

GIOVANA GIOPPO NUNES

**ALCÓXIDOS POLINUCLEARES HETEROMETÁLICOS
DE VANÁDIO, FERRO E TITÂNIO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

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

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

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá

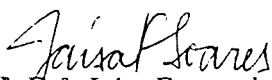
CURITIBA

2004

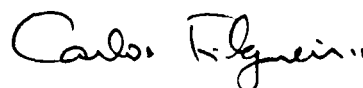
PARECER

Nós, abaixo assinados, membros da Comissão Examinadora da defesa de Tese de Doutorado da aluna **Giovana Gioppo Nunes**, avaliamos o trabalho intitulado "**Alcóxidos polinucleares heterometálicos de vanádio, ferro e titânio: síntese, caracterização e aplicações**", cuja defesa pública foi realizada no dia 30 de julho de 2004. Após avaliação decidimos pela **aprovação da candidata com conceito A.**

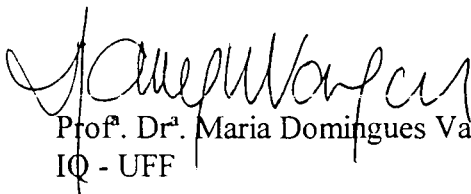
Curitiba, 30 de julho de 2004.



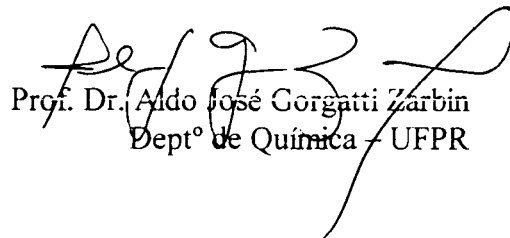
Prof.^a. Dr.^a. Jaisa Fernandes Soares
Presidente
Dept^o de Química - UFPR



Prof. Dr. Carlos Alberto Lombardi Filgueiras
IQ - UFRJ



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



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dept^o de Química - UFPR



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

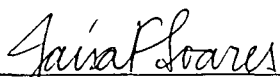
TERMO DE APROVAÇÃO

ALCÓXIDOS POLINUCLEARES HETEROMETÁLICOS DE VANÁDIO, FERRO E
TITÂNIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES

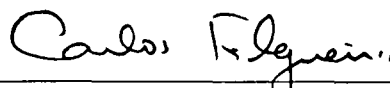
por

GIOVANA GIOPPO NUNES

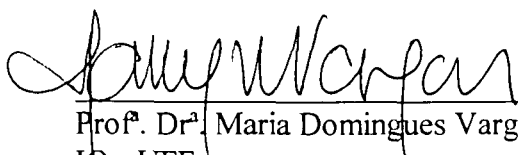
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:



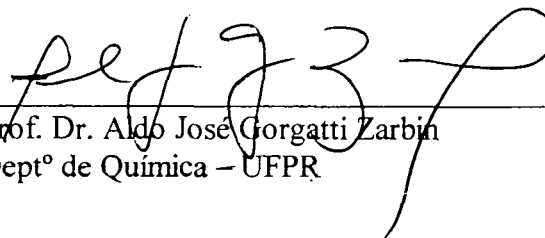
Orientador Prof. Dr^a. Jaísa Fernandes Soares
Dept^o de Química – UFPR



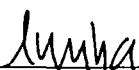
Prof. Dr. Carlos Alberto Lombardi Filgueiras
IQ - UFRJ



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



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zabin
Dept^o de Química – UFPR



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

Curitiba, 30 de julho de 2004.

Aos meus pais, Francisco e Zaíra, ao meu esposo, Eduardo, e à minha filha, Cecília, por tudo aquilo que sempre fizeram, para que hoje eu pudesse dedicar-lhes este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

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

Ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá, pela sua co-orientação, auxílio na elaboração dos cálculos de mecânica-quântica e nas análises por voltametria cíclica e principalmente pelo amor, dedicação e compreensão.

Aos amigos do Grupo de Química de Modelos Funcionais da V-Nitrogenase e de Precursores de Óxidos Metálicos: Dayane, Elinton, Glaci, Humberto, José Luiz, Marco, Pedro e Rúbia, pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

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

Aos doutores Manfredo Hömer (Departamento de Química, Universidade de Santa Maria) e Peter B. Hitchcock (University of Sussex, UK), pelas análises por difratometria de raios-X.

Ao Dr. David J. Evans e à Sr^ª Janet Elaine Barclay (Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK), pelas análises por espectroscopia Mössbauer.

Ao Dr. Serge I. Gorelski (Stanford University, USA) pelos cálculos de mecânica-quântica em nível *ab-initio* TD-DFT.

Ao Dr. Kosmas Prassides (University of Sussex, UK), pelas análises magnetoquímicas no estado sólido com variação da temperatura.

Ao Prof. Dr. Ney V. Vugman e ao Dr. Marcelo Herbst (Instituto de Física, UFRJ), pelas análises por ressonância paramagnética eletrônica com variação de temperatura.

Ao Prof. Dr. Ricardo B. Barthem (Instituto de Física, UFRJ), pelas análises por espectroscopia eletrônica com variação de temperatura.

À Prof^ª Dr^ª Elisabeth de Oliveira (USP), pelas análises por espectrometria de emissão atômica.

Ao Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf (Departamento de Química, UFMG) pelo auxílio na interpretação dos resultados de medidas magnetoquímicas.

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

Ao Prof. Dr. Fábio Simonelli (Laboratório de Síntese Orgânica e Ecologia Química, DQUI), pelas análises de ^1H -RMN com variação de temperatura.

Aos senhores Ângelo Roberto Oliveira (Laboratório de Espectroscopia - DQUI) e César Augusto Tisher (Laboratório de RMN, DBQUI) pelas análises de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN.

À Priscila e à Vivian (Laboratório de Química Teórica, DQUI) pelo auxílio nos cálculos de mecânica-quântica.

Aos professores doutores Carlos Jorge da Cunha e Aldo José Gorgatti Zarbin pelas diversas contribuições para este trabalho.

Aos professores doutores Carlos Alberto Filgueiras e Maria Domingues Vargas, pelas preciosas sugestões e correções realizadas durante a defesa de doutorado.

Aos professores doutores Antonio Salvio Mangrich e Stela Maris de Moraes Romanowski pelas sugestões e correções durante o meu exame de qualificação.

Às Prof^{ªs} Sueli Maria Drechsel e Adélia Angeli Teixeira de Paula pelas sugestões realizadas durante a avaliação do projeto de doutorado.

Aos professores doutores Emika Sakasaki Teramoto (orientadora de iniciação científica), Francisco de Assis Marques (orientador de iniciação científica) e Fábio

Souza Nunes (co-orientador do mestrado e de parte deste doutoramento) pela contribuição para a minha formação científica.

Ao mestrando Clóvis Piovesan pela ajuda em alguns experimentos.

Aos alunos do Laboratório de Química Bio-inorgânica: André, Ângela, Alessandro, Antônio, Clóvis, Fabiana, Fábio, Flávio, Geraldo, Gisele, Guilherme, Heron, Juciane, Kelly, Leandro, Luciana, Matilte, Maurício, Núbia, Renata, Rodrigo e Silvana, pelo convívio e amizade.

Aos professores e alunos dos laboratórios de Química Bioinorgânica (professoras Shirley Nakagaki e Sueli Drechsel), Química Ambiental e de Materiais (professores Aldo Zarbin e Marco Grassi), Síntese Orgânica e Ecologia Química (professores Fábio Simonelli, Alfredo Oliveira, Francisco Marques e Paulo Zarbin) e Humosfértil (professor Antonio Mangrich), pelos empréstimos de material.

Aos técnicos das oficinas de vidraria (Juliano e Paulo), mecânica (Douglas, Oscar e Joelson, e de latoaria (Maurício) pelo suporte técnico.

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

Aos amigos da pós-graduação em Química da UFPR, em especial à Betânia, ao Davi, à Kátia, ao Francisco Pedro, ao Rodrigo, à Denise, à Marcela, à Cristiane, à Sirley, ao Denis, ao Marcos, à Daniela e ao Geraldo pelas sugestões, convívio e amizade.

Aos professores Ana Luiza Lordello, Beatriz Maia, Maria Elida Stefanello, Regina Mello, Liliana Micaroni, Elizabete Santiago, Ademir Carubelli, Maria Aparecida Gomes, Marcos Berton, Francisco Marques, Marco Grassi e Daniel Mello e aos técnicos Ivono, Carlos e Selma, pelo incentivo e compreensão.

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

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

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

À minha filha Cecília, pelo apoio, amor e compreensão em todos os momentos em que estive ausente.

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

À Joceli pela grande amizade, apoio e paciência.

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

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, PRONEX, UFPR e FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA pelos investimentos no projeto.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelo acolhimento e suporte para realizar este trabalho.

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

RESUMO

Nosso interesse em alcóxidos deve-se à sua importância na química da fixação de nitrogênio e ao seu emprego como precursores de fonte única para óxidos de alta tecnologia preparados através do processo sol-gel. A química de alcóxidos polimetálicos vem sendo desenvolvida em nosso laboratório para a obtenção de agregados contendo vanádio(II/III/IV), ferro(II) e/ou cátions de metais alcalinos (Na^+ , K^+). Todas as operações experimentais foram realizadas utilizando técnicas de Schlenk e "glove-box". Os produtos foram caracterizados por análise elementar, difratometria de raios-X, técnicas espectroscópicas (IV-TF, RPE, espectroscopias Mössbauer e eletrônica), voltametria cíclica e determinações de susceptibilidade magnética. A reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ e KOPr^i (2:1), seguida da adição de VCl_3 , gerou dois produtos principais: um cloro-alcóxido de vanádio(III) (**A**) e $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (**B**). Desta reação foram isolados mais três produtos cristalinos, $[\text{V}(\text{O})\text{Cl}(\text{Pr}^i\text{OH})_4]\text{Cl}$ (**C**), $[\text{Ti}_2(\text{VO})\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_5(\mu_4\text{-O})\text{Cl}(\text{OPr}^i)_6]$ (**D**) e $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Ti}_2(\text{VO})_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5(\text{OPr}^i)_2]$ (**D'**), formados devido à presença de traços de umidade e O_2 no sistema. A adição de piridina a **A** gerou o complexo $[\{\text{VCl}_2(\text{py})_3\}_2(\mu\text{-O})]$ (**E**). A reação de $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ com KOBu^t , seguida da adição de isopropanol, produziu cristais verde-claros de $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2(\text{OPr}^i)_4]_\infty$ (**F**) e cristais verde-escuros de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**). O produto **G** apresenta termocromismo reversível em solução (azul (40°C) \leftrightarrow amarelo (-60°C)) devido à existência de um equilíbrio entre as espécies mono- e binuclear. Para a preparação de espécies heterometálicas, foram desenvolvidos materiais de partida de fórmula mínima $[\text{MX}_2\text{L}_n]$ (onde $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{V}^{\text{II}}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-$; $\text{L} =$ isopropanol, thf ou piridina e $n = 2$ ou 4). Assim, foram preparados dois novos haloalcoólatos de Fe^{II} ($[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**) e *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (**I**)) e três halocomplexos de V^{II} ($\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$ (**J**), $\{\text{VCl}_2(\text{thf})_2\}_n$ (**L**) e $[\text{VCl}_2(\text{py})_4]$ (**M**)). Esses alcoólatos não reagem entre si para gerar produtos heterometálicos, mas **H** e **J**, assim como **H** e $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, reagem na presença de isopropóxido de sódio para produzir sólidos poliméricos que aparentemente contêm ambos os metais. Da reação entre $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**) e $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**) foram isolados cristais roxo-escuros de $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**). O produto **R** é o primeiro alcóxido heterometálico contendo vanádio e ferro descrito na literatura. Os estudos de redução química e eletroquímica de **G** e **R** sugerem a viabilidade de preparação de alcóxidos em estados de oxidação baixos, em condições propícias para a fixação do dinitrogênio. Os produtos **G** e **R** estão sendo utilizados como precursores de óxidos baseados em V e V/Fe, respectivamente.

Palavras-chave: 1. alcóxidos heterometálicos; 2. vanádio(II/III/IV) e ferro; 3. ferro(II/III)

ABSTRACT

Our interest in alkoxides is due to their importance in nitrogen fixation chemistry and their use as single-source precursors (SSP) of high-technology oxides prepared by sol-gel processes. This work aimed at the preparation of polymetallic aggregates containing vanadium(II/III/IV), iron(II) and/or alkaline metal cations (Na^+ , K^+). All operations were carried out under N_2 with the use of Schlenk and glove-box techniques. Products were characterised by elemental analyses, single-crystal X-ray diffractometry, FTIR, EPR, Mössbauer and electronic spectroscopies, cyclic voltammetry and magnetic susceptibility measurements. The reaction between $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, KOPr^i and VCl_3 (2:1:1) gave two major products: a vanadium(III) chloroalkoxide (**A**) and $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (**B**). Three other crystalline complexes were also isolated from the reaction mixture, $[\text{V}(\text{O})\text{Cl}(\text{Pr}^i\text{OH})_4]\text{Cl}$ (**C**), $[\text{Ti}_2(\text{VO})\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_5(\mu_4\text{-O})\text{Cl}(\text{OPr}^i)_6]$ (**D**) and $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Ti}_2(\text{VO})_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5(\text{OPr}^i)_2]$ (**D'**), probably generated by the presence of trace amounts of water and O_2 in the system. The addition of pyridine to **A** gave crystalline **E**, $[\{\text{VCl}_2(\text{py})_3\}_2(\mu\text{-O})]$, whose isolation confirmed the oxidation state +III for the vanadium in **A**. The reaction between $[\text{V}(\text{O}Bu^t)_4]$ and KOBu^t , followed by the addition of propan-2-ol, gave light green crystals of $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2(\text{OPr}^i)_4]_\infty$ (**F**) and deep green crystals of $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**). The latter is thermochromic in solution, changing reversibly from blue (at 40°C) to bright yellow (at -60°C); this behaviour is accounted for by an equilibrium between mono- and binuclear non-oxo vanadium(IV) species in solution. Halocomplexes of iron(II) and vanadium(II) with propan-2-ol as a ligand were also prepared to be employed as starting materials in the synthesis of heterometallic compounds. Five new haloalcoholates were then isolated, two involving iron(II), $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**) and *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (**I**), and three with V^{II} : $\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_\infty$ (**J**), $\{\text{VCl}_2(\text{thf})_2\}_\infty$ (**L**) and $[\text{VCl}_2(\text{py})_4]$ (**M**). These alcoholates do not react with each other to give mixed-metal products, but **H** and **J**, as well as **H** and $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, react in the presence of sodium isopropoxide to give polymeric products containing both iron and vanadium. Finally, deep purple crystals of $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**) were obtained from the reaction between $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**) and $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**); **R** is the first heterometallic alkoxide of iron and vanadium reported to date. Preliminary cyclic voltammetry analyses of $[\text{V}(\text{O}Bu^t)_4]$, **G** and **R** indicate the possibility of generating low-oxidation-state species in solution, in conditions similar to the ones employed by Shilov and co-workers, and Floriani and co-workers, for the activation and reduction of molecular nitrogen. **G** and **R** are now being employed as molecular precursors for V and V/Fe oxides with potential electrochromic properties.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE ESQUEMAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xx
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxii
1. INTRODUÇÃO	1
<hr/>	
1.1. VANÁDIO COMO UM BIOMETAL.....	1
1.2. FIXAÇÃO DO DINITROGÊNIO: UM GRANDE DESAFIO.....	2
1.3. A FIXAÇÃO BIOLÓGICA DE N ₂	3
1.4. QUÍMICA DE COMPLEXOS CONTENDO VANÁDIO E FERRO.....	7
1.5. SISTEMAS QUÍMICOS BIFUNCIONAIS FIXADORES DE NITROGÊNIO.....	11
1.6. A PREPARAÇÃO RACIONAL DE PRECURSORES DE ÓXIDOS HETEROMETÁLICOS.....	15
1.7. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS.....	16
1.8. OBTENÇÃO DE OXO-ALCÓXIDOS.....	20
1.9. RESUMO DE RESULTADOS ANTERIORES.....	22
2. OBJETIVOS	26
<hr/>	
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	26
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
<hr/>	
3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE.....	28
3.2. DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	28
3.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	28
3.2.2. DOSAGENS DE METAL.....	28
3.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (<i>monocristal</i>).....	29
3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM	30

	TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF).....	
3.2.5.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)...	30
3.2.6.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	31
3.2.7.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	31
3.2.8.	MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	31
3.2.9.	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	32
3.2.10.	CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS.....	33
3.3.	SOLVENTES	33
3.3.1.	PURIFICAÇÃO DO TOLUENO.....	33
3.3.2.	PURIFICAÇÃO DO HEXANO.....	34
3.3.3.	PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO.....	34
3.3.4.	PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL.....	35
3.3.5.	PURIFICAÇÃO DO <i>TERC</i> -BUTANOL.....	35
3.3.6.	PURIFICAÇÃO DA PIRIDINA.....	36
3.2.7.	PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA.....	36
3.4.	REAGENTES	36
3.5.	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	37
3.5.1.	PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE SÓDIO E POTÁSSIO.....	37
3.5.2.	PREPARAÇÃO DO <i>terc</i> -BUTÓXIDO DE LÍTIU.....	38
3.5.3.	PREPARAÇÃO DO TRI-ISOPROPÓXIMETANO.....	38
3.5.4.	PREPARAÇÃO DO [Ti(OPr ⁱ) ₄].....	39
3.5.5.	PREPARAÇÃO DO [VCl ₃ (thf) ₃].....	39
3.5.6.	PREPARAÇÃO DO [V(OBu ^t) ₄].....	40
3.6.	SÍNTESES	41
3.6.1.	REAÇÃO ENTRE [Ti(OPr ⁱ) ₄], NaOPr ⁱ e VCl ₃	42
3.6.2.	REAÇÃO ENTRE [V(OBu ^t) ₄] e KOBu ^t	44
3.6.3.	REAÇÃO ENTRE FERRO METÁLICO, IODO E ISOPROPANOL.....	44
3.6.4.	REAÇÃO ENTRE FeCl ₂ E ISOPROPANOL.....	44
3.6.5.	REAÇÃO ENTRE VANÁDIO METÁLICO E HCl _(aq) , SEGUIDA DA DESIDRATAÇÃO COM TRI-ISOPROPÓXIMETANO.....	45
3.6.6.	REAÇÃO ENTRE O PRODUTO J E Na[BPh ₄].....	45
3.6.7.	REAÇÃO DE J COM PIRIDINA.....	46
3.6.8.	REAÇÃO ENTRE O PRODUTO H E [VCl ₃ (thf) ₃].....	47
3.6.9.	REAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS J, H e NaOPr ⁱ	48
3.6.10.	REAÇÃO ENTRE O PRODUTO H, [VCl ₃ (thf) ₃] e NaOPr ⁱ	48
3.6.11.	REAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS G e H.....	49
3.6.12.	REDUÇÃO DE [V(OBu ^t) ₄] COM SÓDIO METÁLICO.....	49
3.6.13.	REDUÇÃO DO PRODUTO G COM SÓDIO METÁLICO.....	50

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE DE ALCÓXIDOS DE TITÂNIO(IV) E VANÁDIO(III) – COMPLEMENTAÇÃO DE RESULTADOS DO TRABALHO DE MESTRADO	52
<hr/>		
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO MARROM-ESVERDEADO (PRODUTO A) E DOS CRISTAIS DE COR ROSA-ESCURA (PRODUTO E)	53
4.1.1.	ESTUDOS DE SOLUBILIDADE.....	53
4.1.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	53
4.1.3.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (<i>MONOCRISTAL</i>).....	56
4.1.4.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	60
4.1.5.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	61
4.1.6.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS.....	61
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS AZUL-ESVERDEADOS (PRODUTO C)	62
4.2.1.	ESTUDOS DE SOLUBILIDADE.....	62
4.2.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	62
4.2.3.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (<i>MONOCRISTAL</i>).....	63
4.2.4.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	67
4.2.5.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	67
4.2.6.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS.....	69
4.3.	CRISTAIS VERDES (PRODUTOS D E D')	69
4.4.	CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE A SÍNTESE DISCUTIDA NESTE CAPÍTULO	76
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: PREPARAÇÃO DE PRECURSORES DE VANÁDIO(IV) NÃO-OXO	79
<hr/>		
5.1.	SÍNTESES	79
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DO $[V(OBu^t)_4]$	83
5.2.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	83
5.2.2.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	85
5.2.3.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	87
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESES ENVOLVENDO O PRECURSOR $[V(OBu^t)_4]$	89
<hr/>		
6.1.	ESTUDOS DE SOLUBILIDADE	92
6.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	93
6.3.	CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DOS CRISTAIS VERDE-CLAROS (F)	95
6.3.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (<i>MONOCRISTAL</i>).....	95

6.3.2.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) E ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS.....	102
6.3.3.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	106
6.4.	CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DOS CRISTAIS VERDE-ESCUROS (G).....	108
6.4.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (<i>MONOCRISTAL</i>).....	108
6.4.2.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	112
6.4.3.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS.....	114
6.4.4.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA E CÁLCULOS TEÓRICOS.....	115
	6.4.4.1. Cálculo das energias relativas.....	116
	6.4.4.2. Espectroscopia eletrônica.....	117
	6.4.4.2.1. Otimização da geometria por TD-DFT.....	117
	6.4.4.2.2. Espectro eletrônico (experimental versus teórico).....	119
6.5.	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA ABORDADO NESTE CAPÍTULO.....	122
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESTUDOS DO TERMOCROMISMO DE $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (G) EM SOLUÇÃO.....	125
7.1.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	126
7.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	128
7.3.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	130
7.4.	O EFEITO DA TEMPERATURA NO EQUILÍBRIO MONO \leftrightarrow BINUCLEAR.....	135
7.5.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS DE G EM SOLUÇÃO.....	137
7.6.	COMPORTAMENTO DICRÓICO DE $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$	138
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: HALO-COMPLEXOS DE FERRO E VANÁDIO.....	140
8.1.	PREPARAÇÃO DE HALO-ALCOOLATOS DE FERRO.....	140
	8.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	142
	8.1.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	144
	8.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (<i>MONOCRISTAL</i>).....	145
	8.1.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	152
	8.1.5. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	156
	8.1.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	156
8.2.	PREPARAÇÃO DE HALO-COMPLEXOS DE VANÁDIO.....	158
	8.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	159
	8.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	160
	8.2.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	162
	8.2.4. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS.....	164

8.2.5.	REAÇÃO DE $\{VCl_2(Pr^iOH)_2\}_n$ (PRODUTO J) COM PIRIDINA.....	165
8.3.	REAÇÕES ENTRE HALO-COMPLEXOS DE FERRO E VANÁDIO.....	168
8.3.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	170
8.3.2.	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO N.....	172
	8.3.2.1. Difratomia de raios-X (<i>monocristal</i>).....	172
	8.3.2.2. Análise elementar.....	176
	8.3.2.3. Medidas de susceptibilidade magnética e ressonância paramagnética eletrônica.....	177
	8.3.2.4. Espectroscopia eletrônica.....	177
8.3.3.	CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO PRODUTO O.....	178
8.4.	REAÇÕES DE HALOCOMPLEXOS DE FERRO E VANÁDIO COM $NaOPr^i$.....	179
8.4.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	180
8.4.2.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	181
8.5.	CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO..	182
9.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: REAÇÕES ENTRE OS HALOALCOOLATOS DE FERRO(II) E $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$	184
9.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS ROXO-ESCUROS (PRODUTO R).....	185
9.1.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	185
9.1.2.	DIFRATOMIA DE RAIOS-X (<i>MONOCRISTAL</i>).....	188
9.1.3.	ESTUDOS DE SOLUBILIDADE E CROMISMO EM SOLUÇÃO.....	193
9.1.4.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	194
9.1.5.	ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS.....	197
9.1.6.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	198
9.1.7.	CÁLCULO TEÓRICO EM NÍVEL SEMI-EMPÍRICO APLICADO A R.....	201
9.1.8.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	204
9.2.	CONSIDERAÇÕES SOBRE O SISTEMA DESCRITO NESTE CAPÍTULO.....	207
10.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESTUDOS PRELIMINARES DE REDUÇÃO DE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV)	208
10.1	REDUÇÃO QUÍMICA DE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) COM SÓDIO METÁLICO.....	208
10.1.1.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	209
10.1.2.	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	211
10.1.3.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	212
10.1.4.	MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	213
10.2.	REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ALCÓXIDOS SINTETIZADOS.....	214
10.2.1.	VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $[V(OBu^t)_4]$	214

10.2.2.	VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ (G).....	215
10.2.3.	VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $[Fe_2(\mu\text{-OPr})_2V(\text{OPr})_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (R).....	216
11.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PRÓXIMAS ETAPAS	218
11.1.	CORRELAÇÕES ESTRUTURAIS ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV).....	218
11.2.	PRÓXIMAS ETAPAS.....	220
12.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	225
13.	ANEXOS	257
13.1.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[VCl_2(py)_3]_2(\mu\text{-O})$ (E).....	257
13.2.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[V(O)Cl(\text{Pr}^i\text{OH})_4]Cl$ (C).....	261
13.3.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[Ti_2V(O)V(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr})_5Cl(\text{OPr})_6]$ (D)..	265
13.4.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[Ti_3(\mu_3\text{-OMe})_2(\text{OPr})_9][Ti_2(VO)_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr})_5Cl_4(\text{OPr})_2]$ (D').....	271
13.5.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[K_2(VO)_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_4(\text{Pr}^i\text{OH})_2]_\infty$ (F)...	280
13.6.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ (G).....	288
13.7.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[Fe(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2Fe_2]$ (H).....	293
13.8.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[VCl_2(py)_4]$ (M).....	299
13.9.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[VCl_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]I$ (N).....	302
13.10.	DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA $[Fe_2(\mu\text{-OPr})_2V(\text{OPr})_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (R).....	306

LISTA DE FIGURAS

1.	Representação da estrutura do cofator da nitrogenase clássica de ferro e molibdênio (<i>FeMoco</i>) no ambiente protéico, evidenciando as interações com resíduos específicos de aminoácidos no estado de repouso da enzima.....	5
2.	Metaloceno heterobimetálico do tipo FeVFe.....	8
3.	Estrutura molecular de $[VCl(FcN)_2]$. (FcN = <i>N,N</i> -dimetilaminometil-ferrocenil).....	9
4.	Estrutura molecular de $[Fe(entnin)(\mu-Cl)VCl]^+$	10
5.	Arranjo triangular em $[M_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2(temed)_3]^+$ ($M = V^{II}$ e Fe^{II}).....	10
6.	Representação esquemática da interação entre o hidróxido misto de V^{II}/Mg^{II} e o dinitrogênio.....	12
7.	Estrutura do ânion em $[(Mes)_3V(\mu-N_2)(\mu-Na)V(Mes)_3][Na(digly)_2]$, digly = éter bis(2-metóxietílico).....	13
8.	Estrutura molecular de $[LFe(\mu-N_2)(\mu-K)_2FeL]$	14
9.	Estrutura molecular de $[La_5(\mu_5-O)(\mu_3-OBu^t)_4(\mu-OBu^t)_4(OBu^t)_5]$: arranjo pentanuclear típico de oxoalcóxidos.....	20
10.	Estrutura molecular de $[V_6O_7(OEt)_{12}]$	21
11.	Representação ORTEP dos produtos da reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$, $KOPr^i$ e $FeCl_2$ (2:1:1): (a) $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$; (b) cátion e ânion complexos em $[Ti_3(OMe)_2(OPr^i)_9][Fe_4TiCl_4(O)(OPr^i)_9]$	24
12.	Representação da estrutura molecular de $\{[TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)]_2(\mu-OPr^i)_2\}$, determinada por difratometria de raios-X.....	25
13.	Aparato utilizado na síntese do $[V(OBu^t)_4]$ pelo método de Haaland.....	41
14.	Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto A em emulsão com Nujol.....	55
15.	Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto E em emulsão com Nujol.....	55
16.	Representação ORTEP de $\{[VCl_2(py)_3]_2(\mu-O)\}$ (E), com o esquema de numeração dos átomos.....	56
17.	Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para os cristais azuis-esverdeados (C) em emulsão com Nujol.....	63
18.	Diagrama ORTEP para $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$ (C), ³⁸ com o esquema de numeração dos átomos.....	64
19.	Espectro de RPE registrado para C em solução de tolueno/isopropanol à temperatura ambiente.....	68
20.	Espectro de RPE registrado para C em solução de tolueno/isopropanol a 77 K.....	68

21. Representação da estrutura molecular de $[\text{Ti}_2\text{V}(\text{O})\text{V}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5\text{Cl}(\text{OPr}^i)_6]$ (D), com o esquema de numeração dos átomos.....	70
22. Diagramas ORTEP para $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Ti}_2(\text{VO})_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5\text{Cl}_4(\text{OPr}^i)_2]$ (D') com o esquema de numeração dos átomos.....	72
23. Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ dissolvido em hexano.....	84
24. Espectros experimental e simulado de RPE para $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ em solução com hexano (1×10^{-3} mol/L) à temperatura ambiente.....	86
25. Espectros de RPE para $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ em solução com hexano a 77 K (experimental em vermelho e simulado em azul).....	86
26. Espectro eletrônico registrado para o $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ em solução 1×10^{-3} mol·L ⁻¹ com hexano...	87
27. (a) Modelo molecular proposto por Haaland e colaboradores para o $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$, evidenciando o eixo S ₄ ; (b) Diagrama de desdobramento dos níveis de energia partindo de uma simetria T _d para uma simetria S ₄ , com as possíveis transições.....	88
28. Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para F em emulsão com Nujol.....	94
29. Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para G em emulsão com Nujol.....	94
30. Representação ORTEP de porção da estrutura polimérica de $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_4(\text{Pr}^i\text{OH})_2]_\infty$ (F), com o esquema de numeração dos átomos.....	96
31. Espectro de RPE registrado para $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\text{OPr}^i)_6(\text{Pr}^i\text{OH})_2]_\infty$ (F, no sólido pulverizado) à temperatura ambiente e a 77 K.....	103
32. Diagrama ORTEP da rede polimérica de $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\text{OPr}^i)_6(\text{Pr}^i\text{OH})_2]_\infty$ (F), evidenciando a alternância entre as unidades $\{\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\}$ e $\{\text{K}_2\text{O}_2\}$	103
33. Espectro de RPE registrado para F em solução com tolueno/isopropanol à temperatura ambiente.....	105
34. Espectro de RPE registrado para $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\text{OPr}^i)_6(\text{Pr}^i\text{OH})_2]_\infty$ (F) em solução com isopropanol / tolueno (2:1) a 77 K.....	106
35. Espectro eletrônico obtido para $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2(\text{OPr}^i)_6]_\infty$ em emulsão com Nujol.....	107
36. Representação da estrutura molecular de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (G), com o esquema de numeração dos átomos.....	109
37. Espectros de RPE registrados para o sólido G pulverizado, com variação de temperatura	113
38. Gráfico do inverso da susceptibilidade magnética molar (χ_M^{-1}) e do momento magnético efetivo (μ_{eff}) versus temperatura, construído com dados obtidos para G no sólido pulverizado.....	115
39. Estrutura molecular utilizada nos cálculos de TD-DFT. Nesta molécula as isopropilas de G foram substituídas por metilas.....	117

40.	Espectros eletrônicos experimental e simulado para o produto G	120
41.	Espectros eletrônicos registrados para G em uma solução $6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em hexano.....	127
42.	Variação da absorvância em 674 nm de uma solução de G ($6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em hexano em função da temperatura.....	127
43.	Espectros de infravermelho de G no sólido em emulsão com Nujol e em solução com hexano a 298K e a 203 K.....	129
44.	Mudanças nos espectros de RPE de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ (G) em solução de hexano na faixa de temperaturas de 300 a 210 K.....	131
45.	Espectro de RPE de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ (G) em solução com hexano a 77 K.....	133
46.	Gráfico do logaritmo neperiano da constante de equilíbrio ($\ln K$) em função do inverso da temperatura.....	137
47.	Gráfico do inverso da susceptibilidade magnética molar (χ_M^{-1}) e do momento magnético efetivo (μ_{eff}) versus temperatura. O experimento foi realizado em uma solução $5,92 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de G em $\text{C}_6\text{D}_5(\text{CD}_3)$	138
48.	Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para $[\text{Fe}(\text{PrOH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H) em emulsão com Nujol.....	143
49.	Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr})_4]$ (I) em emulsão com Nujol.....	144
50.	Representação ORTEP da estrutura molecular de <i>trans</i> - $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr})_4]$ (D), com o esquema de numeração dos átomos.....	146
51.	Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{PrOH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H), com o esquema de numeração dos átomos.....	147
52.	Diagrama da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{PrOH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H), mostrando ângulos e distâncias interatômicas.....	151
53.	Arranjo espacial de moléculas de $[\text{Fe}(\text{PrOH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ na rede cristalina evidenciando a presença de ligações de hidrogênio.....	152
54.	Espectros de Mössbauer (^{57}Fe) registrados a 77 K sem aplicação de campo magnético externo para (a) $[\text{Fe}(\text{PrOH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H) e (b) <i>trans</i> - $[\text{FeCl}_2(\text{PrOH})_4]$ (I).....	153
55.	Espectro eletrônico de $[\text{Fe}(\text{PrOH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H) na região do visível, registrado em uma solução com tolueno/isopropanol ($4,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).....	157
56.	Estrutura do cátion $[\text{V}_3\text{Cl}_5\text{L}_6]^+$, onde L = ligante neutro.....	160
57.	Espectro de IV-TF registrado para J em emulsão com Nujol.....	161
58.	Espectro de IV-TF registrado para L em emulsão com Nujol.....	162
59.	Espectros de RPE de halocomplexos de vanádio(II): (a) sólido L pulverizado à temperatura ambiente; (b) solução de J em isopropanol.....	163

60.	Estrutura polimérica proposta para J e L, evidenciando a simetria axial e os cloretos em ponte entre centros de vanádio(II) (A = thf ou isopropanol).....	164
61.	Representação ORTEP da estrutura molecular de $[VCl_2(py)_4]$ (M), com o esquema de numeração dos átomos.....	166
62.	Representação da estrutura molecular de $[Cl_2Co(\mu-Cl)_2Fe(thf)_4]$	169
63.	Espectro de IV-TF registrado para N em emulsão com Nujol.....	171
64.	Espectro de IV-TF registrado para O em emulsão com Nujol.....	171
65.	Representação ORTEP da estrutura molecular de $[VCl_2(Pr^iOH)_4]I$ (N), com o esquema de numeração dos átomos.....	173
66.	Espectro eletrônico na região do visível registrado para $[VCl_2(Pr^iOH)_4]I$ (N) em solução com tolueno/isopropanol na concentração de $2,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	178
67.	Espectro de RPE registrado para o produto P no sólido pulverizado à temperatura ambiente.....	182
68.	Espectro de IV-TF registrado para R em emulsão com Nujol.....	186
69.	Espectros de IV-TF (região de 1600 a 400 cm^{-1}) registrados para G, R e H em emulsões com Nujol.....	186
70.	Representação ORTEP da estrutura molecular de $[Fe_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (R), com o esquema de numeração dos átomos.....	189
71.	Espectros de Mössbauer registrados a 77 K para R (a) no estado sólido e em solução com (b) tolueno, (c) isopropanol (1:1) e (d) tolueno/isopropanol.....	196
72.	(a) Espectro de RPE de $[Fe_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (R) dissolvido em isopropanol, com mudanças observadas em função da variação da temperatura na faixa de campo magnético entre 2500 e 4500 G com variação da temperatura.....	199
73.	Espectro de RPE de $[Fe_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (R) em solução com isopropanol a 77 K.....	200
74.	(a) Espectro eletrônico experimental de R registrado em uma solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em tolueno (linha contínua). (b) Espectro simulado a partir de dados gerados pelo programa INDO/S (linha pontilhada).....	204
75.	Espectro de absorção no infravermelho registrado para S em emulsão com Nujol.....	210
76.	Espectro de IV-TF registrado para T em emulsão com Nujol.....	211
77.	Voltamogramas cíclicos registrados a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para $[V(OBu^t)_4]$ em uma solução $0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[tba][PF_6]$ em acetonitrila.....	215
78.	Voltamograma cíclico registrado a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (G) em uma solução $0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[tba][PF_6]$ em acetonitrila.....	216
79.	Voltamograma cíclico registrado a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para $[Fe_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (R) em uma solução $0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[tba][PF_6]$ em acetonitrila.....	217

LISTA DE ESQUEMAS

1.	Distâncias aproximadas entre os agregados metálicos presentes na estrutura da nitrogenase clássica de molibdênio.....	6
2.	Preparação de agregado do tipo cubano contendo V, Fe e S (onde dmf = <i>N,N</i> -dimetilformamida).....	8
3.	Representação esquemática da preparação de um alcóxido trinuclear onde $M' = Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+ e $M = Ti^{IV}$, Zr^{IV} , Hf^{IV} , Sn^{IV} , Ce^{IV} , U^{IV} , Th^{IV} , W^{IV} ou Nb^{IV}	17
4.	Preparação de alcóxidos trinucleares baseados na unidade nonalcoxodititanato.....	23
5.	Fluxograma da reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$, $NaOPr^i$ e VCl_3	43
6.	Fluxograma das reações em que os produtos J , L e M são obtidos.....	46
7.	Fluxograma da reação entre $[Fe_2I_4(PrOH)_4]$ (H) e $[VCl_3(thf)_3]$	47
8.	Reação entre $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (G) e $[Fe(PrOH)_4(\mu-I_2)FeI_2]$ (H).....	49
9.	Produtos da reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$, $NaOPr^i$ e VCl_3	52
10.	Reação entre o produto A e a piridina.....	60
11.	Produtos da reação entre VCl_3 e $[Ti(OPr^i)_4]$	78
12.	Geometrias de centros de vanádio(IV) contendo $V=O$ em função do parâmetro τ	100
13.	Esquema mecanístico da reação de substituição de alcóxidos ($R =$ alquila), de acordo com propostas de literatura.....	123
14.	Espécies químicas em equilíbrio nas soluções de G em hexano.....	134

LISTA DE TABELAS

Página

1.	Raios iônicos médios para metais de transição (número de coordenação 6; geometria octaédrica).....	18
2.	Produtos das sínteses descritas nesta seção.....	51
3.	Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo $[\{VCl_2(py)_3\}_2(\mu-O)]$ (produto E).....	57
4.	Parâmetros geométricos selecionados para $[\{VCl_2(py)_3\}_2(\mu-O)]$ (E).....	58
5.	Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$	65
6.	Parâmetros geométricos selecionados para $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$ (C).....	66
7.	Comparação do comprimento de ligação V-Cl/ $O_{(oxo)}$ em C com as distâncias de ligação V-Cl e V=O em outros complexos octaédricos de V^{IV}	66
8.	Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura dos complexos $[Ti_2V(O)V(\mu_4-O)(\mu-OPr^i)_5Cl(OPr^i)_6]$ (D) e $[Ti_3(OMe)_2(OPr^i)_9][Ti_2(VO)_2(\mu_4-O)(\mu-OPr^i)_5Cl_4(OPr^i)_2]$ (D').....	73
9.	Parâmetros geométricos selecionados para $[Ti_2V(O)V(\mu_4-O)(\mu-OPr^i)_5Cl(OPr^i)_6]$ (D) e para o ânion $[Ti_2(VO)_2(\mu_4-O)(\mu-OPr^i)_5Cl_4(OPr^i)_2]^-$ em D'.....	74
10.	Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho registrados para o $[V(OBu^t)_4]$	83
11.	Parâmetros de RPE determinados para $[V(OBu^t)_4]$ e comparados com valores descritos na literatura.....	85
12.	Resultados da análise elementar dos produtos da reação entre $[V(OBu^t)_4]$, $KOBu^t$, $FeCl_2$ e isopropanol.....	90
13.	Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho registrados para os produtos F e G.....	93
14.	Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do polímero $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(Pr^iOH)_2(OPr^i)_4]_\infty$ (F).....	97
15.	Parâmetros geométricos selecionados para $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(Pr^iOH)_2(OPr^i)_4]_\infty$ (F).....	98
16.	Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (produto G).....	110
17.	Parâmetros geométricos selecionados para $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (G).....	111
18.	Resultado dos cálculos Cl/ROHF para $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (G), considerando as multiplicidades de spin 1, 3, 5 e 7.....	116
19.	Comparação das distâncias e ângulos de ligação obtidos por DRX para G, com os seus equivalentes após a otimização da geometria do análogo de G com os grupos metóxidos.....	118
20.	Energias de transição calculadas para o produto G utilizando o método TD-DFT.....	121
21.	Composição dos orbitais moleculares calculados pelo método TD-DFT.....	122
22.	Parâmetros isotrópicos de RPE registrados para alcóxidos de vanádio(IV).....	132

23. Valores da constante de equilíbrio da reação de dimerização do $[V(OPr)_4]$ em função da temperatura.....	136
24. Resultados da análise elementar dos alcoolatos de ferro(II).....	142
25. Algumas absorções dos produtos H e I, identificadas como sendo características de alcoolatos na região do infravermelho.....	143
26. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[Fe(Pr^iOH)_4(\mu-I)_2FeI_2]$ (H).....	148
27. Parâmetros geométricos selecionados para $[Fe(Pr^iOH)_4(\mu-I)_2FeI_2]$	149
28. Parâmetros determinados por simulação do espectro Mössbauer de $[Fe(Pr^iOH)_4(\mu-I)_2FeI_2]$ (H) e <i>trans</i> - $[FeCl_2(Pr^iOH)_4]$ (I).....	154
29. Resultados da análise elementar dos halo-complexos de vanádio em comparação com as formulações propostas.....	159
30. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[VCl_2(py)_4]$ (M).....	167
31. Parâmetros geométricos selecionados para $[VCl_2(py)_4]$ (M).....	168
32. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[VCl_2(Pr^iOH)_4]$ (N).....	174
33. Comprimentos de ligação selecionados para $[VCl_2(Pr^iOH)_4]$ (N).....	175
34. Principais absorções na região do infravermelho de alcóxidos heterometálicos de V e Fe em emulsões com Nujol registrados para os produtos P e Q.....	181
35. Resultados da análise elementar de R.....	185
36. Absorções características dos compostos $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (G), $[Fe(Pr^iOH)_4(\mu-I)_2Fe(I)_2]$ (H) e do produto R na região do infravermelho.....	187
37. Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo binuclear $[FeI_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (R).....	190
38. Parâmetros geométricos selecionados para $[FeI_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$	191
39. Resultado dos testes de solubilidade realizados para R.....	193
40. Parâmetros de Mössbauer determinados para $[FeI_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (R) no sólido e em solução congelada.....	195
41. Determinações do momento magnético efetivo de R à temperatura ambiente.....	197
42. Energias calculadas para R através do método CI/ROHF.....	202
43. Orbitais de fronteira calculados utilizando INDO/S para o produto $[FeI_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (R).....	203
44. Energia das transições espectrais calculadas para o produto R.....	206
45. Resultados da análise elementar para o produto T.....	212
46. Comparação entre comprimentos de ligação selecionados a partir dos dados estruturais dos produtos C, D, D', F, G e R.....	219

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Mo-N₂ase</i>	nitrogenase “clássica” de molibdênio
<i>V-N₂ase</i>	nitrogenase alternativa de vanádio
<i>FeMoco</i>	cofator de ferro e molibdênio da nitrogenase clássica de molibdênio
DRX	difratometria de raios-X
ORTEP	
IV-TF	espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
	ν - deformação axial ou estiramento (envolve apenas 2 átomos)
	δ - deformação angular no plano (envolve 3 átomos)
	ρ - deformação angular fora do plano (envolve mais de 3 átomos)
RPE	espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
	g – fator de desdobramento espectroscópico ou constante magnetogírica
	A – constante de acoplamento hiperfino (acoplamento entre o spin eletrônico e o spin nuclear)
δ	deslocamento isomérico
ΔE_q	desdobramento de quadrupolo
UV-vis	espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
¹ H-RMN	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
¹³ C-RMN	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono
SQUID	dispositivo supercondutor de interferência quântica
INDO/S	
TD-DFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo
RHF	Hamiltoniano restrito de Hartree-Fock
UHF	Hamiltoniano não restrito de Hartree-Fock
ROHF	Operador restrito de Hartree-Fock para camadas abertas (Restrict Open Shell Hartee-Fock)
CI	Interação de configuração (Configuration Interaction)
SCF	campo auto-consistente (Self Consistent Field)
DQUI-UFPR	Departamento de química da Universidade Federal do Paraná
thf	Tetraidrofurano
py	Piridina
OEt ⁻	Etóxido
Pr ^o OH	2-propanol ou isopropanol
OPr ⁻	isopropóxido
Bu ^o OH	<i>tert</i> -butanol
OBu ⁻	<i>tert</i> -butóxido
R	grupamento alifático
Fc	ferroceno
[tba][PF ₆]	hexa-fluorofosfato de tetra-butilamônio

1. INTRODUÇÃO

1.1. VANÁDIO COMO UM BIOMETAL

No curso da evolução, a seleção de um metal como elemento essencial à vida depende de vários fatores,¹ entre os quais destacam-se a sua disponibilidade (principalmente em meio aquoso), a toxicidade em níveis fisiológicos, a acidez de Lewis e a sua facilidade de interconversão entre diferentes estados de oxidação, dependendo da função que o metal irá desempenhar.

Apesar de ser um elemento-traço (abundância de 0,014% na crosta terrestre), o vanádio encontra-se amplamente distribuído e atualmente é o segundo metal de transição mais abundante em águas marinhas, superado apenas pelo molibdênio.² A maioria dos organismos vivos que utilizam vanádio vivem em condições aeróbicas, à temperatura ambiente e em soluções aquosas de pH entre 3 e 7. Nestas condições, o elemento é empregado em estados de oxidação altos (+IV e +V). Embora vários organismos marinhos sejam capazes de concentrar vanádio em células sangüíneas,³ a química biológica do elemento não está restrita a ambientes aquáticos, pois comumente são isoladas porfirinas de V^{IV} a partir de fósseis carbonáceos, óleo cru, carvão e rochas betuminosas.^{4,5}

De forma análoga ao molibdênio, o vanádio assume uma posição de destaque entre os biometais porque participa de processos biológicos nas formas catiônica e aniônica. O ânion vanadato (H_2VO_4^-), por exemplo, é estruturalmente muito semelhante ao fosfato (HPO_4^{2-}), o que o torna capaz de regular as funções das *fosfoidrolases* e *fosfotransferases*.^{6,7} Na forma catiônica o elemento está presente no

sítio ativo de diversas enzimas, podendo estar envolvido tanto na catálise de reações de oxidação (nas *haloperoxidases*)⁸ quanto em reações de redução (nas *nitrogenases*), dependendo do seu estado de oxidação.⁹⁻¹¹

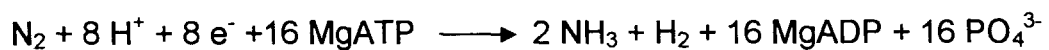
Compostos contendo vanádio apresentam várias aplicações farmacológicas.¹ Entre os seus efeitos terapêuticos estão a redução dos níveis de colesterol e glucose no sangue, a contração de vasos sanguíneos, a ação diurética (aplicada à redução da obesidade), anti-inflamatória e anti-tumorogênica e o controle da afinidade da mioglobina e da hemoglobina por oxigênio.¹²⁻¹⁴

A preparação de complexos de vanádio atraiu o interesse dos químicos bioinorgânicos quando a presença deste elemento no sítio ativo das *haloperoxidases*^{2,8} e das *vanádio-nitrogenases* foi comprovada.^{10,11} As *haloperoxidases* vanádio-dependentes, presentes em algas marinhas e líquens, promovem a oxidação de haletos (Cl⁻, Br⁻, I⁻) por peróxido de hidrogênio, produzindo substratos orgânicos halogenados. Os modelos ideais do cofator das *haloperoxidases* são complexos que apresentam um centro de vanádio(V) em geometria de bipirâmide trigonal, com 4 ligantes contendo oxigênio como átomo doador (sendo pelo menos um deles água ou hidróxido) e uma imina. As *nitrogenases*, responsáveis pela fixação de nitrogênio realizada por bactérias e algas cianofíceas, serão discutidas em detalhes a seguir, por sua relação com o presente trabalho.

1.2. FIXAÇÃO DO DINITOGÊNIO: UM GRANDE DESAFIO

A redução do dinitrogênio atmosférico a amônia, hidrazina ou compostos orgânicos nitrogenados, disponibilizando-o para ser utilizado por microorganismos,

plantas e animais, é um processo de grande importância para a agricultura e a manutenção da biosfera.¹⁵ Apesar de termodinamicamente favorável, a reação de redução do N₂ a NH₃ requer uma energia de ativação muito alta devido à estabilidade cinética da ligação N≡N, o que faz com que a reação praticamente não ocorra sem a presença de catalisadores adequados. No processo de síntese industrial da amônia, por exemplo, são utilizadas misturas de N_{2(g)} e H_{2(g)} submetidas a altas temperaturas (entre 300 e 500 °C) e a pressões acima de 300 atm, com catalisadores à base de ferro. Mesmo na catálise biológica, que ocorre em condições ambientes de temperatura e pressão, a produção de amônia ocorre com um grande gasto energético para as células.¹³



Desta forma, o desenvolvimento de processos alternativos, mais brandos, de transformação catalítica do N_{2(g)} em outras espécies químicas nitrogenadas continua sendo um dos maiores desafios para os químicos da atualidade.¹⁵

1.3. A FIXAÇÃO BIOLÓGICA DO N₂

Anualmente, as *nitrogenases* são responsáveis pela transferência de 10⁸ toneladas de nitrogênio do ar atmosférico para o solo.¹⁶ Isso contribui com cerca de 50% do nitrogênio fixado destinado à agricultura em todo o mundo. A principal característica da catálise realizada por estas enzimas é a interação entre pequenas moléculas ou íons insaturados (N₂, alquinos, CN⁻, N₃⁻, N₂O, ciclopropenos e CO, entre outros) e centros ricos em átomos de metais de transição.¹⁷

Dos quatro tipos de *nitrogenase* descritos na literatura, os mais conhecidos são o complexo “clássico” que contém *molibdênio e ferro (Mo-N₂ase)* e as *nitrogenases alternativas*, baseadas em *vanádio e ferro (V-N₂ase)* ou apenas *ferro (Fe-N₂ase)*.¹⁸ As *nitrogenases* alternativas só são isoladas a partir de células crescidas na ausência de molibdênio ou submetidas a manipulação genética. Além destas, foi relatada em 1997 a descoberta de uma quarta *nitrogenase*, muito diferente, estrutural e funcionalmente, das outras três.¹⁹ Nela o molibdênio atua entre os estados de oxidação +IV e +VI e a produção da enzima é dependente da presença de molibdato (MoO₄²⁻) no meio de cultura.

A *nitrogenase* “clássica” de molibdênio é uma enzima complexa, constituída por duas metaloproteínas que são nomeadas de acordo com a sua composição. A Fe-proteína é um dímero (cerca de 64 kDa) de sub-unidades α idênticas, unidas por um único *cluster* [Fe₄S₄]. Uma das suas funções é a de ser um doador de elétrons altamente específico para a MoFe-proteína.^{17,18} Já a MoFe-proteína existe como um tetrâmero $\alpha_2\beta_2$ de aproximadamente 240 kDa e contém outros dois agregados polimetálicos, o cofator de ferro e molibdênio (**FeMoco**) e o *cluster* P.^{17,18}

O cofator da *nitrogenase* de ferro e molibdênio (**FeMoco**)²⁰ pode ser visto como uma combinação de agregados Fe₄S₃ e MoFe₃S₃ (Figura 1). No **FeMoco**, a esfera de coordenação do molibdênio é constituída por três sulfetos, um nitrogênio histidiníco e dois oxigênios de uma molécula de homocitrato. O cofator está localizado nas sub-unidades α da MoFe-proteína e, no estado de repouso da enzima, está covalentemente ligado à proteína por um resíduo de cisteína (Cys275) e um de histidina (His442). A região próxima ao molibdênio é hidrofílica e parece estar envolvida no processo de redução de N₂.²¹

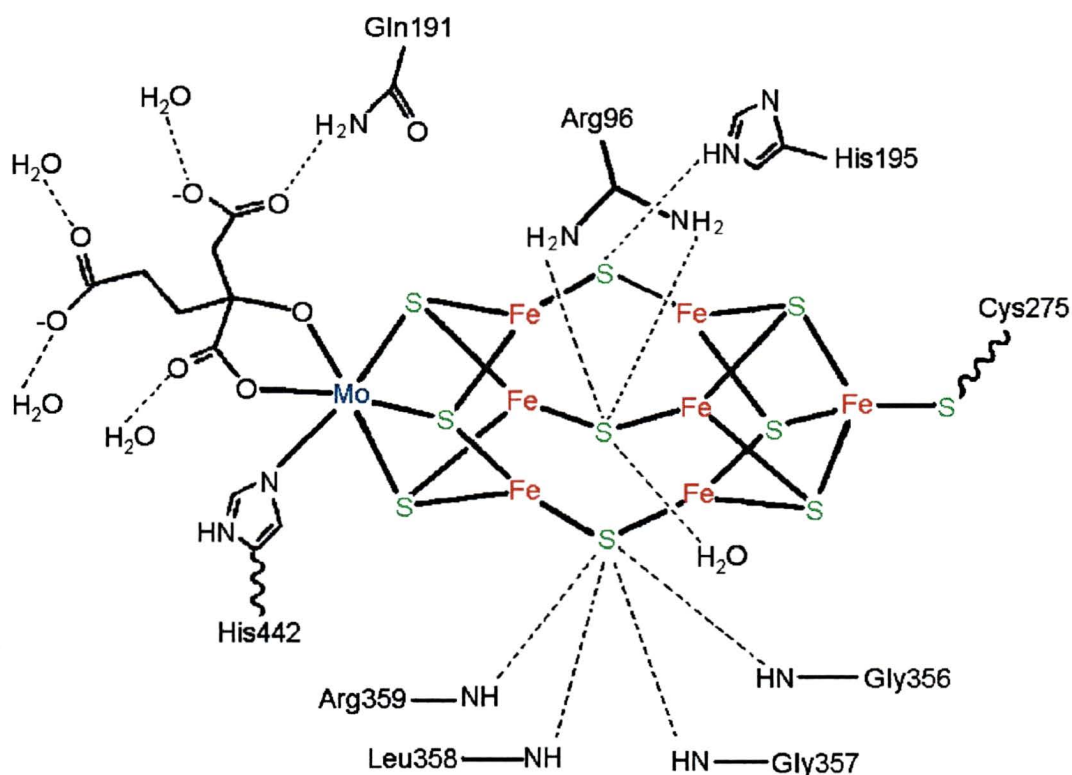
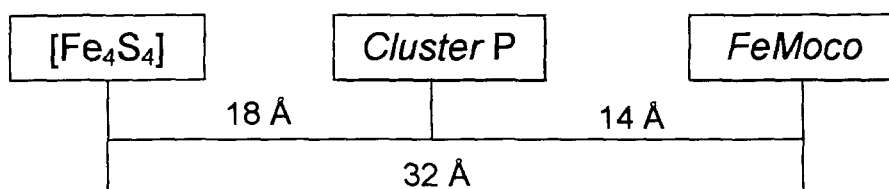


Figura 1: Representação da estrutura do cofator da nitrogenase clássica de ferro e molibdênio (*FeMoco*) no ambiente protéico, evidenciando as interações com resíduos específicos de aminoácidos no estado de repouso da enzima.²¹

O *cluster* P é um agregado 8Fe7S, localizado entre o *cluster* [Fe₄S₄] da Fe-proteína e o *FeMoco* (Esquema 1), e atua como um capacitor em múltiplas reações de transferência de elétrons.¹⁹ Dados espectroscópicos demonstram que no momento em que há a redução do N₂, ocorre a oxidação do *FeMoco* e a redução do *cluster* P. Este comportamento é compatível com uma seqüência de transferência de elétrons [Fe₄S₄] → *cluster* P → *FeMoco* → substrato. A presença de uma rede de ligações de hidrogênio envolvendo resíduos de aminoácidos entre o *cluster* [Fe₄S₄] e o cofator (numa distância total de 32 Å; Esquema 1), sugere que o ambiente protéico desempenhe um papel importante na transferência de elétrons.



Esquema 1: Distâncias aproximadas entre os agregados metálicos presentes na estrutura da nitrogenase clássica de molibdênio.

Não se sabe como (ou se) ocorre a ligação dos diversos substratos da nitrogenase ao *FeMoco*.^{21,22} Para o N_2 , uma proposta bem aceita sugere que um dos átomos doadores do homocitrato se desprenda do molibdênio para permitir a coordenação do substrato. Outros pesquisadores defendem a hipótese alternativa de que o dinitrogênio seja coordenado a um ou mais centros de ferro.²³ Neste contexto, estudos recentes de difratometria de raios-X de alta resolução aplicados à MoFe-proteína revelaram a presença de um átomo leve (provavelmente nitrogênio) ligado aos seis átomos de ferro da região central do *FeMoco*.²⁴ A descoberta deste "ligante" adicional tem levado a mudanças no entendimento das propriedades químicas e espectroscópicas da *nitrogenase*, bem como na química de modelos funcionais.²⁵⁻²⁷

Na estrutura dos grupos prostéticos, bem como na sua funcionalidade, a *V-N₂ase* é muito semelhante à enzima "clássica" de molibdênio. A exemplo desta, a *V-N₂ase*²⁸ também contém três tipos de agregados metálicos que funcionam como centros redox: (i) agregados [Fe_4S_4]; (ii) "clusters P" formados por dois cubanos [Fe_4S_4] ligados em ponte e (iii) cofatores ferro-vanádio (*FeVco*), que são vistos como os prováveis sítios ativos da enzima. Estes últimos são compostos por centros de V, Fe e S na proporção de 1:7:9, com estrutura próxima à do *FeMoco*.²⁹ Os diferentes metais parecem modular a reatividade do sítio ativo, que também é fortemente

dependente das interações do cofator com resíduos vizinhos de aminoácidos (Figura 1). A *V-N₂ase* é mais sensível a mudanças de temperatura e à presença de O₂ e menos específica que a nitrogenase clássica de molibdênio, pois reage também com outros substratos pequenos. Além disto, 50% do potencial redutor da enzima é envolvido na produção de H₂ a partir de H⁺, enquanto na *Mo-N₂ase* esse comportamento é de apenas 25%.

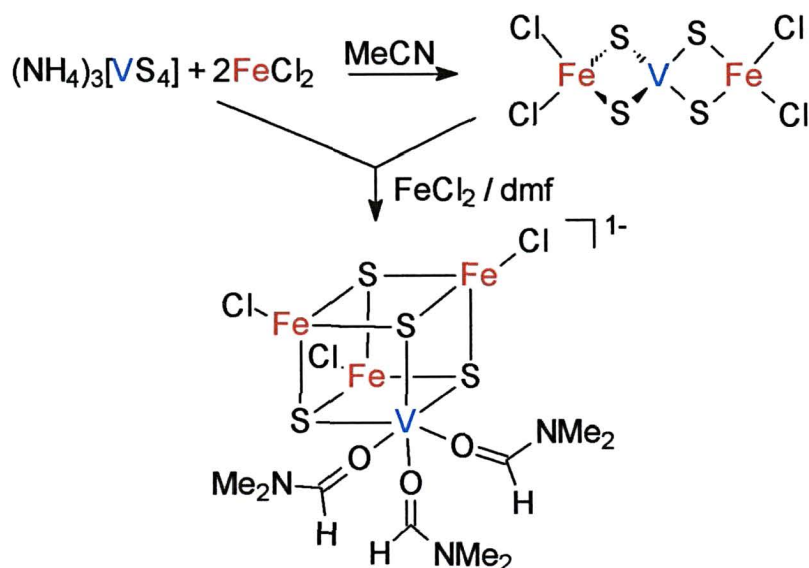
1.4. QUÍMICA DE COMPLEXOS CONTENDO VANÁDIO E FERRO

A química de compostos-modelo da *nitrogenase* alternativa de vanádio ainda é bastante recente, sendo que a maioria dos complexos estudados são baseados apenas no vanádio ou no ferro. Poucos compostos de coordenação contendo ambos os metais têm sido descritos e não há nenhum padrão estrutural que os relacione.

Dentre os sistemas contendo ambos os metais, o mais estudado é o dos agregados do tipo cubano V_nFe_{4-n}(μ₃-S)₄ (n = 1 ou 2),^{30,31} que são considerados modelos estruturais do cofator da *V-N₂ase*. Os compostos são preparados por automontagem a partir da reação entre FeCl₂ e (NH₄)₃[VS₄] na presença de um solvente que pode se coordenar ao vanádio para estabilizar o agregado (Esquema 2).

O arcabouço {VFe₃S₄} é bastante robusto, podendo ser submetido a reações de troca de ligantes (cloreto por tiolatos ou ditiocarbamatos) sem quebra da estrutura. Os ligantes neutros também podem ser substituídos por fosfinas, bipyridinas e ditióis. As propriedades espectroscópicas e reacionais destes compostos auxiliam o entendimento da estrutura e da reatividade dos agregados

metálicos das nitrogenases. No entanto, esses modelos não são capazes de interagir com o N_2 , como também não o faz o cofator isolado da enzima.



Esquema 2: Preparação de agregado do tipo cubano contendo V, Fe e S (dmf = *N,N*-dimetilformamida).³¹

Outros exemplos de complexos heterometálicos de Fe e V vêm da química de organometálicos. Esses compostos vêm sendo sintetizados devido a um interesse crescente nas suas propriedades magnetoquímicas e catalíticas.³² Metalocenos do tipo $FeM'Fe$ e $NiM'Fe$ ($M' = V, Cr, Co, Ni$), por exemplo, são considerados blocos construtores de polímeros magnéticos (Figura 2).³³

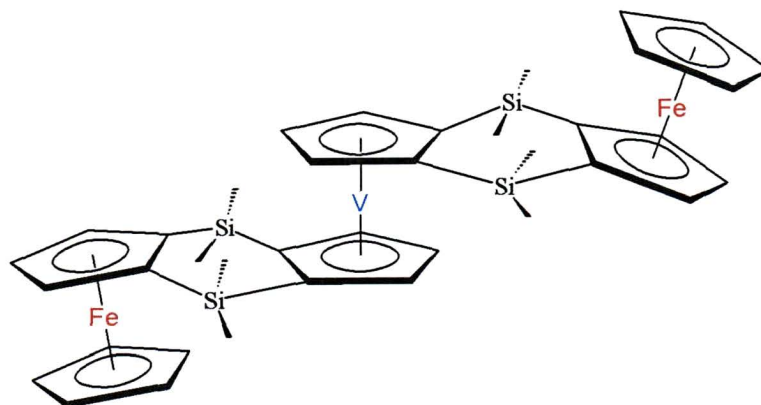


Figura 2: Metaloceno heterobimetálico do tipo $FeVFe$.³³

Metallocenos heterobimetálicos de Ti/Fe e V/Fe foram sintetizados pelo nosso grupo de pesquisa como possíveis modelos funcionais da $V-N_2ase$. No complexo de vanádio(III) da Figura 3, por exemplo, a remoção do cloreto poderia expor um sítio para a coordenação de N_2 ao centro de vanádio; os sítios de ferro(II) poderiam fornecer elétrons adicionais para a redução do substrato coordenado.³⁴ Um sistema análogo contendo V^{II} reage com N_2 na proporção $2V:1N_2$, mas não gera produto cristalino nem facilmente caracterizável.

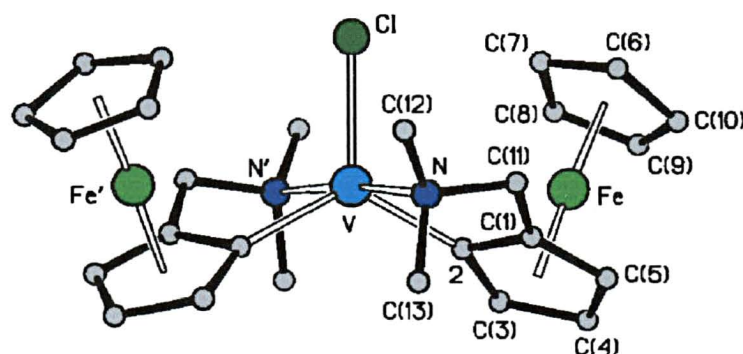


Figura 3: Estrutura molecular de $[VCl(FcN)_2]$ (FcN = N,N -dimetilaminometilferrocenil).³⁴

A química de macrocíclicos também forneceu alguns compostos heterometálicos de vanádio e ferro. Em 1997, por exemplo, foi isolado o complexo $[Fe(entnim)(\mu-Cl)VCl](PF_6)$, que apresenta um centro de Fe^{II} e um de V^{III} em sua estrutura (Figura 4).³⁵ Este composto, aparentemente estável no estado sólido, reage rapidamente com $O_{2(g)}$ em solução para formar $[Fe^{II}(entnim)V^{IV}O](PF_6)_2$. Este resultado demonstra que o arcabouço criado pelo macrocíclico suporta os dois estados de oxidação do vanádio, embora o processo de oxidação não seja facilmente reversível.

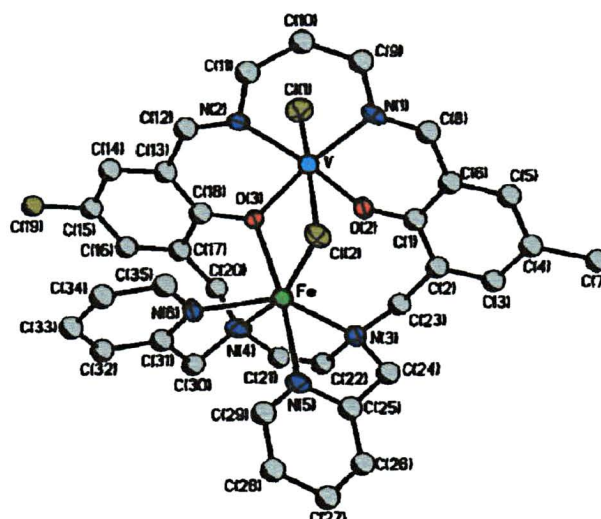


Figura 4: Representação ORTEP do cátion $[\text{Fe}(\text{entnim})(\mu\text{-Cl})\text{VCl}]^+$, onde entnim corresponde ao macrocíclico.³⁵

Finalmente, a espécie trinuclear $[\text{V}_2\text{Fe}(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{temed})_3]^+$ (temed = *N,N,N',N'*-tetrametiletenodiamina), análoga aos cátions homometálicos de V^{II} e de Fe^{II} ,³⁶ também foi sintetizada pelo nosso grupo de pesquisa. Neste complexo os centros de Fe^{II} e V^{II} são cristalograficamente equivalentes, com um fator de ocupação dos sítios metálicos de 2/3 para vanádio e 1/3 para ferro (Figura 5). Apesar dos estados de oxidação relativamente baixos dos dois elementos metálicos, não foi observada reatividade com o dinitrogênio neste sistema.

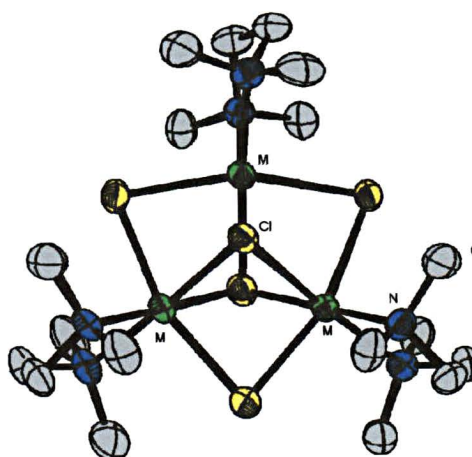


Figura 5: Arranjo triangular em $[\text{M}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{temed})_3]^+$ ($\text{M} = \text{V}^{\text{II}}$ e Fe^{II}).³⁶

Além dos sistemas apresentados nesta introdução, existem outros poucos exemplos, esparsos e desconectados, de compostos de coordenação contendo vanádio e ferro na mesma unidade estrutural. Na realidade, fora da química dos agregados V/Fe/S, não há relatos de estudos sistemáticos dos fatores que influenciam a formação e a estabilidade de complexos heterometálicos de V e Fe, nem dos padrões de reatividade de materiais de partida desses elementos com vistas à formação de compostos bimetálicos.

1.5. SISTEMAS QUÍMICOS BIFUNCIONAIS FIXADORES DE NITROGÊNIO

Atualmente são conhecidos vários sistemas contendo metais de transição capazes de coordenar o dinitrogênio. No entanto, ainda são raros os complexos que geram amônia/hidrazina de forma catalítica ou cujos mecanismos de produção de compostos nitrogenados estejam bem determinados.³⁷

O sistema fixador de nitrogênio mais simples em sua composição foi descrito por Alexander E. Shilov e é constituído por géis de $V(OH)_2/Mg(OH)_2$.^{38,39} A redução de N_2 ocorre em uma suspensão deste hidróxido, preparada pela adição de um excesso de álcali a uma solução (aquosa ou alcoólica) de VCl_2 e $MgCl_2$. Aparentemente, o vanádio(II) presente no hidróxido misto (V^{II}/Mg^{II}) é capaz de combinar as habilidades de ativar e de reduzir o dinitrogênio, produzindo amônia ou hidrazina em condições brandas de pressão e em temperaturas altas ou baixas.

Os estudos dos mecanismos de reação neste sistema³⁹ e no análogo com molibdênio(III)⁴⁰ sugerem que os intermediários de reação sejam polinucleares. Esses intermediários ainda não foram caracterizados inequivocamente, mas

propõe-se, para o sistema $V(OH)_2/Mg(OH)_2$, uma agregação inicial baseada na interação do dinitrogênio com dois átomos de vanádio (Figura 6).⁴¹

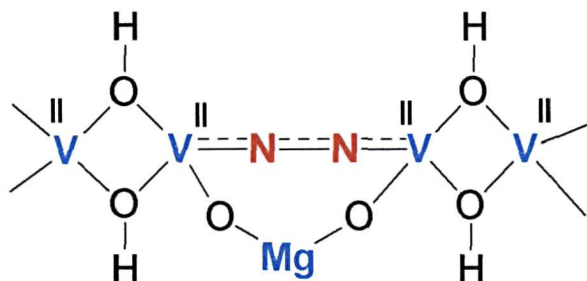


Figura 6: Representação esquemática da interação entre o hidróxido misto de V^{II}/Mg^{II} e o dinitrogênio.^{38,41}

Segundo Shilov, o papel do excesso do $Mg(OH)_2$ é o de impedir a formação de uma estrutura rígida de $V(OH)_2$, que é inativa frente ao N_2 . Algumas evidências indiretas sugerem que, na presença de um excesso de $Mg(OH)_2$ ($[Mg]:[V] > 10$), ocorra a formação de um agregado metálico polinuclear com quantidades estequiometricamente definidas de V e Mg (4:1 ou 6:1), capaz de reduzir o dinitrogênio. Entretanto, com o passar do tempo este sistema geleificado enrijece, perdendo a sua atividade redutora.³⁸⁻⁴¹

À luz dos trabalhos de Shilov com os géis mencionados acima, pesquisadores como Floriani e Holland passaram a investigar a reatividade de sistemas bifuncionais com dinitrogênio. Sistemas bifuncionais são aqueles que contêm pelo menos um metal de transição em baixo estado de oxidação (configuração d^2 ou d^3) e um metal alcalino ou alcalino-terroso.

A preparação e a caracterização estrutural, por Floriani e colaboradores, de um complexo bifuncional de vanádio(II) e sódio com N_2 coordenado foram contribuições importantes para o entendimento desta nova classe de compostos.⁴² O

precursor $[\text{V}(\text{mes})_3(\text{thf})]$ ($\text{mes} = 1,3,5\text{-trimetilfenila}$) foi reduzido com sódio metálico gerando o ânion trinuclear mostrado na Figura 7. O complexo, quando protonado, produziu amônia e hidrazina em rendimentos moderados (11% NH_3 e 36% de N_2H_4).

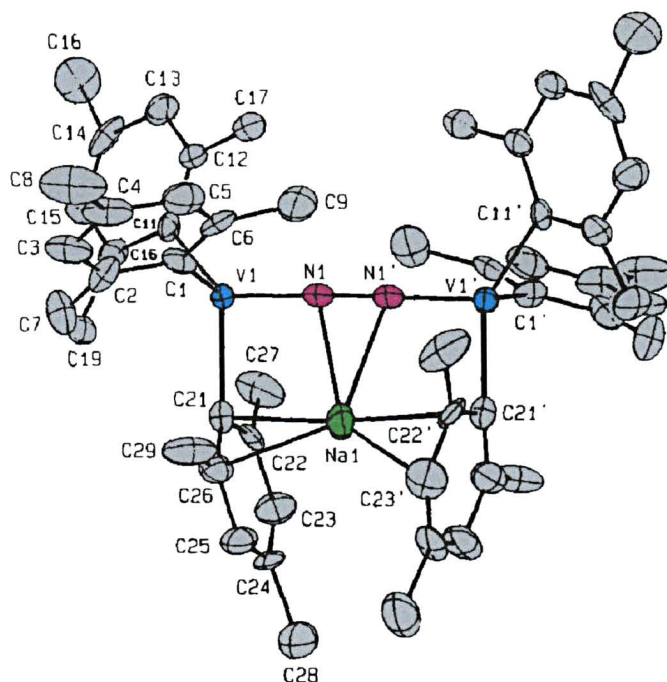


Figura 7: Estrutura do ânion em $[(\text{mes})_3\text{V}(\mu\text{-N}_2)(\mu\text{-Na})\text{V}(\text{mes})_3][\text{Na}(\text{digly})_2]$, $\text{digly} =$ éter bis(2-metóxietílico).⁴²

Nesse composto,⁴³ o vanádio atua como injetor de densidade eletrônica em orbitais antiligantes do dinitrogênio, enquanto o sódio estaria retirando densidade eletrônica de orbitais ligantes do N_2 . O resultado é o enfraquecimento da ligação $\text{N}\equiv\text{N}$ (comprimento da ligação no complexo = 1,225(7) Å e no N_2 livre = 1,09 Å). Segundo a literatura, comprimentos de ligação $\text{N}\cdots\text{N}$ maiores que 1,12 Å estão geralmente associados a uma forte ativação do N_2 para redução / protonação.

Mais recentemente, Holland e colaboradores⁴⁴ isolaram um complexo de ferro(0), potássio e N_2 que apresenta propriedades estruturais semelhantes às relatadas por Floriani (Figura 8). Nesse complexo o comprimento de ligação $\text{N}\cdots\text{N}$ é

igual a 1,233(6) Å. Não há dados sobre a reatividade do dinitrogênio coordenado frente a protonação.

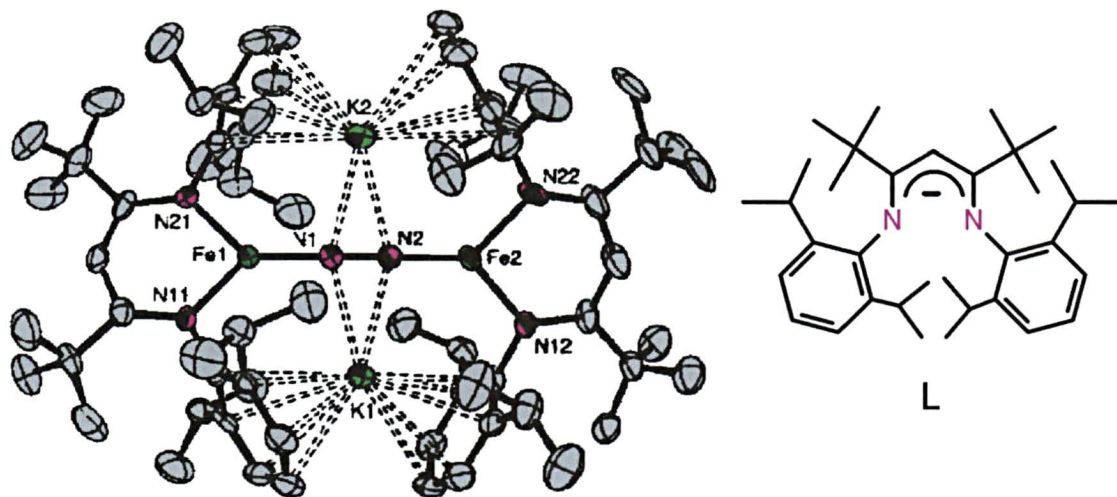


Figura 8: Estrutura molecular de $[LFe(\mu-N_2)(\mu-K)_2FeL]$. A letra L representa o ânion à direita.⁴⁴

Ainda que Shilov e colaboradores, nas misturas com V^{II}/Mg^{II} , tenham atribuído ao magnésio apenas a função de retardar o enrijecimento do gel, os resultados dos grupos de Floriani e Holland indicam que, nos sistemas bifuncionais, o metal alcalino ou alcalino-terroso atue diretamente no processo de ativação do dinitrogênio.

Todo este conjunto de dados sugere que a química de sistemas bifuncionais de vanádio (e/ou ferro) possa ser mais explorada na sua relação com a química da fixação de N_2 . Este é um dos objetivos do nosso trabalho, no qual os dois metais foram empregados em combinação com ligantes contendo o oxigênio como átomo doador (alcóxidos), à luz dos trabalhos de Shilov e colaboradores. Outra aplicação possível desses alcóxidos heteronucleares é na síntese de óxidos metálicos mistos, que será discutida a seguir.

1.6. A PREPARAÇÃO RACIONAL DE PRECURSORES DE ÓXIDOS HETEROMETÁLICOS

O emprego industrial de uma grande variedade de óxidos metálicos como materiais de alta tecnologia tem gerado uma intensa pesquisa no campo de seus precursores.⁴⁵ Os alcóxidos, $M(OR)_n$, são candidatos naturais a precursores desses óxidos, pois apresentam os requerimentos necessários tanto para a aplicação em processos sol-gel (solubilidade em solventes orgânicos) quanto em procedimentos de deposição química de vapor, CVD, e deposição física de vapor, PVD (volatilidade)^{# 46}.

O grande crescimento da química de alcóxidos heterometálicos nas últimas décadas deve-se à sua versatilidade como precursores de óxidos multimetálicos ultrapuros. Grande parte deste desenvolvimento deveu-se à tentativa de preparar precursores contendo os metais na mesma proporção estequiométrica em que estão presentes em cerâmicas supercondutoras.⁴⁷ Por exemplo, um alcóxido contendo Y, Ba e Cu poderia ser utilizado na síntese do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, um supercondutor de alta temperatura ($T_c = 90$ K). Com a percepção da potencialidade de aplicação destes e de outros alcóxidos, esta química evoluiu rapidamente para o estabelecimento de padrões estruturais e para o desenvolvimento de rotas sintéticas que permitissem a síntese racional de “precursores planejados”, ou “*precursores de fonte única*”, de uma grande variedade de óxidos multimetálicos. Os precursores de fonte única, conhecidos como *SSP (single source precursors)*, são moléculas heterometálicas

[#] CVD e PVD são processos de obtenção de filmes finos por deposição química de vapor (“chemical vapour deposition”) e deposição física de vapor (“physical vapour deposition”), respectivamente.

em que os metais de interesse podem estar, ou não, na mesma proporção estequiométrica que as observadas no óxido final.

Em contraste com este cenário favorável aos precursores de fonte única, os óxidos mistos contendo vanádio (KBaVO_4 , KSrVO_4 , $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{MgCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$, FeVO_4 , HgVO_3 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ e V_2TeO_7 , entre outros)⁴⁸ continuam sendo preparados a partir de misturas de precursores unimetálicos (óxidos ou haletos) por reações no estado sólido a altas temperaturas. Isto se deve à carência de precursores heterometálicos adequados, ou seja, bem caracterizados, solúveis em solventes orgânicos e obtidos em bons rendimentos através de rotas reprodutíveis. No entanto, para que haja progresso nesta área é necessário estabelecer padrões de reatividade de alcóxidos de vanádio frente a materiais de partida contendo outros metais.

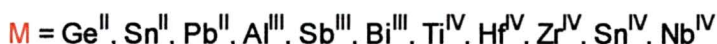
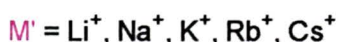
Neste contexto, nosso interesse em preparar alcóxidos de vanádio e ferro deve-se tanto às aplicações bioinorgânicas já mencionadas quanto ao seu provável emprego como precursores de óxidos eletrocromáticos homometálicos (VO_2 e V_2O_5) e heterometálicos (FeVO_4 , Fe_2VO_4 e $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$).⁴⁹⁻⁵¹

1.7. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS

A química de alcóxidos heterometálicos pode ser dividida em duas grandes classes: complexos homolépticos ou heterolépticos.⁵²

Os alcóxidos homolépticos, ou seja, baseados em um único tipo de grupamento orgânico, são geralmente preparados por reações ácido-base de Lewis que exploram as diferenças de eletronegatividade entre os metais de interesse, um deles atuando como um forte receptor de densidade eletrônica e outro como um bom

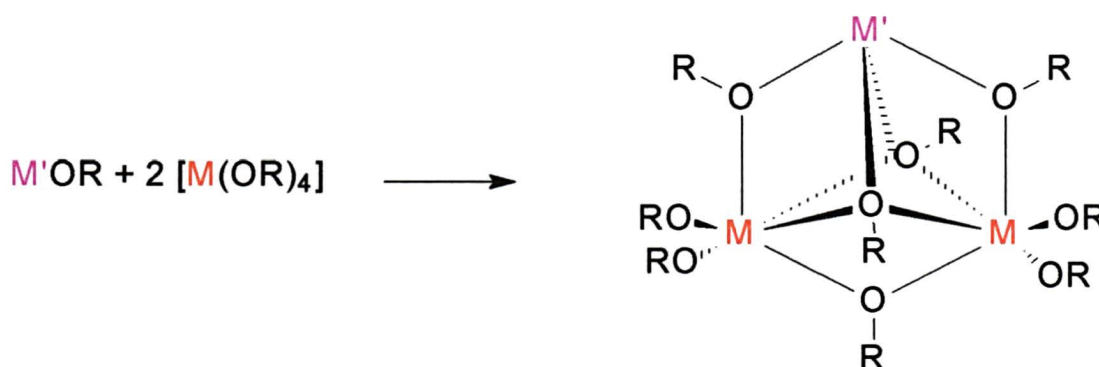
doador. Desta forma pode ser produzida uma grande variedade de compostos heterometálicos de fórmula geral $M'M(OR)_3$, $M'M(OR)_4$, $M'M(OR)_5$ ou $M'M(OR)_6$ (Equação 1).⁵³



R = alquil

Além destes alcóxometalatos de metais alcalinos, um grande número de alcóxidos heteronucleares de metais de transição di-, tri-, tetra- e pentavalentes tem sido preparado por reações ácido-base de Lewis.⁵⁴

Uma outra unidade estrutural homoléptica bastante conhecida é apresentada no Esquema 3 e pode ser obtida pela reação entre um alcóxido de metal alcalino e dois equivalentes de um alcóxometalato(IV).⁵²⁻⁵⁷



Esquema 3: Representação esquemática da preparação de um alcóxido trinuclear onde $M' = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ ou Cs^+ e $M = Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, Sn^{IV}, Ce^{IV}, U^{IV}, Th^{IV}, W^{IV}$ ou Nb^{IV} .⁵²⁻⁵⁷

A unidade $\{M_2(OR)_9\}^-$ atua como agente seqüestrante do cátion de metal alcalino, formando com ele a entidade molecular apresentada no Esquema 3. No seu modo de coordenação mais comum, o ligante $\{M_2(OR)_9\}^-$ é tetradentado,

associando-se ao cátion através de 2 átomos de oxigênio em ponte (μ^-) no plano equatorial da molécula e dois em ponte (μ_3^-) acima e abaixo deste plano.⁵²

O efeito do volume do grupo alcóxido e do raio iônico do metal de transição sobre a estequiometria e a estrutura de alcóxidos heterometálicos é bem ilustrado quando se compara a estabilidade relativa das espécies $\{M_2(OR)_9\}^-$ e $\{M(OR)_5\}^-$ (R = isopropil, *terc*-butil). Vários exemplos de $[M'\{M_2(OPR^t)_9\}]$ ($M' = Na^+$ ou K^+) são descritos na literatura para $M = Ce^{IV}$, Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} e U^{IV} .⁵²⁻⁵⁸ No entanto, análogos com o ligante *terc*-butóxido são conhecidos apenas com Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} , Sn^{IV} e U^{IV} ,⁵⁹⁻⁶⁰ metais que apresentam raios iônicos grandes (Tabela 1) e conseguem acomodar seis grupos *terc*-butóxidos volumosos na sua esfera de coordenação. Enquanto isso, todas as tentativas de preparar análogos com metais de menor raio iônico conduziram a espécies do tipo $[M'\{M(OBu^t)_5\}]$, onde M é pentacoordenado.

Tabela 1: Raios iônicos médios para metais de transição (número de coordenação 6; geometria octaédrica)*

Metal	Raio iônico (pm)
Th^{IV}	108
U^{IV}	103
Ce^{IV}	101
Zr^{IV}	86
Hf^{IV}	85
Sn^{IV}	83
Ti^{IV}	74
V^{IV}	72

* Wulfsberg, G. *Inorganic Chemistry*. Sausalito-CA: University Science Books, 2000.

A substituição de haletos por alcóxidos em reações de eliminação de sal é uma outra rota sintética amplamente utilizada para produzir novos compostos homoléticos nas mais variadas estequiometrias (Equação 2).⁵²⁻⁶⁰



$M'' = \text{In}^I, \text{Ti}^I, \text{Ge}^{II}, \text{Be}^{II}, \text{Co}^{II}, \text{Ni}^{II}, \text{Mg}^{II}, \text{Cr}^{II}, \text{Cd}^{II}, \text{Fe}^{II}, \text{Mn}^{II}, \text{Sn}^{II}, \text{Pb}^{II}, \text{Zn}^{II}, \text{Cu}^{II}, \text{Al}^{III}, \text{Sb}^{III}, \text{Bi}^I$

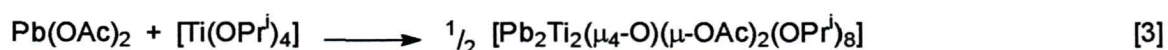
$X = \text{haletos}$

$M' = \text{metal alcalino ou alcalino terroso}$

$M = \text{metal de transição ou do bloco p}$

$R = \text{alquila}$

A maioria dos precursores de fonte única conhecidos hoje em dia são alcóxidos heteroléticos. Estes compostos possuem ligantes auxiliares como haletos, álcoois, ciclopentadienilas, carboxilatos, β -dicetonatos, polióis, etc.^{56,60-63} As reações de alcóxidos com materiais de partida contendo esses ligantes têm sido conduzidas para modular as propriedades do produto heterometálico quanto à volatilidade, solubilidade em solventes orgânicos, reatividade frente a um terceiro metal, velocidade de hidrólise, etc.^{46,64} Um exemplo de reação deste tipo é representado pela Equação 3.



As reações ácido-base de Lewis entre um haleto metálico e um alcóxido de um segundo metal fornecem uma rota alternativa à da eliminação de sal (exemplo na Equação 4). Esta via sintética, apesar de poderosa e versátil, tem sido menos explorada que a apresentada no Esquema 3.^{52,65}



Apesar de existirem várias rotas de síntese de alcóxidos, a obtenção dos produtos heterometálicos parece estar mais sujeita a um controle termodinâmico do

que cinético.⁶¹ Os produtos são geralmente obtidos por auto-montagem (*self-assembly*), esta dirigida pela diferença entre as eletronegatividades dos elementos metálicos envolvidos, pela possibilidade de expansão das esferas de coordenação e pela labilidade dos ligantes.

1.8. OBTENÇÃO DE OXOALCÓXIDOS

A maioria dos alcóxidos metálicos tem sido preparada na presença de um excesso de álcool, produzindo compostos solvatados. Em geral, a dessolvatação, espontânea ou induzida, leva à formação de produtos mais estáveis, freqüentemente alcóxidos oligoméricos ou agregados polimetálicos contendo ligantes oxo (O^{2-}).⁴⁶ A complexidade estrutural desses produtos polinucleares pode ser ilustrada por oxoalcóxidos do tipo $[M_5(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_4(\mu-OR)_4(OR)_5]$, onde $M = Sc, Y, In$ ^{66,67} ou lantanídeos (La, Nd, Gd, Er ou Yb)⁶⁷⁻⁶⁹ e $R =$ isopropil ou *terc*-butil (Figura 9).

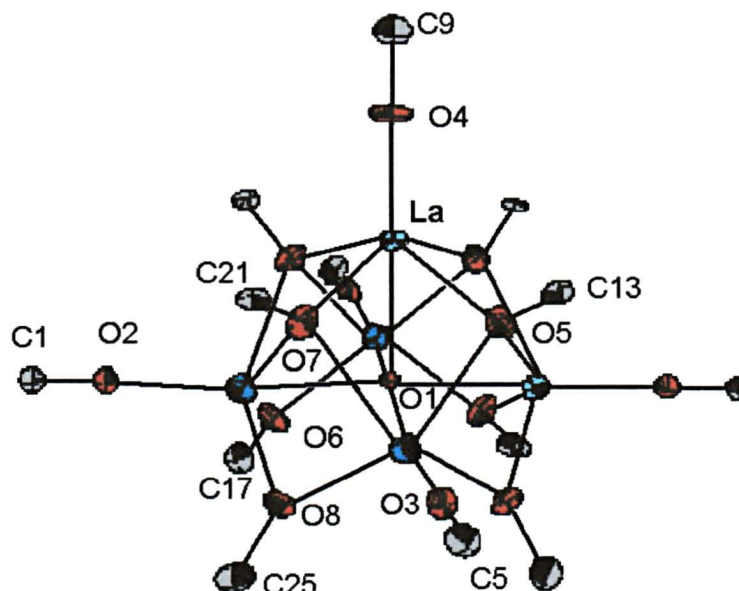


Figura 9: Estrutura molecular de $[La_5(\mu_5-O)(\mu_3-OBu^t)_4(\mu-OBu^t)_4(OBu^t)_5]$: arranjo pentanuclear típico de oxoalcóxidos.⁶⁹

As principais características destes compostos são a hexacoordenação do metal, a presença do grupo oxo em posição central (coordenado aos centros metálicos através de pontes $-\mu_5$ ou $-\mu_6$), a alta solubilidade em solventes orgânicos e a baixa volatilidade.⁴⁶

Além dos oxoalcóxidos de lantanídeos, outros exemplos contendo Ca^{II} , Zr^{IV} , Ti^{IV} , Nb^{IV} , Al^{III} , Fe^{III} , Pb^{II} e $\text{V}^{\text{IV,V}}$ já foram bem caracterizados.⁷⁰ É importante mencionar que a maioria desses compostos foi isolada após longos períodos de estocagem ou após aquecimento em solução. Por este motivo, a sua formação foi atribuída inicialmente a processos de decomposição causados por reações com a água em quantidades-traço. Esta hipótese é confirmada em alguns casos, como na micro-hidrólise do $[\text{V}(\text{O})(\text{OEt})_3]$ pela umidade do ar atmosférico, que produz o alcoxovanadato hexanuclear $[\text{V}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{12}]$.⁷¹ O produto é aparentemente gerado pelo empacotamento do precursor em torno do grupo oxo (Figura 10).

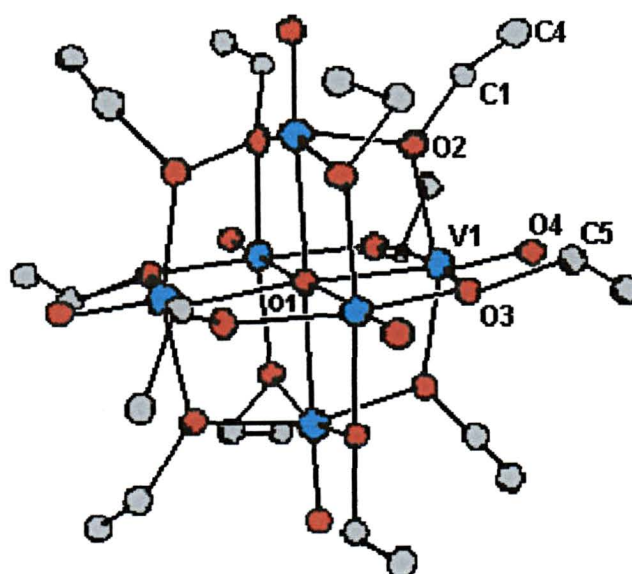
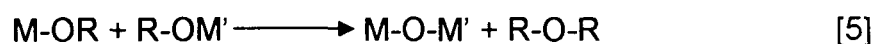


Figura 10: Estrutura molecular de $[\text{V}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{12}]$.⁷¹

Em muitos outros casos, no entanto, os oxoalcóxidos foram obtidos em condições severas de exclusão de umidade.⁷² Nessas condições, os grupos oxo são produzidos num processo de eterificação, que é acelerado pelo aquecimento do alcóxido na presença de um álcool. Para um alcóxido do tipo $M(OR)_6$, por exemplo, o processo pode ser representado pela Equação 5:



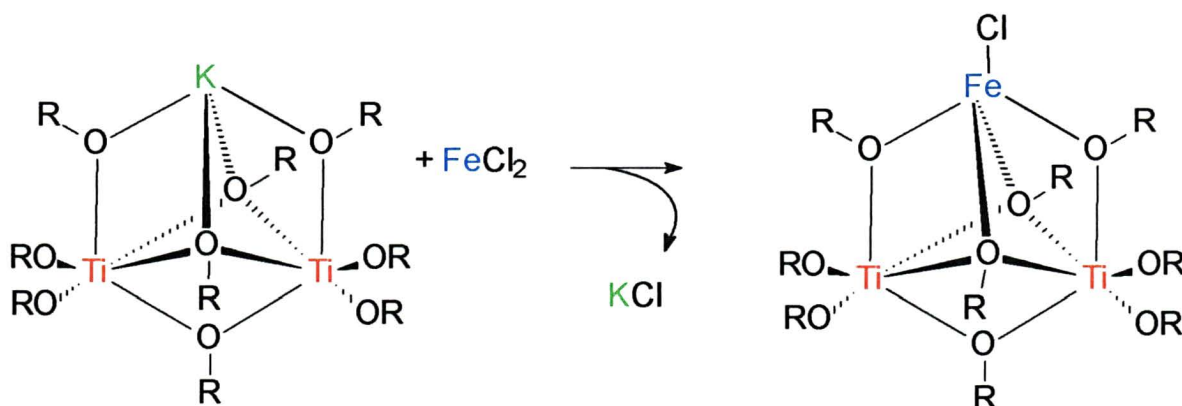
A alta reprodutibilidade das sínteses e o isolamento do produto em bons rendimentos são evidências fortes de formação do oxoalcóxido por reação de eterificação.^{46,72} Os alcóxidos de lantanídeos(III), por exemplo, têm uma alta tendência à formação de grupos oxo, o que torna praticamente impossível o isolamento de espécies $M(OR)_n$. Da mesma forma, os oxoetóxidos de ferro(III) também são muito mais estáveis e mais facilmente isolados que o correspondente $Fe(OEt)_3$.^{46,73}

1.9. RESUMO DE RESULTADOS ANTERIORES

Na dissertação de mestrado que antecedeu este trabalho, foi estudada a reatividade dos elementos metálicos de interesse (ferro e vanádio) nos estados de oxidação +II e +III, respectivamente, frente ao quelante $\{Ti_2(OPr^i)_9\}^-$.⁷⁴ O titânio(IV) foi escolhido por existirem dados de literatura que apontavam para uma similaridade química com o vanádio(IV) não-oxo.⁷⁵

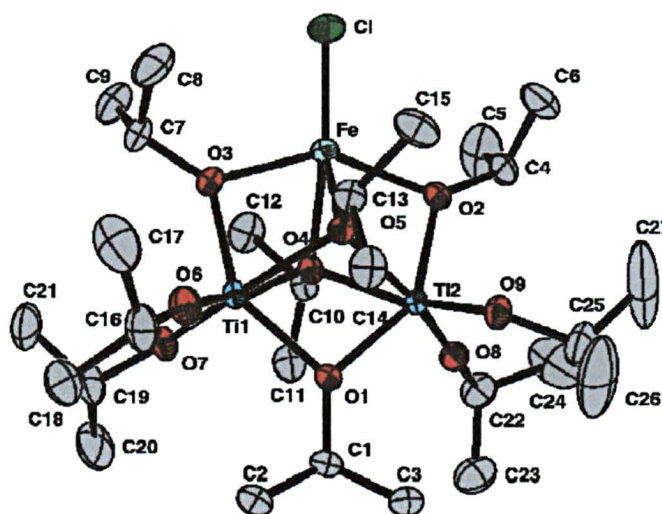
No desenvolvimento daquele projeto foram preparados os primeiros alcóxidos poli-heteronucleares contendo titânio e ferro descritos na literatura.⁷⁶ Eles foram

obtidos pela reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ e KOPr^i (2:1), que gerou o intermediário trinuclear $\text{KTi}_2(\text{OPr}^i)_9$ (Esquema 3), seguida da adição de um equivalente de FeCl_2 (Esquema 4). O FeCl_2 foi adicionado para substituir o metal alcalino pelo haleto do metal de transição com concomitante eliminação de sal. Esta rota vem sendo aplicada à preparação de uma grande variedade de compostos heterometálicos onde a espécie metálica adicionada na forma de haleto pode ser Cd^{II} , Sr^{II} , Mg^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Ba^{II} , Cu^{II} , Y^{III} ou Pb^{II} .^{52-60,75-78}

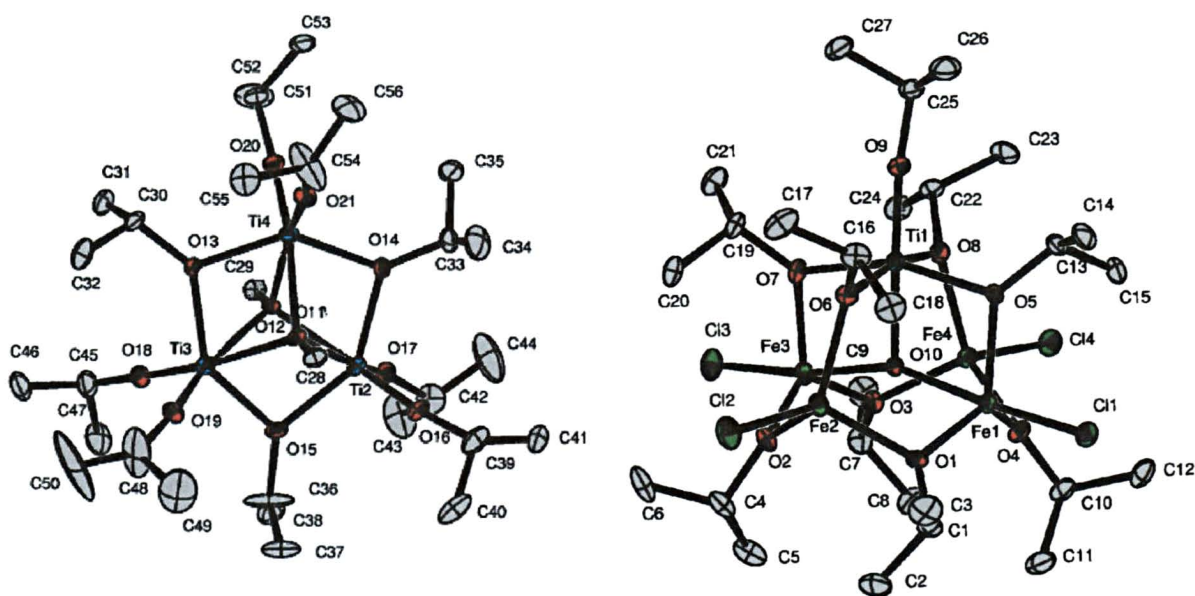


Esquema 4: Preparação de alcóxidos trinucleares baseados na unidade nonalcoxodititanato.

No caso do ferro(II) foram isolados cristais marrons claros de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (Figura 11a, produto principal) e cristais marrons escuros de $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Fe}_4\text{TiCl}_4(\text{O})(\text{OPr}^i)_9]$ (Figura 11b).⁷⁶ Este último constitui o único exemplo de um oxoalcóxido contendo ferro(II), ferro(III) e titânio(IV) descrito na literatura.



11(a)



11(b)

Figura 11: Representação ORTEP dos produtos da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$, KOPr^i e FeCl_2 (2:1:1): (a) $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr})_9\}]$; (b) cátion e ânion complexos em $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr})_9][\text{Fe}_4\text{TiCl}_4(\text{O})(\text{OPr})_9]$.⁷⁶

A dissertação de mestrado descreve também a reação análoga entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i e VCl_3 (2:1:1), que gerou uma variedade de produtos sem a formação do complexo trinuclear $[\text{VCl}_2\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ desejado. Naquela reação, o produto principal contendo titânio, $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$, foi caracterizado por técnicas espectroscópicas e estruturais (Figura 12).⁷⁹ Os produtos com vanádio só foram identificados recentemente e serão apresentados nesta tese.

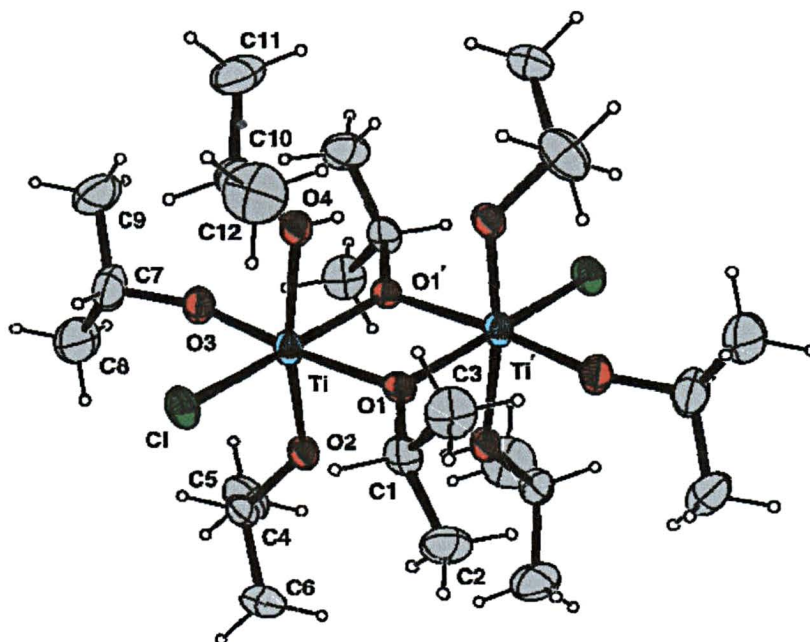


Figura 12: Representação da estrutura molecular de $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$, determinada por difratometria de raios-X.⁷⁹

Com a experiência adquirida nos sistemas contendo titânio(IV), passamos às sínteses e estudos de reatividade dos compostos de vanádio e/ou ferro, que serão descritos a seguir.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

- 2.1.1. Preparação de complexos homometálicos de vanádio(II/III/IV) com ligantes contendo o oxigênio como átomo doador, bem como de alcóxidos heterometálicos de vanádio com ferro(II/III) e/ou metais alcalinos, que tenham aplicação potencial na síntese de óxidos metálicos mistos;
- 2.1.2. Avaliação da reatividade dos novos compostos obtidos neste trabalho frente ao N₂.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 2.2.1. Preparação de materiais de partida para a síntese de espécies heterometálicas:
- Alcoolatos de ferro(II) e vanádio(II), gerando compostos do tipo $M^nX_2(Pr^iOH)_n$ ($M^n = Fe^{II}$ ou V^{II} ; $X = Cl^-$ ou I^- e $n = 2$ ou 4);
 - Alcóxidos de vanádio(IV) do tipo $[V(OR)_4]$ ou $M'[V(OR)_5]$ ($R = OP^i, OBU^t$; $M' = Li^+, Na^+, K^+$), análogos aos descritos para Ti^{IV} ;
- 2.2.2. Desenvolvimento de vias sintéticas para a obtenção de alcovovanadatos heterometálicos de ferro(II) a partir de $[V(OR)_4]$ e/ou $M'[V(OR)_5]$;
- 2.2.3. Caracterização dos produtos de síntese por análise elementar, difratometria de raios-X (monocristal), técnicas espectroscópicas (IV-TF, RMN, RPE,

espectroscopia Mössbauer e espectroscopia eletrônica), espectrométricas (absorção e emissão atômicas), eletroquímicas (voltametria cíclica) e magnetoquímicas (método de Gouy modificado, método de Evans e susceptometria SQUID (“Superconducting Quantum Interference Device”));

2.2.4. Caracterização complementar dos produtos contendo vanádio da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i e VCl_3 . Para tanto, as sínteses com Ti^{IV} e V^{III} realizadas durante o trabalho de mestrado foram repetidas, visando disponibilizar dados sobre a reatividade do vanádio(III) em ambiente de alcóxidos;

2.2.5. Análise da viabilidade de reduzir (química- ou eletroquimicamente) os produtos das sínteses em atmosfera de N_2 e detectar possíveis intermediários (ou produtos) da redução deste substrato pelos agregados metálicos;

2.2.6. Correlação dos dados experimentais obtidos (estruturais e espectroscópicos) com resultados de cálculos mecânico-quânticos (*ab-initio* e semi-empíricos) relativos às propriedades eletrônicas dos complexos polinucleares.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

Todas as operações experimentais foram realizadas sob atmosfera de N₂ (pureza 99,999%, White Martins) ou sob vácuo de 10⁻³/10⁻⁴ Torr, utilizando técnicas de Schlenk ou “glove-box”. O gás utilizado nas linhas de Schlenk foi resfriado a 77 K com N_{2(l)} para retirar traços de água e O₂.

3.2. DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR (TEORES DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO)

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

3.2.2. DOSAGENS DE METAL

As dosagens de vanádio e potássio foram realizadas por espectrometria de emissão atômica no Instituto de Química da USP (campus de São Paulo). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Spectroflame Sequencial da Spectro Co., operando a 1,2 kW.

As dosagens de ferro foram realizadas no Departamento de Química da UFPR por espectrometria de absorção atômica ou por espectrofotometria de absorção na região do visível, utilizando a técnica do tiocianato férrico.⁸⁰ Os equipamentos utilizados foram os espectrofotômetros HP 8452A, Shimadzu UV-2401-PC e Shimadzu AA-68000. Antes da análise, as amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg sob atmosfera de N_{2(g)} e dissolvidas em HCl 3 mol·L⁻¹.

3.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (*monocristal*)

As análises por difratometria de raios-X (*monocristal*) foram realizadas na Universidade de Sussex (Brighton, Inglaterra), utilizando um difratômetro de radiação monocromática NoniusKappa CCD com detector de área. Para a análise de cada amostra, um cristal (ou fragmento) foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 173 K sob fluxo de N₂ e montado no difratômetro. Os dados foram coletados a 173 K com o objetivo de reduzir a agitação térmica e de evitar a decomposição do cristal. A determinação dos parâmetros precisos de célula unitária foi baseada em todas as reflexões com $I > 2\sigma(I)$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos no programa WinGX e refinada pelo método dos mínimos quadrados (matriz completa) em F², utilizando todas as reflexões independentes alimentadas no programa SHELXL – 97. As correções referentes à absorção de raios-X foram feitas no programa MULTISCAN e os diagramas de estrutura molecular foram desenhados com o programa ORTEP-3 for WINDOWS.⁸¹

3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) na região de 400 a 4000 cm^{-1} foram obtidos em um instrumento BOMEM série MB no Departamento de Química da UFPR. Os espectros foram registrados em soluções com hexano ou em emulsões das amostras pulverizadas em óleo mineral (Nujol). O óleo foi tratado com sódio metálico antes do uso; as emulsões foram preparadas sob $\text{N}_{2(g)}$ e espalhadas entre duas placas de KBr. Os espectros a baixa temperatura foram registrados em solução, com o uso de um banho de etanol comercial resfriado com $\text{N}_{2(l)}$. O Nujol apresenta bandas (cm^{-1}) em 2960 e 2872 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$); 2853 e 2926 ($\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$); 1465 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$); 1450 e 1355 ($\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$) e 720 ($\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$),⁸² que serão indicadas nos espectros por asteriscos (*).

3.2.5. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram registrados nas amostras sólidas pulverizadas ou em solução com hexano, tolueno ou isopropanol na faixa de temperatura entre 285 e 10 K. Os equipamentos utilizados foram espectrômetros Bruker ESP300-E e Bruker ESP380-E CW/FT operando em banda X (9,5 GHz). O tratamento dos dados de RPE e a simulação dos espectros foram realizados com o auxílio dos programas WIN-EPR[®] e Simphonia[®] (Bruker).

3.2.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Os espectros eletrônicos (UV-vis) na região de 190 a 820 nm foram obtidos em um instrumento Hewlett – Packard HP8452-A no DQUI-UFPR, em soluções com hexano, tolueno ou misturas tolueno/isopropanol. Os espectros com variação de temperatura foram registrados no Laboratório de Óptica do Instituto de Física da UFRJ ou no DQUI-UFPR, em soluções seladas em tubos de vidro sob $N_{2(g)}$.

3.2.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

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

3.2.8. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

As medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente foram realizadas no DQUI-UFPR, utilizando uma balança de susceptibilidade magnética MSB-AUTO modelo MK-II da Johnson Matthey, cuja construção é baseada numa

modificação do método de Gouy.⁸³ O diamagnetismo dos ligantes foi corrigido pelo uso de constantes de Pascal. Para isso foi empregado o programa Magneto-V1 disponível no site <http://www.quimica.ufpr.br/cgi-bin/mag/mag.cgi>, desenvolvido em nosso laboratório. As medidas foram realizadas no sólido pulverizado ou em solução.

As medidas de susceptibilidade magnética em solução com variação de temperatura foram realizadas através do método de Evans,^{84,85} empregando o equipamento de RMN Bruker Advance 400 do DQUI-UFPR. Os espectros de ¹H-RMN foram registrados na faixa de 190 a 300 K, usando tetrametil-silano (TMS) e tolueno deuterado como referências/marcadores.

As medidas de susceptibilidade magnética no estado sólido com variação de temperatura foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Sussex (Brighton, UK) empregando um susceptômetro SQUID Quantum Design modelo MPM55 na faixa de temperatura de 2 a 300 K e um campo magnético de 10³ G (0,1 T). Foram utilizadas 40-60 mg da amostra pulverizada em cada análise.

3.2.9. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Os estudos eletroquímicos por voltametria cíclica empregaram um potenciostato Microquímica modelo MQPG-01, disponível no laboratório de Química Bioinorgânica do DQUI-UFPR. Os voltamogramas foram obtidos em solução com acetonitrila ou thf na presença do eletrólito suporte [NBu₄⁺](PF₆⁻). A célula utilizada foi composta por três eletrodos: trabalho (carbono vítreo), referência (Ag/AgNO₃ 0,010 mol·L⁻¹) ou semi-referência (fio de prata) e auxiliar (placa de platina).^{86,87}

3.2.10. CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS

Os cálculos de mecânica-quântica em nível semi-empírico e *ab-initio* foram realizados no Laboratório de Química Teórica do Departamento de Química da UFPR e/ou no Departamento de Química da Universidade de Stanford (USA). Os cálculos em nível semi-empírico empregaram a parametrização INDO/S,⁸⁸ partindo da geometria molecular determinada por difratometria de raios-X. Os cálculos em nível *ab-initio* TD-DFT (Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo) empregaram o funcional híbrido com 3 parâmetros proposto por Becke,⁸⁹ conjugado com o funcional de correlação para correção do gradiente proposto por Lee, Yang e Parr (B3LYP).⁹⁰ O conjunto de funções de onda dos orbitais atômicos empregado foi o desenvolvido por Hay e Wadt.⁹¹

3.3. SOLVENTES

Os solventes tolueno (Carlo Erba), hexano (Mallinckrodt), tetraidrofurano (Mallinckrodt), piridina (Carlo Erba), acetonitrila (Carlo Erba), isopropanol (Aldrich/Mallinckrodt) e *terc*-butanol (Aldrich) foram purificados por métodos padronizados,⁹² secados exaustivamente e destilados antes do uso.

3.3.1. PURIFICAÇÃO DO TOLUENO

Em uma garrafa de vidro contendo 800 mL de tolueno, foram adicionados cerca de 2 g de fios de sódio metálico. Após 72 h, mais 2 g de metal foram acrescentados e o tolueno foi guardado por 2 dias. O solvente foi então transferido

para um balão de 500 mL, submetido a refluxo por 3 h com sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) e destilado para uso imediato.

3.3.2. PURIFICAÇÃO DO HEXANO

Em uma garrafa contendo 800 mL de hexano foram introduzidos 5 g de CaCl_2 anidro para retirar o excesso de água. O solvente permaneceu em repouso por 48 h, sendo em seguida filtrado e secado com cerca de 2 g de fios de sódio metálico (3 dias). Após este período, foram adicionados mais 2 g do metal e o hexano foi guardado por 2 dias, sendo em seguida transferido para um balão de fundo redondo de 1000 mL, submetido a refluxo e destilado sobre hidreto de cálcio. Este destilado foi coletado em um balão de 500 mL contendo 2 g de sódio metálico, 30 mL de *tetraglyme* (2,5,8,11,14-pentaoxopentadecano) e benzofenona. O hexano foi então submetido a refluxo sobre esta mistura e redestilado imediatamente antes do uso.

3.3.3. PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO (thf)

Em uma garrafa contendo 1000 mL de tetraidrofurano foram adicionados 10 g de sulfato ferroso para retirar peróxidos. Após 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de KOH, permanecendo em repouso por 3 dias. O thf foi novamente filtrado e transferido para uma garrafa contendo 4 g de fios de sódio metálico, sobre os quais permaneceu por mais 4 dias. O solvente foi então transferido para um balão de 1000 mL de fundo redondo, submetido a um refluxo de 3 h com sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) e destilado para uso imediato.

3.3.4. PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL (Pr^tOH)

O isopropanol (pureza 99,95%) foi transferido da garrafa selada sob atmosfera de N₂ para um balão de Schlenk de 1000 mL contendo 2 g de fios de sódio metálico. O solvente foi submetido a um refluxo de 4 h e destilado a seguir, sendo coletado em um balão de 500 mL contendo 3 g de CaH₂, de onde foi finalmente re-destilado para utilização após 4 h de refluxo.

3.3.5. PURIFICAÇÃO DO *TERC*-BUTANOL (Bu^tOH)

Tratamento do magnésio metálico

Aproximadamente 7 g de aparas de magnésio metálico foram lavados com 6 porções de 50 mL de solução de HNO₃ (5% v/v), 3 porções de 50 mL de água destilada e finalmente com 5 porções de 20 mL de acetona. A seguir o metal foi secado sob vácuo por 5 h.

Secagem do *terc*-butanol

Cerca de 600 mL de *terc*-butanol foram transferidos para um balão de 1000 mL ao qual foram adicionados 10 g de hidreto de cálcio. Após 5 h de refluxo o solvente foi destilado, para ser redestilado em seguida sobre 6,42 g de magnésio tratado. Iodo elementar (2 a 3 cristais) foi adicionado à mistura como ativador da reação entre o metal e o álcool.

3.3.6. PURIFICAÇÃO DA PIRIDINA (py)

Aproximadamente 250 mL de piridina foram deixados em repouso sobre 20 g de KOH por 30 dias. Após este período, a amina foi transferida para um balão contendo 30 g de óxido de bário (BaO) e mantida sob agitação magnética por dois dias. A seguir, o BaO foi removido por filtração, o solvente foi submetido a refluxo de 4 h sobre 5 g de CaH₂ e destilado.

3.3.7. PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA (MeCN)

A um balão contendo aproximadamente 100 mL de acetonitrila foram adicionados 5 g de CaH₂ para retirar o excesso de água. Depois de 10 dias, a acetonitrila foi transferida para um balão de 500 mL e recebeu a adição de outros 5 g de CaH₂. Depois de permanecer sob aquecimento brando (~50°C) por 3 dias, o solvente foi submetido a refluxo por 6 h e destilado para o uso.

3.4. REAGENTES

Os reagentes tricloreto de vanádio, tetracloreto de titânio, cloreto de estanho(II), cloreto de ferro(II), cloreto de cobre(I), *terc*-butóxido de potássio e tetrafenilborato de sódio, todos adquiridos da Aldrich, foram utilizados sem tratamento prévio. O ferro metálico (Aldrich) e o vanádio metálico (Aldrich) foram submetidos a tratamento com solução aquosa de ácido clorídrico para remoção de capas de oxidação. Os reagentes iodo molecular e sódio metálico foram adquiridos da Fluka e utilizados sem purificação adicional.

3.5. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

3.5.1. PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE SÓDIO E POTÁSSIO

Os compostos $M'OPr^i$ ($M' = Na^+$ e K^+) foram preparados pela alcoólise dos seus respectivos hidretos com isopropanol.⁹³

Procedimento geral

Uma suspensão do hidreto ($M'H$) em hexano foi resfriada a $0^\circ C$ em um banho de gelo, recebendo em seguida a adição lenta de isopropanol (excesso de aproximadamente 10 vezes em quantidade de matéria) com agitação rápida. Após o término da liberação de $H_{2(g)}$, o sistema permaneceu sob agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente. A seguir, o excesso de solvente foi removido sob vácuo e o sólido branco ($M'OPr^i$) foi secado sob vácuo com aquecimento ($80^\circ C$) por 8 h.

- $NaOPr^i$

Rendimento médio de preparação: 98%

1H -RMN (80MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$): δ (ppm) = 1,22 (dubleto, 6 H); 4,10 (hepteto, 1H).

IR (emulsão em Nujol, cm^{-1}): 1378(F), 1374(F), 1153(F), 961(F), 715(F), 502(m).

- $KOPr^i$

Rendimento médio de preparação: 95%

1H -RMN (80MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$): δ (ppm) = 1,21 (dubleto, 6 H); 4,06 (hepteto, 1H).

IR (emulsão em Nujol, cm^{-1}): 1378(F), 1370(F), 1155(F), 960(F), 709(F), 501(m).

3.5.2. PREPARAÇÃO DO *terc*-BUTÓXIDO DE LÍCIO⁹⁴

A um balão de Schlenk de 250 mL contendo 130 mL de tolueno e 1,89 g (265 mmol) de lítio metálico, foram adicionados 58 mL (632 mmol) de *terc*-butanol. O sistema foi aquecido a 60°C por 18 h, rendendo uma solução amarela pálida que foi resfriada a -20°C. No decorrer de 4 horas formaram-se cristais incolores que foram filtrados e secados sob vácuo.

Rendimento médio de preparação: 17,73 g, 84%.

IR (emulsão em Nujol, cm⁻¹): 1460(F), 1375(F), 1350(F), 1215(m), 966(F), 754(m),
576(m), 497(m).

3.5.3. PREPARAÇÃO DO TRI-ISOPROPÓXIMETANO, CH(OPrⁱ)₃⁹⁴

Em um balão de Schlenk de 1000 mL foram introduzidos 500 mL de isopropanol e 26,1 g (113 mmol) de sódio metálico. O sistema foi aquecido sob refluxo, com agitação rápida, até que todo o sódio fosse consumido. A seguir a solução incolor resultante foi resfriada a 0°C e recebeu a adição, gota a gota, de 43 mL (537,4 mmol) de clorofórmio, o que gerou uma grande quantidade de um sólido branco. A suspensão foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por mais 2 h, sendo filtrada em seguida. O sólido foi lavado com duas porções de 50 mL de isopropanol e descartado. O excesso de solvente foi removido por destilação simples, coletando-se finalmente a fração que destilou a 85°C.

3.5.4. PREPARAÇÃO DO $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ ⁹⁵

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

Rendimento da preparação: 17,2 g, 48% .

Dosagem do teor de titânio (% m/m): Teor obtido: 16,8; teor calculado: 16,8.

^1H -RMN (80MHz, C_6D_6 , 20°C): δ (ppm) = 1,26 (dubleto, 6 H); 4,54 (hepteto, 1H).

IR (emulsão em solução de hexano, cm^{-1}): 1374(F), 1364(F), 1124(F), 1006(F),
852(m), 621(m).

3.5.5. PREPARAÇÃO DO $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ ⁹⁶

Em um balão de Schlenk de 500 mL foram introduzidos 6,11 g (39 mmol) de VCl_3 e um largo excesso de thf (225 mL). O sistema foi aquecido sob refluxo a 96°C por 18 horas, produzindo uma solução vermelha escura e um sólido marrom muito fino. A mistura foi filtrada a quente. O filtrado foi deixado em repouso sobre a bancada, formando cristais vermelhos que foram filtrados e secados sob vácuo. O

filtrado foi então resfriado a 0°C, gerando um segundo lote de cristais vermelhos que também foram filtrados e secados sob vácuo.

Rendimento de síntese: 9,35 g, 65%.

IR (emulsão em Nujol, cm⁻¹): 1456(F), 1377(m), 1342(m), 1007(F), 924(m), 837(F), 687(m), 440(m).

3.5.6. PREPARAÇÃO DO [V(OBu^t)₄]⁹⁶

Um balão de Schlenk contendo 100 mL de hexano, 30 mL de tetraidrofurano e 4,39 g (55 mmol) de LiOBu^t foi conectado a um filtro com equalizador de pressão contendo 5,16 g (13,8 mmol) de [VCl₃(thf)₃] (Figura 13). O sistema foi aquecido a 110°C por 24 h para que o [VCl₃(thf)₃] fosse lentamente solubilizado pelo solvente em refluxo e adicionado à mistura de reação, gerando uma solução azul escura com um sólido púrpura em suspensão. A esta mistura foi adicionado CuCl (1,40 g, 13,8 mmol). A reação foi imediata, formando uma suspensão púrpura que foi aquecida sob refluxo a 90°C por 3 h e filtrada para produzir uma solução azul escura. Esta última foi filtrada novamente por Celite e o solvente foi removido sob vácuo com leve aquecimento (35°C), obtendo-se um líquido azul-cobalto.

Rendimento de síntese: 88% (4,4 g de [V(OBu^t)₄]).

Análise elementar (% m/m): Teores obtidos: C = 55,0; H = 10,5.

Teores calculados: C = 56,0; H = 10,5.

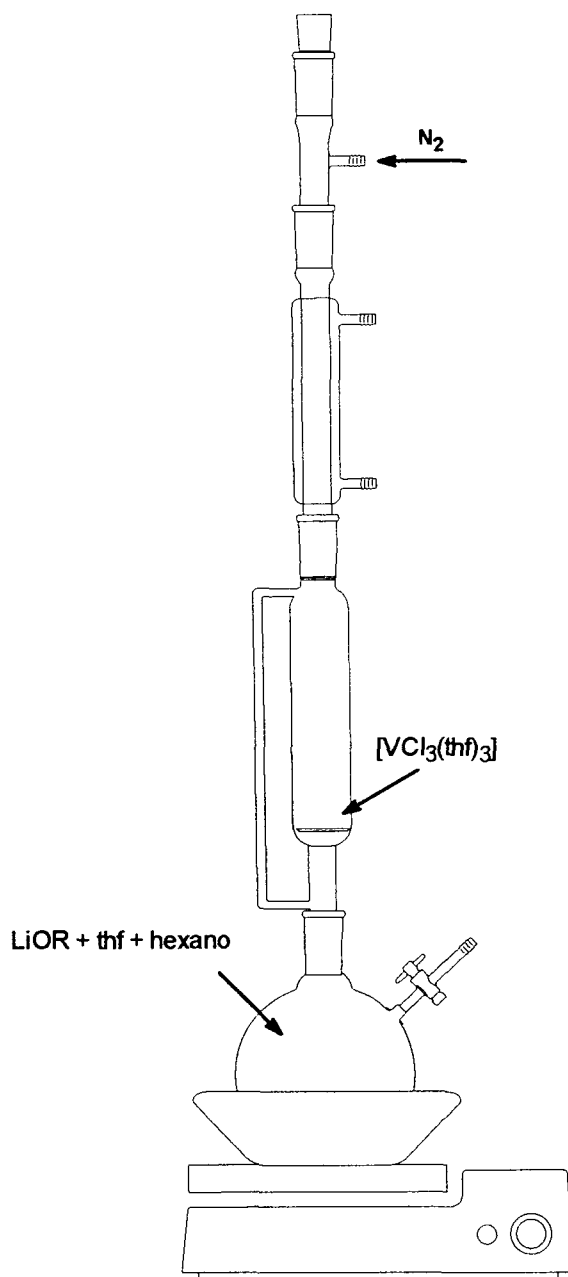


Figura 13: Aparato utilizado na síntese do $[V(OBu^t)_4]$ pelo método de Haaland.⁹⁶

3.6. SÍNTESES

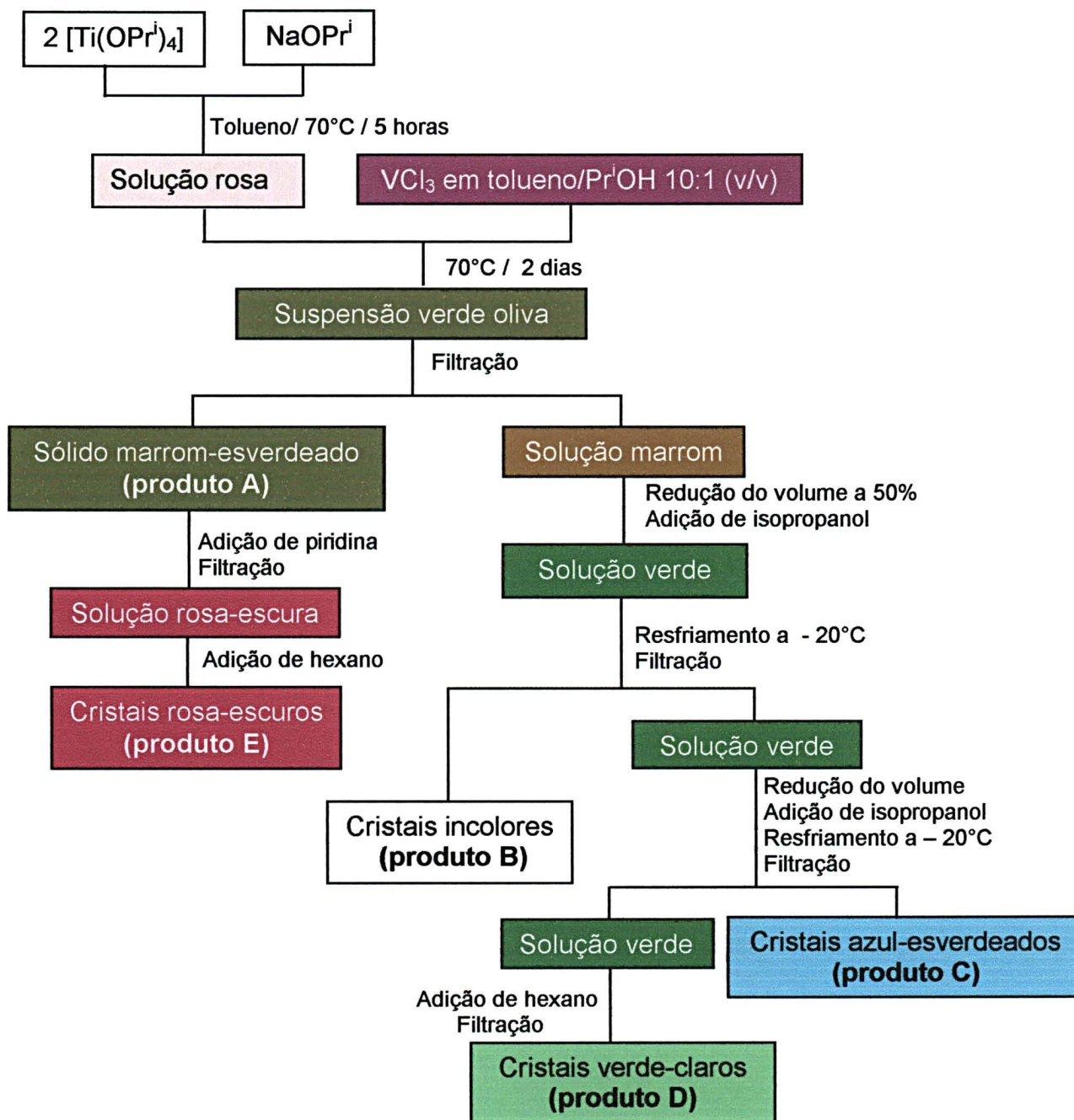
Para maior clareza, as formulações propostas para os produtos A a T estão apresentadas no final desta seção (Tabela 2).

3.6.1. REAÇÃO ENTRE $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i E VCl_3 ⁷⁹

A um balão de Schlenk de 250 mL contendo uma suspensão de 1,26 g (15,0 mmol) de NaOPr^i em 40 mL de tolueno, foram adicionados 8,8 mL (29,9 mmol) de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ (Esquema 5). A mistura de reação foi aquecida a 70°C por 5 h e 30 min, gerando uma solução rosa pálida, translúcida. A seguir foi adicionada uma suspensão de 2,31 g (14,9 mmol) de VCl_3 em tolueno/isopropanol 10:1 (v/v). A mistura de reação foi aquecida novamente a 70°C por 2 dias, produzindo uma suspensão verde oliva que foi filtrada, produzindo 2,62 g de um sólido marrom-esverdeado (**produto A**) e uma solução marrom. O sólido foi lavado com 20 mL de tolueno, secado sob vácuo e armazenado (1,27 g). O filtrado teve seu volume reduzido até aproximadamente 20 mL e recebeu a adição de igual volume de isopropanol, gerando uma solução verde que foi resfriada a -20°C. Desta solução foram obtidos 5,28 g de um sólido policristalino (losangular) incolor, que foi recristalizado em tolueno/isopropanol 1:1 (**produto B**). Na solução-mãe, que teve seu volume reduzido e recebeu nova adição de isopropanol, formou-se um material policristalino azul-esverdeado (0,55 g) que foi filtrado e secado sob fluxo de $\text{N}_{2(g)}$. Este material foi recristalizado a -20°C em uma mistura de tolueno/isopropanol/hexano (4:1:5) (**produto C**). A adição de 15 mL de hexano à solução-mãe gerou uma pequena quantidade de cristais verde-claros que foram filtrados, lavados com 2 mL de hexano e secados sob fluxo de $\text{N}_{2(g)}$ (**produto D**).

Ao produto **A** foram adicionados posteriormente 80 mL de piridina, o que produziu uma suspensão rosa escura que foi mantida em agitação por 2 dias à temperatura ambiente. A suspensão foi então filtrada, produzindo um sólido rosa

escuro (lavado com 10 mL de hexano) e um filtrado da mesma cor. A este último foram adicionados 55 mL de hexano, o que levou à formação de cristais rosa-escuros que foram filtrados, lavados com 15 mL de hexano e secados sob vácuo. Após sucessivas adições de hexano à solução-mãe, foram isolados 1,90 g desses cristais (**produto E**).



Esquema 5: Fluxograma da reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$, $NaOPr^i$ e VCl_3 .

3.6.2. REAÇÃO ENTRE $V(OBu^t)_4$ E $KOBu^t$

O procedimento empregado nesta síntese será objeto de patente e por isso não será descrito nesta tese. A caracterização dos produtos cristalinos verde-claro (**F**) e verde-escuro (**G**) será apresentada no Capítulo 6.

3.6.3. REAÇÃO ENTRE FERRO METÁLICO, IODO E ISOPROPANOL⁹⁷

Em um balão de Schlenk de 80 mL foram introduzidos 7,59 g (29,9 mmol) de iodo molecular, 15 mL de tolueno e 30 mL de isopropanol, produzindo uma solução marrom-avermelhada que recebeu em seguida a adição de 1,67 g (29,9 mmol) de ferro metálico. Após 18 h de agitação à temperatura ambiente, a solução castanho-esverdeada resultante foi filtrada para retirar o ferro residual. O solvente foi evaporado até a secura, gerando um sólido verde que foi dissolvido em tolueno/isopropanol (20:1). A esta solução foram adicionados 40 mL de hexano. Após 4 dias em repouso à temperatura ambiente, uma mistura de cristais, alguns verde-escuros com hábito hexagonal e outros verde-claros em forma de agulhas, foi isolada por filtração e secada sob vácuo (**produto H**, 5,47 g).

3.6.4. REAÇÃO ENTRE $FeCl_2$ e ISOPROPANOL⁹⁷

Uma suspensão de 0,32 g (2,5 mmol) de $FeCl_2$ e 10 mL (13,1 mmol) de isopropanol em 20 mL de tolueno foi deixada em agitação à temperatura ambiente por 12 h, produzindo uma solução amarela-pálida que recebeu a adição lenta de 30 mL de hexano. No decorrer de dois dias, formaram-se cristais incolores em forma de

agulhas (**produto I**) que foram filtrados, lavados com 20 mL de hexano e secados sob vácuo (0,95 g).

3.6.5. REAÇÃO ENTRE VANÁDIO METÁLICO E $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, SEGUIDA DA DESIDRATAÇÃO COM TRI-ISOPROPÓXIMETANO

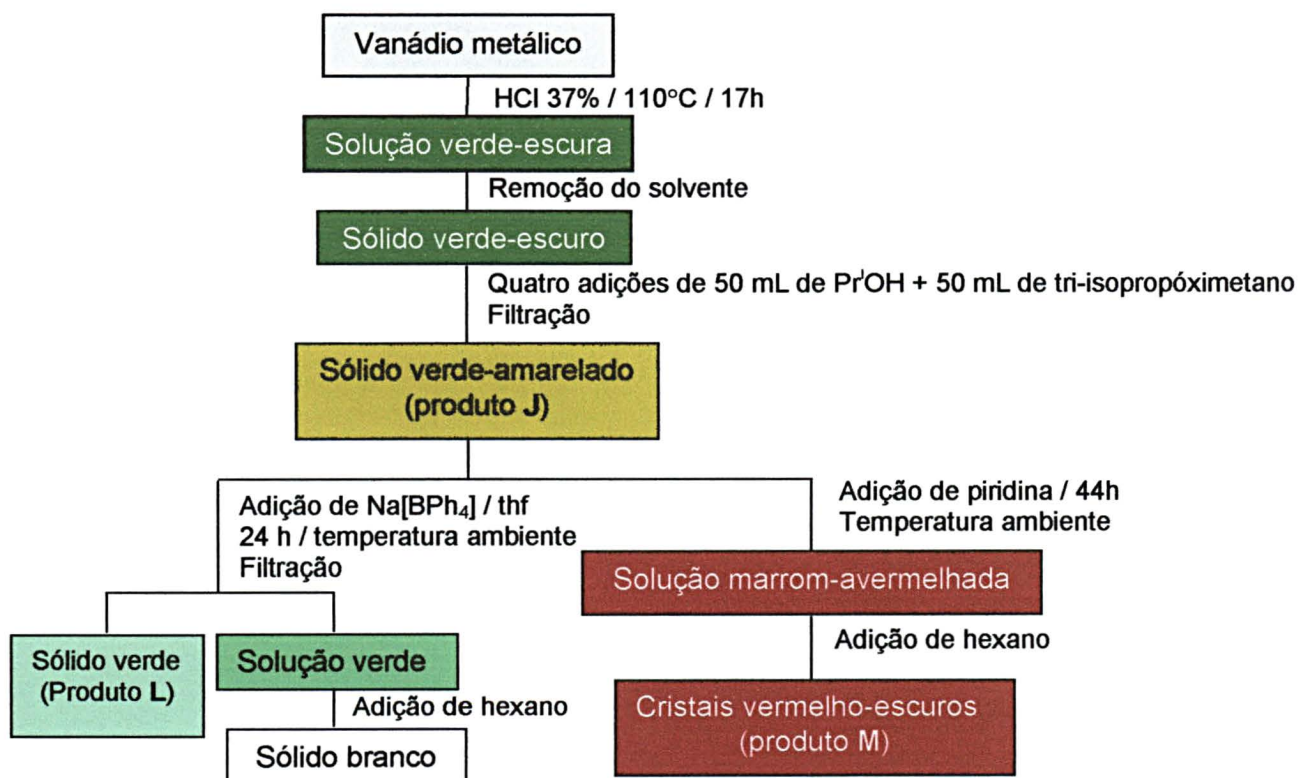
Uma suspensão de 4,10 g (80,5 mmol) de vanádio metálico em 50 mL de ácido clorídrico concentrado foi aquecida a 110°C por 17 h, sendo secada em seguida sob vácuo a 90°C para produzir um sólido verde-escuro. A este sólido, ressuspenso em 50 mL de isopropanol, foram adicionados 50 mL de tri-isopropóximetano. Após 12 h de agitação à temperatura ambiente, o solvente foi novamente removido e foram adicionados mais 50 mL de isopropanol e 50 mL de tri-isopropóximetano (Esquema 6). Este procedimento foi repetido por mais duas vezes, gerando um sólido verde-amarelado (**produto J**) que foi filtrado, lavado com 3 porções de 20 mL de tolueno e secado sob vácuo (18,13 g).

3.6.6. REAÇÃO ENTRE O PRODUTO J E $\text{Na}[\text{BPh}_4]$

Parte do produto **J** (0,97 g, 4,0 mmol com base na formulação $\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$) foi colocada para reagir à temperatura ambiente com 1,38 g (4,0 mmol) de tetrafenilborato de sódio em 100 mL de thf (Esquema 6). Após 22 h obteve-se um sólido verde que foi filtrado, lavado com 2 porções de 10 mL de thf e secado sob vácuo (0,69 g do **produto L**). A seguir foram adicionados 20 mL de hexano e à solução-mãe, que foi resfriada a -20°C. Desta solução foram isolados 1,48 g de um sólido branco.

3.6.7. REAÇÃO DE J COM PIRIDINA

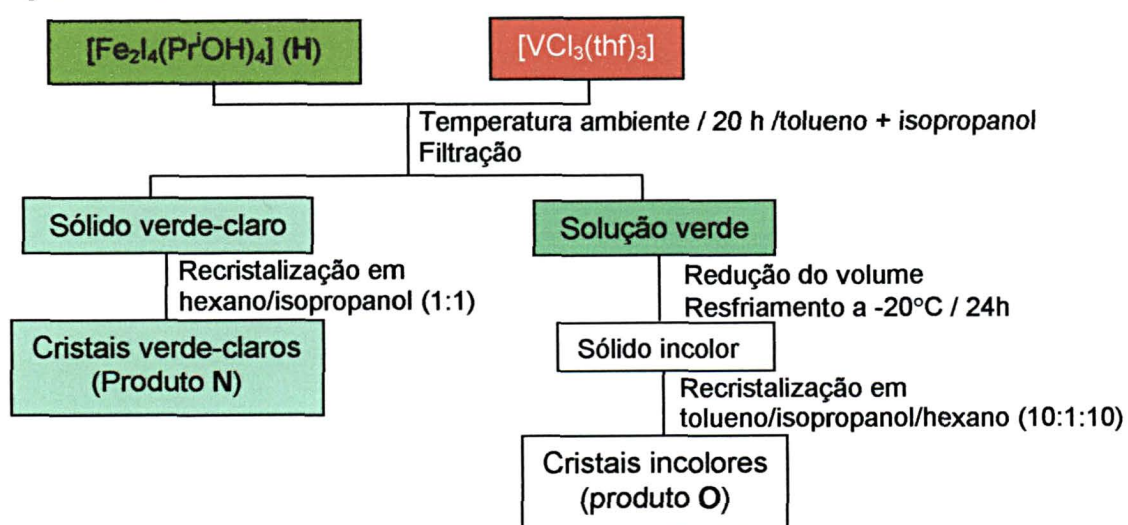
Em um balão de Schlenk foram introduzidos 0,24 g de **J** (1,0 mmol com base na formulação $\{VCl_2(Pr^iOH)_2\}_n$) e 16 mL de piridina, obtendo-se uma solução marrom-avermelhada que foi deixada em agitação à temperatura ambiente por 44 h (Esquema 6). A seguir a solução foi filtrada e recebeu a adição de 20 mL de hexano. No decorrer de 2 dias à temperatura ambiente, formaram-se cristais vermelho-escuros que foram filtrados, lavados com 3 mL de hexano e secados sob pressão reduzida (**produto M**, 90 mg). A solução-mãe foi resfriada a -20°C formando um segundo lote de cristais, que no entanto decompueram pela entrada acidental de ar no balão. O resíduo foi descartado.



Esquema 6: Fluxograma das reações em que os produtos **J**, **L** e **M** foram obtidos.

3.6.8. REAÇÃO ENTRE O PRODUTO H E $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$

Uma solução de 0,94 g do produto **H** (1,93 mmol com base na formulação $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$) em tolueno/isopropanol (10:1) foi adicionada lentamente a um balão de Schlenk contendo 10 mL de tolueno e 0,82 g (3,99 mmol) de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ (Esquema 7). Depois de 20 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido verde claro formado foi filtrado, lavado com 2 porções de 15 mL de isopropanol e secado sob vácuo (1,46 g). Parte desse sólido (0,56 g) foi recristalizada em uma solução contendo isopropanol/hexano (1:1), rendendo 0,32g de cristais verde-claros (**produto N**). O líquido-mãe foi concentrado até a metade do volume e resfriado a -20°C por 24 h, formando um sólido microcristalino incolor que foi filtrado e secado sob vácuo (1,09 g). Parte deste sólido (0,68 g) foi recristalizado em tolueno/isopropanol/hexano 10:1:10 à temperatura ambiente, gerando 0,4 g de cristais incolores (**produto O**) (Esquema 7). A solução foi resfriada a -20°C , formando um segundo lote de cristais incolores que se decompueram durante a filtração e foram descartados.

Esquema 7: Fluxograma da reação entre $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (H) e $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$.

3.6.9. REAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS J, H e NaOPrⁱ

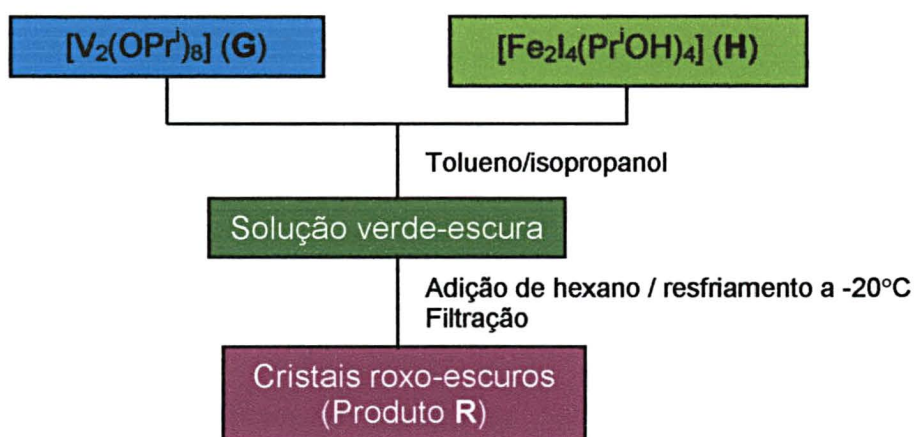
Uma solução de 1,26 g do produto **H** (1,46 mmol, baseado na formulação $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$) em tolueno/isopropanol (10:1) foi adicionada a uma suspensão de 0,70 g de **J** (2,92 mmol, baseado na formulação $\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$) em 10 mL de tolueno. Após uma hora, a mistura recebeu a adição de 0,24 g de NaOPrⁱ em 40 mL de tolueno, sob agitação vigorosa. Depois de 18 h de agitação à temperatura ambiente, a suspensão verde (viscosa) resultante foi filtrada, produzindo um sólido verde, que por sua vez foi submetido a refluxo em tolueno por 2 h, filtrado e secado sob vácuo (0,66 g) (**Produto P**).

3.6.10. REAÇÃO ENTRE O PRODUTO H, $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e NaOPrⁱ

Num balão de Schlenk contendo uma suspensão de 0,73 g (3,93 mmol) de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ em 10 mL de tolueno foram introduzidos 5 mL de isopropanol. A cor da solução mudou imediatamente de violeta para amarela. Depois que todo o reagente de vanádio foi consumido (~ 3 min) foram adicionadas uma suspensão de 0,32 g (1,97 mmol) de NaOPrⁱ em 10 mL de tolueno e uma solução de 1,69 g de **H** (1,96 mmol, baseado na formulação $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$) em 11 mL tolueno/isopropanol 10:1. A mistura de reação foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 2 dias, formando uma solução castanha da qual foi isolado um sólido cinza (0,63 g; **produto Q**). Esse sólido cinza foi ressuspenso em tolueno e submetido a refluxo por 2 h, sendo em seguida filtrado e secado sob vácuo.

3.6.11. REAÇÃO ENTRE OS PRODUTOS **G** e **H**⁹⁸

A um balão de Schlenk contendo uma solução azul de **G** (1,13 g, 1,9 mmol com base na formulação $[V_2(OPr^i)_8]$) em 7 mL de tolueno, foi adicionada uma solução castanho-esverdeada de **H** (0,82 g, 1,9 mmol com base na formulação $[Fe_2I_4(Pr^iOH)_4]$) em 11 mL de tolueno/isopropanol 10:1 (Esquema 8). A coloração mudou imediatamente para verde-escura. A mistura de reação foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 3 dias e foi em seguida resfriada a $-20^\circ C$ após a adição de 20 mL de hexano. Depois de 2 dias, cristais roxo-escuros (**produto R**) foram filtrados e secados sob vácuo (1,06 g).



Esquema 8: Fluxograma da reação entre $[V_2(OPr^i)_8]$ (G) e $[Fe_2I_4(Pr^iOH)_4]$ (H).

3.6.12. REDUÇÃO DE $[V(OBu^t)_4]$ COM SÓDIO METÁLICO

Uma solução de 2,06 g (5,99 mmol) de $[V(OBu^t)_4]$ em 30 mL de thf foi adicionada a um balão de Schlenk contendo uma suspensão de 0,16 g (6,95 mmol)

de areia de sódio ($\text{Na}_{(s)}$) em 20 mL de thf. A mistura permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 3 dias, formando um pó de cor rosa. Este sólido foi filtrado, lavado com 10 mL de tolueno e secado sob vácuo (1,10 g; **produto S**). Foi possível observar, com o auxílio de um microscópio, que aproximadamente 30% do volume de **S** era composto por pequenas esferas de sódio metálico.

3.6.13. REDUÇÃO DO PRODUTO G COM SÓDIO METÁLICO

Em um balão de Schlenk contendo 0,113 g (4,91 mmol) de areia de sódio ($\text{Na}_{(s)}$) foi adicionada uma solução contendo 1,29 g de **G** (2,25 mmol com base na formulação $[\text{V}_2(\text{OPr}^i)_8]$) em 60 mL de tolueno/thf 1:1. Após 16 h de agitação à temperatura ambiente, todo o sódio metálico havia sido consumido, produzindo um sólido rosa-avermelhado que foi filtrado, lavado com tolueno (2 x 20 mL) e secado sob vácuo (0,77 g; **produto T**). A solução-mãe (marrom-escura) foi secada sob vácuo e o sólido remanescente foi solubilizado em 5 mL de thf e resfriado a -20°C . Não foi possível isolar nenhum outro produto a partir desta solução.

Tabela 2: Produtos das sínteses descritas nesta seção

Produto	Fórmula	Observação	Rendimento (%)
A	Oxoalcóxido de vanádio(III)	Sólido marrom-esverdeado	(a)
B	$[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$	Cristais incolores	64
C	$[\text{V}(\text{O})\text{Cl}(\text{Pr}^i\text{OH})_4]\text{Cl}$	Cristais azul-esverdeados	10
D	$[\text{Ti}_2(\text{VO})\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_5(\mu_4\text{-O})\text{Cl}(\text{OPr}^i)_6]$	Cristais verdes	(b)
D'	$[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Ti}_2(\text{VO})_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5(\text{OPr}^i)_2]$	Cristais verdes	(b)
E	$[\{\text{VCl}_2(\text{py})_3\}_2(\mu\text{-O})]$	Cristais de cor rosa-escura	35 ^(c)
F	$[\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2(\text{OPr}^i)_4]_\infty$	Cristais verde-claros	33
G	$[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$	Cristais verde-escuros	39 ^(d)
H	$[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$	Cristais verde-escuros	43 ^(e)
I	<i>trans</i> - $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$	Cristais incolores	Quantitativo
J	$\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$	Sólido verde-amarelado	62
L	$\{\text{VCl}_2(\text{thf})_2\}_n$	Sólido verde	Quantitativo
M	$[\text{VCl}_2(\text{py})_4]$	Cristais vermelho-escuros	22 ^(f)
N	$[\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]\text{I}$	Cristais verde-claros	75
O	$\{\text{FeCl}(\text{I})(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$	Cristais incolores	31
P	Alcóxido contendo V e Fe	Sólido verde	(a)
Q	Alcóxido contendo V e Fe	Sólido cinza	(a)
R	$[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$	Cristais roxo-escuros	33
S	Oxo-alcóxido de vanádio(III)	Sólido rosa	(a)
T	$\{\text{NaV}(\text{O})(\text{OPr}^i)_2\}_n$	Sólido rosa-avermelhado	82

(a) Não foi calculado por falta de uma formulação adequada.

(b) Poucos cristais foram obtidos.

(c) Porcentagem calculada com base no teor de vanádio.

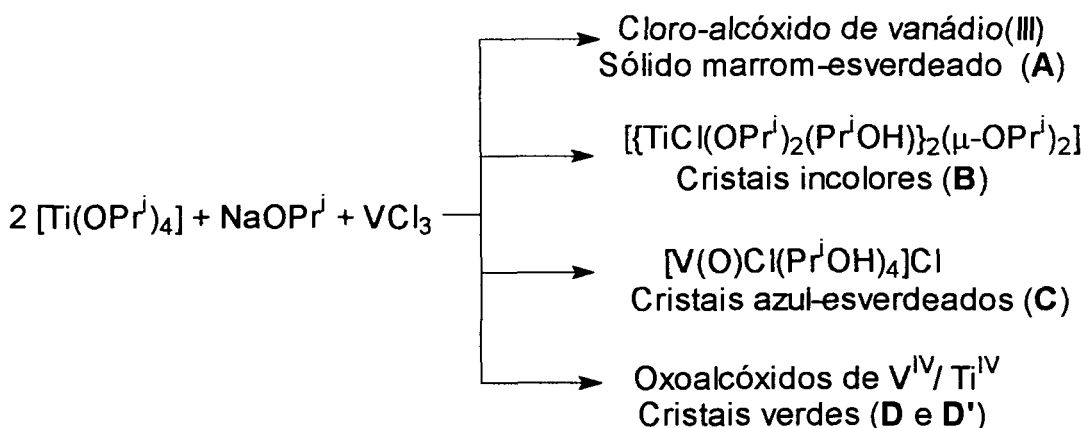
(d) O produto G tem sido isolado em rendimentos de 60 a 70%.

(e) Em repetições da síntese, o produto H tem sido isolado em ~ 90% de rendimento.

(f) Rendimento não otimizado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE DE ALCÓXIDOS DE TITÂNIO(IV) E VANÁDIO(III) - COMPLEMENTAÇÃO DE RESULTADOS DO TRABALHO DE MESTRADO

Da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i e VCl_3 (2:1:1), conduzida de acordo com os Esquemas 3 e 4 e de forma análoga à reação que gerou $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]^{76}$ (Figura 11a), não foi obtido o produto heterometálico de interesse, $[\text{VCl}_2\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$. No seu lugar, cinco outros complexos, quatro deles cristalinos, foram isolados (Esquemas 5 e 9).



Esquema 9: Produtos da reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, NaOPr^i e VCl_3 .

Os sólidos **A** e **B**, o primeiro contendo apenas vanádio e o segundo apenas titânio como metais de transição, foram os produtos principais da reação. A adição de piridina ao produto **A** gerou cristais de cor rosa escura (**E**). Os demais produtos (**C**, **D** e **D'**) serão discutidos nas Seções 4.2. e 4.3.

produtos contendo vanádio ficaram por ser identificados. Estas etapas serão discutidas a seguir.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO MARROM-ESVERDEADO (PRODUTO A) E DOS CRISTAIS DE COR ROSA ESCURA (PRODUTO E)

4.1.1. ESTUDOS DE SOLUBILIDADE

O sólido marrom-esverdeado (**A**) mostrou-se insolúvel em todos os solventes testados (tolueno, hexano, isopropanol, diclorometano, thf e acetonitrila), o que sugere uma estrutura polimérica.

4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada para dar suporte à identificação de muitos alcóxometalatos.⁹⁹⁻¹⁰⁴ Quando o alcóxido possui uma estrutura complexa de baixa simetria molecular, observa-se o alargamento e a sobreposição de bandas, o que dificulta a realização de atribuições. Adicionalmente, há controvérsias na literatura quanto à atribuição das absorções características de $\nu(\text{C-O})$ para diferentes grupos R, inclusive porque algumas dessas bandas podem não ser registradas no espectro conforme o metal em estudo.¹⁰⁰

Apesar dessas dificuldades, pode-se identificar algumas características dos complexos através da análise conjunta das bandas de absorção de $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{M-O})$

e de vibrações características dos esqueletos carbônicos dos grupos R. As atribuições apresentadas neste trabalho foram feitas após análise exaustiva dos espectros de infravermelho de diferentes compostos descritos na literatura e só valem para complexos contendo ligantes isopropóxidos e *terc*-butóxidos.^{50-53,99-104}

O espectro de IV-TF registrado para **A** (Figura 14) é característico de um alcóxido metálico e apresenta absorções (em cm^{-1}) atribuídas a $\nu(\text{C-O})$ (1118 e 1012), $\nu_{\text{ass}}(\text{CCC})$ (854, 837 e 800) e $\nu(\text{V-O})$ (617).⁹⁹⁻¹⁰⁴ Não há bandas na região de 3100 a 3400 cm^{-1} que poderiam ser associadas à presença de álcool coordenado. Não é possível confirmar a presença ou ausência do grupo vanadila (V=O) em **A**, pois na sua faixa de ocorrência (entre 1020 e 840 cm^{-1}) há outras absorções características dos grupos alcóxido.^{105,106}

Na literatura há vários relatos sobre a adição de piridina, bipyridina e fosfinas para forçar a quebra de redes poliméricas, aumentar a solubilidade e/ou facilitar a cristalização de produtos.^{107,108} De fato, a adição direta de piridina ao sólido **A** levou à solubilização do produto e gerou cristais de cor rosa escura (produto **E**).

O espectro de infravermelho registrado para **E** (Figura 15) apresenta bandas intensas em 1602 cm^{-1} $\nu_{\text{ass}}(\text{C-N})$ e 636 cm^{-1} (deformação no plano do anel da piridina). Para a piridina pura, a banda da deformação no plano do anel é registrada em 604 cm^{-1} .¹⁰⁹⁻¹¹¹ O deslocamento desta banda para uma região de frequência mais alta é indicativo de ligação com o metal. O estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{V-O-V})$, por sua vez, aparece como uma banda mais intensa em 694 cm^{-1} .

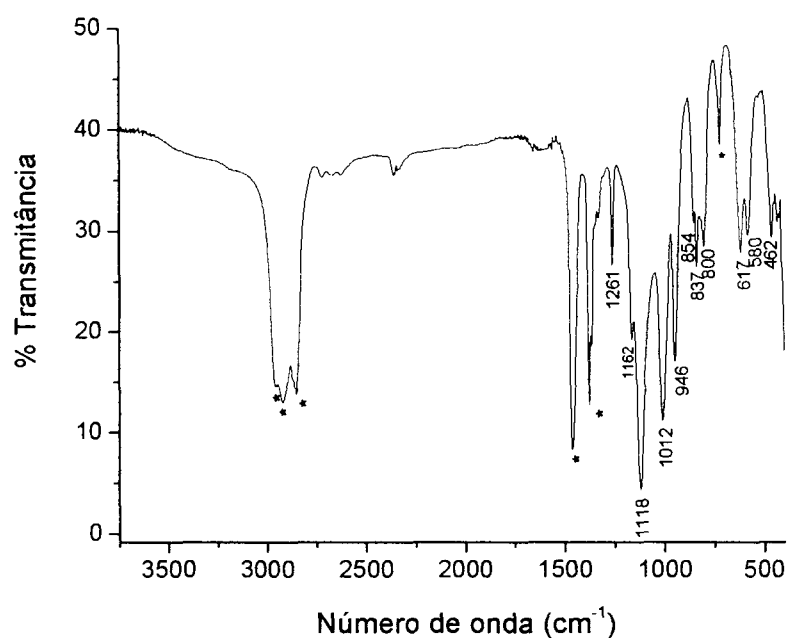


Figura 14: Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto **A** em emulsão com Nujol.

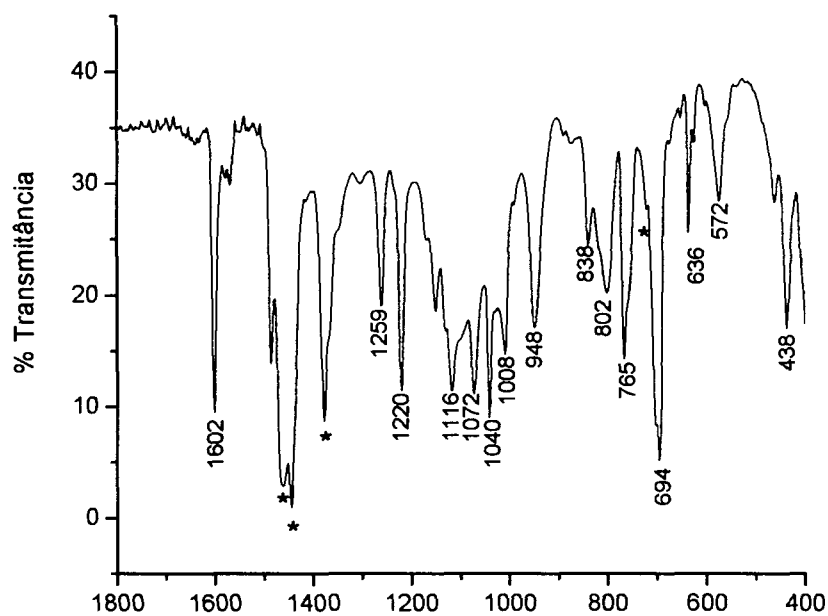


Figura 15: Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto **E** em emulsão com Nujol.[#]

[#] Bandas da piridina (cm^{-1}): 1602 $\nu_{\text{ass}}(\text{C-N})$, 1259, 1220 $\nu(\text{C-N})$, 1180 a 1000 $\rho(\text{C-H})$, 810 a 750 $\delta(\text{C=C-H})$, 636 $\nu_{\text{ass}}(\text{C-N})$, 450 $\delta \text{C}\equiv\text{C}$, (ν = estiramentos simétrico ou assimétrico, δ = deformação angular no plano, ρ = deformação angular fora do plano).⁸²

4.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL)

A análise de **E** por difratometria de raios-X confirmou a substituição dos alcóxidos por piridina. A estrutura compreende 2 centros de vanádio(III) unidos por uma ponte oxo. A cada centro de vanádio encontram-se coordenados 2 cloretos em posição *trans* um ao outro e 3 moléculas de piridina em arranjo meridional (Figura 16). Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 3 e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados são listados na Tabela 4.

A geometria dos centros de vanádio é próxima da octaédrica, sendo que a maior distorção encontra-se nos ângulos Cl-V-Cl (média = 170,18 Å). Esta distorção provavelmente se deve à repulsão entre os cloretos e o grupo oxo em ponte.

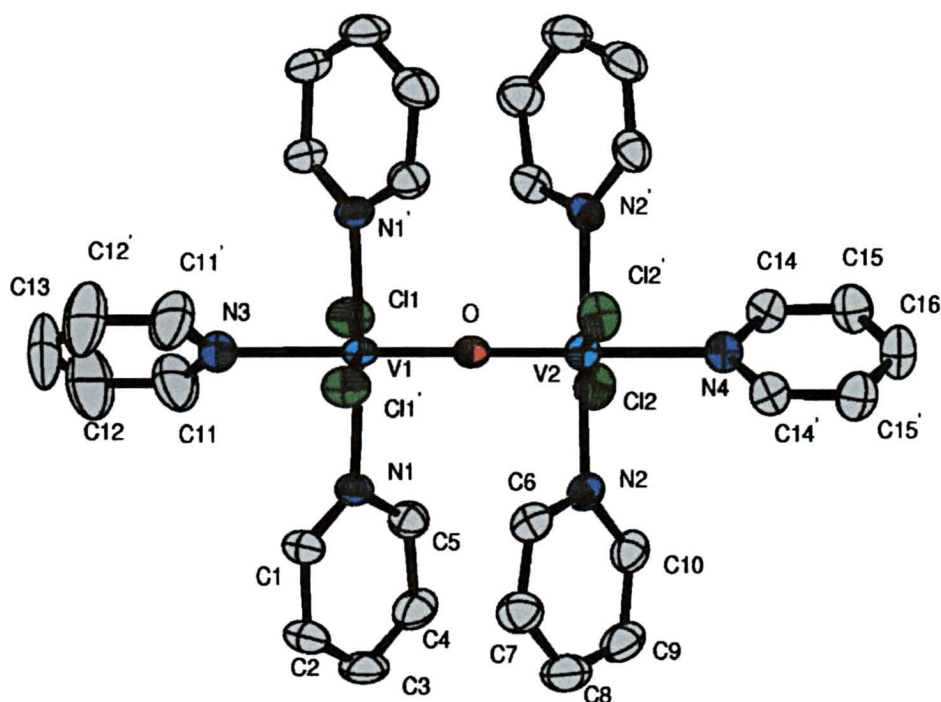


Figura 16: Representação ORTEP de $[\{VC1_2(py)_3\}_2(\mu-O)]$ (**E**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados para os átomos não-hidrogenóides, compreendem 50% de probabilidade de deslocamento.

Tabela 3: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo $[\{VC1_2(py)_3\}_2(\mu-O)]$ (produto E)

Fórmula unitária	$C_{30}H_{30}Cl_4N_6OV_2$	
Massa molar	734,28 g.mol ⁻¹	
Forma / cor	Aguilhas de cor rosa escura	
Dimensões do cristal	0,30 x 0,10 x 0,05 mm	
Temperatura da coleta de dados	173(2) K	
Sistema cristalino	Ortorrômbico	
Grupo espacial	<i>Pbcn</i> (Nº 60)	
Parâmetros reticulares	$a = 13,1945(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17,6246(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 15,0881(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume da célula unitária	3508,70(12) Å ³	
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4	
Densidade calculada	1,39 Mg.m ⁻³	
$F(000)$	1496	
Coeficiente de absorção (μ)	0,87 mm ⁻¹	
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo K_α)	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,80 a 25,02°	
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -17 \leq l \leq 16$	
Número de reflexões coletadas	50248	
Número de reflexões independentes	3092 [$R(\text{int}) = 0,065$]	
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	2568	
Número de parâmetros refinados em F^2	351	
“Goodness-of-fit” em F^2	1,072	
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,29 e -0,28 e/Å ³	
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,036, wR_2 = 0,078$	
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,049, wR_2 = 0,084$	

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento - SHELXL – 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

Tabela 4: Parâmetros geométricos selecionados para $[\{VCl_2(py)_3\}_2(\mu-O)]$ (E)

Comprimentos de ligação (Å)		
V – O _(oxo)	V(1) – O	1,780(2)
	V(2) – O	1,772(2)
V – N	V(1) – N(1)	2,1557(18)
	V(1) – N(3)	2,264(3)
	V(2) – N(2)	2,171(2)
	V(2) – N(4)	2,241(3)
V – Cl	V(1) – Cl(1)	2,3923(6)
	V(2) – Cl(2)	2,3992(6)
N – C	N(1) – C(1)	1,343(3)
	N(1) – C(5)	1,342(3)
	N(2) – C(6)	1,346(3)
	N(2) – C(10)	1,345(3)
	N(3) – C(11)	1,326(4)
	N(4) – C(14)	1,344(3)
Ângulos (°)		
V – O _(oxo) – V	V(1) – O – V(2)	180,0
O – V – N	O – V(1) – N(1)	92,36(6)
	O – V(1) – N(3)	180,0
	O – V(2) – N(2)	91,22(5)
	O – V(2) – N(4)	180,0
O – V – Cl	O – V(1) – Cl(1)	94,48(2)
	O – V(2) – Cl(2)	95,35(2)
Cl – V – Cl	Cl(1) – V(1) – Cl(1)'	171,05(4)
	Cl(2) – V(2) – Cl(2)'	169,31(4)
N – V – N	N(1) – V(1) – N(1)'	175,28(11)
	N(1) – V(1) – N(3)	87,64(6)
	N(2) – V(2) – N(2)'	177,56(11)
	N(2) – V(2) – N(4)	88,78(5)
N – V – Cl	N(1) – V(1) – Cl(1)	89,54(6)
	N(1)' – V(1) – Cl(1)	90,09(6)
	N(3) – V(1) – Cl(1)	85,52(2)
	N(2) – V(2) – Cl(2)	89,64(5)
	N(2)' – V(2) – Cl(2)	90,13(5)
	N(4) – V(2) – Cl(2)	84,65(2)
V – N – C	V(1) – N(1) – C(1)	123,24(17)
	V(1) – N(1) – C(5)	118,37(17)
	V(1) – N(3) – C(11)	122,0(2)
	V(2) – N(2) – C(6)	117,54(16)
	V(2) – N(2) – C(10)	124,76(17)
	V(2) – N(4) – C(14)	121,59(15)

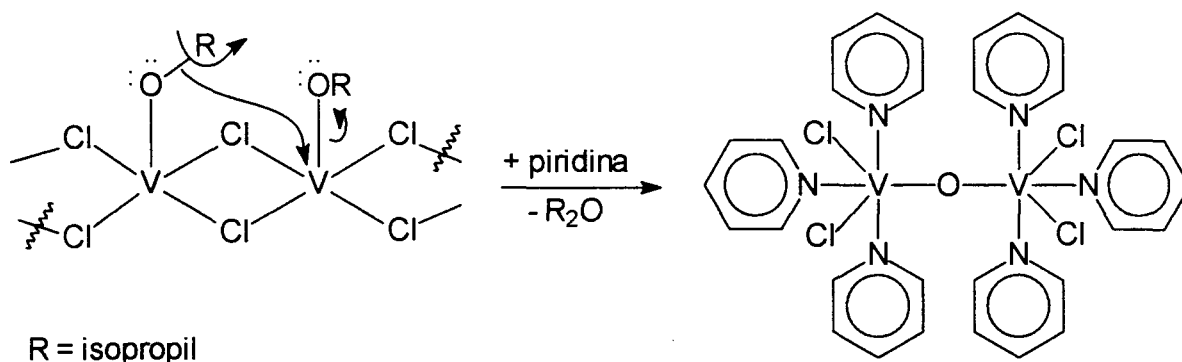
Devido à influência *trans* do ligante oxo, o comprimento da ligação V-N que envolve a molécula de piridina *trans* ao grupo oxo (média = 2,253(3) Å) é maior que a distância V-N nas piridinas que se dispuseram *trans* uma à outra (2,163(10)Å).

O ambiente de cada centro metálico em **E** é parecido com o do oxo-haleto de vanádio(IV) [V(O)Cl₂(py)₃], que também apresenta as moléculas de piridina em arranjo meridional, mas com os cloretos dispostos em *cis*.¹¹⁴ Nesse caso é um dos cloretos que ocupa a posição *trans* ao grupo oxo. Em [V(O)Cl₂(py)₃], a distância V-Cl *trans* ao oxigênio da vanadila (2,4931(11) Å) é significativamente maior que as distâncias V-Cl em *cis* (2,3580(11) Å) e do que aquelas obtidas para **E** (2,3957(6) Å), cujos cloretos também encontram-se dispostos em *cis* em relação ao grupo oxo.

Neste trabalho, uma das primeiras hipóteses propostas para explicar a presença da ponte μ -oxo em **E** supôs a oxidação do vanádio(III) a V^{IV}(=O) durante a reação entre [Ti(OPrⁱ)₄], NaOPrⁱ e VCl₃, levando à formação de pontes V-O-V e à polimerização do produto **A**. O tratamento com piridina teria então levado à redução do vanádio (de volta) ao estado de oxidação +III, preservando as pontes já formadas. Esta proposta teve origem na existência de uma única banda alargada centrada, em $g = 1,972$ e com $\Delta_{\text{pico a pico}} = 57$ G nos espectros de RPE de **A** no estado sólido, à temperatura ambiente e a 77 K, o que sugeriu a presença de vanádio(IV). No entanto os sinais são pouco intensos e o espectro apresenta-se bastante ruidoso, o que indica que o sinal possa dever-se simplesmente a impurezas de V^{IV} no sólido **A**. Adicionalmente, nos trabalhos de Walton e colaboradores,¹¹⁵ em que são preparados complexos de VCl₄ com uma variedade de ligantes O- e N-doadores, não foram encontradas evidências de redução do V^{IV} pela piridina. Espécies de vanádio(III) só foram detectadas nas reações com cloreto

de trifenilarsônio, trifenilfosfônio, dialquilssulfetos e, mais recentemente, com aminas alifáticas.¹¹⁶ Por outro lado, a existência dos complexos mononucleares $[V(O)Cl_2(py)_3]$ e $[V(O)_2Cl(py)_2]$ ¹¹⁴ também constitui evidência favorável à manutenção do estado de oxidação +III do vanádio em **A** e **E**, pois sugere que a piridina seja capaz de coordenar-se, sem promover reações redox, ao vanádio em estados de oxidação altos (+IV e +V, respectivamente).

Uma segunda hipótese propõe que a ponte μ -oxo observada em **E** tenha sido formada por reação de eterificação após a adição da piridina ao produto **A**, de acordo com o Esquema 10:



Esquema 10: Reação entre o produto **A** e a piridina.

De acordo com esta hipótese, que será detalhada após a apresentação dos demais produtos da síntese, o produto **A** seria um cloro-alcóxido polimérico de vanádio(III).

4.1.4. ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados da análise elementar em **E** são compatíveis com a estrutura determinada por difratometria de raios-X. Os teores calculados para

[{VCl₂(py)₃]₂(μ-O)] (% m/m) são: C = 49,07; H = 4,12; N = 11,44, enquanto os obtidos para **E** são: C = 48,77; H = 4,07; N = 11,20.

4.1.5. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O espectro de RPE registrado para **E** no sólido a 77 K apresenta as 16 linhas características de um complexo mononuclear de vanádio(IV) em ambiente anisotrópico, no meio de uma banda alargada que sugere interações magnéticas na rede cristalina.¹¹⁷ Este sinal, que apresenta intensidade muito baixa, pode ser atribuído a uma impureza de vanádio(IV), pois espécies octaédricas de vanádio(III), apesar de paramagnéticas, são silenciosas na análise por RPE. Isso ocorre porque, nesses complexos, o momento angular orbital dos elétrons desemparelhados não é eliminado (“quenched”) pelo campo cristalino e o estado fundamental ³T_{1g} é desdobrado por um forte acoplamento spin-órbita. As transições envolvendo esses estados desdobrados não são observáveis por RPE.¹¹⁸

4.1.6. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas no sólido **E** pulverizado, à temperatura ambiente, utilizando o método de Gouy modificado.⁸³ O valor do momento magnético efetivo ($\mu_{\text{eff}} = 2,6 \beta_B/\text{dímero}$), é um pouco mais baixo que o esperado para o momento magnético *spin-only* (2,8 β_B ; configuração d²), o que sugere uma interação antiferromagnética fraca entre os centros de vanádio(III)

em E. A presença da ponte oxo com ângulo V(1)-O-V(2) de 180° pode favorecer o acoplamento.¹¹⁹

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS AZUL-ESVERDEADOS (PRODUTO C)

4.2.1. ESTUDOS DE SOLUBILIDADE

Os cristais azul-esverdeados foram obtidos em pequena quantidade e mostraram-se solúveis em tolueno, thf e diclorometano e insolúveis em isopropanol e hexano. Os cristais foram solúveis também em misturas dos solventes tolueno e isopropanol (proporções 1:1 e 2:1).

4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de IV-TF de **C** apresenta absorções em 3340, 3207 e 3109 cm⁻¹ atribuídas ao $\nu(\text{O-H})$ de HOPrⁱ, bem como bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C-O})$ do isopropanol em 1135, 1093 e 1018 cm⁻¹ (Figura 17).^{82,99-104} A banda em 638 cm⁻¹ ($\nu(\text{V-O})$) evidencia que o álcool encontra-se coordenado ao metal, enquanto a presença de uma banda aguda e de média intensidade em 983 cm⁻¹ sugere a presença do grupo vanadila (V=O).¹⁰⁵

Na região de 1360 a 1480 cm⁻¹, onde aparecem sinais intensos relativos às vibrações $\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$ do Nujol, ocorrem também as absorções devidas à deformação angular simétrica (C-H) das dimetilas geminais das isopropilas.⁸² Esta sobreposição impediu a atribuição precisa dos sinais nesta região do espectro.

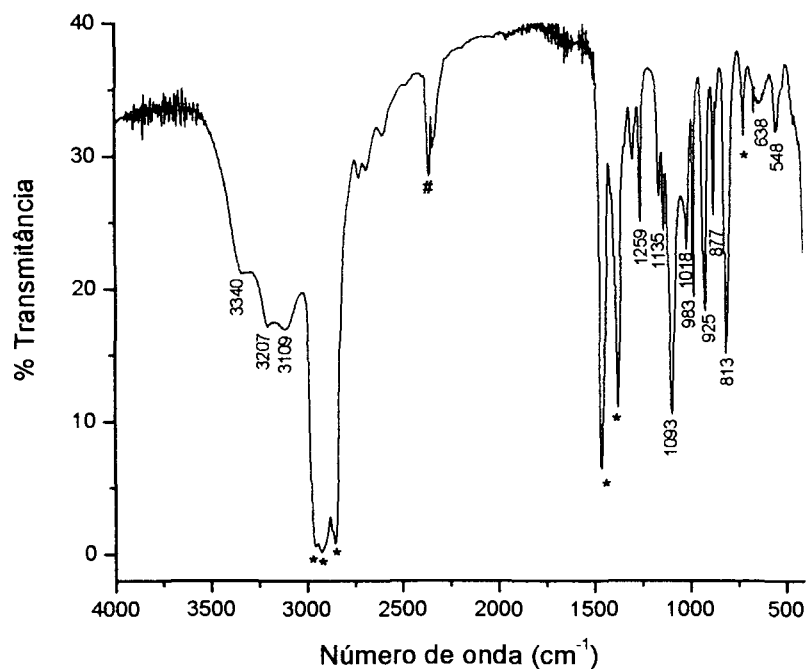


Figura 17: Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para os cristais azuis-esverdeados (**C**) em emulsão com Nujol.[#]

4.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (*MONOCRISTAL*)

A estrutura de **C**, determinada por difratometria de raios-X,⁷⁹ compreende um cátion de vanádio(IV) em geometria octaédrica distorcida, com um cloreto como contra-íon. No cátion, os ligantes equatoriais são duas moléculas de isopropanol (configuração *cis*), um grupo oxo e um cloreto. As posições apicais são ocupadas por outras duas moléculas de isopropanol (Figura 18). O contra-íon está associado aos hidrogênios HO(2)R e HO(3)'R através de ligações de hidrogênio.

[#] O conjunto de bandas em 2360 cm⁻¹ pode ser atribuído aos estiramentos assimétricos do CO₂ presente na câmara de amostras do espectrofotômetro de infravermelho.

Os principais dados cristalográficos e de refinamento estrutural obtidos para $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$ (**C**) são apresentados na Tabela 5, enquanto os comprimentos e ângulos de ligação selecionados são reunidos na Tabela 6.

A estrutura do cátion possui um pseudo-eixo de rotação C_2 gerado por uma desordem cristalográfica que envolve Cl(1) e O(1) (fatores de ocupação de 0,5). Esta desordem resulta num comprimento de ligação observado para V-O e V-Cl (2,073 Å) muito próximo da média dos comprimentos de ligação V=O e V-Cl cristalograficamente bem resolvidos em outros complexos de V^{IV} (Tabela 7).

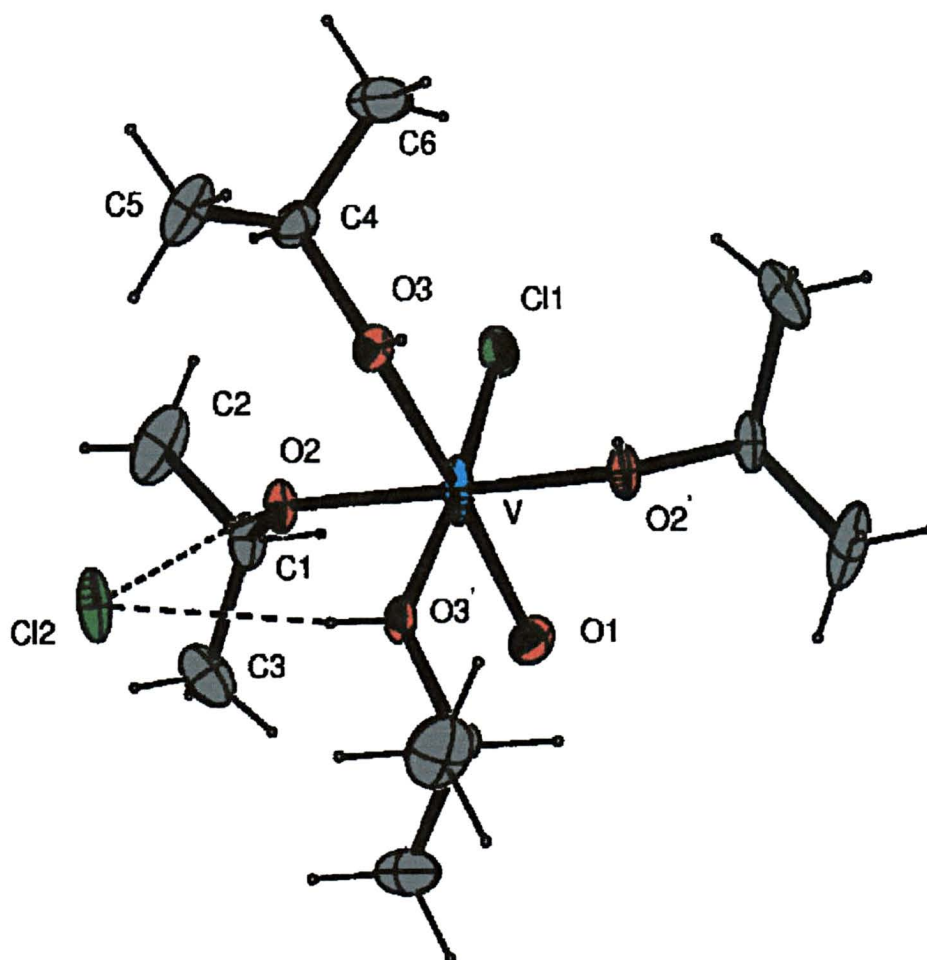


Figura 18: Diagrama ORTEP para $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$ (**C**),⁷⁹ com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados apenas para os átomos não-hidrogenóides, compreendem 50% de probabilidade de deslocamento.

Tabela 5: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[V(O)Cl(PrOH)_4]Cl$ (C)

Fórmula unitária	$C_{12}H_{32}Cl_2O_5V$
Massa molar	778,22 g·mol ⁻¹
Forma / cor	Agulhas azul-esverdeadas
Dimensões do cristal	0,20 x 0,05 x 0,05 mm
Temperatura da coleta dos dados	173(2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c (nº15)
Parâmetros reticulares	$a = 15,7110(7) \text{ \AA}$ $b = 11,3653(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90,466(2)^\circ$ $c = 11,6381(5) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	2078,0(2) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4
Densidade calculada	1,21 Mg·m ⁻³
F(000)	804
Coeficiente de absorção (μ)	0,75 mm ⁻¹
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo K α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,99 a 22,98°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-17 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12$
Número de reflexões coletadas	7789
Número de reflexões independentes	1448 [$R(\text{int}) = 0,056$]
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	1173
Número de parâmetros refinados em F^2	101
"Goodness-of-fit" em F^2	1,067
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,79 e -0,59 e/Å ³
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,056, wR_2 = 0,111$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,075, wR_2 = 0,121$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento - SHELXL – 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

Tabela 6: Parâmetros geométricos selecionados para $[V(O)Cl_2(Pr^iOH)_4]Cl$ (C)

Comprimentos de ligação (Å)		
V - Cl/ $O_{(oxo)}$	V - Cl(1)/O(1)	2,073(2)
V - $O_{(OR)}$	V - O(2)	2,036(3)
	V - O(3)	2,132(3)
O - C	O(2) - C(1)	1,462(5)
	O(3) - C(4)	1,455(5)
Ângulos (°)		
O - V - O	O(1)-V-O(3)	171,57(11)
	O(2)-V-O(2)'	166,45(17)
	O(2)-V-O(3)	83,10(12)
	O(2)'-V-O(3)	86,25(12)
	O(3)'-V-O(3)	76,33(16)
O - V - Cl	O(2)-V-Cl(1)	92,14(10)
	O(2)'-V-Cl(1)	97,17(10)
	Cl(1)-V-O(3)	95,26(10)
	Cl(1)'-V-O(3)	171,57(11)
Cl - V - Cl	Cl(1)-V-Cl(1)'	93,14(12)

Tabela 7: Comparação do comprimento de ligação V-Cl/ $O_{(oxo)}$ em C com as distâncias de ligação V-Cl e V=O em outros complexos octaédricos de V^{IV}

Tipo de Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Média das distâncias V-Cl e V=O
V-Cl em $[V(O)Cl_2(OH_2)(thf)_2]^{120}$	2,400(11)	1,992(7)
V=O em $[V(O)Cl_2(OH_2)(thf)_2]$	1,584(4)	
V-Cl em $[(3,5-Me_2pz)_2V(O)Cl_2] \cdot H_2O^{121}$	2,388(1)	1,986(2)
V=O em $[(3,5-Me_2pz)_2V(O)Cl_2] \cdot H_2O$	1,584(3)	
V-Cl em $[V(O)Cl_2(py)_3]^{114}$	2,425(6)	2,009(4)
V=O em $[V(O)Cl_2(py)_3]$	1,594(2)	
V-Cl em $\{[V(O)Cl[OCH(CH_3)CH_2OCH_3]]_2\}^{122}$	2,282(3)	1,936(4)
V=O em $\{[V(O)Cl[OCH(CH_3)CH_2OCH_3]]_2\}$	1,590(7)	
V-Cl e V=O em $[V(O)Cl_2(Pr^iOH)_4]Cl$ (C)	-	2,073(2)

3,5-Me₂pz = 3,5-dimetilpirazolil

4.2.4. ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados da análise elementar em **C** são compatíveis com a presença das moléculas de isopropanol coordenado, embora o teor de carbono obtido ($C = 35,6\%$) esteja abaixo do esperado para a formulação $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$ ($C = 38,1\%$). Este comportamento, que já foi observado em outros alcoolatos de vanádio descritos na literatura¹²³⁻¹²⁵ e, mais recentemente, em alguns dos alcoolatos de ferro(II)⁹⁷ preparados pelo nosso grupo de pesquisa, deve-se provavelmente à perda de isopropanol coordenado (em decorrência da manipulação do produto).

4.2.5. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O espectro de RPE registrado para **C** em solução com tolueno/isopropanol à temperatura ambiente apresenta as 8 linhas típicas da interação do elétron desemparelhado ($3d^1$) com o núcleo do vanádio (^{51}V , $I = 7/2$)¹¹⁷ (Figura 19). A correlação entre os parâmetros g_{iso} (1,966) e A_{iso} (109,8 G) está de acordo com o determinado para outros complexos contendo o grupo vanadila e ligantes com o oxigênio como átomo doador.^{126,127}

O espectro a 77 K (Figura 20) é resolvido em componentes paralelos e perpendiculares ($g_{\parallel} = 1,936$; $g_{\perp} = 1,977$; $A_{\parallel} = 196,5$ G; $A_{\perp} = 72,4$ G). No entanto, as linhas de ressonância do espectro perpendicular não são resolvidas adicionalmente nos seus componentes x e y , a despeito da baixa simetria molecular revelada pela análise por difratometria de raios-X. Isto ocorre porque a anisotropia nos tensores g_{xx} , g_{yy} e A_{xx} e A_{yy} é provavelmente muito pequena em comparação com a largura das linhas de ressonância.¹²⁸

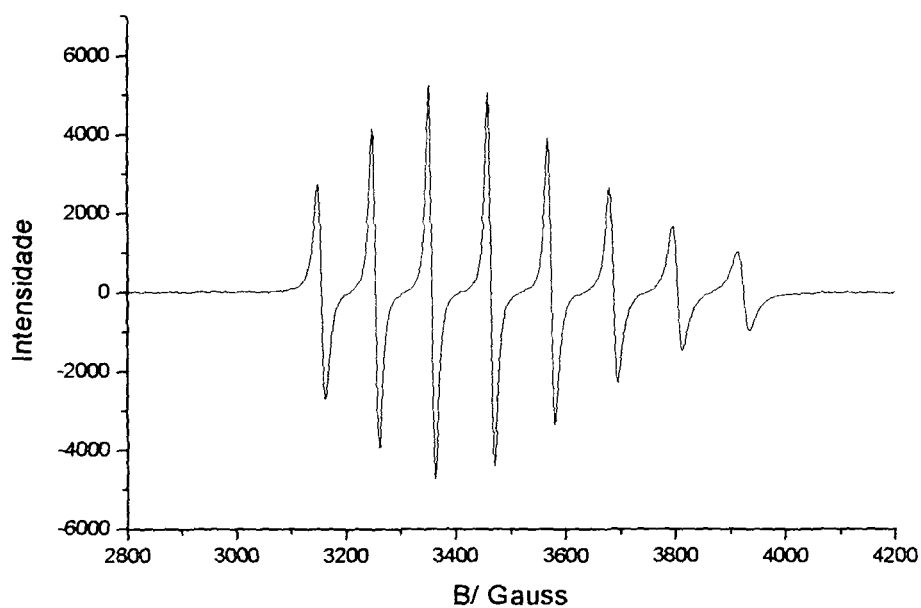


Figura 19: Espectro de RPE registrado para **C** em solução com tolueno/isopropanol à temperatura ambiente.

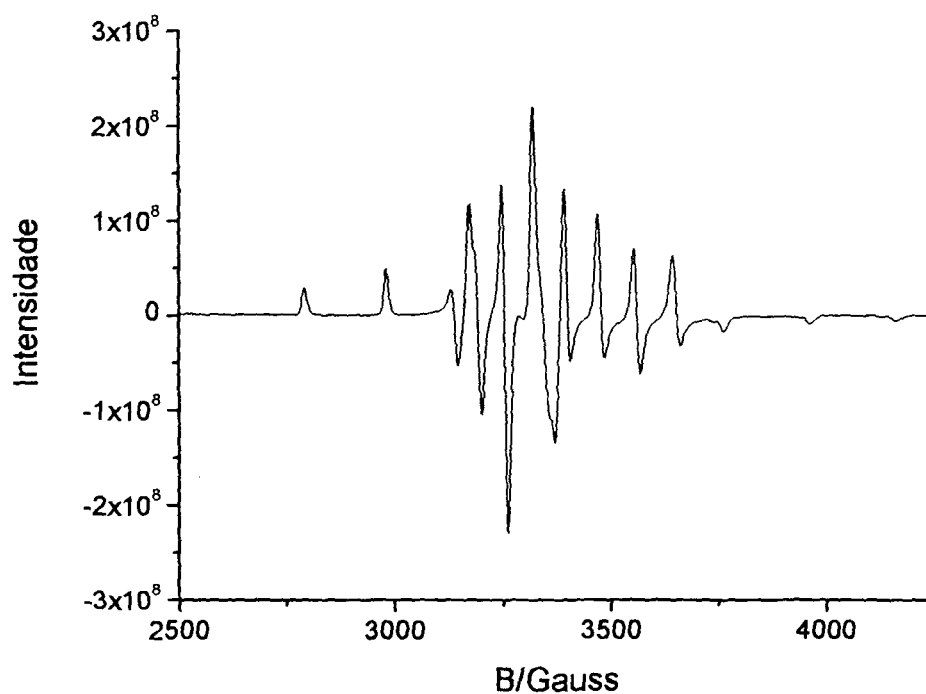


Figura 20: Espectro de RPE registrado para **C** em solução com tolueno/isopropanol a 77 K.

4.2.6. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS

As medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente em soluções de **C** em tolueno/isopropanol (método de Gouy modificado)⁸³ resultaram num momento magnético efetivo igual a $1,82 \beta_e$, ligeiramente maior que o esperado para o momento *spin-only* de um complexo com configuração d^1 . Isto provavelmente se deve a uma pequena contribuição orbital para a susceptibilidade magnética.

4.3. CRISTAIS VERDES (PRODUTOS **D** E **D'**)

Por terem sido isolados em quantidades muito pequenas, os produtos **D** e **D'** foram submetidos apenas à análise por difratometria de raios-X (Figuras 21 e 22). As Tabelas 8 e 9 apresentam os principais dados cristalográficos e dimensões de ligação (ângulos e distâncias) obtidos para ambos os produtos.

O complexo **D** (verde-claro) é tetranuclear e apresenta dois centros de titânio(IV) hexacoordenados e dois de vanádio(IV) pentacoordenados ligados por pontes μ -OPrⁱ e μ_4 -oxo. A estrutura apresenta ainda, como ligantes terminais, grupos O^{2-} , Cl^- e Pr^iO^- (Figura 21).

Em uma das repetições da síntese discutida neste capítulo, um outro lote de cristais verde-claros foi isolado e analisado por difratometria de raios-X, revelando a estrutura iônica $[Ti_3(OMe)_2(OPr^i)_9][Ti_2(VO)_2(\mu_4-O)(\mu-OPr^i)_5Cl_4(OPr^i)_2]$ (produto **D'**, Figura 22). O cátion (semelhante ao da Figura 11a) ocorre com certa frequência em sistemas heterometálicos em que reações de oxi-redução estão envolvidas na formação do produto.^{44,70,129} O ânion também contém 2 centros de Ti^{IV} e 2 de V^{IV}

unidos por pontes oxo e alcóxido. Em **D'**, diferentemente de **D**, os dois centros de vanádio apresentam o grupo vanadila.

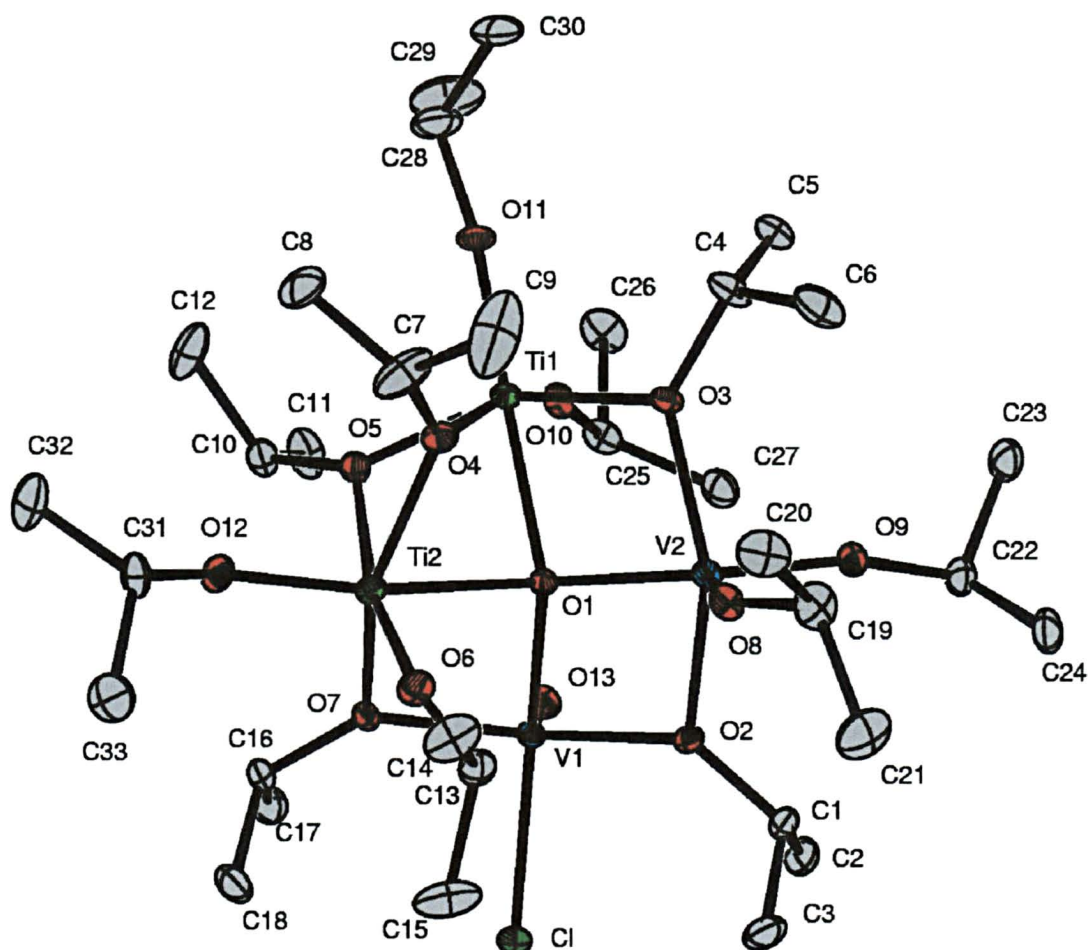


Figura 21: Representação da estrutura molecular de $[\text{Ti}_2\text{V}(\text{O})\text{V}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5 \text{Cl}(\text{OPr}^i)_6]$ (**D**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados apenas para átomos não-hidrogenóides, compreendem 50% de probabilidade de deslocamento.

Em **D** e **D'** os centros de Ti^{IV} se agregam de forma similar à observada em $[\{\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (**B**, Figura 12). Dois dos ligantes isopropóxido do

titânio permanecem como ligantes terminais em **D** e **D'** porque o vanádio(IV) parece ser pequeno demais para expandir a sua esfera de coordenação neste ambiente. De fato, à exceção do produto **C**, que é mononuclear, em todos os compostos de vanádio(IV) obtidos neste trabalho o metal é pentacoordenado. O titânio(IV), por outro lado, é sempre hexacoordenado. O conhecimento desta característica dos dois metais, observada em diversos compostos produzidos no nosso laboratório, foi útil na resolução das estruturas de raios-X de **D** e **D'**, tendo sido empregado na diferenciação dos sítios metálicos.

As estruturas de **D** e **D'** têm em comum o arcabouço tetranuclear $\{\text{Ti}_2\text{V}_2(\mu_4\text{-O})\}$; é importante notar que nos dois casos os metais estão no estado de oxidação +IV. A recorrência do padrão estrutural sugere que a formação do arcabouço heterometálico tetranuclear seja favorecida neste estado de oxidação e na presença do grupo O^{2-} para a formação da ponte μ_4 .

Os comprimentos de ligação V-O_(vanadila) (1,587(2) Å em **D** e média de 1,586(8) Å em **D'**) são compatíveis com os observados para outros complexos que contêm o grupo $\text{V}^{\text{IV}}(=\text{O})$ (distância variando entre 1,56 e 1,62 Å).^{114,120,121,126} Já os comprimentos de ligação M- μ_4 -O (média de 2,030 Å em **D** e **D'**) são apenas ligeiramente maiores do que a distância M- μ -OR (média = 2,006 Å). Estes dados estão de acordo com a maior densidade de carga sobre o oxigênio do íon óxido, compensada pelo maior número de ligações desse ligante com os centros metálicos em relação ao grupo $\mu\text{-OPr}^{\text{I}}$. Já a diferença significativa da distância V-O na vanadila e para o ligante oxo deve-se à diminuição do caráter de ligação π do grupo oxo em ponte μ_4 . Estas distâncias de ligação serão discutidas com maior ênfase na seção 9.1.2.

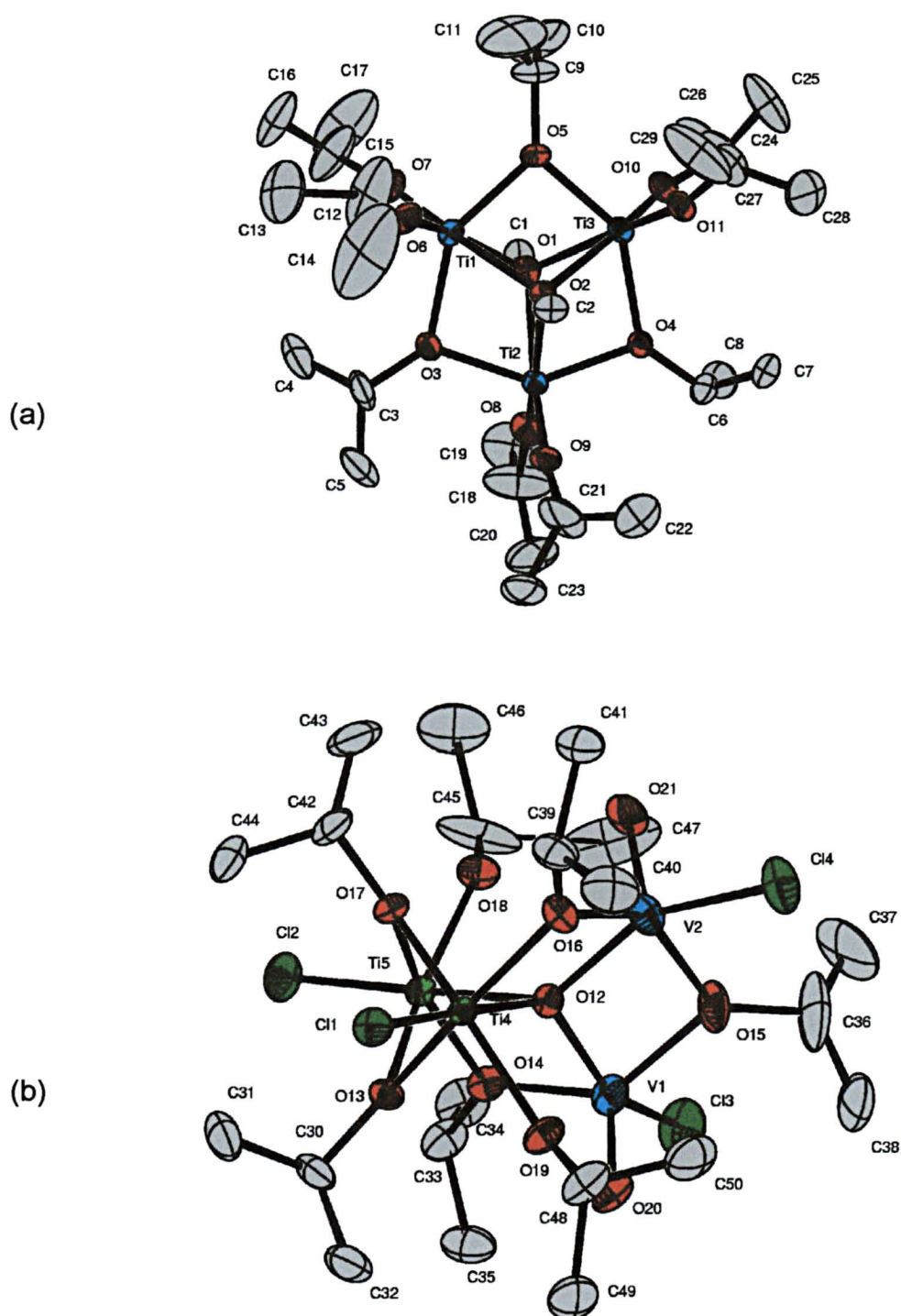


Figura 22: Diagramas ORTEP para $[Ti_3(OMe)_2(OPr^i)_9][Ti_2(VO)_2(\mu_4-O)(\mu-OPr^i)_5Cl_4(OPr^i)_2]$ (**D'**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados para os átomos não-hidrogenóides, compreendem 20% de probabilidade de deslocamento.

Tabela 8: Informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura dos complexos $[\text{Ti}_2\text{V}(\text{O})\text{V}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr})_5\text{Cl}(\text{OPr})_6]$ (**D**) e $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr})_9][\text{Ti}_2(\text{VO})_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr})_5\text{Cl}_4(\text{OPr})_2]$ (**D'**)

	Produto D	Produto D'
Fórmula unitária	$\text{C}_{33}\text{H}_{77}\text{ClO}_{13}\text{Ti}_2\text{V}_2$	$\text{C}_{50}\text{H}_{118}\text{Cl}_4\text{O}_{21}\text{Ti}_5\text{V}_2$
Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	915,08	1538,62
Forma / cor	Prismas verde-claros	Prismas verde-claros
Dimensões do cristal (mm)	0,3 x 0,2 x 0,2	0,20 x 0,15 x 0,10
Temperatura da coleta dos dados	173(2) K	173(2) K
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Triclínico
Grupo espacial	$Pna2_1$ ($n^\circ 33$)	$P\bar{1}$ ($n^\circ 2$)
Parâmetros reticulares	$a = 17,5546(1) \text{ \AA}$ $b = 21,6064(2) \text{ \AA}$ $c = 12,3532(1) \text{ \AA}$	$a = 13,3507(6) \text{ \AA}$ $b = 16,3325(12) \text{ \AA}$ $c = 18,4676(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 81,441(3)^\circ$ $\beta = 79,834(4)^\circ$ $\gamma = 83,961(4)^\circ$
Volume da célula unitária (\AA^3)	4685,47(6)	3906,6(4)
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4	2
Densidade calculada ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1,30	1,31
$F(000)$	1944	1620
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,82	0,91
Comprimento de onda da radiação	0,71073 \AA (Mo K_α)	0,71073 \AA (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,80 a 25,02°	4,10 a 23,01°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-22 \leq h \leq 22, -27 \leq k \leq 28, 11 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 18$
Número de reflexões coletadas	59740	21408
Número de reflexões independentes	9862 [R(int) = 0,058]	10718 [R(int) = 0,056]
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	9468	7231
Número de parâmetros refinados em F^2	465	739
"Goodness-of-fit" em F^2	1,100	1,018
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,74 e -0,48 e/ \AA^3	3,44 e -1,02 e/ \AA^3
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,039, wR_2 = 0,102$	$R_1 = 0,110, wR_2 = 0,283$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,042, wR_2 = 0,103$	$R_1 = 0,152, wR_2 = 0,315$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção - Multiscan.

Refinamento - SHELXL - 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

Tabela 9: Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Ti}_2\text{V}(\text{O})\text{V}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5\text{Cl}(\text{OPr}^i)_6]$ (D) e para o ânion $[\text{Ti}_2(\text{VO})_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5\text{Cl}_4(\text{OPr}^i)_2]^-$ em D'

Comprimentos de ligação (Å)				
	Produto D		Ânion do produto D'	
	M – O(μ_4 -oxo)	V(1) – O(1)	1,998(2)	V(1) – O(12)
V(2) – O(1)		1,971(2)	V(2) – O(12)	1,927(7)
Ti(1) – O(1)		2,158(2)	Ti(4) – O(12)	2,032(6)
Ti(2) – O(1)		2,177(2)	Ti(5) – O(12)	2,021(6)
M – O(μ -OR)	V(1) – O(2)	2,006(2)	V(1) – O(14)	2,018(8)
	V(1) – O(7)	1,985(2)	V(1) – O(15)	2,019(9)
	V(2) – O(2)	2,000(2)	V(2) – O(15)	1,967(9)
	V(2) – O(3)	1,989(2)	V(2) – O(16)	2,008(7)
	Ti(1) – O(3)	2,048(2)	Ti(4) – O(13)	2,017(7)
	Ti(1) – O(4)	2,148(2)	Ti(4) – O(16)	1,977(7)
	Ti(1) – O(5)	1,934(2)	Ti(4) – O(17)	1,936(7)
	Ti(2) – O(4)	1,951(2)	Ti(5) – O(13)	1,937(7)
	Ti(2) – O(5)	2,160(2)	Ti(5) – O(14)	2,005(7)
	Ti(2) – O(7)	2,005(2)	Ti(5) – O(17)	2,001(7)
V – O($_{\text{oxo}}$)	V(1) – O(13)	1,587(2)	V(1) – O(20)	1,567(8)
			V(2) – O(21)	1,606(8)
M – Cl	V(1) – Cl	2,3243(8)	V(1) – Cl(3)	2,313(4)
			V(2) – Cl(4)	2,308(4)
			Ti(4) – Cl(1)	2,347(3)
			Ti(5) – Cl(2)	2,349(3)
M – O($\text{OR}_{\text{terminal}}$)	V(2) – O(8)	1,774(2)	Ti(4) – O(19)	2,056(7)
	V(2) – O(9)	1,780(2)	Ti(5) – O(18)	2,049(7)
	Ti(1) – O(10)	1,775(2)		
	Ti(1) – O(11)	1,788(2)		
	Ti(2) – O(6)	1,774(2)		
	Ti(2) – O(12)	1,792(2)		
M...M	Ti(2)...V(1)	3,1330(6)	Ti(5)...V(1)	3,070(3)
	Ti(1)...V(2)	3,2063(7)	Ti(4)...V(2)	3,042(3)

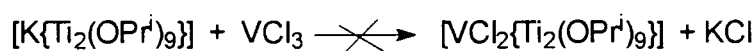
Ângulos (°)

	Produto D		Ânion do produto D'	
	M – O($_{\text{oxo}}$) – M	V(2) – O(1) – V(1)	105,03(9)	V(2) – O(12) – V(1)
V(2) – O(1) – Ti(1)		101,78(9)	V(2) – O(12) – Ti(4)	100,4(3)
V(1) – O(1) – Ti(1)		135,52(11)	V(1) – O(12) – Ti(4)	134,9(4)
V(2) – O(1) – Ti(2)		136,77(10)	V(2) – O(12) – Ti(5)	138,9(4)
V(1) – O(1) – Ti(2)		97,18(9)	V(1) – O(12) – Ti(5)	101,1(3)
Ti(1) – O(1) – Ti(2)		86,50(7)	Ti(4) – O(12) – Ti(5)	80,2(2)
M – O($_{\text{OR}}$) – M		V(1) – O(2) – V(2)	103,64(9)	V(1) – O(15) – V(2)
	V(2) – O(3) – Ti(1)	105,15(10)	V(2) – O(16) – Ti(4)	82,6(3)

	Ti(1) – O(4) – Ti(2)	92,75(8)	Ti(4) – O(13) – Ti(5)	82,6(3)
	Ti(1) – O(5) – Ti(2)	92,86(9)	Ti(4) – O(17) – Ti(5)	83,0(2)
	Ti(2) – O(7) – V(1)	103,48(10)	Ti(5) – O(14) – V(1)	99,5(3)
$O_{(oxo)} - V - O_{(VO)}$	O(1) – V(1) – O(13)	107,44(10)	O(12) – V(1) – O(20)	105,2(3)
			O(12) – V(2) – O(21)	102,9(4)
$O_{(oxo)} - V - Cl$	O(1) – V(1) – Cl	149,23(6)	O(12) – V(1) – Cl(3)	149,7(3)
			O(12) – V(2) – Cl(4)	150,8(3)
$O_{(VO)} - V - Cl$	O(13) – V(1) – Cl	103,26(9)	O(20) – V(1) – Cl(3)	105,1(3)
			O(21) – V(2) – Cl(4)	106,3(4)
$O_{(oxo)} - V - O_{(OR)}$	O(1) – V(1) – O(2)	74,62(9)	O(12) – V(1) – O(14)	80,3(3)
	O(1) – V(1) – O(7)	80,52(9)	O(12) – V(1) – O(15)	74,8(3)
	O(1) – V(2) – O(2)	75,35(8)	O(12) – V(2) – O(15)	76,6(3)
	O(1) – V(2) – O(3)	78,74(9)	O(12) – V(2) – O(16)	80,8(3)
	O(1) – V(2) – O(8)	113,23(10)		
	O(1) – V(2) – O(9)	142,75(10)		
$O_{(VO)} - V - O_{(OR)}$	O(13) – V(1) – O(7)	109,11(11)	O(20) – V(1) – O(14)	108,5(4)
	O(13) – V(1) – O(2)	109,99(11)	O(20) – V(1) – O(15)	109,2(5)
			O(21) – V(2) – O(15)	108,5(5)
			O(21) – V(2) – O(16)	107,8(4)
$O_{(OR)} - V - O_{(OR)}$	O(2) – V(1) – O(7)	138,32(9)	O(14) – V(1) – O(15)	139,0(4)
	O(2) – V(2) – O(3)	147,90(10)	O(15) – V(2) – O(16)	140,6(4)
	O(2) – V(2) – O(8)	103,17(10)		
	O(2) – V(2) – O(9)	93,09(10)		
	O(8) – V(2) – O(9)	103,81(11)		
$O_{(oxo)} - Ti - Cl$			O(12) – Ti(4) – Cl(1)	175,0(2)
			O(12) – Ti(5) – Cl(2)	
$O_{(oxo)} - Ti - O_{(OR)}$	O(1) – Ti(1) – O(3)	73,28(8)	O(12) – Ti(4) – O(13)	81,2(3)
	O(1) – Ti(1) – O(4)	71,60(8)	O(12) – Ti(4) – O(16)	79,1(3)
	O(1) – Ti(1) – O(5)	79,33(9)	O(12) – Ti(4) – O(17)	83,3(3)
	O(1) – Ti(1) – O(11)	163,06(10)	O(12) – Ti(4) – O(19)	85,0(3)
	O(1) – Ti(2) – O(4)	75,01(8)	O(12) – Ti(5) – O(13)	83,4(3)
	O(1) – Ti(2) – O(6)	94,71(10)	O(12) – Ti(5) – O(14)	79,1(3)
	O(1) – Ti(2) – O(12)	163,73(10)	O(12) – Ti(5) – O(17)	82,0(3)
$O_{(OR)} - Ti - O_{(OR)}$	O(3) – Ti(1) – O(4)	85,24(9)	O(13) – Ti(4) – O(16)	159,5(3)
	O(3) – Ti(1) – O(5)	150,21(9)	O(17) – Ti(4) – O(19)	165,0(3)
	O(3) – Ti(1) – O(11)	98,77(11)	O(13) – Ti(4) – O(17)	79,9(3)
	O(4) – Ti(1) – O(5)	75,07(9)	O(16) – Ti(4) – O(17)	92,3(3)
	O(5) – Ti(2) – O(7)	84,18(9)	O(13) – Ti(5) – O(17)	80,3(3)
	O(5) – Ti(2) – O(12)	89,75(10)	O(13) – Ti(5) – O(18)	164,8(3)
	O(4) – Ti(2) – O(6)	99,86(11)	O(13) – Ti(5) – O(14)	92,5(3)
	O(4) – Ti(2) – O(5)	74,47(9)	O(17) – Ti(5) – O(18)	89,8(3)
	O(4) – Ti(2) – O(12)	103,95(11)	O(13) – Ti(5) – O(14)	160,4(3)

4.4. CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE A SÍNTESE DISCUTIDA NESTE CAPÍTULO

Na síntese planejada, a formação do produto trinuclear $[VCl_2\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$ se daria por metátese simples com eliminação de sal (Esquema 4):

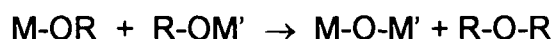


Os resultados obtidos, no entanto, foram provavelmente determinados pela facilidade de formação de haloalcóxidos de vanádio(III) e pela oxofilicidade do metal neste estado de oxidação,¹³⁰ duas propriedades relacionadas à alta acidez de Lewis do V^{III} .

No produto principal com vanádio, complexo **A**, o estado de oxidação +III do metal foi aparentemente mantido, pois é o mesmo observado nos cristais de **E** (que foram obtidos a partir de **A**). Acredita-se que a estrutura de **A** apresente pontes alcóxido (Esquema 10) que determinam o caráter polimérico do produto. Os outros complexos de vanádio (**C**, **D** e **D'**) também contêm grupos oxo, como **E**, mas nesses casos o estado de oxidação do vanádio é +IV.

A formação de complexos contendo ligantes O^{2-} é comum na química de alcóxidos, já tendo sido extensivamente estudada em compostos com lantanídeos^{129,132,66-69} e com ferro^{46,73,133}, todos no estado de oxidação +III. Três processos distintos podem levar à formação de oxoalcóxidos:⁷²

(i) Reações de eterificação, que ocorrem com a preservação do estado de oxidação do metal:



A formação do éter orgânico (ROR) já foi confirmada por CG-EM por Hubert-Pfalzgraf e colaboradores.¹³⁴ Este mecanismo, caracterizado pelo isolamento reprodutível de produtos com rendimento alto, é provavelmente o responsável pela formação de **E**;

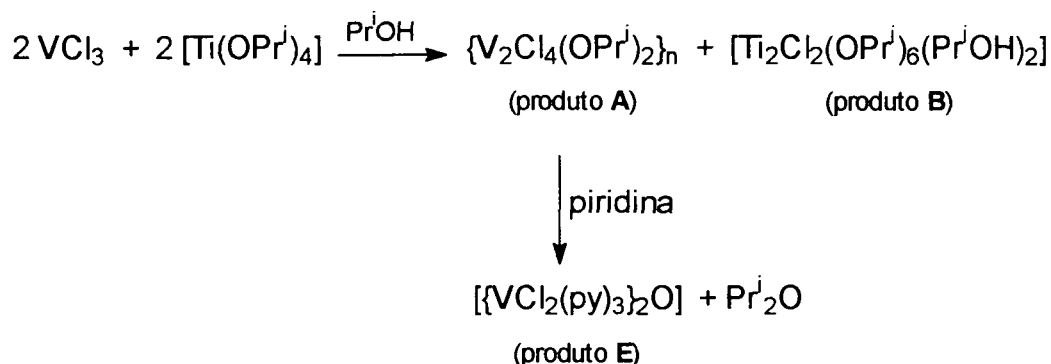
(ii) Reações de micro-hidrólise do alcóxido na presença de traços de umidade;

(iii) Reações redox envolvendo traços de $O_{2(g)}$ no meio reacional.

A ocorrência dos processos (ii) e (iii) é geralmente indicada por baixa reprodutibilidade e baixos rendimentos dos produtos, sendo observada principalmente em sistemas submetidos à estocagem por longos períodos, ou a manipulação extensiva (Seção 1.8). O processo (iii), talvez acompanhado por (ii), é provavelmente o responsável pela formação de **C**, **D** e **D'**, uma vez que nestes produtos o vanádio foi oxidado (+III \rightarrow +IV).

A mudança nas condições de síntese, representada neste caso pela condução da mesma reação na "glove-box" com solventes rigorosamente secos, levou ao isolamento exclusivo dos produtos **A** e **B**. Este resultado reforça o caráter accidental da formação de **C**, **D** e **D'**.

A obtenção do complexo binuclear de titânio(IV) (**B**, Figura 12), por sua vez, é provavelmente uma consequência do consumo de vanádio(III) e da liberação de cloretos em solução durante a formação de **A**. Na ausência do segundo metal (vanádio), que seria quelado para a auto-montagem do complexo trinuclear de interesse (Esquema 4), unidades $[Ti(OPr^i)_4]$ presentes na mistura reacional provavelmente capturaram os cloretos liberados pelo VCl_3 (além de moléculas de solvente) e deram origem a **B** (Esquema 11).



Esquema 11: Produtos da reação entre VCl_3 e $[\text{Ti}(\text{OPr}^j)_4]$.

Assim, no processo representado pelo esquema acima, o VCl_3 atuou como um doador de haleto para o $[\text{Ti}(\text{OPr}^j)_4]$. A afinidade do Ti^{IV} por cloretos já foi registrada na literatura e manifesta-se, por exemplo, na preparação do $[\text{Ti}(\text{OPr}^j)_4]$ a partir de TiCl_4 . O tetralcóxido só pode ser preparado em bom rendimento se houver a precipitação de um cloreto insolúvel na mistura de reação (NH_4Cl em tolueno, por exemplo, como na seção 3.5.4. desta tese). Quando há cloretos livres em solução, eles são recapturados pelo titânio(IV), formando produtos de substituição incompleta.

Finalmente, observa-se que a presença de vanádio(IV) (mas não de V^{III}) na mistura de reação parece favorecer a formação de espécies heterometálicas, pois foram isolados dois produtos que contêm a unidade $\{\text{Ti}_2\text{V}_2\text{O}\}$. Estes resultados reforçam a hipótese de que um precursor adequado de vanádio(IV) possa ser útil na preparação de alcóxidos mais complexos contendo dois ou mais metais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: PREPARAÇÃO DE PRECURSORES DE VANÁDIO(IV) NÃO-OXO

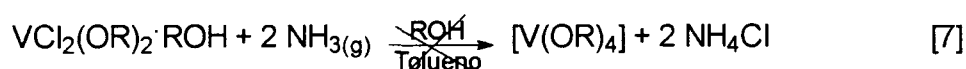
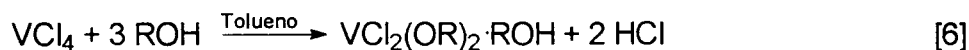
5.1. SÍNTESES

Com a experiência adquirida nos sistemas contendo titânio(IV), em que obtivemos espécies heterometálicas contendo Fe^{II} ou $\text{V}^{\text{IV}}(=\text{O})$, passamos à tentativa de síntese de um precursor de vanádio(IV) não-oxo, preferencialmente $[\text{V}(\text{OPr}^i)_4]$, que pudesse ser utilizado como material de partida em procedimento análogo ao que produziu $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (Figura 11a e Esquema 3).⁷⁶ Nesse contexto, dados de literatura sobre a formação da espécie nonaisopropoxodimetalato, $\{\text{M}_2(\text{OPr}^i)_9\}^-$, com vários metais diferentes (Zr^{IV} , Sn^{IV} , Ti^{IV} , Hf^{IV} , Ce^{IV} , U^{IV} , Th^{IV} , W^{IV} e Nb^{IV})⁵²⁻⁵⁷ sugeriram a possibilidade de sucesso num sistema similar com V^{IV} .

Entretanto, enquanto o precursor mais utilizado de Ti^{IV} , $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, é um reagente comercial e pode ser preparado com bom rendimento através da alcoólise do TiCl_4 (Seção 3.5.4),⁹⁵ não há nenhum precursor de vanádio(IV) não-oxo disponível comercialmente. Além disso, a síntese de tetralcóxidos de vanádio(IV) apresenta um grau de dificuldade elevado, devido à facilidade de hidrólise e de oxidação do metal, que leva frequentemente à formação de oxoalcóxidos e de compostos com o grupo vanadila.¹³⁵

Em 1958, Bradley, Multani e Wardlaw¹³⁶ mostraram que, de forma análoga ao Ti^{IV} , o tetracloreto de vanádio reage vigorosamente com álcoois para formar $\text{VCl}_2(\text{OR})_2\text{-ROH}$, um cloroalcóxido de vanádio(IV). Nesse caso, no entanto, a adição de um excesso de álcool seguida do borbulhamento de $\text{NH}_{3(\text{g})}$ não leva à

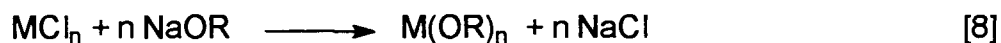
substituição completa dos cloretos por alcóxidos (Equações 6 e 7), diferentemente do que ocorre com o Ti^{IV} . O aquecimento de $VCl_2(OR)_2 \cdot ROH$ em meio alcoólico, para forçar a substituição dos cloretos, levou ao isolamento de cloro-oxoalcóxidos de vanádio(IV).¹³⁶



R = metil, etil, *n*-propil, isopropil, *n*-butil, *sec*-butil, *terc*-butil, *n*-pentil

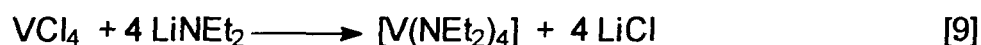
Mais recentemente foi relatada uma adaptação do método de Bradley, que geraria, segundo os autores, alcóxidos de Y, La, Ce, Nd, Th, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb e Bi em bons rendimentos.¹³⁷ Contudo, nos últimos anos, alguns destes alcóxidos (de Y, La, Nd, Fe e In), descritos inicialmente como $M(OR)_n$, foram caracterizados estruturalmente como oxoalcóxidos de maior nuclearidade (Seção 1.8).⁶⁶⁻⁶⁹ Estes resultados enfatizam a necessidade de caracterização adequada dos alcóxidos preparados por qualquer rota sintética, uma vez que esses compostos apresentam uma grande variedade estrutural.

Uma alternativa para as reações de alcoólise (geralmente acompanhadas pela formação de grupos oxo) é o emprego de rotas de eliminação de sal, ou seja, reações entre haletos dos metais de interesse e alcóxidos de metais alcalinos (Na^+ ou K^+ , Equação 8). Esta rota foi empregada na preparação de alcóxidos de In, Y, La, Ge, Bi, V^{IV} , $[VO]^{2+}$, $[VO]^{3+}$, Nb, $[NbO]^{3+}$, W, $[MoO]^{4+}$ e Fe^{III} .⁷²



As sínteses dos alcóxidos preparados por essa metodologia, inclusive os de V^{IV} , foram protegidas por patentes¹³⁸ ou publicadas em russo em periódicos de circulação limitada.¹³⁹⁻¹⁴² Em 1998, um grupo de pesquisadores russos publicou, em inglês, uma revisão que resgata as principais contribuições desenvolvidas naquele país para a química de alcóxidos.⁷² O artigo, no entanto, aborda principalmente as propriedades físico-químicas dos complexos, relatando as metodologias de síntese apenas de forma genérica.

Na década de 60, Bradley e Mehta publicaram uma metodologia alternativa para a síntese de tetralcóxidos de vanádio, baseada na alcoólise de $[V(NEt_2)_4]$ (Equações 9 e 10).¹³⁵

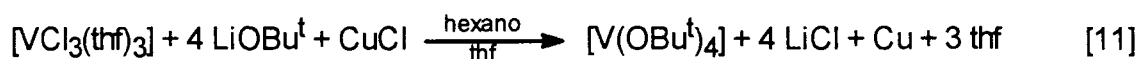


A reação foi descrita para a preparação de vários alcóxidos primários, secundários e terciários com bons rendimentos. Segundo os autores, o $[V(OPr^i)_4]$ foi preparado por esta rota como um sólido verde escuro bastante instável. O produto foi caracterizado apenas por análise elementar. Apesar deste sucesso, há relatos na literatura sobre a falta de reprodutibilidade e os baixos rendimentos de todos os métodos já descritos para a síntese de $[V(OPr^i)_4]$.^{72,143} Esses relatos são normalmente acompanhados por propostas de adaptações nas metodologias.

Neste trabalho foram empregados os três métodos descritos anteriormente nas tentativas de preparação do $[V(OPr^i)_4]$. No entanto, apesar dos nossos esforços, o produto verde-escuro desejado não foi obtido. A coloração amarela ou marrom dos produtos, juntamente com o aspecto gelatinoso das misturas de reação em algumas das sínteses, sugeriam a presença de água (mesmo que residual) nos sistemas.

Na tentativa de resolver este problema, foram redobrados os cuidados em todos os procedimentos. Com relação ao isopropanol empregado nas reações, foram introduzidas duas etapas de secagem do reagente fornecido pela Aldrich, que já deveria apresentar um teor de H₂O < 0,003%, segundo o fabricante (Seção 3.3). Algumas das reações também foram repetidas a -80°C para minimizar a ocorrência de reações secundárias, mas sem sucesso.

Em função dessas dificuldades, passamos a empregar um método alternativo para a preparação de alcóxidos de vanádio(IV), partindo de [VCl₃(thf)₃] (vanádio(III), portanto) e LiOBu^t, com posterior oxidação do metal por CuCl (Equação 11).¹⁴⁴



Este método foi utilizado com sucesso na obtenção de [V(OBu^t)₄]; porém, a tentativa de uso do mesmo procedimento na preparação do [V(OPrⁱ)₄] não gerou o produto desejado. Esses resultados indicam uma maior sensibilidade do tetralcóxido de vanádio (a O₂/umidade) quando o grupo alquila é menos volumoso, o que provavelmente deve-se a uma menor proteção estérea do centro metálico altamente oxofílico.

Diante desses resultados negativos iniciais com isopropóxidos de vanádio(IV), decidimos conduzir nossos estudos de obtenção dos alcóxidos mais complexos empregando o [V(OBu^t)₄] como precursor. Antes disso, no entanto, foi realizada a caracterização desse material de partida, por diversas técnicas de análise, para permitir comparações posteriores com os produtos das reações em que ele foi utilizado. Essas reações e seus produtos, por sua vez, serão descritas no Capítulo 6.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO $[V(OBu^t)_4]$

O $[V(OBu^t)_4]$ é um líquido viscoso azul-cobalto, altamente sensível à umidade atmosférica. Os resultados da análise elementar nesse produto já foram apresentados na seção 3.5.6. e os dados espectroscópicos são descritos a seguir.

5.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de IV-TF registrado para o $[V(OBu^t)_4]$ em solução com hexano é apresentado na Figura 23. As atribuições tentativas apresentadas na Tabela 10 são baseadas em dados da literatura.⁹⁹

Tabela 10: Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho registrados para o $[V(OBu^t)_4]$

Número de onda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição⁹⁹
1165	forte	$\nu(C-O)$
1032	fraca	$\nu(C-C)$
941 e 789	fortes	ν_s do esqueleto carbônico (Bu^t)
615	média	$\nu(V-O)$

ν = estiramentos simétricos e assimétricos

As regiões do espectro de infravermelho em que são registradas as absorções características dos grupos *terc*-butóxido são comuns a muitos outros grupos funcionais. No entanto, a presença de 4 bandas com intensidades e números de onda adequados na Figura 23 são consistentes com a obtenção do produto.

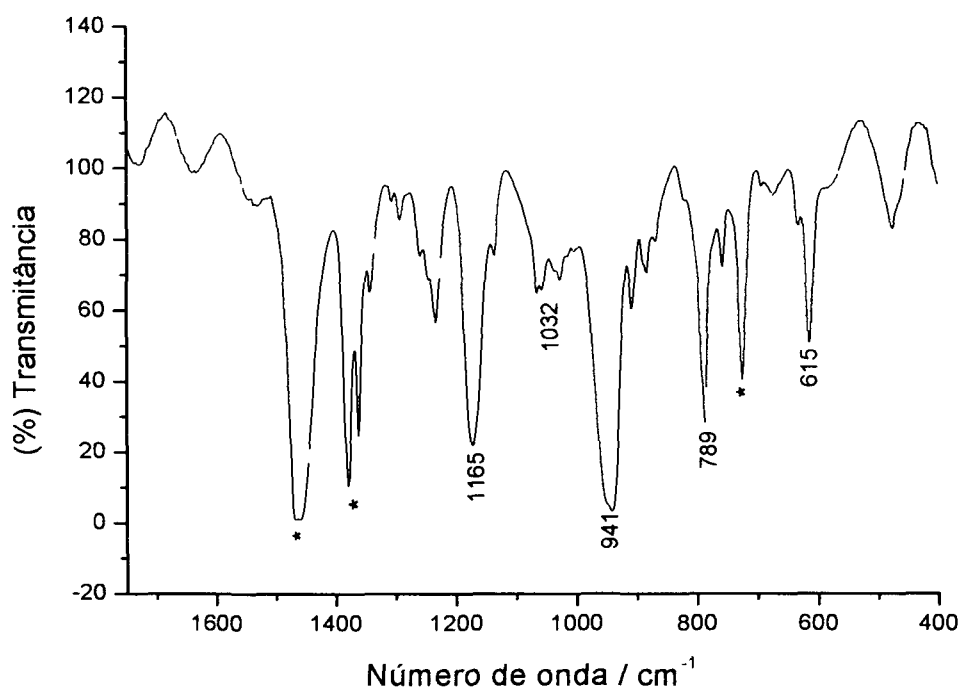


Figura 23: Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para $[V(OBu^t)_4]$ dissolvido em hexano.[#]

O espectro da Figura 23 apresenta uma absorção de intensidade média em 615 cm^{-1} característica da vibração $\nu(V-O)$, que dá suporte à coordenação dos alcóxidos pelo metal. As bandas em 941 e 789 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos do esqueleto *tert*-butóxido. Devido à perturbação causada pelo átomo de oxigênio ligado à cadeia carbônica, essas bandas estão ligeiramente deslocadas para frequências mais altas e são mais intensas que as geradas pelas vibrações análogas no *tert*-butano.⁸² A banda em 1165 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos $\nu(C-O)$ dos grupos *tert*-butóxido, enquanto a absorção fraca em 1032 cm^{-1} é referente aos estiramentos (C-C).

[#] Bandas do hexano (cm^{-1}): $723\ \rho(C-H, CH_2)$, $1377\ \delta_s(C-H, CH_2)$, $1464\ \delta_s(C-H, CH_3)$, (ρ = deformação angular fora do plano; δ = deformação angular no plano).⁸²

5.2.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Os espectros de RPE foram registrados em solução com hexano à temperatura ambiente e a 77 K e são apresentados nas Figuras 24 e 25. Os valores dos parâmetros de RPE (g e A), obtidos pela simulação dos espectros, são comparadas com dados de literatura¹⁴⁵ fornecidos na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros de RPE determinados para $[V(OBu^t)_4]$ e comparados com valores descritos na literatura

Temperatura / K	Parâmetro	Resultados do espectro simulado	Dados de literatura ¹⁴⁵
293	g_{iso}	1,966	$1,964 \pm 0,005$
	A_{iso} / cm^{-1}	64×10^{-4}	$64 \times 10^{-4} \pm 0,0002$
77	$g_{//}$	1,934	$1,940 \pm 0,005$
	g_{\perp}	1,980	$1,984 \pm 0,005$
	$A_{//} / cm^{-1}$	135×10^{-4}	$125 \times 10^{-4} \pm 0,0005$
	A_{\perp} / cm^{-1}	31×10^{-4}	$31 \times 10^{-4} \pm 0,0004$

O espectro registrado à temperatura ambiente (Figura 24) exibe as 8 linhas hiperfinas geradas pela interação do elétron desemparelhado (V^{IV} , $3d^1$, $S = 1/2$) com o spin nuclear do vanádio ($I = 7/2$), não diferindo muito dos registrados para espécies binucleares sem interação magnética ou que contêm o grupo vanadila ($V=O$).^{146,147} No entanto, a boa concordância dos parâmetros de RPE com os valores relatados na literatura (Tabela 11) dá suporte à obtenção do precursor de interesse.

O espectro a 77 K, por sua vez, apresenta 16 linhas bem resolvidas compatíveis com um produto mononuclear e de simetria menor que a tetraédrica. Isto está de acordo com os resultados dos estudos de Haaland e colaboradores,¹⁴⁴ discutidos a seguir.

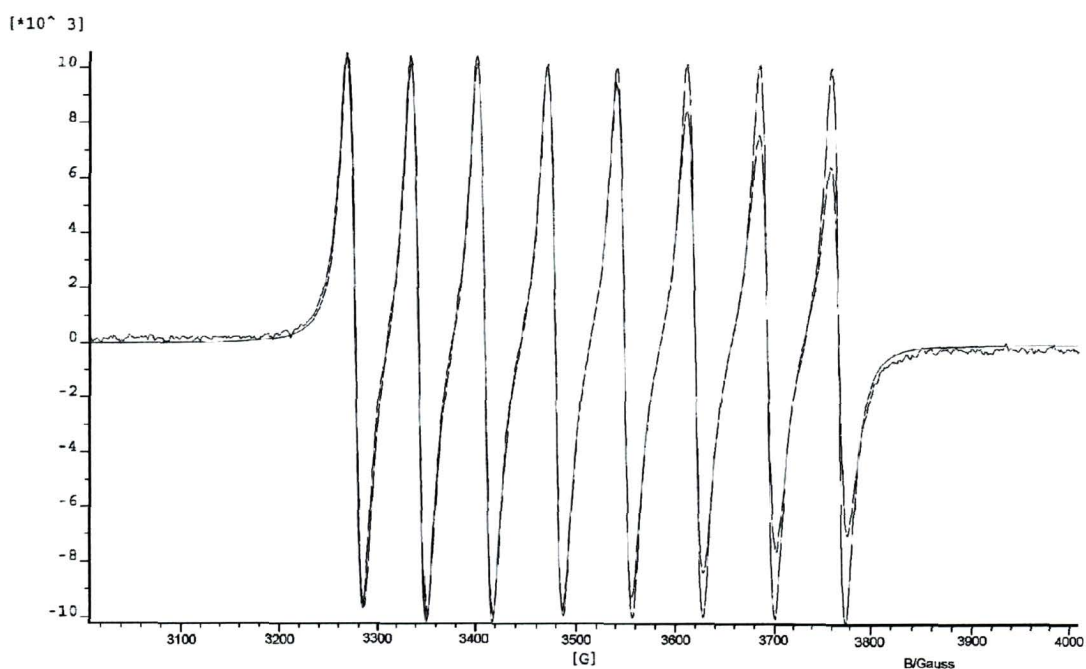


Figura 24: Espectros experimental e simulado de RPE para $[V(OBu^t)_4]$ em solução com hexano (1×10^{-3} mol/L) à temperatura ambiente.

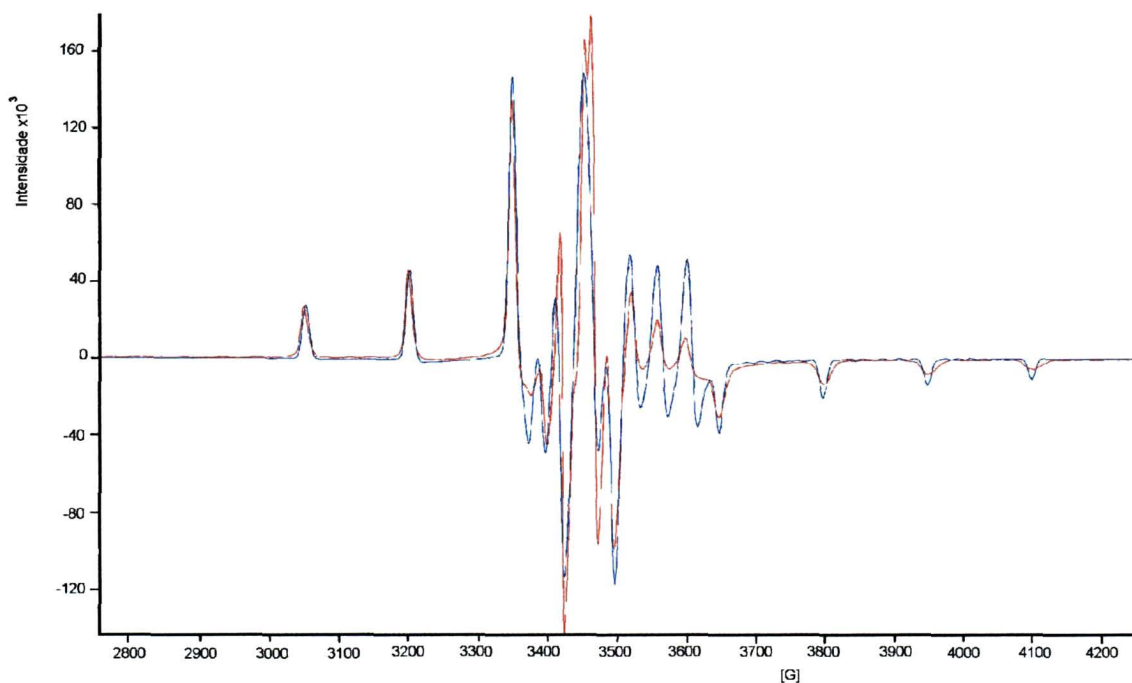


Figura 25: Espectros de RPE para $[V(OBu^t)_4]$ em solução com hexano a 77 K (experimental em vermelho e simulado em azul).

5.2.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O espectro eletrônico registrado para o $[V(OBu^t)_4]$ na região do visível (500 a 900 nm, solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em hexano) apresenta uma banda assimétrica alargada, aparentemente composta por duas bandas muito próximas: uma a 850 e a outra a ~ 730 nm (Figura 26). As intensidades das absorções são compatíveis com bandas de transição d-d em complexos de simetria tetraédrica ou inferior.¹⁴⁸

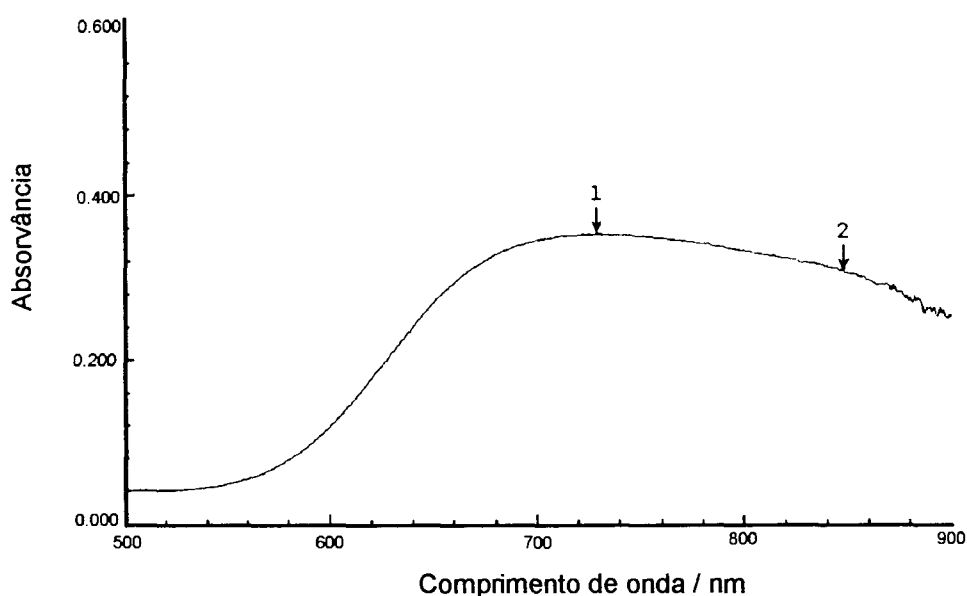


Figura 26: Espectro eletrônico registrado para o $[V(OBu^t)_4]$ em solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com hexano.

Estudos de difração de elétrons em fase gasosa realizados por Haaland e colaboradores¹⁴⁴ indicaram que o composto $[V(OBu^t)_4]$ possui uma simetria S_4 (Figura 27a). Esses resultados estão em concordância com a assimetria da banda registrada no espectro experimental da Figura 26, como discutimos a seguir.

Um centro de vanádio(IV) (configuração d^1) com simetria tetraédrica deveria apresentar uma única transição eletrônica $E \rightarrow T_2$, mas quando há perda da simetria para S_4 ocorre um desdobramento adicional dos níveis de energia (E gera $A + B$ e T_2

gera B + E, Figura 27b).¹⁴⁸ No caso do $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$, a distorção da geometria tetraédrica é causada pela acomodação dos 4 grupos *terc*-butóxido volumosos. Como consequência da perda de simetria, há um aumento no número de transições possíveis e observa-se mais de uma banda no espectro.

Deste modo, a banda em 848 nm pode ser atribuída à transição ${}^2\text{B} \rightarrow {}^2\text{A}$ e a banda em 729 nm à transição ${}^2\text{B}(\text{E}) \rightarrow {}^2\text{B}(\text{T}_2)$. As posições aproximadas das bandas foram obtidas por deconvolução do espectro da Figura 26.

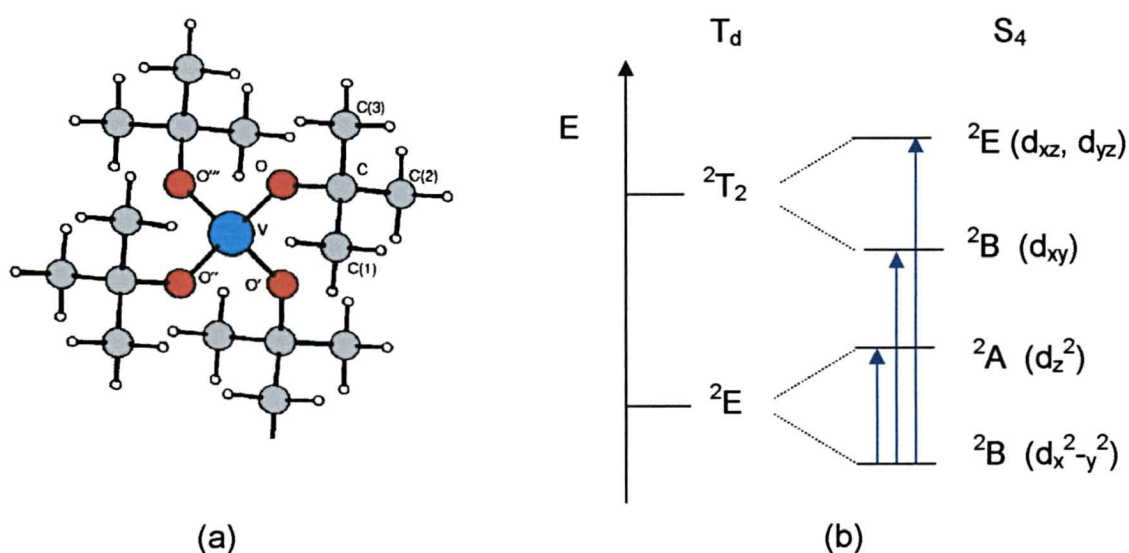
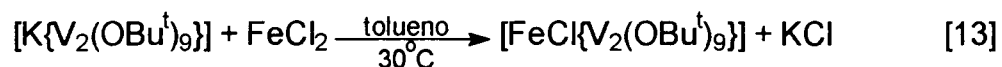


Figura 27: (a) Modelo molecular proposto por Haaland e colaboradores para o $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$, evidenciando o eixo S_4 ; (b) Diagrama de desdobramento dos níveis de energia partindo de uma simetria T_d para S_4 , com as possíveis transições.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESES ENVOLVENDO O PRECURSOR $[V(OBu^t)_4]$

Para a obtenção dos alcóxidos heterobimetálicos contendo vanádio(IV) utilizamos inicialmente uma estratégia análoga à utilizada no sistema de titânio(IV) e ferro(II) já descrito pelo nosso grupo de pesquisa⁷⁶ (Equações 12 e 13 e Esquemas 3 e 4).



A reação de $[V(OBu^t)_4]$ com $KOBu^t$ (Equação 12) foi realizada com o objetivo de isolar, se possível, a espécie intermediária $[K\{V_2(OBu^t)_9\}]$. Esta reação produziu um sólido lilás e uma solução azul escura da qual não foi possível isolar nenhum material sólido, mesmo com a adição de outros solventes como tolueno, hexano, éter etílico e diclorometano. Na tentativa de remover completamente o solvente da solução-mãe, observou-se que o produto azul é na realidade um líquido bastante volátil. Um teste qualitativo para vanádio indicou a ausência deste metal no sólido lilás e a sua presença na solução azul.

Em uma das tentativas de cristalizar ou precipitar algum sólido a partir da solução, a polaridade do meio foi aumentada pela adição de uma pequena quantidade de isopropanol. Desta solução foram isolados cristais verde-claros (produto F) à temperatura ambiente e cristais verde-escuros (produto G) a $-20^\circ C$. Os resultados de análise elementar (C, H, K, V) evidenciaram que nenhum dos dois produtos correspondia ao composto trinuclear esperado, $[K\{V_2(OBu^t)_9\}]$, (Tabela 12).

Existem diversos trabalhos na literatura com análogos de titânio(IV) que indicam a formação da espécie intermediária $K\{Ti_2(OPr^i)_9\}$, porém esta aparentemente possui uma alta tendência à dissociação e não pode ser isolada.^{52-60,75-78} A existência deste intermediário é proposta a partir dos produtos de reações subseqüentes em que o potássio é substituído por um metal de transição através de uma reação de eliminação de KX ($X =$ haleto; ver Equação 13). Esperando que o comportamento químico do possível intermediário $K\{V_2(OBu^t)_9\}$ fosse semelhante, resolvemos repetir a síntese e adicionar o $FeCl_2$ sem tentar isolar o complexo intermediário.

Tabela 12: Resultados da análise elementar dos produtos da reação entre $[V(OBu^t)_4]$, $KOBu^t$ e isopropanol com e sem a adição de $FeCl_2$ à mistura de reação

Teores (% m/m)	V	Fe	K	C	H
Determinados para os cristais verde-claros (F)	12,6	0,0	9,8	41,4	8,6
Determinados para os cristais verde-escuros (G)	17,8	0,0	0,0	48,2	9,6
Calculado para $[K\{V_2(OBu^t)_9\}]$	12,8	0,0	4,9	50,1	10,2
Calculado para $[FeCl\{V_2(OBu^t)_9\}]$	12,0	6,6	0,0	50,8	9,6

Desta reação foram obtidos novamente um sólido lilás (um pouco mais claro que o isolado na síntese anterior) e uma solução azul turquesa que, quando tratada com isopropanol, forneceu dois tipos de cristais, um lote verde-claro e o outro verde-escuro. Os cristais verdes (claros e escuros) apresentaram as mesmas características macroscópicas e os mesmos resultados de análise elementar que os produtos da síntese anterior (feita sem a adição de Fe). As dosagens de metal

confirmaram que o vanádio foi o único metal de transição incorporado aos produtos **F** e **G** (Tabela 12).

Os cálculos das fórmulas mínimas $KV(O)(OPr^i)_4(Pr^iOH)$ (teores calculados, % m/m: C = 41,9; H = 8,51) para os cristais verde-claros (**F**) e $V(OPr^i)_4$ (calculados: C = 50,17; H = 9,82) para os cristais verde-escuros (produto **G**) sugeriram que todos os grupos *terc*-butóxido tinham sido substituídos por isopropóxido após a adição de isopropanol às misturas de reação. Estes resultados foram confirmados pelas análises por difratometria de raios-X, evidenciando a facilidade de substituição dos grupos *terc*-butóxido nestes sistemas.

Não foi possível propor uma formulação para os produtos lilás e lilás claro, a partir dos dados de análise elementar.

A realização das sínteses a 55°C ou o aumento do tempo de reação para até 5 dias não alterou o curso das reações. A repetição da síntese dentro da “glove-box” também não gerou nenhum produto diferente dos obtidos anteriormente; o que ocorreu foi apenas uma mudança na proporção entre as quantidades de **F** e **G**.

A obtenção de dois produtos que não correspondem às espécies trinucleares $\{KV_2(OBu^t)_9\}$ ou $[FeCl\{V_2(OBu^t)_9\}]$ sugere que a reatividade do sistema contendo V^{IV} e *terc*-butóxido seja diferente da observada com Ti^{IV} e isopropóxido. Para verificar novamente a viabilidade de obtenção de espécies trinucleares com $V^{IV}-OBu^t$, foi realizada uma reação, pela mesma rota das Equações 12 e 13, com $SnCl_2$ no lugar de $FeCl_2$. O Sn^{II} foi escolhido por apresentar um raio iônico para hexacoordenação (118 pm)¹⁴⁹ maior que o do Fe^{II} (92 pm em spin alto),^{150,151} podendo acomodar melhor os volumosos grupos *terc*-butóxido. A existência de relatos de compostos heterometálicos de Sn^{II} com Zr^{IV} ou Hf^{IV} (tanto com isopropóxidos quanto com *terc*-

butóxidos)¹⁵² era mais uma evidência a favor da tentativa. Desta reação foram isolados um sólido marrom, que só continha vanádio, e cristais incolores de um alcóxido de estanho. Os resultados com ferro e com estanho sugerem que os grupos *tert*-butóxido não são adequados para a formação dos complexos heterometálicos envolvendo vanádio(IV) e estão de acordo com informações da literatura sobre o efeito do raio iônico dos metais e do volume do alcóxido nos resultados das sínteses.^{52-60,153}

Apesar de não terem sido produzidos os materiais desejados inicialmente, a obtenção de **F** e **G** em bons rendimentos parecia ser uma boa entrada para a química de vanádio(IV) com ligantes isopropóxido, assim como para a síntese de espécies mais complexas. Sendo assim, prosseguiu-se com a caracterização destes produtos.

6.1. ESTUDOS DE SOLUBILIDADE

A solubilidade de **F** e **G** foi testada à temperatura ambiente nos seguintes solventes: tolueno, isopropanol, tetraidrofurano, hexano, éter etílico e diclorometano. Os cristais verde-escuros são muito solúveis em todos eles e os cristais verde-claros são insolúveis. No entanto, surpreendentemente, os cristais verde-claros mostraram-se bastante solúveis na mistura isopropanol/tolueno (2:1) à temperatura ambiente. Já a falta de solubilidade dos sólidos lilás e lilás claro em todos os solventes testados, mesmo a quente, não permitiu que eles fossem submetidos a purificação adicional.

6.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os cristais verde-claros (**F**) e verde-escuros (**G**) foram analisados por IV-TF em emulsões com Nujol (Figuras 28 e 29). Os espectros registrados apresentam bandas características de grupos isopropóxido^{50-53,99-104} (Tabela 13), o que reforça a hipótese, sugerida pela análise elementar, de substituição dos grupos *terc*-butóxido.

A presença das bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C-O})$ dos isopropóxidos em ponte em 970 ± 10 e $930\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ e da banda em $1010\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ atribuída aos $\nu(\text{C-O})$ dos isopropóxidos terminais evidencia a polinuclearidade dos produtos. Os espectros apresentaram ainda uma banda próxima a 820 cm^{-1} , característica das vibrações do esqueleto carbônico das isopropilas, além de 3 bandas na região entre 570 e 640 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações $\nu(\text{V-O})$.^{120,127}

Tabela 13: Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho registrados para os produtos **F** e **G**. Valores expressos em cm^{-1} .

Atribuições tentativas ⁵⁰⁻⁵³⁻⁹⁹⁻¹⁰⁴	Produto F	Produto G
$\nu(\text{O-H})$ de $\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH}$	3113	-
$\nu(\text{C-O})$ de OPr^{I}	1155	1162
$\nu(\text{C-O})$; grupo $-\text{OPr}^{\text{I}}_{\text{terminal}}$	1119	1110
$\nu(\text{V=O})$	912	-
$\nu(\text{C-O})$ de $\mu\text{-OPr}^{\text{I}}$	980 e 933	966 e 938
Vibrações do esqueleto OPr^{I}	822	823
$\nu(\text{V-O})$	633, 605, 573	640, 613, 584

ν = Estiramentos simétricos e assimétricos

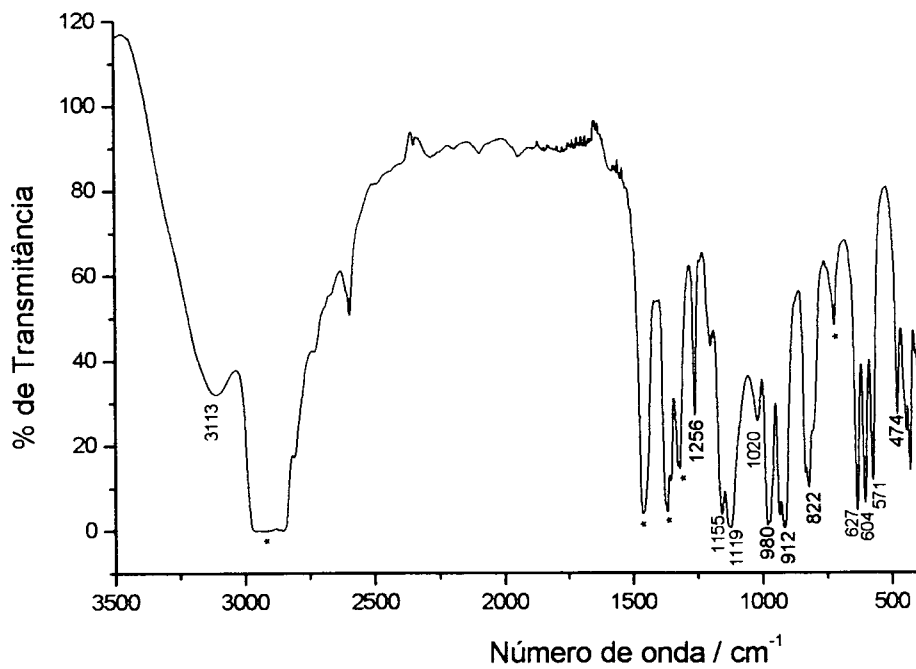


Figura 28: Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para F em emulsão com Nujol.

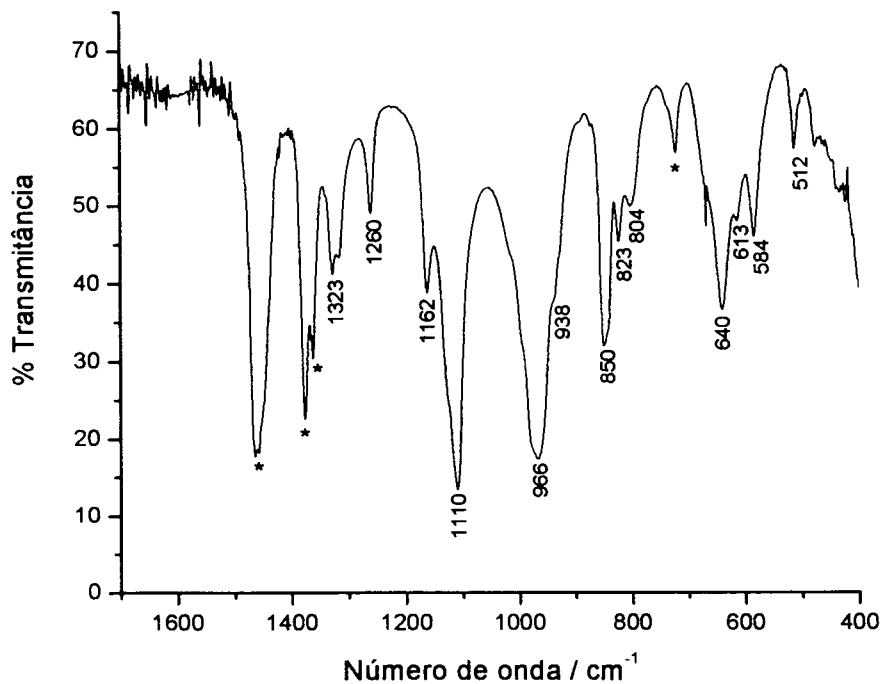


Figura 29: Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para G em emulsão com Nujol.

O espectro do produto **F** exibe também uma banda alargada, centrada em 3113 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu(\text{O-H})$ de $\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH}$ em ligação de hidrogênio intramolecular,⁸² e uma banda em 912 cm^{-1} referente a $\nu(\text{V=O})$.¹²⁰ A formação de vanadila deve-se provavelmente à reação do vanádio(IV) com água residual no sistema, o que será discutido a seguir. Esta atribuição foi confirmada posteriormente quando a estrutura molecular do complexo foi elucidada por difratometria de raios-X.

6.3. CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DOS CRISTAIS VERDE-CLAROS (F)

6.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL)

O produto **F** apresenta uma estrutura polimérica linear, na qual cada centro de vanádio(IV), pentacoordenado, está ligado a outro centro de vanádio por duas pontes $\mu\text{-OPr}^{\text{I}}$, a dois centros de potássio através de uma ponte $\mu\text{-oxo}$ e uma ponte $\mu\text{-OPr}^{\text{I}}$ e a um isopropóxido terminal (Figura 30). Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 14, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 15.

As pequenas distâncias de ligação $\text{V}(1) - \text{O}(1)$ ($1,6294(19)\text{ \AA}$) e $\text{V}(2) - \text{O}(2)$ ($1,628(2)\text{ \AA}$) sugerem a presença de vanadila (V=O), neste caso alongada pela formação das pontes $\mu\text{-O}$ com os dois centros de potássio. A forte interação dos oxigênios (1) e (2) com os centros de vanádio é evidenciada pela comparação da distância V-O_{oxo} média ($1,6287(11)\text{ \AA}$) com as distâncias de ligação K-O_{oxo} média ($2,7178(2)\text{ \AA}$) e V-O_{OR} média ($1,9616(14)\text{ \AA}$). Na estrutura de **F** as vanadilas estão dispostas de forma *anti*-ortogonal em relação ao plano $\text{V}-(\mu\text{-OR})_2\text{-V}$ e a sua presença

permitiu que o KOPr^{I} disponível no meio reacional fosse complexado para formar a rede polimérica.

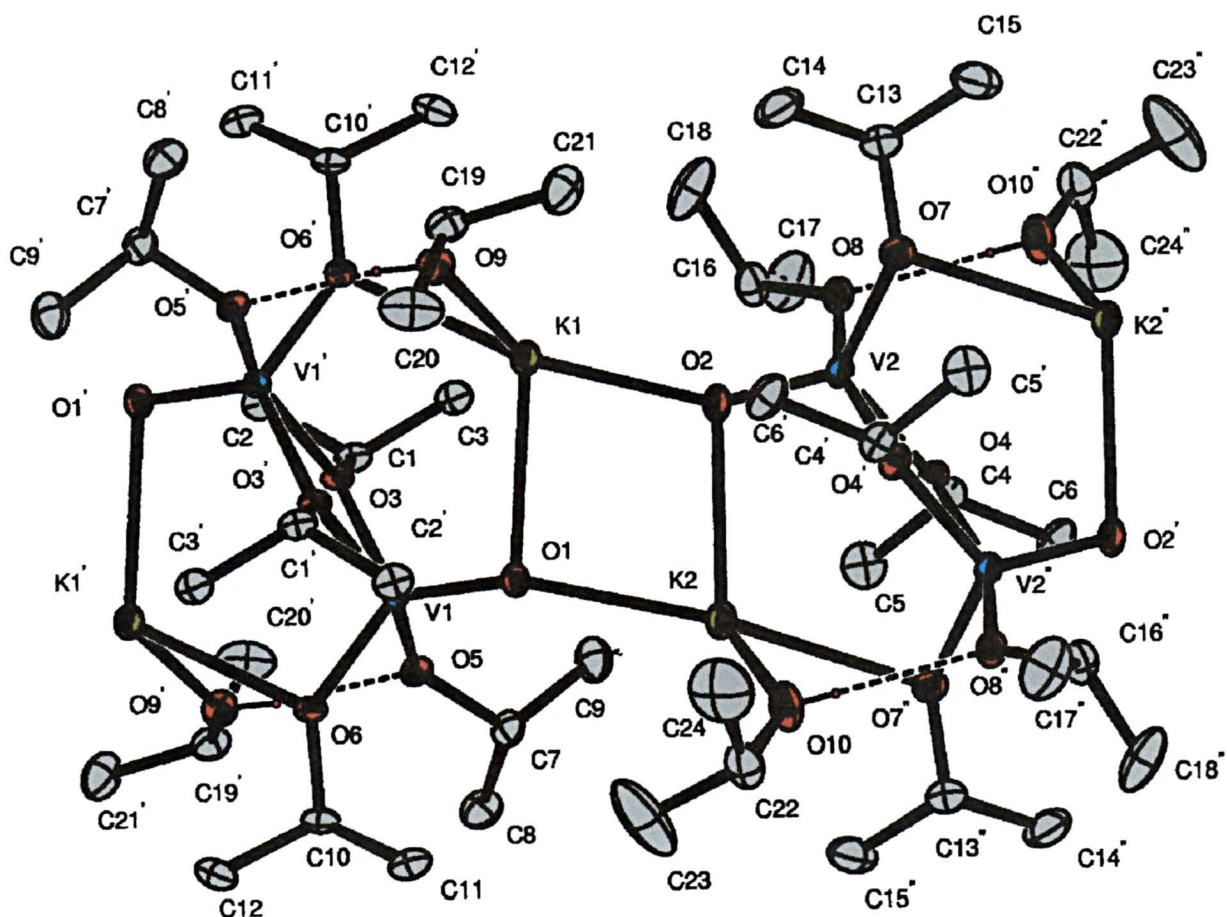


Figura 30: Representação ORTEP de porção da estrutura polimérica de $[\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^{\text{I}})_2(\text{OPr}^{\text{I}})_4(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_2]_{\infty}$ (F), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos foram desenhados de forma a compreender 20% da densidade de probabilidade de deslocamento.

Tabela 14: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do polímero $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^I)_2(Pr^IOH)_2(OPr^I)_4]_\infty$ (F)

Fórmula unitária	$C_{24}H_{58}K_2O_{10}V_2$
Massa molar	686,8 ($g \cdot mol^{-1}$)
Forma / cor	Agulhas verde-claras
Dimensões do cristal	0,2 x 0,2 x 0,1 mm
Temperatura da coleta de dados	173(2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	$P2_1/c$ (nº 14)
Parâmetros reticulares	$a = 14,9383(6) \text{ \AA}$ $b = 12,1910(3) \text{ \AA}$ $c = 20,0782(8) \text{ \AA}$
	$\beta = 93,82^\circ$
Volume da célula unitária	$3648,4(2) \text{ \AA}^3$
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4
Densidade calculada	$1,25 \text{ Mg} \cdot m^{-3}$
$F(000)$	1464
Coeficiente de absorção (μ)	$0,78 \text{ mm}^{-1}$
Comprimento de onda da radiação	$0,71073 \text{ \AA}$ (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,73 a $25,02^\circ$
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-17 \leq h \leq 17, 0 \leq k \leq 14, 0 \leq l \leq 23$
Número de reflexões coletadas	20965
Número de reflexões independentes	6355 [$R(\text{int}) = 0,051$]
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	4985
Número de parâmetros refinados em F^2	351
"Goodness-of-fit" em F^2	1,015
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,55 e $-0,33 \text{ e/\AA}^3$
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,042, wR_2 = 0,099$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,061, wR_2 = 0,108$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento - SHELXL – 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

Tabela 15: Parâmetros geométricos selecionados para $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(Pr^iOH)_2(OPr^i)_4]_\infty$ (Produto F)

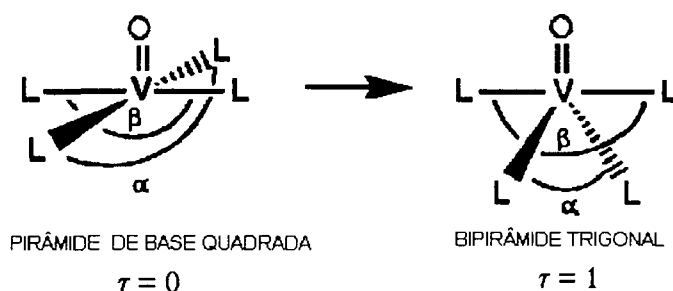
Comprimentos de ligação (Å)		
V – O(μ_3 -O)	V(1) – O(1)	1,6294(19)
	V(2) – O(2)	1,628(2)
V – O(μ -OR)	V(1) – O(6)	1,8758(18)
	V(1) – O(3)	1,9518(18)
	V(1) – O(3)'	2,0791(17)
	V(2) – O(7)	1,868(2)
	V(2) – O(4)	1,9479(19)
	V(2) – O(4)''	2,0964(19)
V – O(OR _{terminal})	V(1) – O(5)	1,9387(18)
	V(2) – O(8)	1,935(2)
K – O(μ_3 -O)	K(1) – O(1)	2,813(2)
	K(1) – O(2)	2,621(2)
	K(2) – O(1)	2,664(2)
	K(2) – O(2)	2,773(2)
K – O(μ -OR)	K(1) – O(6)'	2,802(2)
	K(2) – O(7)''	2,842(2)
K – O(OR _{terminal})	K(1) – O(9)	2,670(2)
	K(2) – O(10)	2,613(3)
C – O(μ -OR)	O(3) – C(1)	1,459(3)
	O(4) – C(4)	1,445(3)
	O(6) – C(10)	1,421(3)
	O(7) – C(13)	1,425(4)
C – O(OR _{terminal})	O(5) – C(7)	1,428(3)
	O(8) – C(16)	1,413(4)
V ... V	V(1) ... V(1')	2,67*
	V(1) ... V(2)	6,34*
Ângulos (°)		
K – O(oxo) – K	K(1) – O(1) – K(2)	98,53(6)
	K(1) – O(2) – K(2)	100,58(7)
O(oxo) – K – O(oxo)	O(1) – K(1) – O(2)	78,28(6)
	O(1) – K(2) – O(2)	78,29(6)
K – O(oxo) – V	K(1) – O(2) – V(2)	148,95(12)
	K(2) – O(2) – V(2)	103,50(9)
	K(1) – O(1) – V(1)	101,98(9)
	K(2) – O(1) – V(1)	152,43(10)

O(oxo) – V – O(OR _{terminal})	O(1) – V(1) – O(5)	101,80(9)
	O(2) – V(2) – O(8)	99,83(10)
O(oxo) – V – O(μ-OR)	O(1) – V(1) – O(3)	114,54(9)
	O(1) – V(1) – O(3)'	99,52(9)
	O(2) – V(2) – O(4)	116,15(10)
	O(2) – V(2) – O(4)''	97,46(9)
	O(1) – V(1) – O(6)	121,15(10)
O(oxo) – K – O(OR _{terminal})	O(2) – V(2) – O(7)	122,62(10)
	O(1) – K(1) – O(9)	118,88(7)
	O(2) – K(1) – O(9)	137,15(7)
	O(1) – K(2) – O(10)	110,40(7)
K – O – C(OR _{terminal})	O(2) – K(2) – O(10)	122,47(8)
	K(1) – O(9) – C(19)	146,89(19)
V – O – C(OR _{terminal})	K(2) – O(10) – C(22)	138,5(2)
	V(1) – O(5) – C(7)	124,47(18)
V – O – C(μ-OR)	V(2) – O(8) – C(16)	126,25(19)
	V(1) – O(3) – C(1)	125,82(15)
	V(1) – O(6) – C(10)	130,49(17)
	V(2) – O(4) – C(4)	125,13(18)
	V(2) – O(7) – C(13)	130,8(2)

* Valor obtido através do programa MOLDEM, a partir dos dados de difratometria de raios-X.¹⁵⁴

Os ângulos em torno dos átomos de potássio, por exemplo O(1)-K(1)-O(2) de 78,28(6)° e O(1)-K(1)-O(6') de 108,10(6)°, evidenciam uma geometria tetraédrica bastante distorcida, determinada pela formação das pontes (μ₃-O e μ-OR) e das ligações de hidrogênio entre o álcool coordenado ao potássio e o alcóxido ligado ao vanádio (Figura 30).

Com o objetivo de comparar os parâmetros estruturais em torno do centro de vanádio(IV) em F com aqueles apresentados por moléculas pequenas contendo vanadila, decidimos utilizar o parâmetro quantitativo τ, definido por Cornman e colaboradores¹⁵⁵ e ilustrado no Esquema 12.



$\tau = 0 \rightarrow$ pirâmide de base quadrada (PBQ)
 $\tau = 1 \rightarrow$ bipirâmide trigonal (BPT)
 $\tau = 0,5 \rightarrow$ simetria C_{2v}
 $0 \leq \tau \leq 0,5 \rightarrow$ pirâmide de base quadrada distorcida
 $0,5 \leq \tau \leq 1 \rightarrow$ bipirâmide trigonal distorcida

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60}$$

Esquema 12: Geometrias de centros de vanádio(IV) contendo V=O em função do parâmetro τ .¹⁵⁵

A geometria de coordenação do centro de vanádio(IV) no produto F assemelha-se à de uma bipirâmide trigonal bastante distorcida ($\tau = 0,57$). A formação das pontes $\mu\text{-OPr}^i$ entre os dois centros de vanádio determina esta distorção, demonstrada, por exemplo, pelos ângulos β (O(5)-V(1)-O(3')) de $156,98(8)^\circ$ e α (O(3)-V(1)-O(6)) de $122,93(8)^\circ$. Devido à formação da ponte $\mu_3\text{-O}$, o ângulo O(1)-V(1)-O(3) fecha-se para $114,54(9)^\circ$, enquanto ocorre uma expansão do ângulo O(5)-V(1)-O(1) para $101,80(9)^\circ$.

Em seus estudos, Cornman e colaboradores¹⁵⁵ demonstraram que complexos pentacordenados de vanádio(IV) contendo vanadila e ligantes com oxigênio ou nitrogênio como átomo doador normalmente apresentam-se como pirâmides de base quadrada. A geometria de bipirâmide trigonal só é obtida quando efeitos eletrônicos e estéreos impedem a formação da pirâmide de base quadrada como, por exemplo, em $[\text{VO}(\text{o-quinolinol})_2]^{156}$ ($\tau = 0,56$) e em $[\text{V}(\text{imetsac})_2]$ (imetsac = bis(*N*-isopropil-*o*-

metilsalicilaldiminato) ($\tau = 0,55$).¹⁵⁵ Em **F**, a formação das pontes $\mu\text{-OPr}^i$ entre os dois centros de vanádio, a rede polimérica e o volume das isopropilas provavelmente determinaram a geometria de bipirâmide trigonal bastante distorcida ($\tau = 0,57$).

No produto **F**, verifica-se a seguinte ordem das distâncias de ligação V-O: $\text{V-O}_{\text{vanadila}}$ (1,6294(19) Å) < $\text{V-OPr}^i_{\text{terminal}}$ (1,9387(18) Å) < $\text{V-(}\mu\text{-OPr}^i)$ (média = 1,9689(18) Å). Esta ordem é compatível com a diminuição da densidade eletrônica de ligação à medida em que se passa do grupo vanadila (V=O) para os alcóxidos e, entre estes, com o aumento do número ligações feitas pelos átomos de oxigênio.

Inicialmente os dados de difratometria de raios-X obtidos para **F** foram interpretados de forma a sugerir uma oxidação $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$ no produto. No entanto, os espectros de RPE e os estudos magnetoquímicos (discutidos a seguir) indicaram o estado de oxidação +IV. Adicionalmente, os espectros de IV-TF apresentavam uma banda de absorção em 3110 cm^{-1} , referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ de grupos hidroxila em ligação de hidrogênio intramolecular, o que indicava a presença de isopropanol no produto.

A partir das observações acima, a estrutura molecular de **F** foi reavaliada, constatando-se que um melhor modelo estrutural deveria incluir a presença de isopropanol ligado ao centro de potássio e em ligação de hidrogênio com o oxigênio do isopropóxido terminal coordenado ao vanádio(IV). Esse modelo é o representado na Figura 30.

A fórmula mínima de **F** pode ser vista como $[\text{KV(O)(OPr}^i)_3(\text{Pr}^i\text{OH})]_{\infty}$ e é semelhante à da série de complexos de titânio(IV) $[\text{M}'\{\text{Ti(OPr}^i)_5\}]_n$ ($\text{M}' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$),⁵⁸ sendo que em **F** dois dos grupos isopropóxido foram substituídos pelo oxigênio da vanadila. De acordo com Mehrotra,^{52,58,66} o grau de polimerização de espécies

$[M'\{M(OPr^i)_5\}]^{58,64}$ depende da razão entre os raios iônicos de M' (metal alcalino) e M (metal de transição). Para a série de titânio(IV) mencionada acima, o derivado de lítio (razão $< 1,4$) é dimérico, enquanto os complexos com sódio e potássio (razão $> 1,4$) formam redes poliméricas lineares e tridimensionais, respectivamente. Os dados estruturais sobre **F** estão de acordo com estas generalizações feitas por Mehrotra, pois a razão M'/M é igual a 2,1 (raios iônicos do cátion potássio e do vanádio(IV) iguais a 151 e 72 pm, respectivamente)¹³⁵⁻¹³⁷ e **F** é polimérico.

6.3.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) E ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS

Os estudos de RPE e magnetoquímicos realizados para o produto **F** tiveram o objetivo de verificar o estado de oxidação dos centros de vanádio no polímero e a possibilidade de acoplamento magnético entre esses centros.

O espectro de RPE registrado para **F** no sólido pulverizado à temperatura ambiente apresenta uma banda alargada com $g = 1,979$ (centrada em 3500 G, Δ_{pp} de 273 G e ombros em 3010 G e 3830 G), que pode ser atribuída a uma transição com $\Delta M_S = 1$ (Figura 31), e um sinal de baixa intensidade centrado em 1700 G, referente à transição proibida ($\Delta M_S = 2$) com $g = 4,5$.^{128,157} O padrão espectral é consistente com um sistema de spins com $S = 1$ que exhibe um pequeno desdobramento de campo zero.¹⁵⁸ Este comportamento pode ser compreendido se **F** for visto como um conjunto de dímeros de vanádio(IV) ($S = 1$) isolados magneticamente no polímero pelas unidades diamagnéticas $\{K_2O_2\}$ (Figura 32).

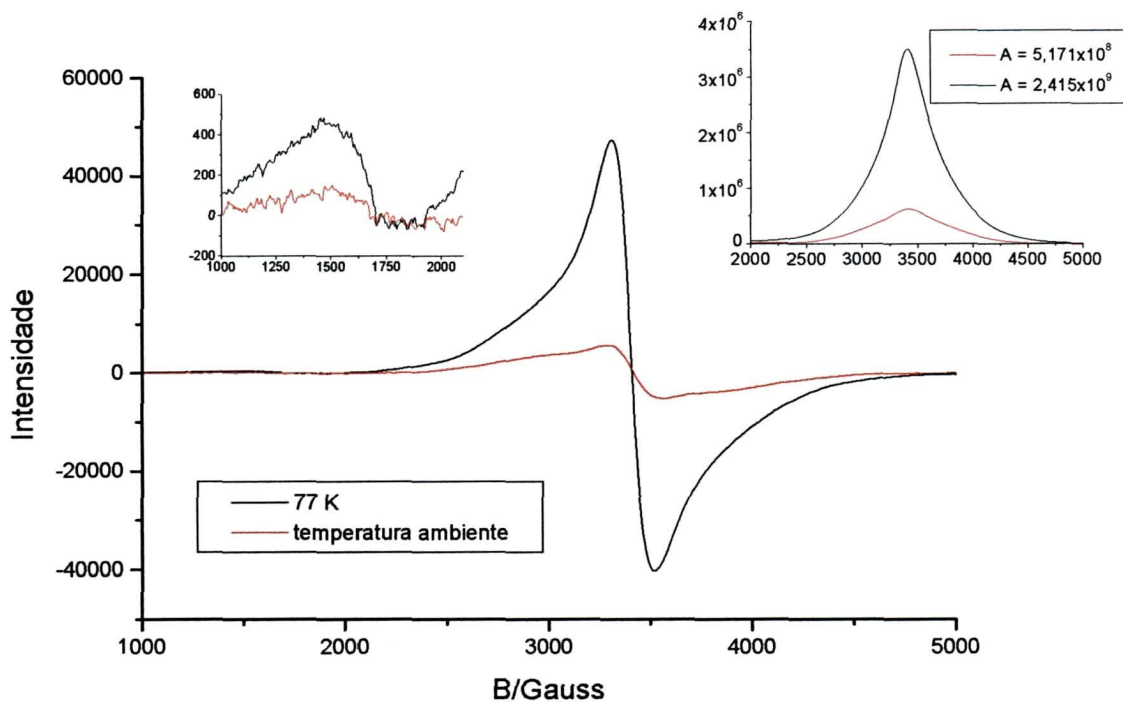


Figura 31: Espectro de RPE registrado para $[K_2(VO)_2(OPr^i)_6(Pr^iOH)_2]_\infty$ (F, no sólido pulverizado) à temperatura ambiente e a 77 K. No canto superior esquerdo é apresentada a ampliação da região entre 1000 e 2000 G. No canto superior direito é mostrada a curva da integração dos espectros na região entre 2000 e 5000 G.

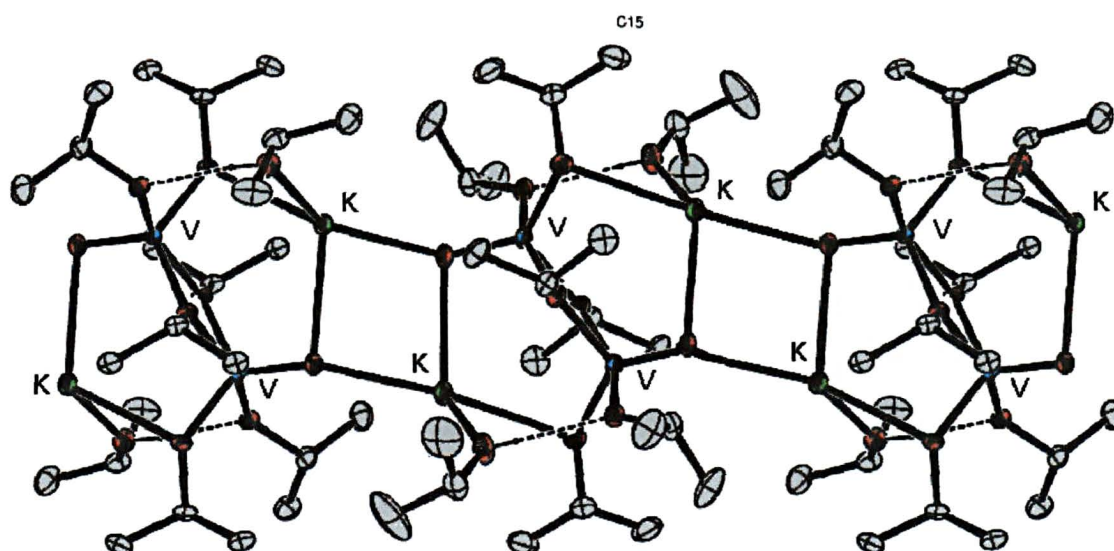


Figura 32: Diagrama ORTEP da rede polimérica de $[K_2(VO)_2(OPr^i)_6(Pr^iOH)_2]_\infty$ (F), evidenciando a alternância entre as unidades $\{V_2(\mu-OPr^i)_2\}$ e $\{K_2O_2\}$.

A diminuição da temperatura da análise do sólido por RPE para 77 K gera um espectro semelhante ao registrado à temperatura ambiente, mas com um grande aumento na intensidade da banda com $g = 1,979$. A integração dos espectros de absorção (campo superior direito da Figura 31) mostra que a razão entre as áreas sob as curvas a 77 K e à temperatura ambiente é de $\sim 4,7$. Este valor sugere interação ferromagnética entre os centros de vanádio(IV) em cada um dos “dímeros”.¹⁵⁹⁻¹⁶¹ A pequena distância V...V de 2,67 Å, a planaridade do anel $\{VO-(\mu-OR)\}_2$ e a configuração *anti*-ortogonal das vanadilas constituem evidência favorável ao acoplamento eficiente entre os centros de V^{IV} em **F** com o abaixamento da temperatura.

O valor do momento magnético efetivo ($\mu_{\text{eff}} = 1,66 \beta_e \sqrt{N}$) determinado para **F** no estado sólido, à temperatura ambiente, pelo método de Gouy modificado,⁸³ é próximo ao esperado para o momento magnético *spin-only* de um sistema d^1 , sugerindo que a interação magnética mencionada acima seja fraca na temperatura da medida. Este resultado é concordante com dados de RPE. É importante ressaltar a necessidade de um estudo da variação da susceptibilidade magnética de **F** com a temperatura (entre 2 e 300 K) para caracterizar o fenômeno de interação magnética de forma satisfatória.

O espectro de RPE registrado para **F** em solução com tolueno/isopropanol à temperatura ambiente apresenta as 8 linhas esperadas para espécies de vanádio(IV) (Figura 33). O valor do parâmetro g determinado por simulação ($g_{\text{iso}} = 1,963$) é similar aos relatados para outras espécies de vanádio(IV) com ligantes com oxigênio como átomo doador.^{126,128} No entanto, o valor da constante de acoplamento hiperfino ($A_{\text{iso}} = 71$ G) é bem menor do que o registrado para o complexo **C** (109,8 G,

Seção 4.2.5) e outras espécies de vanádio(IV) contendo vanadila (valores entre 85 e 110 G). Este resultado deve-se provavelmente ao alto grau de covalência das ligações V-O_{alcóxido} em F, que contribui para uma maior delocalização da densidade de spin no complexo, diminuindo significativamente a sua interação com o núcleo de vanádio (Figuras 30 e 31).

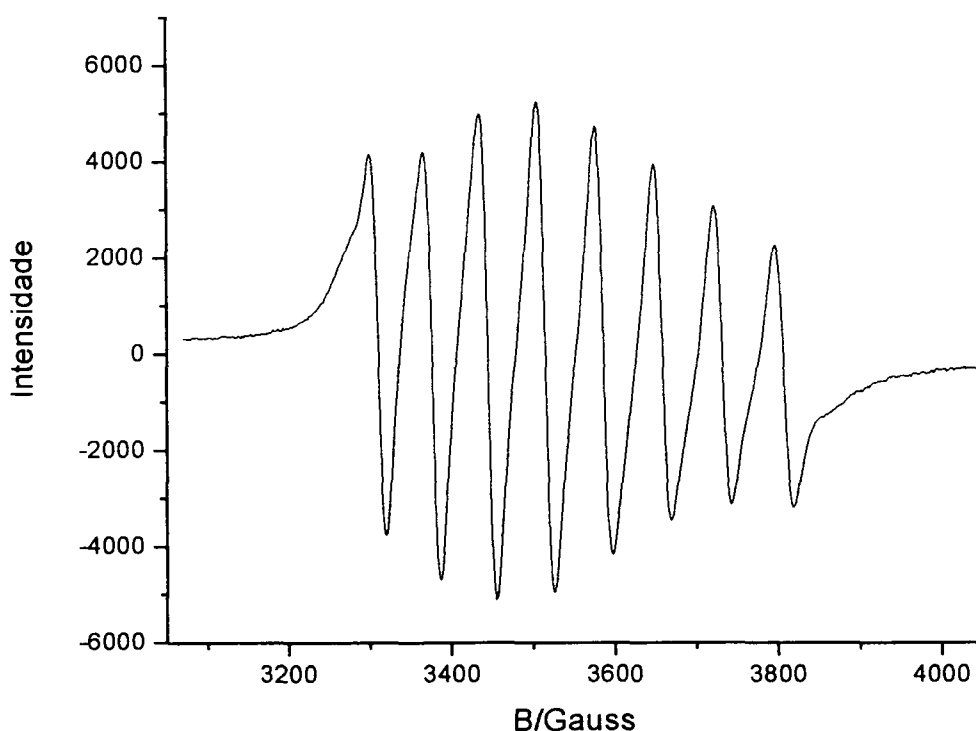


Figura 33: Espectro de RPE registrado para F em solução com tolueno/isopropanol à temperatura ambiente.

O espectro de RPE em solução a 77 K (Figura 34) apresenta uma sobreposição do padrão hiperfino dos espectros paralelo e perpendicular do vanádio(IV) ($I = 7/2$) com o sinal alargado do sistema binuclear.¹⁵⁹⁻¹⁶¹ Isto sugere que a interação spin-spin se mantém em solução, o que é uma evidência indireta da estabilidade do arcabouço $\{(VO)_2(\mu-OPr^i)_2\}^{2-}$ em F. Coerentemente, quando a solução utilizada para realizar esta análise por RPE foi resfriada a -20°C , formaram-

se novamente cristais verde-claros, que apresentaram as mesmas características macroscópicas e o mesmo sinal de EPR que o obtido para F no estado sólido.

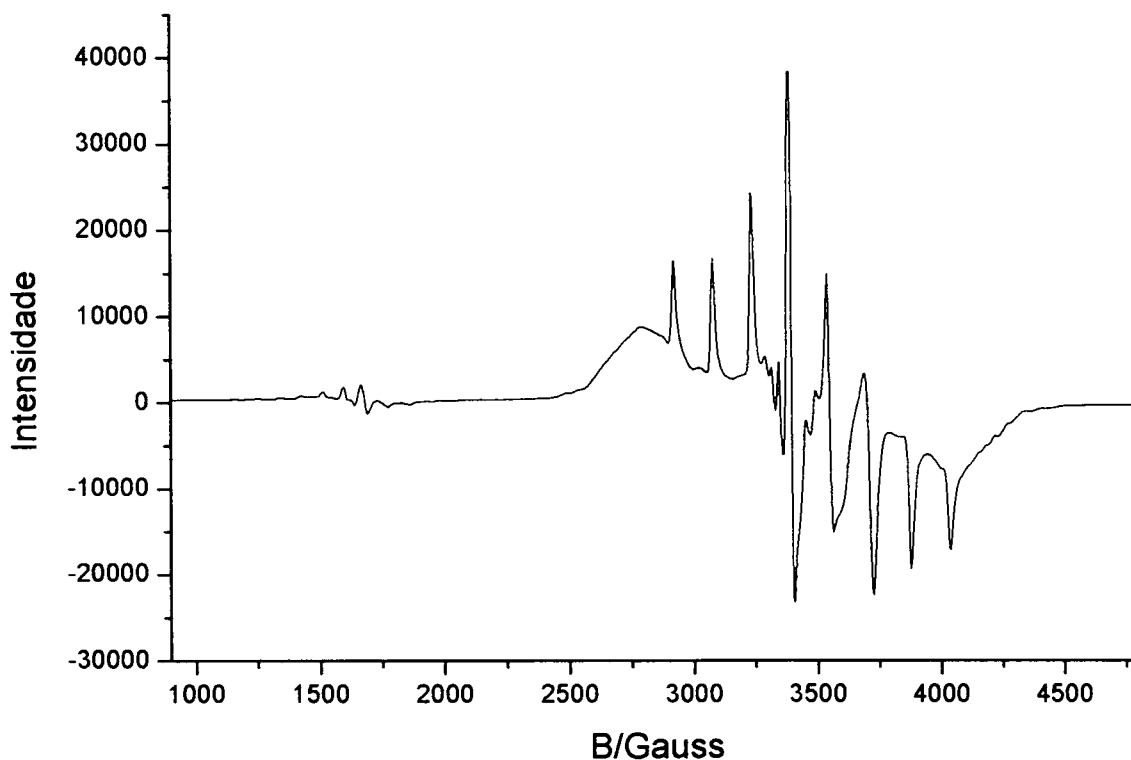


Figura 34: Espectro de RPE registrado para $[K_2(VO)_2(OPr^i)_6(Pr^iOH)_2]_\infty$ (F) em solução com isopropanol / tolueno (2:1) a 77 K.

6.3.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O espectro eletrônico registrado para F na região do ultravioleta-visível, em emulsão com Nujol, apresenta bandas em 570 (A), 447 (B), 350 (C) e uma absorção intensa abaixo de 300 nm, localizadas por deconvolução (Figura 35). Esta última deve-se provavelmente a transições de transferência de carga dos ligantes alcóxido para o metal.¹⁴⁷

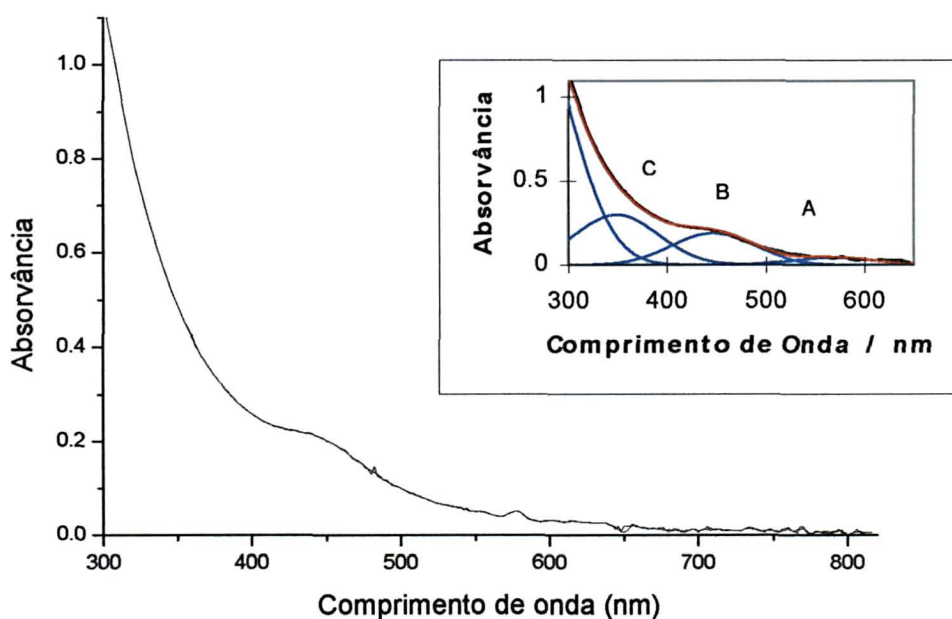


Figura 35: Espectro eletrônico obtido para $[K_2(VO)_2(PrOH)_2(OPr')_6]_\infty$ (F) em emulsão com Nujol.

Para a atribuição das bandas no visível, consideramos inicialmente o modelo desenvolvido por Ballhausen¹⁶² para $VO(SO_4) \cdot 5H_2O$ e aperfeiçoado por Valek¹⁶³ para $[VO(acac)_2]$ (acac = acetilacetato). Os autores consideram que, em sistemas mononucleares de simetria C_{4v} , onde os orbitais d do vanádio(IV) se transformam em $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow b_1$; $d_z^2 \leftrightarrow a_1$; $d_{xy} \leftrightarrow b_2$; $d_{xz}, d_{yz} \leftrightarrow e$, a ordem relativa das energias é $b_2 < e < b_1 < a_1$. Estudos mais recentes de Collison e colaboradores¹⁶⁴ mostraram que a energia da transição $b_2 \rightarrow b_1$ é dependente da força dos ligantes equatoriais, podendo inclusive ocorrer uma inversão na ordem relativa dos orbitais b_1 e e . Isto é observado freqüentemente em complexos em que o metal faz interações π com um outro ligante que não o oxigênio da vanadila,¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ como é o caso dos alcóxidos em F. Assim, de acordo com este modelo, as bandas observadas em 570, 447 e 350 nm

no espectro de **F** poderiam ser atribuídas de forma tentativa às transições $\mathbf{b}_2 \rightarrow \mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2 \rightarrow \mathbf{e}$ e $\mathbf{b}_2 \rightarrow \mathbf{a}_1$.

No entanto, o complexo **F** é polimérico e a microssimetria dos centros de vanádio(IV) está fortemente distorcida entre D_{3h} e C_{4v} . Pode-se esperar então, ainda com base no modelo acima, uma quebra de degenerescência dos orbitais *e*, com um conseqüente alargamento de bandas como observado em **F**. Uma atribuição mais detalhada dessas absorções só poderá ser realizada mediante estudos em monocristais e/ou a partir de dados gerados por cálculos mecânico-quânticos.

6.4. CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DOS CRISTAIS VERDE-ESCUROS (G)

6.4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL)

A estrutura molecular do produto **G**, $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$, que cristaliza na forma de prismas verde-escuros, compreende dois centros de vanádio(IV) unidos por duas pontes $\mu\text{-OPr}^i$. A cada centro de vanádio encontram-se ligados ainda 3 grupos isopropóxido terminais (Figura 36). Os principais dados cristalográficos para o composto são apresentados na Tabela 16, enquanto os ângulos e os comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 17.

Os ângulos em torno do vanádio indicam uma geometria de bipirâmide trigonal distorcida, como é demonstrado pelo ângulo $\text{O}(2)\text{-V-O}(1')$ de $170,37(4)^\circ$ e pelos ângulos $\text{O}(4)\text{-V-O}(1)$, $\text{O}(3)\text{-V-O}(1)$ e $\text{O}(4)\text{-V-O}(3)$ próximos de 120° . O ângulo $\text{O}(1)\text{-V-O}(1')$, de $75,24(4)^\circ$, é menor que o ideal (90°) devido à restrição causada pelo

anel $V_2(\mu-OR)_2$. Todos os ângulos são afetados também pelo efeito estereo das isopropilas.

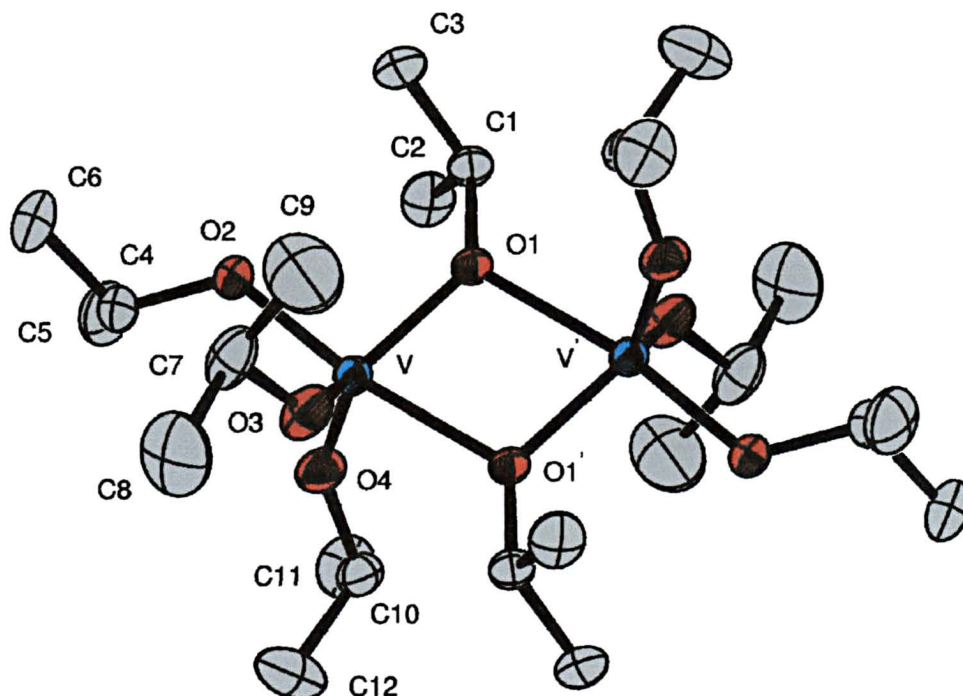


Figura 36: Representação da estrutura molecular de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (**G**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados apenas para os átomos não-hidrogenóides, compreendem 50% de probabilidade de deslocamento.

Os comprimentos de ligação $V-O(OR_{terminal})$ (média = 1,8154 Å) e os ângulos $V-O-C$ (média = 133,23°) são evidências estruturais de doação $p_{\pi}(O) \rightarrow d_{\pi}(V)$.^{74,165} Quando estes valores são comparados com dimensões análogas determinadas para o complexo $[\{TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)_2(\mu-OPr^i)_2\}]^{79}$ (**B**), verifica-se que, em **B**, o comprimento de ligação $M-O(OR_{terminal})$ é menor (1,7690 Å) e o ângulo médio $M-O-C$ (150,14°) é mais aberto, ou seja, os grupos isopropóxido são melhores doadores- π para o Ti^{IV} (d^0) do que para o V^{IV} (d^1).

Tabela 16: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (produto **G**)

Fórmula unitária	$C_{24}H_{56}O_8V_2$
Massa molar	574,57 (g·mol ⁻¹)
Cor / forma	Prismas losangulares verde-escuros
Dimensões do cristal	0,4 x 0,4 x 0,2 mm
Temperatura da coleta dos dados	173(2) K
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (nº 2)
Parâmetros reticulares	$a = 9,5910(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 103,812(3)^\circ$ $b = 9,6258(5) \text{ \AA}$ $\beta = 109,229(3)^\circ$ $c = 9,6509(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 98,492(3)^\circ$
Volume da célula unitária	816,28(7) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	1
Densidade calculada	1,17 Mg·m ⁻³
F(000)	310
Coefficiente de absorção (μ)	0,61 mm ⁻¹
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,73 a 27,87°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 9, -13 \leq l \leq 11$
Número de reflexões coletadas	6430
Número de reflexões independentes	3845 [$R(\text{int}) = 0,036$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	3442
Número de parâmetros refinados em F^2	154
“Goodness-of-fit” em F^2	1,038
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,28 e -0,31 e/Å ³
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,034, wR_2 = 0,088$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,040, wR_2 = 0,092$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Coleta de dados e resolução da estrutura - Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento - SHELXL – 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

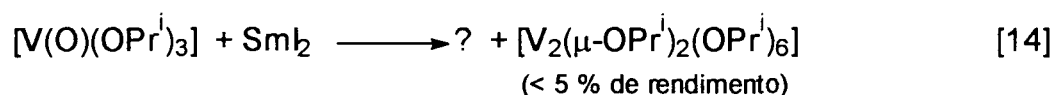
Tabela 17: Parâmetros geométricos selecionados para $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (G)

Comprimentos de ligação (Å)		
V – O(μ -OR)	V – O(1)	1,8987(10)
	V – O(1')	2,1244(10)
V – O(OR _{terminal})	V – O(2)	1,8987(10)
	V – O(3)	1,7729(11)
	V – O(4)	1,7748(12)
C – O(OR)	O(1) – C(1)	1,4519(17)
	O(2) – C(4)	1,4258(19)
	O(3) – C(7)	1,427(2)
	O(4) – C(10)	1,4136(19)
V ... V	V ... V'	3,186*
Ângulos (°)		
O(OR) – V – O(OR)	O(2) – V – O(1')	170,37(4)
	O(4) – V – O(1)	116,28(5)
	O(3) – V – O(1)	121,70(6)
	O(4) – V – O(3)	119,12(6)
	O(3) – V – O(2)	96,43(5)
	O(4) – V – O(2)	95,13(5)
	O(2) – V – O(1)	95,39(5)
	O(3) – V – O(1')	86,87(5)
	O(4) – V – O(1')	91,11(5)
	O(1) – V – O(1')	75,24(4)
V – O – C(μ -OR)	V – O(1) – C(1)	129,17(9)
	V' – O(1) – C(1)	121,54(9)
V – O – C(OR _{terminal})	V – O(2) – C(4)	126,03(10)
	V – O(3) – C(7)	134,25(11)
	V – O(4) – C(10)	139,42(10)
V – O – V	V – O(1) – V'	104,76(4)

* Valor determinado através do programa MOLDEM, a partir dos dados de difratometria de raios-X.

A estrutura molecular de **G** corresponde ao dímero do $V(OPr^i)_4$ cuja síntese foi um dos objetivos iniciais desse trabalho (Seção 5.1). Este resultado levou-nos a questionar a existência do composto mononuclear com grupos isopropóxido, pelo menos no estado sólido. O próprio Bradley,¹³⁵ em seus experimentos de determinação da massa molecular por ebulioscopia em benzeno, obteve um grau de associação de 1,17. Isso sugere a agregação de unidades monoméricas em solução.

A preparação do complexo **G** já havia sido descrita na literatura por Kempe e Spannemberg em 1997.¹⁶⁶ O composto foi obtido como um sub-produto da reação entre $[VO(OPr^i)_3]$ e SmI_2 em thf (Equação 14), sendo que da solução-mãe foi isolada uma mistura de cristais e um deles foi analisado por difratometria de raios-X.



No nosso caso, o produto **G** foi obtido em bom rendimento (Tabela 2), suficiente para viabilizar a sua utilização como material de partida para outros alcóxidos contendo vanádio(IV) não-oxo.

6.4.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O espectro de RPE registrado para **G** no sólido à temperatura ambiente apresenta uma banda alargada, centrada em 3500 G e com $\Delta_{pp} = 1280$ G, relativa à transição com $\Delta M_S = 1$. Na região central dessa banda observa-se o desdobramento hiperfino típico da interação dos elétrons desemparelhados com o núcleo do vanádio(IV). De 290 a 240 K há uma perda gradativa de resolução nesta região do espectro, dando origem a uma nova banda alargada que se torna bem definida

abaixo de 175 K (Figura 37). O aumento na intensidade das absorções com o abaixamento da temperatura, especialmente na faixa de 50 a 20 K, pode indicar uma interação ferromagnética fraca através das pontes $\mu\text{-OPr}^{\text{II}}$.

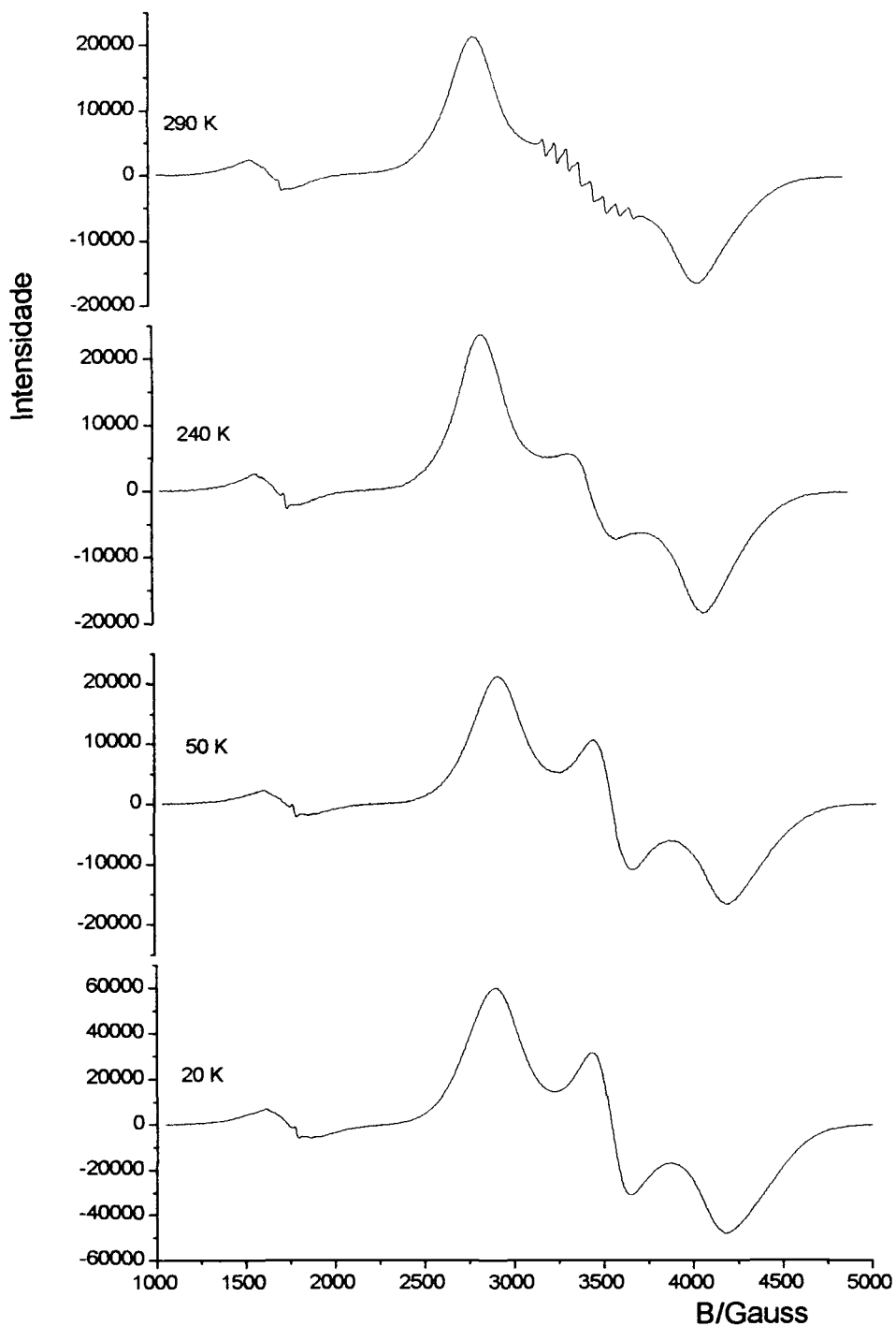


Figura 37: Espectros de RPE registrados para o sólido G pulverizado, com variação de temperatura.

O espectro exhibe ainda um sinal fraco em 1750 G, referente à transição proibida entre níveis de energia com $\Delta M_S = 2$ ("half-field transition", Figura 37).¹²⁸ Esses resultados são compatíveis com os esperados para uma espécie binuclear de vanádio(IV) com estado fundamental tripleto ($S = 1$) e um acoplamento magnético pequeno entre os centros metálicos, de magnitude próxima à do desdobramento hiperfino.^{128,146,159}

6.4.3. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS

As medidas de susceptibilidade magnética realizadas para **G** no estado sólido à temperatura ambiente (método de Gouy modificado)⁸³ forneceram um valor de μ_{eff} igual a $1,74 \beta_e / V$, muito próximo do momento *spin-only* calculado para espécies d^1 ($1,73 \beta_e$).

Foram realizadas também medidas magnetoquímicas no sólido na faixa de temperatura de 2 a 300 K, com o emprego de um susceptômetro SQUID (Figura 38). Os resultados confirmam que **G** é um paramagneto normal, ou seja, o composto apresenta centros metálicos magneticamente diluídos e obedece à Lei de Curie,¹⁶⁷ na faixa de temperatura de 300 a 75 K. Isso é evidenciado pela linearidade do gráfico do inverso da susceptibilidade magnética molar (χ_M^{-1}) versus temperatura, que apresenta um intercepto com o eixo da temperatura próximo de zero ($\theta = 1,18$), e pelo valor praticamente constante do momento magnético efetivo ($1,41 \beta_e$).^{167,168} O pequeno aumento no valor do μ_{eff} na faixa de 75 a 2 K é compatível com um acoplamento ferromagnético fraco entre os centros de V^{IV} , o que também foi sugerido pelos espectros de RPE registrados de 50 a 20 K (Figura 37).

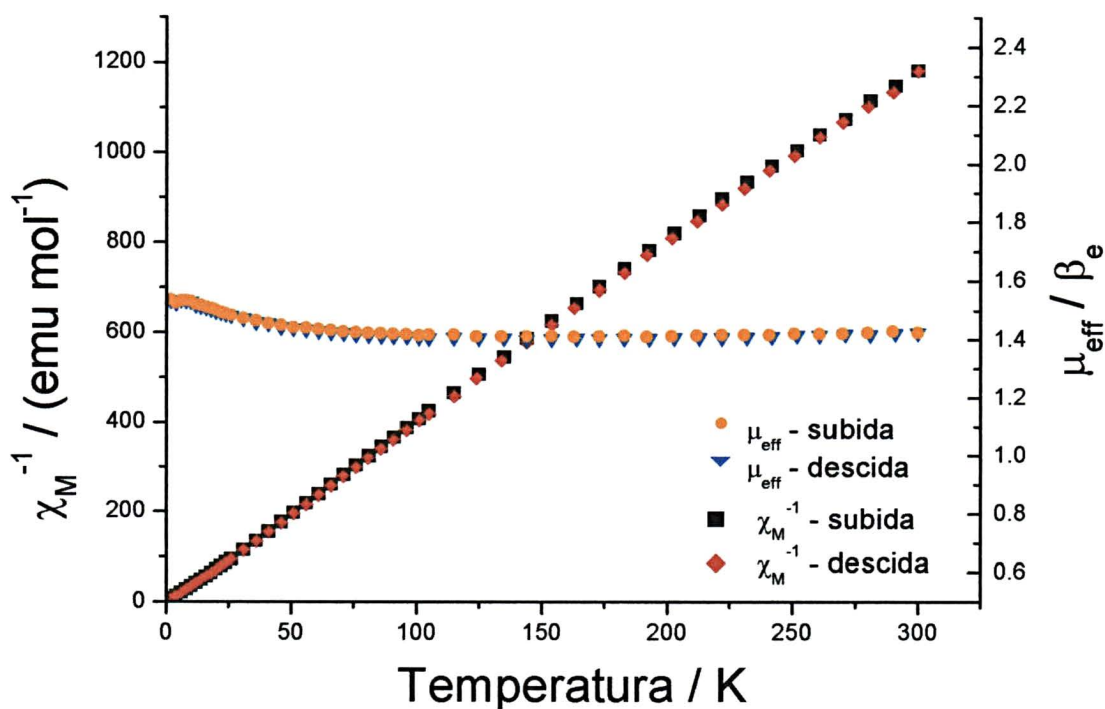


Figura 38: Gráfico do inverso da susceptibilidade magnética molar (χ_M^{-1}) e do momento magnético efetivo (μ_{eff}) versus temperatura, construído com dados obtidos para **G** no sólido pulverizado.

6.4.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA E CÁLCULOS TEÓRICOS

Os cálculos de mecânica quântica foram realizados para a determinação do estado de spin de **G** no estado fundamental e para a atribuição da natureza das transições observadas no espectro eletrônico do complexo.

6.4.4.1. Cálculos das energias relativas

Os cálculos das energias relativas dos diferentes estados de spin partiram da geometria molecular determinada por difratometria de raios-X e empregaram a parametrização semi-empírica INDO/S disponível no programa ZINDO.^{88,168-171} As

energias dos estados com multiplicidades de 3 até 7 foram investigadas utilizando-se os Hamiltonianos de Hartree-Fock para camada aberta Restritos e Não-Restritos (ROHF e UHF, respectivamente); e para o estado $S = 0$ foi empregado o Hamiltoniano Restrito de Hartree-Fock (RHF). Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados dos cálculos CI para $[V_2(\mu\text{-OPr}^j)_2(\text{OPr}^j)_6]$ (**G**), considerando as multiplicidades de spin 1, 3, 5 e 7*

Multiplicidade ($2S + 1$)	ROHF		UHF	
	Energia / 10^2 Hartree	Energia / kJ mol^{-1}	Energia / 10^2 Hartree	Energia / kJ mol^{-1}
1	-3,0586532826	245	-3,0586532826	247
3	-3,0595857113	0	-3,0595936396	0
5	-3,0577752267	475	-3,0577923931	473
7	-3,0559382511	958	-3,0559648946	953

* Nesta escala foi atribuído arbitrariamente um valor de energia total $E = 0,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a multiplicidade 3.

Os resultados são compatíveis com um estado fundamental tripleto ($S = 1$), cuja energia situa-se $245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abaixo do estado singleto e $475 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abaixo do estado quinteto mais próximos. Desta forma, os resultados do cálculo semi-empírico estão em concordância com os dados experimentais gerados pelas medidas magnetoquímicas e por RPE.

6.4.4.2. Espectroscopia eletrônica

Após a determinação do estado de spin fundamental para **G** (tripleto), foram realizados cálculos de mecânica quântica em nível semi-empírico (ROHF-

INDO/S)¹⁶⁸⁻¹⁷¹ e em nível *ab-initio* (TD-DFT, Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo)⁸⁹⁻⁹¹ para dar suporte à atribuição das absorções observadas no espectro eletrônico do produto.

6.4.4.2.1. Otimização da geometria por TD-DFT

Para que houvesse uma diminuição do tempo computacional despendido nos cálculos TD-DFT, a estrutura de **G** foi simplificada pela substituição das isopropilas por metilas. Por isso, antes do cálculo do espectro eletrônico, foi necessário otimizar a estrutura contendo metóxidos (Figura 39).

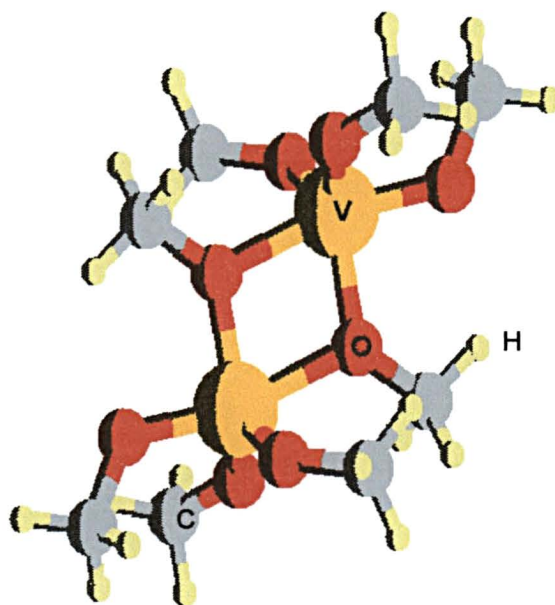


Figura 39: Estrutura molecular utilizada nos cálculos de TD-DFT. Nesta molécula as isopropilas de **G** foram substituídas por metilas. O diagrama foi gerado com o programa MOLDEM.¹⁵⁴

As distâncias e os ângulos de ligação obtidos após a otimização da geometria do composto mostrado na Figura 39 não diferem apreciavelmente dos valores obtidos por difratometria de raios-X para o composto **G** (Tabela 19).

Tabela 19: Comparação das distâncias e ângulos de ligação obtidos por DRX para **G** com os seus equivalentes após a otimização da geometria do análogo de **G** com grupos metóxido

Parâmetro	Descrição	$[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (G)	$[V_2(\mu-OMe)_2(OMe)_6]$
Distância V-O / Å	Ligação em ponte	1,8987(10)	1,893
	Ligação em ponte	2,1244(10)	2,096
Distância V-O / Å	Ligação terminal	1,8987(10)	1,819
	Ligação terminal	1,7729(11)	1,782
	Ligação terminal	1,7748(12)	1,782
Ângulos V-O-V / °	Ligação em ponte	104,76(4)	105,32
Ângulo O-V-O / °	Ligação em ponte	75,24(4)	74,67
Ângulos V-O-C / °	Ligação V-O-C _{terminal}	126,03(10)	126,29
	Ligação V-O-C _{terminal}	134,25(11)	135,93
	Ligação V-O-C _{terminal}	139,42(10)	138,84
Ângulos V-O-C / °	Ligação V-O-C _(μ-OR)	121,54	124,17
	Ligação V-O-C _(μ-OR)	129,17	127,47

A análise da Tabela 19 mostra que a principal diferença entre as duas estruturas encontra-se nos ângulos V-O-C_(μ-OR), com diferenças percentuais de -2,16% e 1,31%. Isto sugere que o tamanho do grupamento R não interfere significativamente na geometria molecular de compostos binucleares análogos ao $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$.

6.4.4.2.2. Espectro eletrônico (experimental versus teórico)

O espectro de **G** foi registrado em emulsão com Nujol e apresenta duas regiões de absorção no visível: uma assimétrica e alargada com máximo em 14410 cm^{-1} e a outra como um ombro, em torno de 24700 cm^{-1} , de uma banda de maior intensidade na região do ultravioleta (Figura 40). A medida foi feita em emulsão com Nujol porque o complexo **G** aparentemente gera duas formas em equilíbrio quando dissolvido em solventes orgânicos, o que será discutido no capítulo 7 deste trabalho.

O espectro eletrônico de **G** foi calculado utilizando a parametrização semi-empírica INDO/S¹⁶⁸⁻¹⁷¹ e o método *ab-initio* TD-DFT.⁸⁹⁻⁹¹ Apesar dos espectros calculados por TD-DFT e INDO/S apresentarem o mesmo número de sinais, os obtidos por este último método mostraram-se bastante deslocados em relação aos seus equivalentes experimentais (em média, diferenças de 13000 cm^{-1} puderam ser observadas). Sendo assim, somente os resultados obtidos por TD-DFT serão mostrados. As atribuições dos sinais no espectro eletrônico e as composições dos orbitais moleculares envolvidos nestas transições eletrônicas são mostradas nas Tabelas 20 e 21, respectivamente. O espectro eletrônico experimental (para a amostra sólida à temperatura ambiente) e o calculado pelo método TD-DFT apresentam uma boa correspondência, tanto na forma quanto na intensidade das absorções (Figura 40).

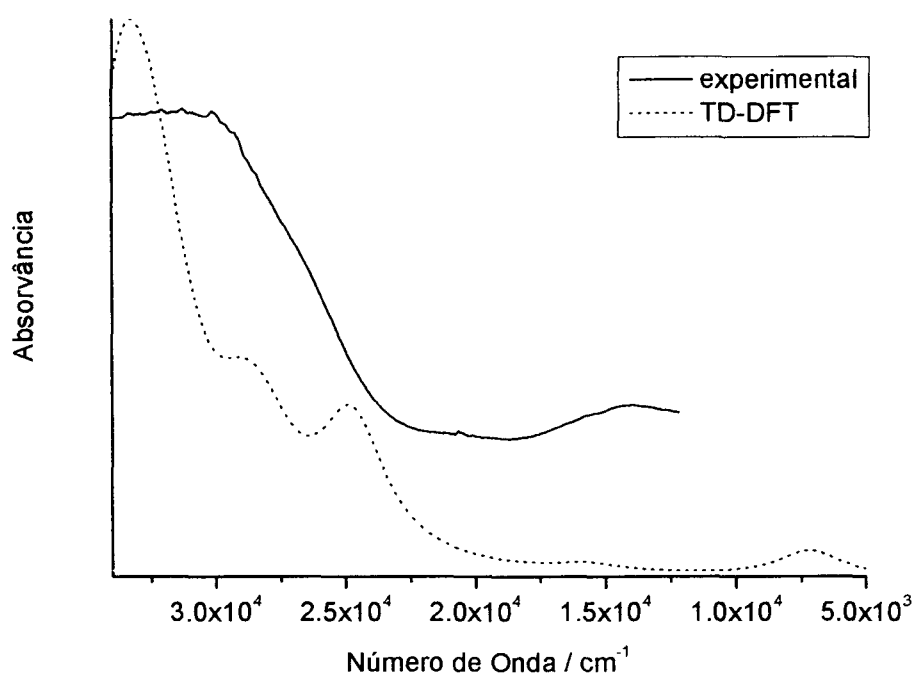


Figura 40: Espectros eletrônicos experimental de **G**, obtido à temperatura ambiente em emulsão com Nujol (linha contínua), e simulado a partir de dados gerados pelo cálculo TD-DFT (linha pontilhada).[#]

A deconvolução da banda com máximo em 14410 cm^{-1} registrada no espectro experimental sugere que ela seja composta por duas absorções, uma em 13250 cm^{-1} (755 nm) e a segunda em 14700 cm^{-1} (680 nm). Aproximando a microsimetria dos centros de vanádio em **G** para D_{3h} , estas bandas poderiam ser atribuídas tentativamente às transições ${}^2E'' \rightarrow {}^2E'$ e ${}^2E'' \rightarrow {}^2A_1$, respectivamente.¹⁴⁸ Os resultados do cálculo TD-DFT estão de acordo com a interpretação acima, por preverem duas transições d-d permitidas por spin na região abaixo de 20000 cm^{-1} (Tabelas 20 e 21). É importante ressaltar que todas as transições calculadas são de natureza complexa, pois cada uma delas envolve contribuições de vários vetores CI

[#] O espectro simulado foi construído a partir das energias e dos momentos de dipolo das transições (força do oscilador), assumindo que cada sinal espectroscópico pode ser representado por uma curva de formato lorentziano.

(Tabela 20). Os cálculos TD-DFT prevêem ainda a predominância de absorções de transferência de carga (LMCT) $p_{\pi}(\text{O, isopropóxido}) \rightarrow d_{\pi}(\text{V})$ na região acima de 24000 cm^{-1} , juntamente com algumas contribuições de transições d-d internas do metal (Tabela 21).

Tabela 20: Energias de transição calculadas para o produto **G** pelo método TD-DFT

Experimental	TD-DFT		
Sinal / cm^{-1}	Sinal / cm^{-1}	Caráter da transição	Atribuição
	7170	d - d	H-1→L+1 (59%) H→L+1 (41%)
14410	15784	d - d	H-1→L+4 (46%) H→L+3 (35%) H-1→L (5%) H→L+5 (4%)
Acima de 22500	24476	LMCT	H-3→L (37%) H-2→L+1 (35%) H-1→H (13%) H-3→H-1 (11%)
Acima de 22500	28635	LMCT	H-4→L (58%) H-6→L+2 (15%) H-7→L (10%) H-8→L+2 (10%)
Acima de 22500	32415	LMCT	H-8→L+2 (15%) H-6→L+2 (13%) H-3→L (10%) H-9→L (7%) H-10→L+2 (5%) H-10→L+4 (5%) H-1→L+2 (4%) H-1→L+5(4%)

Tabela 21: Composição dos orbitais moleculares calculados pelo método TD-DFT

TD-DFT (B3LYP/LANL2DZ)		
Orbital	Natureza	Energia /eV
H-10	$-p_x+p_y+p_z$ (O_{terminal})	-8,034
H-9	$+p_x-p_y$ (O_{ponte})+($+p_x-p_y+p_z$ (O_{terminal}))	-7,829
H-8	$-p_y$ (O_{ponte})+($+p_x-p_y-p_z$ (O_{terminal}))	-7,420
H-7	$+p_y+p_z$ (O_{terminal})	-7,261
H-6	$-p_x-p_y$ (O_{ponte})+($+p_y+p_z$ (O_{terminal}))	-7,167
H-5	$-p_x+p_y$ (O_{ponte})+($+p_y+p_z$ (O_{terminal}))	-7,084
H-4	$+p_y$ (O_{ponte})+($+p_x-p_y$ (O_{terminal}))	-7,032
H-3	$+p_x+p_y-p_z$ (O_{terminal})	-6,865
H-2	$-p_y$ (O_{ponte})+($+p_y-p_z$ (O_{terminal}))	-6,857
H-1	$-d_z^2 + d_{xy} - d_{-1}$ (V)	-5,938
H	$d_z^2 - d_{xy} + d_{-1}$ (V)	-5,908
L	$-d_z^2 + d_{+1} + d_{-2}$ (V)	-2,165
L+1	$-d_z^2 - d_{yz} + d_{-2}$ (V)	-2,031
L+2	$d_z^2 - d_{yz} + d_{+2}$ (V)	-1,134
L+3	$-d_z^2 + d_{xz} - d_{x^2-y^2}$ (V)	-1,084
L+4	$-d_z^2 + d_{-1} - d_{x^2-y^2}$ (V)	-1,076
L+5	$-d_{yz} + d_{yz}$ (V)	-0,970
L+6	4 s + 4 p_x (V)	0,143

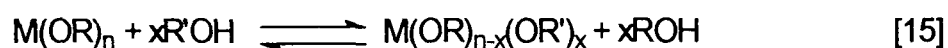
H = HOMO e L = LUMO

6.5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA ABORDADO NESTE CAPÍTULO

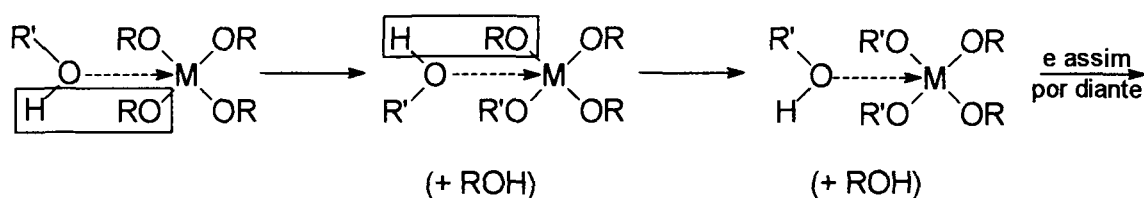
O isolamento de produtos que contêm vanádio(IV) com vanadila (F) e sem vanadila (G) a partir da mesma mistura de reação, em proporções variáveis nas diferentes repetições da síntese, sugere que o $[V(OBu^t)_4]$ tenha funcionado como “titulante” de água residual nos sistemas. Este papel de “titulante” ou de “reagente de

sacrifício” não é incomum neste tipo de síntese em que se trabalha com materiais altamente sensíveis ao ar. Há inclusive relatos de literatura¹³⁷ em que se utiliza propositalmente parte dos reagentes para “tratar” os solventes utilizados na síntese, de modo a obtê-los isentos de H₂O e O₂.

Uma análise estequiométrica detalhada da reação entre [V(OBu^t)₄], KOBu^t e PrⁱOH mostrou que, nas condições empregadas, o material de partida de vanádio reagiu na proporção de 1:1 com o KOBu^t para formar [K₂(VO)₂(μ-OPrⁱ)₂(OPrⁱ)₆]_∞ (F) após a adição de isopropanol. A reação de troca do grupo OR do alcóxido pelo OR' do álcool, observada na obtenção de F e G, tem sido relatada para outros alcóxidos de metais de transição e de lantanídeos (Equação 15).



A reação parece ocorrer por um mecanismo S_N2 (Esquema 13); no entanto, são necessários estudos quantitativos para o estabelecimento de um mecanismo definitivo nos sistemas já estudados.¹⁰⁰



Esquema 13: Proposta do mecanismo de reação de substituição de alcóxidos (R = alquila), de acordo com propostas de literatura.¹⁰⁰

Em seus estudos com alcóxidos de titânio, Mehrotra e Verma¹⁰⁰ concluíram que a facilidade de troca de grupos alcóxido segue a ordem MeO⁻ < EtO⁻ < PrⁱO⁻ < Bu^tO⁻, ou seja, a alcoólise é facilitada quando se substitui um grupo R mais

ramificado por um outro de menor volume estérico. Estes pesquisadores observaram que grupos R menos volumosos usualmente geram produtos mais associados, ou seja, com tendência à polinuclearidade. Isto está de acordo com os resultados da síntese de **F** e **G**, pois os produtos contendo isopropóxido têm nuclearidade mais alta que o material de partida que contém *tert*-butóxido.

Em nosso trabalho foi possível desenvolver uma nova rota de obtenção de **G** com bons rendimentos de cristalização (60 a 70%), tornando viável a sua utilização como precursor de alcóxidos mais complexos de vanádio(IV) não-oxo. Uma vez que a química destes compostos é praticamente inexplorada, há um estudo completo de reatividade a ser realizado, tanto com haletos e/ou alcóxidos de metais de interesse para a fixação de nitrogênio (Fe e Mo), como com outros metais que levem à obtenção de precursores de óxidos mistos de interesse industrial.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESTUDOS DO TERMOCROMISMO DE $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (G) EM SOLUÇÃO

Materiais que sofrem mudanças de cor induzidas pela mudança de temperatura são conhecidos como termocrômicos. Uma substância é caracterizada como termocrômica quando a mudança de cor é muito evidente ou quando as variações ocorrem de forma abrupta em uma pequena faixa de temperatura.^{172,173} O termocromismo pode ser observado tanto no estado sólido ou líquido (puro) quanto em solução.

A elucidação do mecanismo do fenômeno em solução normalmente envolve medidas físico-químicas e magnetoquímicas, além de estudos espectroscópicos por IV-TF, RMN, EPR e espectroscopia eletrônica.¹⁷⁴ Em complexos inorgânicos, o fenômeno geralmente está associado a processos de baixo custo energético, como mudanças na geometria molecular ou no número de moléculas de solvente na esfera de coordenação do metal, estabelecimento de equilíbrio dinâmico entre espécies em solução ou fluxionalidade dos ligantes.¹⁷⁵⁻¹⁷⁶

Quando o complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ é solubilizado em hexano ou tolueno e submetido a variação de temperatura, pode-se observar claramente uma mudança gradual e reversível de coloração da solução, que passa do azul-cobalto para o amarelo-ouro:



Para caracterizar melhor este fenômeno de termocromismo nas soluções de G, foram realizados estudos através de estudos espectroscópicos e

magnetoquímicos, na faixa de 315 a 210 K. Os resultados são apresentados a seguir.

7.1. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

O espectro eletrônico de uma solução de **G** em hexano a 315 K apresenta uma banda alargada com máximo em 674 nm, correspondente à combinação das bandas em 755 e 680 nm (seção 6.4 e Figura 41). Com o abaixamento da temperatura da solução, observou-se uma diminuição gradual de intensidade da banda com máximo em 674 nm e o aparecimento de uma banda em 470 nm (Figura 41). A presença do ponto isobéstico em 530 nm suporta a existência de apenas duas espécies em solução (azul e amarela). A coloração verde deve-se provavelmente à coexistência das duas espécies em uma dada faixa de temperatura.

Os espectros eletrônicos de **G** em soluções com tolueno, diclorometano, thf, isopropanol e acetonitrila não apresentaram solvatocromismo, mas o termocromismo foi observado em todos os solventes.

O efeito da variação da temperatura sobre a absorvância em um único comprimento de onda (674 nm) foi avaliado com o intuito de verificar a reversibilidade da interconversão das duas espécies (Figura 42). Considerando os erros experimentais, os resultados demonstram que o processo é do tipo contínuo, reversível e não apresenta histerese.¹⁷⁶ A diferenciação entre as duas espécies pode estar associada à fluxionalidade dos ligantes isopropóxido e/ou a um equilíbrio de associação ↔ dissociação de centros de V^{IV} na solução, como será discutido a seguir.^{176,177}

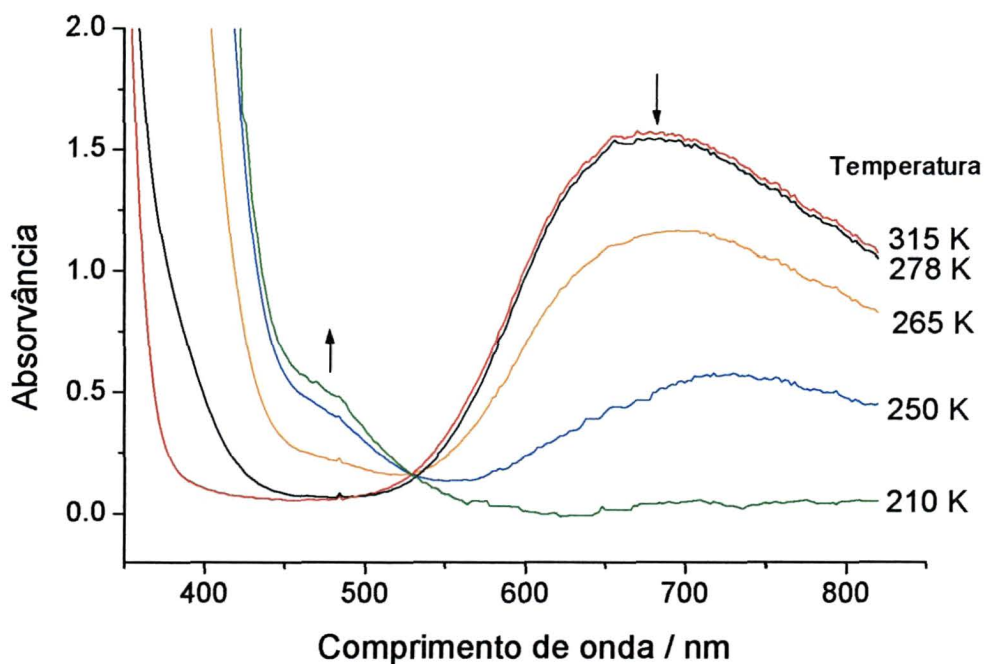


Figura 41: Espectros eletrônicos de **G** em solução $6,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em hexano. As setas indicam as mudanças de intensidade das absorções com o decréscimo da temperatura.

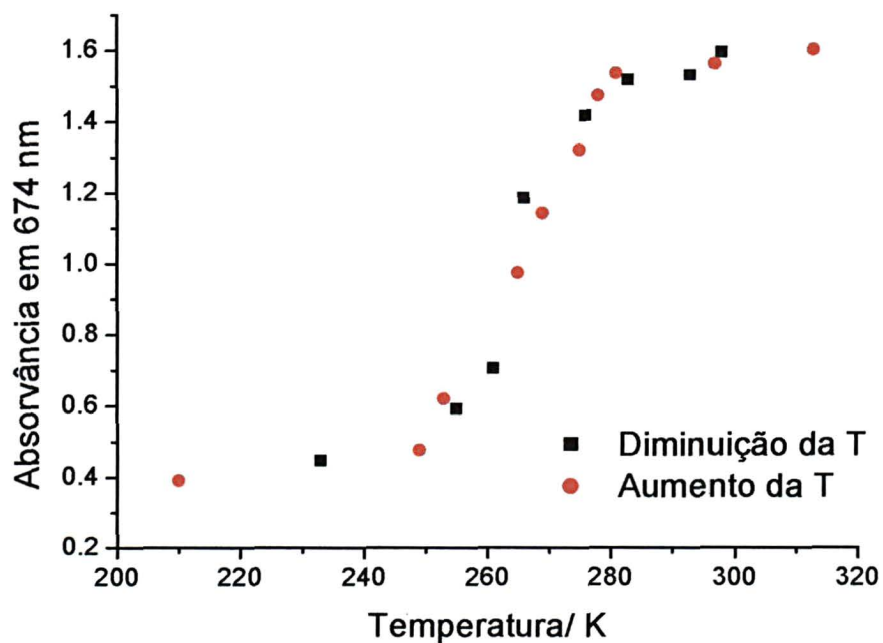


Figura 42: Variação da absorvância em 674 nm de uma solução de **G** ($6,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em hexano em função da temperatura.

7.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho em solução com hexano foram registrados a 298 e a 203 K (Figura 43). O espectro à temperatura ambiente apresenta bandas a 668 cm^{-1} para $\nu(\text{V-O})$, 962 e 1109 cm^{-1} para $\nu(\text{C-O})$ e 847 cm^{-1} , esta última atribuída a vibrações do esqueleto isopropóxido.⁹⁹⁻¹⁰⁴ O espectro a 203 K (solução amarela) apresenta-se melhor resolvido e com bandas adicionais ou deslocadas em relação ao espectro à temperatura ambiente (solução azul).

Além de modificar a composição de sistemas em equilíbrio, o abaixamento da temperatura pode promover uma alteração na dinâmica molecular na solução, ou seja, modificar a velocidade de interconversão de espécies estáveis.^{178,179} Por isso, no caso de **G**, poder-se-ia esperar que os espectros observados representassem uma média de todas as configurações existentes nas soluções, nas temperaturas de análise. No entanto, as temperaturas foram selecionadas de forma a favorecer uma das espécies (azul ou amarela) individualmente, com base nos dados de espectroscopia eletrônica e de RPE. Assim, considera-se (numa aproximação) que cada um dos espectros da Figura 43 representa a contribuição individual da espécie majoritária na temperatura de indicada.

O termocromismo de **G** em solução pode dever-se à fluxionalidade dos ligantes alcóxido. Este tipo de termocromismo foi observado em complexos de rutênio do tipo $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{L}]^{180}$, onde $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, PMe_2Ph , $\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$, e caracterizado por ^1H -, ^{31}P - e ^{19}F -RMN. Outra possibilidade é a existência de um equilíbrio de agregação - desagregação de espécies de vanádio(IV) de diferentes nuclearidades. Situação similar a esta foi relatada no estado sólido para complexos

de vanádio(IV) vanadila com base de Schiff tetradentadas¹⁸¹ e em soluções de compostos orgânicos contendo o grupo nitroso.¹⁸²

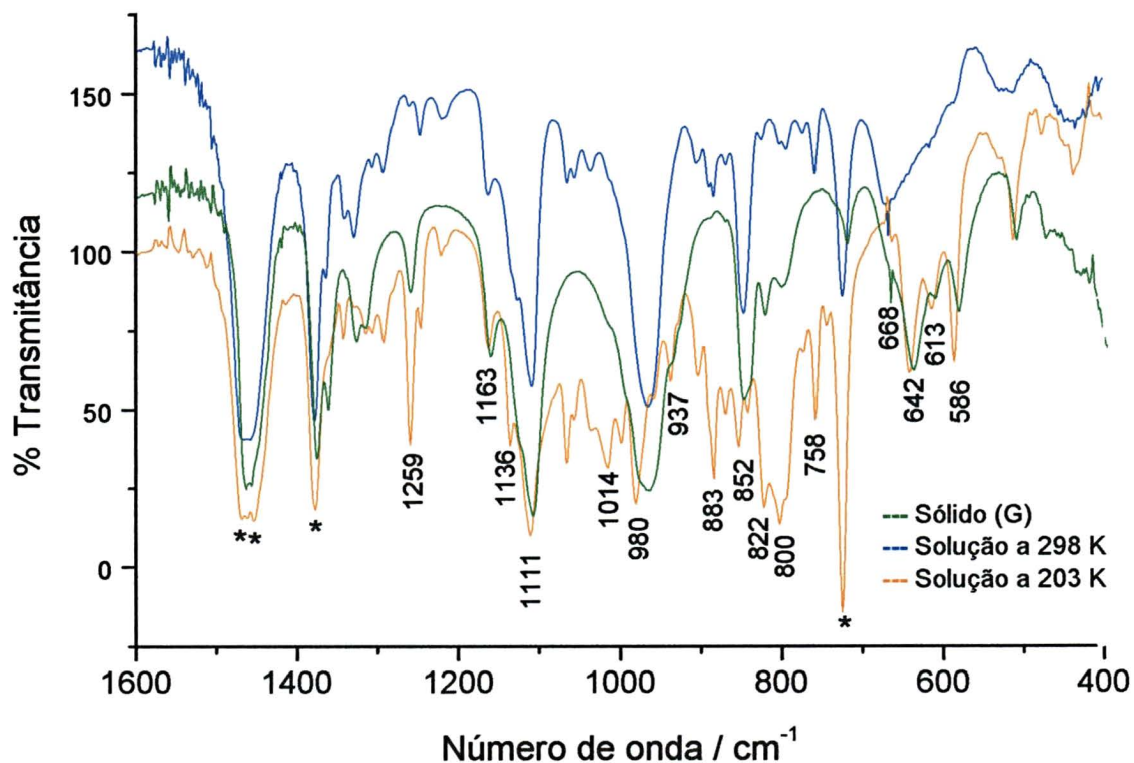


Figura 43: Espectros de infravermelho de **G** no sólido (em emulsão com Nujol) e em solução com hexano[#] a 298K e a 203 K.

Na análise detalhada dos espectros de **G** nas diferentes temperaturas, verifica-se que a 203 K podem ser observadas bandas em 800, 822, 937, 1014 e 1259 cm^{-1} que não aparecem no espectro em solução à temperatura ambiente, mas que existem no espectro de **G** no estado sólido (Figuras 29 e 43). Aparentemente o espectro à temperatura ambiente é o de uma espécie de maior simetria, possivelmente mononuclear, enquanto a 203 K observa-se um espectro mais

[#] Bandas do hexano: 723 $\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$, 1377 $\delta_s(\text{C-H}, \text{CH}_2)$, 1464 $\delta_s(\text{C-H}, \text{CH}_3)$, (ρ = deformação angular fora do plano; δ_s = deformação angular no plano).⁸²

semelhante aos registrados para espécies de maior nuclearidade, como por exemplo o de **G** no estado sólido.

Esta hipótese é reforçada pelos estudos ebulioscópicos realizados por Bradley¹³⁵ em uma série de tetraalcóxidos de vanádio(IV). Segundo aquele pesquisador, todos os alcóxidos secundários e terciários de vanádio(IV) são monoméricos exceto o $V(OPr^i)_4$, que apresenta um pequeno grau de associação (1,17). Assim os resultados apresentados até o momento são compatíveis com um equilíbrio entre uma espécie monomérica (azul, favorecida por temperaturas altas) e uma espécie de maior nuclearidade (amarela, gerada em temperaturas mais baixas) nas soluções de **G**.

7.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O espectro de RPE em solução a 300 K apresenta as 8 linhas hiperfinas do espectro isotrópico esperado ($g_{iso} = 1,964$; $A_{iso} = 70,9$ G) para uma espécie de vanádio(IV) (Figura 44).^{146,183} Estas linhas surgem da interação do momento angular de spin do elétron desemparelhado com o momento angular de spin nuclear do vanádio ($I = 7/2$).

O abaixamento da temperatura faz com que as linhas observadas a 300K desapareçam gradualmente, enquanto um novo conjunto de 8 linhas vai se definindo (Figura 44). O espectro de 8 linhas observado a 210 K possui parâmetros isotrópicos distintos ($g_{iso} = 1,957$; $A_{iso} = 78,8$ G) dos determinados a partir do espectro à temperatura ambiente. A faixa de temperatura em que estas mudanças ocorrem é coerente com a observada para o termocromismo azul ↔ amarelo. Este

comportamento é mais uma evidência a favor da existência de duas espécies em equilíbrio.

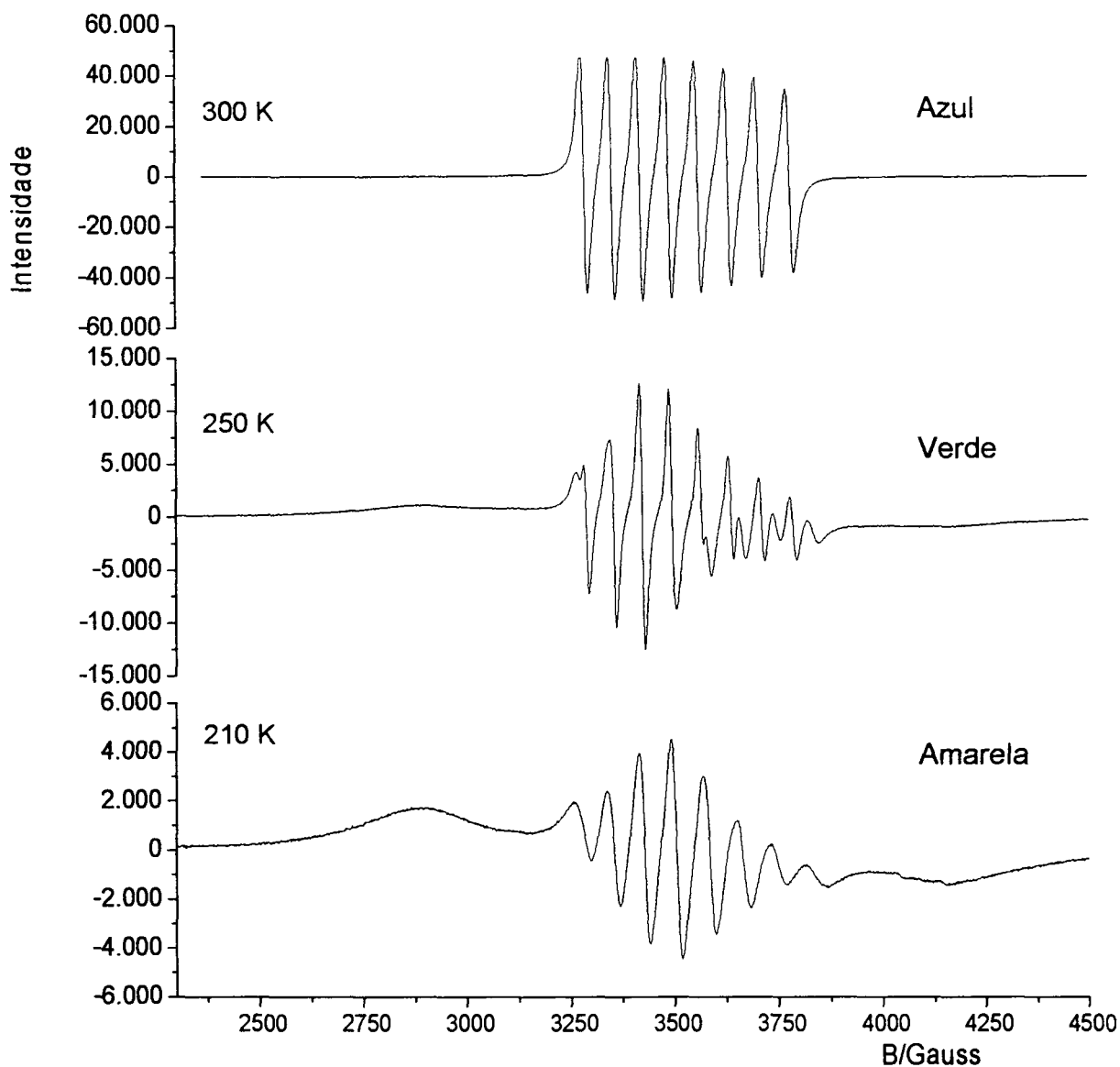


Figura 44: Mudanças nos espectros de RPE de $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ (**G**) em solução com hexano na faixa de temperaturas de 300 a 210 K.

A comparação dos parâmetros isotrópicos de RPE obtidos para **G** em solução com os de outros alcóxidos de vanádio(IV) descritos na literatura pode auxiliar a identificação dos componentes da mistura de equilíbrio (Tabela 22). Por exemplo, o

espectro de RPE de “V(OMe)₄” em solução de benzeno apresenta apenas uma banda alargada que não possui estrutura hiperfina, mesmo a 120 K. Este comportamento é consistente com o de espécies oligoméricas em que há interações entre dipolos magnéticos. De fato, os estudos de RPE, espectroscopia eletrônica e de determinação de massa molecular levaram à formulação [V₃(OMe)₁₂] para o complexo.¹⁴⁶

Tabela 22: Parâmetros isotrópicos de RPE registrados para alcóxidos de vanádio(IV)

Composto	g_{iso}	A_{iso} / G
Solução de G a 300 K	1,964	70,9
Solução de G a 210 K	1,957	78,8
[V(OBu ^t) ₄] ^{145,146} (monômero)	1,964 ± 0,005	68,5
{V(OEt) ₄ } ₂ ¹⁴⁶ (dímero)	1,952 ± 0,005	78,0
{V(OMe) ₄ } ₃ ¹⁴⁶ (trímero)	1,955	Sinal largo

Já o espectro de RPE de {V(OEt)₄}₂ em solução com benzeno à temperatura ambiente apresenta uma estrutura de bandas alargada com resolução parcial das 8 linhas esperadas para o ⁵¹V.¹⁴⁶ O padrão espectral e os parâmetros g_{iso} e A_{iso} , característicos de uma estrutura dimérica com interação entre dipolos magnéticos, são próximos dos registrados para a solução de **G** a 210 K (Tabela 22). Naquele composto, como em **G**, o vanádio é pentacoordenado.

Finalmente, o espectro de [V(OBu^t)₄]¹⁴⁶ o alcóxido mais estudado da série, apresenta 8 linhas à temperatura ambiente que se resolvem em componentes paralelos e perpendiculares a 77 K (Seção 5.2.2). Os parâmetros de RPE de

$[V(OBu^t)_4]$ à temperatura ambiente são muito próximos dos registrados para a solução de **G** a 300 K.

Na análise por RPE, o abaixamento gradual da temperatura de 190 K até 10 K é acompanhado pela conversão do espectro de 8 linhas da espécie amarela (Figura 44) em um espectro rômboico de linhas alargadas centrado em 3400 G (Δ_{pp} de 1400 G), que pode ser atribuído à transição $\Delta M_s = 1$ do componente com $S = 1$ da mistura em equilíbrio (Figura 45). Este espectro apresenta uma resolução parcial das linhas paralelas e perpendiculares centradas em 3400 G. Além destas, em torno de 1700 G é observada a banda característica da transição proibida $\Delta M_s = 2$ (*half-field transition*).

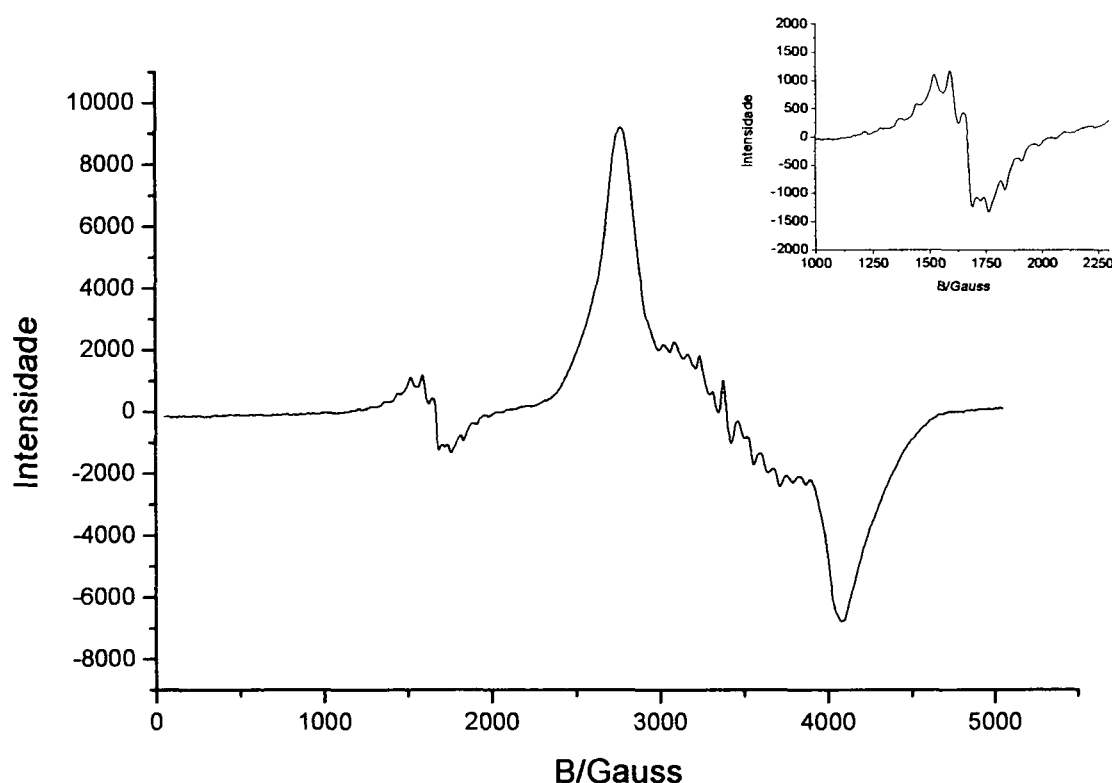
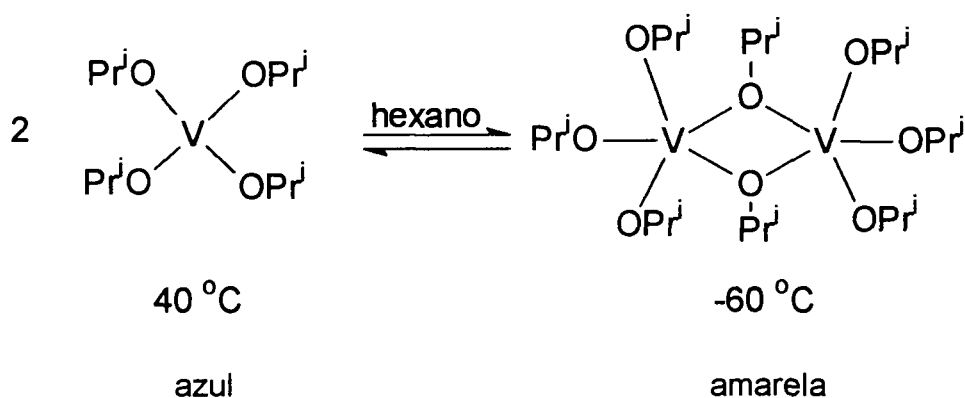


Figura 45: Espectro de RPE de $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**) em solução com hexano a 77 K. No canto superior direito pode-se observar uma expansão do sinal gerado pela transição proibida (*half-field transition*).

Em concordância com o observado no estado sólido, os espectros de RPE em solução, registrados em temperaturas inferiores a 210 K, são compatíveis com os observados para compostos de vanádio(IV) binucleares ($S = 1$) com pequena interação entre os elétrons desemparelhados de cada centro metálico.^{128,159,159}

Embora não haja dados de literatura sobre uma possível dependência entre a complexidade molecular de alcóxidos de vanádio e a concentração de soluções (ou a variação da temperatura), o valor não integral do grau de associação do $V(OPr^j)_4$,¹³⁵ juntamente com os resultados das análises de **G** por IV-TF, RPE em solução (300 a 210 K), espectroscopia eletrônica e estudos magnetoquímicos ($\mu_{eff} = 1,67 \beta_e N$ para a solução com tolueno à temperatura ambiente) sugerem a existência de um equilíbrio entre uma espécie mono- e uma espécie binuclear nas soluções de **G** (Esquema 14). Temperaturas mais altas ($\sim 40^\circ\text{C}$) favorecem a espécie mononuclear, enquanto temperaturas mais baixas ($\sim -60^\circ\text{C}$) levam à predominância do agregado binuclear na solução.



Esquema 14: Espécies químicas em equilíbrio nas soluções de **G** em hexano.

7.4. O EFEITO DA TEMPERATURA NO EQUILÍBRIO MONO ↔ BINUCLEAR

A partir dos dados da análise espectroscópica no UV-vis com variação de temperatura (Figura 42) e assumindo a predominância de $[V(OPr^i)_4]$ na solução azul a 315 K e de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ na solução amarela a 210 K, julgamos adequadas as seguintes considerações:

- A 315 K a concentração de $[V(OPr^i)_4]$ é máxima ($12,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), enquanto a concentração de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ é aproximadamente nula; então, o espectro observado a esta temperatura é apenas o da espécie mononuclear ($\epsilon_{674} = 129,34 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- A 210 K, a concentração de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ é máxima ($6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e a concentração de $[V(OPr^i)_4]$ é aproximadamente nula. Portanto, o espectro registrado é o da espécie binuclear ($\epsilon_{470} = 88 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

As concentrações de equilíbrio de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ e $[V(OPr^i)_4]$ foram calculadas, em cada uma das diferentes temperaturas de análise, a partir das absorvidades molares e das absorvâncias em 470 e 674 nm, respectivamente (Tabela 23). A constante de equilíbrio da reação foi então calculada de acordo com a equação:¹⁸⁴

$$K = \frac{[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]_{\text{eq}}}{[V(OPr^i)_4]_{\text{eq}}^2}$$

Tabela 23: Valores da constante de equilíbrio da reação de dimerização do $[V(OPr^i)_4]$ em função da temperatura

Temperatura / K	Concentração de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Concentração de $[V(OPr^i)_4] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Constante de equilíbrio calculada
233	0,00249	0,005581	899,9
248	0,003694	0,005127	375,7
253	0,004796	0,004714	204,9
261	0,005454	0,004509	151,6
265	0,007539	0,003125	54,9
266	0,009175	0,002801	33,3
269	0,008847	0,002701	34,5
275	0,010216	0,001751	16,8
276	0,010958	0,001574	13,1
283	0,011741	0,001387	10,1
297	0,012093	0,000992	6,8
298	0,012337	0,000748	4,9

A diminuição no valor da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura (Tabela 23) indica que a formação do complexo binuclear a partir de $[V(OPr^i)_4]$ é um processo exotérmico.¹⁸⁴ Isso é compatível com a ocorrência de uma agregação molecular, com liberação de energia na formação das novas ligações V-O das pontes isopropóxido.

O emprego da equação de Van't Hoff¹⁸⁴ e do gráfico de $\ln(K)$ em função do inverso da temperatura (Figura 46) gerou um valor da variação de entalpia de reação ($\Delta H_{\text{reação}} = -54,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) da mesma magnitude do encontrado na formação da amônia ($\Delta H_{\text{formação}}^{\circ} = -46,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁸⁵ e do metano ($\Delta H_{\text{formação}}^{\circ} = -74,81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),¹⁸⁵ ambos no estado gasoso. O valor de ΔH menor que o observado na formação do VO_2 ($\Delta H_{\text{formação}}^{\circ} = -232 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁸⁶ e do V_2O_5 ($\Delta H_{\text{formação}}^{\circ} = -1550,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^{185,186} é

compatível com a menor estabilidade do complexo binuclear em relação aos óxidos de vanádio.

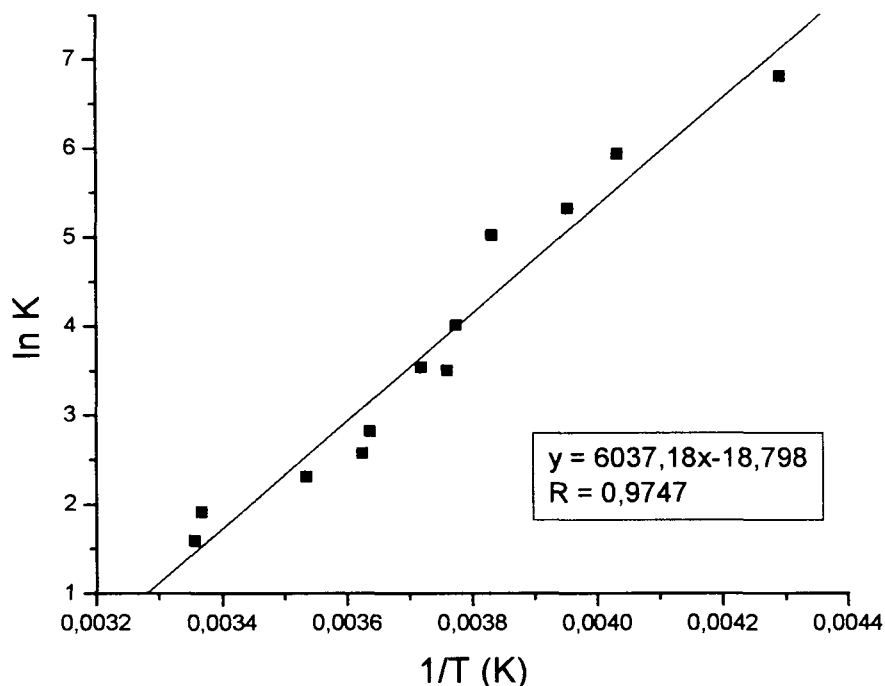


Figura 46: Gráfico do logaritmo neperiano da constante de equilíbrio (ln K) em função do inverso da temperatura.

7.5. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS DE G EM SOLUÇÃO

Os estudos magnetoquímicos em solução com variação da temperatura foram realizados em tolueno deuterado através do método de Evans.^{84,85} Como em praticamente toda a faixa de temperatura empregada neste experimento coexistem as espécies amarela e azul, os resultados refletem o comportamento da mistura desses compostos na solução (Figura 47).

Os valores do momento magnético efetivo aumentam ligeiramente com a diminuição da temperatura (2,17 β_e a 340 K e 2,47 β_e a 190 K). Esse comportamento,

juntamente com o valor do parâmetro de Weiss ($\theta = 86,9^\circ$) obtido por extrapolação do gráfico de χ_M^{-1} versus T para $\chi_M^{-1} = \text{zero}$, é compatível com a presença de pelo menos uma espécie em solução com interação ferromagnética entre centros metálicos.¹⁶⁷ Esta interação pode ocorrer através das pontes alcóxido da espécie binuclear, como observado no estado sólido a temperaturas abaixo de 50 K (Figura 37).

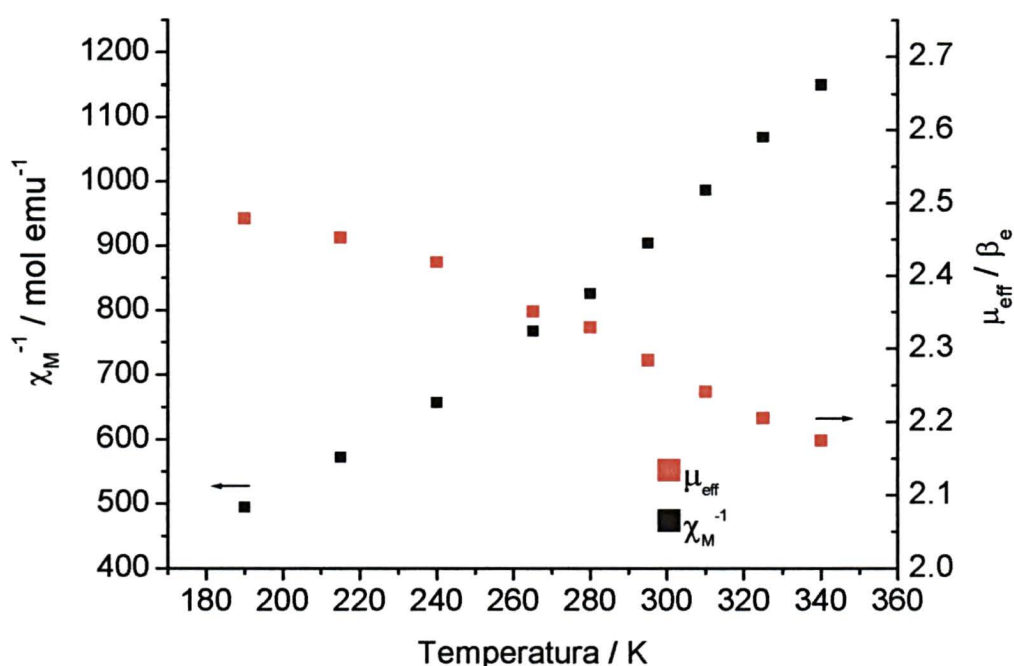


Figura 47: Gráfico do inverso da susceptibilidade magnética molar (χ_M^{-1}) e do momento magnético efetivo (μ_{eff}) versus temperatura. O experimento foi realizado em uma solução $5,92 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹ de **G** em C₆D₅(CD₃).

7.6. COMPORTAMENTO DICRÓICO DE [V₂(μ-OPrⁱ)₂(OPrⁱ)₆]

O complexo **G** não apresentou comportamento termocrômico no sólido (monocristal), mesmo quando resfriado a 77 K ou aquecido a 98°C. No entanto, em algumas sínteses pôde-se observar a formação de cristais amarelos quando o

sistema permanecia em repouso a -20°C por longos períodos (> 20 dias). Para investigar esta ocorrência, uma solução de **G** em tolueno foi preparada e resfriada a -70°C por sete dias, produzindo uma mistura de cristais verdes e amarelos em proporção aproximada 1:1. Estes cristais foram submetidos a análise por difratometria de raios-X mas, segundo o cristalógrafo, os cristais são dicróicos, variando entre a coloração verde e amarela conforme o ângulo de incidência da luz. A célula unitária e os dados cristalográficos obtidos para os cristais deste lote foram os mesmos registrados para **G** à mesma temperatura (77 K). Um estudo deste comportamento dicróico está entre os objetivos de curto prazo da continuidade deste trabalho.

Quando aquecido a temperaturas superiores a 100°C , o produto **G** se decompõe formando um sólido marrom. Por outro lado, quando **G** é exposto a radiação infravermelha, o sólido verde-escuro funde-se rapidamente, formando um líquido azul de coloração muito semelhante à observada em solução à temperatura ambiente. Este comportamento pode indicar uma estrutura mononuclear no estado líquido. Estudos espectroscópicos de RPE e IV-TF em **G** fundido serão realizados em breve para confirmar esta hipótese.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO: HALO-COMPLEXOS DE FERRO E VANÁDIO

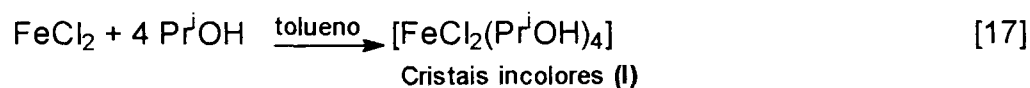
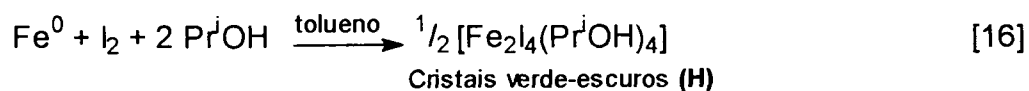
8.1. PREPARAÇÃO DE HALO-ALCOOLATOS DE FERRO

Entre as dificuldades apresentadas na obtenção de alcóxidos heterometálicos com ferro(II) estão o caráter polimérico e a baixa solubilidade de materiais de partida como o FeCl_2 e o $[\text{Fe}(\text{OR})_2]_\infty$, que freqüentemente levam a baixos rendimentos de síntese.^{100,187,188} Diante desta dificuldade passou-se a buscar precursores de Fe^{II} que fossem preparados em alto rendimento, purificados por cristalização e principalmente que apresentassem solubilidade nos solventes orgânicos normalmente utilizados em sínteses.

Atualmente são conhecidos vários complexos de ferro(II/III) com ligantes polidentados O-doadores ou O,X-doadores (X = N, S, C, entre outros), empregados como modelos biomiméticos.¹⁸⁹⁻¹⁹² Há ainda os compostos do tipo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ e $[\text{FeX}_2(\text{OH}_2)_n]$ (X = haleto; n = 2 ou 4), que têm sido amplamente utilizados como materiais de partida em soluções aquosas.^{193,194} Em sistemas em que se exige meio anidro de baixa polaridade, são empregados complexos de ferro(II) com éteres (tetraidrofurano, 1,2-dimetóxietano, 1,4-dioxano).^{193,194} À exceção do presente trabalho e de outros resultados publicados recentemente pelo nosso grupo de pesquisa,⁹⁷ não há relatos de complexos de Fe^{II} completamente caracterizados com álcoois monodentados como ligantes.

Com o objetivo de desenvolver uma entrada adequada para a química de ferro(II) em meio prático não-aquoso, dois novos halo-complexos de ferro(II) com

álcool coordenado foram preparados neste trabalho (Equações 16 e 17). Os dois compostos são sensíveis ao ar, sendo o iodeto particularmente higroscópico e de decomposição mais rápida do que o cloreto.



A reação de oxidação do $\text{Fe}^0_{(s)}$ por iodo em tolueno/isopropanol (Equação 16) produziu prismas hexagonais verde-escuros e cristais verdes mais claros em forma de agulhas. Os resultados das análises por espectroscopia no infravermelho, da dosagem de ferro e dos estudos magnetoquímicos à temperatura ambiente sugeriram que esses dois sólidos fossem o mesmo produto em dois hábitos cristalinos diferentes (produto **H**). Posteriormente, as análises por difratometria de raios-X confirmaram este resultado, sendo a forma prismática favorecida quando a cristalização é lenta. Já a reação de FeCl_2 com isopropanol em tolueno (Equação 17) produziu somente cristais incolores em forma de agulhas (produto **I**).

Os resultados da análise elementar de **H** estão em boa concordância com os teores esperados para um complexo de fórmula mínima $\text{FeI}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2$ (Tabela 24). Já o teor de carbono obtido para **I**, um pouco mais baixo que o calculado para $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$, pode dever-se à perda de isopropanol coordenado, pois os cristais incolores tornam-se opacos e quebradiços quando submetidos a vácuo dinâmico ou estocados por longos períodos. Este comportamento já tinha sido observado com outros cloro-alcoolatos (produtos **B** e **C**).^{79,123-125}

Outra formulação considerada para **I** foi $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-Cl})\text{FeCl}_3]_\infty$ (fórmula mínima $\{\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}$).⁹⁷ Esse cloroisopropanolato de ferro(II) já tinha sido

sintetizado em nosso laboratório pela então aluna de iniciação científica Rúbia Camila R. Bottini, que utilizou uma rota sintética envolvendo a oxidação do ferro metálico por ácido clorídrico, seguida da desidratação do aquocomplexo resultante com trietóximetano em presença de isopropanol.⁹⁷ O produto polimérico, no entanto, possui teores de C, H e Fe bem distintos dos obtidos para I (Tabela 24).

Tabela 24: Resultados da análise elementar dos alcoolatos de ferro(II)

Teores (% m/m)	C	H	Fe
Calculados para $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$	16,8	3,8	12,9
Obtidos para os cristais verde-escuros (H)	16,1	3,8	12,1
Calculados para $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$	39,3	8,8	15,2
Calculados para $\{\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$	29,2	6,5	22,6
Obtidos para os cristais incolores (I)	37,6	8,7	14,7

8.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho de H e I apresentam bandas características do isopropanol, sugerindo a coordenação do álcool ao metal (Tabela 25). As bandas referentes aos estiramentos das ligações Fe-haleto e Fe-O geralmente ocorrem abaixo de 400 cm^{-1} e não foram observadas nesta análise¹⁰⁹ (Figuras 48 e 49).

Os espectros de H e I apresentam bandas alargadas na região entre 3200 e 3600 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a $\nu(\text{O-H})$ de Pr^iOH .⁹⁹⁻¹⁰⁴ O alargamento e o aparecimento de três bandas nesta região para H ($3450, 3404, 3325\text{ cm}^{-1}$) sugere a presença de isopropanol em ligação de hidrogênio intra- e/ou intermolecular em pelo menos dois ambientes distintos de álcool. As bandas referentes aos estiramentos

$\nu(\text{C-O})$ do isopropanol ocorrem na região entre 1015 e 1140 cm^{-1} . Os espectros destes alcoolatos apresentam ainda uma banda em $810 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, característica das vibrações do esqueleto carbônico das isopropilas.

Tabela 25: Algumas absorções dos produtos H e I, identificadas como sendo características de alcoolatos na região do infravermelho. Valores expressos em cm^{-1} .

Atribuições tentativas ⁹⁹⁻¹⁰⁴	Produto H	Produto I
$\nu(\text{O-H})$ de $\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH}$	3450, 3325, 3404	3356
$\nu(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$	1280, 1259	1295, 1260
$\rho(\text{CH}_3)$	1151, 922	1159, 931
$\nu(\text{C-O})$ de $\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH}$	1138, 1074 e 1018	1139, 1095 e 1016
Vibrações do esqueleto $\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH}$	808	815

ν = estiramentos simétricos e assimétricos, ρ = deformação angular fora do plano, δ = deformação angular no plano

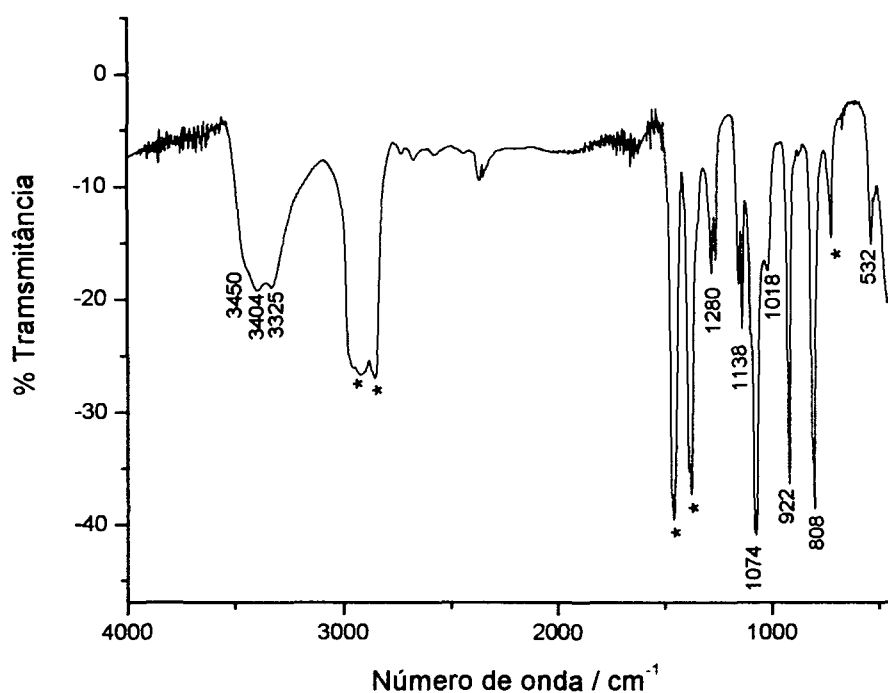


Figura 48: Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para $[\text{Fe}(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H) em emulsão com Nujol.

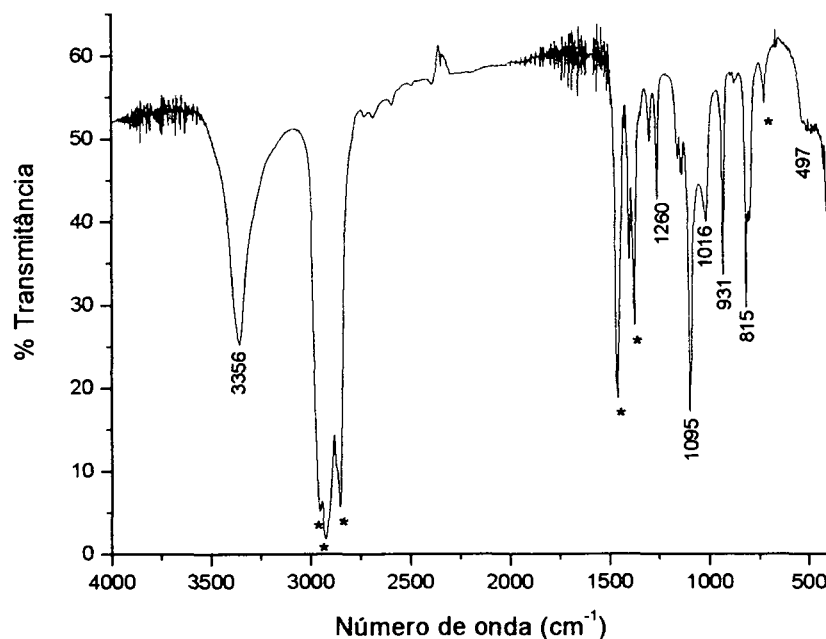


Figura 49: Espectro de absorção na região do infravermelho, registrado para $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^j)_4]$ (I) em emulsão com Nujol.

8.1.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os estudos de RPE nos sólidos **H** e **I** pulverizados, à temperatura ambiente, foram realizados com o objetivo de verificar a ocorrência (ou não) de oxidação do ferro(II) a ferro(III) no decorrer das reações de formação dos complexos.

Apesar de possuírem elétrons desemparelhados, espécies contendo Fe^{II} spin alto geralmente não produzem espectros de RPE à temperatura ambiente.¹¹⁷ Nesses complexos o efeito de campo zero (acoplamento spin-órbita no estado fundamental) é grande, levando ao desdobramento de diferentes estados eletrônicos próximos em energia. As transições entre esses estados apresentam energias muito próximas, que geram linhas de ressonância sobrepostas. Como consequência, a largura de linha torna-se muito grande e o espectro não é observado.¹¹⁷ Centros de

ferro(III) spin alto, por outro lado, geralmente apresentam sinais de RPE à temperatura ambiente. Espécies perfeitamente octaédricas ou pouco distorcidas produzem sinais com $g = 2,0$. Espécies axiais freqüentemente apresentam $g_{\parallel} \cong 2,0$ e $g_{\perp} \cong 6,0$. Os espectros de espécies rômbricas, por sua vez, são caracterizados por ressonâncias com $g = 0,9, 4,3$ e $9,7$.¹¹⁷

Os compostos **H** e **I** mostraram-se silenciosos na análise por RPE, o que é consistente com o grande acoplamento spin-órbita no estado fundamental apresentado por centros de ferro(II)^{194,195} e confirma a manutenção desse estado de oxidação nos produtos.

8.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL)

A estrutura molecular de *trans*-[FeCl₂(PrⁱOH)₄]⁹⁷ (**I**) apresenta um centro de ferro hexacoordenado em geometria aproximadamente octaédrica, com as moléculas do ligante isopropanol no plano equatorial (Figura 50). Uma pequena quantidade deste produto já tinha sido isolada no nosso laboratório pela então aluna de mestrado Dayane M. Reis, a partir da reação entre [Ti(OPrⁱ)₄], KOPrⁱ e FeCl₃ em tolueno/isopropanol.¹³³ Naquela reação, parte do FeCl₃ foi reduzido pelo álcool formando *trans*-[FeCl₂(PrⁱOH)₄] e acetona. Os cristais incolores isolados nas duas sínteses foram submetidos a análise por DRX de monocristal, o que confirmou sua identidade. Os dados cristalográficos completos foram apresentados e discutidos na dissertação de mestrado já mencionada e foram publicados recentemente pelo nosso grupo de pesquisa.^{97,133}

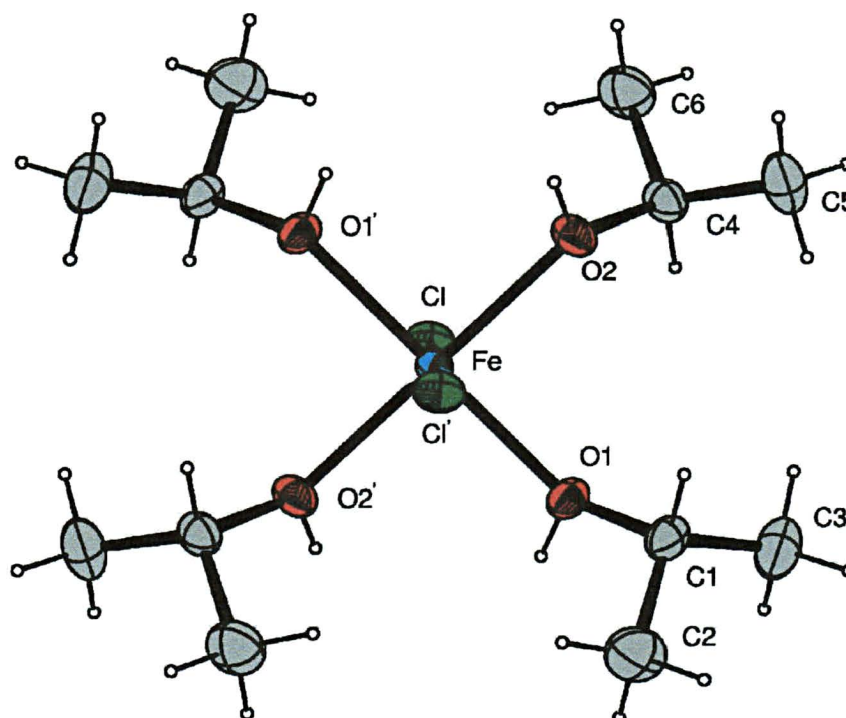


Figura 50: Representação ORTEP da estrutura molecular de *trans*-[FeCl₂(HOPrⁱ)₄] (I), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados apenas para átomos não-hidrogenóides, compreendem 50% da probabilidade de deslocamento.^{97,133}

A estrutura molecular de [Fe(PrⁱOH)₄(μ-I)₂Fe]₂ (H) (Figura 51) compreende dois centros de ferro em geometrias diferentes, unidos por dois iodetos em ponte. O centro Fe(1) é tetraédrico e encontra-se coordenado apenas a iodetos, enquanto o Fe(2) é octaédrico e liga-se também a moléculas de isopropanol. Os principais dados cristalográficos obtidos para H são apresentados na Tabela 26, enquanto os comprimentos e ângulos de ligação selecionados são relatados na Tabela 27.

As pontes iodeto causam uma distorção na geometria dos dois centros metálicos, como demonstrado pelos ângulos I(1)-Fe(1)-I(2) de 100,46(2)° e

I(2)-Fe(2)-I(1) de $89,072(17)^\circ$ (comparados com os ideais de 109° e 90° , respectivamente). Em espécies que contêm este tipo de anel M-(μ -X)₂-M (X = haleto, enxofre, oxigênio), esta distorção é geralmente mais acentuada que em **H**, com uma diminuição significativa dos ângulos e dos comprimentos das ligações envolvidas nas pontes.¹⁹⁶ Em **H**, o volume dos iodetos e a presença de duas geometrias distintas faz com que este efeito seja atenuado.

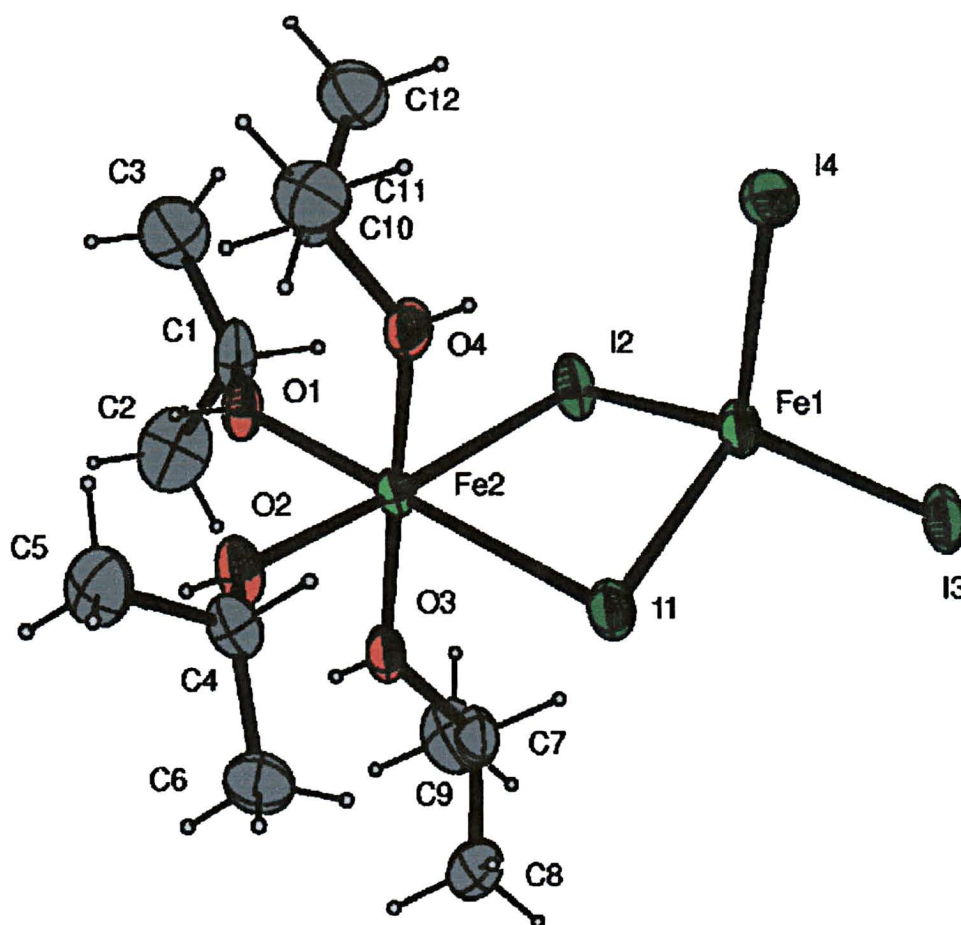


Figura 51: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados apenas para átomos não-hidrogenóides, compreendem 50% da probabilidade de deslocamento.⁹⁷

Tabela 26: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[\text{Fe}(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2] (\text{H})$

Fórmula unitária	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{I}_4\text{O}_4$
Massa molar	859,68 g·mol ⁻¹
Forma / cor	Prismas verde-escuros
Dimensões do cristal	0,3 x 0,3 x 0,3 mm
Temperatura da coleta dos dados	173(2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (n° 14)
Parâmetros reticulares	$a = 11,7561(4) \text{ \AA}$ $b = 14,5106(4) \text{ \AA}$ $\beta = 91,967(1)^{\circ}$ $c = 15,1694(5) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	2586,19(10) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4
Densidade calculada	2,21 Mg·m ⁻³
$F(000)$	1600
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo K_{α})
Coeficiente de absorção (μ)	5,91 mm ⁻¹
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,74 a 24,98°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$
Número de reflexões coletadas	15933
Número de reflexões independentes	4335 [$R(\text{int}) = 0,048$]
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	3921
Número de parâmetros refinados em F^2	215
“Goodness-of-fit” em F^2	1,140
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,68 e -0,79 e/Å ³
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,028, wR_2 = 0,062$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,034, wR_2 = 0,064$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

- Todos os átomos de hidrogênio dos grupos O-H foram refinados isotropicamente; os demais hidrogênios foram colocados em posições calculadas.
- Todos os átomos diferentes de hidrogênio foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL – 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

Tabela 27: Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H)

Comprimentos de ligação (Å)		
Fe – I _{terminal}	Fe(1)-I(3)	2,6065(7)
	Fe(1)-I(4)	2,6331(7)
Fe – I _{ponte}	Fe(1)-I(1)	2,6516(7)
	Fe(1)-I(2)	2,6614(7)
	Fe(2)-I(1)	2,9663(6)
	Fe(2)-I(2)	2,8552(6)
Fe – O	Fe(2)-O(1)	2,143(3)
	Fe(2)-O(2)	2,143(3)
	Fe(2)-O(3)	2,045(4)
	Fe(2)-O(4)	2,076(3)
Fe ... Fe	Fe(1)-Fe(2)	3,671*
C – O	O(1)-C(1)	1,460(6)
	O(2)-C(4)	1,463(5)
	O(3)-C(7)	1,470(6)
	O(4)-C(10)	1,455(6)
Ângulos (°)		
Fe – I _{ponte} – Fe	Fe(1)-I(1)-Fe(2)	81,364(18)
	Fe(1)-I(2)-Fe(2)	83,321(19)
I _{ponte} – Fe – I _{ponte}	I(1)-Fe(1)-I(2)	100,46(2)
	I(2)-Fe(2)-I(1)	89,072(17)
I _{terminal} – Fe – I _{terminal}	I(3)-Fe(1)-I(4)	115,39(2)
I _{terminal} – Fe – I _{ponte}	I(3)-Fe(1)-I(1)	113,54(3)
	I(4)-Fe(1)-I(1)	109,22(3)
	I(3)-Fe(1)-I(2)	108,82(3)
	I(4)-Fe(1)-I(2)	108,25(2)
O – Fe – O	O(3)-Fe(2)-O(4)	174,60(15)
	O(3)-Fe(2)-O(2)	88,49(14)
	O(4)-Fe(2)-O(2)	88,46(15)
	O(3)-Fe(2)-O(1)	91,63(14)
	O(4)-Fe(2)-O(1)	92,30(14)
O – Fe – I _{ponte}	O(2)-Fe(2)-I(2)	175,75(9)
	O(1)-Fe(2)-I(1)	174,85(9)
C – O – Fe	C(1)-O(1)-Fe(2)	131,9(3)
	C(4)-O(2)-Fe(2)	130,7(3)
	C(7)-O(3)-Fe(2)	134,1(3)
	C(10)-O(4)-Fe(2)	132,8(3)

* Valor obtido a partir dos dados de difratometria de raios-X, utilizando o programa MOLDEM.¹⁵⁴

O ângulo médio $I_{\text{terminal}} - \text{Fe} - I_{\text{ponte}}$ de $109,98(3)^\circ$ em Fe(1) é consistente com a geometria próxima da tetraédrica. Os comprimentos de ligação Fe(1)- I_{terminal} (média = 2,6198 Å) são ligeiramente menores que Fe(1)-(μ -I) (média = 2,6565 Å). A distância Fe- I_{terminal} é compatível com a encontrada em complexos similares de Fe^{II}, como por exemplo [FeI₂(btmgp)] (btmgp = 1,3-bis(*N,N,N',N'*-tetrametilguanidina-propano), onde ela é de 2,6296(7) Å.¹⁹⁷

Os ângulos em torno do centro de Fe(2) são compatíveis com uma geometria octaédrica pouco distorcida. As distorções observadas são determinadas pela restrição espacial causada pelo anel Fe-(μ -I)-Fe, pelas interações I...HOR (discutidas a seguir) e pelo efeito estérico das isopropilas.

As distâncias O(1,2)-Fe(2) (média = 2,143(3) Å) são maiores que as distâncias O(3,4)-Fe(2) (média = 2,061(3)Å). Este efeito está provavelmente relacionado com a influência *trans* dos iodetos da ponte.¹⁹⁶

As distâncias O(4)-I(4) (3,876 Å) e O(3)-I(3) (6,159 Å) revelam que os átomos de oxigênio considerados não se encontram igualmente espaçados em relação aos iodetos terminais de Fe(1). Os ângulos O-Fe(2)-Fe(1), identificados na Figura 52 ($\alpha = 75,09^\circ$ e $\gamma = 104,39^\circ$), e I-Fe(1)-Fe(2) ($\beta = 105,18^\circ$ e $\eta = 139,14^\circ$) evidenciam que a proximidade dos átomos O(4) e I(4) deve-se a uma inclinação do isopropanol que contém O(4) e do I(4) em direção ao centro da estrutura. Este tipo de arranjo espacial sugeriu a presença de ligação de hidrogênio (O-H...I) em H, o que foi confirmado pela análise detalhada dos contatos intra- e intermoleculares na rede cristalina (Figura 53).

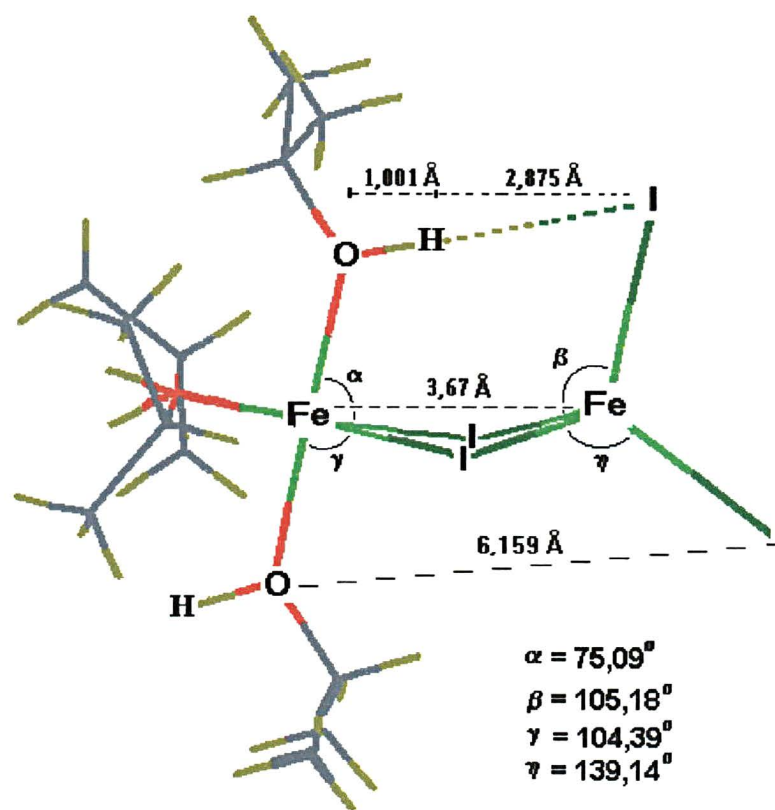


Figura 52: Diagrama da estrutura molecular de $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H), mostrando ângulos e distâncias interatômicas. A figura foi gerada a partir dos dados de difratometria de raios-X utilizando o programa MOLDEM.¹⁵⁴

Ao contrário do observado freqüentemente em compostos que contêm o anel $\text{M}-(\mu\text{-X})_2\text{-M}$, a formação da ligação de hidrogênio faz com que os iodetos em ponte encontrem-se fora do plano dos centros de ferro.¹⁹⁹ Em consequência disso e do volume dos iodetos, uma segunda ligação de hidrogênio entre O(3) e I(3) não é formada. A inclinação de uma parte da molécula em relação à outra, sem a formação desta segunda ligação de hidrogênio, preserva a geometria dos centros tetraédrico e octaédrico.

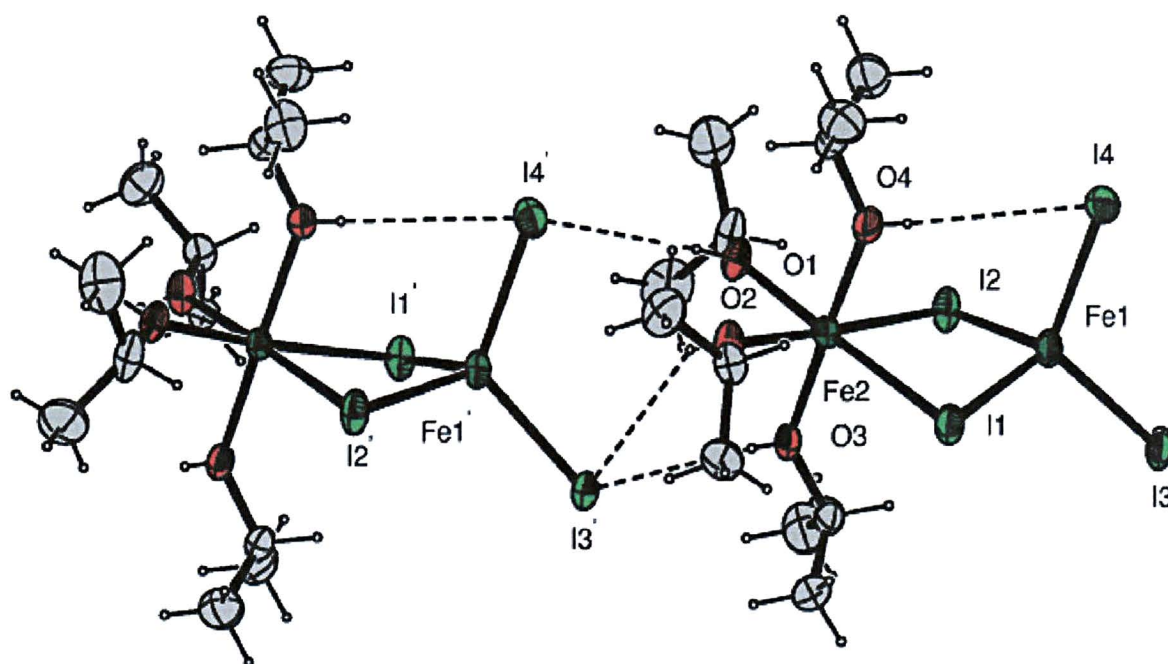


Figura 53: Arranjo espacial de moléculas de $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ na rede cristalina, evidenciando a presença de ligações de hidrogênio.

Existem vários complexos binucleares com alcóxidos e álcoois como ligantes em que a estrutura binuclear é mantida por interações moleculares do tipo $\text{O-H}\cdots\text{A}$ ($\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OR}^-, \text{NR}^-$).¹⁹⁹ Este tipo de interação é menos comum em iodo-complexos.

8.1.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros de Mössbauer registrados para **H** e **I** apresentam dubletos característicos das transições entre os estados nucleares do ^{57}Fe caracterizados por $I = 1/2 \rightarrow I = 3/2$ (Figura 54).²⁰⁰ Os valores numéricos dos parâmetros de Mössbauer, obtidos por simulação dos espectros experimentais, são apresentados na Tabela 28.

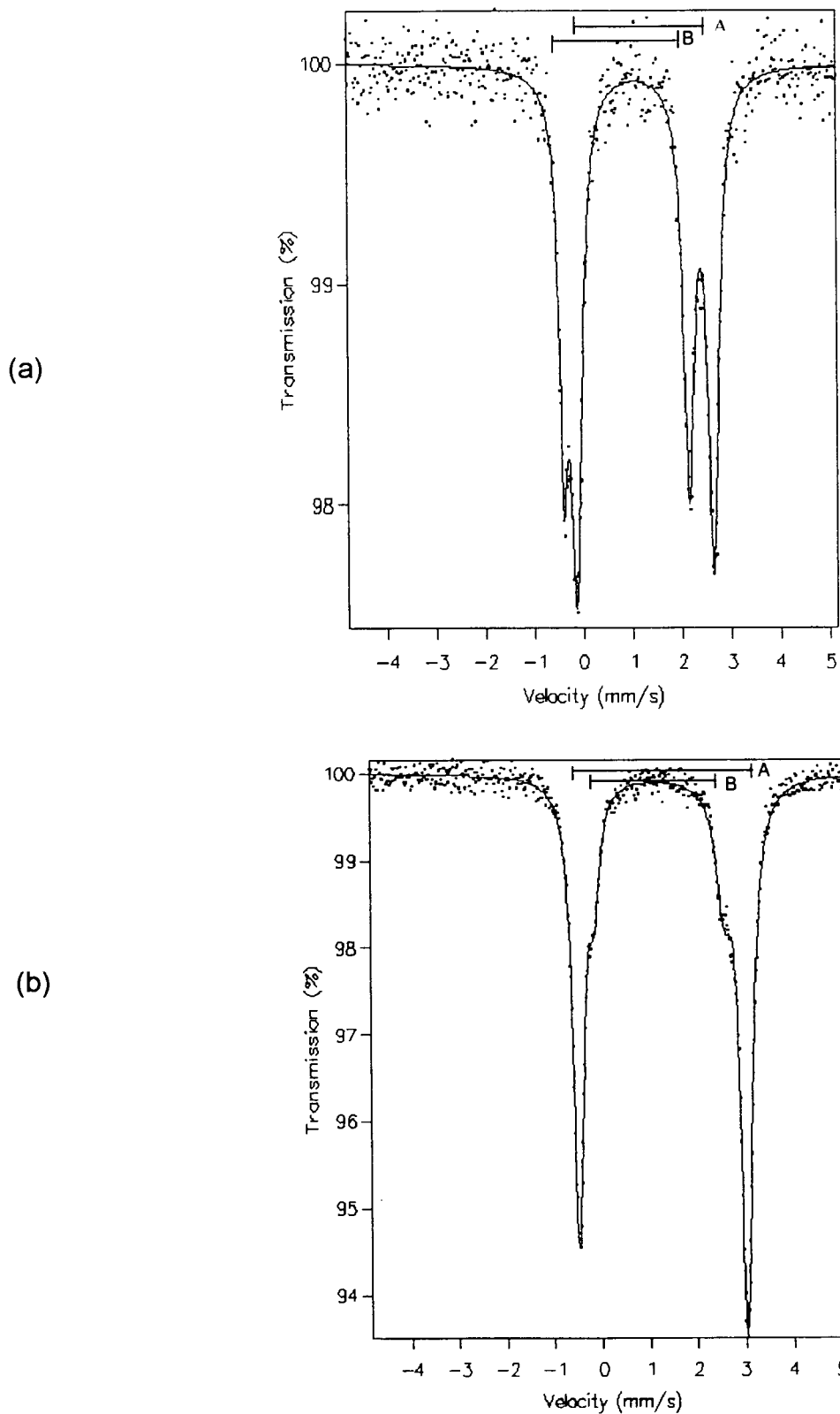


Figura 54: Espectros de Mössbauer (^{57}Fe) registrados a 77 K sem aplicação de campo magnético externo para (a) $[\text{Fe}(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H) e (b) $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4]$ (I).

Tabela 28: Parâmetros determinados por simulação dos espectros Mössbauer de $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H) e $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (I)

Composto / Parâmetro ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Dubleto A	Dubleto B
$[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (H)		
Deslocamento isomérico	1,26	0,88
Desdobramento de quadrupolo	2,77	2,54
Largura de linha a meia altura	0,14	0,13
Intensidade relativa (%)	54	46
$\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (I)		
Deslocamento isomérico	1,27	1,27
Desdobramento de quadrupolo	3,52	2,74
Largura de linha a meia altura	0,14	0,21

O espectro de Mössbauer registrado para H apresenta dois dubletos com parâmetros consistentes com a presença de dois centros de Fe^{II} spin alto em ambientes químicos diferentes.²⁰¹ A intensidade relativa dos dubletos (46 e 54%) sugere que esses centros estejam na proporção 1:1, o que está de acordo com a estrutura determinada por difratometria de raios-X. O dubleto com maior deslocamento isomérico pode ser atribuído ao centro de ferro hexacoordenado, devido ao menor caráter s dos orbitais híbridos do metal.^{198,202} Esta atribuição concorda com relatos da literatura, como por exemplo para os compostos tetraédricos do tipo FeL_2X_2 (L = quinolina, 3-metilisoquinolina e di-2-piridilamina; X = haleto), que apresentam δ na faixa de $0,83\pm 0,05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.²⁰¹ Os haletos hexacoordenados com as mesmas aminas heterocíclicas apresentam δ igual a $1,01\pm 0,05$. Além disso, nos mesmos compostos, os iodetos tendem a levar a valores menores de δ que cloretos e brometos.²⁰²

Em séries homólogas de complexos, o valor do deslocamento isomérico (δ) pode ser aproximado pela relação $f = \delta/n$, onde n é número de coordenação do metal e f é um valor aproximadamente constante. Sendo assim, para os centros hexacoordenado (d^2sp^3) e tetraédrico (sp^3) em **H**, com 1/6 e 1/4 de caráter *s* dos orbitais híbridos do metal, encontramos os fatores 0,21 e 0,22, respectivamente. Essa relação é útil na atribuição da geometria de complexos para os quais não se dispõe de dados de difratometria de raios-X.

O espectro de Mössbauer registrado para **I** no estado sólido a 77 K apresenta um dubleto principal (**A**) e um segundo dubleto (**B**), de intensidade bem mais baixa, que pode ter sido gerado pela perda de isopropanol coordenado (Figura 54b). Uma outra hipótese é de que o segundo dubleto tenha origem numa pequena quantidade do isômero *cis*-[FeCl₂(HOPrⁱ)₄], pois os valores dos parâmetros de Mössbauer naquele caso são muito próximos dos registrados para o centro de ferro hexacoordenado em **H** (dubleto **A**, Tabela 28). Ambos os sinais na Figura 54b são compatíveis com os observados para espécies de ferro(II) spin alto em ambiente octaédrico.^{202,203}

Núcleos com números quânticos do momento angular de spin nuclear (I) maiores que 1/2 possuem uma distribuição de carga nuclear não-esférica, caracterizada por um momento de quadrupolo nuclear.²⁰⁰ No caso do ⁵⁷Fe o estado excitado tem $I = 3/2$ e, na presença de um gradiente de campo elétrico, dá origem a dois sub-estados caracterizados por $m_I = \pm 1/2$ e $\pm 3/2$. Esta situação conduz a duas linhas no espectro, separadas pelo parâmetro de desdobramento de quadrupolo. Assim, o desdobramento de quadrupolo surge da distribuição não-esférica da densidade eletrônica *s* em torno do núcleo (que gera o gradiente de campo elétrico)

e está associado com a simetria da estrutura molecular e eletrônica, em especial no nível de valência.²⁰⁰ Os desdobramentos de quadrupolo elevados registrados para **H** e **I**, tanto para os sítios tetra- quanto hexacoordenados, confirmam a distorção do campo ligante a partir das geometrias T_d e O_h e a ocupação assimétrica dos orbitais d gerada pela configuração d^6 spin alto.²⁰⁰⁻²⁰³

8.1.5. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

As susceptibilidades magnéticas de **H** e **I** foram medidas nos sólidos pulverizados à temperatura ambiente. Os valores dos momentos magnéticos efetivos ($\mu_{\text{eff}} = 5,34$ e $5,62 \beta_e$, respectivamente) são compatíveis com os observados para compostos de Fe^{II} spin alto sem interação magnética (faixa usual: 4,8 a $5,6 \beta_e$).¹⁹⁴ Em complexos deste tipo há contribuição orbital para a susceptibilidade, o que resulta em valores de momento magnético efetivo geralmente superior ao esperado para o momento *spin-only* ($4,9 \beta_e$).

8.1.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

As transições eletrônicas $d-d$ em halo-complexos de ferro(II) tetra- e hexacoordenados são observadas na região entre 1700 e 6600 nm.^{203,204} Os cálculos teóricos em nível semi-empírico realizados para $[\text{Fe}(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**), utilizando a parametrização INDO/S e partindo da geometria determinada por DRX, prevêem bandas $d-d$ do centro de ferro em 1957, 1746, 1693 e 1531 nm. No entanto, ainda não foi possível analisar experimentalmente o produto **H** nesta região do espectro.

Os haletos de ferro(II) tetraédricos e octaédricos também apresentam bandas de absorção entre 900 e 400 nm, que geralmente são registradas como ombros de uma banda mais intensa no ultravioleta.²⁰³ O número dessas bandas no visível varia com a distorção da geometria do centro metálico causada pelos ligantes. Na região de 350 a 800 nm, o espectro eletrônico de **H** em solução de tolueno/isopropanol apresenta cerca de 8 bandas de intensidade baixa (Figura 55), que poderiam ser atribuídas a transições proibidas por spin ($\epsilon < 27 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).²⁰⁵ Normalmente, as intensidades dessas absorções aumentam na ordem $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Os cálculos mecânico-quânticos prevêem 4 bandas para **H** nesta região, que são essencialmente de caráter interno do metal ($d \rightarrow d$ e $3d \rightarrow 4s$). Já a absorção intensa abaixo de 350 nm é característica de transferência de carga dos ligantes para o metal ($p_\pi(\text{I}) \rightarrow d_\pi(\text{Fe})$).

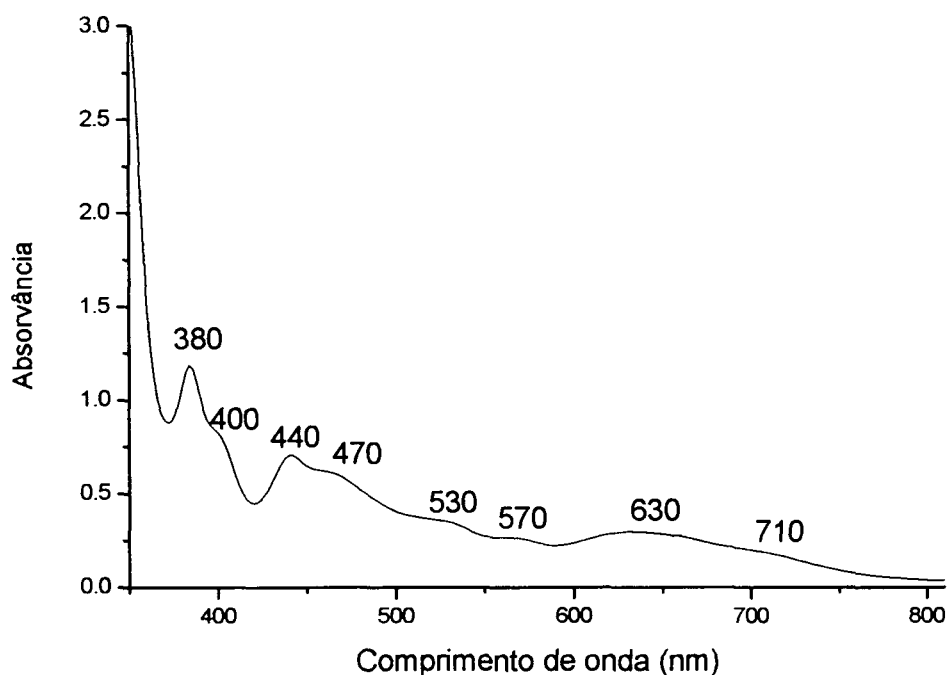
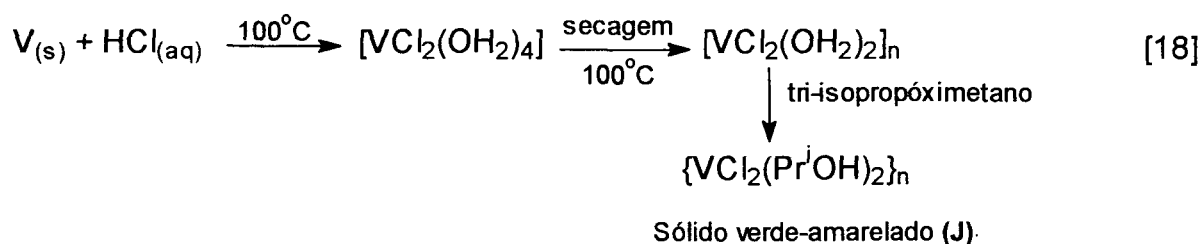


Figura 55: Espectro eletrônico de $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**) na região do visível, registrado a partir de uma solução com tolueno/isopropanol ($4,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

8.2. PREPARAÇÃO DE HALO-COMPLEXOS DE VANÁDIO

O vanádio(II) é um poderoso agente redutor para uma grande variedade de substratos, inclusive o dinitrogênio.²⁰⁶ Segundo Shilov e colaboradores,³⁸⁻⁴¹ complexos polinucleares contendo V^{II} e ligantes com o oxigênio como átomo doador podem desempenhar um papel importante na redução do N₂. Um dos fatores limitantes nesta área tem sido a escassez de materiais de partida de vanádio(II) acessíveis sinteticamente e de baixo custo. Neste sentido, a preparação de alcoolatos de vanádio(II) pode representar uma alternativa simples e viável para os materiais de partida utilizados atualmente. A rota descrita na Equação 18 baseia-se nos estudos de Larkworthy e colaboradores com cloro-metanolatos/etanolatos de vanádio(II).¹²⁴



Nós optamos por desenvolver análogos com isopropanol para evitar a formação de misturas de metóxidos, etóxidos e isopropóxidos em produtos de reações subseqüentes em nosso laboratório. Por este motivo, a reação de HCl_(aq) com vanádio metálico, seguida da desidratação com triisopropóximetano foi realizada na presença de isopropanol, levando à obtenção de um sólido verde-amarelado (produto J).

8.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

Os teores de C e H obtidos para **J** sugerem a formulação $\{VCl_2(Pr^iOH)_2\}_n$ (Tabela 29). É possível que o produto apresente contaminação por uma pequena quantidade de $[VCl_2(Pr^iOH)_4]$, um complexo já isolado pela então aluna de mestrado Dayane M. Reis como produto principal de uma síntese análoga, em que a secagem do hidrato de V^{II} é realizada em condições mais brandas. Esta contaminação pode ter levado a um aumento no teor de carbono do produto verde-amarelado (**J**).

Tabela 29: Resultados da análise elementar dos halo-complexos de vanádio comparados com as formulações propostas

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para $[VCl_2(Pr^iOH)_4]$	39,7	8,9
Calculados para $\{VCl_2(Pr^iOH)_2\}_n$ ou $[V_3Cl_5(Pr^iOH)_6]Cl$	29,8	6,6
Calculados para $[VCl_2(thf)_2]$	30,1	6,1
Obtidos para o sólido verde-amarelado (J)	31,2	6,6
Obtidos para o sólido verde (L)	29,9	5,7

Outra formulação proposta para **J** na Tabela 29, $[V_3Cl_5(Pr^iOH)_6]Cl$, provém da ocorrência freqüente da unidade $\{V_3(\mu-Cl)_3(\mu_3-Cl)_2\}^+$ na química de vanádio(II),^{36,207,208} e da sugestão de que compostos de fórmula mínima $V^{II}Cl_2L_2$ (L = ligante neutro) poderiam ser melhor formulados como $[V_3Cl_5L_6]Cl$ (Figura 56).²⁰⁷⁻²⁰⁹

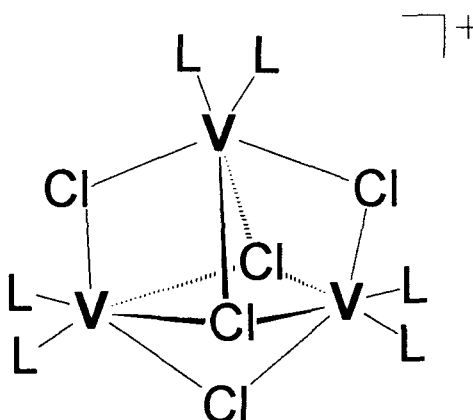


Figura 56: Estrutura do cátion $[V_3Cl_5L_6]^+$, onde L = ligante neutro.

Quando a espécie trinuclear da figura acima é formada, o cloreto da esfera externa pode ser substituído por outro ânion como o tetrafenilborato, que é volumoso, não-coordenante e tende a facilitar a solubilização e a cristalização do produto.^{36,207,208} Por este motivo, o sólido J foi colocado para reagir com $Na[BPh_4]$ na proporção 1:1 em thf. Desta mistura de reação foram isolados um sólido verde (produto L) e, após a adição de hexano e resfriamento a $-20^\circ C$, um sólido branco que foi identificado por IV-TF como $Na[BPh_4]$. Este resultado evidencia que os cloretos não estão disponíveis para substituição e sugere um arranjo molecular polimérico para J.

8.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de infravermelho registrado para J apresenta absorções características do isopropanol, com bandas alargadas de $\nu(O-H)$ em ligação de hidrogênio em 3310 e 3257 cm^{-1} (Figura 57).⁸² As bandas de $\nu(V-O)$ a 560 e 445 cm^{-1} evidenciam a coordenação do álcool ao metal. As absorções referentes aos

estiramentos $\nu(\text{C-O})$ do isopropanol ocorrem em 1045, 1095 e 1134 cm^{-1} .⁹⁹⁻¹⁰⁴ O espectro apresenta ainda uma banda em 820 cm^{-1} , característica das vibrações do esqueleto carbônico das isopropilas.

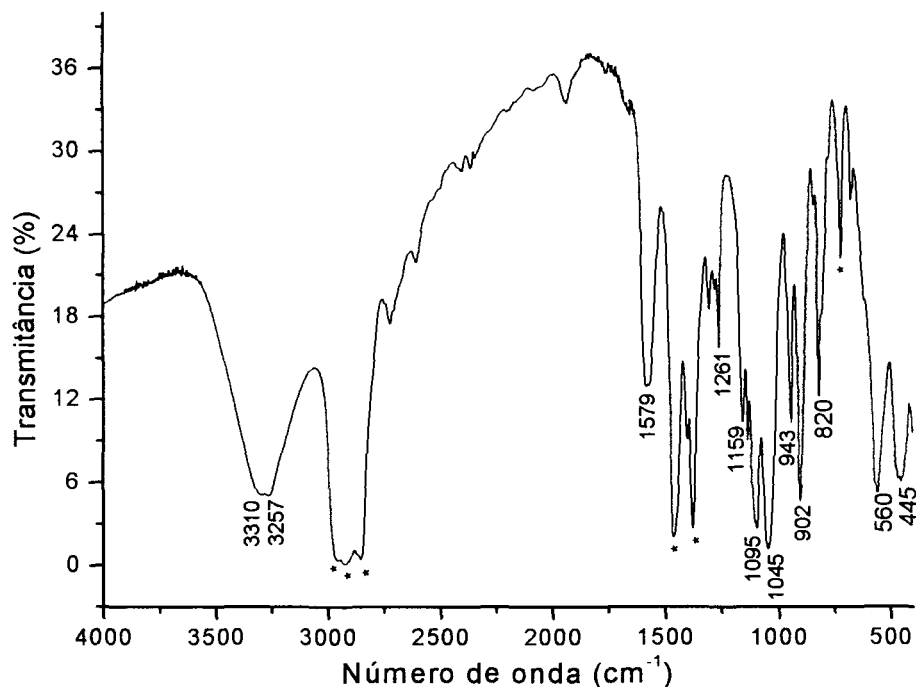


Figura 57: Espectro de IV-TR registrado para J em emulsão com Nujol.

No espectro de IV-TF de L em emulsão com Nujol não foram encontradas bandas na região de 3400-3200 cm^{-1} , características dos estiramentos $\nu(\text{O-H})$ do álcool (Figura 58). Isso sugere que os grupos isopropanol tenham sido substituídos por thf na conversão de J em L formando $\{\text{VCl}_2(\text{thf})_2\}_n$. As absorções do thf coordenado ocorrem praticamente nas mesmas regiões das do isopropanol, incluindo duas bandas entre 1000 e 1050 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C-O-C})$.²⁰⁷ Por este motivo, a região abaixo de 1700 cm^{-1} no espectro de L é semelhante à observada para J. O estiramento $\nu(\text{V-O})$ foi observado a 554 cm^{-1} .⁹⁹ As bandas referentes aos estiramentos das ligações V-Cl geralmente ocorrem

abaixo de 400 cm^{-1} e não foram observadas nesta análise, em função da faixa de operação do equipamento utilizado.¹⁰⁹

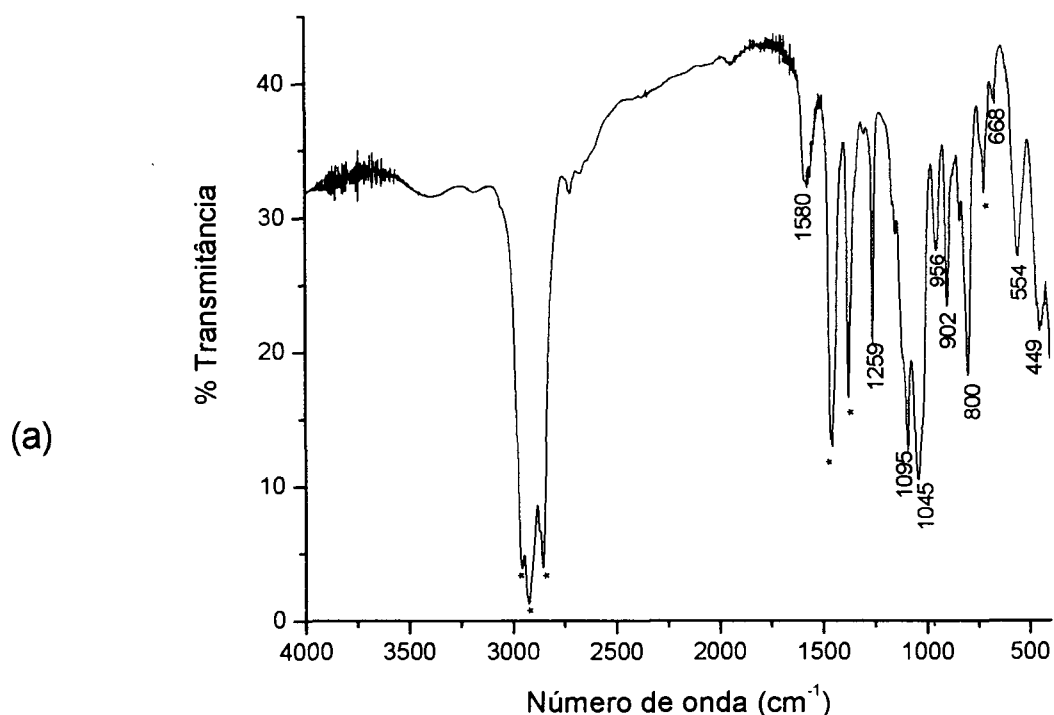


Figura 58: Espectro de IV-TR registrado para L em emulsão com Nujol.

8.2.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As análises de J e L por RPE foram realizadas em solução com isopropanol (para J) e no sólido pulverizado (J e L) à temperatura ambiente. Os espectros registrados são apresentados na Figura 59. O espectro de J no sólido pulverizado a 77 K (não mostrado) apresenta uma banda alargada centrada em 3400 G ($g \approx 2$) e um sinal de baixa intensidade centrado em 1700 G ($g \approx 4,5$). Esse padrão indica interação magnética entre centros metálicos, o que é compatível com a formação de

um produto polimérico.²¹⁰ O mesmo perfil foi registrado no espectro de L no estado sólido a 77 K (Figura 59a), embora com absorções menos intensas que para J.

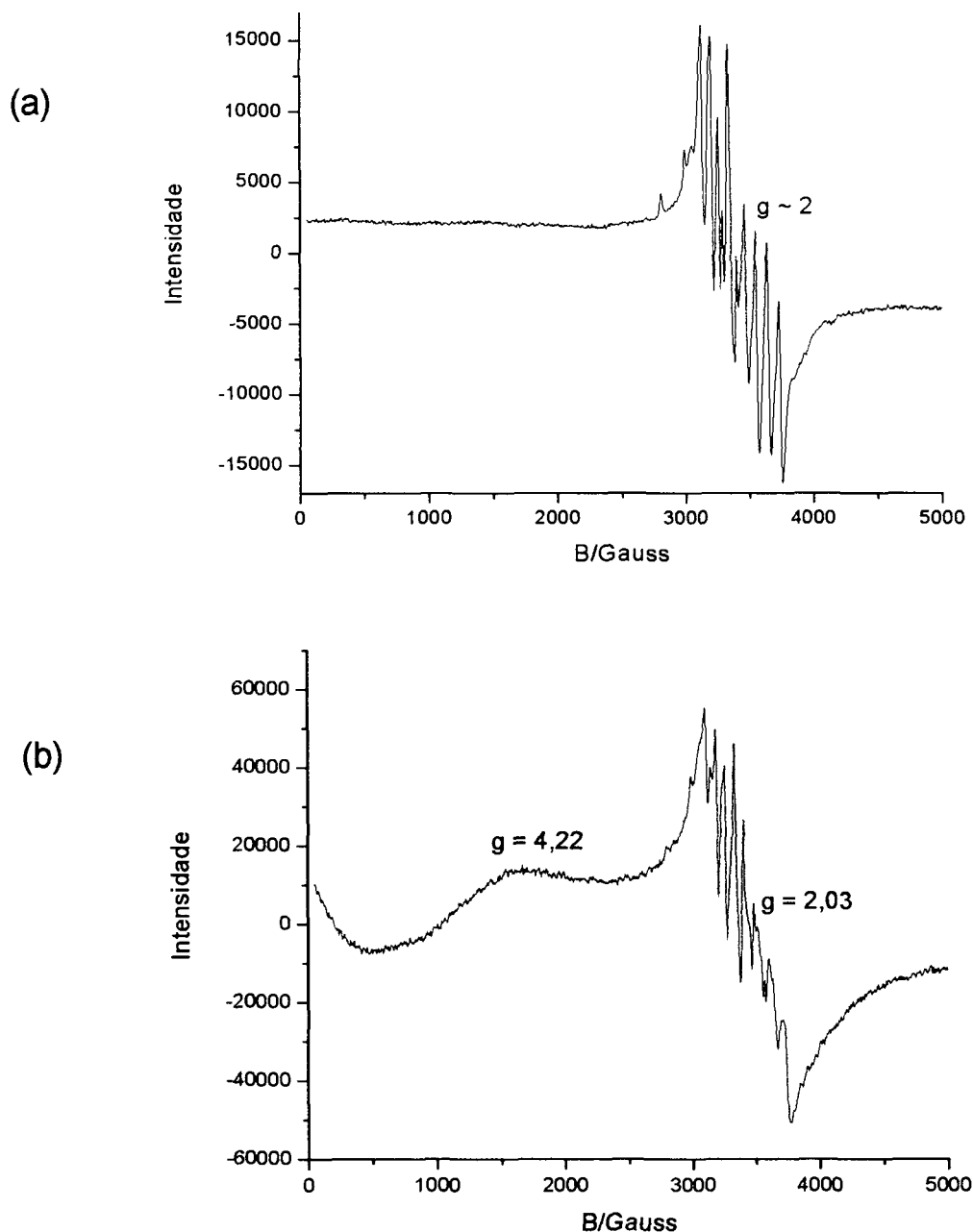


Figura 59: Espectros de RPE de halocomplexos de vanádio(II): (a) sólido L pulverizado à temperatura ambiente; (b) solução de J em isopropanol.

O espectro de **J** em dissolvido em isopropanol apresenta uma banda parcialmente resolvida em $g \approx 2$ e uma banda alargada em $g \approx 4,2$, o que sugere a presença de espécies de V^{II} em simetria axial (Figura 59b).²¹⁰ A presença de uma absorção abaixo de 500 G no espectro de **J** evidencia que o produto apresenta desdobramento de campo zero, o que está de acordo com a simetria axial proposta para o vanádio (Figura 60).²¹¹

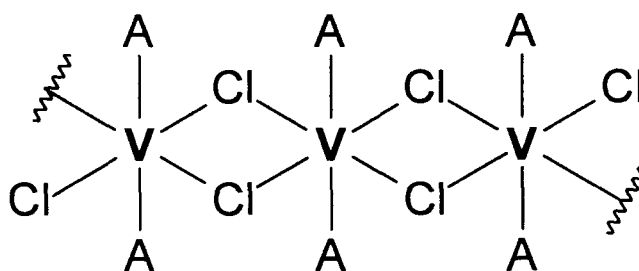


Figura 60: Estrutura polimérica proposta para **J** e **L**, evidenciando a simetria axial e os cloretos em ponte entre centros de vanádio(II) (A = thf ou isopropanol).

8.2.4. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS

As medidas magnetoquímicas realizadas para **J** e **L** indicam a presença de interação antiferromagnética entre os centros de V^{II} ($\mu_{\text{eff}} = 2,11$ e $2,12 \beta_e$, respectivamente), o que suporta os resultados obtidos por RPE e reforça a formulação $\{VCl_2(L)_2\}_n$ (L = PrOH e thf). Nestes compostos os cloretos provavelmente fazem pontes entre os centros de vanádio e os ligantes neutros ocupam posições axiais da cadeia polimérica. Há precedentes para esta formulação na literatura, em relatos de halo-complexos de vanádio(II) com etanol.¹²⁴

8.2.5. REAÇÃO DE $\{VCl_2(Pr^iOH)_2\}_n$ (PRODUTO J) COM PIRIDINA

A adição de piridina diretamente ao sólido **J** levou à formação imediata de uma suspensão marrom-avermelhada, que foi filtrada e recebeu a adição de hexano. Dessa mistura de reação foram isolados cristais vermelho-escuros, que foram caracterizados por difratometria de raios-X como $[VCl_2(py)_4]$. Esta síntese foi conduzida com o intuito de explorar a capacidade de coordenação da piridina¹²⁻¹⁴ para obter informações adicionais sobre os produtos **J** e **L**.

A estrutura molecular de **M** compreende um centro de vanádio(II) hexacoordenado, com dois cloretos em arranjo *trans* e as moléculas de piridina ocupando as posições equatoriais (Figura 61). Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 30; os comprimentos de ligação e os ângulos selecionados são apresentados na Tabela 31.

O complexo $[VCl_2(py)_4]$ foi preparado pela primeira vez em 1973 por métodos eletroquímicos e teve a sua estrutura molecular determinada, naquela ocasião, por difratometria de raios-X.²¹⁰ Mais recentemente foram relatados outros dois métodos de síntese baseados na redução química do vanádio(III) por Zn metálico em thf: um na presença de piridina e o outro com a sua adição posterior.²¹³

Os comprimentos e ângulos de ligação observados em **M** são similares aos relatados anteriormente.²¹² Em **M**, a distância V–N (2,1874(18) Å) é consideravelmente menor que a observada em $[VCl_2(tmeda)_2]$ (2,318(2) Å), o que é consistente com um caráter de interação π entre o ligante e o metal.

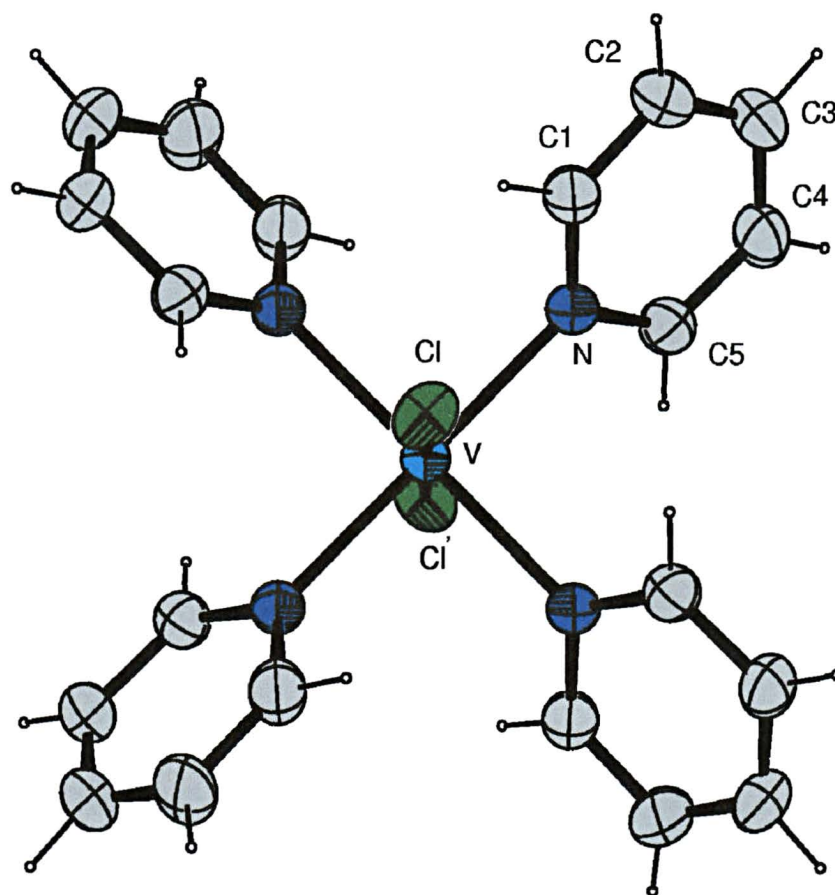


Figura 61: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[VCl_2(py)_4]$ (**M**), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos foram desenhados apenas para os átomos não-hidrogenóides e englobam 50% da probabilidade de deslocamento.

A estrutura molecular de **M**, contendo vanádio(II) com dois cloretos e ligantes neutros terminais, é concordante com as formulações propostas para **J** e **L**. Na reação, a presença do excesso de piridina provavelmente facilitou a quebra das pontes haleto entre os centros de vanádio e a substituição dos ligantes isopropanol, dando origem à estrutura mononuclear. Este resultado concorda com dados de literatura sobre a utilização da piridina na síntese de compostos cristalinos de nuclearidade baixa a partir de materiais de partida oligo- ou poliméricos.

Tabela 30: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[\text{VCl}_2(\text{py})_4] (\text{M})$

Fórmula unitária	$\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{Cl}_2 \text{N}_4 \text{V}$
Massa molar	439,24 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Forma / cor	Prismas vermelho-escuros
Dimensões do cristal	0,15 x 0,10 x 0,10 mm
Temperatura da coleta dos dados	173(2) K
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I4_1/acd$ (No.142)
Parâmetros reticulares	$a = 15,8732(10) \text{ \AA}$ $b = 15,8732(10) \text{ \AA}$ $c = 17,0035(6) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	4284,2(4) \AA^3
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	8
Densidade calculada	1,36 $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
$F(000)$	1800
Comprimento de onda da radiação	0,71073 \AA (Mo K_α)
Coefficiente de absorção (μ)	0,72 mm^{-1}
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	4,60 a 24,98°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-15 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 15$
Número de reflexões coletadas	4584
Número de reflexões independentes	833 [R(int) = 0,040]
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	754
Número de parâmetros refinados em F^2	83
“Goodness-of-fit” em F^2	0,702
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,40 e -0,29 $e/\text{ \AA}^3$
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,033, wR_2 = 0,093$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,040, wR_2 = 0,107$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL – 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

Tabela 31: Parâmetros geométricos selecionados para $[VCl_2(py)_4]$ (M)

Comprimentos de ligação (Å)		
V – Cl	V(1) - Cl	2,4594(8)
V – N	V - N	2,1874(18)
N – C	N - C(1)	1,338(3)
	N - C(5)	1,343(3)
Ângulos (°)		
N – V – N	N'' - V - N	178,66(9)
	N'' - V - N'''	89,99(10)
	N - V - N'''	90,03(10)
N – V – Cl	N - V - Cl'	90,67(4)
	N - V - Cl	89,33(4)
	N''' - V - Cl	90,67(4)
Cl – V – Cl	Cl' - V - Cl	180,00
V – N – C	C(1) - N - V	121,99(16)
	C(5) - N - V	121,19(14)

8.3. REAÇÕES ENTRE HALO-COMPLEXOS DE FERRO E VANÁDIO

A existência de relatos sobre a síntese de halo-complexos de ferro e cobalto como $[CoCl_2(\mu-Cl)_2Fe(thf)_4]$,¹²³ (Figura 62), que apresentam estrutura molecular semelhante à de $[(Pr^iOH)_4Fe(\mu-I)_2FeI_2]$ (H), sugeria que complexos heterobimetálicos de V^{IV}/Fe^{II} também poderiam ser preparados pela simples mistura de halo-complexos dos diferentes metais, utilizando materiais de partida já sintetizados em nosso laboratório.

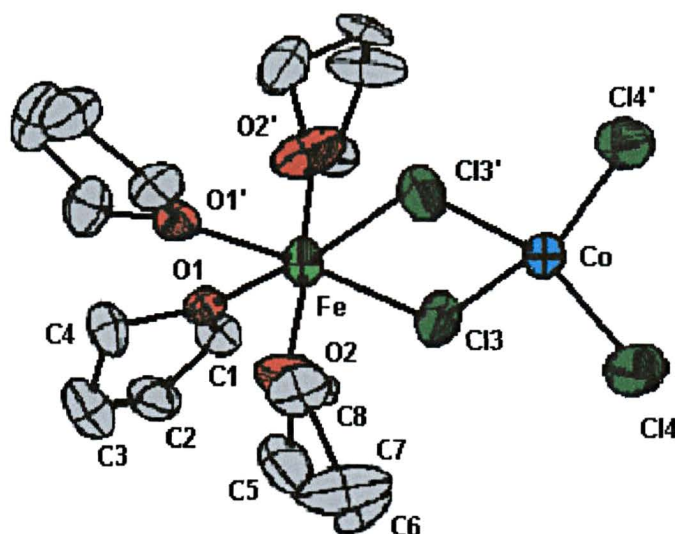
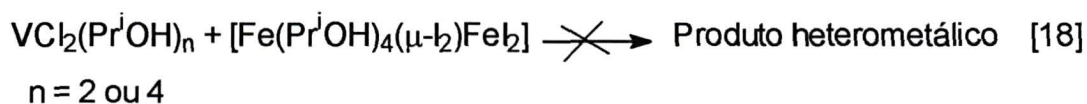


Figura 62: Representação da estrutura molecular de $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Fe}(\text{thf})_4]$.¹²³

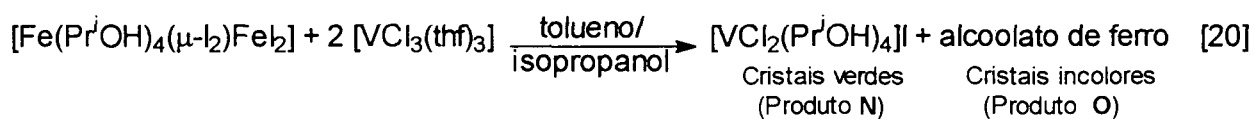
Para verificar esta possibilidade, o composto $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**) foi colocado para reagir com $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e com $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (Equações 19 e 20). Este último foi preparado pela aluna de mestrado Dayane M. Reis, introduzindo pequenas modificações experimentais na rota sintética que gerou $\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$.



Da reação entre $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ e $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (1:2) foi isolado um sólido azul claro que contém apenas vanádio e, após adição de hexano, um sólido policristalino verde que contém apenas ferro (Equação 19). As características macroscópicas do sólido azul claro e o espectro de infravermelho sobreponível ao do material de partida de vanádio indicaram que não houve reação entre os dois complexos unimetálicos. O sólido policristalino verde apresentou um espectro de

IV-TF característico de um alcoolato de ferro, com pequenos deslocamentos das bandas em relação às observadas no espectro de H.

A reação de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ com $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ gerou cristais verde-claros (**N**) e cristais incolores (**O**) (Equação 20). Os resultados de testes qualitativos indicaram novamente que não houve formação de produto heterometálico. Ao invés disto, cada um dos metais levou a formação de um produto diferente (vanádio em **N** e ferro em **O**).



Os cristais verde-claros (**N**) e os cristais incolores (**O**) foram solúveis em isopropanol e em misturas tolueno/isopropanol, insolúveis em tolueno e hexano e reagiram rapidamente com thf e acetonitrila formando soluções vermelhas e castanhas, respectivamente.

8.3.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de IV-TF dos cristais de **N** apresenta bandas de absorção que podem ser atribuídas a $\nu(\text{C-O})$ em 1019, 1094 e 1140 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}(\text{Me})_2)$ em 1260 e 1285, $\delta(\text{C-H})$ em 1300 cm^{-1} , $\rho(\text{CH}_3)$ em 1162 e 910 cm^{-1} e vibrações do esqueleto isopropila em 802 cm^{-1} (Figura 63).^{50-53,99-104}

A banda bem alargada centrada em 3270 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$) sugere que os ligantes isopropanol estejam em ligação de hidrogênio intra-ou intermolecular.⁸² A

ausência de um duplete intenso em 1010 e 1042 cm^{-1} indica a substituição completa dos ligantes thf por isopropanol no material de partida de vanádio.²⁰⁹

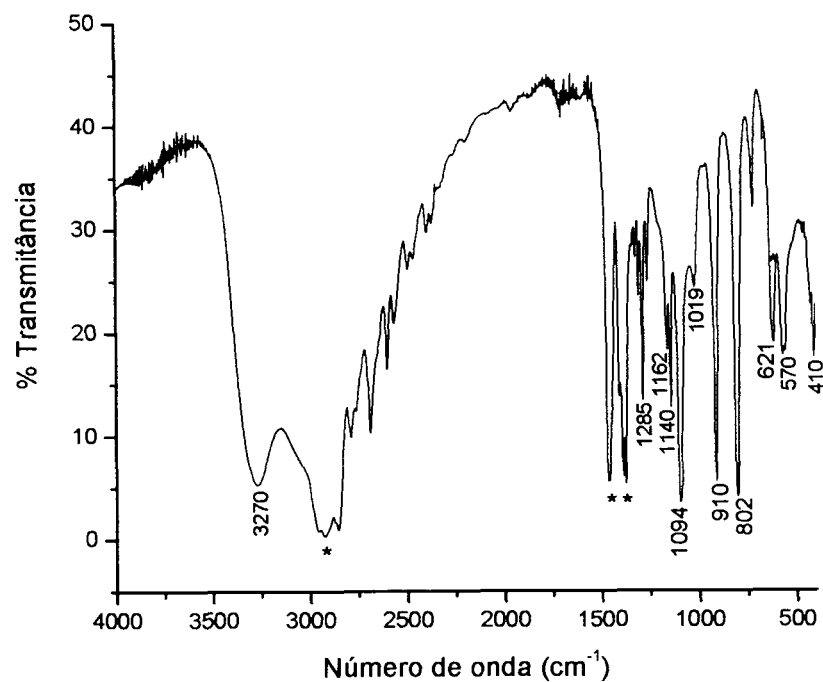


Figura 63: Espectro de IV-TF registrado para **N** em emulsão com Nujol.

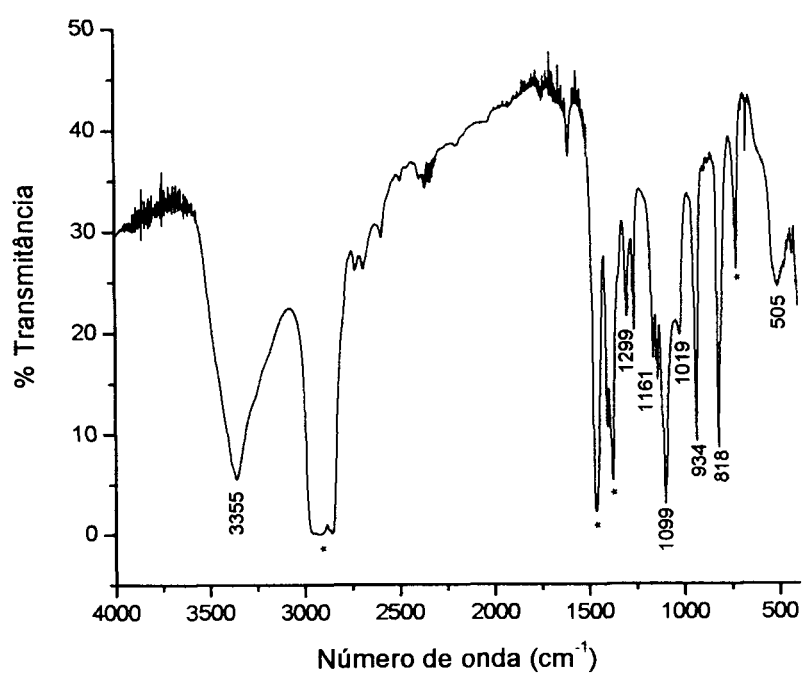


Figura 64: Espectro de IV-TF registrado para **O** em emulsão com Nujol.

O espectro de infravermelho de **O**, por sua vez, é semelhante ao obtido para outros halo-isopropanolatos de ferro(II) e apresenta, além das absorções relativas a $\nu(\text{C-O})$ em 1138, 1099 e 1019 cm^{-1} , também as bandas em 1260 e 1299 cm^{-1} ($\nu(\text{CH}(\text{Me})_2)$), 1161 e 934 cm^{-1} ($\rho(\text{CH}_3)$), 818 cm^{-1} (vibrações do esqueleto Pr^iOH) e 3355 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$ em ligação de hidrogênio) (Figura 64).⁹⁹⁻¹⁰⁴ A ausência de um duplete intenso em 1010 e 1042 cm^{-1} indica que este produto também não possui ligantes thf.²⁰⁹

8.3.2. CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DO PRODUTO N

8.3.2.1. Difratomia de raios-X (*monocristal*)

A análise de **N** por difratometria de raios-X revelou a formulação iônica $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]\text{I}$, cuja representação estrutural é apresentada na Figura 65. O cátion compreende um centro de vanádio com 2 cloretos em posições apicais e com os ligantes isopropanol ocupando a região equatorial. Cada cátion faz 4 ligações de hidrogênio com os cátions vizinhos, envolvendo os átomos $\text{Cl}(1)\cdots\text{O}(4)$ e $\text{Cl}(2)\cdots\text{O}(2)$. Já o contra-íon (iodeto) associa-se por ligação de hidrogênio aos oxigênios $\text{O}(3)$ e $\text{O}(1)$ das moléculas de isopropanol coordenadas. Os principais dados cristalográficos obtidos para **N** são apresentados na Tabela 32 e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados estão listados na Tabela 33.

Nos haloalcoolatos descritos anteriormente neste trabalho, os centros metálicos apresentavam geometrias distorcidas em função da existência de ligações de hidrogênio intra- e/ou intermoleculares. Em **N**, a despeito da presença dessas interações, a geometria dos centros de vanádio(III) é muito próxima da octaédrica,

como demonstrado pelos ângulos dos ligantes em *trans* O(1,2)-V-O(1,2)' e Cl(1)-V-Cl(1)' de 180°, que refletem a presença de um centro de inversão sobre cada átomo central no complexo catiônico. Observando-se ainda as distâncias e ângulos em torno do centro de vanádio, obtém-se praticamente uma microsimetria D_{4h} . Esta alta simetria pode estar relacionada com o fato de todos os ligantes de N estarem envolvidos em ligações de hidrogênio.

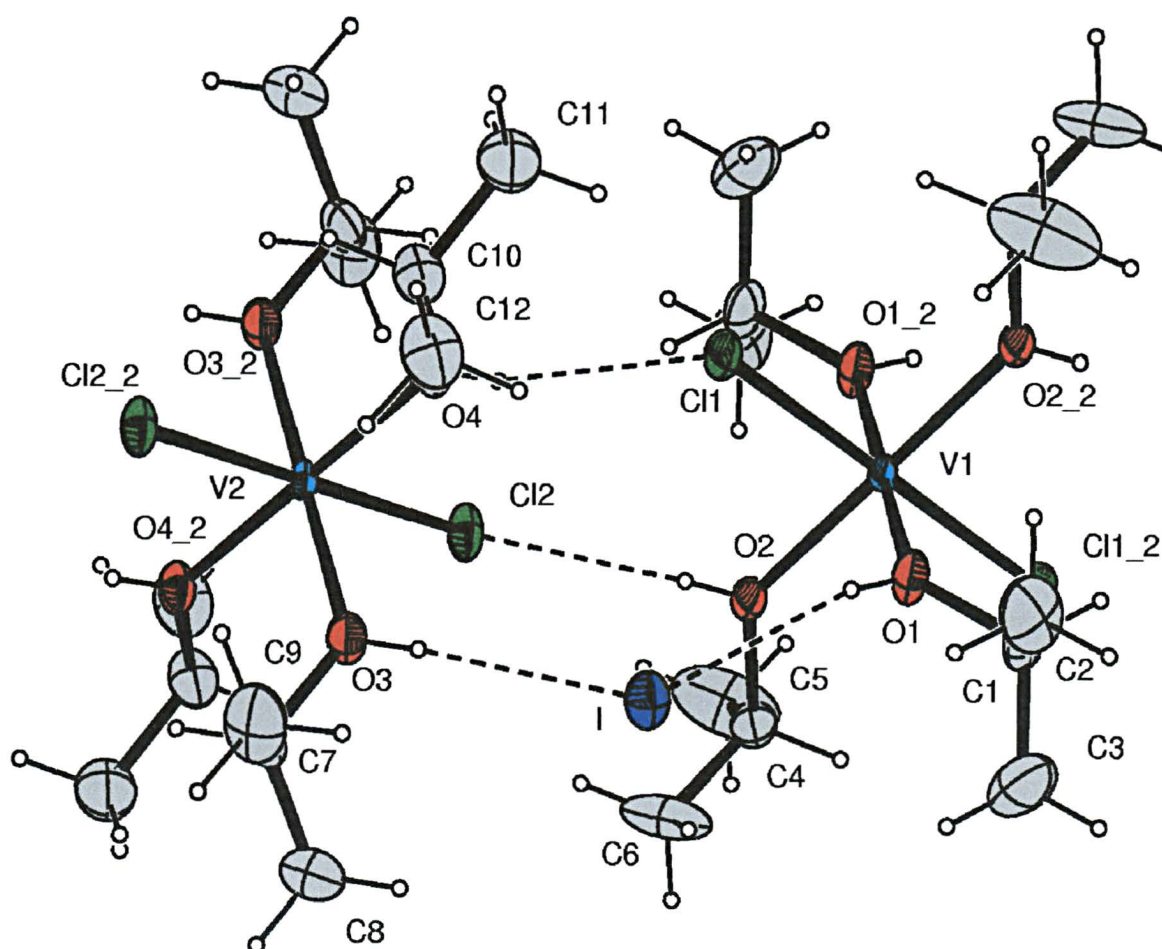


Figura 65: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[VCl_2(Pr^iOH)_4]I$ (N), com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos, desenhados apenas para átomos não-hidrogenóides, compreendem 50% da probabilidade de deslocamento.

Tabela 32: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura de $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^{\text{i}}\text{OH})_4]\text{I}$ (N)

Fórmula unitária	$\text{C}_{12} \text{H}_{32} \text{Cl}_2 \text{I O}_4 \text{V}$
Massa molar	489,12 g·mol ⁻¹
Forma / cor	Agulhas verde-claras
Dimensões do cristal	0,20 x 0,05 x 0,02 mm
Temperatura da coleta dos dados	173(2) K
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$\text{P}\bar{1}$ (No.2)
Parâmetros reticulares	$a = 10,5229(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 94,580(1)^\circ$ $b = 10,9878(2) \text{ \AA}$ $\beta = 112,317(1)^\circ$ $c = 11,7012(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 116,979(1)^\circ$
Volume da célula unitária	2586,19(10) Å ³
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	2
Densidade calculada	1,53 Mg·m ⁻³
$F(000)$	492
Comprimento de onda da radiação	0,71073 Å (Mo K_α)
Coefficiente de absorção (μ)	2,18 mm ⁻¹
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,72 a 25,67°
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Número de reflexões coletadas	14876
Número de reflexões independentes	3833 [R(int) = 0,048]
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	3429
Número de parâmetros refinados em F^2	201
“Goodness-of-fit” em F^2	0,977
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,58 e -0,66 e/Å ³
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,026, wR_2 = 0,053$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,032, wR_2 = 0,055$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Os hidrogênios das hidroxilas foram refinados; os demais foram colocados em posições calculadas.

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX.¹¹²

Correção de absorção – Multiscan.

Refinamento – SHELXL – 97.⁸¹

Diagramas-ORTEP-3 para Windows.¹¹³

Tabela 33: Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]\text{I}$ (N)

Comprimentos de ligação (Å)		
V – Cl	V(1)-Cl(1)	2,3508(6)
	V(2)-Cl(2)	2,3493(6)
V – O	V(1)-O(1)	1,994(2)
	V(1)-O(2)	2,012(2)
	V(2)-O(3)	1,995(2)
	V(2)-O(4)	2,022(2)
O – C	O(1)-C(1)	1,471(3)
	O(2)-C(4)	1,473(3)
	O(3)-C(7)	1,471(3)
	O(4)-C(10)	1,483(3)
Ângulos (°)		
O – V – O	O(1)'-V(1)-O(1)	180,0
	O(1)'-V(1)-O(2)	90,58 (8)
	O(1)-V(1)-O(2)	89,42(8)
	O(2)'-V(1)-O(2)	180,0
	O(3)''-V(2)-O(3)	180,0
	O(3)''-V(2)-O(4)	89,27(8)
	O(3)-V(2)-O(4)	90,73(8)
	O(4)-V(2)-O(4)''	180,0
O – V – Cl	O(1)'-V(1)-Cl(1)	91,30(6)
	O(1)-V(1)-Cl(1)	88,70(6)
	O(2)'-V(1)-Cl(1)	92,36(6)
	O(2)-V(1)-Cl(1)	87,64(6)
	O(3)''-V(2)-Cl(2)	89,87(6)
	O(3)-V(2)-Cl(2)	90,13(6)
	O(4)-V(2)-Cl(2)	87,25(6)
Cl – V – Cl	O(4)''-V(2)-Cl(2)	92,75(6)
	Cl(1)-V(1)-Cl(1)'	180,0
	Cl(2)-V(2)-Cl(2)''	180,0

Os comprimentos de ligação V-Cl (2,345(6) Å) são compatíveis com as dimensões análogas em complexos que contêm o ânion hexaclorovanadato ($[\text{VCl}_6]^-$),^{212,215} um octaedro bastante regular com distâncias de ligação que variam de 2,34 a 2,39 Å. As distâncias V-Cl em **N** são maiores que as observadas para $[\text{VCl}_2(\text{MeOH})_4]$ (2,132(4) Å),²¹⁶ o que é compatível com os estados de oxidação do metal.

A migração de um dos haletos do VCl_3 para a esfera externa do metal já foi observada em outros complexos contendo ligantes neutros com o oxigênio como átomo doador, como por exemplo em $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.²¹⁷ Na reação de formação de **N** ocorreu também a troca do cloreto que ficaria na esfera externa por um dos iodetos de **H**, determinada provavelmente pelo melhor “empacotamento” do cátion e do ânion volumosos na rede cristalina.

8.3.2.2. Análise elementar

Os resultados de análise elementar de **N** estão de acordo com a estrutura determinada por difratometria de raios-X (teores calculados para $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]\text{I}$, % m/m: C = 29,47; H = 6,59; teores obtidos para **N**: C = 29,46; H = 6,67). A estabilidade do complexo frente à perda de isopropanol difere do observado para outros alcoolatos descritos neste trabalho (complexos **H** e **I**, por exemplo). Esta maior estabilidade pode estar associada à existência das ligações de hidrogênio intermoleculares, ou à formação de ligações mais fortes entre o álcool e o metal no estado de oxidação +III.

8.3.2.3. Medidas de susceptibilidade magnética e ressonância paramagnética eletrônica

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas em solução com tolueno/isopropanol (2:1) à temperatura ambiente (método de Gouy modificado).⁸³ O valor do momento magnético efetivo ($\mu_{\text{eff}} = 2,81 \beta_e$) é muito próximo do momento *spin-only* esperado para uma espécie de V^{III} (configuração d^2 , $\mu_{\text{spin-only}} = 2,83 \beta_e$). Este resultado está de acordo com a ausência de sinal para **N** na análise por RPE.¹¹⁷

8.3.2.4. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico registrado para o complexo **N** em solução com tolueno/isopropanol (2:1) (concentração $2,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) apresenta duas bandas no visível com intensidades compatíveis com as de bandas d-d (Figura 66).¹⁴⁸

As bandas com máximos em 674 nm ($\epsilon = 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 458 nm ($\epsilon = 28 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) podem ser atribuídas às transições ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (ν_1) e ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_2), respectivamente.¹⁴⁸ Já a banda intensa abaixo de 430 nm deve-se provavelmente a transições de transferência de carga dos cloretos para o vanádio ($p_{\pi}(\text{Cl}) \rightarrow d_{\pi}(\text{V})$). Com base nos dados de ν_1 e ν_2 , o valor de ΔO_h e B' calculados para o cátion em **N** são iguais a 15460 cm^{-1} e $572,6 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (B do íon livre = 861 cm^{-1}),²¹⁷ o que situa o complexo numa região de campo ligante entre a água ($\Delta O_h = 18500 \text{ cm}^{-1}$) e o tetraidrofurano ($\Delta O_h = 15350 \text{ cm}^{-1}$).²¹⁹ O valor de ΔO_h é

próximo do obtido por Clark e colaboradores para $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4]\text{Cl}$ ($\Delta O_h = 15420 \text{ cm}^{-1}$).²²⁰

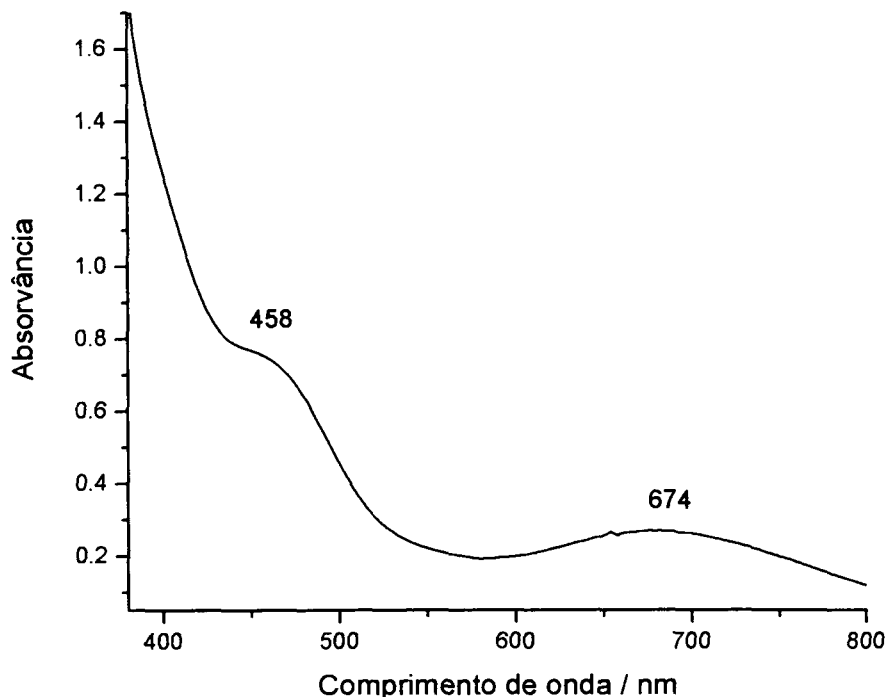
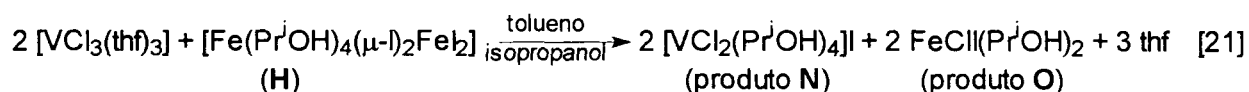


Figura 66: Espectro eletrônico na região do visível registrado para $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4]\text{I}$ (N) em solução com tolueno/isopropanol na concentração de $2,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

8.3.3. CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO PRODUTO O

O produto **O** é silencioso na análise por RPE, o que sugere a presença de Fe^{II} .¹¹⁷ O seu teor de ferro (15,8%) é compatível com o da fórmula mínima $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_2\}_n$ (16,5%), indicando que um dos iodetos do material de partida $[\text{Fe}(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ teria sido substituído por um cloreto (Equação 21). Assim, apesar de ocorrer reação imediata entre o $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e o produto **H**, não há formação de espécies heterometálicas.



A caracterização do produto **O** será completada em etapas posteriores deste trabalho.

8.4. REAÇÕES DE HALOCOMPLEXOS DE FERRO E VANÁDIO COM NaOPrⁱ

Como relatado acima, os alcoolatos de ferro e de vanádio não tendem a formar produtos heterometálicos quando simplesmente misturados em solução. Esses resultados sugeriram a necessidade de se introduzir um terceiro reagente na mistura, capaz de combinar-se com alcoolatos e possivelmente provocar uma reação entre eles. Nesse sentido os alcóxidos de metais alcalinos pareciam ser reagentes versáteis, pois, além de poderem retirar haletos do meio reacional por precipitação de sal, possuem alta tendência para a formação de pontes entre metais de transição.⁵²⁻⁶⁴

Com base nestas considerações, os compostos $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$ (**J**) foram colocados novamente para reagir com $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**). Desta vez, no entanto, foi adicionado um equivalente de NaOPrⁱ a cada mistura de reação (Equações 22 e 23). A reação com o material de partida de vanádio(II) foi realizada diretamente entre $\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$ (**J**), $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ (**H**) e NaOPrⁱ dissolvidos em tolueno/isopropanol. Já na reação com o vanádio(III), os ligantes thf do $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ foram inicialmente substituídos por PrⁱOH pela simples adição do álcool

coordenado em nenhum dos 2 compostos. A presença de bandas intensas e bem alargadas na região esperada para os estiramentos M-O¹⁸⁸ são uma boa indicação da heteronuclearidade dos produtos.

Tabela 34: Principais absorções na região do infravermelho registradas para os produtos **P** e **Q** em emulsões com Nujol. Valores expressos em cm⁻¹.

Atribuições tentativas ⁹⁹⁻¹⁰⁴	Produto P	Produto Q
ρ (CH ₃)	1160, 903	1169, 902
ν (C-O) de OPri	1119, 1093, 1047	1120, 1096, 1019
ν (C-O) de μ -OPri	955	960
Vibrações do esqueleto Pr'OH	841, 802	839, 802
ν (V-O)	556	582
ν (Fe-O)	449	463

ν = estiramentos simétricos e assimétricos, ρ = deformação angular fora do plano, δ = deformação no plano

8.4.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de RPE de **P** no estado sólido, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K, apresentam apenas uma banda assimétrica alargada com valores de g aproximadamente iguais a 2,06, 2,39 e 3,86 (Figura 67). Este padrão de linha alargado sugere a existência de interação magnética entre os centros metálicos na rede polimérica.²¹⁰ Contudo, esses resultados não permitem qualquer inferência sobre a ocorrência de reações de oxirredução durante a síntese de **P**.

O sólido cinza (**Q**) mostrou-se silencioso na análise por RPE. Este resultado é compatível com a presença de centros de vanádio(III) e ferro(II),¹¹⁷ indicando a manutenção dos estados de oxidação originais.

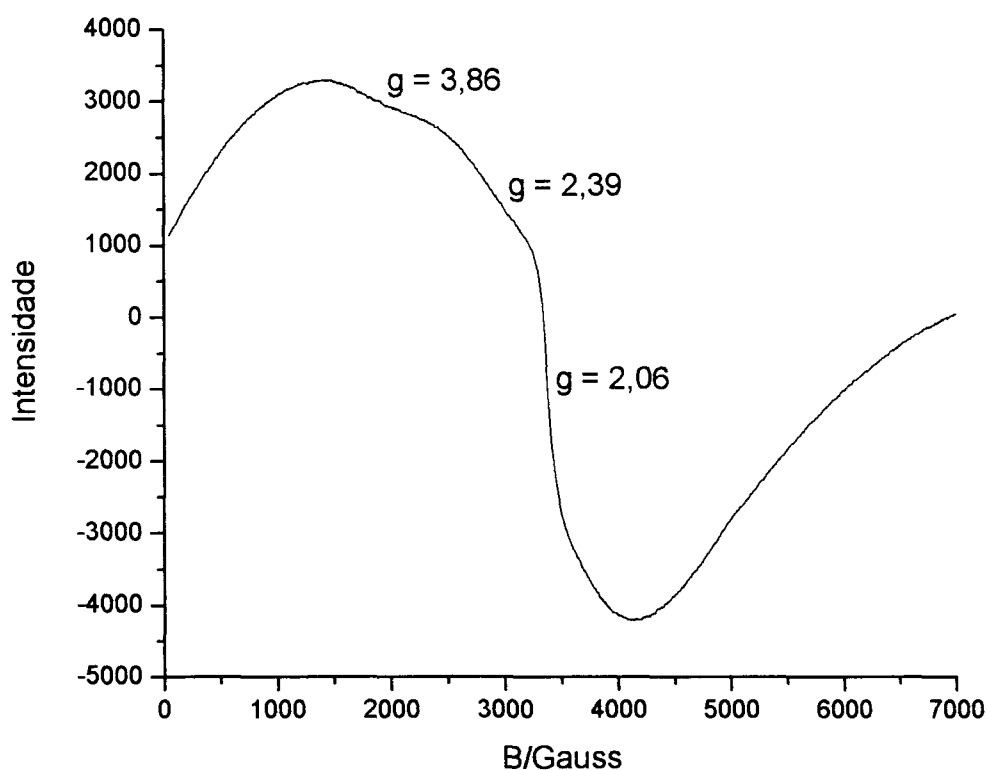


Figura 67: Espectro de RPE registrado para o produto **P** no sólido pulverizado à temperatura ambiente.

8.5. CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

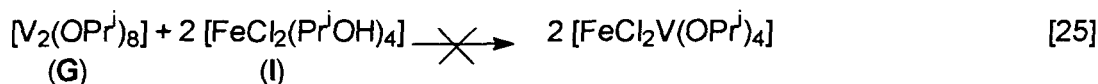
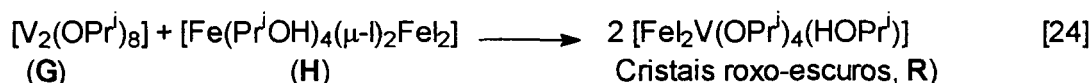
Os haloalcoólitos de vanádio e de ferro (produtos **H**, **I** e **J**) foram preparados em bons rendimentos através de rotas sintéticas simples, o que sugere que eles possam ser usados como precursores de materiais mais complexos. No entanto,

eles não reagem entre si para formar complexos heterometálicos. Nas tentativas de síntese da Seção 8.3, pôde-se observar apenas trocas de ligantes neutros (thf ↔ isopropanol) ou trocas de haletos entre os materiais de partida homometálicos. Já a introdução do alcóxido de metal alcalino permitiu o isolamento de dois sólidos (produtos **P** e **Q**) que aparentemente contêm ambos os metais (vanádio e ferro). No entanto, em função da falta de solubilidade desses produtos, será muito difícil determinar se os metais estão na mesma estrutura molecular ou se foi isolada uma mistura de alcóxidos. Uma alternativa para resolver esse problema (solubilidade) pode ser a adição de um ligante auxiliar (piridina, diamina, acetato, ciclopentadienila, etc...) à solução dos materiais de partida antes da adição do alcóxido de metal alcalino, ou mesmo durante a reação. Outra possibilidade, já empregada neste trabalho, é colocar para reagir um halo-alcoolato de um dos metais com o alcóxido do segundo metal de interesse (ver Capítulo 9).

Apesar do produto $[\text{VCl}_2(\text{py})_4]$ (**M**) já ter sido descrito na literatura antes da sua obtenção neste trabalho, a sua preparação pela adição de piridina a $\{\text{VCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n$ (produto **J**) revelou uma nova rota de entrada na química de vanádio(II) partindo de reagentes de baixo custo (vanádio metálico e ácido clorídrico), ou cuja preparação pode ser feita no nosso laboratório (triisopropóximetano). Os produtos **J** e **M** deverão ser utilizados em breve pela aluna de mestrado Rúbia Camila R. Bottini, como materiais de partida para a síntese de complexos oxazolínicos de vanádio(II).

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO: REAÇÕES ENTRE OS HALOALCOOLATOS DE FERRO(II) E $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$

Devido à sua composição e relativa facilidade de obtenção em bom rendimento, o composto $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (**G**) parece-nos um bom precursor de alcóxidos heterometálicos contendo vanádio(IV) não-oxo. Estas espécies são de interesse para a fixação de N_2 , pois a ausência da vanadila facilita a redução dos compostos preparados.^{9-12,221} Já os haloalcoolatos $[Fe(Pr^iOH)_4(\mu-I)_2FeI_2]$ (**H**) e *trans*- $[FeCl_2(HOPr^i)_4]$ (**I**) apresentam características adequadas (cristalinidade, alto rendimento e solubilidade em solventes orgânicos) para serem utilizados como materiais de partida dos alcóxidos mistos de V/Fe. Sendo assim, com o objetivo de preparar compostos heteronucleares, os produtos **H** e **I** foram colocados para reagir com **G** na proporção molar de 1:1 e 1:2, respectivamente (Equações 24 e 25).



A reação entre $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ e $[Fe(Pr^iOH)_4(\mu-I)_2FeI_2]$ em tolueno/isopropanol à temperatura ambiente produziu cristais roxo-escuros (produto **R**). As análises qualitativas de ferro e vanádio sugeriram que o composto continha ambos os metais. Os resultados da análise elementar foram compatíveis com a formulação $[Fe_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (Tabela 35), com duas combinações possíveis para os estados de oxidação dos dois metais: V^{IV}/Fe^{II} e V^{III}/Fe^{III} , geradas pela possibilidade de reação redox entre os materiais de partida de vanádio(IV) e ferro(II), envolvendo inclusive os ligantes iodeto.

Tabela 35: Resultados da análise elementar de **R**

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para $[\text{Fe}_2\text{V}(\text{OPr}^i)_4\text{Pr}^i\text{OH}]$	27,4	5,5
Obtidos para o produto R	27,1	5,7

Na reação com o cloro-alcoolato, a espécie $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ foi preparada “in situ”, seguida da adição de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (Equação 25). Desta reação obteve-se uma solução azul-esverdeada, da qual foram isolados cristais incolores após a adição de hexano. A caracterização destes cristais por microanálise, dosagem de metal e espectroscopias de RPE e IV-TF sugeriu a segregação dos dois metais em produtos diferentes. Os estudos magnetoquímicos e a determinação da estrutura molecular por difratometria de raios-X (*monocristal*) evidenciaram que os cristais incolores tratavam-se de *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ (**I**).

O produto que contém apenas vanádio não foi caracterizado completamente devido à sua decomposição durante a manipulação, mas os dados de IV-TF e UV-vis sugerem a recuperação de **G**. A reação não foi repetida em outras condições porque decidiu-se investir na caracterização do produto heterometálico (**R**), pela sua importância dentro dos objetivos deste trabalho.

9.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS ROXO-ESCUROS (PRODUTO R)

9.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os resultados da análise de **R** por IV-TF em emulsão com Nujol revelaram a presença de bandas de absorção características de ambos os precursores (Figuras 68 e 69 e Tabela 36).

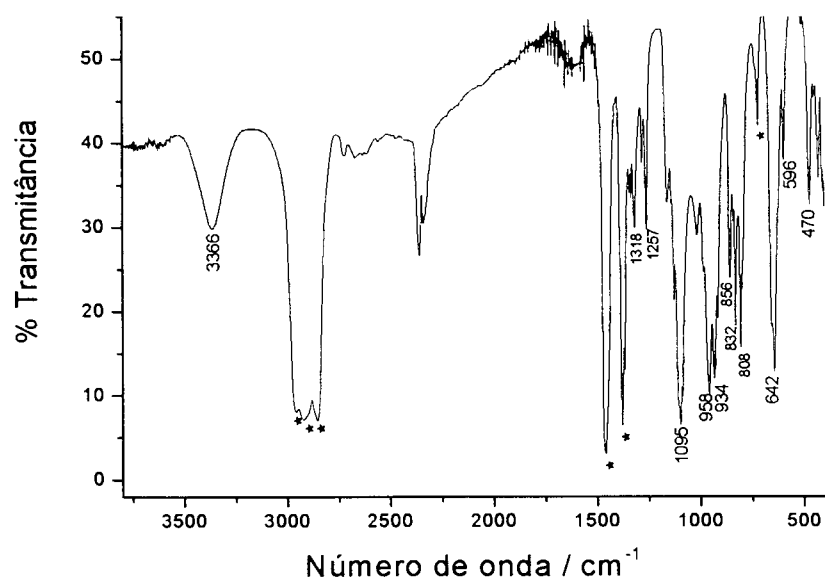


Figura 68: Espectro de IV-TF registrado para **R** em uma emulsão com Nujol.

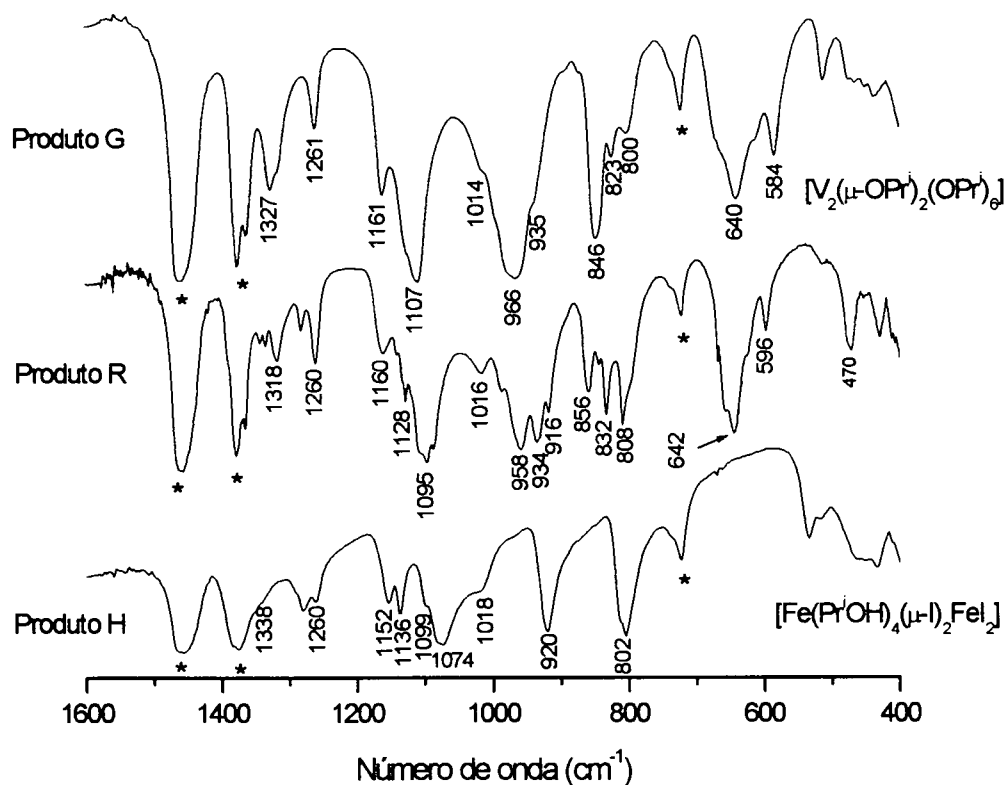


Figura 69: Espectros de IV-TF (região de 1600 a 400 cm^{-1}) registrados para **G**, **R** e **H** em emulsões com Nujol.

Tabela 36: Absorções características dos compostos $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**), $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I})_2\text{Fe}(\text{I})_2]$ (**H**) e do produto **R** na região do infravermelho. Valores expressos em cm^{-1} .

Complexo G	Complexo H	Complexo R	Atribuição ^{50-53,99-104}
-	3340	3366	$\nu(\text{O-H})$ de Pr^iOH
1327	1338	1318	$\delta(\text{C-H})$
1161	1152	1160	$\rho(\text{CH}_3)$
1132	1136	1128	$\nu(\text{C-O})$ de OPr^i
1107	-	1112	$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$ ou $\nu(\text{C-O})$ de OPr^i
-	1099	1095	$\nu(\text{C-O})$ de OPr^i
-	1074	1087	$\nu(\text{C-O})$ de OPr^i
1014	1018	1016	$\nu(\text{C-O})$
966, 935	-	958, 934	$\nu(\text{C-O})$ de $\mu\text{-OPr}^i$
923	920	916	$\rho(\text{CH}_3)$
846, 823	-	856, 832	$\nu_{\text{s}}(\text{CCC})$
800	802	808	$\nu_{\text{s}}(\text{CCC})$
640, 584	-	642, 596	$\nu(\text{V-O})$
-	-	470	$\nu(\text{Fe-O})$

ν = estiramento, δ = deformação angular simétrica, ρ = deformação angular assimétrica

A banda alargada em 3366 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{O-H})$ de Pr^iOH (Figura 68) constitui a evidência mais forte da presença do isopropanol na estrutura de **R**.⁸² As vibrações de $\nu(\text{V-O})$ ⁹⁹ aparecem nos espectros de **G** e **R** na região entre 640 e 600 cm^{-1} . O produto **R** exibe bandas em 1128, 1095 e 1016 cm^{-1} , referentes a $\nu(\text{C-O})$ ⁹⁹⁻¹⁰⁴ de isopropóxido terminal.

A polinuclearidade do produto é evidenciada pela presença das bandas de $\nu(\text{C-O})$ de ligantes OPr^i em ponte (958 e 934 cm^{-1}). O espectro apresenta ainda bandas em 856, 832 e 808 cm^{-1} , características de vibrações do esqueleto isopropóxido.⁹⁹⁻¹⁰⁴

O estiramento Fe-O do isopropóxido pode ser visto em 470 cm^{-1} .¹⁸⁸ Não foram observadas bandas referentes aos estiramentos V-I, Fe-I ou Fe-O de álcool porque estas vibrações geralmente ocorrem abaixo de 400 cm^{-1} e estão fora da faixa de detecção do equipamento utilizado.¹⁰⁹

9.1.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (MONOCRISTAL)

Os cristais roxo-escuros formam-se à temperatura ambiente quando é adicionado hexano à solução-mãe em tolueno/isopropanol. Ao contrário do que se observa em compostos que contêm várias moléculas de álcool como ligantes, estes cristais não se fragmentam nem se tornam opacos quando são submetidos a vácuo dinâmico.

A estrutura binuclear de $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**)⁹⁸ compreende um centro de vanádio pentacoordenado e um de ferro tetraédrico unidos por duas pontes isopropóxido (Figura 70). O produto **R** é um alcóxido heterometálico heteroléptico em que os metais possuem grupos ligantes terminais diferentes: enquanto o ferro encontra-se ligado a dois iodetos, o vanádio liga-se a dois grupos isopropóxido e a uma molécula de isopropanol. Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 37 e os comprimentos e ângulos de ligação selecionados estão listados na Tabela 38.

Os ângulos em torno do vanádio em **R** revelam uma geometria próxima de uma bipirâmide trigonal, como demonstrado por $\text{O}(1)\text{-V-O}(5) = 173,17(14)^\circ$ e pelos ângulos $\text{O}(4)\text{-V-O}(3) = 125,38(16)^\circ$; $\text{O}(4)\text{-V-O}(2) = 116,89(15)^\circ$ e $\text{O}(3)\text{-V-O}(2) =$

117,00(15)°) e são similares aos encontrados no material de partida $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6] (\mathbf{G})$.¹⁶⁶

O centro de ferro apresenta uma geometria tetraédrica altamente distorcida, com ângulos de ligação determinados pelas restrições estéricas impostas pela formação do anel $V(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Fe}$ e pelo tamanho do átomo doador das pontes. Como exemplo dessa distorção pode-se citar o ângulo $\text{O}(1)\text{-Fe-I}(2)$, de 120,43(9)°, e o ângulo entre o centro de ferro e os oxigênios da ponte ($\text{O}(1)\text{-Fe-O}(2)$, 73,71(13)°. Este último é significativamente menor do que o ângulo correspondente envolvendo o átomo de ferro tetraédrico de \mathbf{H} ($\text{I}(2)\text{-Fe}(1)\text{-I}(1) = 100,46(2)^\circ$).

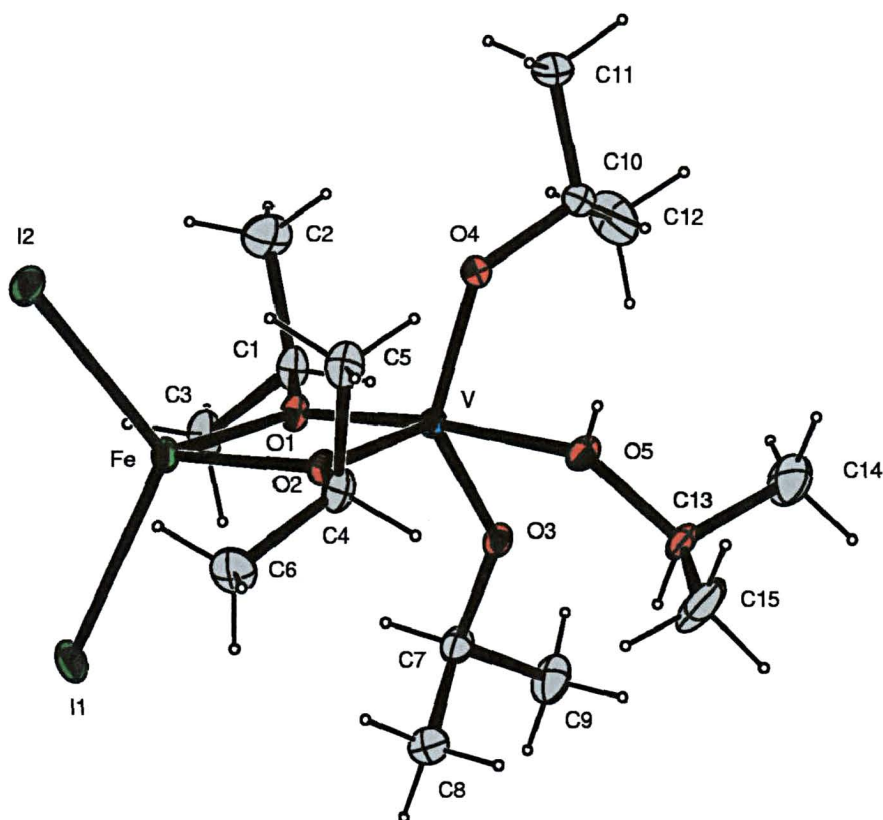


Figura 70: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})] (\mathbf{R})$, com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsóides térmicos foram desenhados de forma a englobar 50% da densidade de probabilidade eletrônica.⁹⁸

Tabela 37: Informações sobre a coleta de dados e o refinamento da estrutura do complexo binuclear $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (R)

Fórmula unitária	$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{V}$
Massa molar	$657,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Forma / cor	Cubos roxo-escuros
Dimensões do cristal	$0,15 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$
Temperatura da coleta dos dados	$173(2) \text{ K}$
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$Pna2_1$ (nº 33)
Parâmetros reticulares	$a = 16,8053(4) \text{ \AA}$ $b = 10,1754(2) \text{ \AA}$ $c = 15,1591(3) \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	$2592,22(10) \text{ \AA}^3$
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	4
Densidade calculada	$1,68 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
$F(000)$	1284
Coeficiente de absorção (μ)	$3,32 \text{ mm}^{-1}$
Comprimento de onda da radiação	$0,71073 \text{ \AA}$ (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	$4,01$ a $25,03^\circ$
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-19 \leq h \leq 15, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 18$
Número de reflexões coletadas	12250
Número de reflexões independentes	3941 [$R(\text{int}) = 0,040$]
Número de reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	3704
Número de parâmetros refinados em F^2	222
“Goodness-of-fit” em F^2	1,048
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	$0,68$ e $-0,50 \text{ e/\AA}^3$
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,027, wR_2 = 0,058$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,030, wR_2 = 0,060$

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-97.⁸¹

Coleta de dados e resolução da estrutura – Pacote WinGX¹¹²

Correção de absorção – Multiscan

Refinamento – SHELXL – 97⁸¹

Digramas-ORTEP-3 para Windows¹¹³

- O hidrogênio ligado a O(5) foi refinado isotropicamente; os demais foram colocados em posições calculadas.

- Todos os átomos diferentes de hidrogênio foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.

Tabela 38: Parâmetros geométricos selecionados para $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$

Comprimento da ligação (Å)		
V – O(μ -OR)	V-O(1)	1,891(3)
	V-O(2)	1,875(3)
V – O(OR _{terminal})	V-O(3)	1,751(3)
	V-O(4)	1,732(3)
	V-O(5)	2,154(4)
Fe – I	Fe-I(1)	2,6139(7)
	Fe-I(2)	2,5772(7)
Fe – O(μ -OR)	Fe-O(1)	2,025(3)
	Fe-O(2)	2,063(3)
O-C	O(1)-C(1)	1,441(6)
	O(2)-C(4)	1,456(6)
	O(3)-C(7)	1,444(6)
	O(4)-C(10)	1,445(6)
	O(5)-C(13)	1,475(6)
V ... Fe	V ... Fe	3,064*
Ângulos (°)		
O – V – O	O(1)-V-O(5)	173,17(14)
	O(4)-V-O(3)	125,38(16)
	O(4)-V-O(2)	116,89(15)
	O(3)-V-O(2)	117,00(15)
	O(2)-V-O(5)	93,11(15)
	O(3)-V-O(1)	96,58(15)
	O(3)-V-O(5)	82,48(15)
	O(4)-V-O(1)	99,53(15)
	O(4)-V-O(5)	86,44(16)
O _{ponte} – M – O _{ponte}	O(1)-Fe-O(2)	73,71(13)
	O(2)-V-O(1)	81,27(14)
I – Fe – I	I(2)-Fe-I(1)	117,87(3)
O – Fe – I	O(1)-Fe-I(2)	120,43(9)
	O(2)-Fe-I(2)	112,35(9)
	O(1)-Fe-I(1)	109,18(9)
	O(2)-Fe-I(1)	115,73(9)
V – O – C	V-O(1)-C(1)	123,9(3)
	V-O(2)-C(4)	130,5(3)
	V-O(3)-C(7)	136,1(3)
	V-O(4)-C(10)	140,0(3)
	V-O(5)-C(13)	129,9(3)
V – O – Fe	V-O(1)-Fe	102,92(15)

* Valor obtido através do programa MOLDEM¹⁵⁴, a partir dos dados de difratometria de raios-X.

As distâncias M-O nas pontes são significativamente menores ao redor do centro de vanádio ($V-O(1) = 1,891(3) \text{ \AA}$ e $V-O(2) = 1,875(3) \text{ \AA}$) do que do ferro ($Fe-O(1) = 2,025(3) \text{ \AA}$ e $Fe-O(2) = 2,063(3) \text{ \AA}$), o que é compatível com as diferenças nos raios iônicos dos metais (V^{IV} , 72 pm e Fe^{II} , 92 pm em spin alto).¹⁴⁹⁻¹⁵¹ A distância não-ligante $V...Fe$ (3,064 Å) é significativamente menor do que as determinadas para os materiais de partida binucleares homometálicos (3,190 Å em **G** e 3,671 Å em **H**), o que sugere a possibilidade de uma interação magnética mais forte entre os centros metálicos de **R**.

Os comprimentos de ligação V-O terminais são suficientemente diferentes entre si para permitirem uma distinção clara entre a coordenação ao isopropanol ($V-O(5) = 2,154(4) \text{ \AA}$) e aos isopropóxidos ($V-O(3) = 1,751(3) \text{ \AA}$ e $V-O(4) = 1,732(3) \text{ \AA}$). A presença de ângulos muito obtusos $V - O - C$ ($V-O(3)-C(7) = 136,1(3)^\circ$ e $V-O(4)-C(10) = 140,0(3)^\circ$) pode ser vista como evidência estrutural da doação π $O \rightarrow V$.⁷⁷

Os comprimentos de ligação Fe-I (média = 2,5995(7) Å) são similares aos relatados para outros complexos tetraédricos de ferro(II) com iodetos, nos quais eles variam entre 2,580 e 2,634(2) Å.^{222,223}

Finalmente, o comprimento de ligação médio $Fe-(\mu-OPr^i)$ em **R** (2,044(3) Å) é compatível com os registrados para outros alcóxidos contendo ferro(II) também relatados por nosso grupo (média $Fe-O(2)/FeO(3)$ em $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}] = 2,0879(51) \text{ \AA}$ e $Fe(2)-O(1)$ em $[Fe_4TiCl_4(O)(OPr^i)_9]^- = 2,033(3) \text{ \AA}$) (Figura 7).⁷⁶

9.1.3. ESTUDOS DE SOLUBILIDADE

O produto **R** é bastante solúvel em thf, isopropanol, tolueno, MeCN e diclorometano e muito pouco solúvel em solventes apolares como o hexano (Tabela 39).

Tabela 39: Resultado dos testes de solubilidade realizados para **R**

Solvente	Cor da solução	Solubilidade
Hexano	Roxa	Pouco solúvel
Tolueno	Roxa	Solúvel
Tetraidrofurano	Verde	Solúvel
Diclorometano	Vinho	Solúvel
Acetonitrila	Verde-bandeira	Muito solúvel
Isopropanol	Azul-turquesa	Muito solúvel

Com os testes de solubilidade foram observados dois comportamentos distintos: as soluções preparadas em solventes polares tendem para tons azuis ou verdes e as preparadas em solventes menos polares tendem para o roxo e o vermelho. Além disso, a adição de gotas de isopropanol a uma solução roxa de **R** em tolueno conduz a uma mudança imediata na coloração para azul. A remoção do álcool, por sua vez, regenera a coloração roxa original. Para estudar melhor este comportamento em solução, foram conduzidas análises espectroscópicas de **R** em soluções com tolueno ou isopropanol (puros) e em misturas desses dois solventes, que foram escolhidos por produzirem soluções de cores representativas.

9.1.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros de Mössbauer de $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ foram registrados a 77 K a partir do sólido pulverizado e de soluções congeladas em tolueno, isopropanol e misturas tolueno/isopropanol (1:1). Os valores dos parâmetros de Mössbauer e os espectros selecionados são apresentados na Tabela 41 na Figura 71, respectivamente.

Os espectros registrados no estado sólido e em solução com tolueno consistem de um dubleto com deslocamento isomérico de $0,96 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e desdobramento de quadrupolo de $2,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Estes parâmetros são compatíveis com os observados para espécies de ferro(II) spin alto em ambiente tetraédrico²⁰⁰⁻²⁰² e constituem forte evidência de que a estrutura binuclear de **R** (determinada por difratometria de raios-X) mantém-se em solução com tolueno. Nos dois espectros observa-se a presença de um sinal adicional, de menor intensidade, relativo a ferro(II) spin alto (Figura 71a e b), cuja existência deve-se provavelmente a uma decomposição parcial do material durante a análise. Os parâmetros de Mössbauer dessa segunda espécie não foram incluídos na Tabela 40 (abaixo) para tornar mais compreensível a discussão dos demais dados. Cabe ressaltar que o complexo **R** é um dos produtos mais sensíveis ao ar obtidos neste trabalho, o que torna difícil a sua manipulação e pode explicar esta decomposição parcial.

Tabela 40: Parâmetros de Mössbauer determinados para $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**) no sólido e em solução congelada

Condição de análise de R	δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	ΔE_q ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Γ
(a) Sólido pulverizado	0,96	2,35	0,16
(b) Solução saturada em tolueno	0,96	2,31	0,19
(c) Solução em isopropanol ($7,6 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,32	3,08	0,21
	0,93	2,49	0,13
(d) Solução em isopropanol/tolueno (1:1) ($\sim 4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,31	3,10	0,21

δ = deslocamento isomérico; ΔE_q = desdobramento de quadrupolo; Γ = largura de linha a meia altura.

No espectro registrado para **R** em solução com isopropanol (condição c) observa-se claramente a presença de sinais relativos a dois ambientes distintos de ferro(II) spin alto,^{200,224} o observado na solução com tolueno ($\delta = 0,93 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) e um segundo dubleto com $\delta = 1,32 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $\Delta E_q = 3,08 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Os parâmetros de Mössbauer desse novo sinal são compatíveis com os obtidos para complexos de ferro(II) em geometria octaédrica.²⁰² Isso sugere que uma segunda espécie de ferro(II) esteja sendo gerada na solução, possivelmente pela incorporação de isopropanol à esfera de coordenação do ferro, acompanhada ou não pela dissociação do complexo binuclear.

Quando o isopropanol é adicionado em proporção 1:1 à solução de **R** em tolueno, resultando na queda da concentração do complexo (condição d), há uma conversão completa de **R** na segunda espécie. A presença dos dois sinais na solução com isopropanol (condição c) deve-se provavelmente à concentração inicial mais alta de **R** na solução analisada. Não foi possível determinar, até o momento, o valor da constante de equilíbrio da transformação que ocorre em isopropanol, mas é provável que ela não seja suficientemente alta para garantir a conversão completa na condição c.

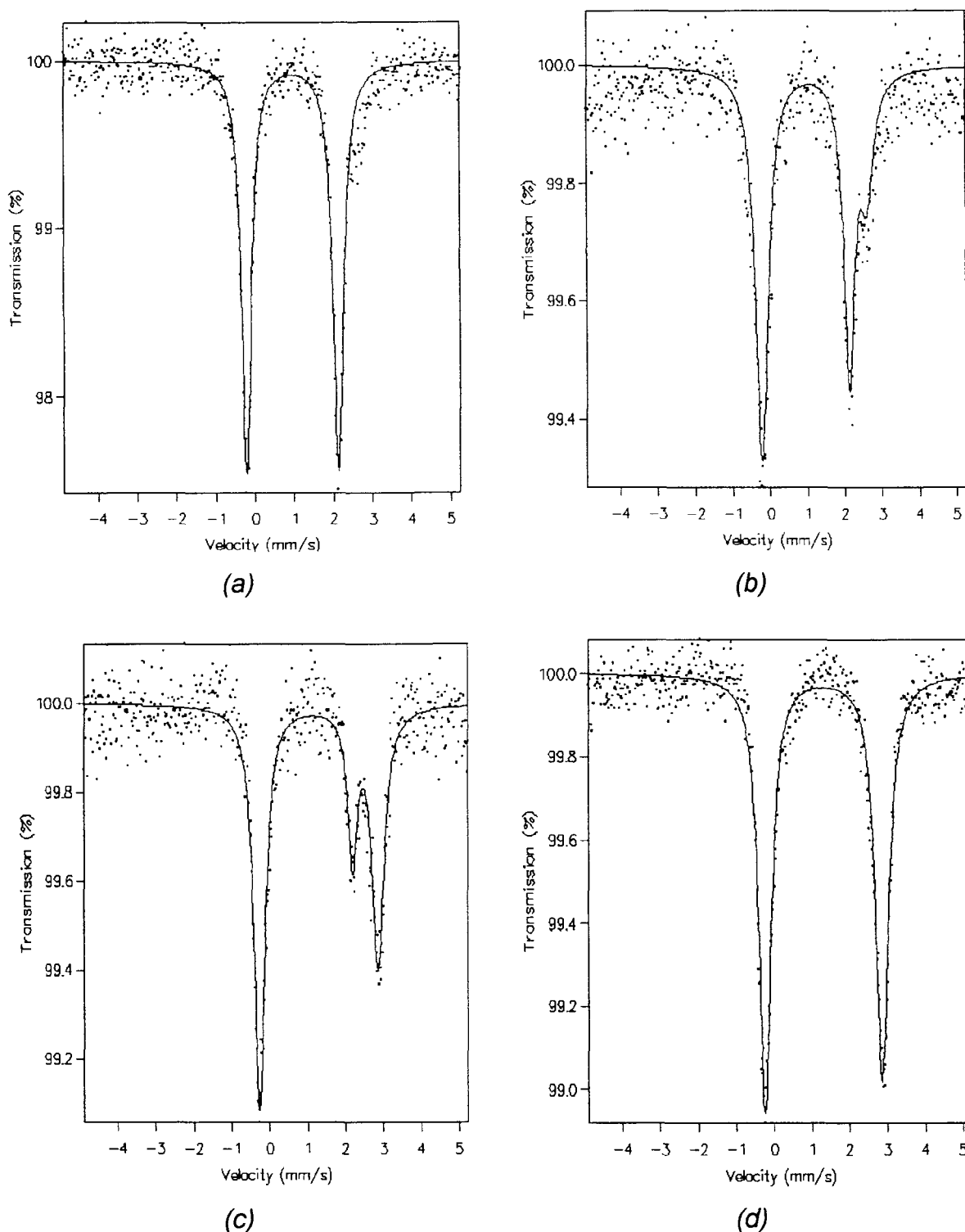


Figura 71: Espectros de Mössbauer registrados a 77 K para R (a) no estado sólido e em solução com (b) tolueno, (c) isopropanol e (d) tolueno/isopropanol (1:1). No caso (a) a espécie minoritária (possivelmente gerada por decomposição) não foi incluída na simulação do espectro.

9.1.5. ESTUDOS MAGNETOQUÍMICOS

As medidas de susceptibilidade magnética de $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**) à temperatura ambiente foram realizados no sólido pulverizado e em soluções com tolueno e com isopropanol. Os resultados são apresentados na Tabela 41.

Tabela 41: Determinações do momento magnético efetivo de **R** à temperatura ambiente

Condição de análise	$\mu_{\text{eff}}(\text{complexo}) / \beta_e$
Solução em tolueno	4,41
Solução em isopropanol	5,70
Sólido pulverizado	4,39

Os valores de μ_{eff} registrados em solução com tolueno ($\mu_{\text{eff}} = 4,41 \beta_e$) e no sólido pulverizado ($\mu_{\text{eff}} = 4,39 \beta_e$) são menores do que o momento *spin-only* calculado para uma espécie com 5 elétrons desemparelhados.¹⁶⁷ Isso sugere um acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos em **R**.

Em concordância com as análises por espectroscopia Mössbauer, que indicam a formação de uma nova espécie de ferro(II), os resultados em solução com isopropanol sugerem a perda (ou diminuição significativa) da interação entre os centros de vanádio(IV) e ferro(II), uma vez que o momento magnético efetivo ($\mu_{\text{eff}} = 5,70 \beta_e$) é próximo do valor esperado para um comportamento paramagnético “*spin-only*” num sistema magneticamente diluído ($5,92 \beta_e$).¹⁶⁷

A descrição mais detalhada do comportamento magnético de **R** depende de medidas de susceptibilidade magnética na faixa de 2 a 300 K. A obtenção desses

dados tem sido dificultada pela alta sensibilidade do produto ao ar, que dificulta significativamente a sua manipulação nas condições de análise.

9.1.6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As análises de RPE (banda X) foram realizadas com o objetivo de avaliar a interação magnética entre os centros de vanádio e ferro no sólido e estudar o comportamento do complexo em soluções com tolueno, tolueno/isopropanol e isopropanol, variando-se a temperatura entre 10 e 285 K (Figura 72).

No sólido pulverizado e em solução com tolueno, o produto **R** não apresentou sinal na faixa de temperatura de 298 a 130 K. Este resultado é concordante com os estudos magnetoquímicos e com a existência de uma forte interação magnética entre os centros metálicos.^{117,128}

A adição de gotas de isopropanol à solução roxa de **R** em tolueno conduz a uma mudança na coloração para azul. A 300 K, a solução azul apresenta um espectro isotrópico intenso com as 8 linhas hiperfinas esperadas para espécies contendo vanádio(IV).¹⁴⁵ Os espectros registrados na solução com isopropanol puro apresentaram o mesmo comportamento (Figura 72a). Este resultado concorda com os dados magnetoquímicos obtidos em solução com isopropanol, que sugeriram uma perda da interação entre os centros de vanádio e ferro.

Os valores de g_{iso} (1,960) e A_{iso} (86 G) obtidos pela simulação dos espectros a 300 K são característicos de espécies de vanádio(IV) não-oxo contendo outros ligantes com o oxigênio como átomo doador (Tabela 22).^{145,146} O valor de g_{iso} é muito semelhante ao registrado para $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$ e para o produto **G** (1,964 e 1,963,

respectivamente). Como este último pode ser mononuclear em solução (Seção 7.3). Assim como o $[V(OBu^t)_4]$, os dados para **R** são compatíveis com a perda de interação magnética entre os centros de vanádio e ferro e a possível formação de uma espécie mononuclear de vanádio(IV) à temperatura ambiente, a partir de **R**.

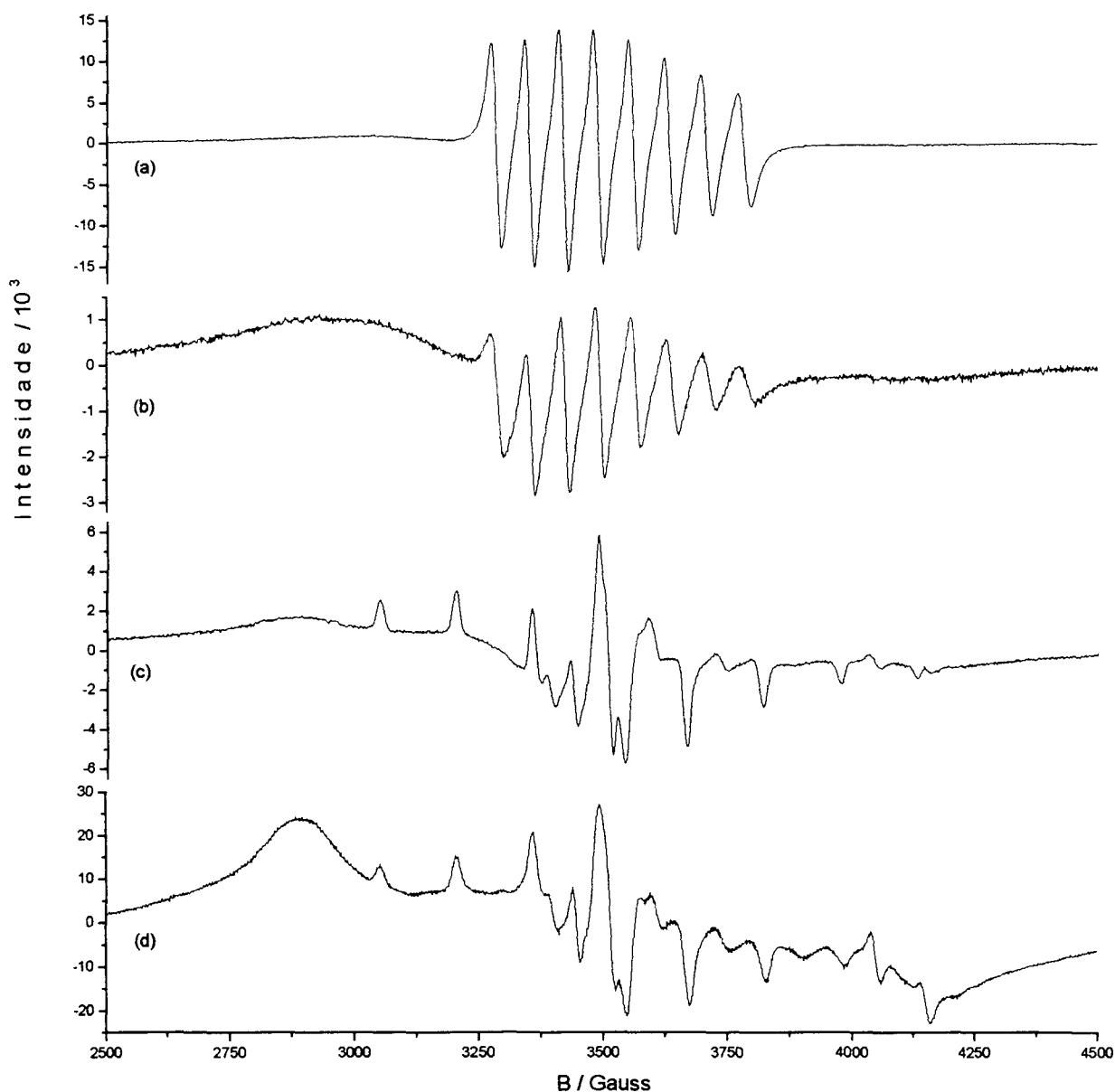


Figura 72: (a) Espectro de RPE de $[Fe_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(Pr^iOH)]$ (**R**) dissolvido em isopropanol, com mudanças observadas em função da temperatura na faixa de campo magnético entre 2500 e 4500 G. (a) 285, (b) 250, (c) 150 e (d) 10 K.

O abaixamento gradual da temperatura da solução com isopropanol até 10 K gera um espectro resolvido em componentes paralelos e perpendiculares ($g_{\parallel} = 1,944$; $g_{\perp} = 1,968$; $A_{\parallel} = 156$ G; $A_{\perp} = 51$ G) localizado no meio de uma banda alargada centrada em 3680 G (Δ_{pp} de 1750 G) (Figura 72d). Foi registrada também uma absorção com um padrão hiperfino de 15 linhas em torno de 1700 G, característico da transição proibida com $\Delta M_s = 2$ ("half field transition") (Figura 73).¹²⁵⁻¹²⁸ Este conjunto de dados espectrais é consistente com os gerados por sistemas de spins com $S = 1$, como por exemplo espécies binucleares de vanádio(IV) com interação intramolecular fraca.²²⁵

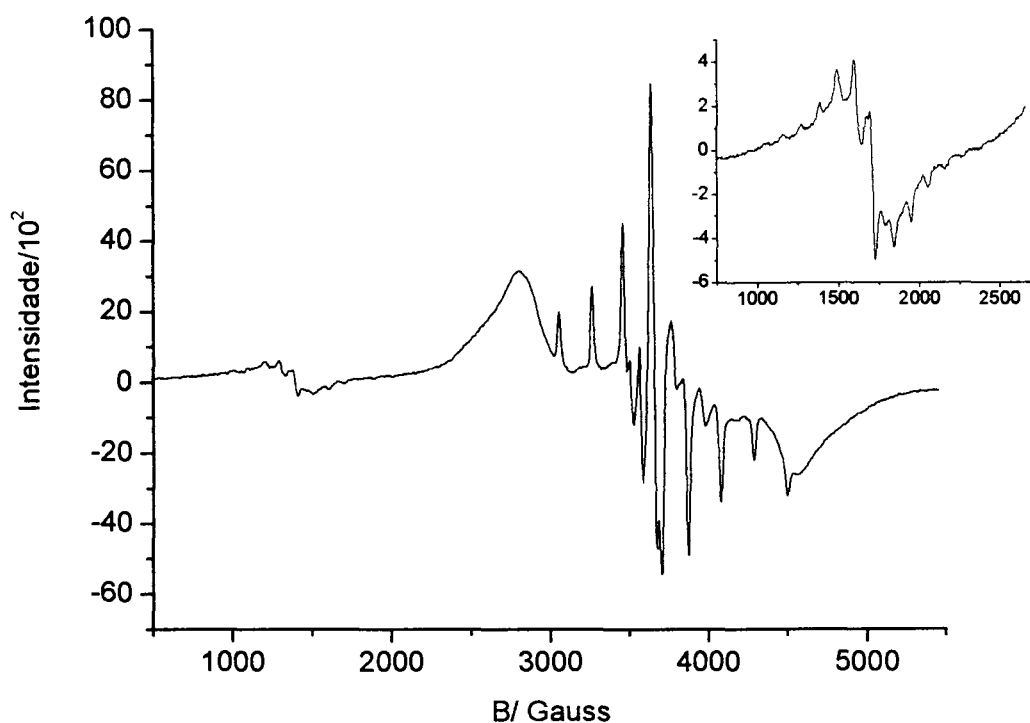


Figura 73: Espectro de RPE de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr})_2\text{V}(\text{OPr})_2(\text{PrOH})]$ (R) em solução com isopropanol a 77 K, enfatizando o sinal gerado pela transição proibida ($\Delta M_s = 2$), característica de sistemas com $S = 1$.

Assim, os resultados das análises de **R** por espectroscopia Mössbauer, medidas magnetoquímicas e RPE sugerem que a estrutura binuclear $\{V(\mu\text{-OPr})_2\text{Fe}\}$ seja mantida em solução com tolueno à temperatura ambiente, mas seja quebrada pela coordenação do isopropanol adicionado, gerando duas novas espécies: uma de vanádio(IV) e outra de ferro(II), esta última provavelmente octaédrica. É possível que o complexo de vanádio(IV) seja mononuclear à temperatura ambiente, mas os centros de vanádio(IV) certamente se associam em temperaturas mais baixas, formando uma espécie com $S = 1$. O complexo de ferro(II) resultante não é observado por RPE em banda X, mas provavelmente corresponde ao produto responsável pelo dubleto com $\delta = 1,31$ e $\Delta E_Q = 3,10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ no espectro de Mössbauer da solução congelada com isopropanol.

A evaporação do isopropanol à temperatura ambiente regenera a coloração roxa da solução. Este fato, juntamente com os resultados da análise por espectroscopia Mössbauer, sugere a existência de um equilíbrio entre as formas associada e dissociada de **R** em soluções concentradas.

9.1.7. CÁLCULO TEÓRICO EM NÍVEL SEMI-EMPÍRICO APLICADO A **R**

Os cálculos da estrutura eletrônica de **R** em nível semi-empírico partiram da geometria molecular determinada por difratometria de raios-X e empregaram a parametrização INDO/S¹⁶⁹⁻¹⁷¹ e o método CI / ROHF. As energias relativas foram calculadas para os estados de spin com multiplicidades 2, 4, 6 e 8, levando em conta os vários microestados possíveis para cada multiplicidade (Tabela 42).

Tabela 42: Energias calculadas para **R** através do método CI/ROHF*

Multiplicidade	Energias CI (u.a.)	Energias relativas (kJ·mol ⁻¹)
2	-230,8248231	256
4	-230,8512237	187
6	-230,9225096	0,0
8	-230,8612324	161

* Nesta escala, o valor de energia total igual a 0 foi atribuído arbitrariamente para a multiplicidade 6

Embora o método INDO/S não preveja interações magnéticas, ele fornece informações a respeito dos estados de oxidação dos metais.¹⁷¹ Os resultados SCF e CI indicaram um estado fundamental sexteto, cuja energia situa-se 161 kJ·mol⁻¹ abaixo do octeto e 187 kJ·mol⁻¹ abaixo do quarteto mais próximos. Os dados são consistentes com a presença de um centro de ferro(II) spin alto (d⁶, quatro elétrons desemparelhados) e um centro de vanádio(IV) (d¹). A análise de **R** por espectroscopia Mössbauer confirma os estados de oxidação e de spin para o centro de ferro e o espectro de RPE registrado para **R** em solução de isopropanol é característico de uma espécie de vanádio(IV). Assim, há concordância entre os resultados teóricos e experimentais obtidos para **R**.

Os orbitais moleculares de fronteira calculados para [Fe₂(μ-OPrⁱ)₂V(OPrⁱ)₂(PrⁱOH)] (**R**) apresentam grande contribuição dos átomos metálicos, envolvendo orbitais atômicos dos centros de vanádio e de ferro (Tabela 43).

Os orbitais de maior energia anteriores ao HOMO (H-4 a H-1) são compostos basicamente por orbitais d do ferro, enquanto o HOMO apresenta-se com grande contribuição do centro de vanádio. O orbital LUMO é composto por orbitais não ocupados do centro de ferro (4s e 4p), enquanto o LUMO+1, e muitos daqueles que

o seguem na escala de energia, correspondem à combinações de orbitais d do vanádio. Deve-se ressaltar que as energias apresentadas na terceira coluna da Tabela 43 foram calculadas utilizando-se hamiltonianos diferentes para os orbitais duplamente ocupados e para os orbitais com ocupação eletrônica igual a 1, portanto há duas escalas de energia. Assim, por exemplo, o fato da energia do orbital HOMO-1 ser mais negativa que a do HOMO-10 não deve causar estranheza.

Tabela 43: Orbitais de fronteira calculados pelo método INDO/S para o produto $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})] (\text{R})$.

INDO/S (CI-ROHF)		
ORBITAL*	NATUREZA	ENERGIA / eV
H-10	$5p_y(l_1) - 5p_y(l_2) - 5p_x(l_2)$	-8,895
H-9	$-5p_y(l_1) - 5p_x(l_2) - 5p_y(l_2)$	-8,390
H-8	$-5p_x(l_1) - 5p_x(l_2) + 5p_y(l_2)$	-8,274
H-7	$-5p_z(l_2)$	-8,086
H-6	$-5p_z(l_1)$	-8,024
H-5	$-5p_x(l_1) + 5p_x(l_2) - 5p_y(l_2) - 5p_y(l_1)$	-7,867
H-4	$-3d_{yz}(\text{Fe}) - 3d_{x^2-y^2}(\text{Fe}) - 3d_z^2(\text{Fe})$	-9,978
H-3	$3d_{x^2-y^2}(\text{Fe}) - 3d_{yz}(\text{Fe}) + 3d_z^2(\text{Fe})$	-9,938
H-2	$-3d_{xy}(\text{Fe})$	-9,560
H-1	$-3d_{xz}(\text{Fe})$	-8,931
H	$-3d_z^2(\text{V}) + 3d_{x^2-y^2}(\text{V})$	-6,857
L	$-4s(\text{Fe}) + 4p_x(\text{Fe})$	-3,648
L+1	$3d_{yz}(\text{V}) + 3d_{xy}(\text{V})$	-2,796
L+2	$-3d_{xy}(\text{V}) - 3d_z^2(\text{V}) - 3d_{x^2-y^2}(\text{V})$	-2,342
L+3	$3d_{yz}(\text{V}) + 3d_{x^2-y^2}(\text{V}) - 3d_{xy}(\text{V})$	-2,048
L+4	$4p_y(\text{Fe})$	-1,092
L+5	$3d_{xz}(\text{V}) + 3d_{x^2-y^2}(\text{V})$	0,280
L+6	$-4s(\text{V}) + 4p_x(\text{Fe})$	0,695

* H = HOMO e L = LUMO

9.1.8. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O espectro eletrônico de **R** dissolvido em tolueno apresenta uma banda alargada e assimétrica, com máximo em 17900 cm^{-1} , na forma de um ombro de uma banda mais intensa acima de 25200 cm^{-1} . Esta última é característica de transferência de carga dos ligantes para os metais¹⁴⁸ (LMCT, Figura 74).

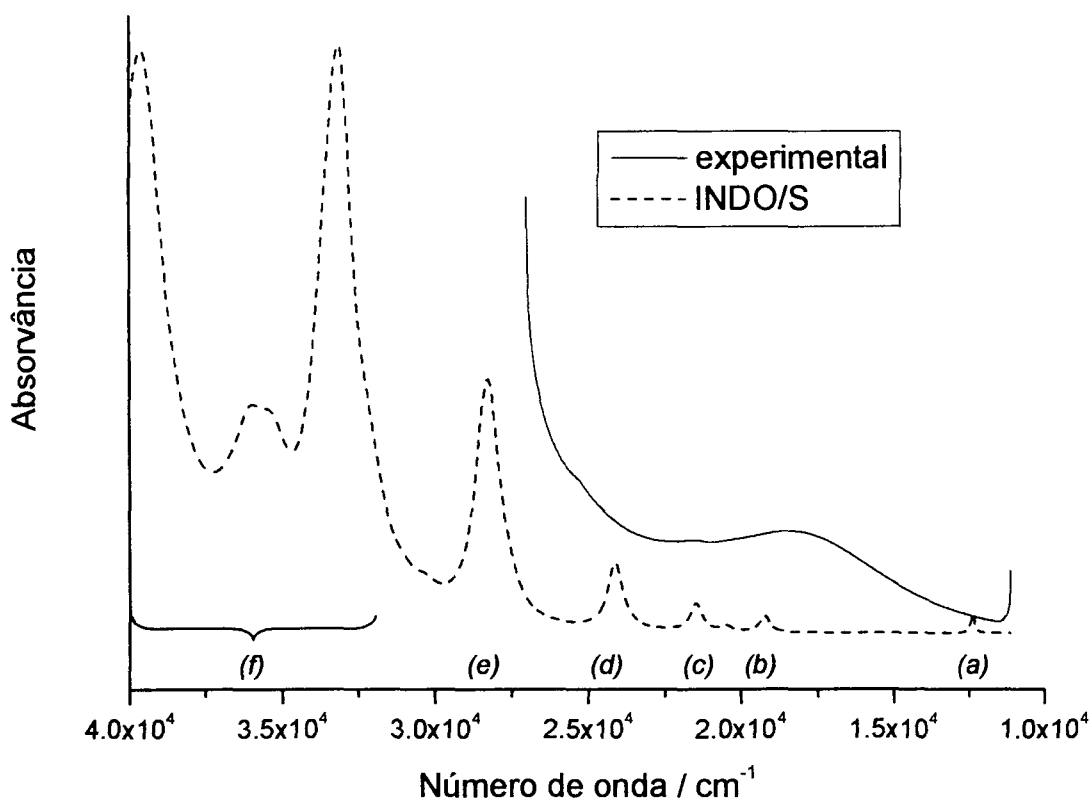


Figura 74: (a) Espectro eletrônico experimental de **R** registrado em uma solução $3 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em tolueno (linha contínua). (b) Espectro simulado a partir de dados gerados pelo programa INDO/S (linha tracejada).[#]

[#] O espectro simulado foi construído a partir dos dados de comprimento de onda (nm) e do momento de dipolo de transição (força do oscilador), assumindo-se que cada sinal espectroscópico pode ser representado por uma curva de formato lorentziano.

Para um composto de vanádio(IV), d^1 , em simetria D_{3h} , são esperadas duas bandas no visível que podem ser atribuídas às transições ${}^2E'' \rightarrow {}^2E'$ e ${}^2E'' \rightarrow {}^2A_1'$.¹⁴⁸ Nesta região, os haletos de ferro(II) apresentam apenas bandas de baixa intensidade relativas a transições proibidas por spin. No caso de **R**, que contém os dois centros metálicos e em duas geometrias distintas, a atribuição das bandas observadas no espectro de absorção a transições específicas não é trivial. Para isso recorreu-se novamente aos cálculos de mecânica-quântica utilizando a metodologia INDO/S. As atribuições CI e a descrição dos orbitais moleculares envolvidos nas transições são apresentadas nas Tabelas 43 e 44.

A Figura 74 mostra uma concordância razoável entre os espectros experimental e simulado. A análise dos resultados obtidos com o cálculo INDO/S (Tabela 44) mostra que, na região do infravermelho próximo (*região (a)*, cerca de 12370 cm^{-1}), pode ser observado um sinal espectroscópico com uma força de oscilador pequena, correspondente a uma transição entre orbitais d do centro de vanádio ($H \rightarrow L+1$). O mesmo pode ser dito com respeito às transições em 19220 (*b*) e 21400 cm^{-1} (*c*) e que correspondem provavelmente à banda alargada e assimétrica observada em 17900 cm^{-1} no espectro experimental. As energias calculadas em 24100 (*d*) e em 27600 cm^{-1} (*e*) correspondem à banda observada experimentalmente em 25200 cm^{-1} e foram atribuídas a uma transição de transferência de carga do iodeto para o centro de ferro ($p_{\pi}(I) \rightarrow 4s(\text{Fe})$). Em energias superiores a 28000 cm^{-1} (*f*), foram previstas transições muito intensas que também envolvem transferência de carga do ligante iodeto para o centro metálico de ferro ($p_{\pi}(I) \rightarrow 3d(\text{Fe})$) e transições $d(\text{Fe}) \rightarrow 4s(\text{Fe})$. As transições $p(\text{O}) \rightarrow d(\text{M})$ ocorrem entre orbitais mais internos que o HOMO desta molécula.

Tabela 44: Energias de transições espectrais calculadas para o produto R

Transição	Caráter da transição	ν / cm^{-1}	Γ_{calcd}	Transição	Caráter da transição	ν / cm^{-1}	Γ_{calcd}
1→6	H→L+1(100%)	12370	0,0022	1→26	H-9→H-2 (9%) H-8→L (91%)	32130	0,00820
1→8	H→L+2(100%)	19220	0,00177	1→27	H-8→H-2 (9%) H-10→L (15%) H-9→L (70%) H-8→L (6%)	33050	0,03733
1→10	H→L+3(100%)	21460	0,00313	1→28	H-10→L (52%) H-9→L (34%) H-8→L (14%)	33260	0,01722
1→12	H-9→L (60%)	24100	0,00733	1→29	H-9→H-4 (25%) H-9→H-3 (25%) H-9→L (50%)	33630	0,01311
1→13	H-10→L (40%) H-8→L (60%)	27610	0,00237	1→33	H-10→H-2 (12%) H-5→H-3 (12%) H-9→L (70%) H-5→L (6%)	35300	0,01042
1→14	H-9→H-4 (16%) H-9→H-3 (16%) H-1→L (16%) H-3→L (16%) H-7→L (9%) H-6→L (10%)	28190	0,00249	1→37	H-7→H-2 (95%)	36200	0,00437
1→15	H-1→L (16%) H-7→L (50%) H-6→L (30%)	28450	0,01718	1→49	H-5→H-3 (9%)	39450	0,01373
1→21	H-8→H-2 (16%) H-6→L (25%) H-5→L (50%) H-8→L (9%)	30300	0,00521				

Γ_{calcd} = Força do oscilador calculada

9.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O SISTEMA DESCRITO NESTE CAPÍTULO

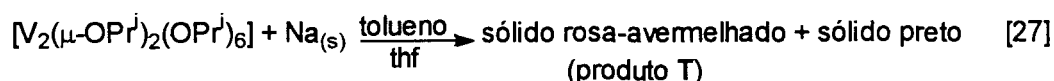
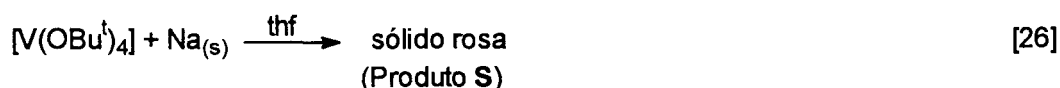
O produto $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$ (**R**) é o primeiro exemplo de um alcóxido duplo contendo ferro(II) e vanádio(IV). A combinação de ligantes, geometrias e estados de oxidação dos centros metálicos é digna de nota não somente porque originou um novo complexo heterometálico, mas pelos blocos construtores colocados juntos no produto: alcóxidos de vanádio(IV) não-oxo e de ferro(II) são raramente sintetizados (mesmo em compostos unimetálicos) e em geral são caracterizados parcialmente.

Em contraste com a facilidade de obtenção de **R**, a reação de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**) com *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}^i\text{OH})_4]$ (**I**) não fornece o produto heterometálico desejado. Este resultado provavelmente está relacionado com a receptividade do centro de ferro à formação da ponte alcóxido. O iodeto, por ser um doador de densidade eletrônica menos eficiente que o cloreto, deixa o centro de ferro mais susceptível à interação com o alcóxido do vanádio(IV) e possibilita a formação do produto heterometálico.

10. RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESTUDOS PRELIMINARES DE REDUÇÃO DE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV)

10.1. REDUÇÃO QUÍMICA DE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) COM SÓDIO METÁLICO

À luz dos sistemas de Shilov,¹⁸ que utilizam compostos polinucleares de vanádio em estados de oxidação baixos com ligantes duros (hidróxidos e catecolatos) para reduzir N_2 , e dos sistemas de Floriani,¹⁹ que sugerem a possibilidade de redução de N_2 por sistemas bifuncionais (metal de transição com configuração eletrônica d^2 ou d^3 mais metal alcalino ou alcalino terroso), os complexos $[V(OBu^t)_4]$ e $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (**G**) foram colocados para reagir com areia de sódio (Equações 26 e 27). O objetivo desses experimentos foi a obtenção de espécies de vanádio(III) ou vanádio(II) (com ligantes O-doadores) possivelmente associadas ao cátion de metal alcalino e potencialmente reativas frente ao N_2 .



A reação de $[V(OBu^t)_4]$ com sódio metálico gerou um sólido rosa insolúvel, mesmo a quente, em tolueno, hexano, diclorometano, thf e acetonitrila (produto **S**). Essa falta de solubilidade e a contaminação de **S** com sódio metálico (ver Experimental) têm dificultado a caracterização do produto. O consumo parcial do redutor ($Na_{(s)}$) neste sistema, mesmo após 3 dias de reação, deve-se provavelmente

ao volume estéreo dos grupos *terc*-butóxido, que protegem o centro metálico e diminuem a velocidade de reação. A obtenção de um sólido rosa semelhante a **S**, insolúvel em solventes orgânicos, foi relatada por Gambarotta e colaboradores¹⁰⁷ na reação de $[VCl_3(thf)_3]$ com 3 equivalentes de $KOBu^t$. O material não foi caracterizado completamente, mas foi descrito pelos autores como um alcóxometalato polimérico. É possível que tenhamos chegado ao mesmo produto, ou a material similar, na via redutiva que gerou **S**.

Já a reação de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (**G**) com $Na_{(s)}$ em tolueno/thf (Equação 27) produziu um sólido rosa-avermelhado livre de contaminação com sódio metálico (produto **T**). Durante as primeiras 2 h de reação foi observada uma queda aparente de pressão de N_2 na fase gasosa, o que pode indicar a ocorrência de reação desse substrato com os componentes da mistura. A solução-mãe, muito escura, foi evaporada sob vácuo até a remoção completa do solvente, gerando um sólido preto (produto **U**) cuja recristalização em thf/hexano está sendo dificultada pela sua alta solubilidade. O produto **T**, por sua vez, assim como **S**, mostrou-se insolúvel em tolueno, hexano, thf, diclorometano e acetonitrila, reagindo lentamente com isopropanol e piridina.

10.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros registrados para **S** e **T** em emulsões com Nujol apresentam as bandas características dos respectivos grupos alcóxidos⁹⁹⁻¹⁰⁴ e são mostrados nas Figuras 75 e 76.

O espectro de **S** apresenta bandas em 563 e 586 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a vibrações $\nu(\text{V-O})$.⁹⁹ As bandas em 768, 798 e 943 cm^{-1} devem-se provavelmente aos estiramentos simétricos e assimétricos do esqueleto *terc*-butóxido, enquanto as absorções em 1095 e 1188 cm^{-1} ocorrem devido ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ dos grupos *terc*-butóxido. A banda fraca em 1022 cm^{-1} pode ser atribuída ao $\nu(\text{C-C})$.⁹⁹ O aspecto alargado das bandas e as absorções em torno de 560-590 cm^{-1} sugerem mais de um ambiente de coordenação para o metal em **S**.

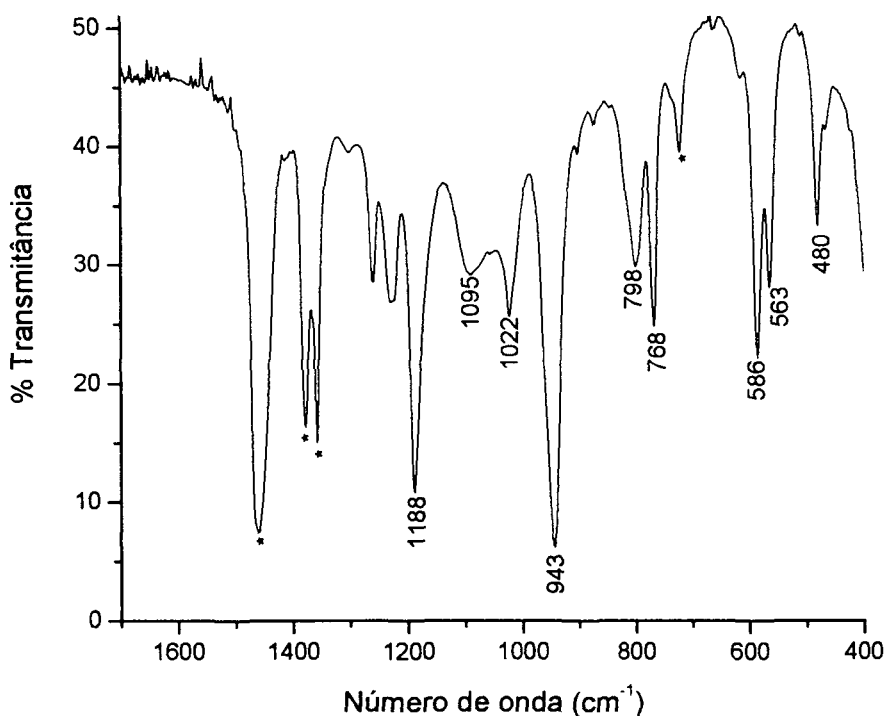


Figura 75: Espectro de absorção no infravermelho registrado para **S** em emulsão com Nujol.

O espectro de IV-TF registrado para **T** apresenta bandas características dos estiramentos de isopropóxidos⁹⁹⁻¹⁰⁴ em 1334 cm^{-1} ($\rho(\text{C-H})$); 1158 cm^{-1} ($\rho(\text{CH}_3)$); 1126, 1088 e 1018 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$ de OPr^i) e 830/800 cm^{-1} ($\nu(\text{CCC})$); Figura 76. A banda em 974 cm^{-1} está próxima da região de absorção do grupo vanadila, o que poderia sugerir a sua presença. No entanto, nesta região também são registrados os

estiramentos $\nu(\text{C-O})$ de isopropóxidos em ponte. As bandas em 614 e 596 cm^{-1} sugerem dois ambientes de coordenação distintos para o metal. A ausência de bandas em 1010 e 1042 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O-C})$) em **S** e **T** sugere que o thf empregado nas sínteses não foi incorporado aos compostos.²⁰⁹

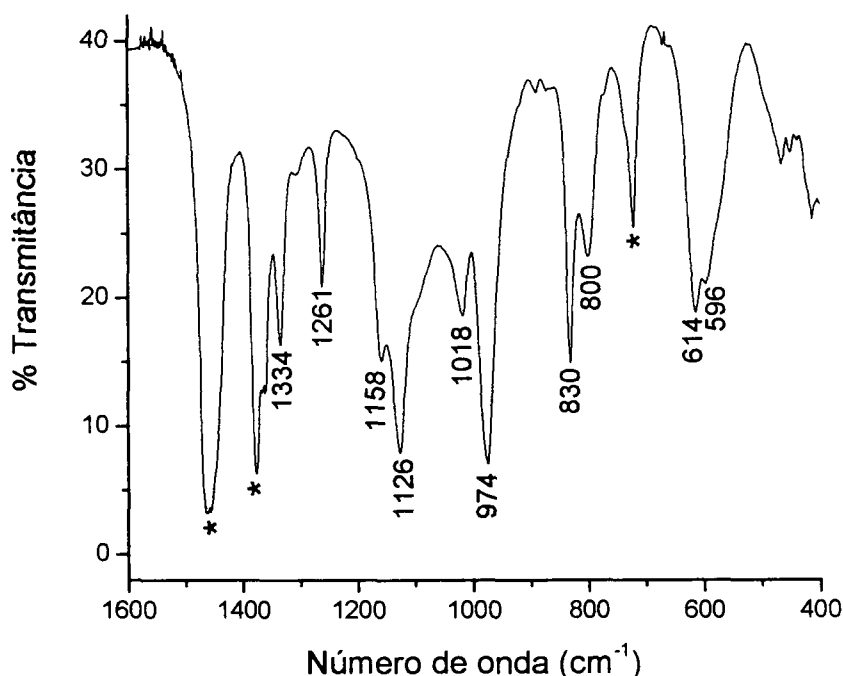


Figura 76: Espectro de IV-TF registrado para **T** em emulsão com Nujol.

10.1.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os estudos de RPE nos sólidos **S** e **T** pulverizados foram realizados à temperatura ambiente e a 77 K para averiguar o estado de oxidação do vanádio.

Complexos de vanádio(IV) (configuração d^1) e vanádio(III) (configuração d^2) possuem elétrons desemparelhados. No entanto, enquanto os compostos de V^{IV} geralmente exibem espectros de RPE muito bem definidos,^{117,128} há muito poucos

relatos de espectros de compostos de V^{III} . Estes geralmente não apresentam sinal no RPE porque o momento angular orbital dos elétrons não é eliminado pelo campo cristalino e o estado fundamental ${}^3T_{1g}$ é desdobrado por um forte acoplamento spin-órbita.¹¹⁸

Tanto **S** quanto **T** mostraram-se silenciosos na análise por RPE em banda X, o que é compatível com a redução do V^{IV} a V^{III} .

10.1.3. ANÁLISE ELEMENTAR

Por apresentar-se mais puro (sem contaminação com sódio metálico), apenas o produto **T** foi submetido à análise dos teores de C e H (Tabela 45).

Tabela 45: Resultados da análise elementar do produto **T**.

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para $\{V(OPr^i)_3\}$	49,4	9,9
Calculados para $\{NaV(OPr^i)_4\}$	46,4	9,1
Calculados para $\{NaV(O)(OPr^i)_2\}$	34,6	6,8
Obtidos para o sólido rosa-avermelhado (T)	34,8	6,2

Os baixos teores de C e H sugerem a presença do grupo oxo e são compatíveis com a formulação mínima $\{NaV(O)(OPr^i)_2\}$. Nesse caso, o cátion Na^+ seria incorporado à estrutura de **T**, formando um sistema bifuncional.

Esta formulação é sustentada por dados de literatura que mostram uma tendência comum, na química de alcóxidos, para a formação de espécies do tipo $[M\{M(OR)_n\}]$,^{53-59,93} com n variando de 3 a 6 conforme o estado de oxidação do

metal (M) (Seção 1.7). Esses compostos são geralmente obtidos por reação entre $M'OR$ e $M(OR)_{n-1}$ (e não através de reações de oxirredução). No entanto, é possível que o Na^+ gerado na redução de **G** tenha sido quelado por $\{V(O)(OPr^i)_2\}^-$ de forma análoga ao ocorrido na síntese de $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(Pr^iOH)_2(OPr^i)_4]_\infty$ (produto **F**).

Os resultados obtidos até o momento para **T** estão de acordo com o observado para os produtos **A** e **E** (isolados a partir da reação entre $Na\{Ti_2(OPr^i)_9\}$ e VCl_3 , Seção 4.1) e sugerem que, na presença de alcóxidos, o V^{III} participe de reações de eterificação para formar oxo-alcóxidos de vanádio(III). É importante acrescentar que este comportamento também foi observado com alcóxidos de ferro(III) no trabalho da então mestrandia Dayane M. Reis¹³³ e já foi relatado para isopropóxidos e *terc*-butóxidos de Sc, Y, In, La, Nd, Gd, Er, Yb, todos no estado de oxidação III.⁶⁶⁻⁷²

10.1.4. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Os estudos magnetoquímicos de **T** no estado sólido foram realizados à temperatura ambiente pelo método de Gouy modificado.⁸³ O valor do momento magnético efetivo ($\mu_{eff} = 2,1 \beta_e$), abaixo do esperado para uma espécie de V^{III} *spin-only* (configuração d^2),¹⁶⁷ sugere uma composição polinuclear para o produto. Este resultado, juntamente com os dados espectroscópicos de RPE e IV-TF, os resultados da análise elementar e a insolubilidade de **T** em todos os solventes testados, sugerem uma estrutura polimérica com interação antiferromagnética entre os centros metálicos.

10.2. REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ALCÓXIDOS SINTETIZADOS

Estudos eletroquímicos de NaOPr^i , $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$, $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**) e $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**) por voltametria cíclica foram realizados à temperatura ambiente em soluções de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($[\text{tba}][\text{PF}_6]$, $7,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em acetonitrila, utilizando ferroceno como padrão interno. Os potenciais mencionados a seguir já se encontram referenciados em relação aos potenciais do par redox ferroceno-ferrocínio (Fc/Fc^+).⁸⁷ Os voltamogramas foram registrados a partir de 0,00 V, com velocidades de varredura de 50 ou 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nas direções catódica (limite superior de potencial igual a -3 V) e anódica (limite inferior de potencial igual a +2 V).

Para o NaOPr^i foram observadas apenas os processos de oxidação e redução do meio eletrolítico, o que sugere que, na faixa de potencial aplicado, não ocorrem processos eletroquímicos associados ao ligante isopropóxido.

10.2.1. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$ POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

O voltamograma de $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$ (Figura 77) apresenta uma onda irreversível em +0,44 V que pode ser atribuída a um processo de oxidação envolvendo 1 elétron, provavelmente referente ao par $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$. No experimento foram observados ainda pelo menos dois processos irreversíveis de redução em -1,76 e -2,20 V (registrados também quando a varredura foi feita inicialmente no sentido catódico), que poderiam ser atribuídos tentativamente às conversões $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{III}} \rightarrow \text{V}^{\text{II}}$ acompanhadas de

mudanças no ambiente de coordenação do metal. Uma etapa posterior deste trabalho seria a conjugação de técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e eletrólise em potencial controlado) e espectroscópicas (principalmente RPE) "in situ", para possibilitar a atribuição mais precisa desses processos redox.

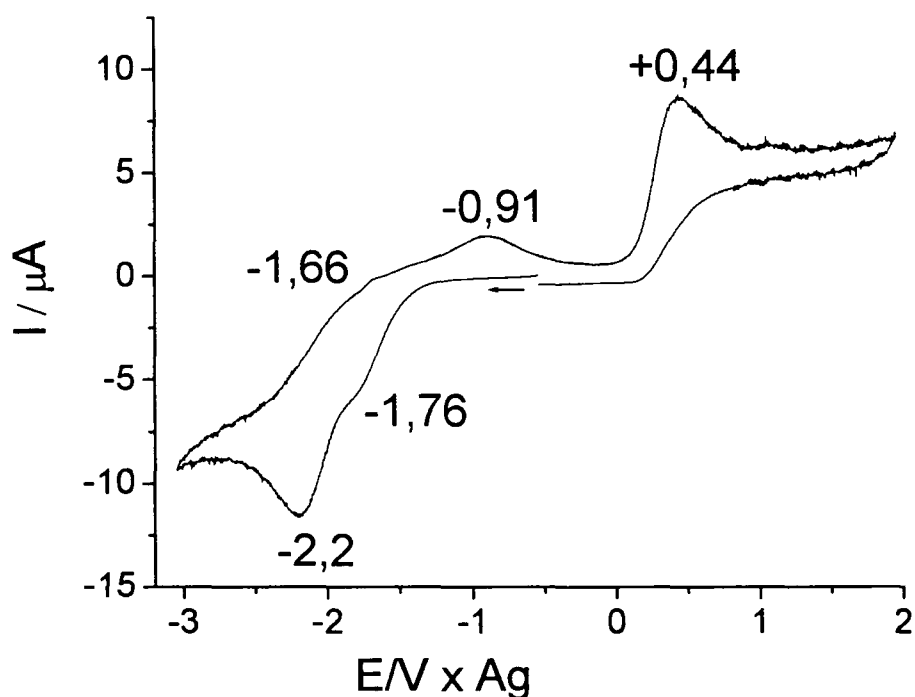


Figura 77: Voltamograma cíclico registrado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ em acetonitrila na presença de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ (concentração do eletrólito suporte: $0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Os potenciais foram referenciados pelo $E^f(\text{Fc}^+/\text{Fc})$.

10.2.2. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**) POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

No voltamograma de **G** em varredura anódica (Figura 78), pôde-se observar um par de ondas ($E_{\text{pa}} = +0,01 / E_{\text{pc}} = -0,13 \text{ V}$) possivelmente associado com o processo de oxidação reversível $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$ e outro par ($E_{\text{pa}} = -1,62 / E_{\text{pc}} = -2,09 \text{ V}$)

referente ao processo $V^{IV} \rightarrow V^{III}$. Os valores de ΔE_p próximos do registrado para o ferroceno e a razão I_{pa}/I_{pc} igual a 0,95 sugerem que ambos os processos sejam reversíveis.

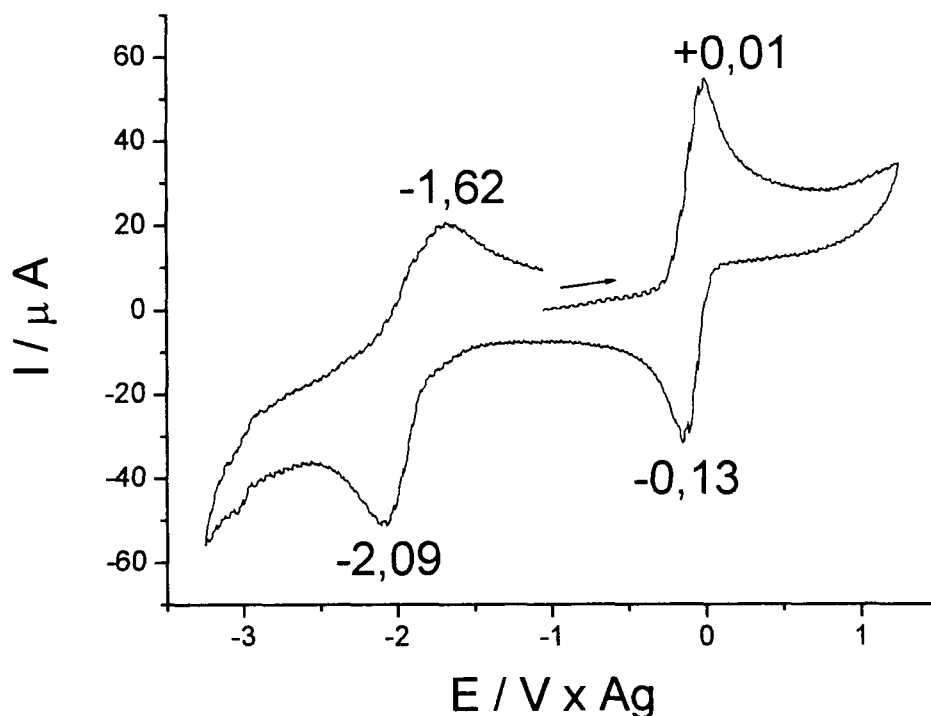


Figura 78: Voltamograma cíclico registrado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para **G** em acetonitrila, na presença de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ (concentração do eletrólito suporte = $0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Os potenciais foram referenciados pelo $E^f(\text{Fc}^+/\text{Fc})$.

10.2.3. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr})_2\text{V}(\text{OPr})_2(\text{PrOH})]$ (**R**) POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

No voltamograma de **R** (Figura 79), foram observados dois pares de ondas de oxidação ($E_{pa} = -0,22 / E_{pc} = -0,37$ e $E_{pa} = +0,11 \text{ V} / E_{pc} = -0,07 \text{ V}$), que podem estar relacionados aos processos de oxidação reversível do $\text{Fe}^{II} \rightarrow \text{Fe}^{III}$ e $V^{IV} \rightarrow V^V$. Neste

experimento foram observados ainda quatro processos de redução irreversíveis a -0,66, -1,18, -1,73 e -2,03 V, provavelmente associados a mudanças no ambiente de coordenação do vanádio e/ou do ferro.

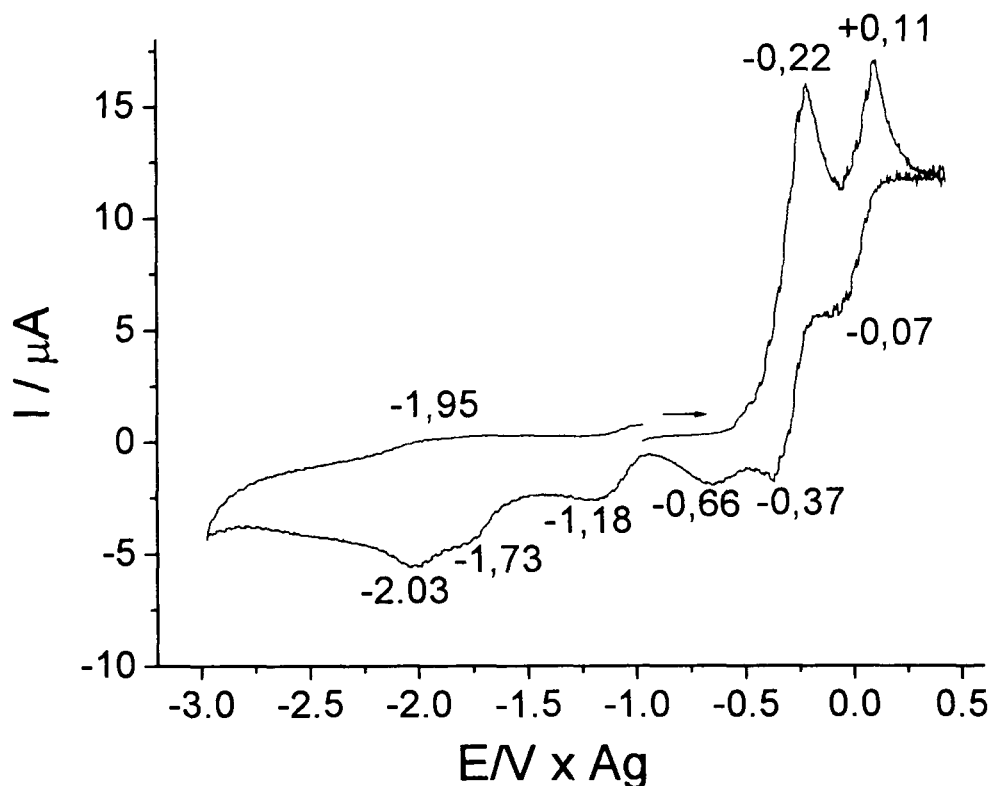


Figura 79: Voltamograma cíclico registrado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**) em acetonitrila na presença de $[\text{tba}][\text{PF}_6]$ (concentração do eletrólito suporte: $0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Os potenciais foram referenciados pelo $E^f(\text{Fc}^+/\text{Fc})$.

Numa das etapas subseqüentes deste trabalho pretendemos submeter os complexos **G** e **R** a eletrólise em potencial controlado, empregando as regiões de potencial em que foram observados processos eletroquímicos de redução por voltametria cíclica. O objetivo desses experimentos é o isolamento dos produtos de redução, para caracterização posterior por técnicas convencionais de análise.

11. CONSIDERAÇÕES FINAIS

11.1. CORRELAÇÕES ESTRUTURAIS ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV)

Buscando encontrar padrões estruturais entre os alcóxidos de vanádio(IV) homo- e/ou heterometálicos preparados durante o desenvolvimento deste trabalho, os comprimentos de ligação V-O e o ambiente de coordenação do vanádio nos produtos **C**, **D**, **D'**, **F**, **G** e **R** foram analisados de forma comparativa (Tabela 46).

Em todos os complexos sintetizados (à exceção de **C**) pôde-se verificar que o vanádio(IV) é pentacoordenado com geometria de bipirâmide trigonal distorcida. Este resultado reforça a hipótese de que o raio iônico do metal seja pequeno demais para permitir a hexacoordenação neste ambiente ligante.

Nos casos de **F** e **G**, os alcóxidos terminais em posição axial (tomando o eixo rotacional de ordem mais alta como referência) apresentam uma configuração *trans* ao oxigênio da ponte (μ -OPrⁱ) e comprimentos de ligação V-O (1,9368(10) e 1,8987(11) Å, respectivamente) maiores que os observados para os alcóxidos terminais equatoriais presentes em **D**, **G** e **R** (distância V-O_(média) = 1,7643 Å).

As distâncias médias V-OPrⁱ_(ponte) em que apenas átomos de vanádio estão envolvidos na ponte são próximas de 2 Å, como se pode observar em **D**, **D'**, **F** e **G**. Já nas pontes que envolvem um segundo metal, a distância V-O pode se diferenciar consideravelmente deste valor. Por exemplo, nos produtos **F** (V^{IV}/K⁺) e **R** (V^{IV}/Fe^{II}), os comprimentos de ligação V-OPrⁱ_(ponte) médios são 1,8719(10) e 1,883(3) Å,

respectivamente. Esses valores refletem, como esperado, as variações no raio iônico, na eletronegatividade e no ambiente químico do heterometal.

Tabela 46: Comparação entre comprimentos de ligação selecionados a partir dos dados estruturais dos produtos C, D, D', F, G e R

Produto	Tipo de ligante	Número de coordenação do oxigênio	Comprimento de ligação médios M-O	Ambiente de coordenação do vanádio(IV)	Metais envolvidos na ponte
D	μ_4 -OXO	4	1,985(2)	(*) / bpt	2V / 2Ti
D'	μ_4 -OXO	4	1,940(6)	vanadila / bpt	2V / 2Ti
F	V(=O)	3	1,629(10)	vanadila / bpt	V / 2K
D	V(=O)	2	1,587(2)	vanadila / bpt	
D'	V(=O)	2	1,586(8)	vanadila / bpt	
D	μ -OPr ^j	2	2,003(2)	(*) / bpt	V/V
D'	μ -OPr ^j	2	1,993(9)	vanadila / bpt	V/V
F	μ -OPr ^j	2	2,0203(18)	vanadila / bpt	V/V
G	μ -OPr ^j	2	2,0115(10)	não-oxo / bpt	V/V
D	OPr ^j _(term)	1	1,777(2)	não-oxo / bpt	
F	OPr ^j _(term)	1	1,9368(10)	vanadila / bpt	
G	OPr ^j _(term)	1	1,8987(11)	não-oxo / bpt	
			1,7739(11)		
R	OPr ^j _(term)	1	1,742(3)	não-oxo / bpt	
C	PrOH	1	2,084(3)	vanadila / oct	
R	PrOH	1	2,154(4)	não-oxo / bpt	

(*) Apenas um dos centros de vanádio envolvidos na ponte contém o grupo vanadilla

bpt = geometria de bipirâmide trigonal distorcida

oct = geometria octaédrica.

A variação dos comprimentos de ligação $V(\mu_4-O)$ (média em **D** e **D'** = 1,963(4) Å) > $V(\mu_3-O)$ (média em **F** = 1,629(10) Å) > $V=O$ (média em **D** e **D'** = 1,587(5) Å) é compatível com o aumento do caráter doador- π do grupo oxo à medida em que ocorre uma diminuição no número de centros metálicos ligados ao átomo de oxigênio em ponte. O comprimento de ligação $V-O$ em **F**, apresentado acima, é indicativo de um caráter π considerável nesta ligação, e sugere que **F** contenha grupos vanadila alongados (pela formação das pontes com os centros de potássio) ao invés de sistemas μ_3 -oxo típicos. Esses últimos são relatados, por exemplo, em complexos do tipo *triângulo* $[V_3(\mu_3-oxo)(\mu-RCOO)_6L_3]^+$ onde L = ligante neutro.²²⁸⁻²³⁰

Nos complexos **D**, **F**, **G** e **R**, a variação nos comprimentos de ligação $V-OPr^j_{(terminal)}$ é compatível com o aumento da densidade eletrônica no oxigênio à medida em se passa de um ligante em ponte para um terminal. Por exemplo, em **R** a distância média de ligação $V-OPr^j_{ponte}$ (1,883(3) Å) é maior que a distância média $V-O_{terminal}$ (1,742(3) Å). Além disto, os comprimentos de ligação $V-OPr^j_{(ligante\ terminal)}$ são suficientemente diferentes entre si para permitirem a distinção entre álcoois e alcóxidos.

11.2. PRÓXIMAS ETAPAS

Apesar de existirem diferentes rotas de preparação do precursor de alcoxovanadatos mais óbvio, $[V(OPr^j)_4]$, não obtivemos sucesso na reprodução de nenhuma delas. Neste trabalho, a preparação de $[V_2(\mu-OPr^j)_2(OPr^j)_6]$ (**G**) constituiu uma

forma alternativa de obtenção de um precursor com isopropóxido e permitiu a entrada na química de vanádio(IV) não-oxo.

As propriedades termocrômicas de **G** em solução deverão ser avaliadas para possíveis aplicações tecnológicas. Ainda neste contexto, o dicróismo e um possível termocromismo apresentado por monocristais de **G** deverão ser estudados em curto prazo.

A rota que levou à obtenção de **G** (Capítulo 6) deverá ser avaliada para a preparação de alcóxidos análogos (por exemplo, metóxidos e etóxidos), pois esta metodologia provavelmente levará a produtos de alta pureza e em bons rendimentos.

O produto **G** possui um grande potencial para a formação de complexos heterometálicos. No entanto, ao contrário do esperado,⁴⁸ a química de vanádio(IV) não-oxo tem se mostrado distinta da descrita para titânio(IV) e outros alcoxometalatos(IV). Esse comportamento parece estar relacionado com o raio iônico do vanádio(IV), que aparentemente é pequeno demais para permitir a hexacoordenação nestes sistemas.

O produto **G** deverá ainda ser utilizado como material de partida para a síntese racional de outros alcóxidos heterometálicos de vanádio(IV), precursores em potencial de óxidos mistos de interesse industrial. Um de seus usos mais imediatos será a preparação de um alcóxido de V^{IV}/Ni^{II} no trabalho de doutoramento da aluna Dayane M. Reis.

A preparação dos halolacoolatos de ferro(II) e vanádio(II) gerou os produtos $[Fe(Pr^iOH)_4(\mu-I)_2FeI_2]$ (**H**), $[FeCl_2(Pr^iOH)_4]$ (**I**) e $\{VCl_2(Pr^iOH)_2\}_n$ (**J**) em bons rendimentos. Os compostos de ferro(II) apresentam características desejáveis de solubilidade para

serem utilizados como materiais de partida para novos complexos. A possibilidade de substituição dos ligantes isopropanol presentes em **J**, como demonstrado na adição de piridina que levou a $[\text{VCl}_2(\text{py})_4]$, representa uma entrada alternativa na química de vanádio(II), provavelmente mais simples e acessível que a utilizada atualmente em nosso laboratório.

Apesar dos haloalcoólatos de V^{II} e Fe^{II} não reagirem entre si para formar complexos heterometálicos, eles se mostraram promissores em reações com um alcóxido do segundo metal de interesse. Por exemplo, a reação entre **G** e **H** produziu $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$ (**R**), enquanto a utilização de **I** no lugar de **H** não gerou nenhum produto heterometálico. Nessas sínteses pôde-se observar que a acidez de Lewis do ferro(II) foi modulada pelo ambiente ligante de **H** e **I**, e determinou a formação (ou não) do complexo desejado.

As propriedades magnetoquímicas de **R** no sólido e em solução deverão ser avaliadas com variação de temperatura, visando caracterizar a possível interação antiferromagnética entre os centros metálicos. Ainda no caso de **R**, tentativas de cristalização do produto na presença de um solvente coordenante (como isopropanol ou thf) estão em andamento. O isolamento deste produto, se ocorrer, será de grande auxílio no entendimento do equilíbrio existente nas soluções de **R**, relatado no capítulo 9.

A preparação de óxidos pelo processo sol-gel, a partir de compostos obtidos em nosso laboratório, teve início com os precursores $[\text{TiCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]_2(\mu\text{-OPr}^i)_2$ ⁷⁹ (Produto **B**, Figura 12) e $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ ⁷⁶ (Figura 11a), ambos desenvolvidos no

decorrer deste trabalho. Nas sínteses dos óxidos, realizadas pelo aluno Pedro H. C. Camargo, foram obtidos respectivamente TiO_2 nanométrico e compósitos de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{TiO}_5$.^{224,225} Atualmente, os produtos **G** e **R** estão sendo utilizados como precursores de óxidos de V e V/Fe que serão avaliados inicialmente para propriedades eletrocromicas. A síntese desses óxidos também está sendo realizada pelo mestrando Pedro H. C. Camargo, em sub-projetos desenvolvidos com a colaboração do Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarkin (DQUI-UFPR). Os resultados preliminares destas sínteses são bastante promissores, pois já foram isolados bronzes de vanádio-hidrogênio e o óxido misto FeVO_4 .

As reações envolvendo vanádio(III) em ambiente de isopropóxidos resultam na formação de halo-alcóxidos em que o estado de oxidação do metal é preservado. No entanto, esses produtos aparentemente não reagem com o dinitrogênio. Estudos preliminares com vanádio(II) partindo de **J** e NaOR sugerem a oxidação do metal a V^{III} , o que pode indicar uma reação redox com o N_2 . Tentativas de identificação do oxidante estão em andamento.

As reações de redução química e eletroquímica de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (**G**) e $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (**R**) evidenciaram a possibilidade de se atingir estados de oxidação em que o meio reacional torna-se muito semelhante a sistemas descritos por Shilov e Floriani como capazes de ligar e ativar o N_2 para redução e protonação. Evidências preliminares de reatividade com o dinitrogênio já foram obtidas nestes experimentos de redução e serão alvo de estudos mais detalhados.

Finalmente, no nosso entender, uma contribuição relevante desse trabalho é o estabelecimento, no Brasil, de metodologia adequada para a síntese e manipulação de compostos altamente sensíveis à umidade e ao $O_2(g)$, mesmo em quantidades-traço.

Alguns dos objetivos deste trabalho foram atingidos, outros estão em fase de consolidação. As estratégias de síntese adotadas constituem uma alternativa adequada à utilizada durante o período de mestrado (Esquemas 2 e 3). Os compostos obtidos são promissores, tanto para aplicações tecnológicas quanto na fixação de nitrogênio. Este trabalho está incluído dentro de um projeto maior, que transcende a abordagem desta tese. Outros pesquisadores e estudantes estão envolvidos e, provavelmente, algumas das etapas futuras mencionadas nesta seção serão desenvolvidos por outros pós-graduandos.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REHDER, D. Biological and medicinal aspects of vanadium. **Inorg. Chem. Commun.** v. 6, p. 604-617, 2003.
2. REHDER, D. The bioinorganic chemistry of vanadium. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 30, p. 148-167, 1991.
3. BARAN, E. J. Oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) complexes relevant to biological systems. **J. Inorg. Biochem.**, v. 80, p. 1-10, 2000.
4. BARAN, E. J. Spectroscopic studies of oxovanadium coordination compounds. **J. Coord. Chem.**, v. 54, p. 215-238, 2001.
5. ESPINOSA, M.; CAMPERO, A.; SALCEDO, R. Electron spin resonance and electronic structure of vanadyl-porphyrin in heavy crude oils. **Inorg. Chem.**, v. 40, p. 4543-4549, 2001.
6. PLASS, W. Phosphate and vanadate in biological systems: chemical relatives or more? **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 38, p. 909-912, 1999.
7. MEISCH, H. U.; BIELIG, H. J. Effect of vanadium on growth, chlorophyll formation and iron-metabolism in unicellular green-algae. **Arch. Microbiol.**, v. 105, p. 77-82, 1975.
8. BUTLER, A. Mechanistic considerations of the vanadium haloperoxidases. **Coord. Chem. Rev.**, v. 187, p. 17-35, 1999.
9. BARAN, E. J. Model studies related to vanadium biochemistry: recent advances and perspectives. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p. 878-888, 2003.

10. FRYZUK, M. D.; JOHNSON, S. A. The continuing story of dinitrogen activation. **Coord. Chem. Rev.**, v. 200, p. 379-409, 2000.
11. LEIGH G. J. So that's how it's done – Maybe. **Science**, v. 301, p. 55-56, 2003.
12. SAKURAI, H. A new concept: the use of vanadium complexes in the treatment of diabetes mellitus. **Chem. Rev.**, v. 2, p. 237-248, 2002.
13. THOMPSON, K. H. Vanadium and diabetes. **Biofactors**, v. 10, p. 43-51, 1999.
14. MAURYA, R. C.; SINGH, H.; PANDEY, A. Oxovanadium(IV) complexes of bioinorganic and industrial relevance: Synthesis and characterization of some oxovanadium(IV) complexes involving Schiff bases derived from biologically active 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and certain aromatic . . . **Syn. React. Inorg. Met.** v. 32, p. 231-246, 2002.
15. LEIGH, G. J. Chemistry - Fixing nitrogen any which way. **Science**, v. 279, p. 506-507, 1998.
16. HOWARTH, R. W. Human acceleration of the nitrogen cycle: drivers, consequences, and steps toward solutions. **Water Sci. Technol.** v. 49, p. 7-13, 2004.
17. HOWARD, J. B.; REES, D. C. Structural basis of biological nitrogen fixation. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 2965-322, 1996.
18. MACKAY, B. A.; FRYZUK, M. D. Dinitrogen coordination chemistry: on the biomimetic borderlands. **Chem. Rev.**, v. 104, p.385-401, 2004.
19. LEIGH, G. J. Dinitrogen coordination chemistry and the new nitrogenases. **New. J. Chem.**, v. 18, p. 157-161, 1994.

20. LEIGH, G. J.; MCMAHON, C. N. The organometallic chemistry of nitrogenases. **J. Organomet. Chem.**, v. 500, p. 219-225, 1995.
21. LOVELL, T.; TORRES, R. A.; HAN, W. G.; LIU, T. Q.; CASE, D. A.; NOODLEMAN, L. Metal substitution in the active site of nitrogenase MFe_7S_9 ($M = Mo^{IV}, V^{III}, Fe^{III}$). **Inorg. Chem.**, v. 41, p. 5744-5753, 2002.
22. FRYZUK, M. D. Activation and functionalization of molecular nitrogen by metal complexes. **Chem. Rev.**, v. 3, p. 2-11, 2003.
23. SELLMANN, D.; UTZ, J.; BLUM, N.; HEINEMANN, F. W. On the function of nitrogenase FeMo cofactors and competitive catalysts: chemical principles, structural blue-prints, and the relevance of iron sulphur complexes for N_2 fixation. **Coord. Chem. Rev.**, v. 190-192, p. 607-627, 1999.
24. PICKETT, C. J.; VINCENT, K. A.; IBRAHIM, S. K.; GORMAL, C. A.; SMITH, B.E.; BEST, S. P. Electron-transfer chemistry of the iron-molybdenum cofactor of nitrogenase: delocalized and localized reduced states of FeMoco which allow binding of carbon monoxide to iron and molybdenum. **J. Chem.-Eur.**, v. 9, p. 76-87, 2003.
25. EINSLE, O.; TEZCAN, F. A.; ANDRADE, S. L. A.; SCHMID, B.; YOSHIDA, M.; HOWARD, J. B.; REES, D. C. Nitrogenase MoFe-protein at 1.16 angstrom resolution: a central ligand in the FeMo-cofactor. **Science**, v. 297, p. 1696-1700, 2002.
26. LOVELL, T.; LIU, T. Q.; CASE, D. A.; NOODLEMAN, L. Structural, spectroscopic, and redox consequences of central ligand in the FeMoco of

- nitrogenase: A density functional theoretical study. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, p. 8377-8383, 2003.
27. DANCE, I. The consequences of an interstitial N atom in the FeMo cofactor of nitrogenase. **Chem. Commun.**, v. 3, p. 324-325, 2003.
28. EADY, R. R. Current status of structure function relationships of vanadium nitrogenase. **Coord. Chem. Rev.**, v. 237, p. 23-30, 2003.
29. CRANS, D. C.; SMEE, J. J.; GAIDAMAUSKAS, E.; YANG, L. Q. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. **Chem. Rev.**, v. 104, p.849-902, 2004.
30. ZHOU, H. C.; SU, W. P.; ACHIM, C.; RAO, V. P.; HOLM, R. H. High-nuclearity sulfide-rich molybdenum-iron-sulfur clusters: Reevaluation and extension. **Inorg. Chem.**, v. 41, p. 3191-3201, 2002.
31. ZHANG, Y. S.; LIU, Q. T.; DENG, Y. H.; ZHU, H.P.; CHEN, C. N.; LIAO, D. H.; CUI, J. Z. Study on $(Et_4N)[VFe_3S_4(R_2dte)_4]$ complexes with cubane-type cores - syntheses, structure, spectral and magnetic properties and chemical behaviors in solution. **Polyhedron**, v. 18, p. 3153-3163, 1999.
32. KULSOMPFOB, V.; TOMASZEWSKI, R.; YAP, G. P. A.; LIABLE-SANDS, L. M.; RHEINGOLD, A. L.; ERNST, R. D. Syntheses and characterization of the edge-bridged open metallocenes $M(C_8H_{11})_2$ (C_8H_{11} = cyclooctadienyl; M = Ti, V, Cr or Fe). **J. Chem. Soc. Dalton**, p. 3995-4001, 1999.
33. ATZKERN, H.; BERGERAT, P.; BERUDA, H.; FRITZ, M.; HIERMEIER, J.; HUDECZEK, P.; KAHN, O.; KOHLER, F. H.; PAUL, M.; WEBER, B. Intramolecular magnetic and electrostatic interactions in stepwise stacked

- trinuclear paramagnetic metallocenes with the metal sequences FeM'Fe and NiM'Ni (M' = C, Cr, Co, Ni) and CoCrCo. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, p. 997-1011, 1995.
34. HITCHCOCK, P. B.; HUGHES, D. L.; LEIGH, G. J.; SANDERS, J. R.; DE SOUZA, J. S. Structural studies of complexes of vanadium(III) and titanium(IV) with N,N-dimethylaminomethylferrocenyl. **J. Chem. Soc. Dalton.**, v. 7, p. 1161-1173, 1999.
35. MCCOLLUM, D. G.; YAP, G. P. A.; LIABLESANDS, L.; RHEINGOLD, A. L.; BOSNICH, B. Bimetallic reactivity. Oxo transfer reactions with a heterobimetallic complex of iron(II) and vanadium(III). **Inorg. Chem.**, v. 36, p. 2230-2335, 1997.
36. EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NICHOLSON, B. K.; 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.**, v. 319, p. 147-158, 2001.
37. GAMBAROTTA, S. Dinitrogen fixation and activation after 30 years: a puzzle still unsolved. **J. Organomet. Chem.**, v. 500, p. 117-126, 1995.
38. SHILOV, A. E. Catalytic reduction of molecular nitrogen in solutions. **Russ. Chem. B.**, v. 52, p. 2555-2562, 2003.
39. BAZHENOVA, T. A.; SHILOV, A. E. Nitrogen fixation in solution. **Coord. Chem. Rev.**, v. 144, p. 69-145, 1995.
40. BAZHENOVA, T. A.; BAZHENOVA, M. A.; PETROVA, G. N.; SHILOVA, A. K.; SHILOV, A. E. Catalytic reduction of acetylene and dinitrogen with the

- participation of the iron-molybdenum cofactor of nitrogenase and synthetic polynuclear molybdenum(III) complexes. **J. Mol. Catal.**, v. 47, p. 861-867, 1998.
41. SHILOV, A. E. Catalytic reduction of dinitrogen in protic media – chemical models of nitrogenase. **J. Mol. Catal.**, v. 41, p. 221-234, 1987.
 42. 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.**, v. 119, p. 10104-10115, 1997.
 43. RE, N.; ROSI, M.; SGAMELLOTTI, A.; FLORIANI, C.; SOLARI, A. Theoretical Study of dinitrogen activation by vanadium(II) and vanadium(III): *ab-initio* calculations on various models compounds. **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 4390-4397, 1994.
 44. SMITH, J. M.; LACHICOTTE, R. J.; PITTARD, K. A.; CUNDARY, T. R.; LUKAT-RODGERS, G.; RODGERS, K. R.; HOLLAND, P. K. Stepwise reduction of dinitrogen bond order by a low-coordinate iron complex. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 9222-9223, 2001.
 45. KESSLER, V. G. Molecular structure design and synthetic approaches to the heterometallic alkoxide complexes (soft chemistry approach to inorganic materials by the eyes of a crystallographer). **Chem. Commun.**, p. 1213-1222, 2003.

46. HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 6, p. 102-120, 2003.
47. VEITH, M. Molecular precursors for (nano) materials - a one step strategy. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2405-2412, 2002.
48. PAGE, E. M. Vanadium 1996. **Coord. Chem. Rev.**, v. 172, p. 111-156, 1998.
49. GOMATHI, H.; JAYALAKSHMI, M.; JOSEPH, J.; VITTAL, R. Electrochemistry in electrochromism-manifestation by transition metal oxides. **B. Electrochem.**, v.19, p. 9-16, 2003.
50. SURCA, A.; OREL, B.; KRASOVEC, U. O. STANGAR, U. L.; DRAZIC, G. Electrochromic and structural studies of nanocrystalline Fe/V(1 : 2) oxide and crystalline Fe₂V₄O₁₃ films. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, p. 2358-2370, 2000.
51. BENCIC, S.; OREL, B.; SURCA, A.; STANGAR, U. L. Structural and electrochromic properties of nanosized Fe/V-oxide films with FeVO₄ and Fe₂V₄O₁₃ grains: Comparative studies with crystalline V₂O₅. **Sol. Energy.**, v. 68, p. 499-515, 2000.
52. VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C. New perspectives in the tailoring of hetero (bi- and tri-) metallic alkoxide derivatives. **Polyhedron**, v. 17, p. 689-704, 1998.
53. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V. Designed synthesis and molecular structure of the first heterometallic alkoxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, p. 903-904, 1996.

54. HEVIA, E.; PEREZ, J.; RIERA, L.; RIERA, V.; MIGUEL, D. Reactive alkoxide complexes of groups 6 and 7 metals. **Organometallics**, v. 21, p. 1750-1752, 2002.
55. EVANS, W. J.; GRECI, M. A.; JOHNSTON, M. A.; ZILLER, J. W. Synthesis, structure, and reactivity of organometallic lanthanide-dizirconium nonaisopropoxide complexes. **Chem-Eur. J.**, v. 5, p. 3482-3486, 1999.
56. BARTLEY, W. G.; WARDLAW, W. The alkali-metal zirconium ennea-alkoxides, $MZr_2(OR)_9$. **J. Chem. Soc.**, p. 422-430, 1958.
57. VAARSTRA, B. A.; HUFFMAN, J. C.; STREIB, W. E.; CAULTON, K. G. Incorporation of barium for the synthesis of heterometallic alkoxides - synthesis and structures of $[BAZr_2(O^iPr)_{10}]_2$ and $BA(Zr_2(O^iPr)_9)_2$. **Inorg. Chem.**, v. 30, p. 3068-3072, 1991.
58. BOYLE, T. J.; BRADLEY, D. C.; HAMPEDEN-SMITH, M. J.; PATEL, A.; ZILLER, J. W. Metrical comparison and alkali-metal NMR spectroscopic investigation of a congener set of alkali metalated titanium(IV) isopropoxides - X-ray structures of $[NaTi(OCHMe_2)_5]_\infty$ AND $[KTi(OCHMe_2)_5]_\infty$. **Inorg. Chem.**, v. 3, p. 5893-5899, 1995.
59. TEFF, D. J.; HUFFMAN, J. C.; CAULTON, K. G. Influence of the alkoxide moiety on heterometallic compound formation - structure and dynamics of $KZr_2(OBu^t)_9$ AND $K_2Zr_2(OBu^t)_{10}$. **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 6289-6292, 1994.

60. VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C. New perspective in the tailoring of hetero (bi- and tri-) metallic alkoxide derivatives. **Polyhedron**, v. 17, p. 1005-1034, 1998.
61. KESSLER, V. G.; GOHIL, S.; PAROLA, S. Interaction of some divalent metal acetylacetonates with Al, Ti, Nb and Ta isopropoxides. Factors influencing the formation and stability of heterometallic alkoxide complexes. **Dalton T.**, v. 4, p. 544-550, 2003.
62. SINGH, A.; MEHROTRA, R. C. Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties. **Coord. Chem. Rev.**, v. 248, p. 101-118, 2004.
63. HUNGER, M.; LIMBERG, C.; KAIFER, E.; RUTSCH, P. Reactions of cyclopentadienylmolybdenum compounds with bismuth alkoxides. **J. Organomet. Chem.**, v. 641, p. 9-14, 2002.
64. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; BHAGAT, M.; GODHWANI, J. Molecular design of novel heterometallic alkoxides as precursors **J. Sol-gel Sci. Technol.**, v. 13, p. 45-49, 1998.
65. PELL, J. W.; DAVIS, W. C.; ZURLOYE, H. C. Bismuth alkoxides. The first structurally-characterized bismuth-transition metal heterobimetallic alkoxide: $[\text{BiCl}_3\text{OV}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3]_2$. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 5754-5755, 1996.
66. BRADLEY, D. C.; CHUDZYNSKA, H.; FRIGO, D. M.; HAMMOND, M. E.; HURSTHOUSE, M. B.; MAZID, M. A. Pentanuclear oxoalkoxide clusters of scandium, yttrium, indium and ytterbium, X-ray crystal-structures of

- [M₅(μ₅-O)(μ₃-OPrⁱ)₄(μ₂-OPrⁱ)₄(OPrⁱ)₅] (M = In, Yb). **Polyhedron**, v. 65, p. 719-726, 1990.
67. PONCELET, O.; SARTAIN, W. J.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; FOLTING, K.; CAULTON, K. G. Chemistry of yttrium triisopropoxide revisited - characterization and crystal-structure of Y₅(μ₅-O)(μ₃-OiPr)₄(μ₂-OiPr)₄(OⁱPr)₅. **Inorg. Chem.**, v. 28, p. 263-267, 1989.
68. KRITIKOS, M.; MOUSTIAKIMOV, M.; WIJK, M.; WESTIN, G. Synthesis, structure and characterisation of Ln₅O(OPrⁱ)₁₃ with Ln = Nd, Gd or Er. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1931-1938, 2001.
69. DANIELE, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F. Thermal condensation of trinuclear lanthanide butoxides. Molecular structure of La₅(μ₅-O)(μ₃-OBu^t)₄(μ₂-OBu^t)₄(OBu^t)₅. **Inorg. Chem. Commun.** v. 3, p. 218-220, 2000.
70. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A. Chemistry of oxo-alkoxides of metals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 25, 1-12, 1996.
71. KESSLER, V. G.; SEISENBAEVA, C. A. The mystery of VO(OEt)₃ conversion on microhydrolysis disclosed: the X-ray single crystal study of V₆O₇(OEt)₁₂. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 3, p. 203-204, 2000.
72. TUROVA, N. Y.; TUREVSKAYA, E. P.; YANOVSKAYA, M. I.; YANOVSKY, A. I.; KESSLER, V. G.; TCHEBOUKOV, D. E. Physicochemical approach to the studies of metal alkoxides. **Polyhedron**, v. 17, p. 899-915, 1998.

73. HEGETSCHWEILER, K.; SCHMALLE, H. W.; STREIT, H. M.; GRAMLICH, V.; HUND, H. U.; ERNI, I. A simple, efficient route to a μ_6 -oxo-centered hexanuclear iron(III) alkoxide complex - preparation and structure of $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}(\text{OCH}_3)_{18}\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. **Inorg. Chem.**, v. 31, p. 1299-1302, 1992.
74. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V. Synthesis and characterization of new alkoxotitanates of yttrium, barium, and copper: single crystal x-ray diffraction structures of $\text{Cl}_2\text{Y}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}$, $\{\text{Ti}(\text{OPr}^i)_5\}\text{Ba}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}$ and $\text{ClCu}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}$. **Inorg. Chem.**, v. 36, p. 2391-2399, 1997.
75. BRADLEY, D. C.; MULTANI, R. K.; WARDLAW, W. Some chloride alkoxides of quadrivalent vanadium and quinquevalent molybdenum. **J. Chem. Soc.**, p. 4647-4651, 1958.
76. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; AMORIM, P. T.; SÁ, E. L.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S.; SOARES, J. F. Novel double alkoxides of titanium(IV) and iron(II)/(III): synthetic, structural and spectroscopic studies. **New J. Chem.**, v. 26, p. 519-522, 2002.
77. VEITH, M.; MATHUR, S.; MATHUR, C.; HUCH, V. Synthesis, structure, and reactivity of iodo-functionalized heterobimetallic alkoxides of tin(IV): X-ray crystal structures of $[\text{I}_2\text{Sn}\{\text{Al}(\text{OPr}^i)_4\}_2]$, $[\text{I}_2\text{Sn}\{\text{Ti}(\text{OPr}^i)_5\}_2]$, $[\text{I}_3\text{Sn}\{\text{Zr}(\text{OPr}^i)_5(\text{Pr}^i\text{OH})\}]$, and $[\text{I}_2\text{Sn}\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2]$. **Organometallics**, v. 17, p. 1044-1051, 1998.
78. VEITH, M.; MATHUR, S.; HUCH, V. Synthesis and characterisation of novel heterobimetallic halide isopropoxides based on $\text{M}_2(\text{OPr}^i)_9^-$ (M = Sn, Zr or Ti)

- anions: Crystal and molecular structures of $[\text{CdI}\{\text{Sn}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ and $\{\{\text{SnI}[\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_9]\}_2\}$. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2485-2490, 1996.
79. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HÖRNER, M.; MATOS, R. M.; SÁ, E. L.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and structural characterisation. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p. 922-929, 2003.
80. VOGEL, A. I. **Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis**. 4th ed., New York: Longman Harlow, 1986.
81. SHELDRICH, G. M. **SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement**, University of Göttingen, Germany, 1997.
82. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979.
83. WOOLCOCK, J.; ZAFAR, A. Microscale techniques for determination of magnetic susceptibility. **J. Chem. Ed.**, v. 69, p. A176-A178, 1992.
84. EVANS, D. F. The determination of the paramagnetic susceptibility of magnetic-susceptibility. **J. Chem. Soc.**, p. 2003-2005, 1959.
85. LÖLIGER, J.; SCHEFFOLD, R. Paramagnetic moment measurements by NMR - micro technique. **J. Chem. Ed.**, v. 49, 646-649, 1972.
86. SHAIN I. Contributions of cyclic voltametry to fundamental electrochemistry. **J. Electrochem. Soc.**, v. 117, p. C119-C124, 1970.
87. GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A. LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorg. Chem.**, v. 19, p. 2855-2857, 1980.

88. RIDLEY, J. Z. M. Intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy – pyrrole and azines. **Theoretical Chem. Acta.**, v. 32, n. 2, p. 111-134, 1973.
89. BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry 3. The role of exact exchanged. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 56-48, 1993.
90. LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti. Correlation-energy formula in to a Functional of the Electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785, 1988.
91. HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab-initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **J. Chem. Phys.** v. 82, p. 299, 1985.
92. PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**. 3rd ed., Oxford: Butterworth Heenemann, 1997.
93. HAMPDEM-SMITH, M. J.; WILLIAMS, D. S.; RHEINGOLD, A. L. Synthesis and characterization of alkali-metal titanium alkoxide compounds $MTi(OPr^i)_5$ (M = Li, Na, K): single X-ray diffraction of $[LiTi(OPr^i)_5]_2$. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 4076-4081, 1990.
94. VOGEL, A. I.; FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W.G. **Textbook of Pratical Organic Chemistry**, 5^{ed}, New York: Pearson Higher Education, 1989.
95. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; SWANWICK, J. D.; WARDLAW, W. Structural chemistry of the alkoxides, Part IV. Normal alkoxide of silicon, titanium, and zirconium. **J. Chem. Soc.**, p. 2025-2030, 1953.

96. HAALAND, A.; RYPDAL, K.; VOLDEN, H. V.; ANDERSEN, A. R. Molecular structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** p. 891-895, 1992.
97. NUNES, G. G.; BOTTINI, R. C. R.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F. New Fe^{II} starting materials: preparation, characterisation and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands. **Inorg. Chim. Acta.**, v. 357, p. 1219-1228, 2004.
98. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HERBST, M. H.; BARTHEM, R. B.; VUGMAN, N. V.; BARCLAY, J. E.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F. The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features. **Inorg. Chem. Commun.** v. 6, p. 1278-1281, 2003.
99. ORY, H. A. Infrared absorption frequencies of the *tert*-butoxy group. **Anal. Chem.** v. 32, p. 509-511, 1960.
100. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P. **Metal alkoxides**. London: Academic Press, 1978.
101. SHAH, A.; GUPTA, R.; SINGH, A.; MEHROTRA, R. C. Synthesis and characterization of heterometallic alkoxides of iron(III) with alkali metals and aluminum **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, v. 21, 609-621, 1991.
102. MORAN, P. D.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P. Vibrational spectra and molecular association of titanium tetraisopropoxide. **Inorg. Chem.**, v. 37, p. 2741-2748, 1998.

103. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; SOGANI, S. Recent advances in the chemistry of homometallic and heterometallic alkoxides of p-block metalloids. **Chem. Rev.**, v. 94, p. 1643-1660, 1994.
104. CAULTON, K. G.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Synthesis, structural principles, and reactivity of heterometallic alkoxides. **Chem. Rev.**, v. 90, p. 969-995, 1990.
105. TOFTLUND, H.; LARSEN, S.; MURRAY, K. S. Synthesis and spectroscopic and magnetic-properties of a unique diamagnetic binuclear mu-oxo vanadium(IV) complex - crystal-structure of [(TPA)VO(μ -O)VO(TPA)](ClO₄)₂ (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine). **Inorg. Chem.**, v. 30, p. 3964-3967.
106. SINGH, S. A.; GILL, M. S.; VERMA, R. D. Vanadium(III), oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) trifluoromethanesulfonates. **J. Fluorine Chem.**, v. 27, p.133-142, 1985.
107. MINHAS, R. K.; EDEMA, J. J. H.; GAMBAROTTA, S.; MEETSMA, A. Stability of vanadium(II) aryloxides - synthesis and characterization of sterically protected, neutral and monomeric vanadium(II) aryloxides - reactivity with the N-N bond of (Me₃Si)CH=N=N. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 6710-6717, 1993.
108. CLARK, D. L.; WATKIN, J. G. Synthesis and characterization of thorium *tert*-butoxide complexes - X-ray crystal-structures of Th(OBu^t)₄(py)₂ and NaTh₂(OBu^t)₉. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 1766-1772, 1993.

109. NAKAMOTO K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, 5^{ed}, New York: John Wiley & Sons, 1997.
110. CAVE, J.; DIXON, P. R.; SEDDON, K. R. Preparation and properties of tetrachloro-oxo-vanadates(IV) and vanadium(IV) oxide dichloride adducts - existence of 2 isomers of pyridinium tetrachloro-oxo-vanadate(IV). **Inorg. Chim. Acta**, v. 30, p. L349-L352, 1978.
111. DOADRIO, A. L.; SOTELO, J.; FERNANDEZ-RUANO, A. Synthesis and characterization of oxovanadium (IV) dithiocarbamates with pyridine. **Quim. Nova**, v. 25, p. 525-528, 2002.
112. FARRUGIA, L. J. ORTEP-3 for Windows – a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). **J. Appl. Crystallogr.**, v. 30, p. 565-566, 1997.
113. FARRUGIA, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. v. 32, p. 837-838, 1999.
114. MOTEVALLI, M.; SHAH, D.; SHAH, S. A. A.; SULLIVAN, A. C. A novel route to oxovanadium halides. Synthesis and X-ray structures of $\text{VOCl}_2 \cdot 3\text{py}$ and $\text{VO}_2\text{Cl} \cdot 2\text{py}$. **Polyhedron**, v. 15, p. 2387-2395, 1996.
115. BRIDGLAN, B. E.; FOWLES, G. W. A.; WALTON, R. A. Some complexes of vanadium(IV) chloride. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 27, p. 383-388, 1965.
116. HAGEN, H.; BEZEMER, C.; BOERSMA, J.; KOOIJMAN, H.; LUTZ, M.; SPEK, A. L.; VAN KOTEN, G. Vanadium(IV) and -(V) complexes with *O,N*-chelating aminophenolate and pyridylalkoxide ligands. **Inorg. Chem.**, v. 39, p. 3970-3977, 2000.

117. DRAGO, R. S. **Physical Methods in Chemistry**. Philadelphia: W. B. Saunders, p. 467-502, 1977.
118. TREGENNA-PIGGOTT, P. L. W.; WEIHE, H.; BENDIX, J.; BARRA, A. L.; GUEDEL, H. U. High-field, multifrequency EPR study of the vanadium(III) hexaaqua cation. **Inorg. Chem.**, v. 38, p. 5928-5933, 1999.
119. WELLER, T. T. **Inorganic Materials Chemistry**, Oxford: Oxford University Press, p. 56-57, 1994.
120. PRIEBSCH, W.; REHDER, D. Oxovanadium alkoxides - structure, reactivity, and ^{51}V -NMR characteristics - crystal and molecular-structures of $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ AND $\text{VOCl}_2(\text{thf})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 3013-3019, 1990.
121. MOHAN, M.; BOND, M. R.; OTIENO, T.; CARRANO, C. J. Oxovanadium pyrazole complexes - synthesis and structure. **Inorg. Chem.**, v. 34, p. 1233-1242, 1995.
122. FOULON, G.; FOULON, J. D.; HOVNANIAN, N. Dinuclear oxovanadium(IV) compound with alkoxyalcohol - synthesis and structural study of $(\text{VOCl}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3])_2$. **Polyhedron**, v. 12, p. 2507-2511, 1993.
123. HITCHCOCK, P. B.; LEE, T. H.; LEIGH, G. J. Heterobimetallic complexes containing both iron(II) and cobalt(II). **Inorg. Chim. Acta.**, v. 348, p. 199-205, 2003.
124. LARKWORTHY, L. F.; O'DONOGHUE, M. W. Ethanolates and heterocyclic amine complexes of vanadium(II). **Inorg. Chim. Acta**, v. 71, p. 81-86, 1983.

125. SCHMIDT, H.; BASHIRPOOR, M.; REHDER, D. Structural characterization of possible intermediates in vanadium-catalysed sulfide oxidation. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** p. 3865-3870, 1996.
126. SMITH, T. S.; LOBRUTTO, R.; PECORARO, V. L. Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems. **Coord. Chem. Rev.**, v. 228, p. 1-18, 2002.
127. KHAN, M. I.; CHEN, Q.; GOSHORN, D. P.; ZUBIETA, J. Polyoxo alkoxide clusters of vanadium - structural characterization of the decavanadate core in the fully reduced vanadium(IV) species $[V_{10}O_{16}((OCH_2)_3CCH_2CH_3)_4]^{4-}$ and $[V_{10}O_{14}(OH)_2((OCH_2)_3CCH_2OH)_4]^{2-}$ and in the mixed-valence clusters $[V^{IV}_8V^V_2O_{16}((OCH_2)_3CR)_4]^{2-}$ (R = $-CH_2CH_3$, $-CH_3$). **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 672-680, 1993.
128. MABBS, F. E. Some aspects of the electron-paramagnetic-resonance spectroscopy of d-transition metal-compounds. **Chem. Soc. Rev.**, v. 22, p. 313-324, 1993.
129. DANIELE, S.; HUBERTPFALZGRAF, L. G.; DARAN, J. C.; HALUT, S. Synthesis and molecular-structure of $[Sm_4Ti(\mu_5-O)(\mu_3-OR)_2(\mu-OR)_6(OR)_6]$ (R=Pr) - A novel framework for heteronuclear alkoxides with a 1/4 stoichiometry. **Polyhedron**, v. 13, p. 927-932, 1994.
130. CARRANO, C. J.; MOHAN, M.; HOLMES, S. M.; DELAROSA, R.; BUTLER, A.; CHARNOCK J. M.; GARNER, C. D. Oxovanadium(V) alkoxo chloro

- complexes of the hydridotripyrazolylborates as models for the binding-site in bromoperoxidase. **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 646-655, 1994.
131. GAMBAROTTA, S.; VANBOLHUIS, F. Monomeric versus dimeric vanadium(III) aryloxide formation - syntheses and crystal-structures of $[(O-2,6-ArMe_2)_2(\mu-O-2,6-ArMe_2)V^{III}]_2 \cdot thf$ and $[(O-2,6-ArMe_2)_3V^{III}(py)_2]_2$ ($O-2,6-ArMe_2 = 2,6$ -dimethylphenoxide). **Inorg. Chem.**, v. 26, p. 4301-4303, 1987.
132. DANIELLE, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DARAN, J. C.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F. Thermal condensation of trinuclear lanthanide butoxides. Molecular structure of $La_5(\mu_5-O)(\mu_3-OBu^t)_4(\mu-OBu^t)_4(OBu^t)_5$. **Inorg. Chem. Commun.**, p. 218-220, 2000.
133. REIS, D. M.; NUNES, G. G.; SÁ, E. L.; FRIEDERMANN, G. R.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F. Iron(III) and Titanium(IV) Oxoalkoxide Chemistry: Synthetic, Structural, Magnetochemical and Spectroscopic Studies of $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ and $[Fe_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8Cl_5]$. **New J. Chem.**, v. 28, p. 1168-1176, 2004.
134. PONCELET, O.; SARTIAIN, W. J.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; FOLTING, K.; CAULTON, K. G. Chemistry of yttrium triisopropoxide revisited - characterization and crystal-structure of $Y_5(\mu_5-O)(\mu_3-OPr^i)_4(\mu_2-OPr^i)_4(OPr^i)_5$. **Inorg. Chem.**, v. 28, p. 263-267, 1989.
135. BRADLEY D. C.; MEHTA, M. L. Alkoxides of vanadium(IV). **Can. J. Chem.**, v. 40, p. 1183-1188, 1962.

136. BRADLEY, D. C.; MULTANI, R. K.; WARDLAW, W. Some chloride alkoxides of quadrivalent vanadium and quinquivalent molybdenum. **J. Chem. Soc.**, p. 4647-4651, 1958.
137. KUROKI, M.; NAKAMURA, K.; NISHIMURA, E. (Nippon Mining Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03,291,267 [91,291,247] (Cl. C07C31/28), 20 Dec 1991, Apl 90/93,228, 10 Apr. 1990; 9 pp.
138. TUROVA, N. Y.; ROGOVA, AT. V.; KUCHEIKO, S.; TUREVSKAYA, E. P. – EP., Pat. USSR, nº 1310381 (1987); C. A. 1987, 107, P 153.915.
139. TUREVSKAYA, E. P.; TUROVA, N. Y. Vanadium(IV) alcogolates. **Koordinats. Khim.**, v. 15, p. 373-376, 1989.
140. TUREVSKAYA, E. P.; YANOVSKII, A. I.; TUROVA, N. Y.; STRUCHKOV, Y. T. Solvates of vanadyl(IV) chloride with alcohols. **Koordinats. Khim.**, v. 15, p. 191-199, 1989.
141. BELYAEVA, V. K.; FILIPPOVA, I. S.; TUREVSKAYA, E. P.; TUROVA, N. Y.; MAROV, I. N. EPR-spectra of VOCl_2 solutions in alcohols. **Zh. Neorg. Khim.**, v. 34, p. 830-833, 1989.
142. TUREVSKAYA, E. P.; KOZLOVA, N. I.; TUROVA, N. Y.; KESSLER, V. G. Vanadium(V) alcoholates - VO_2Cl relation to organic-solvents. **Koordinats. Khim.**, v. 14, p. 926-933, 1988.
143. SPECK, K. R.; HU, H. S. W.; SHERWIN, M. E.; POTEMBER, R. S. Vanadium dioxide films grown from vanadium tetra-isopropoxide by sol-gel process. **Thin. Solid Films**, v. 1, p. 317-322, 1998.

144. HAALAND, A.; RYPDAL, K.; VOLDEN, H. V.; ANDERSEN, A. R. Molecular-structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, v. 5. p. 891-895, 1992.
145. KOKOSZKA, G. F.; ALLEN, H. C.; GORDON, G. Electron paramagnetic resonance spectrum of tetrakis-t-butoxyvanadium(IV). **Inorg. Chem.**, v. 5, p. 91-94, 1966.
146. BRADLEY, D. C.; MOSS, R. H.; SALES, K. D. Electron spin resonance studies on quadrivalent vanadium compounds. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, v. 21, p. 1255-1257, 1969.
147. TSARAMYRSI, M.; KALIVA, M.; SALIFOGLOU, A.; RAPTOPOULOU, C. P.; TERZIS, A.; TANGOULIS, V.; GIAPINTZAKIS, J. Vanadium(IV)-citrate complex interconversions in aqueous solutions. A pH-dependent synthetic, structural, spectroscopic, and magnetic study. **Inorg. Chem.**, v. 40, p. 5772-5779, 2001.
148. LEVER, A. B. P., **Inorganic Electronic Spectroscopy**, 2^{ed}, New York: Elsevier, 1984.
149. WULFSBERG, G. **Inorganic Chemistry**, Sausalito-CA: University Science Books, 2000.
150. http://wulfenite.fandm.edu/data%20/table_12.html.
151. SHANNON, R. D. **Acta Cryst.**, A32, p. 751, 1976.
152. MATHUR, C.; MATHUR, S.; SHUCH, V. Synthesis, characterization, and reactivity of new heteroleptic heterobimetallic alkoxide derivatives of Tin(II): X-ray crystal structures of $[\text{ClSn}\{\text{M}_2(\text{OPr}^i)_9\}]_2$ (M = Zr, Hf), $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}\{\text{Zr}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$,

- and $[(C_5H_5)Pb(\mu-2-OBu^t)_2Sn(OBu^t)]$. **Organometallics**, v. 16, p. 1292-1299, 1997.
153. TEFF, D. J.; HUFFMAN, J. C.; CAULTON, K. G. Heterometallic alkoxides of zirconium with tin(II) or lead(II). **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 2981-2987, 1996.
154. SCHAFTENAAR, G. <http://www.kaos.kun.nl/moldem.html>.
155. CORNMAN, C. R.; GEISER-BUSH, K. M.; ROWLEY, S. P.; BOYLE, P. D. Structural and electron paramagnetic resonance studies of the square pyramidal to trigonal bipyramidal distortion of vanadyl complexes containing sterically crowded Schiff base ligands. **Inorg. Chem.**, v. 36, p. 6401-6408, 1997.
156. SHIRO, M.; FERNANDO, Q. Structures of 2,5-coordinated metal chelates of 2-methyl-8-quinolinol. **Anal. Chem.**, v. 43, p. 1222-1225, 1971.
157. BARAN, E. J. Spectroscopic studies of oxovanadium coordination compounds. **J. Coord. Chem.**, v. 54, p. 215-238, 2001.
158. GAHAN, B.; MABBS, F. E. The single-crystal electron-spin resonance-spectra of dichloro-oxobis and dibromo-oxobis(*N,N,N',N'*-tetramethylurea) vanadium(IV) - weak two-dimensional exchanging systems. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1695-1703, 1983.
159. VELAYUTHAM, M.; VARGHESE, B.; SUBRAMANIAN, S. Magneto-structural correlation studies of a ferromagnetically coupled dinuclear vanadium(IV) complex. Single-crystal EPR study. **Inorg. Chem.**, v. 37, p. 1336-1340, 1998.

160. CECCATO, A. S.; NEVES, A.; BRITO, M. A.; DRECHSEL, S. M.; MANGRICH, A. S.; WERNER, R.; HAASE, W.; BORTOLUZZI, A. J. Magneto-structural correlation for binuclear octahedral vanadium(IV)-oxo complexes. Synthesis, structure and magnetic properties of a V-IV O_2^+ complex with a new ligand derived from glycine. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1573-1577, 2000.
161. MOHAM, M.; BOND, M.R.; OTIENO, T.; CARRANO, C. J. Three new polynuclear bis(μ -phosphato) vanadyl clusters - $[HB(pz)_3VO(\mu-(C_6H_5O)_2PO_2)]_2$, $[HB(3,5-Me_2(pz)_3VO(\mu-(C_6H_5O)_2PO_2)] \cdot C_7H_8$, and $H_2O-[t-bupz(\mu-C_6H_5OPO_3)VO]_6 (H_2O)_2 \cdot 2CH_3CH_2OH$ - adaptability of the cyclic $(OV)(OPO)(2)(VO) \dots$. **Inorg. Chem.**, v. 34, p. 1233-1242, 1995.
162. BALLHAUSEN, C. The electronic-structure of the vanadyl ion. **CC/Phys. Chem. Earth**. v. 48, p. 20-20, 1988.
163. VALEK, M. H.; YERANOS, W. A.; BASU, G.; HON, P. K.; BELFORD, R. L. Optical bands of crystalline vanadyl ketoenolates. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 37, p. 228-239, 1971.
164. COLLISON, D.; GAHAN, B.; GARNER, C. D.; MABBS, F. E. Electronic absorption-spectra of some oxovanadium(IV) compounds. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 667-674, 1980.
165. ROSENTHAL, E. C. E.; GIRGSDIES, F. Tetrahedral coordination in the first structurally characterized dichlorooxovanadium(V) alkoxide. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 628, p. 1917-1920, 2002.

166. KEMPE, R.; SPANNENBERG, A. Crystal structure of tris(isopropoxy)bis(μ -isopropoxy)divanadium, $C_{12}H_{28}O_4V$. **J. Kristallogr. – New Crystal Structures**, v. 212, p. 485, 1997.
167. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**, Berlin: Springer-Verlag, 1986.
168. KAHN, O. **Molecular magnetism**, New York: VCH, 1993.
169. KARLSSON, G.; ZERNER, M. C. Determination of one-center core integrals from average energies of atomic configurations. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 7, p. 35-49, 1973.
170. CULLEN, J. M.; ZERNER, M. C. A diagrammatic construction of the direct configuration-interaction method. **Chem. Phys. Lett.**, v. 88, p. 448-454, 1982.
171. ANDERSON, W. P.; CUNDARI, T. R.; ZERNER, M. C. An intermediate neglect of differential-overlap model for 2nd-row transition-metal species. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 39, p. 31-45, 1991.
172. DAY, J. H. Thermochromism. **Chem. Rev.**, v. 63, p. 65-69, 1963.
173. WHITE, M. A.; LEBLANC, M. Thermochromism in commercial products. **J. Chem. Educ.**, v. 76, p. 1201-1205, 1999.
174. DAS, D.; MOSTAFA, G.; OKAMOTO, K.; CHAUDHURI, N. R. Syntheses and characterization of diamine complexes of nickel(II) trifluoroacetate: Thermochromism and X-ray single crystal structure analyses of $[Ni(pren)_2(CF_3CO_2)_2]$ and $[Ni(ipren)_2(CF_3CO_2)_2]$ (pren = N-propylethane-1,2-diamine and ipren = N-isopropylethane-1,2-diamine). **Polyhedron**, v. 17, p.2567-2574, 1998.

175. DAY, J. H. Thermochromism of inorganic compounds. **Chem, Rev.**, v. 68, p. 649-661, 1968.
176. EL-AYAAN, U.; MURATA, F.; FUKUDA, Y. Thermochromism and solvatochromism in solution. **Monatsh. Chem.**, v. 132, p. 1279-1294, 2001.
177. BRAGA D. Dynamical processes in cristalline organometallic complexes. **Chem, Rev.**, v. 92, p. 633-665, 1992.
178. DOUGLAS, B.; McDANIEL, D.; ALEXANDER, J.; **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**. 3^{ed}, New York : Jonh Wiley & Sons, p. 432-437, 1994.
179. MUETTERTIES, E. L. Stereochemically Nonrigid Structures. **Inorg. Chem.**, v. 4, p. 769, 1965.
180. BALLINAS-LÓPEZ, M. G.; GARCIA-BÁEZ, E. V.; ROSALES-HOZ, M. J. Solid state structure and fluxionality in solution of $[H_4Ru_4(CO)_{11}L]$ ($L = P(C_6F_5)_3$, PMe_2Ph , $P(OMe)_3$ and $P(OEt)_3$): two different structures. **Polyhedron**, v. 22, p. 3403-3411, 2003.
181. KOJIMA, M.; TAGUCHI, H.; TSUCHIMOTO, M.; NAKAJIMA, K. Tetradentate Schiff base-oxovanadium(IV) complexes: structures and reactivities in the solid state. **Coord. Chem Rev.**, v. 237, p. 183-196, 2003.
182. VANCIK, H.; SIMUNIC-MEZNARIC, V.; CALETA, I.; MESTROVIC, E.; MILOVAC, S.; MLINARIC-MAJERSKI, K.; VELJKOVIC, J. Solid state photochromism and thermochromism in nitroso monomer-dimer equilibrium. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 1576-1580, 2002.
183. BRADLEY, D. C.; RENDALL, I. F.; SALES, K. D. Covalent compounds of quadrivalent transition-metals. 6. spectroscopic studies on titanium, vanadium,

- and zirconium diethyldithiocarbamates. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 2228-2233, 1973.
184. ATKINS, P. W. **Physical chemistry**, 4th ed., Oxford: New York, 1990.
185. LIDE, DAVID R. (*Editor-in-chief*) **Handbook of chemistry and physics**, 80th ed., CRC Press: New York, 1999.
186. <http://webelements.com>.
187. KOVACIC, P.; BRACE, N. O. Iron(II) chloride. **Inorg. Syn.**, v. 6, p. 172-173, 1960.
188. SHAH, A.; SINGH, A.; MEHROTRA, C. R. Synthetic, chemical spectroscopic (infrared and electronic) and magnetic studies on dizirconium-eneaisopropoxide complexes of iron(II). **Inorg. Chim. Acta**, v. 141, p. 289-294, 1988.
189. GONSALVES, A. M. D. R.; PEREIRA, M. M. State of the art in the development of biomimetic oxidation catalysts. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v. 113 p. 209-221, 1996.
190. KRYATOV, S. V.; CHAVEZ, F. A.; REYNOLDS, A. M.; RYBAK-AKIMOVA, E. V.; QUE, L.; TOLMAN, W. B. Mechanistic studies on the formation and reactivity of dioxygen adducts of diiron complexes supported by sterically hindered carboxylates. **Inorg. Chem.**, v. 43, p. 2141-2150, 2004.
191. BERNADOU, J.; MEUNIER, B. Biomimetic chemical catalysts in the oxidative activation of drugs. **Adv. Synth. Catal.**, v. 346, p. 171-184, 2004.

192. TAFT, K. L.; CANESCHI, A.; PENCE, L. E.; DELFS, C. D.; PAPAETHYMIU, G. C.; LIPPARD, S. J. Iron and manganese alkoxide cubes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 11753-11766, 1993.
193. MOROSIN, B.; GRAEBER, E. J. Crystal structures of manganese(II) and iron(II) chloride dihydrate. **J. Chem. Phys.**, v. 42, p. 898-901, 1965.
194. WILKINSON, S. G. **Comprehensive Coordination Chemistry**, Oxford: Pergamon Press, 1987.
195. JOB, R.; EARL, R. Iron(0) oxidation by iodine in tetrahydrofuran - facile synthesis of anhydrous iron(II) iodide. **Inorg. Nucl. Chem. Lett.**, v. 15, p. 81-83, 1979.
196. HENDRICH, M. P.; DAY, E. P.; WANG, C. P.; SYNDER, B. S.; HOLM, R. H.; MUNCK, E. Ground-state electronic-structures of binuclear iron(II) sites - experimental protocol and a consistent description of Mössbauer, EPR, and Magnetization measurements of the bis(phenolate)-bridge complex $[\text{Fe}_2(\text{salmp})_2]^{2-}$. **Inorg. Chem.**, v. 33, p. 2848-2856, 1994.
197. POHL, S.; HARMJANZ, M.; SCHNEIDER, J.; SAAK, W.; HENKEL, G. 1,3-bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)propane: synthesis, characterization and bonding properties of the first bidentate, peralkylated guanidine ligand. **J. Chem. Soc. Dalton.**, v. 19, p. 3473-3479, 2000.
198. BANCROFT, G. M.; BUTLER, K. D. Effect of trans ligands on iodine-129 Mössbauer parameters in square-planar platinum(II) complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 7208-7213, 1974.

199. VAARSTA, B. A.; HUFFMAN, J. C.; GRADEFF, P. S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DARAN, J. C.; PARRAUD, S.; YUNLU, K.; CAULTON, K. G. Alcohol adducts of alkoxides: intramolecular hydrogen bonding as a general feature. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 3126-3131, 1990.
200. PARRISH, R. V. **NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy**. Ellis Horwood, 1990.
201. BURBRIDG, C. D.; GOODGAME, D. M. Electronic and mossbauer spectra of some iron(II) halide hydrates. **J. Chem. Soc. A.**, v. 6, p. 1410-1413, 1968.
202. GOODGAME, D. M.; GOODGAME, M.; HITCHMAN, M. A.; WEEKS, M. J. Electronic spectra of some 6-coordinate complexes of iron(2) with heterocyclic amines. **Inorg. Chem.**, v. 5, p. 635-639, 1966.
203. FORSTER, D.; GOODGAME, D. M. Preparation and electronic spectra of some tetrahedral complexes of iron(II). **J. Chem. Soc.**, p. 454-458, 1965.
204. CALDERAZZO, F.; ENGLERT, U.; PAMPALONI, G.; VANNI, E. Tetra-, penta-, and hexacoordination in iron(II) adducts of aliphatic bidentate amines. Crystal and molecular structure of the mononuclear complexes $\text{Fe}(\text{dienMe})\text{Cl}_2$ and $\text{Fe}(\text{tmeda})\text{I}_2$. **Cr. Acad. Sci. II C.** v. 2, p. 311-319, 1999.
205. CHAN, N. N. Y.; GOODGAME, M.; WEEKS, M. J. Electronic spectra and structures of some benzothiazole complexes of iron(II) cobalt(II) and nickel(II). **J. Chem. Soc. A.**, v.10, p. 2499-2501, 1968.
206. LEIGH, G. J.; DE-SOUZA, J. S. Structural studies of complexes of vanadium(III) and titanium(IV) with *N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl. **Coordin. Chem. Rev.**, v. 154, p. 71-81, 1996.

207. HUGHES, D. L.; LARKWORTHY, L. F.; LEIGH, G. J.; MCGARRY, C. J.; SANDERS, J. R.; SMITH, G. W.; DE-SOUZA, J. S. Trinuclear species in vanadium(II) chemistry. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 2137-2138, 1994.
208. HANDLEY, D. A.; HITCHCOCK, P. B.; LEE, T. H.; LEIGH, G. J. Triangulopentahalotrimetal complexes of nickel(II) and cobalt(II) with *N,N,N',N',N'*-tetramethylethane-1,2-diamine and related compounds. **Inorg. Chim. Acta**, v. 316, p. 59-64, 2001.
209. FOWLES, G. W. A.; GREENE, P. T.; LESTER, T. E. Ether complexes of tetravalent titanium and vanadium. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 29, p. 2365-2370, 1967.
210. SMITH, S. R. P.; OWEN, J. EPR measurements on exchange-coupled pairs of V^{2+} ions in $KMgF_3$. **J. Phys. C., Solid St. Phys.** v. 4, p. 1399-1407, 1971.
211. JACOBSEN, C. J. H.; PEDERSEN, E.; VILLADSEN, J.; WEIHE, H. ESR characterization of $trans-V^{II}(py)_4X_2$ and $trans-Mn^{II}(py)_4X_2$ ($X = NCS^-, Cl^-, Br^-, I^-$; $py =$ pyridine). **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 1216-1221, 1993.
212. BRAUER, D. J.; KRUGER, C. Structure of $trans V^{II}(py)_4Cl_2$ ($py =$ pyridine). **Cryst. Struct. Commun.** v. 3, p. 21-22, 1973.
213. EDEMA, J. J. H.; STAUTHAMER, W.; VANBOLHUIS, 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 $trans-(tmeda)_2VCl_2$ [$tmeda = N,N,N',N'$ -tetramethylethylene diamine] and $trans-$

- MZ₂V(py)₂ [MZ = O-C₆H₄CH₂N (CH₃)₂, py = pyridine]. **Inorg. Chem.**, v. 29, p. 1302-1306, 1990.
214. HENKE, H. Crystal structures, order-disorder transition and twinning of the Jahn-Teller system (NO)₂VCl₆. **Z. Kristallogr.**, v. 218, p. 617-625, 2003.
215. HALEPOTO, D. M.; LARKWORTHY, L. F.; POVEY, D. C.; SMITH, G. W.; RAMDAS, V. Some complex halides of vanadium(II) and vanadium(III) - the crystal and molecular-structure of tetrakis(methylammonium) hexachlorovanadate(III) chloride. **Polyhedron**, v. 14, p. 1453-1460, 1995.
216. COTTON, F. A.; DURAJ, S. A.; MANZER, L. E.; ROTH, W. J. Mononuclear and binuclear cationic complexes of vanadium(II). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, p. 3850-3855, 1985.
217. PODMORE, L. P.; SMITH, P. W. studies of vanadium(III) aqua-chloro complexes and some related compounds. **Aust. J. Chem.**, v. 25, p. 2521-2526 1972.
218. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity**, 4th ed., New York: HarperCollins College Publishers, 1993.
219. CASEY, A. T.; CLARK, R. J. H. electronic spectra and magnetism of some vanadium(III) halogeno complexes. **Inorg. Chem.**, v. 7, p. 1598-1602, 1968.
220. CASEY A, T.; CLARK, R. J. H. Preparations structures electronic spectra and magnetism of vanadium(III) alcoholates. **Inorg. Chem.**, v. 8, p. 1216-1222, 1969.

221. YANG, Z. Y.; GOULD, E. S. Reactions of vanadium(IV) and (V) with s(2) metal-ion reducing centers. **Dalton T.**, v. 20, 3963-3967, 2003.
222. CALDERAZZO, F.; ENGLERT, U.; PAMPALONI, G.; VANNI, E. Tetra-, penta-, and hexacoordination in iron (II) adducts of aliphatic bidentate amines. Crystal and molecular structure of the mononuclear complexes Fe(dienMe)Cl₂ and Fe(tmeda)₂. **Cr. Acad. Sci. II C.**, v. 2, p. 311-319, 1999.
223. CALDERAZZO, F.; ENGLERT, U.; HU, C. H.; MARCHETTI, F.; PAMPALONI, G.; PASSARELLI, V. ROMANO, A.; SANTI, R. **Inorg. Chim. Acta**, v. 344, p. 197-206, 2003.
224. BURBRIDG, C. D.; GOODGAME, D. M. Mossbauer, electronic and far infrared spectral studies of some tetrahedral iron(II) complexes. **J. Chem. Soc. A.**, v. 5, p. 10741079, 1968.
225. CASTRO, S. L.; CASS, M. E.; HOLLANDER, F. J.; BARTLEY, S. L. The oxovanadium(IV) dimer of 3-hydroxy-3-methylglutarate - X-ray crystal-structure, solid-state magnetism, and solution spectroscopy. **Inorg. Chem.**, v. 34, p. 466-472, 1995.
226. CAMARGO, P. H. C.; NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; SÁ, E. L.; EVANS, D. J.; LEIGH, G. J.; ZARBIN, A. J. G.; SOARES, J. F. The heterometallic [FeCl{Ti₂(OPr^t)₉}] as a precursor for sol-gel processes. **Mater. Res. Bull.**, v. 38, p. 1915-1928, 2003.
227. CAMARGO, P. H. C.; Nunes, G. G.; EVANS, D. J.; LEIGH, G. J.; TREMILIOSI FILHO, G.; SÁ, E. L.; ZARBIN, A. J. G.; SOARES, J. F. "Single-source

- precursor and homometal approaches to the Sol-Gel synthesis of iron and titanium oxides". **Progress Colloid Polym. Sci.**, v. 128, p. 222-226, 2004.
228. COTTON, F. A.; EXTINE, M. W.; FALVELLO, L. R.; LEWIS, D. B.; LEWIS, G. E.; MURILLO, C. A.; SCHWOTZER, W.; TOMAS, M.; TROUP, J. M. 4 compounds containing oxo-centered trivanadium cores surrounded by 6 μ, η -2-carboxylato groups. **Inorg. Chem.**, v. 25, p. 3505-3512, 1986.
229. COTTON, F. A.; LEWIS, G. E.; MOTT, G. N. New trinuclear, oxo-centered, basic carboxylate compounds of transition-metals .3. syntheses and X-ray studies of the trivanadium(III,III,III) and trivanadium(II,III,III) compounds $[V_3(\mu_3-O)(CH_3CO_2)_6(CH_3COOH)_2(thf)]^+[VCl_4(CH_3COOH)_2]^-$ and $V_3(\mu_3-O)(CF_3CO_2)_6(thf)_3$ with classical triangular structures. **Inorg. Chem.**, v. 21, p. 3316-3321, 1982.
230. COTTON, F. A.; LEWIS, G. E.; MOTT, G. N. New trinuclear, oxo-centered, basic carboxylate compounds of transition-metals. 2 - Synthesis and X-ray structure of $V_3(O)_3(thf)(C_6H_5CO_2)_6$, a compound with a deviant structure. **Inorg. Chem.**, v. 21, p. 3127-3130, 1982.

13. ANEXOS

13.1. Dados cristalográficos completos para $[\text{VCl}_2(\text{py})_3]_2(\mu\text{-O})$ (Produto E)

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{VCl}_2(\text{py})_3]_2(\mu\text{-O})$.

Identification code	jan1304	
Empirical formula	C30 H30 Cl4 N6 O V2	
Formula weight	734.28	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn (No.60)	
Unit cell dimensions	a = 13.1945(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 17.6246(4) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 15.0881(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3508.70(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.39 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.87 mm ⁻¹	
F(000)	1496	
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.80 to 25.02°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	50248	
Independent reflections	3092 [R(int) = 0.065]	
Reflections with I > 2σ(I)	2568	
Completeness to theta = 25.02°	99.5 %	
Tmax. and Tmin.	0.960 and 0.825	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3092 / 0 / 198	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.036, wR2 = 0.078	
R indices (all data)	R1 = 0.049, wR2 = 0.084	

Largest diff. peak and hole 0.29 and -0.28 e.Å⁻³

The molecule lies on a crystallographic 2-fold axis.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

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

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jan1304. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	5000	3034(1)	2500	25(1)
V(2)	5000	1019(1)	2500	27(1)
Cl(1)	6616(1)	3140(1)	1792(1)	41(1)
Cl(2)	6113(1)	892(1)	1252(1)	39(1)
O	5000	2025(1)	2500	26(1)
N(1)	4275(2)	3085(1)	1221(1)	32(1)
N(2)	3707(2)	993(1)	1611(1)	32(1)
N(3)	5000	4319(2)	2500	47(1)
N(4)	5000	-253(2)	2500	31(1)
C(1)	3476(2)	3532(2)	1046(2)	42(1)
C(2)	2952(2)	3502(2)	260(2)	55(1)
C(3)	3247(3)	2994(2)	-377(2)	61(1)
C(4)	4071(3)	2536(2)	-214(2)	52(1)
C(5)	4577(2)	2596(2)	592(2)	40(1)
C(6)	2945(2)	1483(2)	1770(2)	37(1)
C(7)	2149(2)	1583(2)	1194(2)	48(1)
C(8)	2114(2)	1165(2)	425(2)	53(1)
C(9)	2877(2)	652(2)	257(2)	48(1)
C(10)	3660(2)	586(2)	857(2)	39(1)
C(11)	5376(3)	4717(2)	1831(3)	82(1)
C(12)	5383(6)	5494(3)	1813(5)	155(3)
C(13)	5000	5885(4)	2500	202(8)
C(14)	5863(2)	-652(1)	2419(2)	36(1)

C(15)	5895(2)	-1430(2)	2426(2)	44(1)
C(16)	5000	-1826(2)	2500	49(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for jan1304.

V(1)-O	1.780(2)	N(4)-C(14)	1.344(3)
V(1)-N(1)	2.1557(18)	C(1)-C(2)	1.374(4)
V(1)-N(3)	2.264(3)	C(2)-C(3)	1.370(5)
V(1)-Cl(1)	2.3923(6)	C(3)-C(4)	1.376(5)
V(2)-O	1.772(2)	C(4)-C(5)	1.391(4)
V(2)-N(2)	2.171(2)	C(6)-C(7)	1.374(4)
V(2)-N(4)	2.241(3)	C(7)-C(8)	1.376(4)
V(2)-Cl(2)	2.3992(6)	C(8)-C(9)	1.376(4)
N(1)-C(5)	1.342(3)	C(9)-C(10)	1.379(4)
N(1)-C(1)	1.343(3)	C(11)-C(12)	1.370(6)
N(2)-C(10)	1.345(3)	C(12)-C(13)	1.343(8)
N(2)-C(6)	1.346(3)	C(14)-C(15)	1.372(4)
N(3)-C(11)	1.326(4)	C(15)-C(16)	1.376(3)
O-V(1)-N(1)	92.36(6)	O-V(2)-Cl(2)	95.35(2)
N(1)'-V(1)-N(1)	175.28(11)	N(2)'-V(2)-Cl(2)	90.13(5)
O-V(1)-N(3)	180.0	N(2)-V(2)-Cl(2)	89.64(5)
N(1)-V(1)-N(3)	87.64(6)	N(4)-V(2)-Cl(2)	84.65(2)
O-V(1)-Cl(1)	94.48(2)	Cl(2)-V(2)-Cl(2)'	169.31(4)
N(1)'-V(1)-Cl(1)	90.09(6)	V(2)-O-V(1)	180.0
N(1)-V(1)-Cl(1)	89.54(6)	C(5)-N(1)-C(1)	118.1(2)
N(3)-V(1)-Cl(1)	85.52(2)	C(5)-N(1)-V(1)	118.37(17)
Cl(1)-V(1)-Cl(1)'	171.05(4)	C(1)-N(1)-V(1)	123.24(17)
O-V(2)-N(2)	91.22(5)	C(10)-N(2)-C(6)	117.3(2)
N(2)'-V(2)-N(2)	177.56(11)	C(10)-N(2)-V(2)	124.76(17)
O-V(2)-N(4)	180.0	C(6)-N(2)-V(2)	117.54(16)
N(2)-V(2)-N(4)	88.78(5)	C(11)'-N(3)-C(11)	116.1(5)

C(11)-N(3)-V(1)	122.0(2)	C(7)-C(8)-C(9)	118.8(3)
C(14)-N(4)-C(14)'	116.8(3)	C(8)-C(9)-C(10)	118.8(3)
C(14)-N(4)-V(2)	121.59(15)	N(2)-C(10)-C(9)	123.0(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.8(3)	N(3)-C(11)-C(12)	123.1(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.2(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119.7(7)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(3)	C(12)'-C(13)-C(12)	118.3(7)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(3)	N(4)-C(14)-C(15)	123.3(2)
N(1)-C(5)-C(4)	121.7(3)	C(14)-C(15)-C(16)	118.7(3)
N(2)-C(6)-C(7)	122.7(2)	C(15)-C(16)-C(15)'	119.1(4)
C(6)-C(7)-C(8)	119.3(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

13.2. Dados cristalográficos completos para $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$ (Produto C)**Table 1.** Crystal data and structure refinement for $[V(O)Cl(Pr^iOH)_4]Cl$.

Identification code	aug902	
Empirical formula	C ₁₂ H ₃₂ Cl ₂ O ₅ V	
Formula weight	378.22	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c (No.15)	
Unit cell dimensions	a = 15.7110(7) Å	α = 90°.
	b = 11.3653(5) Å	β = 90.466(2)°.
	c = 11.6381(5) Å	γ = 90°.
Volume	2078.0(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.21 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.75 mm ⁻¹	
F(000)	804	
Crystal size	0.20 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.99 to 22.98°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	7789	
Independent reflections	1448 [R(int) = 0.056]	
Reflections with I > 2σ(I)	1173	
Completeness to theta = 22.98°	99.5 %	
Tmax. and Tmin.	0.986 and 0.881	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1448 / 0 / 101	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.056, wR2 = 0.111	
R indices (all data)	R1 = 0.075, wR2 = 0.121	
Largest diff. peak and hole	0.79 and -0.59 e.Å ⁻³	

The molecule lies on a crystallographic 2-fold rotation axis with the Cl(1)1 and O(1) atoms disordered and unresolved.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows(20% ellipsoids)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug902. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	5000	2334(1)	2500	56(1)
Cl(2)	5000	5000	5000	68(1)
O(2)	4566(2)	2545(3)	4131(2)	40(1)
O(3)	4199(2)	3808(3)	2157(3)	37(1)
C(1)	4497(3)	1631(4)	5009(4)	48(1)
C(2)	3619(4)	1694(6)	5511(6)	107(3)
C(3)	5211(4)	1752(5)	5853(5)	83(2)
C(4)	3297(3)	4008(4)	2354(4)	51(1)
C(5)	3168(4)	5268(6)	2708(6)	91(2)
C(6)	2790(4)	3671(6)	1305(6)	88(2)
Cl(1)	4080(1)	1080(2)	2128(2)	62(1)*
O(1)	4080(1)	1080(2)	2128(2)	62(1)*

* occupancy 0.5

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for aug902.

V-O(2)	2.036(3)	C(1)-C(3)	1.490(7)
V-Cl(1)/O(1)	2.073(2)	C(1)-C(2)	1.504(7)
V-O(3)	2.132(3)	C(4)-C(6)	1.501(7)
O(2)-C(1)	1.462(5)	C(4)-C(5)	1.504(7)
O(3)-C(4)	1.455(5)		
O(2)-V-O(2)'	166.45(17)	Cl(1)-V-Cl(1)'	93.14(12)
O(2)-V-Cl(1)	92.14(10)	O(2)-V-O(3)	83.10(12)
O(2)'-V-Cl(1)	97.17(10)	O(2)'-V-O(3)	86.25(12)

Cl(1)-V-O(3)	95.26(10)	O(2)-C(1)-C(3)	109.6(4)
O(1)'-V-O(3)	171.57(11)	O(2)-C(1)-C(2)	108.1(4)
Cl(1)'-V-O(3)	171.57(11)	C(3)-C(1)-C(2)	115.3(5)
O(3)'-V-O(3)	76.33(16)	O(3)-C(4)-C(6)	110.1(4)
C(1)-O(2)-V	126.5(3)	O(3)-C(4)-C(5)	108.9(4)
C(4)-O(3)-V	131.9(3)	C(6)-C(4)-C(5)	113.2(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug902. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
V	105(1)	24(1)	38(1)	0	35(1)	0
Cl(2)	115(2)	40(1)	48(1)	-17(1)	29(1)	-7(1)
O(2)	63(2)	26(2)	30(2)	4(1)	13(1)	2(2)
O(3)	41(2)	34(2)	36(2)	11(1)	9(1)	0(1)
C(1)	75(3)	35(3)	35(2)	10(2)	19(2)	0(2)
C(2)	112(5)	91(5)	121(6)	42(4)	75(5)	9(4)
C(3)	134(6)	65(4)	49(3)	19(3)	-22(3)	-4(4)
C(4)	37(3)	69(3)	50(3)	12(2)	13(2)	4(2)
C(5)	78(4)	85(5)	111(5)	-10(4)	31(4)	31(4)
C(6)	52(3)	115(5)	98(5)	2(4)	-21(3)	4(4)
Cl(1)	54(1)	85(1)	47(1)	-18(1)	8(1)	-16(1)
O(1)	54(1)	85(1)	47(1)	-18(1)	8(1)	-16(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug902.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4650(30)	3170(50)	4400(50)	69(19)
H(3)	4330(30)	4220(40)	1700(40)	41(15)
H(1)	4557	851	4622	58
H(2C)	3551	1064	6078	161
H(2B)	3194	1599	4897	161
H(2A)	3541	2458	5885	161
H(3C)	5175	2521	6232	124
H(3B)	5755	1689	5451	124
H(3A)	5171	1127	6430	124
H(4)	3115	3492	3003	62
H(5C)	3342	5789	2081	137
H(5B)	3514	5435	3394	137
H(5A)	2566	5400	2879	137
H(6C)	2182	3785	1454	133
H(6B)	2895	2842	1121	133
H(6A)	2960	4165	657	133

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

D-H	d(D-H)	d(H...A)	$\langle DHA \rangle$	d(D...A)	A
O2-H2	0.79	2.26	172.7	3.044	C12
O3-H3	0.73	2.43	160.1	3.127	C12 [$-x+1, y, -z+1/2$]

13.3. Dados cristalográficos completos para $[\text{Ti}_2\text{V}(\text{O})\text{V}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr})_5\text{Cl}(\text{OPr})_6]$ (Produto D)

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{Ti}_2\text{V}(\text{O})\text{V}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr})_5\text{Cl}(\text{OPr})_6]$.

Identification code	apr1803	
Empirical formula	C33 H77 Cl O13 Ti2 V2	
Formula weight	915.08	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁ (No.33)	
Unit cell dimensions	a = 17.5546(1) Å	α = 90°.
	b = 21.6064(2) Å	β = 90°.
	c = 12.3532(1) Å	γ = 90°.
Volume	4685.47(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.30 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.82 mm ⁻¹	
F(000)	1944	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	3.77 to 27.48°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -27 ≤ k ≤ 28, -11 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	59740	
Independent reflections	9862 [R(int) = 0.058]	
Reflections with I > 2σ(I)	9468	
Completeness to theta = 27.48°	99.4 %	
Tmax. and Tmin.	0.879 and 0.732	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9862 / 1 / 465	
Goodness-of-fit on F ²	1.100	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.039, wR2 = 0.102	
R indices (all data)	R1 = 0.042, wR2 = 0.103	
Absolute structure parameter	0.03(2)	
Largest diff. peak and hole	0.74 and -0.48 e.Å ⁻³	
One of the iPr groups is disordered.		

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows (20% ellipsoids)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for apr1803. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti(1)	2890(1)	4792(1)	3710(1)	23(1)
Ti(2)	2716(1)	3489(1)	4435(1)	24(1)
V(1)	1046(1)	3830(1)	3769(1)	22(1)
V(2)	2025(1)	4157(1)	1712(1)	24(1)
Cl	112(1)	3075(1)	3955(1)	39(1)
O(1)	2094(1)	4068(1)	3296(2)	21(1)
O(2)	1028(1)	3786(1)	2147(2)	29(1)
O(3)	2866(1)	4742(1)	2055(2)	27(1)
O(4)	3500(1)	3931(1)	3627(2)	30(1)
O(5)	2739(1)	4411(1)	5110(2)	27(1)
O(6)	2645(1)	2808(1)	3637(2)	37(1)
O(7)	1642(1)	3477(1)	4987(2)	28(1)
O(8)	2478(1)	3547(1)	997(2)	32(1)
O(9)	1605(1)	4614(1)	672(2)	33(1)
O(10)	2190(1)	5383(1)	3801(2)	31(1)
O(11)	3741(1)	5237(1)	3865(2)	37(1)
O(12)	3208(1)	3204(1)	5605(2)	37(1)
O(13)	630(1)	4441(1)	4168(2)	33(1)
C(1)	427(2)	3653(2)	1377(3)	39(1)
C(2)	-288(2)	4010(2)	1691(4)	49(1)
C(3)	294(3)	2957(2)	1268(4)	56(1)
C(4)	3365(2)	5116(2)	1388(3)	44(1)
C(5)	3115(2)	5785(2)	1396(3)	42(1)
C(6)	3495(3)	4840(2)	305(4)	63(1)
C(7)	4268(2)	3724(3)	3513(5)	73(2)

C(8)	4772(2)	3937(2)	4414(5)	60(1)
C(9)	4544(3)	3741(5)	2477(5)	128(4)
C(10)	2652(2)	4587(2)	6212(3)	37(1)
C(11)	2095(3)	5115(2)	6326(3)	51(1)
C(12)	3416(3)	4735(3)	6694(4)	73(2)
C(13)	2466(2)	2362(2)	2858(3)	42(1)
C(14)	3143(3)	1999(2)	2594(5)	66(1)
C(15)	1813(3)	1959(2)	3235(6)	81(2)
C(16)	1425(2)	3229(2)	6032(3)	37(1)
C(17)	747(2)	3584(2)	6488(3)	47(1)
C(18)	1286(2)	2537(2)	5984(4)	47(1)
C(19)	2667(3)	3335(2)	-68(4)	50(1)
C(20)	3441(3)	3041(2)	-48(4)	61(1)
C(21)	2059(3)	2910(3)	-493(5)	74(2)
C(22)	1092(2)	4919(2)	-54(3)	40(1)
C(23)	1356(3)	5569(2)	-301(4)	54(1)
C(24)	1024(3)	4552(2)	-1078(3)	62(1)
C(25)	1501(2)	5719(1)	3843(3)	37(1)
C(26)	1682(3)	6392(2)	4111(4)	55(1)
C(27)	1085(2)	5658(2)	2779(4)	45(1)
C(28)	4260(3)	5674(2)	4273(5)	65(1)
C(29)	3880(4)	6237(3)	4653(8)	107(3)
C(30)	4864(3)	5805(3)	3445(5)	82(2)
C(31)	3744(3)	2729(2)	5899(5)	40(1)a
C(32)	4162(3)	2930(2)	6896(4)	69(1)
C(33)	3395(3)	2129(2)	5961(6)	81(2)
C(31A)	3383(5)	2716(4)	6423(8)	27(2)b

Occupancies: a 0.66 , b 0.34

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for apr1803.

Ti(1)-O(10)	1.775(2)	Ti(1)-O(5)	1.934(2)
Ti(1)-O(11)	1.788(2)	Ti(1)-O(3)	2.048(2)

Ti(1)-O(4)	2.148(2)	O(9)-C(22)	1.431(4)
Ti(1)-O(1)	2.158(2)	O(10)-C(25)	1.413(4)
Ti(1)... Ti(2)	2.9703(7)	O(11)-C(28)	1.405(4)
Ti(1)... V(2)	3.2063(7)	O(12)-C(31)	1.440(5)
Ti(2)-O(6)	1.774(2)	O(12)-C(31A)	1.493(9)
Ti(2)-O(12)	1.792(2)	C(1)-C(2)	1.523(6)
Ti(2)-O(4)	1.951(2)	C(1)-C(3)	1.529(6)
Ti(2)-O(7)	2.005(2)	C(4)-C(6)	1.483(6)
Ti(2)-O(5)	2.160(2)	C(4)-C(5)	1.511(5)
Ti(2)-O(1)	2.177(2)	C(7)-C(9)	1.369(8)
Ti(2)... V(1)	3.1330(6)	C(7)-C(8)	1.494(6)
V(1)-O(13)	1.587(2)	C(10)-C(12)	1.503(6)
V(1)-O(7)	1.985(2)	C(10)-C(11)	1.508(5)
V(1)-O(1)	1.998(2)	C(13)-C(14)	1.462(6)
V(1)-O(2)	2.006(2)	C(13)-C(15)	1.512(6)
V(1)-Cl	2.3243(8)	C(16)-C(18)	1.516(5)
V(2)-O(8)	1.774(2)	C(16)-C(17)	1.525(5)
V(2)-O(9)	1.780(2)	C(19)-C(20)	1.499(6)
V(2)-O(1)	1.971(2)	C(19)-C(21)	1.503(7)
V(2)-O(3)	1.989(2)	C(22)-C(24)	1.498(6)
V(2)-O(2)	2.000(2)	C(22)-C(23)	1.511(5)
O(2)-C(1)	1.450(4)	C(25)-C(27)	1.509(6)
O(3)-C(4)	1.449(4)	C(25)-C(26)	1.525(5)
O(4)-C(7)	1.428(4)	C(28)-C(29)	1.466(8)
O(5)-C(10)	1.422(4)	C(28)-C(30)	1.500(7)
O(6)-C(13)	1.399(4)	C(31)-C(33)	1.436(7)
O(7)-C(16)	1.449(4)	C(31)-C(32)	1.498(7)
O(8)-C(19)	1.432(5)		
O(10)-Ti(1)-O(11)	100.61(11)	O(5)-Ti(1)-O(3)	150.21(9)
O(10)-Ti(1)-O(5)	98.93(10)	O(10)-Ti(1)-O(4)	166.04(9)
O(11)-Ti(1)-O(5)	104.33(11)	O(11)-Ti(1)-O(4)	93.13(9)
O(10)-Ti(1)-O(3)	94.97(10)	O(5)-Ti(1)-O(4)	75.07(9)
O(11)-Ti(1)-O(3)	98.77(11)	O(3)-Ti(1)-O(4)	85.24(9)

O(10)-Ti(1)-O(1)	95.05(9)	O(9)-V(2)-O(3)	96.23(10)
O(11)-Ti(1)-O(1)	163.06(10)	O(1)-V(2)-O(3)	78.74(9)
O(5)-Ti(1)-O(1)	79.33(9)	O(8)-V(2)-O(2)	103.17(10)
O(3)-Ti(1)-O(1)	73.28(8)	O(9)-V(2)-O(2)	93.09(10)
O(4)-Ti(1)-O(1)	71.60(8)	O(1)-V(2)-O(2)	75.35(8)
O(6)-Ti(2)-O(12)	101.42(11)	O(3)-V(2)-O(2)	147.90(10)
O(6)-Ti(2)-O(4)	99.86(11)	V(2)-O(1)-V(1)	105.03(9)
O(12)-Ti(2)-O(4)	103.95(11)	V(2)-O(1)-Ti(1)	101.78(9)
O(6)-Ti(2)-O(7)	96.43(10)	V(1)-O(1)-Ti(1)	135.52(11)
O(12)-Ti(2)-O(7)	100.04(11)	V(2)-O(1)-Ti(2)	136.77(10)
O(4)-Ti(2)-O(7)	147.54(9)	V(1)-O(1)-Ti(2)	97.18(9)
O(6)-Ti(2)-O(5)	168.50(11)	Ti(1)-O(1)-Ti(2)	86.50(7)
O(12)-Ti(2)-O(5)	89.75(10)	C(1)-O(2)-V(2)	122.7(2)
O(4)-Ti(2)-O(5)	74.47(9)	C(1)-O(2)-V(1)	132.6(2)
O(7)-Ti(2)-O(5)	84.18(9)	V(2)-O(2)-V(1)	103.64(9)
O(6)-Ti(2)-O(1)	94.71(10)	C(4)-O(3)-V(2)	133.0(2)
O(12)-Ti(2)-O(1)	163.73(10)	C(4)-O(3)-Ti(1)	121.7(2)
O(4)-Ti(2)-O(1)	75.01(8)	V(2)-O(3)-Ti(1)	105.15(10)
O(7)-Ti(2)-O(1)	75.84(8)	C(7)-O(4)-Ti(2)	124.3(3)
O(5)-Ti(2)-O(1)	74.25(8)	C(7)-O(4)-Ti(1)	138.3(3)
O(13)-V(1)-O(7)	109.11(11)	Ti(2)-O(4)-Ti(1)	92.75(8)
O(13)-V(1)-O(1)	107.44(10)	C(10)-O(5)-Ti(1)	139.20(19)
O(7)-V(1)-O(1)	80.52(9)	C(10)-O(5)-Ti(2)	127.93(19)
O(13)-V(1)-O(2)	109.99(11)	Ti(1)-O(5)-Ti(2)	92.86(9)
O(7)-V(1)-O(2)	138.32(9)	C(13)-O(6)-Ti(2)	165.8(2)
O(1)-V(1)-O(2)	74.62(9)	C(16)-O(7)-V(1)	132.74(19)
O(13)-V(1)-Cl	103.26(9)	C(16)-O(7)-Ti(2)	123.72(19)
O(7)-V(1)-Cl	91.54(6)	V(1)-O(7)-Ti(2)	103.48(10)
O(1)-V(1)-Cl	149.23(6)	C(19)-O(8)-V(2)	143.0(2)
O(2)-V(1)-Cl	93.10(6)	C(22)-O(9)-V(2)	165.4(2)
O(8)-V(2)-O(9)	103.81(11)	C(25)-O(10)-Ti(1)	164.8(2)
O(8)-V(2)-O(1)	113.23(10)	C(28)-O(11)-Ti(1)	160.4(3)
O(9)-V(2)-O(1)	142.75(10)	C(31)-O(12)-C(31A)	35.9(4)
O(8)-V(2)-O(3)	104.27(10)	C(31)-O(12)-Ti(2)	139.7(3)

C(31A)-O(12)-Ti(2)	152.5(4)	O(7)-C(16)-C(17)	110.4(3)
O(2)-C(1)-C(2)	109.4(3)	C(18)-C(16)-C(17)	112.7(3)
O(2)-C(1)-C(3)	111.3(3)	O(8)-C(19)-C(20)	109.3(4)
C(2)-C(1)-C(3)	113.3(3)	O(8)-C(19)-C(21)	110.5(4)
O(3)-C(4)-C(6)	112.4(3)	C(20)-C(19)-C(21)	113.1(4)
O(3)-C(4)-C(5)	110.8(3)	O(9)-C(22)-C(24)	109.6(3)
C(6)-C(4)-C(5)	115.8(4)	O(9)-C(22)-C(23)	111.2(3)
C(9)-C(7)-O(4)	114.7(5)	C(24)-C(22)-C(23)	110.3(3)
C(9)-C(7)-C(8)	118.6(5)	O(10)-C(25)-C(27)	109.7(3)
O(4)-C(7)-C(8)	113.0(4)	O(10)-C(25)-C(26)	108.6(3)
O(5)-C(10)-C(12)	109.9(3)	C(27)-C(25)-C(26)	111.9(3)
O(5)-C(10)-C(11)	111.2(3)	O(11)-C(28)-C(29)	112.1(4)
C(12)-C(10)-C(11)	112.4(4)	O(11)-C(28)-C(30)	109.9(4)
O(6)-C(13)-C(14)	109.9(3)	C(29)-C(28)-C(30)	112.5(5)
O(6)-C(13)-C(15)	110.8(4)	C(33)-C(31)-O(12)	112.2(5)
C(14)-C(13)-C(15)	112.1(4)	C(33)-C(31)-C(32)	115.3(5)
O(7)-C(16)-C(18)	111.8(3)	O(12)-C(31)-C(32)	108.7(4)

13.4. Dados cristalográficos completos para $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_9][\text{Ti}_2(\text{VO})_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_5\text{Cl}_4(\text{OPr}^i)_2]$ (Produto D')

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{Ti}_3(\text{OMe})_2(\text{OiPr})_9][\text{Ti}_2\text{V}_2\text{Cl}_4\text{O}_3(\text{OiPr})_7]$.

Identification code	jan102	
Empirical formula	C50 H118 Cl4 O21 Ti5 V2	
Formula weight	1538.62	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	$P\bar{1}$ (No.2)	
Unit cell dimensions	$a = 13.3507(6)$ Å	$\alpha = 81.441(3)^\circ$.
	$b = 16.3325(12)$ Å	$\beta = 79.834(4)^\circ$.
	$c = 18.4676(14)$ Å	$\gamma = 83.961(4)^\circ$.
Volume	$3906.6(4)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.31 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.91 mm ⁻¹	
F(000)	1620	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.10 to 23.01°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	21408	
Independent reflections	10718 [R(int) = 0.056]	
Reflections with I > 2σ(I)	7231	
Completeness to theta = 23.01°	98.6 %	
Tmax. and Tmin.	0.909 and 0.845	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10718 / 377 / 739	
Goodness-of-fit on F ²	1.018	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.110, wR2 = 0.283	
R indices (all data)	R1 = 0.152, wR2 = 0.315	
Largest diff. peak and hole	3.44 and -1.02 e.Å ⁻³	

The diffraction was very weak and largely non-existent at higher angle. DELU constraints were applied to the ADPs.

There are residual peaks which make no chemical sense and are assumed to be artifacts.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows (20% ellipsoids)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jan102. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	-1780(1)	-3631(1)	3143(1)	48(1)
Ti(2)	-142(1)	-2469(1)	3161(1)	45(1)
Ti(3)	-590(1)	-2838(1)	1675(1)	45(1)
O(1)	-223(5)	-3559(4)	2678(4)	45(1)
O(2)	-1454(4)	-2421(4)	2646(3)	39(1)
O(3)	-1135(5)	-3173(5)	3889(4)	54(2)
O(4)	324(5)	-2153(4)	2065(4)	49(2)
O(5)	-1715(5)	-3624(4)	2039(4)	55(2)
O(6)	-3082(5)	-3341(5)	3444(5)	67(2)
O(7)	-1667(6)	-4721(5)	3440(5)	72(2)
O(8)	1020(6)	-2818(6)	3465(5)	77(2)
O(9)	-422(6)	-1479(5)	3431(4)	62(2)
O(10)	302(6)	-3407(5)	1087(4)	66(2)
O(11)	-1194(6)	-2124(5)	1048(4)	62(2)
C(1)	536(8)	-4259(7)	2691(7)	63(3)
C(2)	-2212(8)	-1725(7)	2644(7)	58(3)
C(3)	-1449(15)	-3167(15)	4667(8)	131(8)
C(4)	-1780(30)	-3879(19)	5058(11)	270(20)
C(5)	-880(20)	-2824(18)	5073(10)	186(12)
C(6)	1153(9)	-1649(8)	1736(7)	73(3)
C(7)	845(13)	-1064(9)	1119(8)	98(4)
C(8)	2117(10)	-2174(11)	1555(9)	102(5)
C(9)	-2157(19)	-4148(16)	1635(13)	161(9)
C(10)	-1470(30)	-4865(19)	1450(20)	300(20)

C(11)	-3110(20)	-4070(30)	1670(20)	320(20)
C(12)	-4172(15)	-3165(18)	3620(20)	228(16)
C(13)	-4520(17)	-3770(20)	4335(16)	211(12)
C(14)	-4450(20)	-2490(20)	3900(30)	370(30)
C(15)	-1750(16)	-5538(10)	3788(17)	165(11)
C(16)	-2823(19)	-5685(14)	4087(16)	191(12)
C(17)	-1150(20)	-6104(14)	3540(20)	280(20)
C(18)	1907(17)	-2944(16)	3831(17)	185(13)
C(19)	2507(17)	-3715(16)	3727(16)	183(11)
C(20)	2136(18)	-2261(14)	4064(15)	170(10)
C(21)	-660(30)	-641(12)	3562(12)	196(14)
C(22)	-567(14)	-38(10)	2916(12)	123(6)
C(23)	-467(18)	-436(14)	4239(11)	162(9)
C(24)	982(16)	-3615(14)	406(10)	135(8)
C(25)	530(20)	-3401(19)	-220(10)	190(13)
C(26)	1637(19)	-4307(16)	537(12)	191(13)
C(27)	-1703(13)	-1744(11)	449(9)	103(5)
C(28)	-1150(30)	-1156(15)	-48(13)	214(12)
C(29)	-2762(18)	-1480(20)	680(13)	218(13)
V(1)	3176(2)	2816(1)	2724(1)	65(1)
V(2)	3311(2)	1347(1)	1811(1)	68(1)
Ti(4)	5153(1)	1070(1)	2605(1)	34(1)
Ti(5)	5407(1)	2587(1)	1966(1)	40(1)
Cl(1)	6224(2)	-49(2)	3062(2)	59(1)
Cl(2)	6812(3)	3392(2)	1584(2)	84(1)
Cl(3)	2118(3)	4028(3)	2623(3)	116(2)
Cl(4)	2113(3)	396(3)	1917(3)	106(1)
O(12)	4122(5)	1980(4)	2253(4)	43(1)
O(13)	5693(5)	2044(4)	2922(4)	48(1)
O(14)	4430(5)	3457(4)	2425(4)	55(2)
O(15)	2304(6)	2173(6)	2259(6)	88(2)
O(16)	4372(5)	444(4)	2088(4)	54(2)
O(17)	6002(5)	1478(4)	1687(4)	49(2)
O(18)	4925(6)	2877(5)	958(4)	64(2)

O(19)	4140(6)	959(4)	3585(4)	60(2)
O(20)	3059(6)	2505(5)	3577(4)	68(2)
O(21)	3604(7)	1662(6)	940(5)	82(2)
C(30)	6304(10)	2248(9)	3437(7)	73(3)
C(31)	7380(10)	1864(10)	3267(9)	93(4)
C(32)	5843(12)	2015(11)	4201(8)	99(5)
C(33)	4687(12)	4191(8)	2632(8)	84(4)
C(34)	4432(15)	4939(9)	2120(10)	112(6)
C(35)	4257(14)	4248(10)	3433(8)	105(5)
C(36)	1191(13)	2306(17)	2273(18)	178(9)
C(37)	849(19)	2650(30)	1681(19)	300(20)
C(38)	660(15)	2110(20)	3034(18)	258(17)
C(39)	4644(11)	-364(8)	1892(7)	74(3)
C(40)	4139(14)	-1023(9)	2397(9)	105(5)
C(41)	4545(13)	-384(11)	1098(8)	101(5)
C(42)	6802(9)	1087(9)	1187(7)	77(3)
C(43)	6668(14)	1351(14)	426(8)	132(7)
C(44)	7829(9)	1163(9)	1395(9)	88(4)
C(45)	4860(20)	3632(11)	413(7)	176(9)
C(46)	5340(20)	3389(15)	-349(9)	173(9)
C(47)	3410(30)	3770(20)	441(12)	320(20)
C(48)	3744(10)	309(8)	4138(7)	78(4)
C(49)	3674(14)	563(13)	4906(8)	119(6)
C(50)	2725(14)	137(12)	4015(10)	127(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for jan102.

Ti(1)-O(6)	1.767(7)	Ti(1)... Ti(2)	3.049(3)
Ti(1)-O(7)	1.783(8)	Ti(1)-Ti(3)	3.067(3)
Ti(1)-O(3)	2.016(7)	Ti(2)-O(9)	1.747(7)
Ti(1)-O(5)	2.022(8)	Ti(2)-O(8)	1.753(7)
Ti(1)-O(2)	2.106(6)	Ti(2)-O(4)	2.014(7)
Ti(1)-O(1)	2.112(6)	Ti(2)-O(3)	2.029(7)

Ti(2)-O(2)	2.125(6)	C(24)-C(26)	1.37(2)
Ti(2)-O(1)	2.126(7)	C(24)-C(25)	1.38(3)
Ti(2)... Ti(3)	3.064(3)	C(27)-C(28)	1.40(3)
Ti(3)-O(10)	1.753(7)	C(27)-C(29)	1.44(2)
Ti(3)-O(11)	1.755(7)	V(1)-O(20)	1.567(8)
Ti(3)-O(4)	2.023(7)	V(1)-O(12)	1.953(6)
Ti(3)-O(5)	2.038(7)	V(1)-O(15)	2.019(9)
Ti(3)-O(2)	2.115(6)	V(1)-O(14)	2.018(8)
Ti(3)-O(1)	2.146(7)	V(1)-Cl(3)	2.313(4)
O(1)-C(1)	1.446(11)	V(1)... Ti(5)	3.070(3)
O(2)-C(2)	1.440(11)	V(1)... V(2)	3.105(3)
O(3)-C(3)	1.425(15)	V(2)-O(21)	1.606(8)
O(4)-C(6)	1.443(13)	V(2)-O(12)	1.927(7)
O(5)-C(9)	1.445(17)	V(2)-O(15)	1.967(9)
O(6)-C(12)	1.44(2)	V(2)-O(16)	2.008(7)
O(7)-C(15)	1.398(17)	V(2)-Cl(4)	2.308(4)
O(8)-C(18)	1.447(17)	V(2)... Ti(4)	3.042(3)
O(9)-C(21)	1.419(19)	Ti(4)-O(17)	1.936(7)
O(10)-C(24)	1.478(16)	Ti(4)-O(16)	1.977(7)
O(11)-C(27)	1.430(15)	Ti(4)-O(13)	2.017(7)
C(3)-C(4)	1.35(3)	Ti(4)-O(12)	2.032(6)
C(3)-C(5)	1.37(2)	Ti(4)-O(19)	2.056(7)
C(6)-C(7)	1.462(19)	Ti(4)-Cl(1)	2.347(3)
C(6)-C(8)	1.485(19)	Ti(4)... Ti(5)	2.610(2)
C(9)-C(11)	1.26(4)	Ti(5)-O(13)	1.937(7)
C(9)-C(10)	1.46(4)	Ti(5)-O(17)	2.001(7)
C(12)-C(14)	1.29(4)	Ti(5)-O(14)	2.005(7)
C(12)-C(13)	1.57(4)	Ti(5)-O(12)	2.021(6)
C(15)-C(17)	1.24(3)	Ti(5)-O(18)	2.049(7)
C(15)-C(16)	1.47(3)	Ti(5)-Cl(2)	2.349(3)
C(18)-C(20)	1.34(3)	O(13)-C(30)	1.450(13)
C(18)-C(19)	1.44(3)	O(14)-C(33)	1.405(14)
C(21)-C(23)	1.41(3)	O(15)-C(36)	1.476(18)
C(21)-C(22)	1.43(3)	O(16)-C(39)	1.415(13)

O(17)-C(42)	1.445(12)	C(39)-C(40)	1.454(19)
O(18)-C(45)	1.477(16)	C(39)-C(41)	1.502(18)
O(19)-C(48)	1.433(13)	C(42)-C(43)	1.44(2)
C(30)-C(32)	1.448(19)	C(42)-C(44)	1.510(19)
C(30)-C(31)	1.505(18)	C(45)-C(46)	1.53(3)
C(33)-C(34)	1.48(2)	C(45)-C(47)	1.92(4)
C(33)-C(35)	1.502(19)	C(48)-C(50)	1.48(2)
C(36)-C(37)	1.29(4)	C(48)-C(49)	1.52(2)
C(36)-C(38)	1.46(4)		
O(6)-Ti(1)-O(7)	103.3(4)	O(3)-Ti(2)-O(2)	74.7(3)
O(6)-Ti(1)-O(3)	100.5(3)	O(9)-Ti(2)-O(1)	161.9(3)
O(7)-Ti(1)-O(3)	102.5(4)	O(8)-Ti(2)-O(1)	94.1(4)
O(6)-Ti(1)-O(5)	102.7(4)	O(4)-Ti(2)-O(1)	75.1(3)
O(7)-Ti(1)-O(5)	100.3(4)	O(3)-Ti(2)-O(1)	73.4(3)
O(3)-Ti(1)-O(5)	142.5(3)	O(2)-Ti(2)-O(1)	67.1(2)
O(6)-Ti(1)-O(2)	93.9(3)	O(10)-Ti(3)-O(11)	102.7(4)
O(7)-Ti(1)-O(2)	162.8(3)	O(10)-Ti(3)-O(4)	101.6(3)
O(3)-Ti(1)-O(2)	75.4(3)	O(11)-Ti(3)-O(4)	104.3(3)
O(5)-Ti(1)-O(2)	74.0(3)	O(10)-Ti(3)-O(5)	102.9(3)
O(6)-Ti(1)-O(1)	161.5(3)	O(11)-Ti(3)-O(5)	99.5(3)
O(7)-Ti(1)-O(1)	95.2(3)	O(4)-Ti(3)-O(5)	140.9(3)
O(3)-Ti(1)-O(1)	74.0(3)	O(10)-Ti(3)-O(2)	161.5(3)
O(5)-Ti(1)-O(1)	74.6(3)	O(11)-Ti(3)-O(2)	95.8(3)
O(2)-Ti(1)-O(1)	67.7(2)	O(4)-Ti(3)-O(2)	73.6(2)
O(9)-Ti(2)-O(8)	104.0(4)	O(5)-Ti(3)-O(2)	73.5(3)
O(9)-Ti(2)-O(4)	99.5(3)	O(10)-Ti(3)-O(1)	94.6(3)
O(8)-Ti(2)-O(4)	101.4(4)	O(11)-Ti(3)-O(1)	162.5(3)
O(9)-Ti(2)-O(3)	103.7(3)	O(4)-Ti(3)-O(1)	74.5(3)
O(8)-Ti(2)-O(3)	101.8(4)	O(5)-Ti(3)-O(1)	73.6(3)
O(4)-Ti(2)-O(3)	141.9(3)	O(2)-Ti(3)-O(1)	66.9(2)
O(9)-Ti(2)-O(2)	94.8(3)	C(1)-O(1)-Ti(1)	124.2(6)
O(8)-Ti(2)-O(2)	161.2(4)	C(1)-O(1)-Ti(2)	123.9(6)
O(4)-Ti(2)-O(2)	73.6(3)	Ti(1)-O(1)-Ti(2)	92.0(2)

C(1)-O(1)-Ti(3)	123.6(6)	C(14)-C(12)-C(13)	96(3)
Ti(1)-O(1)-Ti(3)	92.1(2)	O(6)-C(12)-C(13)	105(2)
Ti(2)-O(1)-Ti(3)	91.6(3)	C(17)-C(15)-O(7)	119(2)
C(2)-O(2)-Ti(1)	123.2(6)	C(17)-C(15)-C(16)	120(2)
C(2)-O(2)-Ti(3)	124.1(6)	O(7)-C(15)-C(16)	110.8(17)
Ti(1)-O(2)-Ti(3)	93.2(2)	C(20)-C(18)-C(19)	130.6(19)
C(2)-O(2)-Ti(2)	122.8(6)	C(20)-C(18)-O(8)	113.8(18)
Ti(1)-O(2)-Ti(2)	92.2(2)	C(19)-C(18)-O(8)	113.8(17)
Ti(3)-O(2)-Ti(2)	92.5(2)	C(23)-C(21)-O(9)	117(2)
C(3)-O(3)-Ti(1)	130.7(8)	C(23)-C(21)-C(22)	120(2)
C(3)-O(3)-Ti(2)	129.7(9)	O(9)-C(21)-C(22)	115.6(15)
Ti(1)-O(3)-Ti(2)	97.8(3)	C(26)-C(24)-C(25)	125.5(18)
C(6)-O(4)-Ti(2)	125.9(7)	C(26)-C(24)-O(10)	112.5(17)
C(6)-O(4)-Ti(3)	135.1(7)	C(25)-C(24)-O(10)	112.5(15)
Ti(2)-O(4)-Ti(3)	98.7(3)	C(28)-C(27)-O(11)	114.0(16)
C(9)-O(5)-Ti(1)	130.9(11)	C(28)-C(27)-C(29)	114(2)
C(9)-O(5)-Ti(3)	129.7(11)	O(11)-C(27)-C(29)	113.7(15)
Ti(1)-O(5)-Ti(3)	98.1(3)	O(20)-V(1)-O(12)	105.2(3)
C(12)-O(6)-Ti(1)	172.4(17)	O(20)-V(1)-O(15)	109.2(5)
C(15)-O(7)-Ti(1)	168.1(12)	O(12)-V(1)-O(15)	74.8(3)
C(18)-O(8)-Ti(2)	165.8(11)	O(20)-V(1)-O(14)	108.5(4)
C(21)-O(9)-Ti(2)	173.2(11)	O(12)-V(1)-O(14)	80.3(3)
C(24)-O(10)-Ti(3)	159.3(10)	O(15)-V(1)-O(14)	139.0(4)
C(27)-O(11)-Ti(3)	164.2(10)	O(20)-V(1)-Cl(3)	105.1(3)
C(4)-C(3)-C(5)	109(2)	O(12)-V(1)-Cl(3)	149.7(3)
C(4)-C(3)-O(3)	116.2(19)	O(15)-V(1)-Cl(3)	94.1(3)
C(5)-C(3)-O(3)	120.7(15)	O(14)-V(1)-Cl(3)	91.3(2)
O(4)-C(6)-C(7)	109.2(11)	O(21)-V(2)-O(12)	102.9(4)
O(4)-C(6)-C(8)	111.0(11)	O(21)-V(2)-O(15)	108.5(5)
C(7)-C(6)-C(8)	115.6(13)	O(12)-V(2)-O(15)	76.6(3)
C(11)-C(9)-O(5)	117(3)	O(21)-V(2)-O(16)	107.8(4)
C(11)-C(9)-C(10)	127(3)	O(12)-V(2)-O(16)	80.8(3)
O(5)-C(9)-C(10)	112(2)	O(15)-V(2)-O(16)	140.6(4)
C(14)-C(12)-O(6)	114(3)	O(21)-V(2)-Cl(4)	106.3(4)

O(12)-V(2)-Cl(4)	150.8(3)	V(2)-O(12)-Ti(5)	138.9(4)
O(15)-V(2)-Cl(4)	92.8(3)	V(1)-O(12)-Ti(5)	101.1(3)
O(16)-V(2)-Cl(4)	91.5(2)	V(2)-O(12)-Ti(4)	100.4(3)
O(17)-Ti(4)-O(16)	92.3(3)	V(1)-O(12)-Ti(4)	134.9(4)
O(17)-Ti(4)-O(13)	79.9(3)	Ti(5)-O(12)-Ti(4)	80.2(2)
O(16)-Ti(4)-O(13)	159.5(3)	C(30)-O(13)-Ti(5)	133.0(8)
O(17)-Ti(4)-O(12)	83.3(3)	C(30)-O(13)-Ti(4)	141.7(7)
O(16)-Ti(4)-O(12)	79.1(3)	Ti(5)-O(13)-Ti(4)	82.6(3)
O(13)-Ti(4)-O(12)	81.2(3)	C(33)-O(14)-Ti(5)	126.2(8)
O(17)-Ti(4)-O(19)	165.0(3)	C(33)-O(14)-V(1)	132.3(7)
O(16)-Ti(4)-O(19)	94.5(3)	Ti(5)-O(14)-V(1)	99.5(3)
O(13)-Ti(4)-O(19)	89.1(3)	C(36)-O(15)-V(2)	130.3(13)
O(12)-Ti(4)-O(19)	85.0(3)	C(36)-O(15)-V(1)	127.3(13)
O(17)-Ti(4)-Cl(1)	100.9(2)	V(2)-O(15)-V(1)	102.3(3)
O(16)-Ti(4)-Cl(1)	98.1(2)	C(39)-O(16)-Ti(4)	126.6(7)
O(13)-Ti(4)-Cl(1)	102.0(2)	C(39)-O(16)-V(2)	133.1(7)
O(12)-Ti(4)-Cl(1)	175.0(2)	Ti(4)-O(16)-V(2)	99.5(3)
O(19)-Ti(4)-Cl(1)	91.3(2)	C(42)-O(17)-Ti(4)	133.2(7)
O(13)-Ti(5)-O(17)	80.3(3)	C(42)-O(17)-Ti(5)	142.6(7)
O(13)-Ti(5)-O(14)	92.5(3)	Ti(4)-O(17)-Ti(5)	83.0(2)
O(17)-Ti(5)-O(14)	160.4(3)	C(45)-O(18)-Ti(5)	135.5(8)
O(13)-Ti(5)-O(12)	83.4(3)	C(48)-O(19)-Ti(4)	138.0(7)
O(17)-Ti(5)-O(12)	82.0(3)	C(32)-C(30)-O(13)	111.7(12)
O(14)-Ti(5)-O(12)	79.1(3)	C(32)-C(30)-C(31)	112.3(12)
O(13)-Ti(5)-O(18)	164.8(3)	O(13)-C(30)-C(31)	110.2(10)
O(17)-Ti(5)-O(18)	89.8(3)	O(14)-C(33)-C(34)	112.9(13)
O(14)-Ti(5)-O(18)	93.1(3)	O(14)-C(33)-C(35)	110.3(11)
O(12)-Ti(5)-O(18)	83.8(3)	C(34)-C(33)-C(35)	114.1(12)
O(13)-Ti(5)-Cl(2)	100.6(2)	C(37)-C(36)-C(38)	131(2)
O(17)-Ti(5)-Cl(2)	101.7(2)	C(37)-C(36)-O(15)	119(3)
O(14)-Ti(5)-Cl(2)	97.5(2)	C(38)-C(36)-O(15)	110(2)
O(12)-Ti(5)-Cl(2)	174.9(2)	O(16)-C(39)-C(40)	115.0(12)
O(18)-Ti(5)-Cl(2)	92.6(2)	O(16)-C(39)-C(41)	110.6(12)
V(2)-O(12)-V(1)	106.3(3)	C(40)-C(39)-C(41)	112.7(12)

C(43)-C(42)-O(17)	110.5(11)	C(46)-C(45)-C(47)	107.3(17)
C(43)-C(42)-C(44)	118.0(13)	O(19)-C(48)-C(50)	110.0(12)
O(17)-C(42)-C(44)	110.0(11)	O(19)-C(48)-C(49)	109.7(13)
O(18)-C(45)-C(46)	107.2(17)	C(50)-C(48)-C(49)	110.3(12)
O(18)-C(45)-C(47)	99.2(14)		

13.5. Datos cristalográficos completos para $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(Pr^iOH)_2]_\infty$

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(Pr^iOH)_2]_\infty$

Identification code	may1701	
Empirical formula	C24 H58 K2 O10 V2	
Formula weight	686.8	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 14.9383(6) Å	α = 90°.
	b = 12.1910(3) Å	β = 93.82°.
	c = 20.0782(8) Å	γ = 90°.
Volume	3648.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.25 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.78 mm ⁻¹	
F(000)	1464	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	3.73 to 25.02°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	20965	
Independent reflections	6355 [R(int) = 0.051]	
Completeness to theta = 25.02°	99.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6355 / 0 / 351	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.042, wR2 = 0.099	
R indices (all data)	R1 = 0.061, wR2 = 0.108	
Largest diff. peak and hole	0.55 and -0.33 e.Å ⁻³	

The hydrogens on O(9) and O(10) were refined ; others were in riding mode.

Data collection KappaCCD, Program Package WinGX, Absorption correction MULTISCAN , Refinement SHELXL-97, Drawing ORTEP3-for-Windows (20% ellipsoids)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for may1701. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	5529(1)	6086(1)	4782(1)	27(1)
V(2)	9445(1)	4229(1)	5486(1)	35(1)
K(1)	6751(1)	3648(1)	5120(1)	42(1)
K(2)	8280(1)	6281(1)	4541(1)	47(1)
O(1)	6551(1)	5788(2)	4609(1)	36(1)
O(2)	8372(1)	4443(2)	5357(1)	44(1)
O(3)	5118(1)	5333(1)	5564(1)	30(1)
O(4)	10208(1)	5525(2)	5497(1)	38(1)
O(5)	5707(1)	7416(1)	5304(1)	34(1)
O(6)	4749(1)	6832(1)	4166(1)	33(1)
O(7)	9957(1)	2837(2)	5428(1)	44(1)
O(8)	9535(1)	4136(2)	6451(1)	42(1)
O(9)	5998(2)	1983(2)	4428(1)	46(1)
O(10)	8706(2)	6235(3)	3304(1)	64(1)
C(1)	5291(2)	5681(2)	6256(1)	37(1)
C(2)	4531(2)	5336(2)	6670(2)	45(1)
C(3)	6192(2)	5243(2)	6533(2)	44(1)
C(4)	10396(2)	6231(3)	6067(2)	45(1)
C(5)	9651(3)	7053(3)	6118(2)	68(1)
C(6)	11311(2)	6769(3)	6037(2)	60(1)
C(7)	6465(2)	8121(2)	5279(2)	45(1)
C(8)	6212(3)	9260(3)	5495(2)	62(1)
C(9)	7254(2)	7706(3)	5706(2)	63(1)
C(10)	4776(2)	7927(2)	3925(1)	37(1)
C(11)	5501(2)	8039(3)	3440(2)	50(1)
C(12)	3860(2)	8213(3)	3592(2)	53(1)
C(13)	9884(2)	1890(3)	5835(2)	53(1)
C(14)	9011(3)	1289(3)	5624(2)	81(1)
C(15)	10694(3)	1162(3)	5754(2)	77(1)

C(16)	8834(2)	4319(3)	6876(2)	56(1)
C(17)	9202(3)	4826(5)	7523(2)	100(2)
C(18)	8345(3)	3289(5)	7014(2)	106(2)
C(19)	6088(2)	1140(2)	3940(2)	49(1)
C(20)	5728(4)	1524(3)	3259(2)	83(1)
C(21)	7060(3)	818(3)	3967(2)	75(1)
C(22)	8288(3)	6319(4)	2650(2)	67(1)
C(23)	7437(4)	6947(7)	2722(3)	165(4)
C(24)	8096(4)	5205(5)	2371(3)	132(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for may1701.

V(1)-O(1)	1.6292(19)	O(6)-C(10)	1.421(3)
V(1)-O(6)	1.8758(18)	O(7)-C(13)	1.423(4)
V(1)-O(5)	1.9397(18)	O(8)-C(16)	1.413(4)
V(1)-O(3)	1.9525(18)	O(9)-C(19)	1.433(4)
V(1)-O(3)'	2.0784(17)	O(10)-C(22)	1.419(4)
V(2)-O(2)	1.628(2)	C(1)-C(2)	1.511(4)
V(2)-O(7)	1.868(2)	C(1)-C(3)	1.520(4)
V(2)-O(8)	1.936(2)	C(4)-C(5)	1.506(5)
V(2)-O(4)	1.9481(19)	C(4)-C(6)	1.522(4)
V(2)-O(4)''	2.0968(19)	C(7)-C(9)	1.499(5)
K(1)-O(2)	2.621(2)	C(7)-C(8)	1.511(4)
K(1)-O(9)	2.666(2)	C(10)-C(11)	1.509(4)
K(1)-O(6)'	2.801(2)	C(10)-C(12)	1.523(4)
K(1)-O(1)	2.813(2)	C(13)-C(15)	1.518(5)
K(2)-O(10)	2.607(3)	C(13)-C(14)	1.530(5)
K(2)-O(1)	2.664(2)	C(16)-C(18)	1.487(6)
K(2)-O(2)	2.773(2)	C(16)-C(17)	1.508(5)
K(2)-O(7)''	2.841(2)	C(19)-C(21)	1.502(5)
O(3)-C(1)	1.458(3)	C(19)-C(20)	1.510(5)
O(4)-C(4)	1.444(3)	C(22)-C(24)	1.490(7)
O(5)-C(7)	1.426(3)	C(22)-C(23)	1.499(6)

O(1)-V(1)-O(6)	121.12(9)	V(1)-O(1)-K(1)	101.97(9)
O(1)-V(1)-O(5)	101.82(9)	K(2)-O(1)-K(1)	98.51(6)
O(6)-V(1)-O(5)	90.45(8)	V(2)-O(2)-K(1)	148.99(12)
O(1)-V(1)-O(3)	114.57(9)	V(2)-O(2)-K(2)	103.51(9)
O(6)-V(1)-O(3)	122.93(8)	K(1)-O(2)-K(2)	100.57(7)
O(5)-V(1)-O(3)	89.81(7)	C(1)-O(3)-V(1)	125.77(15)
O(1)-V(1)-O(3)'	99.49(8)	C(1)-O(3)-V(1)'	127.50(15)
O(6)-V(1)-O(3)'	85.93(7)	V(1)-O(3)-V(1)'	106.63(8)
O(5)-V(1)-O(3)'	156.98(8)	C(4)-O(4)-V(2)	125.11(17)
O(3)-V(1)-O(3)'	73.37(8)	C(4)-O(4)-V(2)''	127.87(17)
O(2)-V(2)-O(7)	122.63(10)	V(2)-O(4)-V(2)''	106.64(8)
O(2)-V(2)-O(8)	99.88(10)	C(4)-O(4)-K(2)''	109.48(16)
O(7)-V(2)-O(8)	90.45(9)	V(2)-O(4)-K(2)''	81.56(7)
O(2)-V(2)-O(4)	116.17(10)	V(2)''-O(4)-K(2)''	81.63(6)
O(7)-V(2)-O(4)	119.70(9)	C(7)-O(5)-V(1)	124.40(18)
O(8)-V(2)-O(4)	91.94(8)	C(10)-O(6)-V(1)	130.49(16)
O(2)-V(2)-O(4)''	97.43(9)	C(10)-O(6)-K(1)'	114.31(16)
O(7)-V(2)-O(4)''	86.74(8)	V(1)-O(6)-K(1)'	92.55(7)
O(8)-V(2)-O(4)''	161.02(8)	C(13)-O(7)-V(2)	130.8(2)
O(4)-V(2)-O(4)''	73.36(8)	C(13)-O(7)-K(2)''	113.65(18)
O(2)-K(1)-O(9)	136.77(8)	V(2)-O(7)-K(2)''	92.19(8)
O(2)-K(1)-O(6)'	138.20(6)	C(16)-O(8)-V(2)	126.22(19)
O(9)-K(1)-O(6)'	77.50(7)	C(19)-O(9)-K(1)	147.9(2)
O(2)-K(1)-O(1)	78.31(6)	C(22)-O(10)-K(2)	139.4(2)
O(9)-K(1)-O(1)	118.98(7)	O(3)-C(1)-C(2)	110.6(2)
O(6)''-K(1)-O(1)	108.10(5)	O(3)-C(1)-C(3)	110.1(2)
O(10)-K(2)-O(1)	110.09(8)	C(2)-C(1)-C(3)	112.3(2)
O(10)-K(2)-O(2)	122.67(9)	O(4)-C(4)-C(5)	110.1(3)
O(1)-K(2)-O(2)	78.31(6)	O(4)-C(4)-C(6)	110.7(3)
O(10)-K(2)-O(7)''	75.16(8)	C(5)-C(4)-C(6)	112.7(3)
O(1)-K(2)-O(7)''	169.92(6)	O(5)-C(7)-C(9)	111.8(3)
O(2)-K(2)-O(7)''	106.47(6)	O(5)-C(7)-C(8)	109.2(3)
V(1)-O(1)-K(2)	152.40(10)	C(9)-C(7)-C(8)	110.4(3)

O(6)-C(10)-C(11)	110.0(2)	C(18)-C(16)-C(17)	110.0(3)
O(6)-C(10)-C(12)	108.6(2)	O(9)-C(19)-C(21)	107.3(3)
C(11)-C(10)-C(12)	111.0(3)	O(9)-C(19)-C(20)	110.7(3)
O(7)-C(13)-C(15)	108.6(3)	C(21)-C(19)-C(20)	113.5(3)
O(7)-C(13)-C(14)	109.0(3)	O(10)-C(22)-C(24)	110.1(4)
C(15)-C(13)-C(14)	111.1(3)	O(10)-C(22)-C(23)	105.7(4)
O(8)-C(16)-C(18)	111.9(3)	C(24)-C(22)-C(23)	111.0(5)
O(8)-C(16)-C(17)	110.0(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for may1701. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
V(1)	27(1)	25(1)	29(1)	0(1)	1(1)	0(1)
V(2)	26(1)	45(1)	33(1)	3(1)	3(1)	-4(1)
K(1)	31(1)	36(1)	57(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
K(2)	32(1)	62(1)	48(1)	9(1)	7(1)	0(1)
O(1)	29(1)	38(1)	42(1)	-4(1)	5(1)	1(1)
O(2)	26(1)	64(1)	43(1)	8(1)	2(1)	-2(1)
O(3)	40(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
O(4)	37(1)	47(1)	30(1)	-2(1)	5(1)	-7(1)
O(5)	38(1)	27(1)	37(1)	-3(1)	4(1)	-6(1)
O(6)	39(1)	25(1)	33(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
O(7)	48(1)	42(1)	42(1)	4(1)	7(1)	-1(1)
O(8)	34(1)	59(1)	34(1)	5(1)	7(1)	0(1)
O(9)	50(2)	41(1)	48(1)	-11(1)	9(1)	-2(1)
O(10)	40(2)	110(2)	43(2)	5(1)	2(1)	8(2)
C(1)	54(2)	29(1)	26(2)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(2)	58(2)	43(2)	33(2)	-7(1)	7(1)	-2(1)

C(3)	52(2)	45(2)	34(2)	0(1)	-7(1)	-8(1)
C(4)	47(2)	54(2)	34(2)	-7(1)	2(1)	-10(2)
C(5)	76(3)	71(3)	56(2)	-21(2)	6(2)	2(2)
C(6)	60(2)	74(2)	45(2)	-7(2)	1(2)	-30(2)
C(7)	43(2)	43(2)	49(2)	-7(1)	-3(2)	-10(1)
C(8)	69(3)	40(2)	77(3)	-9(2)	-3(2)	-15(2)
C(9)	49(2)	68(2)	71(3)	-14(2)	-6(2)	-5(2)
C(10)	56(2)	21(1)	33(2)	1(1)	-4(1)	0(1)
C(11)	70(2)	42(2)	40(2)	8(1)	5(2)	-10(2)
C(12)	65(2)	37(2)	54(2)	5(1)	-11(2)	11(2)
C(13)	63(2)	47(2)	49(2)	8(2)	4(2)	-2(2)
C(14)	87(3)	63(3)	94(3)	19(2)	4(3)	-29(2)
C(15)	94(3)	56(2)	82(3)	16(2)	16(2)	21(2)
C(16)	44(2)	89(3)	35(2)	7(2)	11(2)	8(2)
C(17)	107(4)	133(4)	66(3)	-27(3)	41(3)	-20(3)
C(18)	92(4)	149(5)	82(3)	-15(3)	47(3)	-54(3)
C(19)	64(2)	33(2)	50(2)	-8(1)	15(2)	-2(1)
C(20)	147(4)	56(2)	47(2)	-12(2)	14(3)	14(2)
C(21)	65(3)	63(2)	100(3)	-21(2)	36(2)	-4(2)
C(22)	55(2)	106(3)	40(2)	15(2)	1(2)	13(2)
C(23)	143(6)	278(9)	72(4)	9(5)	-17(4)	127(6)
C(24)	147(6)	155(6)	87(4)	-11(4)	-44(4)	-11(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for may1701.

	x	y	z	U(eq)
H(9X)	5510(30)	2080(30)	4490(20)	68(14)
H(10X)	9130(30)	6080(40)	3280(30)	81(18)
H(1)	5322	6500	6262	44
H(2C)	3966	5641	6475	67

H(2B)	4643	5609	7127	67
H(2A)	4492	4533	6677	67
H(3C)	6664	5492	6252	66
H(3B)	6176	4439	6538	66
H(3A)	6318	5515	6989	66
H(4)	10413	5762	6477	54
H(5C)	9078	6666	6136	101
H(5B)	9626	7534	5726	101
H(5A)	9763	7493	6523	101
H(6C)	11771	6201	6008	90
H(6B)	11442	7208	6441	90
H(6A)	11309	7244	5643	90
H(7)	6637	8158	4806	54
H(8C)	5696	9521	5211	94
H(8B)	6721	9757	5453	94
H(8A)	6055	9241	5961	94
H(9C)	7418	6973	5555	95
H(9B)	7097	7668	6172	95
H(9A)	7763	8205	5671	95
H(10)	4911	8434	4310	44
H(11C)	6084	7865	3668	76
H(11B)	5508	8793	3272	76
H(11A)	5380	7532	3066	76
H(12C)	3402	8141	3917	79
H(12B)	3720	7712	3218	79
H(12A)	3868	8969	3427	79
H(13)	9873	2119	6313	63
H(14C)	8500	1773	5687	122
H(14B)	8961	629	5898	122
H(14A)	9014	1080	5153	122
H(15C)	11241	1559	5903	115
H(15B)	10719	961	5283	115
H(15A)	10643	497	6022	115
H(16)	8399	4846	6651	67

H(17C)	9509	5513	7428	151
H(17B)	9628	4318	7752	151
H(17A)	8709	4976	7807	151
H(18C)	8100	2971	6592	159
H(18B)	7853	3452	7298	159
H(18A)	8758	2766	7242	159
H(19)	5730	490	4069	58
H(20C)	5094	1721	3274	125
H(20B)	5788	934	2933	125
H(20A)	6069	2166	3126	125
H(21C)	7252	581	4421	112
H(21B)	7421	1449	3844	112
H(21A)	7141	215	3654	112
H(22)	8685	6731	2355	81
H(23C)	7581	7677	2902	248
H(23B)	7063	6553	3026	248
H(23A)	7112	7019	2284	248
H(24C)	8662	4819	2317	198
H(24B)	7762	5272	1936	198
H(24A)	7738	4792	2676	198

Hydrogen bonds with $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $<DHA > 110$ deg.

D-H d(D-H) d(H..A) $<DHA$ d(D..A) A

O9-H9X 0.76 1.99 167 2.737 O5 [-x+1, -y+1, -z+1]

O10-H10X 0.66 2.06 159 2.679 O8 [-x+2, -y+1, -z+1]

13.6. Dados cristalográficos completos para $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (produto G).**Table 1.** Crystal data and structure refinement for $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$.

Identification code	aug802	
Empirical formula	C ₂₄ H ₅₆ O ₈ V ₂	
Formula weight	574.57	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$ (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 9.6279(2) Å	α = 109.241(1)°.
	b = 9.5840(2) Å	β = 103.787(1)°.
	c = 9.9532(2) Å	γ = 98.491(1)°.
Volume	816.11(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.17 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.61 mm ⁻¹	
F(000)	310	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	3.73 to 25.04°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	8777	
Independent reflections	2840 [R(int) = 0.035]	
Reflections with I > 2σ(I)	2591	
Completeness to theta = 25.04°	98.2 %	
Tmax. and Tmin.	0.896 and 0.819	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2840 / 0 / 154	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.030, wR2 = 0.070	
R indices (all data)	R1 = 0.034, wR2 = 0.072	
Largest diff. peak and hole	0.29 and -0.25 e.Å ⁻³	

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

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

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug802. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	3686(1)	4119(1)	3473(1)	21(1)
O(1)	5762(1)	4443(1)	4235(1)	21(1)
O(2)	3548(1)	2971(1)	1562(1)	26(1)
O(3)	2592(1)	2649(1)	3754(1)	32(1)
O(4)	2880(2)	5530(2)	3054(1)	35(1)
C(1)	6716(2)	3504(2)	3689(2)	27(1)
C(2)	6127(2)	1873(2)	3486(2)	36(1)
C(3)	6945(2)	3631(2)	2269(2)	36(1)
C(4)	2230(2)	1982(2)	423(2)	33(1)
C(5)	2129(3)	371(2)	370(2)	50(1)
C(6)	2265(3)	2058(3)	-1070(2)	48(1)
C(7)	1994(2)	2423(2)	4861(2)	29(1)
C(8)	1986(3)	816(2)	4770(3)	45(1)
C(9)	461(2)	2686(3)	4592(3)	53(1)
C(10)	2677(2)	6031(2)	1835(2)	41(1)
C(11)	4005(3)	7230(5)	2108(4)	99(1)
C(12)	1313(3)	6622(3)	1708(3)	71(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for aug802.

V-O(4)	1.7706(12)	O(1)-C(1)	1.4522(19)
V-O(3)	1.7707(12)	O(2)-C(4)	1.430(2)
V-O(2)	1.8175(12)	O(3)-C(7)	1.419(2)
V-O(1)	1.8981(11)	O(4)-C(10)	1.429(2)
V-O(1)'	2.1256(11)	C(1)-C(2)	1.510(3)

C(1)-C(3)	1.521(3)	C(7)-C(8)	1.511(3)
C(4)-C(5)	1.515(3)	C(10)-C(11)	1.491(4)
C(4)-C(6)	1.520(3)	C(10)-C(12)	1.500(3)
C(7)-C(9)	1.510(3)		
O(4)-V-O(3)	119.13(6)	C(7)-O(3)-V	139.54(11)
O(4)-V-O(2)	96.41(6)	C(10)-O(4)-V	134.23(12)
O(3)-V-O(2)	95.19(6)	O(1)-C(1)-C(2)	110.36(14)
O(4)-V-O(1)	121.73(6)	O(1)-C(1)-C(3)	111.64(14)
O(3)-V-O(1)	116.25(6)	C(2)-C(1)-C(3)	112.19(16)
O(2)-V-O(1)	95.34(5)	O(2)-C(4)-C(5)	109.06(15)
O(4)-V-O(1)'	86.93(5)	O(2)-C(4)-C(6)	109.21(16)
O(3)-V-O(1)'	91.07(5)	C(5)-C(4)-C(6)	110.81(17)
O(2)-V-O(1)'	170.32(5)	O(3)-C(7)-C(9)	109.50(16)
O(1)-V-O(1)'	75.23(5)	O(3)-C(7)-C(8)	107.62(15)
C(1)-O(1)-V	129.15(10)	C(9)-C(7)-C(8)	111.78(17)
C(1)-O(1)-V'	121.56(9)	O(4)-C(10)-C(11)	109.55(18)
V-O(1)-V'	104.77(5)	O(4)-C(10)-C(12)	107.70(19)
C(4)-O(2)-V	126.01(11)	C(11)-C(10)-C(12)	111.7(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug802. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
V	20(1)	22(1)	19(1)	6(1)	6(1)	7(1)
O(1)	22(1)	21(1)	20(1)	5(1)	9(1)	9(1)
O(2)	24(1)	27(1)	21(1)	4(1)	6(1)	5(1)
O(3)	35(1)	29(1)	29(1)	6(1)	15(1)	-1(1)
O(4)	47(1)	40(1)	25(1)	14(1)	12(1)	27(1)

C(1)	24(1)	29(1)	27(1)	5(1)	10(1)	14(1)
C(2)	43(1)	29(1)	38(1)	8(1)	14(1)	20(1)
C(3)	36(1)	40(1)	33(1)	5(1)	20(1)	12(1)
C(4)	25(1)	37(1)	24(1)	1(1)	4(1)	4(1)
C(5)	58(1)	32(1)	38(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
C(6)	51(1)	55(1)	23(1)	5(1)	4(1)	9(1)
C(7)	31(1)	28(1)	28(1)	9(1)	13(1)	2(1)
C(8)	56(1)	33(1)	45(1)	16(1)	15(1)	6(1)
C(9)	35(1)	46(1)	78(2)	17(1)	27(1)	10(1)
C(10)	59(1)	43(1)	24(1)	15(1)	8(1)	26(1)
C(11)	69(2)	164(4)	85(2)	91(3)	17(2)	2(2)
C(12)	72(2)	76(2)	74(2)	42(2)	6(1)	40(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug802.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7702	3895	4474	32
H(2A)	6001	1843	4425	54
H(2B)	6825	1272	3201	54
H(2C)	5173	1445	2698	54
H(3A)	7333	4704	2453	55
H(3B)	6000	3226	1467	55
H(3C)	7649	3044	1974	55
H(4)	1355	2323	665	39
H(5A)	2101	346	1340	74
H(5B)	2991	38	146	74
H(5C)	1228	-313	-411	74
H(6A)	2323	3106	-1014	72
H(6B)	1365	1379	-1855	72
H(6C)	3128	1738	-1305	72

H(7)	2636	3163	5871	35
H(8A)	2997	690	4954	68
H(8B)	1377	90	3773	68
H(8C)	1577	627	5525	68
H(9A)	511	3738	4666	79
H(9B)	41	2509	5344	79
H(9C)	-163	1981	3592	79
H(10)	2537	5147	891	49
H(11A)	4871	6801	2172	148
H(11B)	4164	8084	3049	148
H(11C)	3855	7591	1284	148
H(12A)	461	5802	1510	106
H(12B)	1153	6987	885	106
H(12C)	1432	7465	2645	106

13.7. Dados cristalográficos completos para $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I}_2)\text{FeI}_2]$ (Produto H)**Table 1.** Crystal data and structure refinement for $[\text{Fe}(\text{Pr}^i\text{OH})_4(\mu\text{-I}_2)\text{FeI}_2]$.

Identification code	aug702	
Empirical formula	C12 H32 Fe2 I4 O4	
Formula weight	859.68	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 11.7561(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 14.5106(4) Å	$\beta = 91.967(1)^\circ$.
	c = 15.1694(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2586.19(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.21 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.91 mm ⁻¹	
F(000)	1600	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	3.74 to 24.98°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	15933	
Independent reflections	4335 [R(int) = 0.048]	
Reflections with I > 2σ(I)	3921	
Completeness to theta = 24.98°	95.6 %	
Tmax. and Tmin.	0.221 and 0.156	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4335 / 0 / 215	
Goodness-of-fit on F ²	1.140	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.028, wR2 = 0.062	
R indices (all data)	R1 = 0.034, wR2 = 0.064	
Largest diff. peak and hole	0.68 and -0.79 e.Å ⁻³	

H atoms on oxygen were refined; other H atoms were riding.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

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

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug702. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7843(1)	7329(1)	-228(1)	30(1)
Fe(2)	9485(1)	7484(1)	1869(1)	22(1)
I(1)	8992(1)	8777(1)	390(1)	33(1)
I(2)	8799(1)	5992(1)	744(1)	34(1)
I(3)	8176(1)	6990(1)	-1887(1)	42(1)
I(4)	5698(1)	7476(1)	198(1)	36(1)
O(1)	9766(3)	6635(2)	3012(2)	30(1)
O(2)	10027(3)	8530(2)	2788(2)	33(1)
O(3)	11142(3)	7342(3)	1523(2)	36(1)
O(4)	7816(3)	7758(3)	2191(2)	37(1)
C(1)	9934(5)	5644(3)	3113(3)	40(1)
C(2)	11172(5)	5444(4)	3325(4)	66(2)
C(3)	9162(5)	5291(4)	3809(4)	59(2)
C(4)	9834(4)	9526(3)	2780(3)	30(1)
C(5)	9678(5)	9855(4)	3706(4)	49(1)
C(6)	10795(4)	10003(3)	2334(4)	41(1)
C(7)	11706(4)	7235(4)	679(3)	35(1)
C(8)	12368(4)	8098(4)	481(3)	47(1)
C(9)	12415(5)	6379(4)	714(4)	57(2)
C(10)	7213(4)	7685(3)	3010(3)	30(1)
C(11)	6553(4)	8570(4)	3133(4)	49(1)
C(12)	6464(5)	6850(4)	2985(4)	50(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for aug702.

Fe(1)-I(3)	2.6065(7)	O(2)-C(4)	1.463(5)
Fe(1)-I(4)	2.6331(7)	O(3)-C(7)	1.470(6)
Fe(1)-I(1)	2.6516(7)	O(4)-C(10)	1.455(6)
Fe(1)-I(2)	2.6614(7)	C(1)-C(3)	1.506(8)
Fe(2)-O(3)	2.045(4)	C(1)-C(2)	1.507(8)
Fe(2)-O(4)	2.076(3)	C(4)-C(5)	1.500(7)
Fe(2)-O(2)	2.143(3)	C(4)-C(6)	1.506(7)
Fe(2)-O(1)	2.143(3)	C(7)-C(9)	1.495(7)
Fe(2)-I(2)	2.8552(6)	C(7)-C(8)	1.511(7)
Fe(2)-I(1)	2.9663(6)	C(10)-C(12)	1.496(7)
O(1)-C(1)	1.460(6)	C(10)-C(11)	1.516(7)
I(3)-Fe(1)-I(4)	115.39(2)	I(2)-Fe(2)-I(1)	89.072(17)
I(3)-Fe(1)-I(1)	113.54(3)	Fe(1)-I(1)-Fe(2)	81.364(18)
I(4)-Fe(1)-I(1)	109.22(3)	Fe(1)-I(2)-Fe(2)	83.321(19)
I(3)-Fe(1)-I(2)	108.82(3)	C(1)-O(1)-Fe(2)	131.9(3)
I(4)-Fe(1)-I(2)	108.25(2)	C(4)-O(2)-Fe(2)	130.7(3)
I(1)-Fe(1)-I(2)	100.46(2)	C(7)-O(3)-Fe(2)	134.1(3)
O(3)-Fe(2)-O(4)	174.60(15)	C(10)-O(4)-Fe(2)	132.8(3)
O(3)-Fe(2)-O(2)	88.49(14)	O(1)-C(1)-C(3)	109.0(4)
O(4)-Fe(2)-O(2)	88.46(15)	O(1)-C(1)-C(2)	109.8(4)
O(3)-Fe(2)-O(1)	91.63(14)	C(3)-C(1)-C(2)	112.7(4)
O(4)-Fe(2)-O(1)	92.30(14)	O(2)-C(4)-C(5)	109.3(4)
O(2)-Fe(2)-O(1)	81.14(13)	O(2)-C(4)-C(6)	109.9(4)
O(3)-Fe(2)-I(2)	91.28(10)	C(5)-C(4)-C(6)	113.1(4)
O(4)-Fe(2)-I(2)	92.09(11)	O(3)-C(7)-C(9)	108.9(4)
O(2)-Fe(2)-I(2)	175.75(9)	O(3)-C(7)-C(8)	109.6(4)
O(1)-Fe(2)-I(2)	94.63(9)	C(9)-C(7)-C(8)	113.9(5)
O(3)-Fe(2)-I(1)	91.88(11)	O(4)-C(10)-C(12)	110.0(4)
O(4)-Fe(2)-I(1)	83.97(10)	O(4)-C(10)-C(11)	108.0(4)
O(2)-Fe(2)-I(1)	95.18(9)	C(12)-C(10)-C(11)	112.7(4)
O(1)-Fe(2)-I(1)	174.85(9)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug702. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	31(1)	34(1)	22(1)	1(1)	-7(1)	-1(1)
Fe(2)	23(1)	22(1)	20(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
I(1)	40(1)	31(1)	28(1)	5(1)	-11(1)	-8(1)
I(2)	46(1)	25(1)	29(1)	-2(1)	-15(1)	0(1)
I(3)	35(1)	66(1)	23(1)	-5(1)	-7(1)	5(1)
I(4)	30(1)	40(1)	37(1)	8(1)	-3(1)	0(1)
O(1)	48(2)	20(2)	21(2)	-3(1)	-7(1)	3(1)
O(2)	45(2)	20(2)	32(2)	-3(1)	-13(2)	3(1)
O(3)	28(2)	59(3)	20(2)	-4(2)	-4(2)	-2(2)
O(4)	26(2)	59(2)	24(2)	1(2)	-2(2)	5(2)
C(1)	72(4)	20(3)	26(2)	-1(2)	-16(2)	3(2)
C(2)	76(4)	53(4)	68(4)	0(3)	7(3)	33(3)
C(3)	72(4)	38(3)	67(4)	19(3)	-11(3)	-10(3)
C(4)	35(2)	17(2)	37(2)	-5(2)	-6(2)	3(2)
C(5)	66(4)	38(3)	44(3)	-11(2)	5(3)	0(3)
C(6)	43(3)	29(3)	50(3)	-1(2)	3(2)	-5(2)
C(7)	29(2)	53(3)	24(2)	-8(2)	-1(2)	2(2)
C(8)	42(3)	67(4)	32(3)	1(2)	8(2)	-6(3)
C(9)	52(3)	63(4)	56(4)	-17(3)	1(3)	10(3)
C(10)	27(2)	40(3)	22(2)	2(2)	1(2)	0(2)
C(11)	43(3)	48(4)	55(3)	-15(3)	10(3)	3(2)
C(12)	50(3)	44(3)	56(3)	11(3)	-5(3)	-9(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for aug702.

	x	y	z	U(eq)
H(1X)	9890(40)	6890(40)	3460(40)	36(15)
H(2X)	10490(50)	8380(40)	3080(40)	60(20)
H(3X)	11520(50)	7370(40)	1810(40)	35(19)
H(4X)	7470(60)	7740(50)	1850(50)	70(30)
H(1)	9717	5338	2541	48
H(2C)	11400	5741	3884	99
H(2B)	11636	5684	2852	99
H(2A)	11284	4777	3377	99
H(3C)	9251	4622	3866	89
H(3B)	8370	5435	3640	89
H(3A)	9362	5586	4375	89
H(4)	9115	9651	2430	36
H(5C)	10378	9746	4059	73
H(5B)	9048	9518	3964	73
H(5A)	9505	10515	3699	73
H(6C)	10647	10667	2311	61
H(6B)	10854	9764	1733	61
H(6A)	11510	9889	2667	61
H(7)	11103	7155	204	42
H(8C)	12967	8189	938	70
H(8B)	11854	8630	471	70
H(8A)	12714	8036	-95	70
H(9C)	12767	6287	145	85
H(9B)	11932	5849	843	85
H(9A)	13010	6441	1179	85
H(10)	7784	7619	3510	36
H(11C)	5991	8643	2646	73
H(11B)	7079	9094	3140	73

H(11A)	6162	8546	3693	73
H(12C)	6073	6799	3543	76
H(12B)	6929	6299	2899	76
H(12A)	5900	6907	2497	76

Hydrogen bonds with H..A < r(A) + 2.000 Angstroms and <DHA > 110 deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
O1-H1X	0.78	2.92	168.6	3.689	I4 [x+1/2, -y+3/2, z+1/2]
O2-H2X	0.72	3.21	141.2	3.793	I3 [x+1/2, -y+3/2, z+1/2]
O3-H3X	0.61	2.88	164.4	3.476	I3 [x+1/2, -y+3/2, z+1/2]
O4-H4X	0.65	3.22	175.0	3.872	I4

13.8. Dados cristalográficos para [VCl₂(py)₄] (PRODUTO M)Table 1. Crystal data and structure refinement for [VCl₂(py)₄].

Identification code	may2204	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ V	
Formula weight	438.24	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4 ₁ /acd (No.142)	
Unit cell dimensions	a = 15.8732(10) Å	α = 90°.
	b = 15.8732(10) Å	β = 90°.
	c = 17.0035(6) Å	γ = 90°.
Volume	4284.2(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.36 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.72 mm ⁻¹	
F(000)	1800	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.60 to 24.98°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	4584	
Independent reflections	883 [R(int) = 0.040]	
Reflections with I > 2σ(I)	754	
Completeness to theta = 24.98°	92.8 %	
Tmax. and Tmin.	0.952 and 0.866	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	883 / 0 / 83	
Goodness-of-fit on F ²	0.702	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.033, wR2 = 0.093	
R indices (all data)	R1 = 0.040, wR2 = 0.107	
Largest diff. peak and hole	0.40 and -0.29 e.Å ⁻³	

The molecule lies on a site of crystallographic 222 symmetry.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

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

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for may2202. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	5000	0	0	27(1)
Cl	6096(1)	-1096(1)	0	41(1)
N	5700(1)	677(1)	910(1)	32(1)
C(1)	6087(2)	276(2)	1500(1)	43(1)
C(2)	6522(2)	691(2)	2085(2)	56(1)
C(3)	6574(2)	1553(2)	2066(2)	53(1)
C(4)	6188(2)	1977(2)	1462(1)	45(1)
C(5)	5759(1)	1522(1)	901(1)	37(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for may2202.

V-N	2.1874(18)	C(1)-C(2)	1.378(4)
V-Cl	2.4594(8)	C(2)-C(3)	1.371(4)
N-C(1)	1.338(3)	C(3)-C(4)	1.373(4)
N-C(5)	1.343(3)	C(4)-C(5)	1.377(3)
$\text{N}^{\text{v}}-\text{V}-\text{N}$	178.66(9)	C(1)-N-V	121.99(16)
$\text{N}^{\text{v}}-\text{V}-\text{N}^{\text{v}^{\text{c}}}$	89.99(10)	C(5)-N-V	121.19(14)
$\text{N}-\text{V}-\text{N}^{\text{v}^{\text{c}}}$	90.03(10)	N-C(1)-C(2)	122.9(2)
$\text{N}-\text{V}-\text{Cl}^{\text{v}}$	90.67(4)	C(3)-C(2)-C(1)	119.4(3)
$\text{N}-\text{V}-\text{Cl}$	89.33(4)	C(2)-C(3)-C(4)	118.7(2)
$\text{N}^{\text{v}^{\text{c}}}-\text{V}-\text{Cl}$	90.67(4)	C(3)-C(4)-C(5)	118.8(2)
$\text{Cl}^{\text{v}}-\text{V}-\text{Cl}$	180.00	N-C(5)-C(4)	123.4(2)
C(1)-N-C(5)	116.8(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Least-squares planes (x,y,z in crystal coordinates) and deviations from them

(* indicates atom used to define plane)

11.2240 (9.9990) x - 11.2240 (9.9990) y - 0.0000 (0.0000) z = 5.6120
(9.6999)

* 0.0256 (0.0442) N
* -0.0256 (0.0442) N''
* 0.0256 (0.0442) N'''
* -0.0256 (0.0442) N'
0.0000 (0.0019) V

Rms deviation of fitted atoms = 0.0256

13.2736 (0.0092) x - 1.0057 (0.0169) y - 9.2619 (0.0151) z = 6.6581
(0.0078)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 50.50 (72.69)

* -0.0026 (0.0015) N
* 0.0042 (0.0018) C1
* -0.0018 (0.0021) C2
* -0.0021 (0.0020) C3
* 0.0036 (0.0017) C4
* -0.0014 (0.0016) C5

Rms deviation of fitted atoms = 0.0028

13.9. Dados cristalográficos completos para $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4]\text{I}$ (Produto N)

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{VCl}_2(\text{Pr}^{\text{I}}\text{OH})_4]\text{I}$.

Identification code	oct1503	
Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{I O}_4\text{V}$	
Formula weight	489.12	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$\text{P}\bar{1}$ (No.2)	
Unit cell dimensions	$a = 10.5229(1)$ Å	$\alpha = 94.580(1)^\circ$.
	$b = 10.9878(2)$ Å	$\beta = 112.317(1)^\circ$.
	$c = 11.7012(2)$ Å	$\gamma = 116.979(1)^\circ$.
Volume	$1061.95(3)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.53 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.18 mm ⁻¹	
F(000)	492	
Crystal size	0.20 x 0.05 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	3.72 to 25.67°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	14876	
Independent reflections	3833 [R(int) = 0.048]	
Reflections with I > 2σ(I)	3429	
Completeness to theta = 25.67°	95.0 %	
Tmax. and Tmin.	0.897 and 0.803	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3833 / 0 / 201	
Goodness-of-fit on F ²	0.977	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.026, wR2 = 0.053	
R indices (all data)	R1 = 0.032, wR2 = 0.055	
Extinction coefficient	0.0040(5)	
Largest diff. peak and hole	0.58 and -0.66 e.Å ⁻³	
The OH hydrogens were refined; other hydrogens were in riding mode.		

There are two independent cations lying on inversion centres and one I anion in a general position.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

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

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for oct1503. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I	5760(1)	3243(1)	2559(1)	28(1)
V(1)	5000	0	5000	17(1)
V(2)	0	0	0	17(1)
Cl(1)	3685(1)	-968(1)	2729(1)	25(1)
Cl(2)	743(1)	150(1)	2194(1)	26(1)
O(1)	6767(2)	1653(2)	4869(2)	25(1)
O(2)	3806(2)	1040(2)	4755(2)	23(1)
O(3)	1799(3)	2021(2)	520(2)	24(1)
O(4)	1495(3)	-719(2)	127(2)	23(1)
C(1)	8509(3)	2575(3)	5748(3)	32(1)
C(2)	9406(4)	2775(4)	4973(4)	49(1)
C(3)	8860(5)	3965(4)	6484(4)	52(1)
C(4)	3925(4)	2155(3)	5649(3)	31(1)
C(5)	2620(7)	1460(5)	6022(5)	79(2)
C(6)	3844(6)	3268(4)	5042(4)	56(1)
C(7)	1807(4)	3206(3)	13(3)	33(1)
C(8)	2527(5)	4487(4)	1144(4)	55(1)
C(9)	2694(4)	3489(4)	-784(4)	49(1)
C(10)	1760(4)	-1315(4)	-884(3)	32(1)
C(11)	2053(4)	-2487(4)	-572(3)	44(1)
C(12)	3057(4)	-91(4)	-1039(3)	41(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for oct1503.

V(1)-O(1)	1.994(2)	O(4)-C(10)	1.483(3)
V(1)-O(2)	2.012(2)	C(1)-C(3)	1.500(5)
V(1)-Cl(1)	2.3508(6)	C(1)-C(2)	1.500(5)
V(2)-O(3)	1.995(2)	C(4)-C(6)	1.481(5)
V(2)-O(4)	2.022(2)	C(4)-C(5)	1.489(5)
V(2)-Cl(2)	2.3493(6)	C(7)-C(9)	1.511(5)
O(1)-C(1)	1.471(3)	C(7)-C(8)	1.511(5)
O(2)-C(4)	1.473(3)	C(10)-C(11)	1.496(4)
O(3)-C(7)	1.471(3)	C(10)-C(12)	1.505(5)
O(1)'-V(1)-O(1)	180.0	Cl(2)-V(2)-Cl(2)''	180.0
O(1)'-V(1)-O(2)	90.58(8)	C(1)-O(1)-V(1)	132.24(18)
O(1)-V(1)-O(2)	89.42(8)	C(4)-O(2)-V(1)	133.08(18)
O(2)'-V(1)-O(2)	180.0	C(7)-O(3)-V(2)	130.00(18)
O(1)'-V(1)-Cl(1)	91.30(6)	C(10)-O(4)-V(2)	131.09(18)
O(1)-V(1)-Cl(1)	88.70(6)	O(1)-C(1)-C(3)	109.3(3)
O(2)'-V(1)-Cl(1)	92.36(6)	O(1)-C(1)-C(2)	109.2(3)
O(2)-V(1)-Cl(1)	87.64(6)	C(3)-C(1)-C(2)	112.8(3)
Cl(1)-V(1)-Cl(1)'	180.0	O(2)-C(4)-C(6)	110.4(3)
O(3)''-V(2)-O(3)	180.0	O(2)-C(4)-C(5)	108.6(3)
O(3)''-V(2)-O(4)	89.27(8)	C(6)-C(4)-C(5)	112.3(3)
O(3)-V(2)-O(4)	90.73(8)	O(3)-C(7)-C(9)	109.5(3)
O(4)-V(2)-O(4)''	180.0	O(3)-C(7)-C(8)	108.3(3)
O(3)''-V(2)-Cl(2)	89.87(6)	C(9)-C(7)-C(8)	113.8(3)
O(3)-V(2)-Cl(2)	90.13(6)	O(4)-C(10)-C(11)	109.7(2)
O(4)-V(2)-Cl(2)	87.25(6)	O(4)-C(10)-C(12)	108.3(3)
O(4)''-V(2)-Cl(2)	92.75(6)	C(11)-C(10)-C(12)	116.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ' -x+1,-y,-z+1 '' -x,-y,-z

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

D-H d(D-H) d(H...A) $\langle DHA \rangle$ d(D...A) A

O1-H1X	0.74	2.71	165	3.427	I
O2-H2X	0.70	2.43	163	3.109	C12
O3-H3X	0.75	2.68	172	3.424	I
O4-H4X	0.69	2.49	167	3.167	C11

13.10. Dados cristalográficos completos para $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$ (Produto R)

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})]$.

Identification code	sep1802	
Empirical formula	C15 H36 Fe I2 O5 V	
Formula weight	657.03	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁ (No.33)	
Unit cell dimensions	a = 16.8053(4) Å	α = 90°.
	b = 10.1754(2) Å	β = 90°.
	c = 15.1591(3) Å	γ = 90°.
Volume	2592.22(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.68 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.32 mm ⁻¹	
F(000)	1284	
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	4.01 to 25.03°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	12250	
Independent reflections	3941 [R(int) = 0.040]	
Reflections with I > 2σ(I)	3704	
Completeness to theta = 25.03°	98.2 %	
Tmax. and Tmin.	0.669 and 0.612	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3941 / 1 / 222	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.027, wR2 = 0.058	
R indices (all data)	R1 = 0.030, wR2 = 0.060	
Absolute structure parameter	0.01(3)	
Extinction coefficient	0.00111(16)	

Largest diff. peak and hole

0.68 and -0.50 e.Å⁻³

H on O(5) refined ; other H atoms riding.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows (20% ellipsoids)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sep1802. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe	7491(1)	5448(1)	5576(1)	30(1)
V	8431(1)	6790(1)	7055(1)	24(1)
I(1)	8028(1)	3256(1)	4902(1)	52(1)
I(2)	6163(1)	6354(1)	4981(1)	49(1)
O(1)	8417(2)	6673(3)	5810(2)	30(1)
O(2)	7579(2)	5616(3)	6928(2)	30(1)
O(3)	9378(2)	6106(3)	7203(2)	32(1)
O(4)	8195(2)	8436(3)	7178(2)	33(1)
O(5)	8406(2)	6680(4)	8473(2)	36(1)
C(1)	8906(3)	7465(5)	5238(3)	39(1)
C(2)	8456(4)	8694(5)	4978(5)	64(2)
C(3)	9151(4)	6675(7)	4444(4)	53(2)
C(4)	7034(3)	5080(5)	7582(3)	38(1)
C(5)	6420(3)	6102(6)	7788(4)	47(1)
C(6)	6683(4)	3824(6)	7213(5)	55(2)
C(7)	9849(3)	5107(5)	6772(4)	40(1)
C(8)	9557(4)	3772(5)	7054(5)	57(2)
C(9)	10705(3)	5352(7)	7028(4)	58(2)
C(10)	8466(3)	9589(5)	7646(4)	36(1)
C(11)	7866(4)	10655(6)	7518(5)	58(2)
C(12)	9287(4)	9942(7)	7346(5)	73(2)
C(13)	9015(3)	6194(5)	9094(3)	38(1)
C(14)	9435(4)	7310(7)	9511(6)	80(2)

O(3)-C(7)-C(9)	106.9(4)	C(11)-C(10)-C(12)	114.1(6)
C(8)-C(7)-C(9)	112.7(5)	C(15)-C(13)-O(5)	108.9(5)
O(4)-C(10)-C(11)	108.2(4)	C(15)-C(13)-C(14)	113.8(6)
O(4)-C(10)-C(12)	109.7(4)	O(5)-C(13)-C(14)	110.3(5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sep1802. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe	25(1)	37(1)	28(1)	-9(1)	-4(1)	2(1)
V	23(1)	27(1)	23(1)	-2(1)	-3(1)	3(1)
I(1)	40(1)	55(1)	62(1)	-34(1)	-12(1)	12(1)
I(2)	37(1)	61(1)	48(1)	-12(1)	-13(1)	18(1)
O(1)	25(2)	40(2)	24(2)	0(1)	1(1)	-2(1)
O(2)	26(2)	36(2)	27(2)	1(1)	-1(1)	-3(1)
O(3)	24(2)	42(2)	29(2)	-6(2)	-5(1)	8(1)
O(4)	37(2)	29(2)	33(2)	-4(2)	-8(2)	3(1)
O(5)	35(2)	49(2)	24(2)	0(2)	1(2)	17(2)
C(1)	35(3)	53(3)	28(3)	4(2)	1(2)	-13(2)
C(2)	85(4)	59(3)	47(4)	17(4)	15(4)	5(3)
C(3)	42(4)	84(4)	31(3)	-6(3)	9(3)	-8(3)
C(4)	35(3)	56(3)	24(3)	7(3)	1(2)	-8(3)
C(5)	31(3)	68(4)	41(3)	-5(3)	5(3)	1(3)
C(6)	62(4)	42(3)	61(4)	10(3)	5(3)	-17(3)
C(7)	33(3)	54(3)	32(3)	-8(3)	-2(2)	17(2)
C(8)	68(4)	49(3)	55(4)	-2(3)	-13(3)	15(3)
C(9)	27(3)	90(5)	58(4)	-9(4)	-6(3)	15(3)
C(10)	39(3)	30(2)	41(3)	-3(2)	-5(3)	2(2)
C(11)	57(4)	45(3)	72(5)	-12(3)	-18(4)	21(3)
C(12)	39(4)	72(4)	108(7)	-28(4)	14(4)	-18(3)
C(13)	35(3)	54(3)	24(3)	0(2)	-8(2)	20(2)

C(14)	54(4)	78(5)	108(7)	5(4)	-41(4)	-9(3)
C(15)	78(5)	88(5)	89(6)	46(5)	-48(4)	-8(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sep1802.

	x	y	z	U(eq)
H(5X)	8140(30)	7070(50)	8670(40)	27(17)
H(1)	9396	7730	5569	46
H(2C)	8796	9249	4609	95
H(2B)	8302	9179	5510	95
H(2A)	7977	8448	4647	95
H(3C)	8677	6426	4106	79
H(3B)	9431	5880	4636	79
H(3A)	9504	7203	4071	79
H(4)	7338	4870	8132	46
H(5C)	6135	6339	7247	70
H(5B)	6681	6884	8030	70
H(5A)	6043	5753	8221	70
H(6C)	6315	3443	7644	83
H(6B)	7112	3196	7091	83
H(6A)	6396	4019	6666	83
H(7)	9792	5197	6118	47
H(8C)	9887	3091	6780	86
H(8B)	9003	3659	6867	86
H(8A)	9590	3697	7697	86
H(9C)	10757	5303	7671	88
H(9B)	10867	6226	6825	88
H(9A)	11045	4685	6755	88
H(10)	8489	9373	8289	44
H(11C)	8027	11434	7853	87

H(11B)	7345	10354	7726	87
H(11A)	7832	10878	6890	87
H(12C)	9278	10148	6714	109
H(12B)	9646	9200	7451	109
H(12A)	9475	10710	7676	109
H(13)	9414	5677	8749	45
H(14C)	9057	7832	9856	120
H(14B)	9674	7863	9052	120
H(14A)	9854	6975	9901	120
H(15C)	9039	4939	10124	128
H(15B)	8374	4583	9408	128
H(15A)	8238	5785	10072	128