{diamina})_3]^+$, foram interpretados com base em uma simetria D_{3h} , e as quatro bandas observadas para os compostos $[V_3(\mu-Cl_3)(\mu_3-Cl)_2(\text{tmeda})_3](BPh_4)$ (em $\lambda = 610, 461, 410$ e 360 nm) e $[V_3(\mu-Cl_3)(\mu_3-Cl)_2(\text{teeda})_3](Cl)$ (em $\lambda = 900, 765, 630$ e 476 nm) foram atribuídas às transições: ${}^4E'' \rightarrow {}^4E'$, ${}^4E'' \rightarrow {}^4A_2'$, ${}^4E'' \rightarrow {}^4E''$, ${}^4E'' \rightarrow {}^4A_2'$ (Figuras 40 e 41).

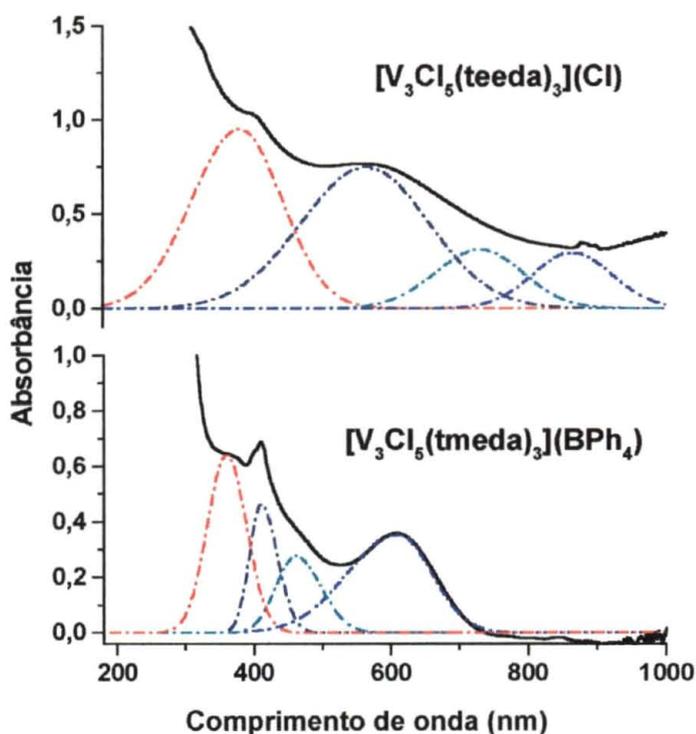


Figura 40. Espectros UV-visível dos complexos trinucleares, mostrando a deconvolução em 4 bandas.

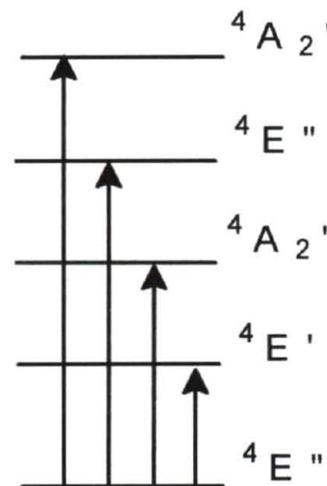


Figura 41. Diagrama de desdobramento dos estados de energia para o V^{II} em uma simetria D_{3h} .

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

A proposta inicial deste trabalho envolvia a síntese de complexos mono- e trinucleares de vanádio(II) utilizando diaminas com diferentes demandas estéricas.

Nosso trabalho sintético, juntamente com as análises espectroscópicas e termogravimétricas permitiu o estudo sistemático da estabilidade relativa dos complexos $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$ e $[\text{V}_3\text{Cl}_5(\text{diamina})_3]^+$. Além disso, apresentamos uma rota sintética inédita para a preparação dos complexos trinucleares.

As sínteses dos complexos mononucleares com as diaminas dmeda, deeda e dieda foram realizadas com sucesso, observando-se a estequiometria $[\text{VCl}_2(\text{diamina})_2]$. Com dtbeda, obteve-se o complexo $[\text{VCl}_2(\text{dtbeda})(\text{thf})_2]$ com somente uma diamina ligada, sendo a esfera de coordenação completada por thf. A utilização dos complexos mononucleares como precursores de complexos trinucleares do tipo $[\text{V}_3(\mu\text{-X}_3)(\mu_3\text{-X})_2(\text{diamina})_3]^+$ foi satisfatória na preparação de $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl}_3)(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{deeda})_3](\text{Cl})$, $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl}_3)(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{dieda})_3](\text{Cl})$, e $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl}_3)(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{tmeda})_3](\text{BPh}_4)$. O composto mononuclear mais estável foi o $[\text{VCl}_2(\text{dmeda})_2]$, não se convertendo em $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl}_3)(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{dmeda})_3]^+$. Este resultado, provavelmente, é consequência da menor demanda estérica da dmeda. Já o complexo $[\text{V}_3(\mu\text{-Cl}_3)(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{teeda})_3]^+$ é o complexo trinuclear mais estável, não se observando qualquer evidência da formação do correspondente mononuclear, $[\text{VCl}_2(\text{teeda})_2]$.

O efeito estérico também se manifestou quando comparamos as estruturas de raio-X dos complexos $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ e $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$. Os dados revelaram que

deada, o menos volumoso dos dois, tem uma ligação vanádio-nitrogênio mais curta e, portanto, mais forte.

Considerando-se os dados espectroscópicos, há uma real embora pequena dependência das energias das transições d-d com a natureza da diamina. Há também uma clara e boa correlação entre os resultados de UV-vis, infravermelho e termogravimetria com as energias calculadas dos orbitais moleculares com maior contribuição das diaminas. Lembrando que as estabilidades de todos os compostos resultam de efeitos sinérgicos que incluem aspectos eletrônicos e estereoquímicos.

Em todos os complexos mononucleares o único tipo de ligação no plano equatorial é o σ . A estabilidade adicional é fornecida pelas interações axiais fracas com os cloretos, através de ligações π com os orbitais d_{xz} e d_{yz} do vanádio. Quanto mais forte a ligação V-diamina, mais fraca deve ser a ligação axial V-Cl, como pode ser visto na **Tabela 10** (página 44). Este resultado provavelmente terá implicações na determinação da labilidade dos cloretos.

A nova rota de síntese do $[V_3Cl_5(tmeda)_3][BPh_4]$ é mais conveniente em relação às demais vias conhecidas, permitindo um melhor controle estequiométrico, que pode ser explorado para a síntese de complexos inéditos heterobimetálicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SELLMANN, D.; SUTTER, J.; In quest of competitive catalysts for nitrogenases and other metal sulfur enzymes. **Acc. Chem. Res.**, vol. 30, p. 460, 1997.
2. EADY, R. R.; LEIGH, G. J.; Metals in the nitrogenases. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2739-2747, 1994.
3. KIM, J.; REES, D. C.; Nitrogenase and biological nitrogen fixation. **Biochemistry**, vol. 33, n. 2, p. 389-397, 1994.
4. LEIGH, G. J.; Fixing nitrogen any which way. **Science**, vol. 279, p. 506-507, 1998.
5. (a) BORTELS, H.; **Arch. Mikrobiol.**, vol.1, p. 333, 1930. (b) BORTELS, H. **Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd. Infektionskr., Abt.** vol. 2, p. 193, 1936.
6. LEIGH, G. J.; A fixation with fixation. **Science**, vol. 268, p. 827-828, 1995.
7. ALLEN, A. D.; SENOFF, C. V.; Nitrogenopentammineruthenium(2) complexes.. **Chem. Comm.**, p. 621, 1965. (b) SENOFF, C. V.; The discovery of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ - a case of serendipity and the scientific method. **J. Chem. Educ.**, vol. 67, p. 368, 1990.
8. HOWARD, J. B.; REES, D. C.; Structural basis of biological nitrogen fixation. **Chem. Rev.**, vol. 96, p. 2965-2982, 1996.
9. EADY, R. R.; Structure-function relationships of alternative nitrogenases. **Chem. Rev.**, vol. 96, p. 3013-3030, 1996.

10. (a) EINSLE, O.; TEZCAN, F. A.; ANDRADE, S. L. A.; SCHMID, B.; YOSHIDA, M.; HOWARD, J. B.; REES, D. C.; **Science**, vol. 297, 1696, 2002. (b) SMITH, B. E.; **Science**, vol. 297, 1654, 2002.
11. BURGUESS, B.F.; LOWE, D. J.; Mechanism of molybdenum nitrogenase. **Chem. Rev.** vol. 96, 2983, 1996.
12. EADY, R. R.; **J. Inorg. Biochem.** vol. 86, p. 42, 2001.
13. RIBBE, M.; GADKARI, D., MEYER, O.; N₂ fixation by *Streptomyces thermoautotrophicus* involves a molybdenum-dinitrogenase and a manganese-superoxide reductase that couple N₂ reduction to the oxidation of superoxide produced from O₂ by a molybdenum-CO dehydrogenase. **J. Biol. Chem.** vol. 272, 26627, 1997.
14. CHIU, H. J.; PETERS, J. W.; LANZILOTTA, W. N.; RYLE, M. J.; SEEFELDT, L. C.; HOWARD, J. B.; REES, D. C.; MgATP-bound and nucleotide-free structures of a nitrogenase protein complex between the Leu 127 Δ -Fe-protein and the MoFe-protein. **Biochemistry**, vol. 40, p. 641-650, 2001.
15. REHDER, D.; The bioinorganic chemistry of vanadium. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** vol. 30, 148, 1991.
16. EADY, R. R.; ROBSON, R. L.; RICHARDSON, T. H.; MILLER, R. W.; HAWKINS, M.; The vanadium nitrogenase of *Azobacter croococcum*. **Chem. Rev.**, vol. 244, p. 197-207, 1987.
17. GAMBAROTA, S.; Dinitrogen fixation and activation after 30 years: a puzzle still unsolved. **J. Organometal. Chem.** vol. 500, p. 117-126, 1995.

18. (a) NIKONOVA, L. A.; OVCHARENKO, A. G.; EFIMOV, O. N.; AVILOV, V. A.; SHILOV, A. E.; **Kinet. Katal.**, vol. 8, p. 1602-, 1972. (b) NIKONOVA, L. A.; SHILOV, A. E.; **Kinet. Katal.** vol. 6, 245, 1982.
19. LUNEVA, N. P.; MORAVSKY, A. P.; SHILOV, A. E.; **Nouv. J. Chim.** vol. 6, 245, 1982.
20. HENDERSON, R. A. ; **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 503, 1995.
21. (a) LEIGH, G. J.; MCMAHON, C. N.; **J. Organomet. Chem.** vol. 500, p. 219, 1995. (b) HILLS, A.; HUGHES, D. L.; JIMENEZ-TENORIO, M.; LEIGH, G. J.; MCGEARY, C. A.; ROWLEY, A. T.; BRAVO, M.; MCKENNA, M. C.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** p. 522, 1991. (c) MCKENNA, C. E.; MCKENNA, M. C.; HUANG, C. W.; **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, vol. 76, p. 4773, 1979.
22. LEIGH, G. J.; **New J. Chem.** vol. 18, p. 157, 1994.
23. (a) SHILOV, A. E.; DENISOV, N. T.; EFIMOV, O. N.; SHUVALOV, V. P.; SHUVALOVA, N. I.; SHILOVA, A. K.; **Nature** vol. 231, 460, 1971. (b) ZONES, S. I.; PALMER, J. C.; DOEMENY, J. M.; SCHRAUZER, G. N.; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** vol. 100, 2113, 1978.
24. EDEMA, J. J. H.; GAMBAROTTA, S.; MEETSMA, A.; Divalent vanadium and dinitrogen fixation: the preparation and X-ray structure of $(\mu)(N_2)\{[o-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2V(py)\}_2(thf)_2$. **J. Am. Chem. Soc.** vol. 111, 6878, 1989.
25. FERGUSON, R.; SOLARI, E.; FLORIANI, C.; OSELLA, D.; RAVERA, M.; RE, N.; CHIESI-VILLA, A.; RIZZOLI, C.; Stepwise reduction of dinitrogen occurring on a divanadium model compound: a synthetic, structural, magnetic,

- electrochemical, and theoretical investigation on the $[V=N=N=V]^{n+}$ [$n = 4-6$] based complexes **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 119, p. 10104-10115, 1997.
26. PICKETT, C. J.; TALARMIN, J.; Electrosynthesis of ammonia. **Nature**, vol. 317, p. 652-653, 1985.
27. GLOWIAK, T.; KUBIAK, M.; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B.; **Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.** vol. 25, 359, 1977.
28. HANDLEY, D. A.; LEIGH, G. J.; Complexes of metal(II) halides of the first transition series with *N,N,N',N'*-tetramethylmethane-diamine, -ethane-1,2-diamine and -propane-1,3-diamine. **Inorg. Chim. Acta.** vol. 314, 14, 2001.
29. (a) EDEMA, J. J. H.; MEETSMA, A.; GAMBAROTTA, S.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 951, 1990; (b) EDEMA, J. J. H.; DUCHATEAU, R.; GAMBAROTTA, S.; BENSIMON, C.; Labile *triangulo*-tritanium(II) and trivanadium(II) clusters. **Inorg. Chem.** vol. 30, 3585, 1991; (c) HUGHES, D. L.; LARKWORTHY, L. F.; LEIGH, G. J.; MCGARRY, C. J.; SANDERS, J. R.; SMITH, G. J.; DE SOUZA, J. S.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 2137, 1994; (d) HITCHCOCK, P. B.; HUGHES, D. L.; LARKWORTHY, L. F.; LEIGH, G. J.; MARMION, C. J.; SANDERS, J. R.; SMITH, G. J.; DE SOUZA, J. S.; New compounds containing the *triangulo*-trichlorovanadium(II) moiety. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** 1127, 1997.
30. PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals.* 3 ed. Butterworth Heenemann: Oxford, 1997.
31. (a) FARRUGIA, L. J.; **J. Appl. Cryst.** vol. 32, 837, 1999; (b) FARRUGIA, L. J.; **J. Appl. Cryst.** vol. 30, 565, 1997.

32. SHELDRICH, G. M.; *SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
33. EARNSHAW, A.; *Introduction to magnetochemistry*. London: Academic Press, 115p, 1968.
34. (a) RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C.; *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* vol. 32, 111, 1973; (b) BACON, A. D.; ZERNER, M. C.; *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* vol. 53, 21, 1979; (c) ZERNER, M. C.; LOEW, G. H.; KIRCHNER, R. F.; MUELLER-WESTERHOFF, U. T.; An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes. Ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 102, 589, 1980; (d) ANDERSON, W. P.; EDWARDS, W.D.; ZERNER, M. C.; Calculated spectra of hydrated ions of the first transition-metal series. *Inorg. Chem.* vol. 25, 2728, 1986; (e) ANDERSON, W. P.; CUNDARI, T.R.; DRAGO, R.S.; ZERNER, M. C.; Utility of the semi-empirical INDO/1 method for the calculation of the geometries of second-row transition-metal species. *Inorg. Chem.* vol. 29, 1, 1990; (f) ANDERSON, W. P.; CUNDARI, T.R.; ZERNER, M. C.; *Int. J. Quantum Chem.* vol. 39, 31, 1991; (g) CORY, M. G.; KOSTLMEYER, S.; KOTZIAN, M.; ROSCH, N.; ZERNER, M. C.; An intermediate neglect of differential overlap technique for actinide compounds. *J. Chem. Phys.* vol. 100, 1353, 1994.
35. (a) BOUMA, R. J.; TEUBEN, J. H.; BEUKEMA, *et al.*; Identification of the zinc reduction product $VCl_3 \cdot 3thf$ as $[V_2Cl_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$. *Inorg. Chem.* vol. 23, 2715, 1984; (b) COTTON, F. A.; DURAJ, S. A.; EXTINE, M. W.; *et al.*; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1377, 1983.
36. COTTON, F. A.; DURAJ, S. A.; ROTH, W. J.; Two compounds containing the *tris*-(μ -chloro)hexakis(tetrahydrofuran)divanadium(II) cation. Preparation, structures, and spectroscopic characterization. *Inorg. Chem.* vol. 24, 913, 1985.

37. EDEMA, J. J. H.; STAUTHAMER, W.; VAN BOLHUIS, F.; GAMBAROTTA, S.; SMEETS, W. J. J.; SPEK, A. L.; Novel vanadium(II) amine complexes: a facile entry in the chemistry of divalent vanadium. Synthesis and characterization of mononuclear L_4VCl_2 [L = amine, pyridine]: X-ray structures of *trans*-(tmeda) $_2VCl_2$ [tmeda = *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine] and *trans*- $Mz_2V(py)_2$ [Mz = *o*-C₆H₄CH₂N(CH₃)₂, py = pyridine]. *Inorg. Chem.* vol. 29, 1302, 1990.
38. NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley: New York, vol. 1, p. 87, 1986.
39. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; *Identificação de compostos orgânicos*. Guanabara Koogan AS: Rio de Janeiro, 1979.
40. (a) NIEDWIESKI, A. C.; RAIMONDI, A. C.; HUGHES, D. L.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S.; SOARES, J. F.; In: PEDROSA, F.; HUNGRIA, M.; YATES, G.; NEWTON, W. E. (eds.); *Nitrogen Fixation: From Molecules to Crop Productivity*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, vol. 38, p. 62; (b) EVANS, D. J.; HITCHCOOK, P. B.; HUGHES, D. L.; LEIGH, G. J.; NICHOLSON, B. H.; NIEDWIESKI, A. C.; NUNES, F. S.; SOARES, J. F.; The synthesis of *triangulo*-trimetal complexes containing both iron(II) and vanadium(II). *Inorg. Chim. Acta*, vol. 319, 147, 2001.
41. (a) DEBRECZENI, F.; POLGAR, J.; NAGYPAL, I.; *Inorg. Chim. Acta*, 71, 195, 1983. (b) BJERRUM, J.; et al. *Stability Constants*, Chemical Society, London, 1958.

42. HANDLEY, D. A.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, J. G.; Triangulopentahalotrimetal complexes of nickel(II) and cobalt(II) with *N,N,N',N'*-tetramethylethane-1,2-diamine and related compounds. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 314, 1, 2001.
43. LARKWORTHY, L. F.; O'DONOGHUE, M. W.; Ethanolates and heterocyclic amine complexes of vanadium(II). **Inorg. Chim. Acta**, vol. 71, 81, 1983.
44. MCCLURE, D. S.; *Advances in the chemistry of coordination compounds*. S. Kirscher, Ed. The MacMillan Co., New York, pág. 498, 1961.
45. BAKER, JR., W. A. ; PHILLIPS, M. G.; Band splittings in *trans*-diacidobisethylenediamine complexes of chromium(III). **Inorg. Chem.** vol. 5, 1042, 1966.
46. LEVER, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, págs. 310-311, 1964.
47. DRAGO, R. S.; *Physical methods in chemistry*. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1977.
48. McGraw-Hill Book Company. International critical tables. New York, vol. 6, 1929.
49. KAHN, O.; *Molecular magnetism*. New York, VCH, 1993.
50. LQES - lqes@iqm.unicamp.br
51. SHRIVER, D. F.; *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, N.Y. (1969).
52. ALVES, O. L.; Técnicas de síntese em atmosfera inerte. **Química Nova**, vol. 9, 276-281, 1986.

ANEXO 1. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA [VCl₂(deeda)₂] (2).

Tabela 1. Dados cristalinos e refinamento de estrutura para [VCl₂(EtNHCH₂CH₂NHEt)₂].

Código de identificação	sep1900	
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₃₂ Cl ₂ N ₄ V	
Massa molar	354.26 g/mol	
Temperatura	173(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No.2)	
Dimensões da célula unitária	a = 6.7408(13) Å	α = 84.345(11)°.
	b = 7.9366(19) Å	β = 84.072(14)°.
	c = 8.302(2) Å	γ = 84.279(13)°.
Volume	437.8(2) Å ³	
Z	1	
Densidade (calculada)	1.34 Mg/m ³	
Coefficiente de absorção	0.87 mm ⁻¹	
F(000)	189	
Dimensões do cristal	0.20 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Faixa de theta para coleta de dados	3.74 a 24.97°.	
Índice de faixas	-7<=h<=7, -9<=k<=8, -9<=l<=9	
Reflexões coletadas	2897	
Reflexões independentes	1503 [R(int) = 0.100]	
Reflexões com I>2sigma(I)	954	
Integralidade para theta = 24.97°	98.4 %	
Tmax. e Tmin.	0.979 e 0.850	
Método de refinamento	máximos quadrados de matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	1503 / 0 / 96	
Perfeição do ajuste em F ²	0.980	
Índices R finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0.071, wR2 = 0.162	
Índices R (todos dados)	R1 = 0.120, wR2 = 0.189	
Maior diferença pico e poço	0.60 e -0.80 e.Å ⁻³	

A intensidade de difração do cristal cai rapidamente com o aumento de theta.

Coleta de dados KappaCCD , Programa WinGX , Correção de absorção MULTISCAN.

Refinamento usando SHELXL-97, modelagem usando ORTEP-3 para Windows

Tabela 2. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para sep1900. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U^i ortogonalizado.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	0	5000	5000	26(1)
Cl	2317(2)	6651(2)	6238(2)	35(1)
N(1)	302(7)	2918(7)	6989(6)	31(1)
N(2)	-2672(8)	5805(6)	6719(6)	31(1)
C(1)	-1106(9)	3409(8)	8393(7)	34(1)
C(2)	-3044(9)	4247(8)	7776(8)	36(2)
C(3)	2302(9)	2330(8)	7490(7)	34(2)
C(4)	2419(10)	659(8)	8572(8)	42(2)
C(5)	-2677(9)	7286(7)	7689(7)	35(2)
C(6)	-2675(10)	8951(8)	6649(8)	40(2)

Tabela 3. Comprimento de ligação [Å] e ângulos [°] para sep1900.

V-N(1)	2.228(5)
V-N(2)	2.260(5)
V-Cl	2.4936(14)
N(1)-C(3)	1.469(7)
N(1)-C(1)	1.483(8)
N(2)-C(2)	1.471(8)
N(2)-C(5)	1.489(7)
C(1)-C(2)	1.519(9)
C(3)-C(4)	1.527(9)
C(5)-C(6)	1.505(8)
N(1)-V-N(1)'	180.000(1)
N(1)-V-N(2)'	99.58(18)
N(1)-V-N(2)	80.42(18)
N(2)'-V-N(2)	180.000(1)
N(1)-V-Cl	90.47(14)
N(1)''-V-Cl	89.53(14)
N(2)-V-Cl	93.63(13)
Cl'-V-Cl	180.00(5)
C(3)-N(1)-C(1)	111.5(4)
C(3)-N(1)-V	119.2(4)
C(1)-N(1)-V	107.4(3)
C(2)-N(2)-C(5)	111.2(5)
C(2)-N(2)-V	103.9(3)
C(5)-N(2)-V	121.5(4)
N(1)-C(1)-C(2)	109.2(5)
N(2)-C(2)-C(1)	110.6(5)
N(1)-C(3)-C(4)	115.0(5)
N(2)-C(5)-C(6)	112.6(5)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

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

Tabela 4. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para sep1900. O expoente do fator de deslocamento anisotrópico tem a forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
V	26(1)	31(1)	21(1)	-6(1)	-2(1)	-3(1)
Cl	31(1)	40(1)	38(1)	-13(1)	-7(1)	-5(1)
N(1)	31(3)	38(3)	25(3)	-6(2)	-3(2)	-8(2)
N(2)	28(3)	39(3)	27(3)	-9(2)	-11(2)	0(2)
C(1)	41(4)	35(4)	27(3)	-8(3)	2(3)	-5(3)
C(2)	30(3)	43(4)	34(4)	-12(3)	7(3)	-3(3)
C(3)	32(3)	42(4)	29(4)	-3(3)	-2(3)	-6(3)
C(4)	46(4)	42(4)	37(4)	-2(3)	-12(3)	2(3)
C(5)	40(4)	35(4)	31(4)	-13(3)	0(3)	2(3)
C(6)	49(4)	38(4)	31(4)	-8(3)	4(3)	-2(3)

Tabela 5. Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para sep1900.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-240(100)	2160(80)	6610(80)	41(19)
H(2)	-3490(80)	5990(60)	6130(70)	5(13)
H(1B)	-504	4209	9001	41
H(1A)	-1383	2389	9137	41
H(2B)	-3634	3446	7161	43
H(2A)	-4013	4531	8711	43
H(3B)	2765	3222	8077	41
H(3A)	3238	2195	6501	41
H(4C)	1533	784	9574	62
H(4B)	3800	364	8843	62
H(4A)	2001	-245	7994	62
H(5B)	-1480	7137	8305	42
H(5A)	-3877	7319	8484	42
H(6C)	-1478	8934	5871	60
H(6B)	-2671	9882	7341	60
H(6A)	-3875	9121	6058	60

ANEXO 2. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA [VCl₂(dtbeda)(thf)₂] (4).

Tabela 1. Dados cristalinos e refinamento estrutural do [VCl₂(thf)₂(tBuNCH₂CH₂NtBu)].

Código de identificação	mar1101	
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ V	
Massa molar	436.34 g/mol	
Temperatura	173(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c (No.15)	
Dimensões da célula unitária	a = 20.915(2) Å	α = 90°.
	b = 10.3733(9) Å	β = 113.236(5)°.
	c = 11.4042(13) Å	γ = 90°.
Volume	2273.6(4) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	1.28 Mg/m ³	
Coefficiente de absorção	0.69 mm ⁻¹	
F(000)	932	
Dimensões do cristal	0.20 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Faixa de theta para coleta de dados	3.74 a 27.52°.	
Índice de faixas	-24 ≤ h ≤ 27, -13 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexões coletadas	8029	
Reflexões independentes	2597 [R(int) = 0.056]	
Reflexões com I > 2σ(I)	2003	
Integralidade para theta = 27.52°	99.2 %	
Tmax. e Tmin.	0.931 e 0.838	
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	2597 / 0 / 114	
Perfeição do ajuste em F ²	1.066	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.053, wR2 = 0.127	
Índices R (todos dados)	R1 = 0.073, wR2 = 0.137	
Maior diferença pico e poço	0.70 e -0.45 e.Å ⁻³	

A molécula apresenta um eixo de rotação cristalográfica C2.

Coleta de dados KappaCCD, Programa WinGX, correções de absorção MULTISCAN.

Refinamento SHELXL-97, modelagem usando ORTEP-3 para Windows (elipsóides 20%).

Tabela 2. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para mar1101. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	5000	7239(1)	2500	26(1)
Cl	5171(1)	7199(1)	4787(1)	35(1)
O	5737(1)	8875(2)	2890(2)	33(1)
N	4284(1)	5557(2)	2406(2)	31(1)
C(1)	4614(2)	4410(3)	2102(3)	37(1)
C(2)	3499(2)	5559(3)	1762(3)	36(1)
C(3)	3238(2)	6618(3)	2383(3)	45(1)
C(4)	3274(2)	5829(3)	346(3)	46(1)
C(5)	3188(2)	4263(3)	1948(3)	44(1)
C(6)	6125(2)	9463(3)	4123(3)	39(1)
C(7)	6266(2)	10829(3)	3844(3)	48(1)
C(8)	6334(2)	10683(3)	2581(3)	47(1)
C(9)	5785(2)	9702(3)	1900(3)	41(1)

Tabela 3. Comprimento de ligação [\AA] e ângulos [$^\circ$] para mar1101.

V-O	2.217(2)
V-N	2.274(2)
V-Cl	2.4888(7)
O-C(9)	1.453(3)
O-C(6)	1.451(3)
N-C(1)	1.483(4)
N-C(2)	1.511(4)
C(1)-C(1)'	1.508(6)
C(2)-C(3)	1.520(4)
C(2)-C(4)	1.519(4)
C(2)-C(5)	1.544(4)
C(6)-C(7)	1.506(4)
C(7)-C(8)	1.511(5)
C(8)-C(9)	1.502(4)
O-V-O'	80.02(10)
O-V-N	171.80(7)
O'-V-N	100.69(8)
O-V-N'	100.69(8)
O'-V-N'	171.80(7)
N-V-N'	79.80(12)
O-V-Cl'	91.38(5)
O'-V-Cl'	90.07(5)
N-V-Cl'	96.78(6)
N'-V-Cl'	81.76(6)
O-V-Cl	90.07(5)
O'-V-Cl	91.38(5)
N-V-Cl	81.76(6)
N'-V-Cl	96.78(6)
Cl'-V-Cl	178.11(4)
C(9)-O-C(6)	108.7(2)
C(9)-O-V	123.51(16)
C(6)-O-V	126.51(16)
C(1)-N-C(2)	113.8(2)

C(1)-N-V	105.55(16)
C(2)-N-V	126.21(17)
N-C(1)-C(1)'	110.2(2)
N-C(2)-C(3)	107.2(2)
N-C(2)-C(4)	109.8(2)
C(3)-C(2)-C(4)	110.2(3)
N-C(2)-C(5)	111.6(2)
C(3)-C(2)-C(5)	108.4(2)
C(4)-C(2)-C(5)	109.6(3)
O-C(6)-C(7)	105.8(2)
C(6)-C(7)-C(8)	102.0(3)
C(9)-C(8)-C(7)	102.7(3)
O-C(9)-C(8)	105.8(2)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

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

Tabela 4. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para mar1101. O expoente do fator de deslocamento anisotrópico toma a forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
V	37(1)	23(1)	22(1)	0	15(1)	0
Cl	51(1)	33(1)	24(1)	-1(1)	18(1)	-5(1)
O	44(1)	29(1)	27(1)	0(1)	17(1)	-6(1)
N	36(1)	26(1)	33(1)	-2(1)	16(1)	-2(1)
C(1)	47(2)	24(1)	45(2)	-5(1)	22(1)	-2(1)
C(2)	40(2)	33(2)	36(2)	-3(1)	18(1)	-4(1)
C(3)	48(2)	37(2)	57(2)	-4(2)	30(2)	-1(1)
C(4)	44(2)	53(2)	37(2)	-3(1)	12(1)	-7(1)
C(5)	49(2)	36(2)	51(2)	-4(1)	23(2)	-8(1)
C(6)	47(2)	37(2)	28(1)	-2(1)	11(1)	-6(1)
C(7)	64(2)	35(2)	40(2)	-3(1)	16(2)	-11(2)
C(8)	57(2)	39(2)	43(2)	8(1)	20(2)	-11(1)
C(9)	59(2)	34(2)	34(2)	6(1)	21(1)	-10(1)

Tabela 5. Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para mar1101.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4531	4418	1185	45
H(1B)	4403	3616	2275	45
H(3A)	3388	6436	3296	67
H(3B)	2729	6651	1984	67
H(3C)	3429	7449	2270	67
H(4A)	3446	5142	-44	69
H(4B)	3467	6658	230	69
H(4C)	2765	5860	-62	69
H(5A)	3346	3572	1541	66
H(5B)	2679	4313	1559	66
H(5C)	3342	4083	2862	66
H(6A)	6566	8996	4578	46
H(6B)	5849	9451	4656	46
H(7A)	6700	11164	4512	57
H(7B)	5875	11408	3769	57
H(8A)	6244	11509	2108	56
H(8B)	6803	10368	2701	56
H(9A)	5333	10129	1418	50
H(9B)	5918	9194	1296	50

ANEXO 3. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[\text{V}_3\text{Cl}_5(\text{teeda})(\text{OH})(\text{thf})_2]_2 \cdot 2(\text{thf})$ (12).

Tabela 1. Dados cristalinos e de refinamento de estrutura para $[\text{V}_3\text{Cl}_5(\text{OH})(\text{thf})_2(\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)]_2 \cdot 2(\text{thf})$.

Código de identificação	apr1501	
Fórmula empírica	$\text{C}_{36} \text{H}_{82} \text{Cl}_{10} \text{N}_4 \text{O}_6 \text{V}_6 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	
Massa molar	1471.40 g/mol	
Temperatura	173(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$\text{P}2_1/\text{n}$ (No.14)	
Dimensões da célula unitária	$a = 11.8005(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.7492(14)$ Å	$\beta = 103.600(4)^\circ$.
	$c = 15.6253(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3360.2(4)$ Å ³	
Z	2	
Densidade (calculada)	1.45 Mg/m ³	
Coefficiente de absorção	1.24 mm ⁻¹	
F(000)	1524	
Dimensões do cristal	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³	
Faixa de theta coleta de dados	3.71 a 23.00°.	
Índice de faixas	$-12 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 20, -17 \leq l \leq 15$	
Reflexões coletadas	14014	
Reflexões independentes	4615 [R(int) = 0.044]	
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	3805	
Integralidade para theta = 23.00°	98.8 %	
Tmax. e Tmin.	0.839 e 0.766	
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	4615 / 0 / 329	
Perfeição do ajuste em F ²	1.032	
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.042, wR2 = 0.104	
Índices R (todos dados)	R1 = 0.055, wR2 = 0.113	
Maior diferença pico e poço	0.79 e -0.45 e.Å ⁻³	
Há uma ligação hidrogênio O-H...Cl(1)?		

Coleta de dados KappaCCD, Programa WinGX, correção de absorção MULTISCAN .
Refinamento usando SHELXL-97, modelagem usando ORTEP-3 para Windows (elipsóides a 20%).

Tabela 2. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para apr1501. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U^i ortogonalizado.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	637(1)	1123(1)	-778(1)	37(1)
V(2)	-1451(1)	1051(1)	50(1)	34(1)
V(3)	632(1)	2012(1)	882(1)	40(1)
Cl(1)	-1271(1)	498(1)	-1374(1)	39(1)
Cl(2)	-1246(1)	1842(1)	1368(1)	47(1)
Cl(3)	2179(1)	1968(1)	14(1)	55(1)
Cl(4)	-717(1)	2157(1)	-632(1)	43(1)
Cl(5)	1883(1)	60(1)	-776(1)	44(1)
O(1)	783(3)	1401(2)	-2076(2)	58(1)
O(2)	-3281(2)	1245(2)	-466(2)	50(1)
O(3)	343(2)	960(2)	457(2)	35(1)
O(4)	2290(8)	-173(3)	-3801(6)	162(3)
N(1)	1779(4)	1814(2)	2224(3)	62(1)
N(2)	881(4)	3182(2)	1277(3)	59(1)
C(1)	1634(5)	2511(3)	2664(4)	86(2)
C(2)	1808(5)	3136(3)	2112(4)	75(2)
C(3)	-154(5)	3535(3)	1494(3)	66(2)
C(4)	-1152(5)	3668(3)	702(4)	79(2)
C(5)	1325(6)	3601(3)	611(4)	85(2)
C(6)	1613(7)	4393(3)	839(6)	114(3)
C(7)	1286(5)	1215(3)	2703(3)	72(2)
C(8)	1883(7)	1109(4)	3664(4)	101(2)
C(9)	3020(5)	1695(3)	2262(4)	78(2)
C(10)	3288(5)	987(3)	1939(4)	75(2)

C(11)	408(13)	1005(6)	-2822(5)	219(7)
C(12)	457(9)	1439(8)	-3587(5)	163(5)
C(13)	1123(13)	1998(7)	-3256(6)	207(7)
C(14)	1446(11)	1922(7)	-2304(5)	218(7)
C(15)	-3928(4)	1775(4)	-116(4)	77(2)
C(16)	-5124(6)	1735(6)	-665(7)	152(4)
C(17)	-5277(5)	961(5)	-929(6)	118(3)
C(18)	-4074(4)	704(3)	-914(4)	69(2)
C(19)	3304(12)	-410(6)	-3140(8)	180(5)
C(20)	3083(12)	-1113(7)	-2987(9)	187(5)
C(21)	1955(10)	-1341(5)	-3575(7)	134(3)
C(22)	1405(10)	-674(7)	-3926(12)	216(7)

Tabela 3. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para apr1501.

V(1)-O(3)	2.062(3)
V(1)-O(1)	2.140(3)
V(1)-Cl(5)	2.4768(12)
V(1)-Cl(3)	2.5093(13)
V(1)-Cl(1)	2.5149(12)
V(1)-Cl(4)	2.5554(12)
V(1)... V(2)	3.0437(9)
V(1)... V(3)	3.0843(10)
V(2)-O(3)	2.069(3)
V(2)-O(2)	2.150(3)
V(2)-Cl(5)'	2.4807(12)
V(2)-Cl(2)	2.5025(12)
V(2)-Cl(1)	2.5101(12)
V(2)-Cl(4)	2.5722(12)
V(2)... V(3)	3.0782(9)
V(3)-O(3)	2.083(3)
V(3)-N(1)	2.243(4)
V(3)-N(2)	2.279(4)
V(3)-Cl(3)	2.5181(14)
V(3)-Cl(2)	2.5262(13)
V(3)-Cl(4)	2.5372(12)
Cl(5)-V(2)'	2.4807(12)
O(1)-C(14)	1.350(8)
O(1)-C(11)	1.365(9)
O(2)-C(15)	1.437(6)
O(2)-C(18)	1.446(6)
O(4)-C(22)	1.383(11)
O(4)-C(19)	1.455(12)
N(1)-C(9)	1.469(7)
N(1)-C(1)	1.505(6)
N(1)-C(7)	1.537(7)
N(2)-C(2)	1.495(7)
N(2)-C(5)	1.495(7)
N(2)-C(3)	1.496(6)

C(1)-C(2)	1.499(9)
C(3)-C(4)	1.515(7)
C(5)-C(6)	1.546(8)
C(7)-C(8)	1.514(7)
C(9)-C(10)	1.480(7)
C(11)-C(12)	1.459(12)
C(12)-C(13)	1.339(13)
C(13)-C(14)	1.454(11)
C(15)-C(16)	1.471(9)
C(16)-C(17)	1.509(11)
C(17)-C(18)	1.494(8)
C(19)-C(20)	1.375(13)
C(20)-C(21)	1.491(13)
C(21)-C(22)	1.456(14)

O(3)-V(1)-O(1)	172.65(13)
O(3)-V(1)-Cl(5)	96.30(10)
O(1)-V(1)-Cl(5)	91.00(10)
O(3)-V(1)-Cl(3)	83.91(9)
O(1)-V(1)-Cl(3)	95.90(10)
Cl(5)-V(1)-Cl(3)	98.40(4)
O(3)-V(1)-Cl(1)	86.83(8)
O(1)-V(1)-Cl(1)	91.58(10)
Cl(5)-V(1)-Cl(1)	96.00(4)
Cl(3)-V(1)-Cl(1)	163.63(5)
O(3)-V(1)-Cl(4)	77.44(10)
O(1)-V(1)-Cl(4)	95.24(10)
Cl(5)-V(1)-Cl(4)	173.53(4)
Cl(3)-V(1)-Cl(4)	82.72(4)
Cl(1)-V(1)-Cl(4)	82.12(4)
O(3)-V(2)-O(2)	173.44(13)
O(3)-V(2)-Cl(5)'	95.46(10)
O(2)-V(2)-Cl(5)'	91.02(9)
O(3)-V(2)-Cl(2)	84.38(8)
O(2)-V(2)-Cl(2)	95.91(9)
Cl(5)'-V(2)-Cl(2)	96.45(4)

O(3)-V(2)-Cl(1)	86.81(8)
O(2)-V(2)-Cl(1)	91.39(8)
Cl(5)'-V(2)-Cl(1)	97.29(4)
Cl(2)-V(2)-Cl(1)	164.31(5)
O(3)-V(2)-Cl(4)	76.93(10)
O(2)-V(2)-Cl(4)	96.57(9)
Cl(5)'-V(2)-Cl(4)	172.37(4)
Cl(2)-V(2)-Cl(4)	83.50(4)
Cl(1)-V(2)-Cl(4)	81.87(4)
O(3)-V(3)-N(1)	99.17(13)
O(3)-V(3)-N(2)	176.84(14)
N(1)-V(3)-N(2)	83.98(15)
O(3)-V(3)-Cl(3)	83.28(9)
N(1)-V(3)-Cl(3)	98.27(13)
N(2)-V(3)-Cl(3)	96.53(12)
O(3)-V(3)-Cl(2)	83.51(8)
N(1)-V(3)-Cl(2)	94.44(13)
N(2)-V(3)-Cl(2)	96.07(11)
Cl(3)-V(3)-Cl(2)	162.94(5)
O(3)-V(3)-Cl(4)	77.52(9)
N(1)-V(3)-Cl(4)	176.36(12)
N(2)-V(3)-Cl(4)	99.32(11)
Cl(3)-V(3)-Cl(4)	82.91(4)
Cl(2)-V(3)-Cl(4)	83.74(4)
V(2)-Cl(1)-V(1)	74.56(3)
V(2)-Cl(2)-V(3)	75.48(4)
V(1)-Cl(3)-V(3)	75.69(4)
V(3)-Cl(4)-V(1)	74.55(3)
V(3)-Cl(4)-V(2)	74.09(3)
V(1)-Cl(4)-V(2)	72.82(3)
V(1)-Cl(5)-V(2)'	119.42(4)
C(14)-O(1)-C(11)	105.0(6)
C(14)-O(1)-V(1)	127.4(4)
C(11)-O(1)-V(1)	126.5(4)
C(15)-O(2)-C(18)	109.2(4)
C(15)-O(2)-V(2)	123.4(3)

C(18)-O(2)-V(2)	122.8(3)
V(1)-O(3)-V(2)	94.89(13)
V(1)-O(3)-V(3)	96.15(14)
V(2)-O(3)-V(3)	95.69(13)
C(22)-O(4)-C(19)	111.1(9)
C(9)-N(1)-C(1)	109.5(4)
C(9)-N(1)-C(7)	111.0(4)
C(1)-N(1)-C(7)	108.4(5)
C(9)-N(1)-V(3)	116.0(4)
C(1)-N(1)-V(3)	100.1(3)
C(7)-N(1)-V(3)	111.2(3)
C(2)-N(2)-C(5)	109.4(5)
C(2)-N(2)-C(3)	107.3(4)
C(5)-N(2)-C(3)	111.3(4)
C(2)-N(2)-V(3)	101.7(3)
C(5)-N(2)-V(3)	111.2(3)
C(3)-N(2)-V(3)	115.3(3)
C(2)-C(1)-N(1)	111.7(5)
N(2)-C(2)-C(1)	112.1(4)
N(2)-C(3)-C(4)	114.0(4)
N(2)-C(5)-C(6)	116.1(5)
C(8)-C(7)-N(1)	116.0(5)
N(1)-C(9)-C(10)	114.4(4)
O(1)-C(11)-C(12)	109.2(8)
C(13)-C(12)-C(11)	104.7(7)
C(12)-C(13)-C(14)	107.8(7)
O(1)-C(14)-C(13)	108.3(7)
O(2)-C(15)-C(16)	105.5(5)
C(15)-C(16)-C(17)	104.2(7)
C(18)-C(17)-C(16)	104.8(5)
O(2)-C(18)-C(17)	106.6(5)
C(20)-C(19)-O(4)	105.0(10)
C(19)-C(20)-C(21)	110.2(10)
C(22)-C(21)-C(20)	103.9(9)
O(4)-C(22)-C(21)	105.9(10)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: ' -x,-y,-z

Tabela 4. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para apr1501. O expoente do fator de deslocamento anisotrópico toma a forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
V(1)	39(1)	32(1)	41(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
V(2)	30(1)	33(1)	38(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
V(3)	39(1)	31(1)	46(1)	-6(1)	0(1)	-1(1)
Cl(1)	40(1)	35(1)	37(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
Cl(2)	50(1)	46(1)	44(1)	-7(1)	9(1)	7(1)
Cl(3)	44(1)	44(1)	80(1)	-9(1)	18(1)	-12(1)
Cl(4)	48(1)	32(1)	45(1)	3(1)	3(1)	3(1)
Cl(5)	39(1)	39(1)	56(1)	3(1)	17(1)	1(1)
O(1)	77(2)	50(2)	52(2)	9(2)	24(2)	-8(2)
O(2)	30(2)	53(2)	64(2)	-10(2)	5(1)	2(1)
O(3)	35(2)	29(2)	37(2)	4(1)	2(1)	3(1)
O(4)	196(7)	97(5)	210(7)	13(5)	80(6)	-19(5)
N(1)	56(2)	44(2)	70(3)	-20(2)	-19(2)	9(2)
N(2)	63(3)	37(2)	70(3)	-12(2)	1(2)	2(2)
C(1)	79(4)	79(4)	78(4)	-38(3)	-26(3)	22(3)
C(2)	71(4)	41(3)	98(4)	-29(3)	-12(3)	4(3)
C(3)	74(3)	43(3)	70(3)	-22(2)	-8(3)	16(3)
C(4)	90(4)	51(3)	78(4)	-11(3)	-12(3)	22(3)
C(5)	113(5)	35(3)	109(5)	-7(3)	34(4)	-13(3)
C(6)	145(7)	40(3)	158(7)	-15(4)	39(6)	-20(4)
C(7)	67(3)	91(4)	48(3)	-11(3)	-7(2)	26(3)
C(8)	130(6)	95(5)	60(4)	-7(3)	-12(4)	41(4)
C(9)	57(3)	67(4)	96(4)	-19(3)	-10(3)	-1(3)
C(10)	62(3)	68(4)	86(4)	-20(3)	3(3)	0(3)
C(11)	410(20)	201(11)	69(5)	-35(6)	104(8)	-176(12)
C(12)	130(7)	290(15)	66(5)	32(7)	18(5)	-48(9)
C(13)	319(17)	225(13)	79(6)	36(7)	51(8)	-155(12)
C(14)	263(13)	296(15)	80(5)	60(7)	11(7)	-202(12)
C(15)	48(3)	99(5)	82(4)	-21(3)	11(3)	18(3)
C(16)	51(4)	182(10)	221(11)	-58(8)	31(5)	19(5)
C(17)	50(4)	129(7)	176(8)	-18(6)	25(4)	-18(4)

C(18)	42(3)	72(4)	83(4)	-1(3)	-7(3)	-11(3)
C(19)	212(13)	107(8)	188(11)	37(8)	-21(10)	-20(8)
C(20)	175(11)	156(11)	223(13)	76(10)	32(10)	-39(9)
C(21)	182(10)	87(6)	167(9)	-5(6)	108(8)	-20(6)
C(22)	128(9)	129(10)	400(20)	20(12)	76(11)	-38(8)

Tabela 5. Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para apr1501.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	500(30)	670(20)	690(20)	9(11)
H(1B)	842	2533	2775	103
H(1A)	2204	2536	3240	103
H(2B)	1806	3580	2454	90
H(2A)	2579	3096	1968	90
H(3B)	95	3997	1785	80
H(3A)	-438	3233	1919	80
H(4C)	-889	3983	287	118
H(4B)	-1800	3894	894	118
H(4A)	-1413	3213	413	118
H(5B)	735	3580	45	101
H(5A)	2039	3365	521	101
H(6C)	912	4639	918	171
H(6B)	1886	4620	358	171
H(6A)	2224	4424	1384	171
H(7B)	451	1315	2661	86
H(7A)	1331	762	2388	86
H(8C)	2706	993	3716	151
H(8B)	1506	716	3905	151
H(8A)	1822	1547	3991	151
H(9B)	3467	1751	2879	94
H(9A)	3290	2068	1907	94
H(10C)	3050	613	2298	112
H(10B)	4128	951	1981	112
H(10A)	2864	929	1323	112
H(11B)	-402	843	-2865	263
H(11A)	909	579	-2800	263
H(12B)	810	1169	-4003	195
H(12A)	-333	1597	-3899	195
H(13B)	687	2448	-3421	248

H(13A)	1831	2011	-3493	248
H(14B)	2281	1797	-2107	262
H(14A)	1313	2377	-2020	262
H(15B)	-3595	2256	-154	92
H(15A)	-3916	1672	507	92
H(16B)	-5218	2046	-1189	182
H(16A)	-5698	1879	-325	182
H(17B)	-5616	688	-506	142
H(17A)	-5792	911	-1525	142
H(18B)	-3921	243	-597	83
H(18A)	-3978	636	-1522	83
H(19B)	4021	-366	-3361	216
H(19A)	3399	-126	-2594	216
H(20B)	3049	-1175	-2364	224
H(20A)	3722	-1416	-3096	224
H(21B)	2088	-1652	-4054	161
H(21A)	1469	-1600	-3240	161
H(22B)	1029	-724	-4560	260
H(22A)	806	-532	-3609	260

Ligações hidrogênio com $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms e $\langle DHA \rangle 110$ graus.

D-H d(D-H) d(H..A) $\langle DHA \rangle$ d(D..A) A O3-H3 0.65 2.52 170
3.160 CII[-x,-y,-z]

ANEXO 4. CÁLCULOS DE MOMENTO MAGNÉTICO EFETIVO

1. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (χ)^{33,44}

Quando um material é submetido à ação de um campo magnético externo (H_o), a densidade das linhas de força do campo no interior do material (indução magnética, B) é dada por:

$$B = H_o + 4\pi M \quad (1)$$

onde M é a magnetização do material, ou seja, o momento magnético global por unidade de volume, e o produto $4\pi M$ é a contribuição do campo magnético gerado pelo material para o campo local.

Dividindo-se a expressão (1) por H_o , e desconsiderando o caráter direcional das grandezas vetoriais, temos:

$$\frac{B}{H_o} = 1 + 4\pi \frac{M}{H_o} \quad (2)$$

onde a razão B/H_o é chamada de permeabilidade magnética do material (P), isto é, sua magnitude exprime a facilidade, ou não, do material ser magnetizado pelo campo magnético externo. A relação M/H_o é a susceptibilidade magnética do material por unidade de volume (χ_v). Portanto, a expressão (2) pode ser reescrita como:

$$P = 1 + 4\pi \chi_v. \quad (3)$$

Valores negativos de χ_v implicam em $P < 1$ e indicam que a densidade de linhas de força do campo magnético no material analisado é menor do que no vácuo, identificando, assim, um efeito diamagnético. Valores positivos de χ_v ($P > 1$) apontam para uma intensidade do campo magnético no interior do material analisado maior do que no vácuo, indicando um efeito paramagnético.

A susceptibilidade magnética por unidade de volume (χ_v) pode ser convertida em susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_g) através da relação:

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{d} \quad (4)$$

onde d é a densidade do material. Chega-se à susceptibilidade magnética molar (χ_M') pela equação:

$$\chi_M' = \chi_g M \quad (5)$$

onde M é a massa molar do material.

A susceptibilidade magnética é uma grandeza adimensional, entretanto, na maioria das vezes, χ_v é expressa em $emu\ cm^{-3}$, onde 1 *emu* (electromagnetic units) corresponde, neste caso, a 1 cm^3 . Da mesma forma, χ_g e χ_M são expressas em $emu\ g^{-1}$ (1 *emu* = 1 g) e $emu\ mol^{-1}$ (1 *emu* = 1 mol), respectivamente.

A presença de camadas eletrônicas internas preenchidas (elétrons emparelhados) faz com que o diamagnetismo seja uma propriedade intrínseca de todos os materiais, fazendo com que a contribuição diamagnética, mesmo que

pequena, seja considerada em todas as determinações de susceptibilidade magnética. A correção diamagnética, por sua vez, também recebe fatores de correção que consideram variações nas susceptibilidades diamagnéticas, em função do ambiente químico de cada tipo de átomo (correções constitutivas, λ). As correções diamagnéticas (χ_D) da susceptibilidade também envolvem a subtração da contribuição diamagnética do tubo de quartzo que contém a amostra.

Feitas estas considerações, vamos tomar como exemplo o cálculo de $^P\chi_M$ para o composto $[VCl_2(\text{deeda})_2]$ (2). Consideremos os dados empregados neste cálculo:

$$m_1 = \text{massa do produto} = 0,1039 \text{ g}$$

$$L = \text{altura do produto dentro do tubo} = 2,25 \text{ cm}$$

$$a = \text{área da seção transversal do tubo} = 0,0819 \text{ cm}^2$$

$$V = \text{volume da amostra} = a \cdot L = 0,1843 \text{ cm}^3$$

$$d = \text{densidade da amostra} = m/V = 0,564 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\chi_v (\text{tubo vazio}) = -0,380 \times 10^{-6} \text{ emu.cm}^{-3}$$

$$\chi_v (\text{tubo+amostra}) = 8,54 \times 10^{-6} \text{ emu.cm}^{-3}$$

Os valores da susceptibilidade magnética por unidade de volume do tubo vazio e do tubo+amostra foram obtidos através de medidas feitas em uma balança de susceptibilidade magnética conforme descrito em 3.4.7.1. Subtraímos, então, estes dois valores para eliminar a contribuição diamagnética do quartzo:

$$\chi_v' = \chi_v (\text{tubo+amostra}) - \chi_v (\text{tubo vazio}) = 8,92 \times 10^{-6} \text{ emu.cm}^{-3}$$

Agora, utilizando a equação (4), podemos calcular a susceptibilidade magnética total por unidade de massa:

$${}^T\chi_g = \chi_v'/d = 1,58 \times 10^{-5} \text{ emu.g}^{-1}$$

Sendo a massa molar de $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ (2) $354,26 \text{ g.mol}^{-1}$, calculamos χ_M' aplicando a equação (5):

$${}^T\chi_M' = 1,58 \times 10^{-5} \text{ emu g}^{-1} \times 354,26 \text{ g mol}^{-1}$$

$${}^T\chi_M' = 5,60 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$$

Este valor de χ_M' deverá ser corrigido pela contribuição diamagnética do composto, que, por sua vez, deverá ser corrigida pela correção constitutiva total da molécula. Devemos então calcular estes fatores de correção.

1.1. Cálculo da correção diamagnética molar de $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ (2)

A correção diamagnética molar total do composto consiste na soma das contribuições diamagnéticas molares de todos os átomos que fazem parte do complexo. Estas correções diamagnéticas molares atômicas são tabeladas.^{33,46}

Para $[\text{VCl}_2(\text{deeda})_2]$ (2) ($\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{V}$) temos:

$${}^D\chi_M = [12\chi_D(\text{C})] + [32\chi_D(\text{H})] + [4\chi_D(\text{N})] + [1\chi_D(\text{V}^{2+})] + [2\chi_D(\text{Cl}^-)]$$

$${}^D\chi_M = \{[12 \times (-6,0)] + [32 \times (-2,9)] + [4 \times (-5,6)] + [1 \times (-15)] + [2 \times (-23,4)]\} \times 10^{-6}$$

$${}^D\chi_M = -2,50 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

Este é o valor corrigido de $^D\chi_M$.

Portanto, a susceptibilidade paramagnética molar $^P\chi_M$ pode ser finalmente corrigida:

$$^P\chi_M (\text{corr}) = ^T\chi_{M\text{para}} - ^D\chi_m$$

$$^P\chi_M (\text{corr}) = [5,60 \times 10^{-3} - (-2,50 \times 10^{-4})] \text{ emu mol}^{-1}$$

$$^P\chi_M (\text{corr}) = 5,85 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$$

Normalmente, os valores de $^P\chi_M$ são divididos pelo número de centros paramagnéticos presentes no composto. Se **(2)** fosse um complexo binuclear, por exemplo, o valor de $^P\chi_M$ calculado deveria ser dividido por dois e expresso como $^P\chi_M$ /mol de centros paramagnéticos.

1.2. Momento magnético (μ)^{33,46}

O paramagnetismo é um fenômeno resultante da interação positiva entre os momentos angulares dos elétrons e o campo magnético externo aplicado. E esta interação gera momentos de dipolo magnético. No caso do diamagnetismo, o campo magnético aplicado causa o surgimento de um campo magnético induzido no interior da amostra cujo momento de dipolo magnético resultante tem sentido contrário ao do campo externo, opondo-se a ele. Tanto o momento magnético quanto o momento angular são grandezas vetoriais e são constituídos por duas componentes: a componente orbital (μ_L , momento magnético orbital e L , momento

angular orbital) e a componente de spin (μ_s , momento magnético de spin e S , momento angular de spin).

Há sistemas paramagnéticos em que a contribuição do momento angular orbital é eliminada, e considera-se somente a interação entre o momento angular de spin e o campo magnético aplicado. Estes sistemas são denominados “*spin-only*”. O momento magnético efetivo (μ_{ef}) é calculado a partir de valores experimentais de χ_M e de temperatura. A expressão simplificada para o cálculo de μ_{ef} está apresentada na equação (6).

$$\mu_{ef} = 2,828\sqrt{P \chi_M x T} \quad (6)$$

onde μ_{ef} é expresso em magneton de Bohr (μ_B , $1\mu_B = 9,3 \times 10^{-21}$ erg G⁻¹).

Para calcular o momento magnético efetivo para o produto $[VCl_2(deeda)_2]$ (2), basta resolver a equação (6) para este composto ($T = 299,15$ K):

$$\mu_{ef} = 2,828\sqrt{5,85 \cdot 10^{-3} x 299,15}$$

$$\mu_{ef} = 3,74 \mu_B$$

O valor esperado para o V(II) (d^3) é $3,87\mu_B$.

ANEXO 5 – TÉCNICAS DE SCHLENK

1. INTRODUÇÃO

As técnicas de atmosfera inerte são muito utilizadas nas sínteses químicas quando as substâncias manipuladas - reagentes e produtos - apresentam elevada sensibilidade ao ar. Esta sensibilidade se manifesta, geralmente, por decomposições e/ou hidrólises devido à presença de umidade ou, ainda, por oxidações indesejáveis devidas à presença de oxigênio atmosférico.

A utilização de tais técnicas permitiu o desenvolvimento de várias áreas da química como, por exemplo: a química de organometálicos (notadamente os carbonilos metálicos); a química dos hidretos de metais e não-metais; manipulação de complexos cujo metal se apresentava em estados de oxidação não-usuais; isolamento de compostos fortemente higroscópicos; isolamento de radicais livres e crescimento de cristais.

As facilidades necessárias à realização de sínteses onde a umidade e oxigênio são fatores determinantes para a obtenção do composto desejado são: sistema de vácuo e gás inerte, e uma vidraria intercambiável que permita a realização, em atmosfera controlada, das diferentes etapas de síntese, quais sejam: adição dos reagentes, isolamento dos produtos, lavagem dos precipitados, recristalizações, etc.

Em alguns casos podem ser usadas as chamadas "câmaras secas" ("Glove-box", **Figura 42**). Esta é a solução mais indicada para transferências de

substâncias extremamente sensíveis ao ar de um recipiente ao outro, ou na preparação de amostras para medidas espectroscópicas.



Figura 42. Glove-box utilizada em nosso trabalho.

Outra solução possível, dependendo do grau de sensibilidade das substâncias envolvidas, é o uso de sacos plásticos infláveis, mais conhecidos como "glove-bags".

2. VIDRARIA TIPO SCHLENK

Vidrarias de Schlenk são simplesmente balões e filtros que tem uma torneira acoplada. As torneiras são feitas de vidro ou teflon, sendo preferido o

último pela facilidade de limpeza e por não usar graxa. Este tipo de vidraria consiste de um conjunto de recipientes e conexões de vidro dotadas de juntas cônicas que permitem o intercâmbio, na realização da síntese, de todas as partes do conjunto. Esta característica faz com que as operações possam ser realizadas sob atmosfera controlada, desde que esta vidraria esteja conectada à linha de Schlenk (**Figura 44**). Vários autores descrevem as partes básicas deste conjunto, contudo, geralmente, são feitas modificações para atender a algum tipo particular de síntese⁵⁰.

2.1. JUNTAS DE VIDRO ESMERILHADAS

O tamanho da junta é descrito por um número xx/yy . O primeiro número denota o diâmetro externo do corpo da junta, e o segundo denota o comprimento (**Figura 43**). Por exemplo, uma junta 19/22 tem 19 mm de largura no topo e 22 mm de comprimento. Como cada junta tem um afilamento padrão, quaisquer duas juntas com o mesmo diâmetro externo podem ser conectadas, não importando o comprimento da junta.



Figura 43. Conexões utilizadas nas vidrarias de Schlenk.

2.2. LINHA DE SCHLENK

A linha de Schlenk é composta basicamente de um "trap", que protege a bomba de vácuo de solventes agressivos; e de um arranjo de dois tubos de vidro interconectados por 10 torneiras, 5 para vácuo (T1-T5) e 5 para gás (T6-T10). A linha de Schlenk é conectada à vidraria através de mangueiras de Tygon™ que possuem baixa permeabilidade para $N_2(g)$ e $O_2(g)$.

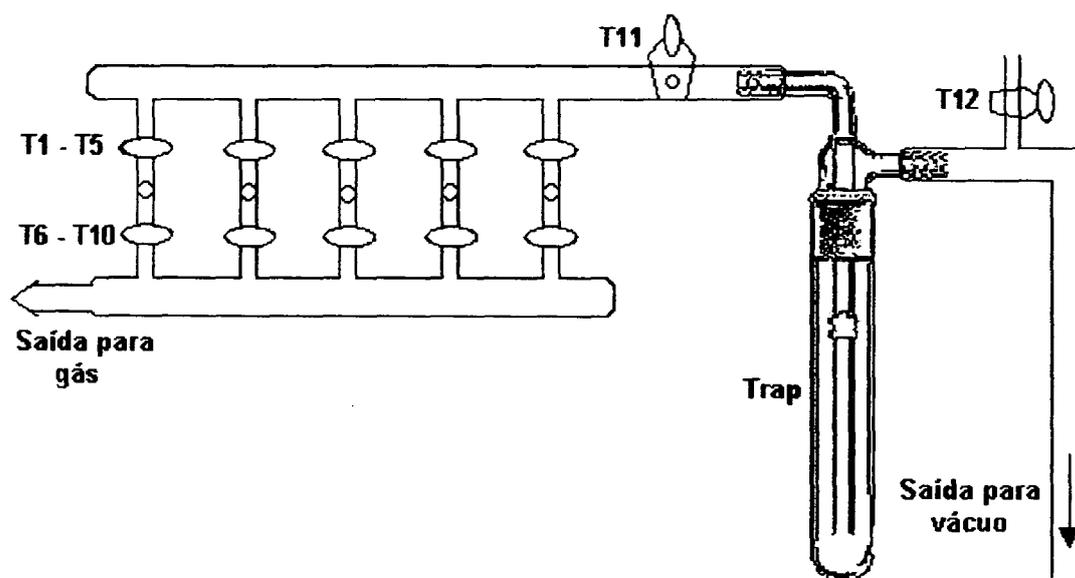


Figura 44. Esquema da linha de Schlenk utilizada em nosso laboratório.

Quando a bomba de vácuo está em funcionamento, o "trap" está mergulhado em nitrogênio líquido, contido em um "dewar" de vidro espelhado. A torneira T11 serve para isolar o conjunto das torneiras quando a bomba de vácuo está desligada, evitando entrada de ar e umidade. A torneira T12 deve ser fechada ao ligar a bomba para evitar a condensação de oxigênio no "trap", e deve ser

aberta para "quebrar" o vácuo imediatamente após ser desligada, sob risco de ocorrer uma pequena explosão, caso haja oxigênio condensado. Como se pode observar, o "trap" pode ser removido para limpeza e retirada de solventes.

O nitrogênio é introduzido no sistema pela extremidade indicada, após ter passado por um sistema para eliminação de umidade, que consiste de outro "trap" mergulhado em nitrogênio líquido: uma eventual umidade do gás condensará nesta etapa e não terá contato com os sistemas ligados à linha.

2.3. FILTRAÇÃO

Filtrações geralmente são realizadas quando se quer eliminar alguma impureza da solução, ou no isolamento de um produto sintetizado.

Para fazer uma filtração são necessários: um balão, um filtro e um "cap". A montagem do arranjo está representada na **Figura 45**. Antes de iniciar a filtração, deve-se purgar o sistema, fazendo ciclos sucessivos de vácuo-gás. Evacua-se o sistema e em seguida admite-se gás, repetindo este expediente 3 vezes. Com isso evita-se a possibilidade de perda de toda a preparação por oxidação pelo ar ou umidade que possam estar ocluídos na placa sinterizada.

Ainda, é importante notar que a torneira do balão A, que receberá o filtrado, está aberta para o vácuo, mas fechada para o sistema. A torneira do filtro deve

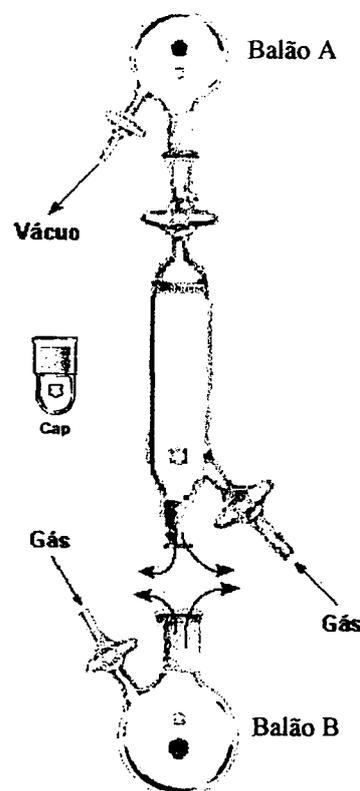


Figura 45. Esquema de uma filtração.

estar aberta para gás, bem como a do balão B (da suspensão a ser filtrada) para evitar que o ar entre em um deles. Após conectados, as torneiras do gás devem ser imediatamente fechadas e a do vácuo deve ser aberta cuidadosamente, para evitar que a solução “ferva”.

Em seguida, inverte-se lentamente o sistema para que o sólido fique retido na placa sinterizada. Para acelerar a filtração, faz-se vácuo no balão A. Ao final, retira-se o balão A com o filtrado, que é fechado com um “stopper” (Figura 46 (a)), e coloca-se um “take-off” (Figura 46 (b)) nesta posição. O “take-off” também pode ser um balão limpo C. A secagem do produto será detalhada na seção seguinte.

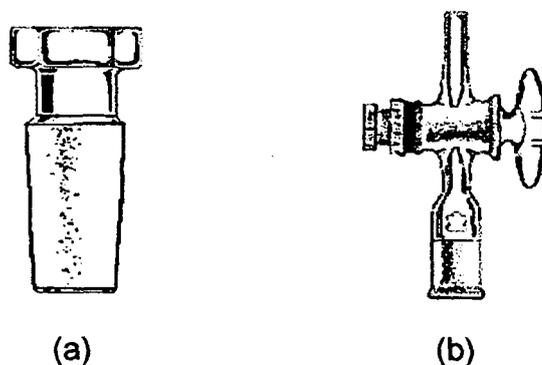


Figura 46. “Stopper” (a) e “take-off” (b).

2.4. SECAGEM E TRANSFERÊNCIA

Para fazer a secagem do produto, deixa-se o sistema descrito na seção anterior sob vácuo, até notar-se que o sólido está seco. Admite-se gás, então, pelas torneiras do filtro e do balão B. Prepara-se um tubo de Schlenk que irá guardar o produto, deixando-o preenchido com gás, fechado com um “cap”, com a torneira fechada para o sistema mas aberta para vácuo. O tubo deverá estar

pesado para poder-se calcular o rendimento de produto após o isolamento.

Também faz-se necessária uma conexão fêmea-fêmea, que irá ligar o filtro ao tubo. Retira-se o balão B da parte superior do sistema de filtração e, com auxílio de uma espátula, revolve-se o produto no interior do filtro, sob fluxo constante de gás. Ainda sob fluxo de gás, retira-se o "cap" do tubo de Schlenk e conecta-se o tubo ao filtro, fazendo vácuo pela torneira do tubo. Esta operação deve ser feita com cuidado, visto que o sólido finamente dividido pode ser aspirado e contaminar a mangueira. Admite-se gás e inverte-se todo o sistema, de modo que o produto preencha o tubo. Fecha-se todas as torneiras exceto a do tubo, que deve ficar aberta para gás. Retira-se o sistema e coloca-se novamente o "cap" no tubo, purgando-o em seguida, com cuidado para o pó não ser aspirado pela mangueira.

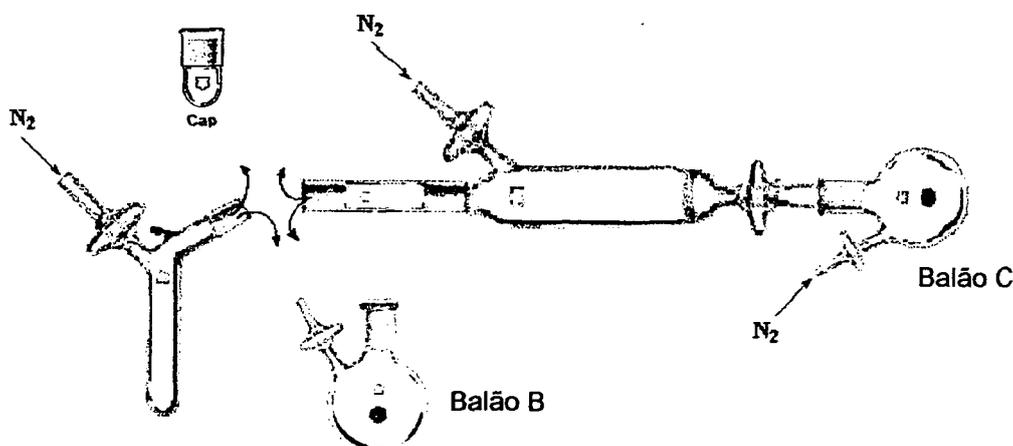


Figura 47. Esquema de filtração e transferência do produto seco.

2.5. DESTILAÇÃO

Antes do uso, todas as diaminas foram destiladas sobre sódio metálico utilizando o sistema representado na **Figura 48**. Para esta montagem são

necessários: 2 balões de Schlenk, sendo 1 de 250 mL para colocar a diamina com o sódio metálico e 1 de 100 mL para coletar a diamina destilada; 1 balão comum pequeno, para coletar a 1ª fração da destilação; 1 coluna de destilação Vigreux; 1 adaptador com braço lateral; 1 condensador Liebig; 1 "stopper"; 1 "cap"; 1 adaptador para vácuo com gotejador, para direcionar o destilado para o frasco de coleta da 1ª fração da destilação e depois para o balão de coleta ("vaquinha"); papel alumínio e arame para prender as partes da montagem. Deve-se tomar muito cuidado ao fazer esta montagem para não gerar pontos de tensão, o que pode ocasionar quebra da vidraria. Verificar se não há vazamento de gás. Antes de conectar o balão com a diamina a ser destilada, fazer 3 ciclos sucessivos de vácuo-gás no sistema.

É importante que o sistema esteja semi-aberto. Portanto, é essencial que a torneira 2 esteja conectada (via mangueira) a uma válvula da linha de gás, que permanecerá aberta durante toda a destilação (Figura 48).

Após conectados, fecha-se a torneira 2 e evacua-se pela torneira 1, com cuidado (faz-se vácuo até ferver o líquido no balão A). O vácuo é quebrado deixando-se entrar gás lentamente pela torneira 2. Repete-se este expediente por 3 vezes no mínimo. Coloca-se um banho de óleo e abre-se a válvula de segurança na linha. Aumenta-se a temperatura até a diamina estar refluxando a meia-altura do Vigreux. Envolve-se o Vigreux com papel alumínio para conservar o calor e facilitar o refluxo, que deve ser de pelo menos 40 minutos. Um fluxo constante de água é necessário para condensar a diamina. Após refluxar por algum tempo, aumenta-se a temperatura até notar que a diamina está destilando gota a gota.

Quando restar muito pouco a ser destilado, deve-se retirar o banho de óleo com cuidado e em seguida fechar a válvula de segurança na linha de gás. Isto evita que o ar entre no sistema que está esfriando. Para isolar o balão com a diamina destilada, admite-se gás pela torneira 2 e coloca-se um “stopper” no balão.

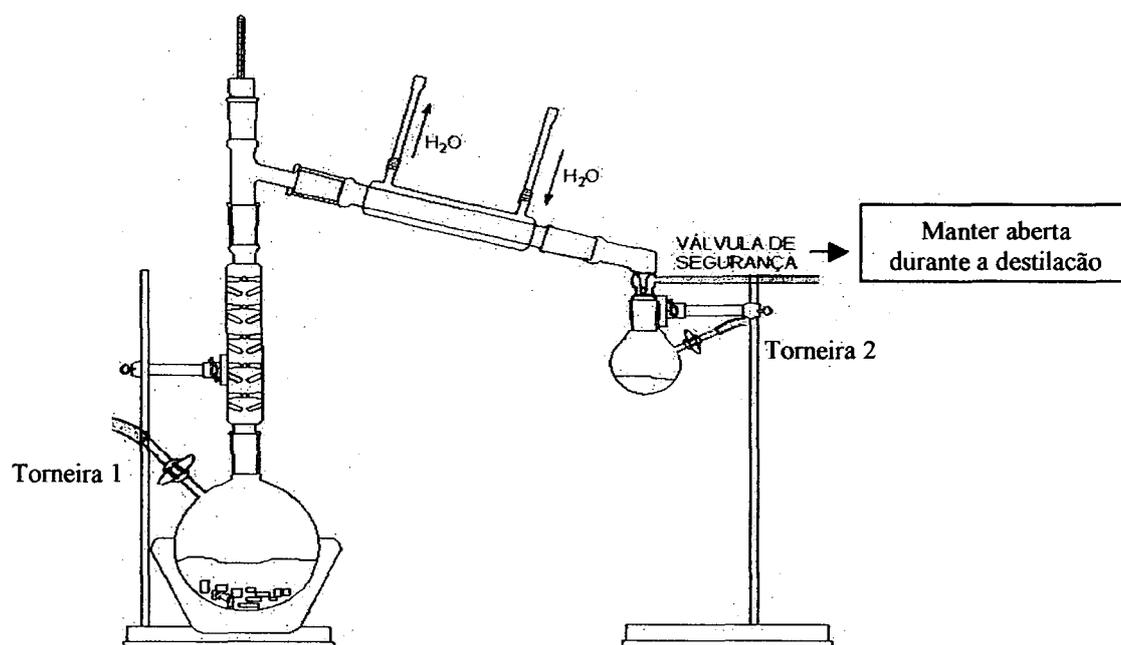


Figura 48. Esquema de uma destilação sob atmosfera inerte.

Todos os solventes utilizados foram destilados utilizando uma coluna de destilação feita de uma única peça de vidro (**Figura 49**). Isto tornou as sínteses mais rápidas, pois antes as destilações eram feitas utilizando o mesmo esquema da **Figura 48**, o que tomava pelo menos meio-dia de trabalho. Desta maneira o solvente fica sob aquecimento permanente, sobre sódio metálico ou outro agente dessecante, e quando se faz necessário é destilado e utilizado prontamente.

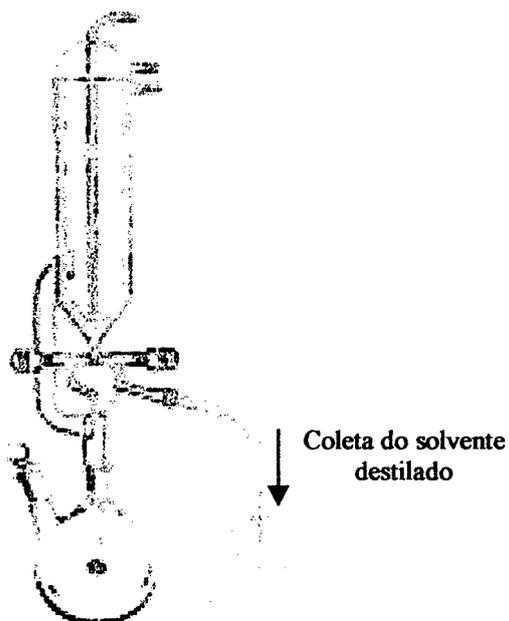


Figura 49. Coluna de destilação feita em uma única peça de vidro⁵¹.

3. CONCLUSÃO

A realização destas diferentes etapas, de maneira racional, permitiu a síntese e o isolamento de substâncias fortemente sensíveis ao oxigênio e a umidade descritas nesta dissertação. Desde a transferência e adição dos reagentes, do tempo de espera para que a reação se complete, do isolamento e purificação até o fechamento das ampolas e capilares, a atmosfera pode ser rigorosamente controlada. Esperamos que este guia prático seja útil para iniciar os colegas às técnicas de Schlenk.