

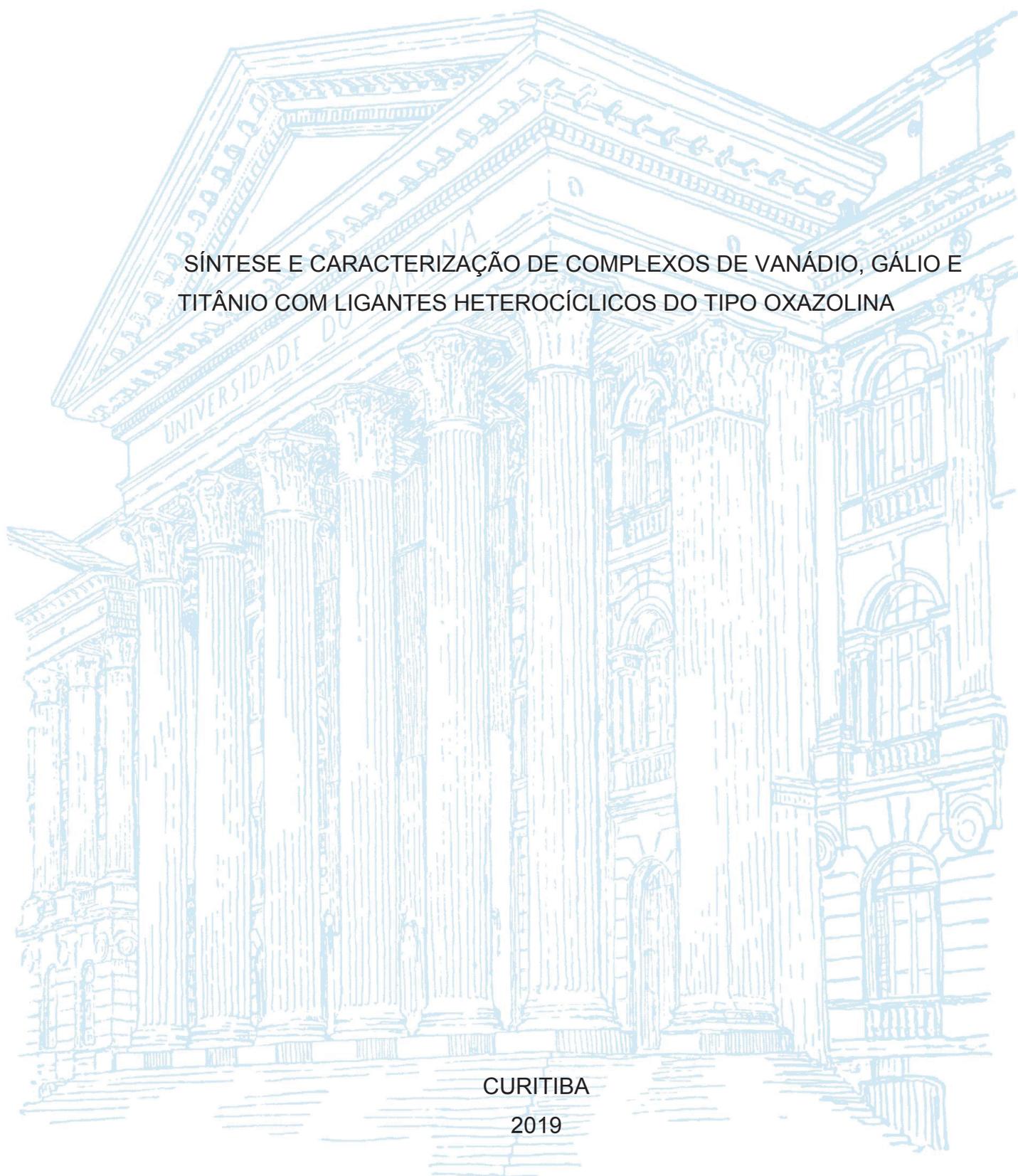
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOSÉ SEVERIANO CARNEIRO NETO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE VANÁDIO, GÁLIO E
TITÂNIO COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS DO TIPO OXAZOLINA

CURITIBA

2019



JOSÉ SEVERIANO CARNEIRO NETO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE VANÁDIO, GÁLIO E
TITÂNIO COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS DO TIPO OXAZOLINA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes

Coorientadora: Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C289s

Carneiro Neto, José Severiano

Síntese e caracterização de complexos de vanádio, gálio e titânio com ligantes heterocíclicos do tipo oxazolina [recurso eletrônico] / José Severiano Carneiro Neto. – Curitiba, 2019.

Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós – Graduação em Química, 2019.

Orientadora: Giovana Gioppo Nunes. Coorientadora: Jaísa Fernandes Soares.

1. Vanádio. 2. Gálio. 3. Titânio. 4. Solventes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nunes, Giovana Gioppo. III. Soares, Jaísa Fernandes. IV. Título.

CDD: 540

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOSÉ SEVERIANO CARNEIRO NETO** intitulada: **Síntese e caracterização de complexos de vanádio, gálio e titânio com ligantes heterocíclicos do tipo oxazolína**, sob orientação da Profa. Dra. GIOVANA GIOPPO NUNES, que após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Agosto de 2019.

GIOVANA GIOPPO NUNES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

FERNANDO ROBERTO XAVIER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

JOÃO BATISTA MARQUES NOVO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Agradecimentos

A Deus pela oportunidade de tornar possível à realização de meus sonhos.

A minha família, sem vocês nada disso faria sentido, obrigado pelo apoio e todos os conselhos passados durante toda minha vida, sei que a distância e toda saudade serão compensadas com momentos maravilhosos que ainda viveremos juntos.

Ao meu Avô(pai) e minha Avó(mãe), pessoas que sem os quais nada disso estaria acontecendo, obrigado por terem dedicado suas vidas a formação do ser humano que sou hoje. Infelizmente não tenho mais vocês fisicamente para poder abraça-los e agradecer pessoalmente por tudo, mas sempre os levarei em meu coração com grande carinho e amor.

À minha orientadora Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes por toda dedicação e paciência nesse período de orientação. Sempre lembrarei com gratidão de todas as nossas conversas e dos conselhos. Quero agradecer também pela disponibilidade em esclarecer minhas dúvidas pacientemente. Muito obrigada por tudo. Agradeço ainda por ter tornado meu sonho realidade, pois nada disso seria possível sem sua dedicação.

À minha co-orientadora Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares por toda dedicação. Obrigada pelo apoio e igualmente pela paciência. Por sempre me aconselhar e me orientar com tanta dedicação.

Aos meus amigos Gabriel Barros Baptistela, Franciele Santana, Juliana Missina, Kahoana Postal, Rubia Bottini, Luiza Budel, Luana Camargo por todos momentos vividos juntos, por todo apoio e ajuda prestada nos momentos difíceis enfrentados nessa jornada.

Aos meus amigos do Laboratório de Bioinorgânica, por todos os momentos de distração que vivenciamos juntos.

Ao Professor Dr. João Batista Marques Novo por ter me avaliado e contribuído em todos os documentos redigidos durante este ciclo. Obrigado também por sempre estar disponível para esclarecimento de dúvidas e sempre de forma atenciosa.

Ao Professor Dr. Ronny Ribeiro, pelas contribuições dadas na avaliação do meu trabalho de qualificação, pela realização da simulação dos resultados de EPR e por todos conselhos dados de forma construtiva para encarar momentos difíceis na vida.

Ao Dr Siddartha Om Kumar Giese, pela resolução das estruturas de raios X de monocristal. Por todos os conselhos e ensinamentos que com certeza levarei para o resto da vida.

Ao Professor Eduardo Lemos de Sá pela realização de cálculos relatados neste trabalho. Por todos os conselhos e ensinamentos passados para mim de forma muito atenciosa. Por toda ajuda prestada em momentos que precisei, meu muito obrigado.

Ao Dr. Matteo Briganti pela realização dos cálculos mecânicos quânticos relatados neste trabalho, obrigado pelo conhecimento e ensinamentos passados pra mim. E ao Prof. Dr Eduardo Lemos de Sá pelo técnico dado para realização dos cálculos.

Ao Dr. Guilherme Augusto por todos os ensinamentos e tempo dedicado a me ensinar técnicas de Schelenk, e pela ajuda na realização de análises espectroscópicas.

Ao Dr. Danilo Stinghen pela ajuda na interpretação dos dados de EPR, e por todos os conselhos dados no tempo que vivenciamos juntos no laboratório.

À Caprici e toda sua família que me receberam de braços abertos e me trataram sempre de forma muito carinhosa, meu muito obrigado, sem vocês a realização deste sonho provavelmente não teria se tornado realidade.

Aos meus amigos do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Vocês foram muito importantes para mim durante este período.

Ao DQUI e UFPR pela infraestrutura disponibilizada para realização deste trabalho

A técnica Grazielli Rocha pelo treinado no equipamento BOMEM

Ao hialotécnico Geraldo por todo apoio dado no concerto e fabricação de vidrarias utilizadas neste trabalho

Ao Dr. Leociley Rocha Alencar Menezes pela realização dos experimentos de RMN relatados neste trabalho.

Ao meu amigo Mauricio Mascarenhas que me acompanha nesta jornada desde o início, sempre me aconselhando e me ajudando sempre que possível em todos os momentos. Obrigado pela sua amizade.

A minha amiga Yane Honorato, por todos os momentos bons e ruins vivenciados juntos, por confiar a mim alguns de seus segredos e por ter se tornado

alguém em quem eu possa confiar os meus. Você com certeza é uma das melhores coisas que esse mestrado em Curitiba me trouxe.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Aos órgãos de fomento CNPq, Fundação Araucária e FINEP.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho, que de algum modo participaram da minha vida e me fizeram conquistar meus objetivos, muito obrigada. Irei guardá-los na minha memória e no meu coração.

Seja orgânico em um mundo mecânico.

(PROJOTA, TRIBUTO AOS SONHADORES I, 2019)

RESUMO

No final da década de 60, compostos oxazolínicos passaram a ser amplamente investigados, com boas perspectivas para serem empregados em sínteses orgânicas. Neste sentido, a 2-oxazolina é muito utilizada por apresentar uma relativa facilidade de funcionalização. Neste trabalho nos propomos a sintetizar e caracterizar complexos oxazolínicos contendo o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato (*N,S*-Phox) com titânio, vanádio e gálio na proporção 2 : 1 ligante : metal. Os precursores de vanádio utilizados foram o $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e o $[\text{VO}(\text{acac})_2]$. Os precursores $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ foram obtidos a partir de modificações em sínteses relatadas. Inicialmente foram realizadas reproduções dos sistemas de vanádio(III e IV) já relatados pelo grupo. A troca do tolueno, usado anteriormente, para tetraidrofurano (thf) proporcionou a obtenção dos produtos $[\text{VCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ (**1-V^{III}**) e $[\text{VO}(\text{N,S-Phox})_2]$ (**2a-V^{IV}**), inéditos na literatura e em melhores rendimentos. As reproduções permitiram definir melhores condições de síntese para as reações posteriores. A reação com $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ produziu dois produtos distintos a partir da mesma solução-mãe: $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$ (**3-Ga^{III}**) e $[\text{GaCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ (**4-Ga^{III}**). O produto **3-Ga^{III}**, obtido com baixo rendimento, foi caracterizado apenas por difratometria de raios X (DRX) de monocristal como um complexo trinuclear com parâmetros cristalográficos pouco convencionais. O produto **4-Ga^{III}** não rendeu monocristais adequados para análise por DRX de monocristal, sendo caracterizado somente por técnicas espectroscópicas, as quais revelaram um complexo mononuclear análogo ao **1-V^{III}**. O produto $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ (**5-Ti^{III}**), obtido de forma análoga aos anteriores, mostrou-se surpreendentemente estável ao ar. Sua análise por DRX de monocristal revelou parâmetros reticulares diferentes daqueles apresentados por outros compostos de titânio(III) pentacoordenados, conferindo-lhe uma geometria diferente da apresentada por seus análogos **1-V^{III}** e **4-Ga^{III}**. Cálculos mecânico-quânticos foram realizados para a otimização da geometria dos produtos **1-V^{III}**, **2a-V^{IV}** e **5-Ti^{III}**. Os resultados obtidos para **1-V^{III}** e **2a-V^{IV}** reproduziram bem os dados experimentais. Entretanto, para o produto **5-Ti^{III}** a geometria otimizada não reproduziu o resultado experimental, provavelmente devido aos parâmetros reticulares pouco convencionais apresentados por este produto.

Palavras-chave: Compostos oxazolínicos, vanádio, gálio, titânio, difratometria de raios X de monocristal.

ABSTRACT

Oxazolinic compounds started to be widely studied at the end of the 1960's, offering good prospects for organic syntheses. In this sense, 2-oxazoline is extensively employed given its relatively high functionalization capacity. In this work, we have synthesized and characterized oxazolinic complexes containing the (4,4-dimethyloxazolin-2-yl) thiofenolate (*N,S*-Phox) ligand with titanium, vanadium and gallium in a ligand : metal ratio of 2 : 1. The vanadium precursors [VCl₃(thf)₃] and [VO(acac)₂] were used as purchased, whereas [TiCl₃(thf)₃] and [GaCl₃(thf)₂] were obtained through modifications in methodologies from the literature. Optimization of the syntheses using the vanadium(III and IV) precursors in tetrahydrofuran (thf), already reported by our group using toluene as solvent, gave the novel products [VCl(*N,S*-Phox)₂] (**1-V^{III}**) and [VO(*N,S*-Phox)₂] (**2a-V^{IV}**). From the reaction with [GaCl₃(thf)₂] and (*N,S*-Phox), two distinct compounds were isolated: [Ga₃(μ-S)₃(*N,S*-Phox)₃] (**3-Ga^{III}**) and [GaCl(*N,S*-Phox)₂] (**4-Ga^{III}**). Product **3-Ga^{III}** was characterized only by single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD) given its low yield. The analysis revealed a trinuclear complex presenting unconventional crystal parameters. In spite of its good yield, **4-Ga^{III}** did not produce crystals suitable for SC-XRD, and was only characterized by spectroscopic techniques, which revealed a mononuclear complex similar to **1-V^{III}**. The air-stable compound [TiCl(*N,S*-Phox)₂] (**5-Ti^{III}**) was synthesized using a methodology similar to the other products mentioned above. SC-XRD analysis of **5-Ti^{III}** showed a complex with a different geometry from its analogues **1-V^{III}** and **4-Ga^{III}**, presenting crystal parameters remarkably distinct from other pentacoordinate titanium(III) complexes reported in the literature. Quantum-mechanical calculations were performed for geometry optimization of **1-V^{III}**, **2a-V^{IV}** and **5-Ti^{III}**. Results obtained for **1-V^{III}** and **2a-V^{IV}** were in good agreement with the experimental data. For **5-Ti^{III}**, nonetheless, the optimized geometry did not fit the experimental results, probably due to the peculiar crystal parameters found for its SC-XRD structure.

Keywords: Oxazolinic compounds, vanadium, titanium, gallium, single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD).

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1: (a) Foto da alga marinha marrom *Ascophyllum nodosum*. (b) Sítio ativo da bromoperoxidase dependente de vanádio isolado de *A. nodosum* e (c) Diagrama representativo do cofator FeVco da nitrogenase alternativa de vanádio evidenciando um íon carbonato ligado a dois centros de ferro. A estrutura de raios X de monocristal possui uma resolução de 1.35 Å..... 16
- FIGURA 2: Reações catalíticas mais comuns envolvendo compostos de vanádio como catalisadores. 17
- FIGURA 3: (a) Estrutura do *bis*(maltolato)oxovanádio(IV) que atua como insulinoimimético⁹; (b) Estrutura do complexo com ação antitumoral *bis*(ciclopentadienil)diclorovanádio(IV); (c) Estrutura do *bis*(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)sulfatoxovanádio(IV) (Metvan) anticancerígeno com atividade indutora de apoptose.¹²..... 18
- FIGURA 4: (a) Estrutura do *bis*(ciclopentadienil)diclorotitânio(IV), Cp₂TiCl₂ (R = H, CH₃ e CH₃CH₂). (b) Derivados do titanoceno(IV) com diferentes ligantes carboxilatos (R = hidrogênio ou metil e R' = 3-metoxifenilacetato, 4-metoxifenilacetato, 1,4-benzodioxano-6-carboxilato ou 2,5-dimetil-3-furoato). (c) Alcóxido de titânio(IV) empregado como iniciador da polimerização da ϵ -caprolactona.^{23;24} 19
- FIGURA 5: Etapa de reação de acoplamento radicalar do nitrilo promovida por Cp₂TiR. O acoplamento radicalar entre o Cp₂TiR e o nitrilo RⁿCN, leva à formação do dímero contendo a ligação C-C.²⁷ 20
- FIGURA 6: Representação estrutural do *complexo* [Ga(R)(Salen)] (R = OBⁿ⁻, Cl⁻) apresentando a reação de polimerização do rac-lactídeo e da ϵ -caprolactona, com a formação de seus respectivos polímeros.³¹ 21
- Figura 7: (a) Estrutura química do ⁶⁸Ga-citrato, imagem da inflamação induzida em rato, após 120 min da injeção do traçador. (b) Estrutura química do ⁶⁸Ga-DOTATOC, imagem do rato normal após 30 min da injeção.³¹ O ⁶⁸Ga-DOTATOC mostrou-se altamente preciso em diagnóstico de tumores neuroendócrinos, de cancros de próstata. 22

- FIGURA 8: Representação ORTEP e de bolas e bastão de complexos contendo a ligação Ga-S. (a) $K[Ga(SOCC)_6H_4(4Me)]_4 \cdot 1,5thf$ e (b) $[LGa(\mu-S)]_2$, onde $L = (2-(Et_2NCH_2)-4,6-tBu^2-C_6H_2)^-$22
- FIGURA 9. (a) Componente do primeiro computador quântico de 20 qubits lançado em maio de 2019 pela IBM. (b) Laboratório de operações da IBM.³⁷.....23
- FIGURA 10. Estrutura cristalina dos complexos metalorgânicos de vanádio(IV) testados como potenciais qubits. Da esquerda para a direita: $K_2[V(C_5H_6S_4)_3]$, $K_2[V(C_7H_6S_6)_3]$ e $K_2[V(C_9H_6S_8)_3]$. As cores representam: verde = V; amarelo = S; cinza = carbono e verde claro = hidrogênio....25
- FIGURA 11. Complexos de vanádio(IV), $[VO(dpm)_2]$ e $[VO(acac)_2]$, que são sistemas de um único spin eletrônico desemparelhado. Os pré-ligantes Hdpm e Hacac são as β -dicetonas dipivaloilmetano e acetilacetona respectivamente.....26
- FIGURA 12. Representação ORTEP de $[V(OAd)_4]$ (esquerda) e gráfico de tempo de relaxação spin-rede (T_1) em função da temperatura (direita). Onde $[V(OAd)_4]^{5-} = VO_4$, $[V(O)(cat)_2]^{2-} = V(O)O_4$ e $[V(cat)_3]^{2-} = VO_6$27
- FIGURA 13: Estruturas representativas dos três possíveis isômeros para as oxazolinas.27
- FIGURA 14: Diferentes tipos de oxazolinas obtidas através da modificação da cadeia do amino álcool.28
- FIGURA 15: Ligantes bidentados derivados da (4,4-dimetiloxazolin-2-il) do tipo N,X -doador. Onde $X = C, S, O$ ou N .⁵⁹29
- FIGURA 16: Estrutura do complexo oxazolínico de $[M(N,Se-Phox)_2]$ onde $M = Hg^{II}$ e Zn^{II} .⁶¹30
- FIGURA 17: Esquema dos Complexos oxazolínicos (a) $cis-[(TiCl(thf)(N,O-Phox)_2]$; (b) $cis-[ZrCl_2(N,O-Phox)_2]$ e (c) $trans-[VCl(thf)(N,O-Phox)_2]$, onde $N,O-Phox = (4,4-dimetil-5-metiloxazolin-2-il)-hidroxifenolato$30
- FIGURA 18: (a) Complexo homonuclear com um ligante bidentado heterocíclico do tipo (N,O -doador). (b) Complexo homonuclear de gálio com ligante heterocíclico do tipo (N,N -doador).⁶⁴31
- FIGURA 19: Preparação de complexos com o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato com os metais níquel(II), paltina(II) e paládio(II).⁶⁵31
- FIGURA 20: Proposta estrutural dos complexos do tip $[[MoO(N,S-ox)]_2(\mu-O)_2]$ ⁶⁶32

FIGURA 21: Estrutura de bolas e bastões de $[\text{VCl}(\text{N,S-Phox})_2]^{67}$ (esquerda) e $[\text{VO}(\text{N,S-Phox})_2]^{68}$ (direito). A formulação do ligante (<i>N,S-Phox</i>) foi adotada porque o enxofre possui um caráter macio maior em relação ao carbono promovendo assim a formação de complexos mais estáveis com estes íons metálicos.	32
FIGURA 22: Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) obtido para oxazolina de partida (4,4-dimetil-2-feniloxazolina, Phox, registrado em CDCl_3 . Os valores das integrais são compatíveis com o número de átomos de hidrogênio presentes na estrutura apresentada ao lado esquerdo do espectro. O inserto representa a ampliação dos sinais referentes aos hidrogênios aromáticos.	46
FIGURA 23: Espectros de IV registrados para Phox e $\text{Li}(\text{N,S-Phox})$. O espectro foi ampliado na região compreendida entre 1800 e 400 cm^{-1} para melhor visualização. A estrutura proposta para os compostos analisados é apresentada a direita.	47
FIGURA 24: (a) Representação ORTEP da estrutura de $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$, com esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram representados com 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. (b) Definição do parâmetro τ^{88}	50
FIGURA 25: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ em emulsão com óleo mineral.	52
FIGURA 26: (a) Modos normais de vibração para unidade Ga-Cl do complexo $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$. (b) tabela de caracteres obtida para grupo pontual D_{3h} . (c) Dedução de todos modos normais redutíveis e irreduzíveis (translacional, rotacional e vibracional).	53
FIGURA 27: Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) obtido para $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$, registrado em CDCl_3	54
FIGURA 28: Espectro de EPR de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ registrado no sólido pulverizado a 77 K.	56
FIGURA 29: Espectro eletrônico de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em solução de thf ($0,025\text{ mol L}^{-1}$). Os insertos mostram a distribuição dos ligantes evidenciando a distorção de Jahn-Teller no eixo z (Cl-Ti-L_{ax}), e o diagrama geral de energia para compostos que apresentam microsimetria C_{2v}	57

FIGURA 30: Complexo octaédrico de vanádio(III), <i>trans</i> -[VCl(N,O-Phox) ₂ (thf)] ⁶⁰ , relatado por Floriani <i>et al.</i>	59
FIGURA 31: Representação ORTEP de VCl(N,S-Phox) ₂] 1-V^{III} . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os elipsoides foram desenhados com 50% da densidade de probabilidade.	59
FIGURA 32: Representação ORTEP das estruturas obtidas para os complexos de vanádio(IV) com o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato: (a) [VO(N,S-Phox) ₂]·C ₇ H ₈ , 2-V^{IV} . Para gerar a figura foi necessário manter os átomos de carbono do tolueno com um fator de ocupação 1. (b) Complexo [V ^{IV} O(N,S-Phox) ₂] (2a-V^{IV}) obtido pela recristalização de 2-V^{IV}	61
FIGURA 33: Representação ORTEP de [Ga ₃ (μ-S) ₃ (N,S-Phox) ₃] (3-Ga^{III}) com esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo.....	63
FIGURA 34: Geometria possíveis para complexos com número de coordenação igual a quatro evidenciando as ligações envolvidas na determinação de τ ₄ '.....	65
FIGURA 35: (a) Representação ORTEP de [Ga ₃ (μ-S) ₃ (N,S-Phox) ₃] (3-Ga^{III}). (b) Cella unitária evidenciando a presença de dois buracos em forma aproximadamente hexagonal no arranjo cristalino. (c) Esfera de diâmetro 13 Å preenchendo o espaço vazio na estrutura de 3-Ga^{III} , evidenciando a presença de um eixo de rotação C ₆ . (d) Estrutura 3D vista ao longo do eixo z. (e) Visualização do crescimento estendido da estrutura ao longo do eixo Z evidenciando a formação dos canais nanométricos.....	67
FIGURA 36: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para Phox e os produtos 4-Ga^{III} e 1-V^{III} , em emulsão com óleo mineral.	69
FIGURA 37: Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) obtido para 4-Ga^{III} . As atribuições dos sinais dos hidrogênios estão indicadas pelas cores vermelho e azul.....	70
FIGURA 38: Espectro de RMN de ¹³ C e DEPT 135 (400 MHz, CDCl ₃) obtido para 4-Ga^{III}	71

FIGURA 39: (a) Representação ORTEP da estrutura obtidas para os complexos de vanádio(III) com o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato: $[VCl(N,S-Phox)_2]$ (1-V^{III}). (b) Diagrama da estrutura molecular de $[GaCl(N,S-Phox)_2]$ 4-Ga^{III} gerada utilizando o programa MOLDEM.	72
FIGURA 40: Estrutura de (Phox-S-S-Phox) baseada em dados cristalográficos. ¹⁰²	73
FIGURA 41: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[TiCl(N,S-Phox)_2]$, com esquema de numeração dos átomos. Os hidrogênios foram omitidos para melhorar a clareza da figura e os elipsoides térmicos foram representados com 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. ⁸⁹	75
FIGURA 42: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para 5-Ti^{III} , em emulsão com óleo mineral.	77
FIGURA 43: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para 5-Ti^{III} , em pastilha de KBr e em óleo mineral, em diferentes tempos de exposição ao ar.	78
FIGURA 44: Espectro eletrônico experiemetal de $[TiCl(N,S-Phox)_2]$ obtido em solução de thf (0,032 mol L ⁻¹), (linha preta). Espectro eletrônico simulado (linha vermelha).....	79
FIGURA 45: Espectro de EPR registrado para 5-Ti^{III} no sólido pulverizado a 77 K. Sobreposição dos espectros, simulado (linha vermelha) e experimental (linha preta). A simulação foi realizada utilizando um Hamiltonianos para espécies rômbricas.....	80
FIGURA 46: Representação ORTEP da cela unitária dos complexos $[TiCl(N,S-Phox)_2]$ e $[VCl(N,S-Phox)_2]$, com destaque para orientação dos ligantes apicais. Ambas estão apresentadas ao longo do eixo Z.	84
FIGURA 47: Diagrama de energia relativa dos orbitais d para os complexos $[VCl(N,S-Phox)_2]$, $[VO(N,S-Phox)_2]$ e $[TiCl(N,S-Phox)_2]$	86
FIGURA 48: Representação ORTEP dos complexos de titânio(III) e vanádio(IV), sistemas d ¹ , com destaque na diminuição do ângulo contido no plano formado entres os enxofre dos ligante (N,S-Phox) ⁻ e a ligação M-X (X = Cl ou O).	88
FIGURA 49: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos 2a-V^{IV} e 2-V^{IV} , em emulsão com óleo mineral.	102

Figura 50: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) obtido para $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$. As atribuições dos sinais dos hidrogênios estão indicadas pelas cores vermelho e azul.....103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Reagentes utilizados neste trabalho e detalhes técnicos	34
TABELA 2: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para os compostos Phox, e Li(<i>N,S</i> -Phox) ⁸⁶	47
TABELA 3: Valores calculados e obtidos para porcentagem de carbono e hidrogênio para formulação [GaCl ₃ (thf) ₂]	48
TABELA 4: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de [GaCl ₃ (thf) ₂] .	50
TABELA 5: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para [GaCl ₃ (thf) ₂]	51
TABELA 6: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de [VCl(<i>N,S</i> -Phox) ₂] comparados com os obtidos para o produto 1-V^{III}	60
TABELA 7: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de [VO(<i>N,S</i> -Phox) ₂] ⁶⁸ comparados com os obtidos para os Produtos 2-V^{IV} e 2a-V^{IV} ...	62
TABELA 8: Resultados de análise elementar obtidos para 2a-V^{IV}	62
TABELA 9: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de [GaCl ₃ (thf) ₂] (3-Ga^{III}).....	64
TABELA 10: Dados cristalográficos selecionados para 3-Ga^{III} e descrição de comprimentos e ângulos de ligação	65
TABELA 11: Principais tipos de conformações adotadas em sistemas cíclicos de 6 membros, comparadas com 3-Ga^{III}	68
TABELA 12: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para os compostos Phox, e 1-V^{III} e 4-Ga^{III}	69
TABELA 13: Resultados de análise elementar obtidos para 4-Ga^{III}	71
TABELA 14: Comparação entre comprimentos de ligação e ângulos selecionados para 1-V^{III} e 4-Ga^{III} onde (M = vanádio ou gálio)	72
TABELA 15: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de [TiCl(<i>N,S</i> -Phox) ₂] (5-Ti^{III})	75
TABELA 16: Descrição de comprimentos e ângulos de ligação em 5-Ti^{III}	76
TABELA 17: Orbitais com maiores contribuições para transições d-d calculadas para o produto 5-Ti^{III} , com máximo de absorção (nm), e a força do oscilador calculado para três transições	79
TABELA 18: Geometrias otimizadas dos produtos 1-V^{III} , 2a-V^{IV} e 5-Ti^{III} com seus respectivos valores de τ_5	82

TABELA 19: Ângulos de ligação N–M–N e S–M–S onde M = V ^{III/IV} ou Ti ^{III} nas estruturas otimizadas e comparação dos valores de τ_5	82
TABELA 20: Comprimentos de ligação dos complexos avaliados onde M = Ti ou V e X = O ou Cl.....	83
TABELA 21: Ângulos de ligação nas estruturas otimizadas para [TiCl(N,S-Phox) ₂] (5-Ti ^{III}) usando a otimização periódica.....	85
TABELA 22: Otimização da estrutura com substituição de átomos. Ângulos de ligação N–M–N e S–M–S onde M = V ou Ti nas estruturas otimizadas ...	85
TABELA 23: Representação do mapa da densidade eletrônica com contorno da superfície dos orbitais d.....	87
TABELA 24: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para os compostos 2a-V ^{IV} e 2-V ^{IV}	102

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: Fluxograma da reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e 2 $\text{Li}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})$	42
ESQUEMA 2: Fluxograma da reação entre $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ e 2 $\text{Li}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})$	43
ESQUEMA 3: Fluxograma da reação entre $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ e 2 $\text{Li}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})$	44
ESQUEMA 4: Fluxograma da reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e 2 $\text{Li}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})$	44
ESQUEMA 5: Rota de obtenção do (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio, evidenciando cada produto de reação com os números (1), (2) e (3).	45
ESQUEMA 6: Reações entre o (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio com os precursores dos metais na proporção 2:1 e seus respectivos produtos. ...	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OLED	- <i>Organic light-emitting diodes</i>
MOCVD	- Metal-organic chemical vapor deposition
NVC	- Nitrogen vacancy center
Qubit	- <i>Quantum bits</i>
T_m	- Tempo de coerência de spin
T_2	- Tempo de relaxação spin-spin do sistema
T_1	- Tempo de relaxação spin-rede
Thf	- Tetraidrofurano
DFT	- Teoria do funcional da densidade
IV	- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
RMN	- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
EPR	- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
Uv-vis	- Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível
DRX	- Difração de raios X de monocristal
(Phox)	- 4,4-dimetil-2-feniloxazolina
Li(N,C-Phox)	- 4,4-dimetil-2-feniloxazolinato de lítio
Li(N,S-Phox)	- 4,4-dimetiloxazolin-2-il tiofenolato de lítio
TBP	- Bipiramidal trigonal

LISTA DE SÍMBOLOS

@ - arroba

τ - tau

σ - sigma

π - pi

α - alfa

β - beta

λ - lâmbda

γ - gama

ε - épsilon

δ - delta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	IMPACTO BIOLÓGICO E TECNOLÓGICO DE COMPLEXOS DE VANÁDIO, TITÂNIO E GÁLIO	16
1.2	EMPREGO DE SISTEMAS ND ¹ NA PRODUÇÃO DE QUANTUM BITS	23
1.3	SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DAS OXAZOLINAS	27
1.4	PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS USANDO LIGANTES OXAZOLÍNICOS	29
2	OBJETIVOS	33
2.1	OBJETIVO GERAL	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE	34
3.2	REAGENTES	34
3.3	SOLVENTES	35
3.3.1	Purificação do hexano ⁶⁹	35
3.3.2	Purificação do tolueno ⁶⁹	35
3.3.3	Purificação do tetraidrofurano (thf) ⁶⁹	35
3.3.4	Purificação do éter etílico ⁶⁹	36
3.4	DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
	36	
3.4.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	36
3.4.2	Análise elementar	36
3.4.3	Difração de raios X de monocristal (DRX-monocristal)	37
3.4.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	37
3.4.5	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	37
3.4.6	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	37
3.5	CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS	38
3.6	SÍNTESES	39
3.6.1	MATERIAIS DE PARTIDA	39
3.6.1.1	Preparação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina ⁷⁹ (Phox)	39
3.6.1.2	Preparação do 4,4-dimetil-2-feniloxazolinato de lítio Li(C,N-Phox) ⁸⁰	39

3.6.1.3	Preparação do (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio Li(<i>N,S</i> -Phox) ⁸¹ ..	40
3.6.1.4	Preparação de [GaCl ₃ (thf) ₂] ⁸²	40
3.6.1.5	Preparação do [TiCl ₃ (thf) ₃] ⁸³	40
3.6.1.6	Preparação do [VCl ₃ (thf) ₃] ⁸⁴	41
3.7	PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS OXAZOLÍNICOS DE VANÁDIO, GÁLIO E TITÂNIO	41
3.7.1	Reação do Li(<i>N,S</i> -Phox) com o [VCl ₃ (thf) ₃] ⁸⁴	41
3.7.2	Reação do Li(<i>N,S</i> -Phox) com o [VO(acac) ₂].....	42
3.7.3	Reação do Li(<i>N,S</i> -Phox) com o [GaCl ₃ (thf) ₂].....	43
3.7.4	Reação do Li(<i>N,S</i> -Phox) com o [TiCl ₃ (thf) ₃].....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS FENILOXAZOLÍNICOS	45
4.2	PREPARAÇÃO DO PRECURSOR DE GÁLIO(III)	48
4.2.1	Síntese, análise elementar e solubilidade	48
4.2.2	Difração de raios X de monocristal	49
4.2.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	52
4.2.4	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear.....	53
4.3	PRECURSOR DE TITÂNIO(III)	54
4.3.1	Síntese, dosagem de metal e solubilidade	54
4.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	55
4.3.3	Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica	56
4.3.4	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível	56
4.4	SÍNTESE DE COMPLEXOS METÁLICOS CONTENDO O LIGANTE (4,4-DIMETILOXAZOLIN-2-IL)TIOFENOLATO	57
4.4.1	Avaliação da influência do solvente de reação em sistemas de vanádio(III) e (IV) desenvolvidos anteriormente pelo grupo	58
4.5	REAÇÃO DO LI(<i>N,S</i> -PHOX) COM O PRECURSOR DE GÁLIO(III)	62
4.5.1	Caracterização de 3-Ga^{III}	63
4.5.1.1	Difração de raios X de monocristal	63
4.5.2	Caracterização espectroscópica de 4-Ga^{III}	68
4.5.2.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	68
4.5.2.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	70
4.5.2.3	Análise elementar	71
4.5.2.4	Cálculos Mecânico-Quânticos	71

4.5.3	Considerações finais sobre o sistema de gálio(III)	72
4.6	REAÇÃO DO LI(N,S-PHOX) COM O PRECURSOR DE TITÂNIO(III)	73
4.6.1	Caracterização de 5-Ti^{III} , por difração de raios X de monocristal	74
4.6.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para 5-Ti^{III}	76
4.6.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Nuclear	80
5	CÁLCULOS MECÂNICOS QUÂNTICOS	81
5.1	OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DOS COMPLEXOS.....	81
5.2	EFEITOS ELETRÔNICOS <i>VERSUS</i> EFEITOS ESTÉREOS	84
5.3	DESCRIÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA.....	86
5.4	SIMULAÇÃO DO ESPECTRO ELETRÔNICO DE 5-Ti^{III}	78
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
7	REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPACTO BIOLÓGICO E TECNOLÓGICO DE COMPLEXOS DE VANÁDIO, TITÂNIO E GÁLIO

1.1.1. O vanádio

Na crosta terrestre o vanádio pode ser encontrado em águas oceânicas, no petróleo bruto e no xisto.¹ No solo, forma poucos minerais tais como, a patronita (VS_4), a vanadinita ($Pb_5(VO_4)$) e a carnotita ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$), pois geralmente é encontrado na forma de substituinte de outros metais, como por exemplo, do ferro(III) na magnetita.² *In vivo*, compostos de vanádio são estocados ou utilizados por algumas bactérias e organismos eucarióticos³ FIGURA 1a. Os dois tipos de enzimas dependentes de vanádio conhecidas são as haloperoxidases, isoladas de algas marinhas, líquens e bactérias *Streptomyces*, e a nitrogenase alternativa de vanádio, encontrada em cianobactérias e bactérias fixadoras de nitrogênio (*Azotobacter vinelandii* e *Anabaena azotica*).⁴ As Figuras 1b e 1c, representam o ambiente químico do vanádio em cada um destes sistemas.

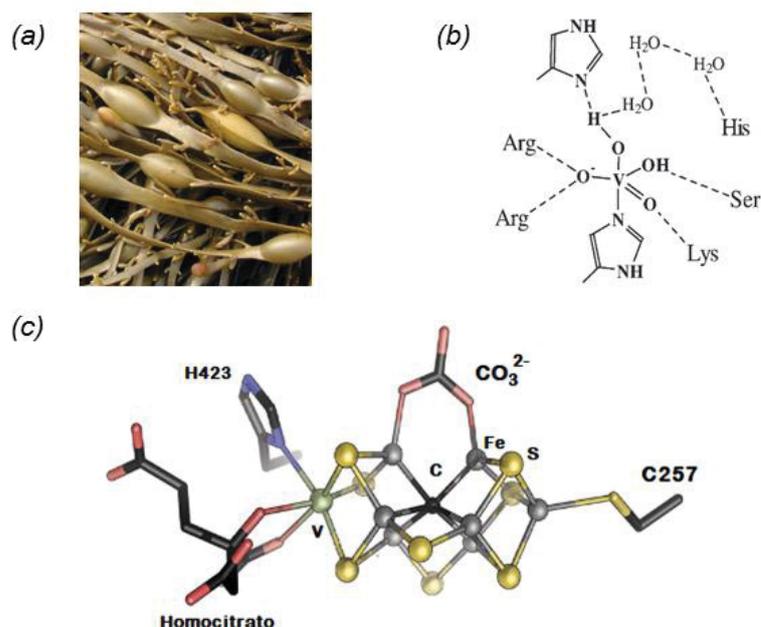


FIGURA 1: (a) Foto da alga marinha marrom *Ascophyllum nodosum*. (b) Sítio ativo da bromoperoxidase dependente de vanádio isolado de *A. nodosum* e (c) Diagrama representativo do cofator FeVco da nitrogenase alternativa de vanádio evidenciando um íon carbonato ligado a dois centros de ferro. A estrutura de raios X de monocristal possui uma resolução de 1.35 Å.

As haloperoxidasas dependentes de vanádio promovem a bromação e ciclização de terpenos⁵ e bromo funcionalização de arenos,⁶ na presença de KBr e peróxido de hidrogênio (EQUAÇÃO 1). A nitrogenase alternativa de vanádio é capaz de converter nitrogênio em amônia com a concomitante produção de H₂ (EQUAÇÃO 2). A nitrogenase é conhecida por ser uma enzima “promiscua”, pois também reduz etino a etano e CO a vários hidrocarbonetos saturados e insaturados.



(AT/DP = adenosina tri/difosfato, P_i = HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻)

Nos últimos 10 anos observou-se um grande aumento no número de estudos da reatividade de complexos de vanádio, principalmente motivado pelas suas propriedades catalíticas. Em catalise homogênea destacam-se aplicações em reações de oxidação de substratos orgânicos na presença de peróxidos.⁷ Em catalise heterogênea, as espécies de vanádio ganharam destaque não só por apresentarem excelente atividade, mas também pela alta seletividade para reações de oxidação de alcanos e alcenos.⁸ Alguns exemplos de reações envolvendo composto de vanádio são ilustrados na FIGURA 2.

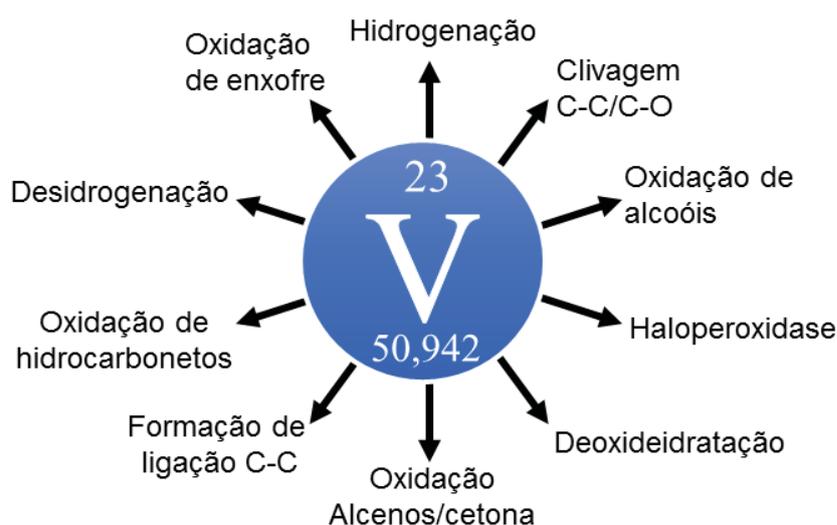


FIGURA 2: Reações catalíticas mais comuns envolvendo compostos de vanádio como catalisadores.

No que diz respeito ao potencial medicinal de compostos de vanádio, o seu comportamento como insulino-mimético⁹, agente antibacteriano,¹⁰ antiviral¹¹ e anticâncer,¹² vem despertando a atenção de muitos pesquisadores. Exemplos de casos promissores destas atividades são apresentados na FIGURA 3.¹³

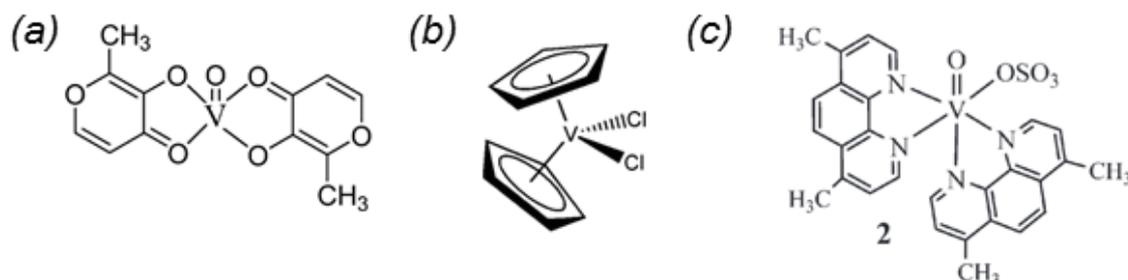


FIGURA 3: (a) Estrutura do *bis*(maltolato)oxovanádio(IV) que atua como insulino-mimético⁹; (b) Estrutura do complexo com ação antitumoral *bis*(ciclopentadienil)diclorovanádio(IV); (c) Estrutura do *bis*(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)sulfatovanádio(IV) (Metvan) anticancerígeno com atividade indutora de apoptose.¹²

As propriedades magnéticas de compostos de vanádio são conhecidas há muito tempo, no entanto compostos que possam atuar como SMMs (*Single-Molecule Magnets*)¹⁴; ¹⁵ ainda tem sido pouco explorados. Exemplos relevantes são $[V_4O_2(O_2CR)_7(L-L)_2]$, onde (L-L = bipyridina, R = Et)¹⁶ e $[Fe_3V(L^{Et})_2(dpm)_6]$, onde L^{Et} = 2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol e dpm = dipivaloilmetanoato, que possui um S = 2 e 13/2 respectivamente, como consequência da anisotropia do vanádio(III).¹⁷

1.1.2. O titânio

O titânio é um metal de transição que tem se destacado por sua aplicabilidade em diversos setores. Normalmente é encontrado na natureza no estado de oxidação IV+, na forma de dióxido de titânio (TiO₂), e menos frequentemente, em águas marinhas, como hidroxititanato, TiO(OH).¹⁸ A sua essencialidade ainda não foi comprovada e a presença de traços do metal nos tecidos de alguns organismos é atribuída à sua abundância relativa no meio ambiente.¹⁹

Compostos de titânio são bastante versáteis, encontrando aplicações diversas tais como: pigmento branco, formação de ligas metálicas para a indústria médica e aeroespacial, na confecção de celulares, na produção de catalisadores para a indústria química e petroquímica, entre outras.²⁰ Outros usos comuns são

em reações de fotocatalise, na degradação de poluentes, na oxidação de substratos orgânicos, em reações de polimerização de olefinas e de lactonas e remoção de gases do efeito estufa.²¹

Em comparação com outros metais atualmente utilizados em aplicações clínicas, o titânio é considerado um dos mais biocompatíveis e tem sido empregado na formação de ligas para a confecção de próteses e implantes ortodônticos.²² Complexos de titânio(IV) com ligantes ciclopentadienila, β -dicetonato e carboxilato, FIGURA 4, demonstraram um amplo espectro de atividade antimoral, levando ambos a etapa de ensaios clínicos em humanos como drogas anticancerígenas. Porém, sua aplicação medicinal tem sido limitada pela baixa estabilidade dos complexos em meio aquoso e a cinética de hidrólise rápida, levando a precipitação de TiO_2 . O uso de ligantes que possuam alta afinidade pelo titânio, associado ao efeito quelato, tem gerado avanços nesta área.

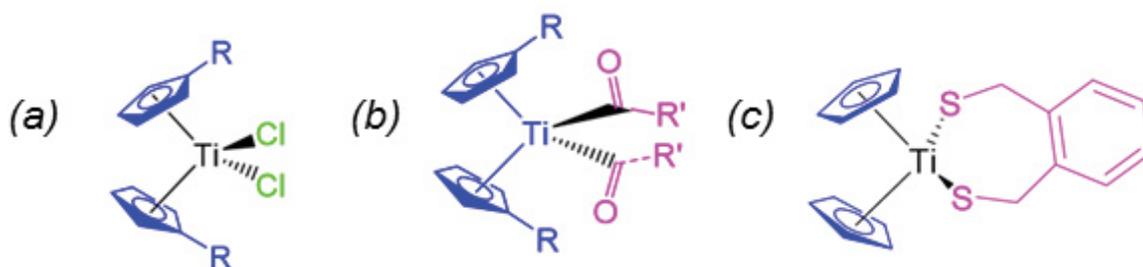


FIGURA 4: (a) Estrutura do *bis*(ciclopentadienil)diclorotitânio(IV), Cp_2TiCl_2 ($R = H, CH_3$ e CH_3CH_2). (b) Derivados do titanoceno(IV) com diferentes ligantes carboxilatos ($R =$ hidrogênio ou metil e $R' =$ 3-metoxifenilacetato, 4-metoxifenilacetato, 1,4-benzodioxano-6-carboxilato ou 2,5-dimetil-3-furoato). (c) Alcóxido de titânio(IV) empregado como iniciador da polimerização da ϵ -caprolactona.^{23;24}

Em seu estado reduzido, o titânio(III) é um ácido de Pearson intermediário que é capaz de coordenar ligantes duros e macios. Um dos principais interesses na obtenção destes complexos reside na sua atividade catalítica frente a inúmeras reações, tais como a hidroxilação de olefinas, na epoxidação branda de álcoois alílicos²⁵ e no acoplamento radicalar de substratos orgânicos. Por exemplo, o Cp_2TiCl e seus derivados, atuam como agente de transferência monoelétrica de reações radiculares, como a mostrada na FIGURA 5. Estes complexos atuam em síntese templatada para reações que envolvam a formação de ligação C-C e C-O.^{26;27}

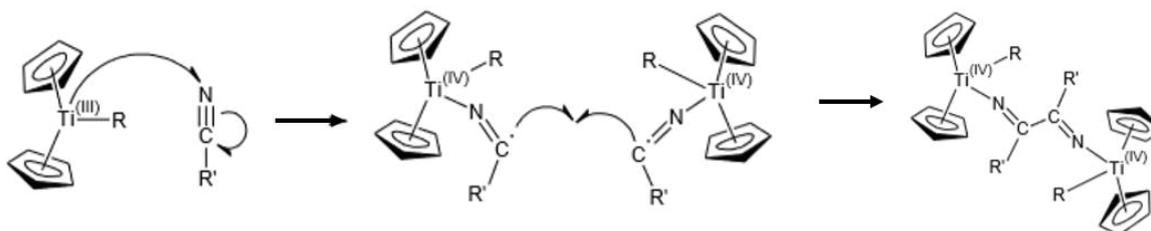


FIGURA 5: Etapa de reação de acoplamento radicalar do nitrilo promovida por Cp_2TiR . O acoplamento radicalar entre o Cp_2TiR e o nitrilo $\text{R}'\text{CN}$, leva à formação do dímero contendo a ligação C-C.²⁷

1.1.3. O gálio

O gálio, um metal do bloco p, foi descoberto em 1875 pelo químico Leqoc de Boisbaudran e encontra-se amplamente distribuído no solo na forma de óxidos hidratados.²⁸ Ele apresenta propriedades químicas semelhantes às de outros íons metálicos trivalentes do mesmo grupo, como o alumínio(III) e o índio(III), mas também apresenta propriedades similares às do ferro(III), tais como, raio iônico (0,62 e 0,64 Å), energia de ionização (30,71 e 30,65 eV), eletronegatividade (1,81 e 1,83, escala de Pauling) respectivamente, além de tenderem a adotar a mesma variedade de geometrias.²⁸

O principal uso dos compostos de gálio é na indústria de semicondutores, como constituinte de circuitos de micro-ondas e de infravermelho. Complexos de gálio têm sido empregados como precursores do óxido dielétrico Ga_2O_3 e na preparação de OLED (*organic light-emitting diodes*) de cor azul-verde.^{29;30} Compostos de gálio também tem sido avaliados como iniciadores da reação de polimerização controlada de lactídeos, ϵ -caprolactona e seus copolímeros, via mecanismo de polimerização por abertura de anel FIGURA 6.³¹

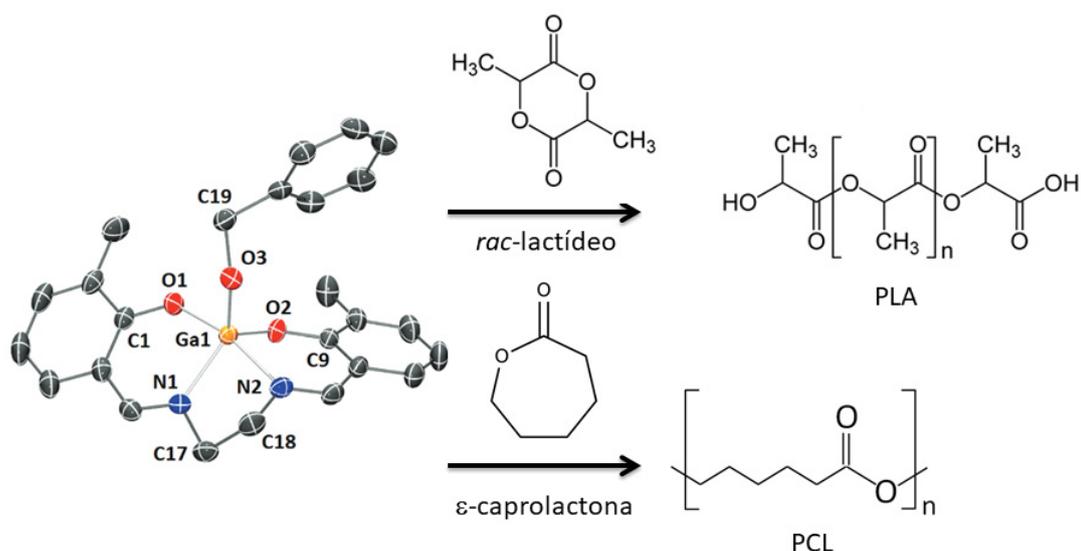


FIGURA 6: Representação estrutural do complexo $[Ga(R)(Salen)]$ ($R = OB^{n-}, Cl^{-}$) apresentando a reação de polimerização do *rac*-lactídeo e da ϵ -caprolactona, com a formação de seus respectivos polímeros.³¹

Em aplicações medicinais, o gálio destaca-se pela atividade antitumoral e na medicina diagnóstica. Por exemplo, o complexo $[Ga^{III}(\text{quinolinolato})]$, conhecido como KP46, teve bons resultados na fase de ensaios clínicos-I para o tratamento do cancro renal.³² Embora ele tenha sido recomendado para a fase clínica II em 2006, os estudos foram descontinuados. Mais recentemente, novos modelos passaram a ser avaliados, com resultados promissores para osteosarcoma.³³ O citrato de gálio-67 é muito reconhecido pelo seu uso como agente de contraste para diagnóstico de tumores por cintilografia.³⁴ FIGURA 7a. Avanços recentes, incluem o desenvolvimento de macromoléculas derivadas de somatostatina (DOT) conjugados com (^{68}Ga) FIGURA 7b.

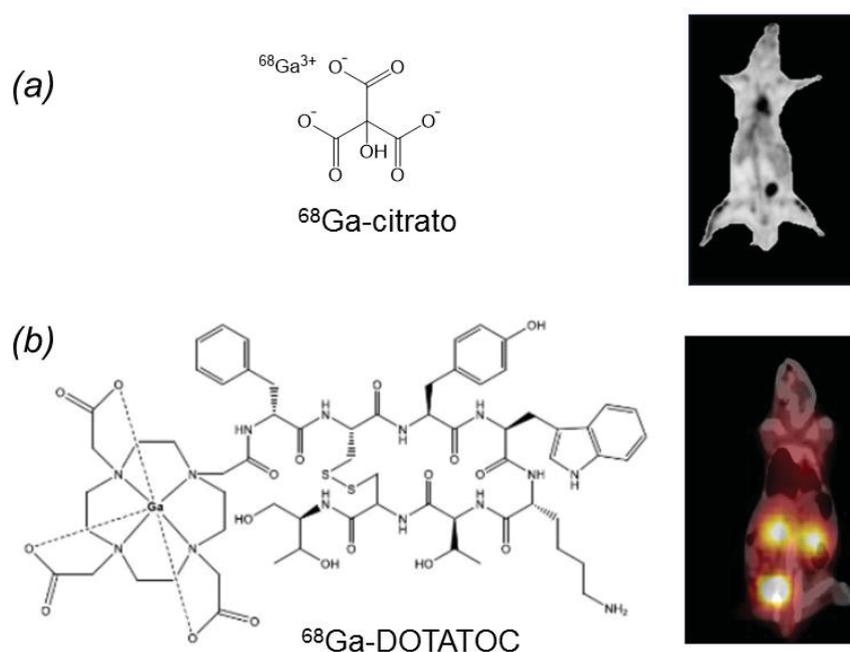


Figura 7: (a) Estrutura química do ^{68}Ga -citrato, imagem da inflamação induzida em rato, após 120 min da injeção do traçador. (b) Estrutura química do ^{68}Ga -DOTATOC, imagem do rato normal após 30 min da injeção.³¹ O ^{68}Ga -DOTATOC mostrou-se altamente preciso em diagnóstico de tumores neuroendócrinos, de câncros de próstata.

Alcóxidos e tiolatos de gálio tem sido preparados para serem empregados como precursores de óxidos e de sulfetos de gálio através de CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e de MOCVD (*Metal-organic Chemical Vapor Deposition*). Exemplos destes complexos estão apresentados na FIGURA 8. Este tipo de material tem ganhado destaque devido as suas inúmeras aplicações tecnológico, no campo da óptica infravermelha, fotônica e no desenvolvimento de memória de computadores da próxima geração.^{35;36}

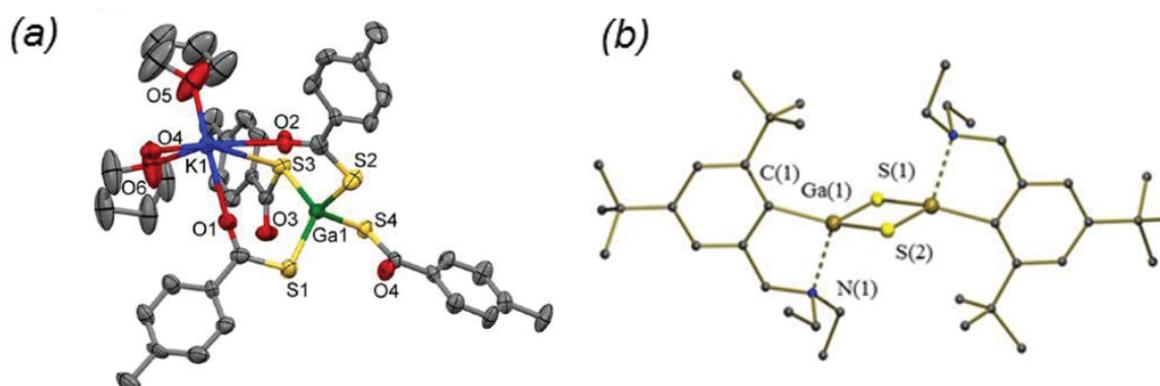


FIGURA 8: Representação ORTEP e de bolas e bastão de complexos contendo a ligação Ga-S. (a) $\text{K}[\text{Ga}(\text{SOCC})_6\text{H}_4(4\text{Me})_4] \cdot 1,5\text{thf}$ e (b) $[\text{LGa}(\mu\text{-S})]_2$, onde $\text{L} = (2\text{-}(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{-}4,6\text{-tBu}^2\text{-C}_6\text{H}_2)$.

1.2 EMPREGO DE SISTEMAS nd¹ NA PRODUÇÃO DE QUANTUM BITS

Em maio de 2019 a IBM lançou o “*IBM Q System One*” com 20 qubits³⁷, tornando os computadores quânticos uma realidade (FIGURA 9). Embora seja possível processar dados nestas máquinas através de acesso remoto, elas ainda estão longe de se tornar um produto comercial de larga disponibilidade. Entre os principais obstáculos a serem vencidos estão a miniaturização e a estabilização dos núcleos de processamento, pois estes são estáveis apenas em temperaturas muito próximas do zero absoluto.

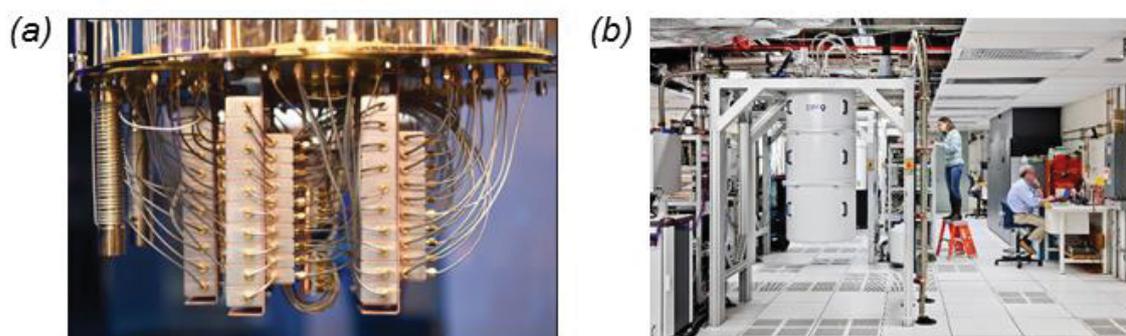


FIGURA 9: (a) Componente do primeiro computador quântico de 20 qubits lançado em maio de 2019 pela IBM. (b) Laboratório de operações da IBM.³⁷

Na computação “clássica” um bit é a unidade básica de informação computacional, sendo baseada em um sistema binário, ou seja, os valores dos estados possíveis são somente 0 ou 1. Um qubit, ou bit quântico, por sua vez, é a unidade básica de informação em um computador quântico.³⁸ Um qubit é, na sua definição mais simples, um sistema mecânico-quântico de dois estados, como por exemplo aqueles caracterizados pelos números quânticos $m_s = \pm 1/2$ do spin eletrônico, o qual pode ser colocado em uma condição de sobreposição coerente desses níveis.^{39;40}

Segundo DiVincenzo,⁴¹ para que um material se comporte como um qubit é necessário que este apresente dois estados de spin bem definidos, possua longos tempos de sobreposição desses estados (tempo de coerência de spin, T_m) após a polarização dos spins, e que exista um mecanismo de leitura para o estado quântico do qubit. Desta forma, qualquer par de estados M_s bem definidos (como por exemplo $M_s = \pm 1/2$ para sistemas com $S = 1/2$ ou estados $M_s = 0$ and -1 quando $S = 1$) pode servir como um qubit desde que um estado de sobreposição

quântica possa ser prontamente atingido pela exposição do material a pulsos de radiação na região das microondas.⁴²

O tempo de vida de um estado de sobreposição quântica é determinado pelo tempo de relaxação spin-spin do sistema (T_2), e é usualmente quantificado pelo chamado “tempo de memória de fase” ou “tempo de coerência” (T_m); este último é um limite inferior mensurável de T_2 . No caso de spins eletrônicos, estas medidas podem ser feitas por EPR pulsado. Tempos de coerência longos são criticamente importantes, uma vez que decoerência representa uma perda de informação quântica. Outro parâmetro fundamental para a avaliação da performance de um qubit é o tempo de relaxação spin-rede T_1 , o qual representa o tempo requerido para um spin excitado relaxar de volta ao seu estado fundamental por interação com o seu ambiente. O valor de T_1 para um sistema, molecular ou não, limita o valor máximo que pode ser assumido por T_2 .⁴³

Os qubits podem ser encontrados em circuitos supercondutores e em íons aprisionados.⁴⁴ Dentre os sistemas estendidos mais investigados, destacam-se defeitos no carbeto de silício e pares de nitrogênio-vacância em diamantes (*nitrogen vacancy center*, NVC).^{45;46;47} Estes últimos apresentam longos tempos de coerência da sobreposição de estados de spin (T_m) e emitem fluorescência dependente desses estados. A estrutura eletrônica dos defeitos facilita a inicialização do qubit através da indução óptica da polarização dos spins. Desta forma, os NVC têm sido considerados uma plataforma promissora para o desenvolvimento de computadores quânticos que operem à temperatura ambiente.

Recentemente, sistemas paramagnéticos moleculares, ou seja, baseados em spins eletrônicos, que possam gerar resposta similar à dos NVC passaram a receber atenção. A possibilidade de modulação química das propriedades dos qubits moleculares, seja pela escolha do centro paramagnético ou pelo *design* dos ligantes (ou ambos) tornou-se um atrativo na busca do controle do tempo de relaxação dos estados de sobreposição de spin.⁴² No entanto, até pouco tempo a maioria dos qubits moleculares possuía T_m abaixo de 10 μ s, o que ainda constitui um grande gargalo para sua aplicação e demanda estudos adicionais.

Quesitos desejáveis (embora não excludentes) em compostos de coordenação baseados em metais da primeira série de transição (que são) candidatos a atuar como qubits são: (a) separação energética significativa dos orbitais de valência (3d) sob a ação do campo cristalino; (b) momento angular de

spin total $S = \frac{1}{2}$ (ou seja, possuir apenas um elétron desemparelhado); (c) presença de ligantes com átomos doadores livres de spin nuclear, pois a presença de spin nuclear pode contribuir para a relaxação rápida do spin eletrônico.^{48;49}

Complexos que pareciam bastante promissores como o $[V^{IV}(C_8S_8)_3]^{2-}$ (d^1 , $S = 1/2$), $[Fe^{III}(C_5O_5)_3]^{3-}$ ($S = 5/2$) e $[Cr(C_3S_5)_3]^{3-}$ ($S = 3/2$) apresentaram valores de T_m bastante modestos no estado sólido.^{50;51} A tentativa de diminuir as interações dipolares no estado cristalino entre as entidades paramagnéticas (outra fonte de relaxação) pelo emprego de solventes livres de spin nuclear, como o CS_2 , surpreendentemente elevou T_2 para 0.7 ms a 10 K, ou seja, um resultado similar ao dos NVC. Numa abordagem paralela, os complexos apresentados na FIGURA 10 foram racionalmente preparados visando um distanciamento crescente entre o centro paramagnético (V^{IV} , $3d^1$) e os átomos de hidrogênio dos ligantes (spin nuclear = $1/2$). Como esperado, estes complexos apresentaram valores de T_m dependentes da distância entre o centro metálico paramagnético e os hidrogênios, reforçando a relevância de mecanismos de relaxação baseados na interação entre spins eletrônicos e nucleares.⁵²

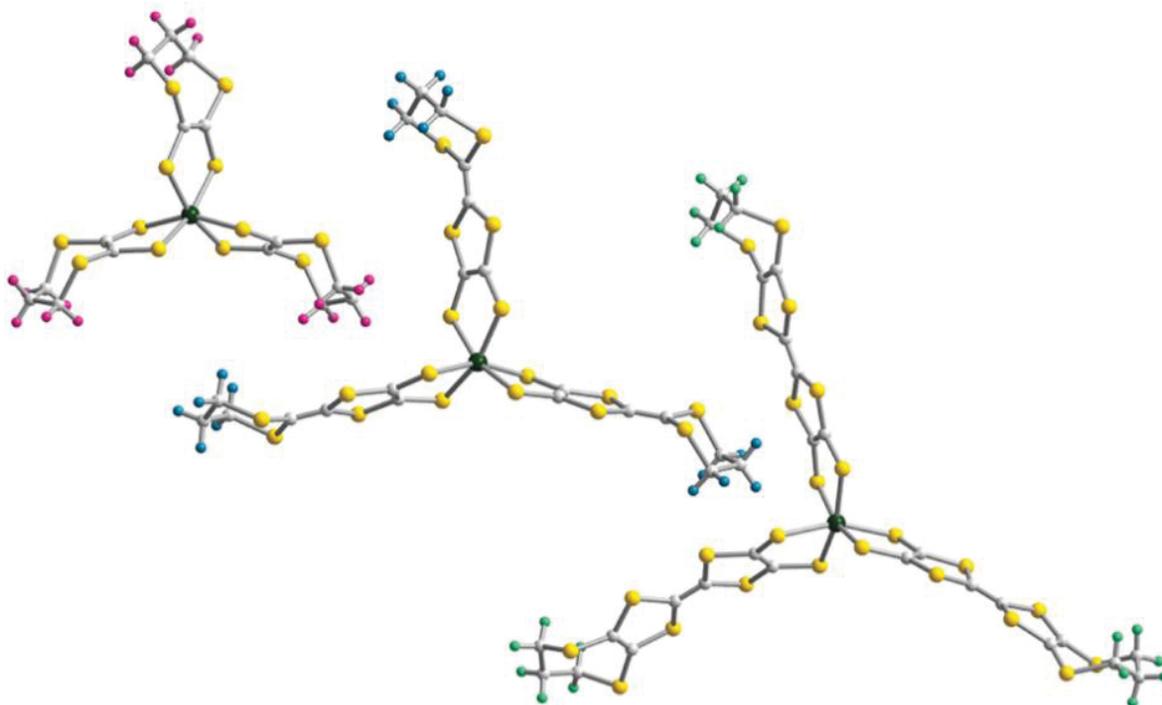


FIGURA 10: Estrutura cristalina dos complexos metalorgânicos de vanádio(IV) testados como potenciais qubits. Da esquerda para a direita: $K_2[V(C_5H_6S_4)_3]$, $K_2[V(C_7H_6S_6)_3]$ e $K_2[V(C_9H_6S_8)_3]$. As cores representam: verde = V; amarelo = S; cinza = carbono e verde claro = hidrogênio.

Na busca de sistemas de spin eletrônico isolado do tipo nd^1 , a influência do fenômeno de relaxação spin-rede sobre os tempos de coerência quântica foi avaliada nos complexos $[\text{VO}(\text{dpm})_2]$ e $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, onde Hdpm = dipivaloilmetano e Hacac = acetilacetona FIGURA 11.⁵³ Estes sistemas apresentaram valores de T_2 elevados; além disso, $[\text{VO}(\text{dpm})_2]$ apresentou um T_1 (tempo de relaxação spin-rede) longo numa faixa grande de temperaturas e de campos magnéticos aplicados.⁵⁴ A dinâmica dos spins mostrou-se fortemente dependente do volume dos ligantes, do tamanho da cela unitária e do tamanho dos cristalitos; neste último caso T_1 pode variar em muitas ordens de grandeza.

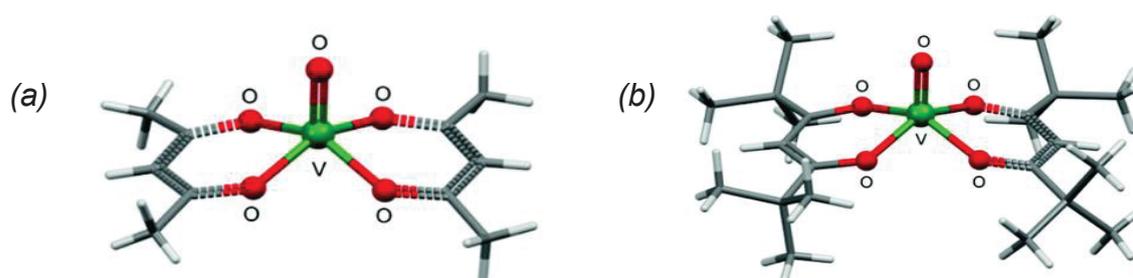


FIGURA 11: Complexos de vanádio(IV), $[\text{VO}(\text{dpm})_2]$ e $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, que são sistemas de um único spin eletrônico desemparelhado. Os pré-ligantes Hdpm e Hacac são as β -dicetonas dipivaloilmetano e acetilacetona respectivamente.

Em um trabalho recente do nosso grupo de pesquisa, foi analisada a dinâmica da magnetização do alcóxido tetraédrico distorcido $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ onde OAd^- = 1-adamantóxido, por susceptometria de campo alternado (AC) e RPE pulsado. Os resultados mostraram que os valores de T_1 e T_m para $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ ⁵⁵ são similares aos observados para complexos de vanádio(IV) com outras geometrias $[\text{V}(\text{O})(\text{cat})_2]^{2-}$ (piramidal de base quadrada) e $[\text{V}(\text{cat})_3]^{2-}$ (trigonal prismática) em que cat^{2-} = catecolato)⁴³ FIGURA 12. A determinação de T_1 evidenciou tempos considerados elevados para sobreposição dos estados de spin, apesar do centro paramagnético estar próximo dos hidrogênios dos ligantes adamantóxidos ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$).

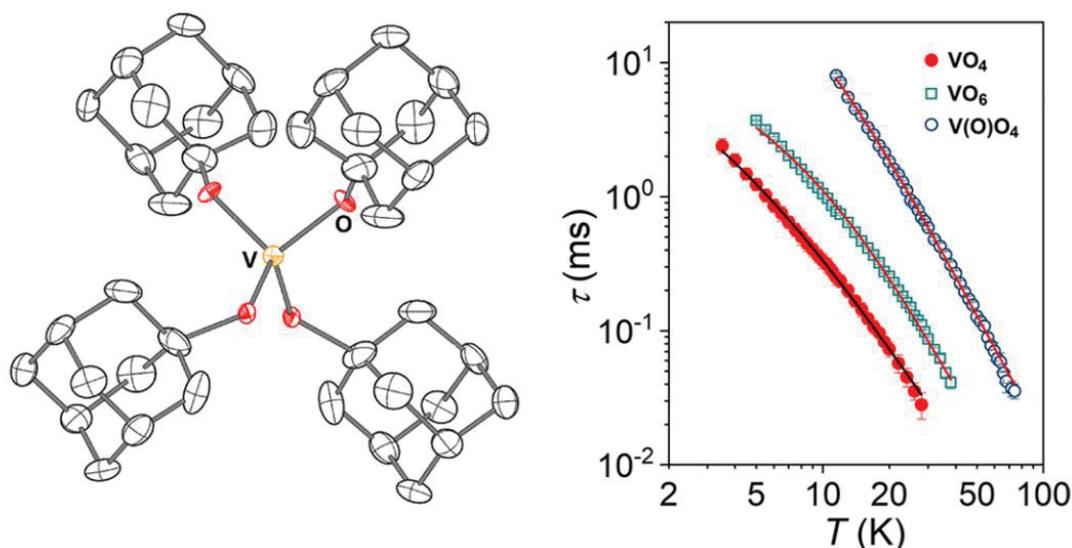


FIGURA 12: Representação ORTEP de $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ (esquerda) e gráfico de tempo de relaxação spin-rede (T_1) em função da temperatura (direita). Onde $[\text{V}(\text{OAd})_4]^{5+} = \text{VO}_4$, $[\text{V}(\text{O})(\text{cat})_2]^{2-} = \text{V(O)O}_4$ e $[\text{V}(\text{cat})_3]^{2-} = \text{VO}_6$.

Os sistemas apresentados acima demonstram a potencial aplicação de compostos cujo íon metálico central possua um momento angular de spin total $S = \frac{1}{2}$ como plataforma para o desenvolvimento de quantum bits. Estes sugerem ainda que outros íons metálicos que possam fornecer a mesma configuração eletrônica do vanádio(IV) sejam avaliados.

1.3 SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DAS OXAZOLINAS

Oxazolininas são compostos heterocíclicos de 5 membros que possuem em sua composição carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e uma ligação dupla. Conforme apresentado na FIGURA 13, as oxazolininas podem ser diferenciadas pela posição da dupla ligação no anel, gerando 3 isômeros dos quais, a 2-oxazolinina está presente na estrutura de alguns fármacos⁵⁶ e produtos naturais bioativos⁵⁷, enquanto as outras são sintéticas.⁵⁸

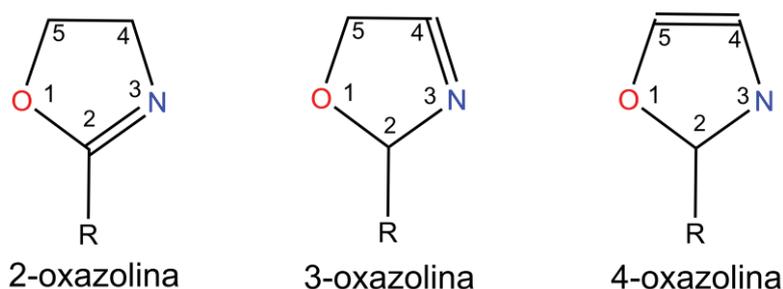
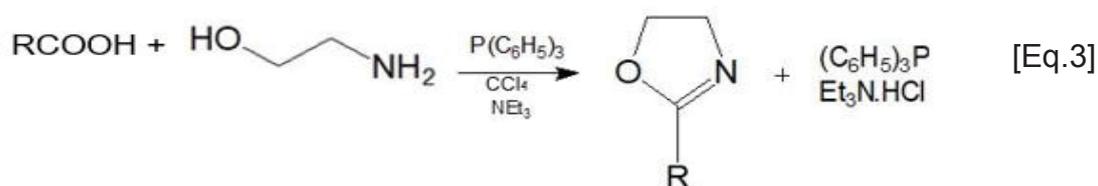


FIGURA 13: Estruturas representativas dos três possíveis isômeros para as oxazolininas.

Existem diversas rotas para obtenção das oxazolinas, no entanto a grande maioria utiliza a reação de um amino álcool com compostos que possuem funções orgânicas como ácidos carboxílicos, aldeídos, nitrilas, ésteres e amidas.⁵⁶ A rota mais simples envolve a reação entre um β-amino álcool e um ácido carboxílico à temperatura ambiente EQUAÇÃO 3. Dependendo da natureza dos materiais de partida é possível obter uma grande variedade de oxazolinas que podem, inclusive, apresentar centros assimétricos.



Onde R = cadeia orgânica, contendo ou não heteroátomos

Dentre os três isômeros possíveis para os sistemas oxazolínicos, a 2-oxazolina tem sido a mais empregada como material de partida, por apresentar características como elevada acidez do hidrogênio localizado na posição 2 ou na posição α de oxazolinas 2-substituídas. Sua funcionalização se dá através da modificação da natureza do amino álcool, possibilitando obter uma grande variedade de compostos FIGURA 14.

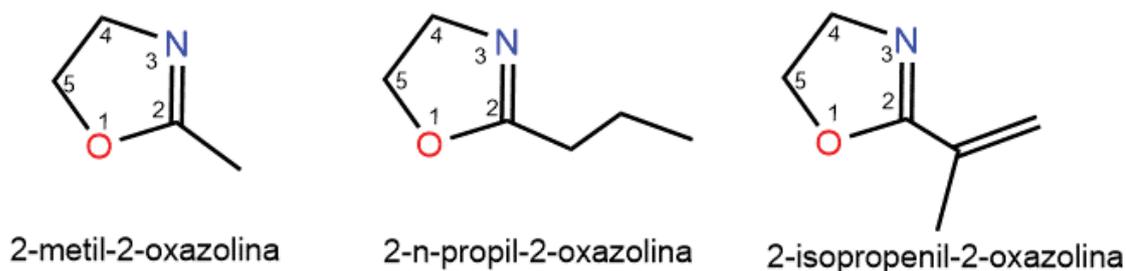


FIGURA 14: Diferentes tipos de oxazolinas obtidas através da modificação da cadeia do amino álcool.

A facilidade de funcionalização das oxazolinas levou a uma grande variedade de estruturas que são utilizadas em diversos setores da indústria como inibidores de corrosão, anestésicos, agentes terapêuticos, agentes antiespuma, lubrificantes, condicionadores para fibras têxteis, sensibilizadores fotográficos, reguladores de crescimento de plantas, ingrediente na preparação de cosméticos, tintas acrílicas e plastificantes.⁵⁸

1.4 PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS USANDO LIGANTES OXAZOLÍNICOS

Uma característica relevante na síntese das oxazolininas é a relativa facilidade de uso de materiais de partida com diferentes derivados de ácidos carboxílicos, possibilitando a obtenção de estruturas funcionalizadas que podem atuar como pré-ligantes quelantes. Um exemplo bastante explorado reside no uso de anéis aromáticos funcionalizados com átomos doadores de densidade eletrônica como enxofre, oxigênio e nitrogênio FIGURA 15.⁵⁹

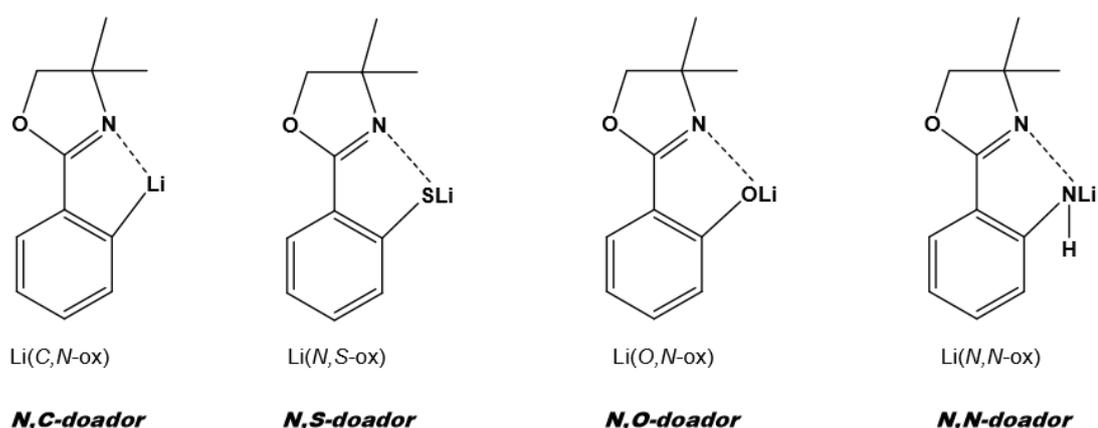


FIGURA 15: Ligantes bidentados derivados da (4,4-dimetiloxazolin-2-il) do tipo *N,X*-doador. Onde X = C, S, O ou N.⁵⁹

Estes compostos tem sido empregados na preparação de complexos com vários metais em diferentes estados de oxidação tais como: titânio(III) e (IV), zircônio(IV), vanádio(III) e (IV), cobre(I) e (II), ferro(II) e (III), gálio(III) dentre outros.⁶⁰ Exemplos são o $[\text{Zn}(\text{N,Se-Phox})_2]$, onde (*N,Se-Phox*) é (4,4-dimetiloxazolin-2-il) selenofenolato de lítio e seus análogos $[\text{Hg}(\text{N,Se-Phox})_2]$ e $[\text{Cd}(\text{N,Se-Phox})_2]$ ⁶¹ representado na FIGURA 16.

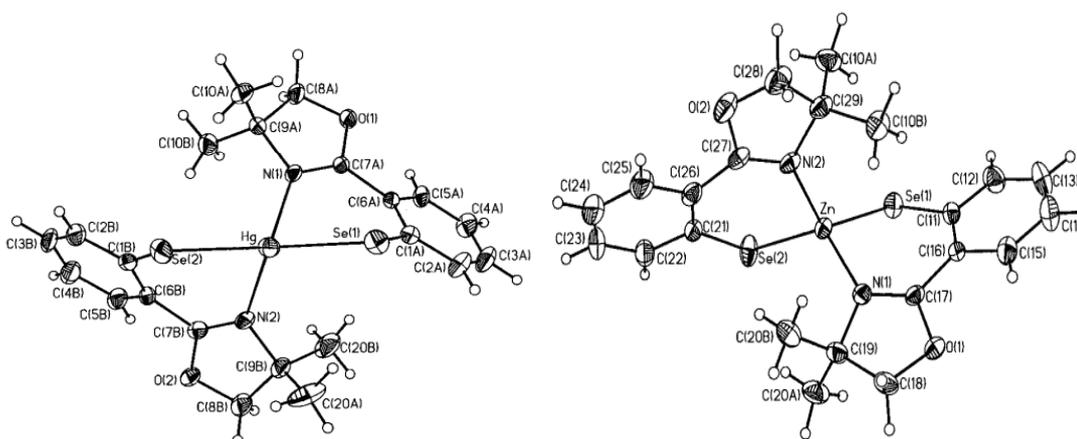


FIGURA 16: Estrutura do complexo oxazolínico de $[M(N,Se-Phox)_2]$ onde $M = Hg^{II}$ e Zn^{II} .⁶¹

Outros complexos oxazolínicos com metais de transição, foram sintetizados a partir do pré-ligante bidentado do tipo *N,O*-doador FIGURA 17. Os hidrogênios mais próximos do átomo de oxigênio no anel oxazolínico, podem ser facilmente substituídos, fornecendo uma via para ampliar a diversidade estrutural, inclusive rendendo oxazolinas quirais.⁶⁰

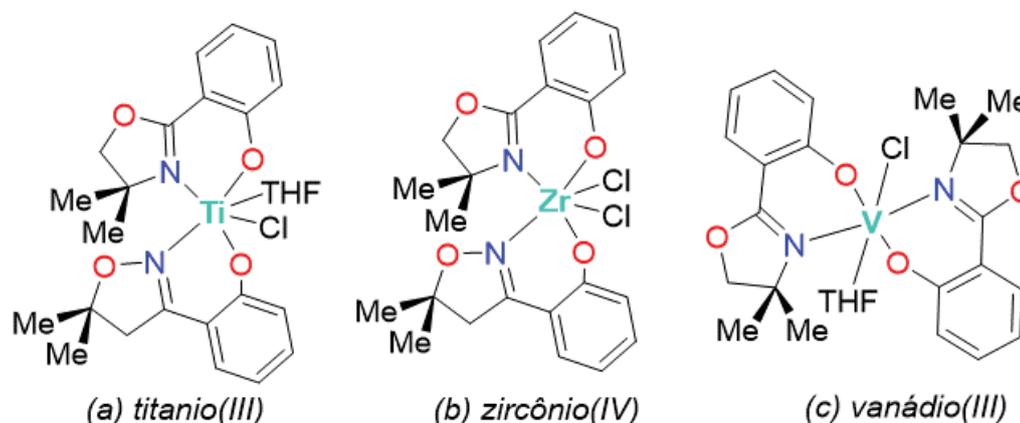


FIGURA 17: Esquema dos Complexos oxazolínicos (a) *cis*- $[(TiCl(thf)(N,O-Phox)_2]$; (b) *cis*- $[ZrCl_2(N,O-Phox)_2]$ e (c) *trans*- $[VCl(thf)(N,O-Phox)_2]$, onde *N,O-Phox* = (4,4-dimetil-5-metiloxazolin-2-il)-hidroxifenolato.

De forma geral, complexos contendo em sua estrutura anéis oxazolínicos com grande variedade de metais como Mg, Cu, Ti, Fe, Ni, Co, Zn, Zr, Ga, Ru, Pd, Pt, Au, Sc, Ce, La, Eu e Yb têm encontrado aplicações principalmente como catalisadores em diversas reações orgânicas, por apresentarem algumas vantagens, como por exemplo, proporcionarem um alto rendimento reacional e uma excelente estereosseletividade.⁶² Dentre as principais reações promovidas por estes complexos, destacam-se as reações orgânicas de ciclopropanação,

aziridinação, substituição alílica, Diels-Alder, epoxidação, oxidação de alcenos, reações aldólicas e adição de carbonilas.⁶³

Shamik Ghoshal e colaboradores prepararam complexos contendo os ácidos de Lewis Ga^{III} e In^{III} com ligantes oxazolínicos do tipo (*N,O*-doador), FIGURA 18.

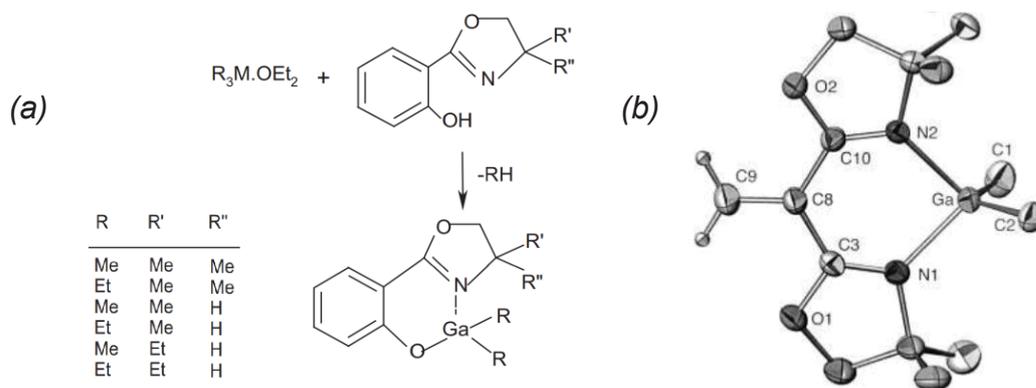


FIGURA 18: (a) Complexo homonuclear com um ligante bidentado heterocíclico do tipo (*N,O*-doador). (b) Complexo homonuclear de gálio com ligante heterocíclico do tipo (*N,N*-doador).⁶⁴

A literatura também reporta exemplos de complexos contendo o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato (*N,S*-Phox) com zinco(II), níquel(II), platina(II) e paládio(II). A química deste tipo de ligante mostrou-se bastante variável, permitindo a obtenção de diferentes isômeros e de complexos mono ou binucleares, conforme o cátion metálico e as condições de reação empregadas FIGURA 19.⁶⁵

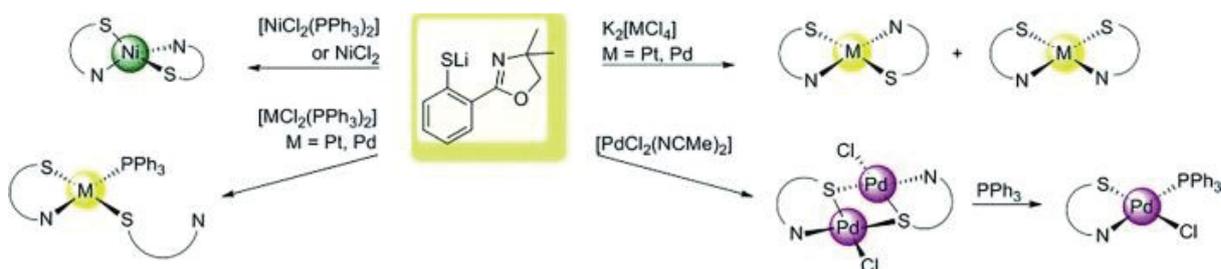


FIGURA 19: Preparação de complexos com o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato com os metais níquel(II), platina(II) e paládio(II).⁶⁵

Complexos de molibdênio(V) contendo ligantes heterocíclicos FIGURA 20, foram excepcionalmente ativos na epoxidação do ciclocteno, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante através do bem conhecido mecanismo de Sharpless.⁶⁶ No qual, a atividade catalítica é atribuída ao sítio vago para

coordenação no centro metálico, tornando o complexo ativo para substratos olefinicos, como o estireno e o 1-octeno.

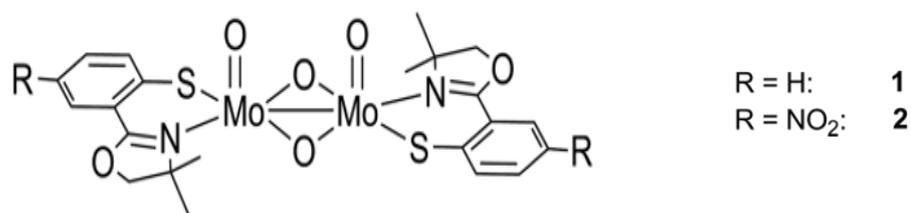


FIGURA 20: Proposta estrutural dos complexos do tip $[[\text{MoO}(\text{N},\text{S-ox})]_2(\mu\text{-O})_2]^{66}$

Nos trabalhos de mestrado de Rúbia Camila R. Bottini e de Maria Carolina Chaves, foram estabelecidas rotas sintéticas para a preparação de complexos de ferro(II/III) e vanádio(III/IV) com o pré-ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio.^{67;68} Os complexos representados na FIGURA 21 são interessantes do ponto de vista magnético, uma vez que, o sistema de vanádio(IV) nd^1 , possuem um único elétron desemparelhado, podendo apresentar propriedades magnéticas relevantes para aplicação em qubits. Com relação ao complexo de vanádio(III), $3d^2$, abre precedente para futuros estudos das interações magnéticas.

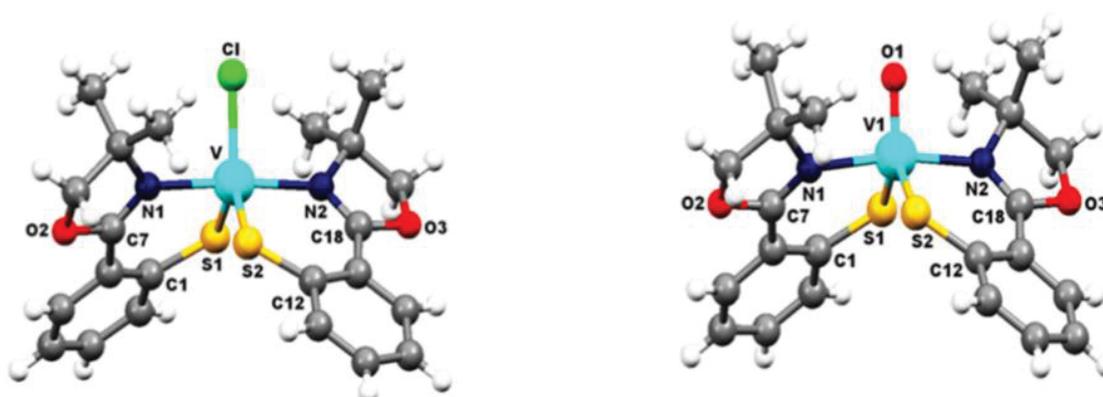


FIGURA 21: Estrutura de bolas e bastões de $[\text{VCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]^{67}$ (esquerda) e $[\text{VO}(\text{N},\text{S-Phox})_2]^{68}$ (direita). A formulação do ligante ($\text{N},\text{S-Phox}$) foi adotada porque o enxofre possui um caráter macio maior em relação ao carbono promovendo assim a formação de complexos mais estáveis com estes íons metálicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência de ligantes heterocíclicos nas propriedades cristalográficas e espectroscópicas de complexos metálicos, visando posteriores estudos magnéticos e avaliação da potencial aplicação em modelos biológicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar pré-ligantes heterocíclicos do tipo *N,S*-doadores baseados na 2-feniloxazolina;
- Preparar complexos de spin desemparelhado, aumentando a série com metais de transição, além de preparar uma matriz similar diamagnética, visto que a utilização de complexo análogo diamagnético, permite a realização de estudos com diferentes teores do composto magnético.
- Sintetizar complexos de vanádio(III), gálio(III) e titânio(III) com o ligante o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato (*N,S*-Phox)⁻;
- Caracterizar os produtos de reação por análise elementar (C, H, N), dosagem de metal, difração de raios X de monocristal, medidas magnéticas, espectroscopias vibracionais (IV e Raman), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível (UV-vis), ressonância magnética nuclear (RMN de ¹H e ¹³C) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de N_{2(g)} (pureza 99,999%, White Martins) ou sob vácuo de 10⁻⁴ Torr, usando técnicas de Schlenk e/ou “glove-box” (Modelo Nexus II, Vacuum atmosphere).

3.2 REAGENTES

Os reagentes e solventes utilizados estão listados abaixo na TABELA 1. O enxofre elementar foi recristalizado a partir de uma solução com tolueno a quente.

TABELA 1: Reagentes utilizados neste trabalho e detalhes técnicos

Fórmula	Nome	Procedência	Pureza (%)
C ₄ H ₉ Li *	<i>n</i> -butillítio	Aldrich	99,9
C ₄ H ₁₁ NO *	2-amino-2-metil-1-propanol	Acros	99,0
C ₂ H ₆ O ₂ *	Etileno glicol	Aldrich	99,0
C ₆ H ₅ CN *	Benzonitrila	Acros	99,0
C ₃ H ₈ O ₃ *	Glicerol	Vetec	99,5
TiCl ₄ *	Tetracloroeto de titânio	Merck	99,0
VCl ₃ *	Cloreto de vanádio(III)	Aldrich	99,0
GaCl ₃ *	Cloreto de gálio(III)	Aldrich	99,0
K ₂ CO ₃ *	Carbonato de Potássio	Neon	99,0
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio Anidro	Vetec	99,0
-	Carvão ativado	Biotec	99,0
C ₈ H ₈	Tolueno	Honeywell	99,0
C ₆ H ₁₄	Hexano	Honeywell	99,0
C ₄ H ₈ O	Tetraidrofuano	Aldrich	99,0
(C ₂ H ₅) ₂ O	Éter etílico	Vetec	99,0

Os reagentes marcados com * foram empregados sem tratamento prévio

3.3 SOLVENTES

Os solventes tetraidrofurano (thf) (Aldrich, 99%), hexano (Honeywell), éter etílicos (Aldrich) e tolueno (Honeywell), foram purificados empregando métodos padronizados como descrito abaixo.

3.3.1 Purificação do hexano⁶⁹

Foram adicionados 5 g de hidreto de cálcio anidro a uma garrafa contendo 1 L de hexano e a mistura foi deixada em repouso por 24 horas. Em seguida, o líquido foi transferido para uma segunda garrafa contendo a mesma massa de hidreto de cálcio e deixado por mais 24 horas. Após este período, o solvente foi filtrado e recebeu a adição de 1 g de sódio metálico na forma de fios e estocado ao ar. Após uma semana, o solvente foi transferido para um balão de 250 mL contendo 1 g de fios de sódio metálico, 5 mL de tetraetilenoglicoldimetiléter e benzofenona. O solvente foi aquecido até refluxo por 1 h e destilado imediatamente antes do uso.

3.3.2 Purificação do tolueno⁶⁹

Foram adicionados cerca de 4 g de sódio metálico na forma de fio a uma garrafa contendo 1 L de tolueno e a mistura foi deixada em repouso por 24 horas. Em seguida, o solvente foi transferido para uma segunda garrafa que recebeu adição de sódio metálico na forma de fio e deixado por mais 24 horas. Antes do uso, o solvente foi transferido para um balão de 500 mL contendo 2 g de fios de sódio metálico (2 g) e benzofenona e destilado.

3.3.3 Purificação do tetraidrofurano (thf)⁶⁹

Em uma garrafa contendo 1 L de thf foram adicionados 10 g de sulfato ferroso, para remoção de peróxidos. Após 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de hidróxido de potássio, permanecendo em repouso por 3 dias. O thf foi filtrado e transferido para uma garrafa onde foi adicionado cerca de 5 g de sódio metálico, sobre o qual permaneceu por mais 4

dias. O solvente então foi finalmente transferido para um balão de 250 mL, contendo 2 g de fios de sódio metálico e benzofenona e foi destilado imediatamente antes do uso.

3.3.4 Purificação do éter etílico⁶⁹

Aproximadamente 1 L do solvente foi introduzido dentro de uma garrafa e recebeu adição de 4 g de sódio metálico na forma de fio. Após 24 h em repouso, o solvente foi transferido para um balão de 250 mL e foram adicionados 4 g de sódio metálico na forma de fio e benzofenona. O solvente foi destilado imediatamente antes do uso.

3.4 DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) médio (faixa de 400 a 4000 cm^{-1}) em um espectrofotômetro Bomem MB100 (resolução 4 cm^{-1}). A aquisição dos espectros foi realizada empregando as amostras diluídas em pastilhas de KBr ou em emulsão com óleo mineral (Aldrich). O óleo mineral apresentou bandas (cm^{-1}) próximas de 2900 $\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$, 1450 $\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$, 1350 $\delta(\text{C-H}, \text{CH}_3)$ e 720 $\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$ que serão indicados nos espectros por asteriscos (*).

3.4.2 Análise elementar

As análises dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas sob atmosfera de argônio pelo laboratório MEDAC Ltda em Chobham (Surrey, Inglaterra). Os resultados de dosagem de metal foram realizados em um espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da Perkin Elmer modelo Optima série 8300 com visão axial e radial. As amostras passaram pelo processo de digestão ácida para remoção dos compostos orgânicos presentes nos compostos.

3.4.3 Difração de raios X de monocristal (DRX-monocristal)

As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com detector de área Photon100 com tecnologia CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), fontes de radiação monocromática de $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ (Mo-K) e $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ (Cu-K) e sistema de controle de temperatura na amostra (Kryoflex II). As estruturas moleculares e cristalinas foram refinadas pelos Dr. Siddhartha Om Kumar Giese e David L. Hughes, por métodos diretos (SHELXS) e refinadas em F2 com SHELXL-9742.

3.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e DEPT 135 foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz equipado com uma sonda multinuclear (5 mm), as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e os deslocamentos químicos (ppm) nos espectros foram determinados em relação ao tetrametilsilano (tms).

3.4.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros registrados em banda X (9,75 GHz) foram obtidos no estado sólido (sólido pulverizado) e em solução na temperatura ambiente e a 77 K, em um espectrômetro Bruker EMX Micro disponível no Departamento de Química da UFPR. Os espectros foram simulados pelo Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro do Departamento de Química da UFPR empregando o programa EasySpin, desenvolvido para o Matlab.⁷⁰

3.4.6 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos na região de 190 a 900 nm foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV 2401PC, utilizando tolueno como solvente em cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico.

3.5 CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS

Os cálculos de mecânica-quântica foram realizados, sob a supervisão do Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá (DQUI-UFPR) e do Dr. Matteo Briganti do Departamento de Química da Universidade de Florença, Itália.

Fase-gasosa DFT: Todos os cálculos foram realizados com software de química quântica ORCA 4.0.⁷⁷ As otimizações das estruturas foram executadas com conjuntos de funcionais B3LYP/D3 e Def2-TZVP⁷⁸ em todos os átomos. As otimizações foram realizadas desconsiderando efeitos do solvente.

Fase-gasosa TD-DFT: O espectro eletrônico calculado foi obtido utilizando a teoria do funcional da densidade eletrônica dependente do tempo (time dependent DFT) com funcional B3LYP utilizando a geometria resolvida por difratometria de raios X, não otimizada. Foram calculados 8 estados excitados.

Periódico DFT: Todas as otimizações foram realizadas através da teoria do funcional da densidade periódica (pDFT), com software de química quântica CP2K⁷¹, empregando o formalismo de ondas do plano Gaussiano (GPW)⁷² para resolver o problema de autovalores. Os pseudopotenciais de normalização de conservação Goedecker-Tetter Hutter (GTH)⁷³, juntamente com com duplo potencial zeta base, foram definidos com as funções de polarização (DZVP-MOLOPT-SR)⁷⁴, empregados para todos os átomos. A energia de corte para o plano de ondas auxiliares foi definida com 400 Ry e Funcional Meta-GGA PBE⁷⁵, com correção para dispersão empírica D3⁷⁶, utilizados em todos os cálculos. O limite para as forças atômicas durante a otimização das geometrias foi definido para 1×10^{-7} Hartree/Bohr. Durante a etapa SCF, o único critério de convergência foi ajustado para um gradiente de função de onda de 1×10^{-9} .

3.6 SÍNTESES

3.6.1 MATERIAIS DE PARTIDA

3.6.1.1 Preparação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina⁷⁹ (Phox)

Foi preparada uma solução de 4,5 mL (47 mmol) de 2-amino-2-metil-1-propanol em meio alcalino, contendo 1,0 g de K₂CO₃ e glicerol (8,2 mL) em etilenoglicol (15,2 mL). Essa solução foi aquecida sob refluxo com agitação magnética e recebeu a adição de 4,8 mL (47 mmol) de benzonitrila. Após 18 h, formou-se uma solução vermelho-cereja, que foi deixada resfriar até a temperatura ambiente e transferida para um béquer, onde recebeu a adição de 50 mL de água destilada, formando uma emulsão rosa clara que recebeu a adição de 40 mL de hexano. Após a agitação ocorreu a separação do líquido em duas fases: uma praticamente incolor orgânica (superior) e outra fase rosa clara aquosa (inferior). As duas fases foram separadas com auxílio de um funil de separação e a fase aquosa recebeu novamente adição de hexano (2 x 40 mL). Em seguida, a fase aquosa foi descartada e os extratos orgânicos foram reunidos em um béquer e receberam a adição de 1 g de Na₂SO₄ anidro por 1 h. Após a filtração, a solução foi tratada com 1 g de carvão ativado, filtrada e o solvente foi removido sob vácuo. A seguir o óleo amarelo pálido foi destilado sob vácuo a 110 °C rendendo 5,66 g de um líquido incolor.

Rendimento médio de obtenção em 3 repetições: 71%

IV (pastilha de KBr, cm⁻¹): 1650(F), 1351(f), 1025(F), 1060(F), 694(F).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,39 (simpleto, 6H); 4,11 (simpleto, 2H); 7,47 - 7,97 (Multiplete, 5H).

3.6.1.2 Preparação do 4,4-dimetil-2-feniloxazolinato de lítio Li(C,N-Phox)⁸⁰

Uma solução contendo 15 mL de hexano e 1,54 g (8,82 mmol) de 4,4-dimetil-2-feniloxazolina sob agitação magnética e banho de gelo, recebeu a adição lenta de 5,61 mL (8,82 mmol) de *n*-butillítio. Após uma hora de reação a solução adquiriu uma coloração amarela forte com a formação de um sólido branco em suspensão. A mistura de reação foi deixada em repouso durante 15 minutos para decantação, e em seguida, o sobrenadante foi removido com o auxílio de uma

cânula e o sólido foi lavado imediatamente com 15 mL de hexano gelado. O sólido amarelo pálido resultante, foi secado sob vácuo, gerando uma massa de 1,21 g.

Rendimento: 79%

3.6.1.3 Preparação do (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio Li(*N,S*-Phox)⁸¹

Um balão de Schlenk de 125 mL contendo uma suspensão de 1,21 g (6,70 mmol) de 4,4-dimetil-2-feniloxazolinato de lítio Li(*C,N*-Phox) em 30 mL de éter etílico, sobre agitação magnética, recebeu a adição de enxofre elementar S₈ (0,21 g, 6,70 mmol), a solução mudou de cor gradativamente após 2 h adquiriu uma coloração alaranjada. Em seguida, a solução recebeu adição direta das soluções contendo os precursores metálicos.

3.6.1.4 Preparação de [GaCl₃(thf)₂]⁸²

Uma ampola contendo 5,0 g de GaCl₃ anidro foi aberta dentro da *glove-box* e a massa foi toda transferida para um balão de Schlenk. Em seguida, foi adicionado rapidamente 100 mL de hexano e 36 mL de thf. Após uma leve agitação realizada de forma manual, formou-se uma solução homogênea, que foi deixada em repouso a -20 °C por 18 h. Após este período, formaram-se cristais aciculares incolores que foram filtrados e secados sob vácuo, resultando em 5,56 g. Em seguida, a solução foi concentrada até 1/3 do volume inicial e foi armazenada novamente a -20 °C. Após 7 dias formou-se um segundo lote de cristais que foi filtrado e resultou em 1,14 g de cristais.

Rendimento total: 6,70 g, 75% baseado em [GaCl₃(thf)₂].

3.6.1.5 Preparação do [TiCl₃(thf)₃]⁸³

Esta síntese foi realizada através de uma adaptação da metodologia descrita em uma patente depositada na “United States Patent” sob o número (6.093,833). Uma solução amarela contendo 2,0 g (5,89 mmol) de [TiCl₄(thf)₂] em 20 mL (244,07 mmol) de thf recebeu a adição de 0,05 g (1,99 mmol) de limalha de alumínio e foi deixada sob refluxo por 18 horas a 70 °C, formando uma suspensão azul esverdeada. A seguir a mistura de reação foi filtrada por celite e resfriada a -

20 °C. Após 12 h formaram-se cristais azuis claro que foram filtrados e secados sob vácuo.

Rendimento da preparação: 1,80 g de cristais azuis claro, 86% baseado na formulação $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$.

3.6.1.6 Preparação do $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ ⁸⁴

Esta síntese foi realizada conforme descrito na literatura, fazendo as adaptações necessárias as nossas condições experimentais. Em um balão de Schlenk de 250 mL, foram introduzidos 180 mL de thf e 8,65 g (54,99 mmol) de VCl_3 , rendendo uma suspensão roxa-escura que permaneceu sob agitação e refluxo durante 22 horas. Após este período, formou-se uma solução vermelho-escura que foi filtrada e deixada em repouso sob a bancada, formando cristais vermelhos que foram filtrados e secados sob vácuo.

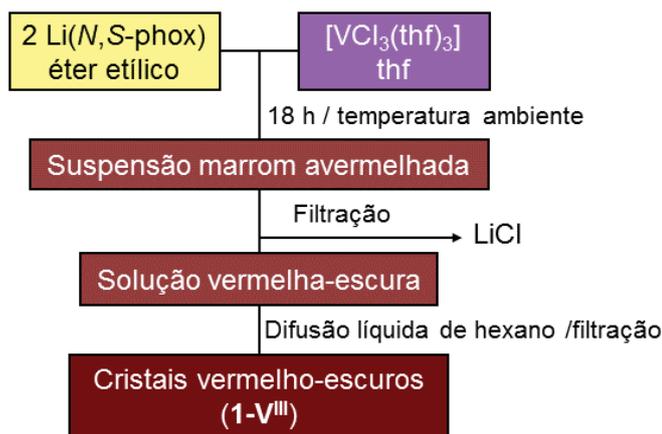
Rendimento da preparação: 14,62 g de cristais azuis claro, 71% baseado na formulação $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$.

3.7 PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS OXAZOLÍNICOS DE VANÁDIO, GÁLIO E TITÂNIO

3.7.1 Reação do $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ com o $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ ⁸⁴

Esta reação foi realizada substituindo o solvente tolueno⁶⁷, originalmente empregado em nosso grupo de pesquisa, por thf. Uma suspensão contendo 0,81 g (2,16 mmol) de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ em 20 mL de thf foi adicionada lentamente, com auxílio de um cotovelo, a uma solução de 0,89 g (4,32 mmol) de $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ em 20 mL de éter etílico ESQUEMA 1. A solução imediatamente adquiriu uma coloração marrom avermelhada. Após 18 horas de agitação a temperatura ambiente o sistema foi filtrado utilizando celite, para eliminar o LiCl . A solução mãe recebeu 20 mL de hexano por meio de uma difusão líquida. Após 24 h formaram-se cristais vermelho-escuros que foram isolados por filtração e secados sob vácuo rendendo 0,56 g do Produto **1-V^{III}**.

Rendimento total de **1-V^{III}**: 0,56 g, 52% baseado do em $[\text{VCl}(N,S\text{-Phox})_2]$.



ESQUEMA 1: Fluxograma da reação entre $[VCl_3(thf)_3]$ e $2 Li(N,S-Phox)$.

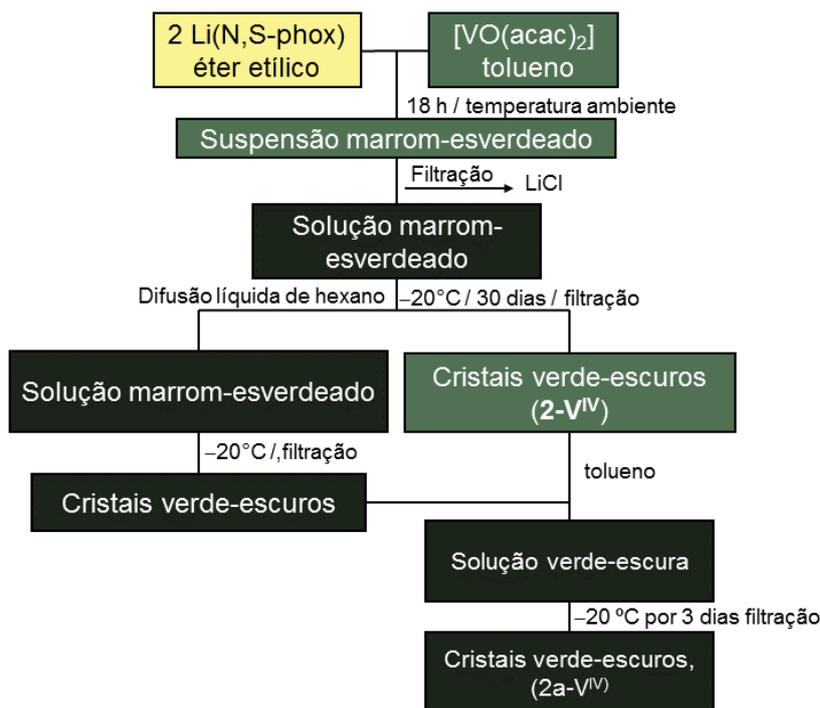
3.7.2 Reação do $Li(N,S-Phox)$ com o $[VO(acac)_2]$

A reação foi conduzida adaptando-se o procedimento descrito anteriormente em nosso grupo de pesquisa, para a preparação de $[VO(N,S-Phox)_2]$ ⁶⁸.

Uma solução verde-escura contendo 0,56 g (2,11 mmol) de $[VO(acac)_2]$ em 10 mL de tolueno foi adicionada cuidadosamente a um solução amarelo-claro contendo 0,91 g (4,28 mmol) de $Li(N,S-Phox)$ em éter etílico, ESQUEMA 2. A solução marrom-esverdeada resultante foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 18 h. Após esse tempo a solução foi filtrada para separação do sal de lítio. A solução foi resfriada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 dias formando cristais verdes (Produto **2-V^{IV}**), que foram filtrados e secos sob vácuo gerando 0,49 g de produto. A solução mãe foi concentrada até metade do volume e recebeu adição de uma sobrecamada de 10 mL de hexano. Após 4 dias a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, houve a formação de um segundo lote de cristais que foram filtrados e secos sob vácuo rendendo 0,19 g, os lotes foram misturados e então recristalizado em tolueno, rendendo 0,32 g de **2a-V^{IV}**, (31% de rendimento de cristalização, baseado em $[VO(N,S-Phox)_2]$. Os espectros de IV dos produtos está apresentado no anexo 1. Rendimento de 2-V^{IV}: 67% e 2a-V^{IV}: 47%, ambos baseado em $[VO(N,S-Phox)_2]$

IV de **2-V^{IV}** (emulsão com óleo mineral, cm^{-1}): 1594(F), 1372(F), 1054(F), 742(F), 692(m), 534(m).

IV de **2a-V^{IV}** (emulsão com óleo mineral, cm^{-1}): 1589(F), 1373(F), 1056(F), 730(F), 692(m), 528(m).



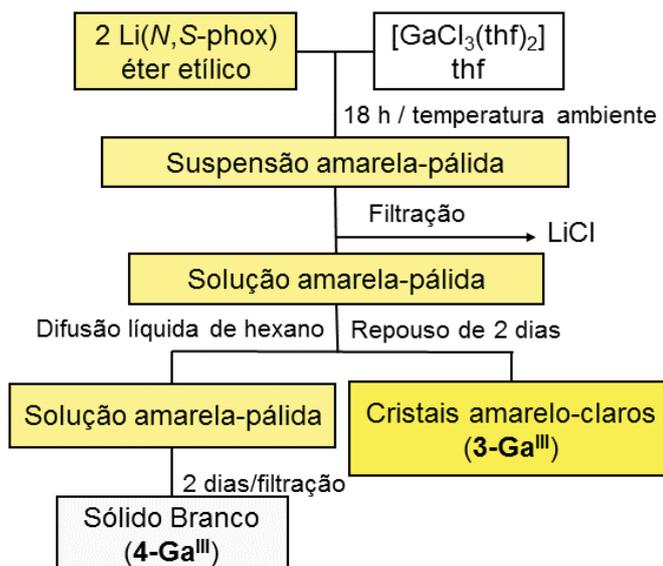
ESQUEMA 2: Fluxograma da reação entre $[\text{VO(acac)}_2]$ e 2Li(N,S-Phox) .

3.7.3 Reação do Li(N,S-Phox) com o $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$

Uma solução de 0,46 g (1,45 mmol) de $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ em 10 mL de thf foi adicionada lentamente com auxílio de um cotovelo a uma solução contendo 0,60 g (2,90 mmol) de Li(N,S-Phox) em éter etílico, ESQUEMA 3. Imediatamente após a mistura dos reagentes, a solução adquiriu uma coloração amarelo pálido. Após 18 h o sólido branco formado foi filtrado, secado sob vácuo ($m = 0,09 \text{ g}$) e descartado (LiCl). A solução mãe foi deixada por 2 dias em repouso dentro da “glove-box” apresentando a formação de poucos cristais amarelo-claros (Produto **3-Ga^{III}**) na parede do balão, que foram isolados por remoção do sobrenadante. A seguir a solução foi concentrada até metade do seu volume e recebeu adição de uma sobrecamada de 15 mL de hexano. Após 2 dias formou um segundo lote de material, que foi filtrado, rendendo 0,42 g de um sólido branco (Produto **4-Ga^{III}**).

Rendimento do produto **3-Ga^{III}**: Não foi calculado

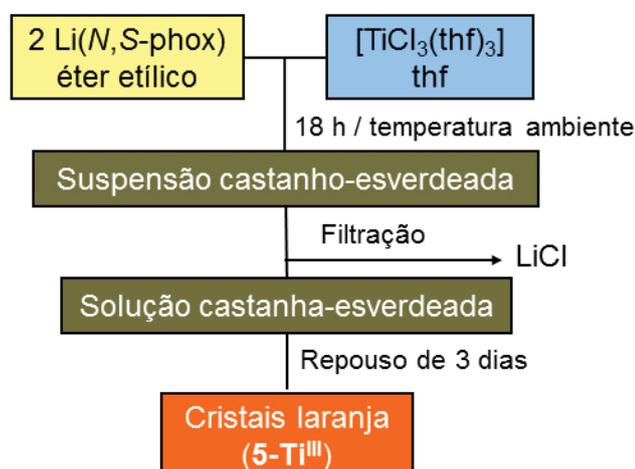
Rendimento do produto **4-Ga^{III}**: 0,42 g, 56% baseado em $[\text{GaCl}(\text{N,S-Phox})_2]$.



ESQUEMA 3: Fluxograma da reação entre $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ e $2 \text{Li}(\text{N},\text{S}-\text{Phox})$.

3.7.4 Reação do $\text{Li}(\text{N},\text{S}-\text{Phox})$ com o $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$

Uma solução azul-clara de 0,437 g (1,18 mmol) de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em 15 mL de thf, foi lentamente adicionada a uma solução de 0,489 g (2,36 mmol) de $\text{Li}(\text{N},\text{S}-\text{Phox})$ em 20 mL de éter etílico, ESQUEMA 4. Imediatamente após a adição, formou-se uma solução castanha-esverdeada que foi deixada em agitação a temperatura ambiente por 18 h. O sal de lítio formado foi isolado por filtração com celite. A seguir, a mistura de reação foi deixada em repouso a temperatura ambiente. Após 1 semana, os cristais laranja formados foram isolados, lavados com 5,0 mL de hexano e secados sob vácuo rendendo 0,230 g do Produto **5-Ti^{III}**. Rendimento total de 5-Ti^{III}: 0,230 g, 70% baseado em $[\text{TiCl}(\text{N},\text{S}-\text{Phox})_2]$

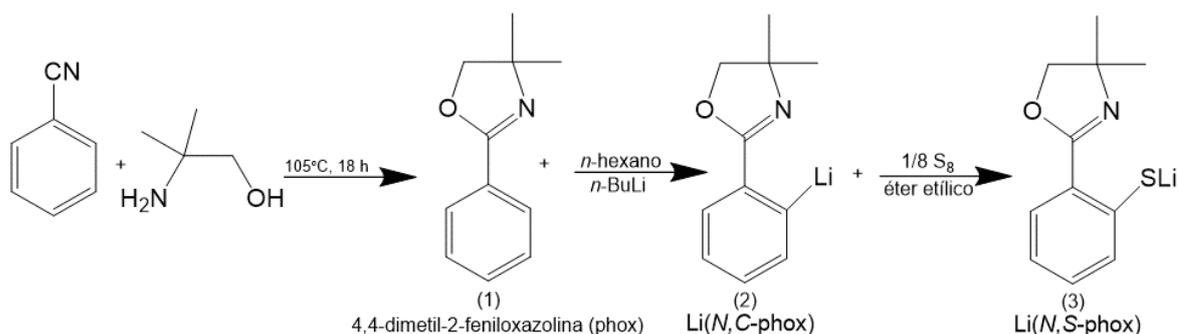


ESQUEMA 4: Fluxograma da reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e $2 \text{Li}(\text{N},\text{S}-\text{Phox})$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS FENILOXAZOLÍNICOS

A metodologia mais utilizada para a obtenção de compostos oxazolínicos funcionalizados foi descrita por Singh e seus colaboradores⁶¹ e envolve basicamente as três etapas apresentadas na ESQUEMA 5. A oxazolina de interesse é formada pelo ataque nucleofílico, do amino álcool de partida ao carbono eletrofílico da benzonitrílica, seguida da litiação da oxazolina funcionalizada na posição 2 do anel benzênico (Etapas 1 e 2). Na terceira etapa ocorre uma reação de inserção de um segundo átomo doador de densidade eletrônica, neste caso em particular exemplificado com enxofre, rendendo o (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio.



ESQUEMA 5: Rota de obtenção do (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio, evidenciando cada produto de reação com os números (1), (2) e (3).

O espectro de RMN de ^1H da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina (Phox) apresenta dois simpletos com deslocamentos em 1,39 e 4,11 ppm, referentes aos 6 hidrogênios metílicos (6H, CH_3) e aos 2 hidrogênios do grupo CH_2 do anel oxazolínico, respectivamente. Os conjuntos de dois sinais com ressonância entre 7 e 8 ppm (multiplete, 5H) podem ser atribuídos aos hidrogênios do anel aromático.⁸⁵ FIGURA 22.

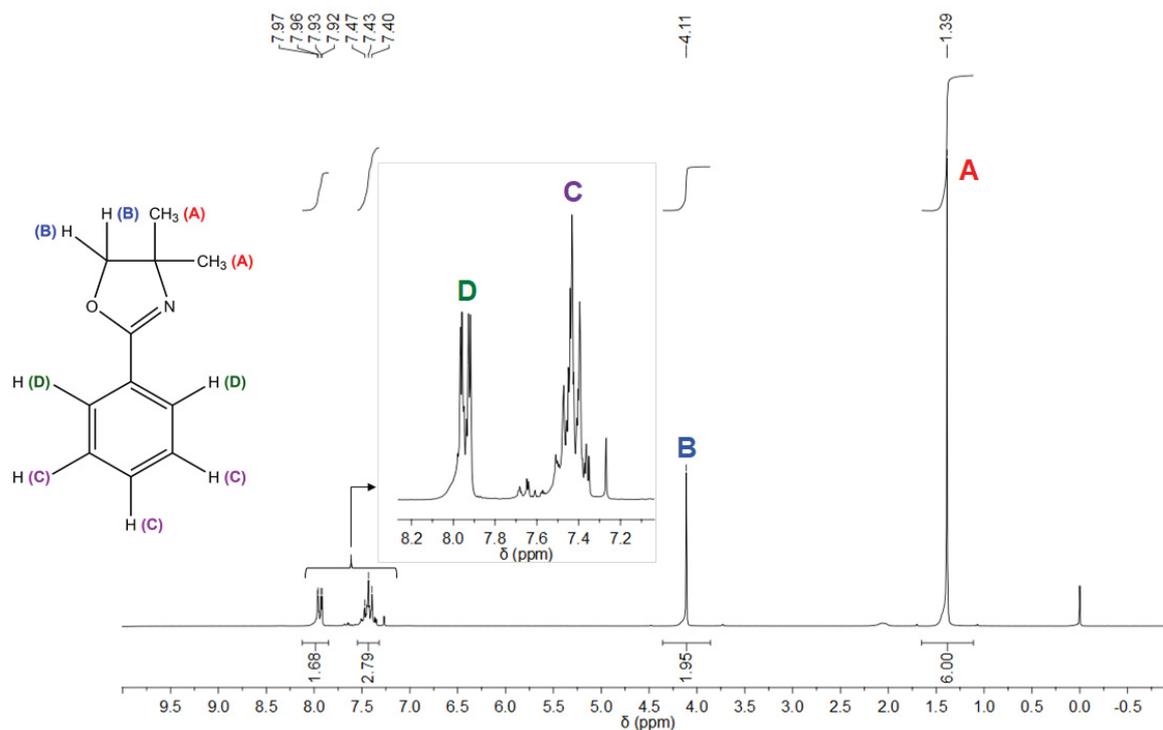


FIGURA 22: Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) obtido para oxazolina de partida (4,4-dimetil-2-feniloxazolina, Phox, registrado em CDCl_3 . Os valores das integrais são compatíveis com o número de átomos de hidrogênio presentes na estrutura apresentada ao lado esquerdo do espectro. O inserto representa a ampliação dos sinais referentes aos hidrogênios aromáticos.

Os compostos Phox e $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ foram analisados por IV FIGURA 23, TABELA 2. A comparação dos espectros dos produtos permitiu confirmar a obtenção da $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ pelo surgimento da banda atribuída ao $\nu(\text{C-S})$ em 729 cm^{-1} . O espectro de IV de $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ apresenta ainda um alargamento de sinais, juntamente com o deslocamento dos sinais de $\nu(\text{C=N})$, $\delta(\text{C-O-C})$ e $\nu(\text{C-CH}_3)$ para menores números de onda em relação aos observados para Phox. Este padrão espectral é compatível com a formação de agregados oligoméricos dos compostos lítidos no estado sólido.

A monosubstituição e a dissibstituição do anel aromático em Phox e em $(N,S\text{-Phox})^-$, diminui sua simetria e possibilita atribuições para os modos normais vibracionais de estiramento e deformação no plano e fora do plano. Estes modos apresentam energias similares sendo observadas sobreposições entre os espectros registrados.

As intensidades variáveis das ligações C=C apresentam bandas entre ($1600, 1500$ e 1450 cm^{-1}). A banda em torno de 3033 cm^{-1} pode ser atribuída ao

estiramento C–H, e a banda em torno de 696 cm^{-1} atribuída a deformação fora do plano para C–H, característica de anéis aromáticos monosubstituído.

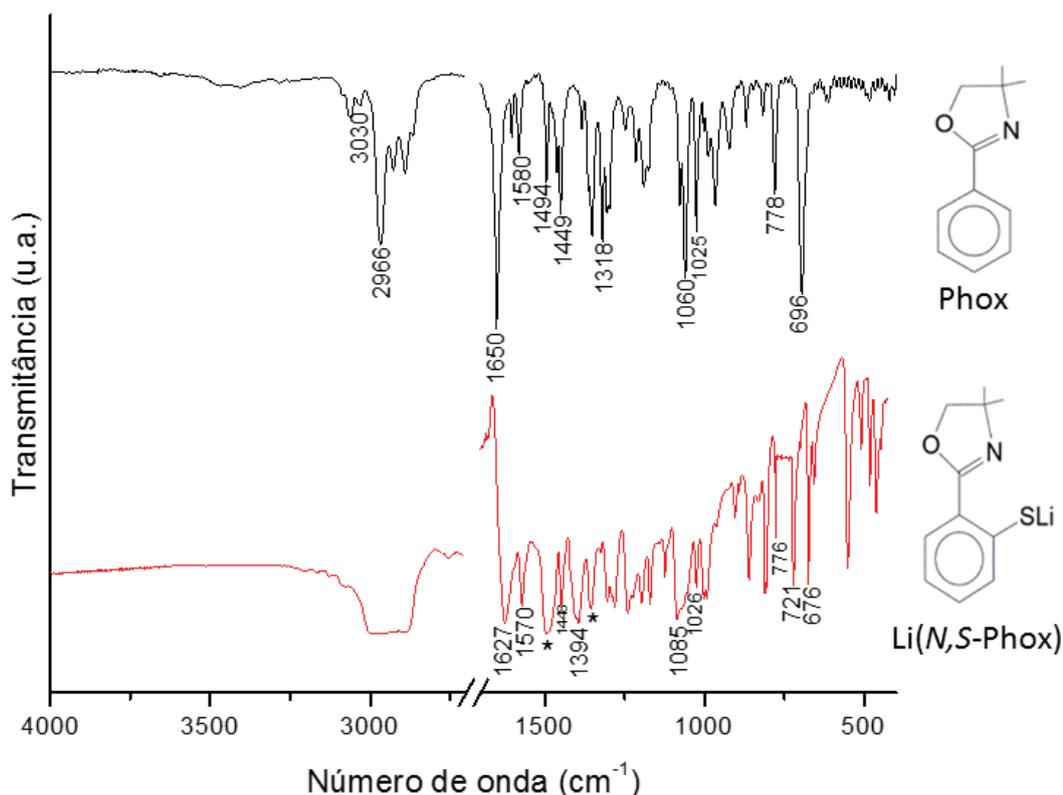


FIGURA 23: Espectros de IV registrados para Phox e Li(*N,S*-Phox). O espectro foi ampliado na região compreendida entre 1800 e 400 cm^{-1} para melhor visualização. A estrutura proposta para os compostos analisados é apresentada a direita.

TABELA 2: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para os compostos Phox, e Li(*N,S*-Phox)⁸⁶

Número de onda (cm^{-1})		Atribuição tentativa ^{86;87}
Phox	Li(<i>N,S</i> -Phox)	
1650/F	1627/F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1352/f	1394/F	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1060/F	1085/F	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1026/F	1026/m	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
778/F	776/F	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
-	721/F	$\nu(\text{C}-\text{S})$
3030/F	-	$\nu\text{C}-\text{H}$ (aromático)
1580/f, 1494/m e 1449/m	1570/m, 1440/f	$\text{C}=\text{C}$ (aromático)
696/F	676/F	$\delta\text{C}-\text{H}$ (aromático)

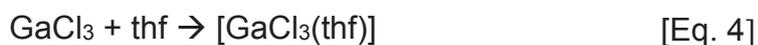
ν = estiramentos simétricos e antissimétricos; δ = deformação angular no plano e fora do plano; f = fraca; m = média; F = forte. – bandas não observadas, ou sobrepostas com as bandas do óleo mineral.

4.2 PREPARAÇÃO DO PRECURSOR DE GÁLIO(III)

4.2.1 Síntese, análise elementar e solubilidade

Atualmente entre os materiais mais utilizados como precursores de gálio(III) predominam os cloretos e nitratos, devido a fácil substituição destes ligantes da esfera de coordenação do metal. Um dos problemas enfrentados pelo nosso grupo de pesquisa é a decomposição do GaCl₃ anidro, mesmo dentro de um tubo de Schlenk estocado na “glove-box”, fazendo com que todo o reagente contido na ampola fornecida pelo fabricante tenha que ser utilizado de uma única vez. Tendo em vista essa dificuldade, se fez necessário a obtenção de um material de partida de gálio(III) que pudesse ser mais facilmente manipulado e estocado.

A busca por complexos de gálio com ligantes que pudessem ser facilmente substituídos pelos pré-ligantes de interesse nos levou ao complexo de thf [GaCl₃(thf)].⁸² Este composto foi descrito como sendo preparado pela reação estequiométrica entre o thf e o GaCl₃ anidro a temperatura ambiente (EQUAÇÃO 4).

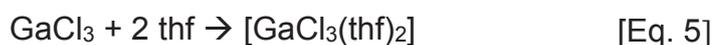


Como esperado, durante a tentativa de reprodução desta síntese, o GaCl₃ mostrou-se bastante reativo e a reação precisou ser conduzida usando um cotovelo de vidro para conectar os balões que continham o sal de gálio e os solventes thf e hexano. Durante o processo, não foi possível adicionar apenas a quantidade de thf inicialmente programada e um excesso de aproximadamente 1,5 vezes acabou sendo utilizado. Os cristais incolores obtidos foram analisados por microanálise, TABELA 3.

TABELA 3: Valores calculados e obtidos para porcentagem de carbono e hidrogênio para formulação [GaCl₃(thf)₂]

Teores (% m/m)	C	H
Calculados para [GaCl ₃ (thf)]	19,36	8,06
Calculados para [GaCl ₃ (thf) ₂]	30,00	5,03
Obtidos para os cristais incolores	28,22	5,04

Os resultados de microanálise evidenciam que o produto contém uma molécula a mais de thf por complexo do que o complexo descrito na literatura, provavelmente devido ao excesso de thf empregado na reação. A (EQUAÇÃO 5) refere-se a síntese realizada.



Os cristais incolores de $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ foram solúveis em tolueno, dimetoxietano, thf, isopropanol e metanol, e insolúveis em hexano. A boa solubilidade do composto é bastante promissora, pois permite que este seja empregado como material de partida em meios com polaridades diferentes.

4.2.2 Difração de raios X de monocristal

A análise por difração de raios X de monocristal confirmou a obtenção do complexo mononuclear $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$, FIGURA 24a. Os dados de refinamento e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados estão listados nas TABELAS 4 e 5. A esfera de coordenação do gálio é compreendida por 3 ligantes clorido, ocupando as posições equatoriais e dois ligantes thf nas posições apicais, orientados paralelamente um ao outro, sua cela unitária possui 4 unidades discretas ($Z = 4$) em um sistema cristalino ortorrômbico.

Em sistemas de número de coordenação igual a 5, uma representação ideal de uma geometria piramidal quadrática (C_{4v}) é associada aos ângulos ($\alpha = \beta = 180^\circ$), onde α e β são os maiores ângulos de valência envolvendo o centro metálico. Já em sistemas com geometria bipiramidal trigonal (D_{3h}), o $\alpha = 120^\circ$ e ($\alpha - \beta$) é igual a 60° . Porém, usualmente complexos pentacoordenados apresentam estruturas distorcidas, com valores intermediários para ($\alpha - \beta$).

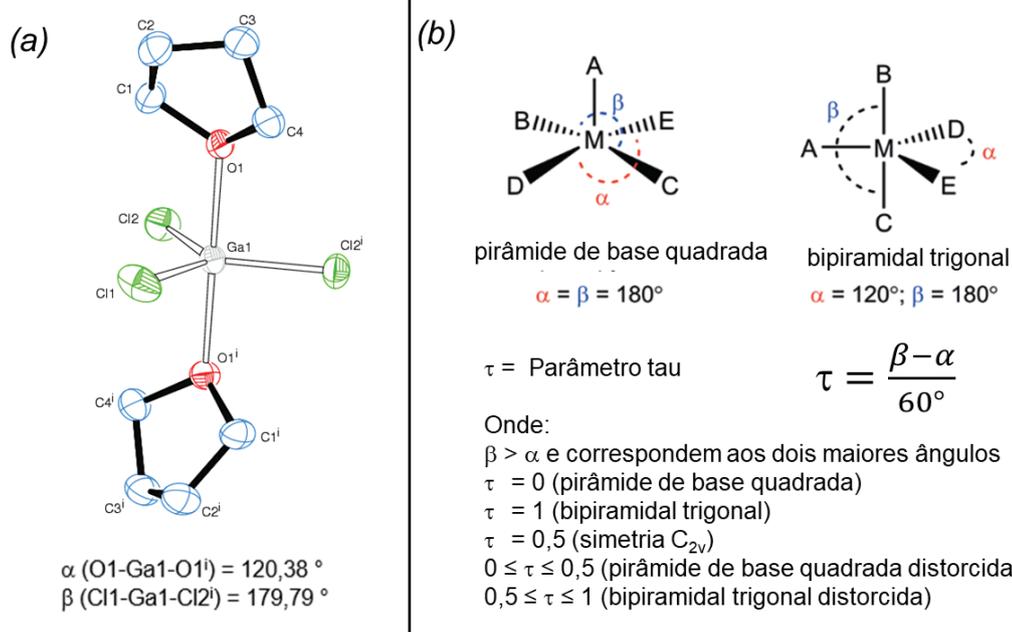


FIGURA 24: (a) Representação ORTEP da estrutura de $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$, com esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram representados com 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo. (b) Definição do parâmetro τ ⁸⁸

TABELA 4: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$

Fórmula unitária	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{GaO}_2$
Massa molar (g mol^{-1})	320.28
Dimensões do cristal	0,279 x 0,169 x 0,148 mm
Sistema cristalino	Ortorrômico
Grupo espacial	Pbcn
Parâmetros reticulares	$a = 10,5281(9)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9,7577(9)\text{Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 12,5709(11)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume da cela unitária	$1291.4(2)\text{Å}^3$
Densidade	$1,647\text{ mg/m}^3$
Número de unidades discretas na cela unitária, Z	4
F(000)	648
Coefficiente de absorção	$2,726\text{ mm}^{-1}$
Temperatura de coleta dos dados	200(2)K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Faixa da coleta de dados (ângulo θ)	3,775 até 27,498°
Faixa da coleta de dados (índices h, k, l)	$-13 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
Número de reflexões coletadas	125233
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	1226
Número de reflexões independentes	1487 [$R_{\text{int}} = 0.092$]
Goodness-of-fit on F^2	1,071
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	32 e $-0,22\text{ e Å}^{-3}$
Índice R final* para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,022, wR_2 = 0,050$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,033, wR_2 = 0,054$

*Cálculos de acordo com a definição do programa SHELXS-2013⁸⁹

TABELA 5: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para [GaCl₃(thf)₂]

Tipo de ligação	Átomos envolvidos	Comprimentos da ligação (Å)
Ga–O	Ga(1)–O(1)	2,1182(12)
	Ga(1)–O(1)'1	2,1183(12)
Ga–Cl	Ga(1)–Cl(2)	2,1691(5)
	Ga(1)–Cl(2)'1	2,1691(5)
	Ga(1)–Cl(1)	2,1741(7)
Tipo de ângulo	Átomos envolvidos	Ângulo (°)
O–Ga–O	O(1)–Ga(1)–O(1)'1	179,79(7)
	O(1)–Ga(1)–Cl(2)	89,70(3)
O–Ga–Cl	O(1)'1–Ga(1)–Cl(2)	90,41(3)
	O(1)–Ga(1)–Cl(2)'1	90,41(3)
	O(1)'1–Ga(1)–Cl(2)'1	89,70(3)
	O(1)–Ga(1)–Cl(1)	89,89(3)
	O(1)'1–Ga(1)–Cl(1)	89,90(3)
	Cl(2)–Ga(1)–Cl(2)'1	119,23(3)
Cl–Ga–Cl	Cl(2)–Ga(1)–Cl(1)	120,384(14)
	Cl(2)#1–Ga(1)–Cl(1)	120,383(14)

Para auxiliar na determinação de geometria, em 1984, Addison⁸⁸ definiu o parâmetro estrutural tau-5 como $\tau_5 = (\alpha - \beta)/60$ (FIGURA 24b), onde a faixa de valores obtidos entre 0 e 1, é compreendida como valores contínuos para o grau de trigonalidade entre as geometrias bipiramidal trigonal e piramidal quadrática.

A geometria do gálio é bipiramidal trigonal. O ângulo médio da ligação (Cl(2)-Ga(1)-Cl(1)) é de 120,38° e para (O(1)-Ga(1)-O(1)) é de 179,79°, indicando uma geometria com ângulos próximos da idealidade para esta geometria (FIGURA 11b). Os comprimentos médios da ligação Ga-Cl e Ga-O de 2,16 e 2,11 Å, estão dentro da faixa relatada para complexos de gálio(III) contendo cloreto e thf como ligantes.⁹⁰

A estrutura de raios X de [GaCl₃(thf)₂] foi anteriormente relatado por M. Nieger e seus colaboradores (número do Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) 181829), para a qual os dados de síntese e caracterização, não foram disponibilizados.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A análise de IV dos cristais incolores evidenciou a presença de thf, com o surgimento de bandas intensas características do thf na região de 913 cm^{-1} $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, e 1052 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$.⁹¹ Essas bandas são observadas com significativos deslocamentos em relação ao thf livre, sugerindo a coordenação ao centro metálico. FIGURA 25.

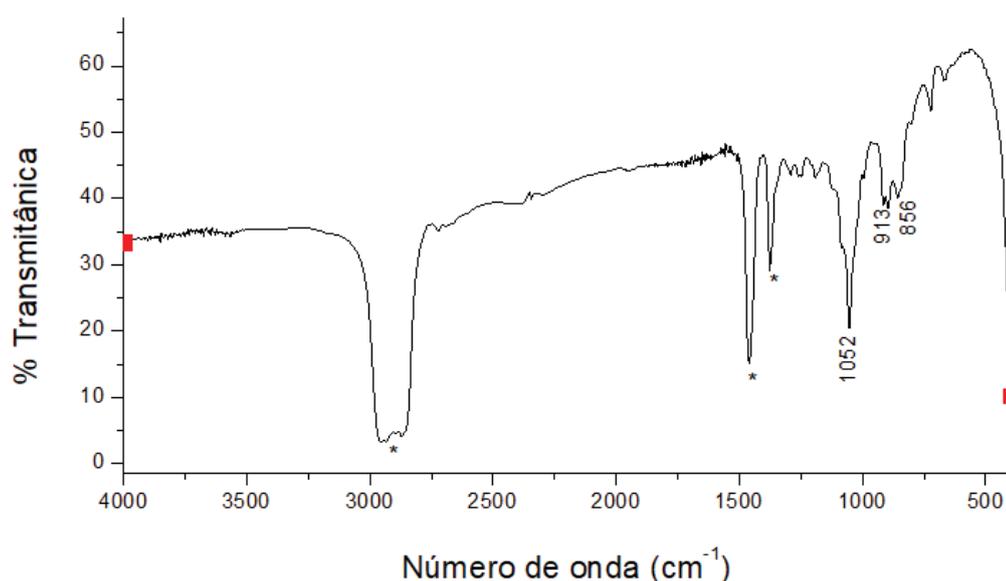


FIGURA 25: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ em emulsão com óleo mineral.

Com auxílio da teoria de grupos, foi realizada uma análise dos modos normais vibracionais deste complexo. Utilizando a tabela de caracteres para o grupo pontual D_{3h} , os modos irreduzíveis foram deduzidos aplicando o projetor de operação. Dos três modos normais de vibração deduzidos, dois são ativos (degenerados) e um inativo (não degenerado), FIGURA 26. Para tal, considerou-se que moléculas não-lineares com N átomos, possuem $3N$ graus de liberdade, (3 de translação e 3 de rotação) desta forma $(3N-6)$ graus de liberdade vibracional.

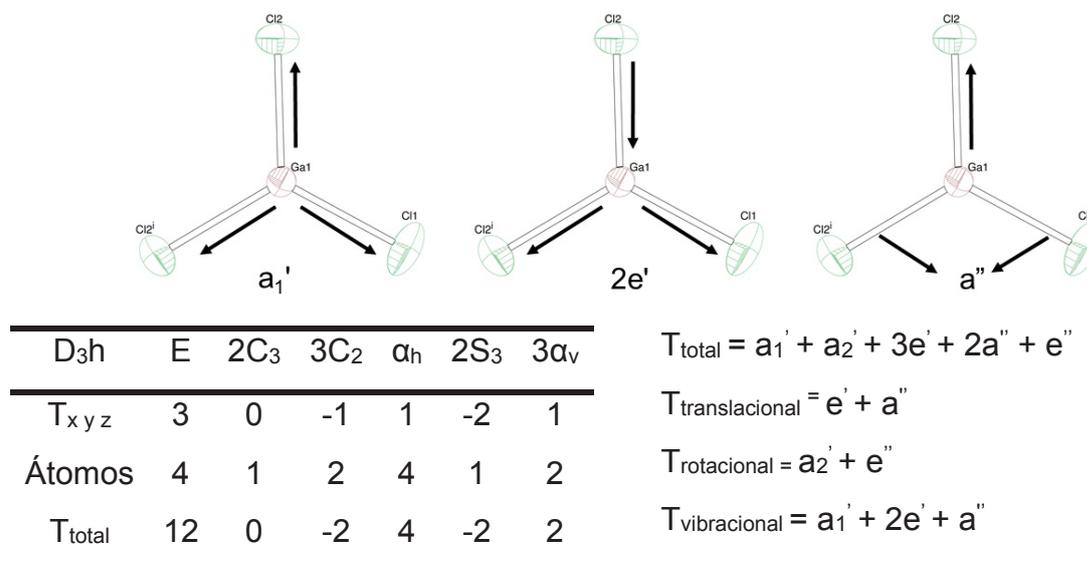


FIGURA 26: (a) Modos normais de vibração para unidade Ga-Cl do complexo [GaCl₃(thf)₂]. (b) tabela de caracteres obtida para grupo pontual D_{3h}. (c) Dedução de todos modos normais redutíveis e irreduzíveis (translacional, rotacional e vibracional).

Para os ligantes tetra-hidrofurano posicionados no eixo z, devido sua simetria são esperados apenas dois modos irreduzíveis, um antissimétrico ativo e um simétrico duplamente degenerado não ativo no infravermelho.

Considerando um sistema isolado, com uma unidade diatômica M-Cl, foi possível realizar aproximações com um oscilador harmônico, dos modos normais vibracionais, os termos foram expressos em números de onda (cm⁻¹), com a seguinte EQUAÇÃO 6. Onde K, é a constante de força de ligação e μ corresponde a massa reduzida da molécula, o valor obtido em está dentro da faixa esperada para ligação Ga-Cl, em 385 cm⁻¹. Este modo vibracional não foi observado experimentalmente por estar fora da faixa detecção do equipamento.

$$\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{Eq 6}$$

4.2.4 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear

O espectro de RMN de ¹H registrado para [GaCl₃(thf)₂], em CDCl₃, apresenta apenas os sinais referentes ao ligante thf FIGURA 27. O espectro apresenta dois tripletos intensos, com deslocamento químico em 2,03 ppm

($J = 2$ Hz) e 4,06 ppm ($J = 1,57$ Hz), referentes aos hidrogênios dos grupos CH_2 não equivalentes do thf. Os sinais apresentam-se deslocados em relação aos observados para o thf livre (1,84 e 3,73 ppm)⁹², confirmando a coordenação do thf ao gálio. A ausência de sinais adicionais sugere que os ligantes thf encontram-se em posições apicais e que em solução, os complexos sejam mononucleares.

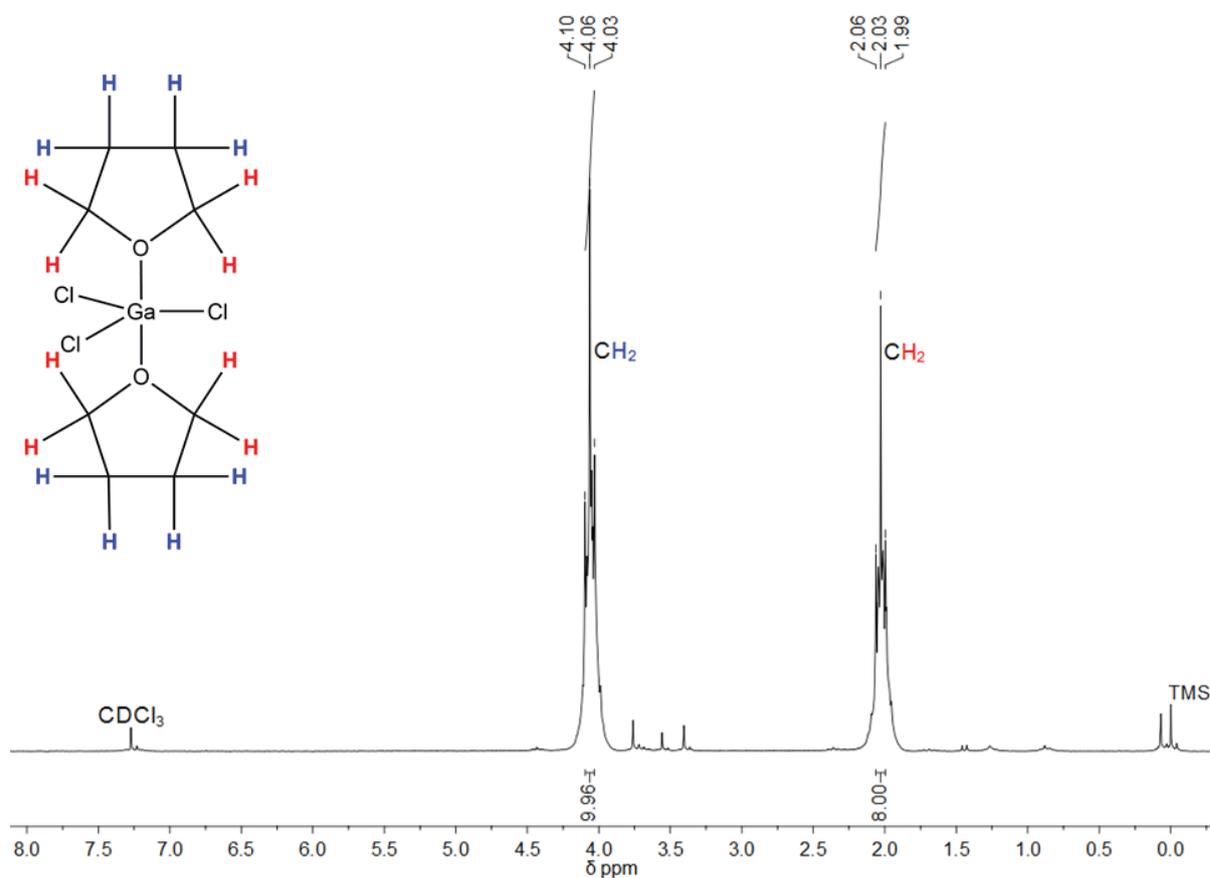


FIGURA 27: Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) obtido para $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$, registrado em CDCl_3 .

4.3 PRECURSOR DE TITÂNIO(III)

4.3.1 Síntese, dosagem de metal e solubilidade

Em trabalhos anteriores do grupo utilizava o TiCl_3 como material de partida de titânio(III), no entanto a venda deste reagente foi suspensa no Brasil pelo fornecedor (Aldrich) logo após o início deste trabalho. Diante disto, para viabilizar o

desenvolvimento do projeto foi necessário preparar um precursor de titânio(III), que fosse solúvel em solventes orgânicos, partindo do TiCl_4 comercialmente disponível.

Entre as metodologias disponíveis, optou-se por preparar o complexo de titânio(IV) $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$, através da adição direta do TiCl_4 a uma mistura de thf em hexano (1:1,5), e reduzi-lo para formar $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$. Entre os possíveis agentes redutores, magnésio, lítio, potássio, sódio, e alumínio descritos na literatura, optamos pelo uso do alumínio para evitar a obtenção de mistura de produtos de titânio(III) e titânio(II), de difícil de separação (EQUAÇÕES. 7 e 8).



A metodologia empregada difere-se da descrita anteriormente na literatura⁸³ por ter sido introduzida uma etapa de filtração por celite para remover impurezas sólidas, eliminando assim a presença de impurezas de alumínio relatadas. Os valores obtidos na dosagem de titânio ($\% \text{Ti}_{\text{teórico}} = 12,92$ e $\% \text{Ti}_{\text{exp}} = 13,01$) e alumínio ($\% \text{Al}_{\text{exp}} = 0,00\%$), corroboram a obtenção de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em alto grau de pureza. O produto foi solúvel em thf, tolueno e éter etílico e insolúvel em hexano.

Existem duas possibilidades de isômeros para o complexo $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$. No CCDC foram encontrados os depósitos de duas estruturas (nº 294196 e 1131919) deste complexo e ambas correspondem ao isômero meridional *mer*- $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$.⁹³

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de IV registrados para $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ foram similares aos obtidos para $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ e para outros complexos contendo apenas thf como ligante orgânico.⁹⁴ A ocorrência de bandas intensas, são atribuídas aos modos vibracionais simétricos (A_1 , 909 cm^{-1} (C–O–C)), e antissimétricos (B_1 , 1069 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C–O–C})$)⁹¹ características do thf, essas bandas são observadas com significativos deslocamentos, sugerindo a coordenação através do átomo de oxigênio ao centro metálico. As demais bandas são relativas a modos vibracionais existentes no esqueleto carbônico do thf.

4.3.3 Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica

Devido ao carácter paramagnético do titânio(III) ($3d^1$, $s = 1/2$)⁹⁵, o sólido azul claro foi analisado por RPE. As medidas foram realizadas no sólido pulverizado a 77 K FIGURA 28.

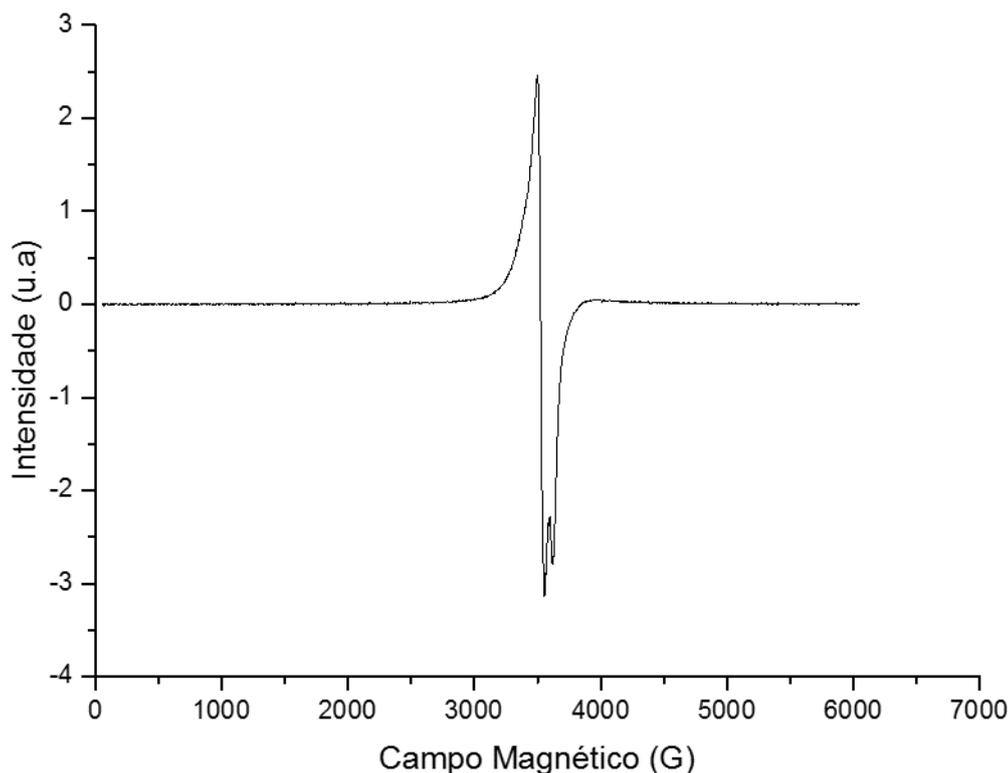


FIGURA 28: Espectro de EPR de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ registrado no sólido pulverizado a 77 K.

O espectro apresenta uma linha alargada de $g_{\perp} = 1,90$, centrada em 3500 G ($\Delta_{p-p} = 112$ G) e uma segunda linha de menor intensidade com $g_{\parallel} = 1,85$. No entanto a medida da largura de linha deste segundo sinal não foi realizada devido à sobreposição com o sinal perpendicular. O perfil espectral é compatível com a presença de uma espécie mononuclear de titânio(III) axial (^{48}Ti ($S = 1/2$ e $I = 0$), como relatado na literatura para a espécie *mer*- $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ ⁹³.

4.3.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

O espectro eletrônico do $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em thf possui uma banda intensa abaixo de 300 nm atribuída a transferência de carga dos ligantes para o metal

($3d(\text{Ti}) \leftarrow 2p(\text{O})$) e duas bandas de menor intensidade na região do visível atribuídas a transições $d-d$ do titânio(III). A presença destas bandas em 492 e 660 nm é compatível com um complexo mononuclear que apresenta microsimetria C_{2v} . Nesta simetria o termo do estado fundamental 2D se desdobra em 5 estados de energia: $B_2(dyz)$, $B_1(xz)$, $A_2(xy)$, $A_1(1)(\cos\varpi(z^2)+\text{sen}\varpi(x^2y^2))$ e $A_1(2)(\text{sen}\varpi(z^2)+\cos\varpi(x^2y^2))$. As transições observadas são $A_1(1) \leftarrow B_2$ e $A_1(2) \leftarrow B_2$, respectivamente.⁹³ FIGURA 29.

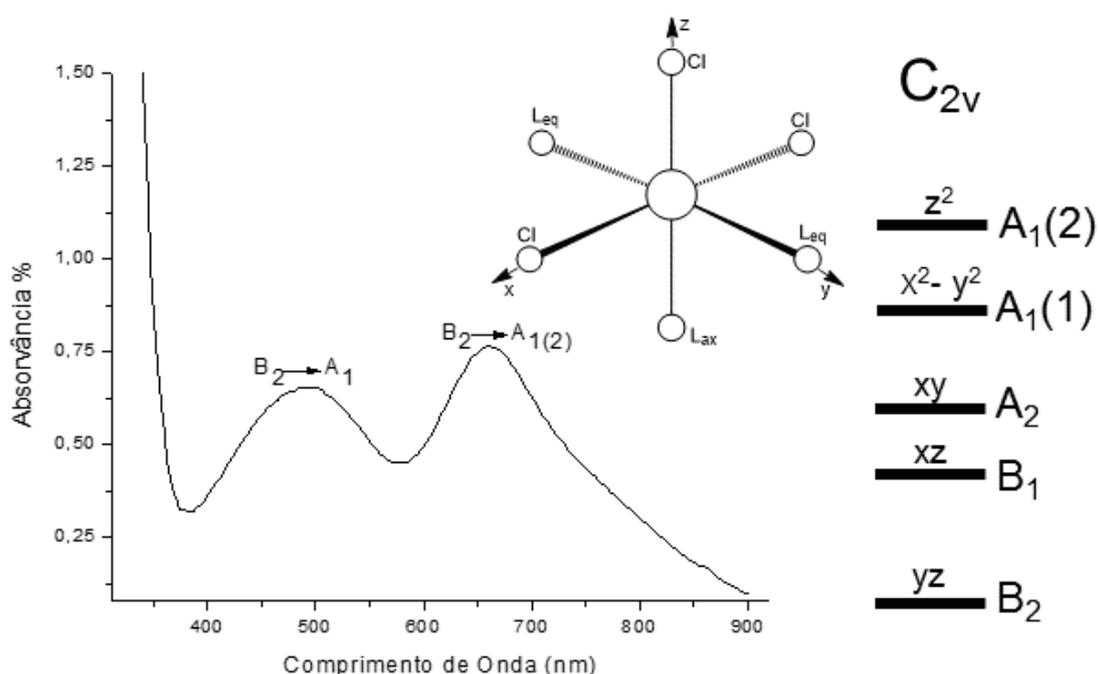


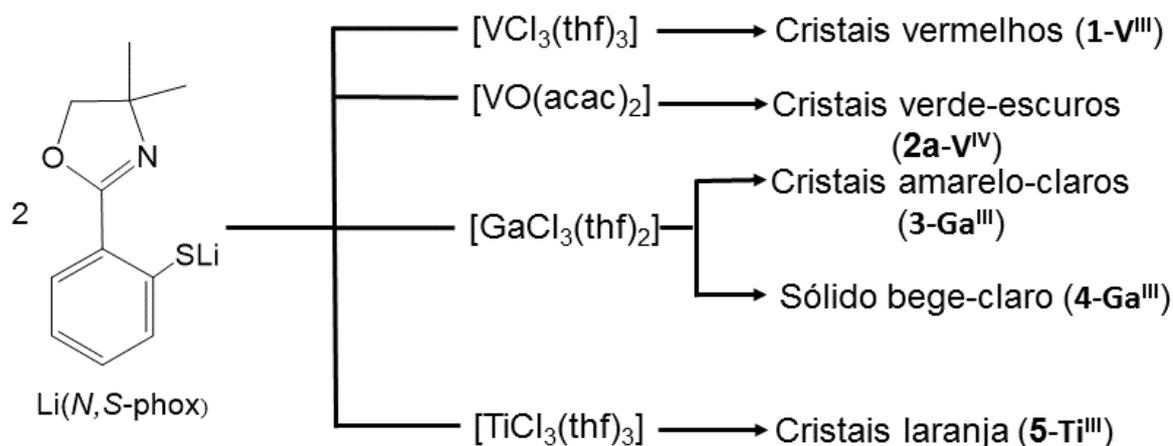
FIGURA 29: Espectro eletrônico de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em solução de thf ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$). Os insertos mostram a distribuição dos ligantes evidenciando a distorção de Jahn-Teller no eixo z (Cl-Ti- L_{ax}), e o diagrama geral de energia para compostos que apresentam microsimetria C_{2v} .

4.4 SÍNTESE DE COMPLEXOS METÁLICOS CONTENDO O LIGANTE (4,4-DIMETILOXAZOLIN-2-IL)TIOFENOLATO

As reações entre o $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ com os precursores dos metais vanádio(III), gálio(III) e titânio(III) foram realizadas na estequiometria 1 metal : 2 pré-ligante. No procedimento experimental foi descrito apenas as reações realizadas neste trabalho. Como haviam diferenças nos procedimentos descritos anteriormente em diferentes trabalhos do grupo,^{67;68} optou-se por fixar o tempo da

etapa de formação do sal de lítio em 2 h, formando uma suspensão amarelada que foi adicionada diretamente a solução dos precursores metálicos. Todas as reações apresentaram a formação de cloreto de lítio, que foi isolado, analisado por IV e descartado.

As misturas de reação renderam produtos com as características macroscópicas apresentadas no ESQUEMA 6.



ESQUEMA 6: Reações entre o (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio com os precursores dos metais na proporção 2:1 e seus respectivos produtos.

4.4.1 Avaliação da influência do solvente de reação em sistemas de vanádio(III) e (IV) desenvolvidos anteriormente pelo grupo

Nossos estudos foram iniciados avaliando a reatividade do $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ com o precursor $[\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{thf})_3]$, adaptando-se as condições de síntese descrita na dissertação de mestrado da Rúbia C. R. Bottini⁶⁷, para o complexo pentacoordenado $[\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}(N,S\text{-Phox})_2]$. Dados de literatura para uma reação análoga com o pré-ligante (4,4-dimetil-2-oxazolin-2-il) hidroxifenolato de lítio, $\text{Li}(N,O\text{-Phox})$, mostraram que quando o thf foi utilizado como solvente, formou-se o complexo octaédrico bisquelato *trans*- $[\text{VCl}(N,O\text{-Phox})_2(\text{thf})]^{60}$, em que a esfera de coordenação do metal é completada com uma molécula de thf FIGURA 30. A preparação de um composto de vanádio(III) análogo permitiria avaliar o efeito da geometria do complexo sobre a sua resposta magnética, mantendo um ambiente de coordenação similar ao de $[\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}(N,S\text{-Phox})_2]$.

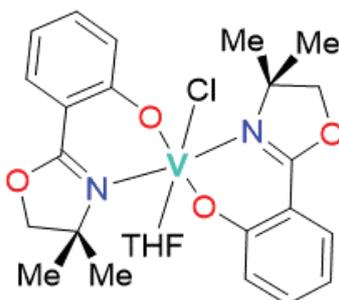


FIGURA 30: Complexo octaédrico de vanádio(III), $trans-[(VCl(N,O-Phox)_2(thf))]^{60}$, relatado por Floriani *et al.*

Desta forma, além de fixar o tempo de formação do $Li(N,S-Phox)$ em 2 h, a reação foi realizada trocando o solvente tolueno, empregado anteriormente, por thf. No entanto, desta reação foram isolados cristais vermelhos ($1-V^{III}$) similares aos descritos anteriormente.

A análise por difração de raios X de monocristal revelou que o thf não foi incorporado a estrutura de $1-V^{III}$, gerando o produto $[VCl(N,S-Phox)_2]$ FIGURA 31. A comparação entre os dados cristalográficos obtidos para $1-V^{III}$ com os relatados anteriormente é apresentada na TABELA 6. A obtenção do complexo sem o thf pode ter sido causada pelo impedimento estérico gerado pelos átomos de enxofre, que são mais volumosos que os átomos de oxigênio.

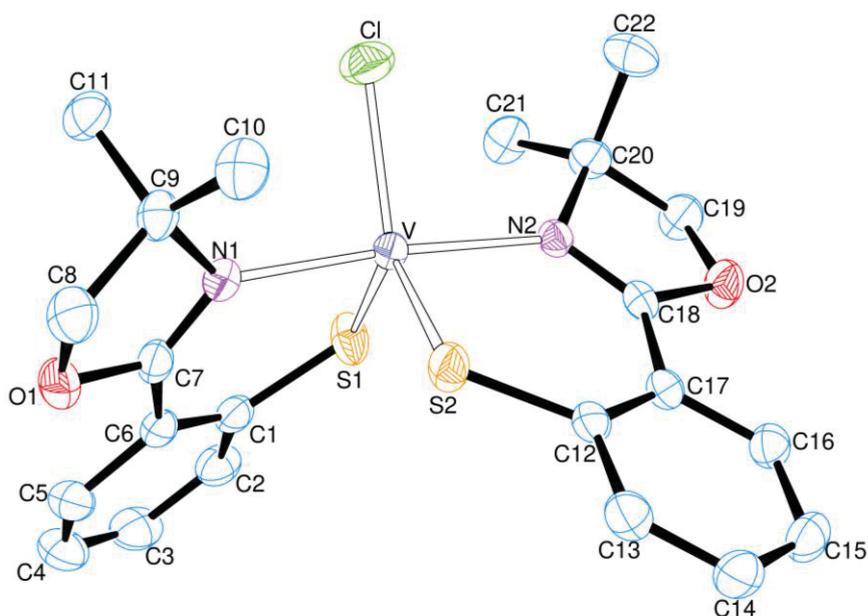


FIGURA 31: Representação ORTEP de $VCl(N,S-Phox)_2$ $1-V^{III}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os elipsoides foram desenhados com 50% da densidade de probabilidade.

TABELA 6: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[VCl(N,S\text{-Phox})_2]$ comparados com os obtidos para o produto **1-V^{III}**

	$[VCl(N,S\text{-Phox})_2]$	1-V^{III}
Fórmula unitária	$C_{22}H_{24}ClN_2O_2S_2V$	$C_{22}H_{24}ClN_2O_2S_2V$
Sistema Cristalino /Grupo espacial	Monoclínico / <i>Cc</i>	Monoclínico / <i>Cc</i>
Parâmetros reticulares Å°	$a = 13,8217(4)$	$a = 13,3451(6)$
	$b = 14,5654(3)$	$b = 12,6779(8)$
	$c = 11,3603(3)$	$c = 19,5206(12)$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
	$\beta = 98,399(1)$	$\beta = 100,687(3)$
Volume da célula unitária	$2262.86(10) \text{ \AA}^3$	$2237,8(4) \text{ \AA}^3$
Índice <i>R</i> final	$R_1 = 0,023$	$R_1 = 0,066$
	$wR_2 = 0,057$	$wR_2 = 0,132$

*Cálculos de acordo com a definição do programa SHELXS-2013⁸⁹

Este complexo ainda permanece inédito na literatura. A principal vantagem das condições sintéticas empregadas neste trabalho foi o aumento do rendimento do complexo desejado, passando de 42 para 69%.

Para verificar o efeito da variação do solvente, em um segundo sistema já conhecido pelo grupo, optou-se por realizar a reação entre $Li(N,S\text{-Phox})$ com $[V^{IV}O(\text{acac})_2]$, onde *acac* = acetilacetato (EQUAÇÃO 9). A reação foi realizada adaptando-se as condições de síntese descrita na dissertação de mestrado da Maria C. Chaves⁶⁸, para produzir $[V^{IV}O(N,S\text{-Phox})_2]$. Desta forma, a reação foi conduzida em thf e em tolueno. A reação em thf levou a obtenção do produto $[V^{IV}O(N,S\text{-Phox})_2]$ desejado em alto rendimento (80%).



A tentativa de reprodução do sistema em tolueno gerou cristais verde-escuros (**2-V^{IV}**) obtidos pela cristalização direta da solução mãe. A análise por difração de raios X de monocristal de **2-V^{IV}** confirmou a obtenção do complexo desejado, no entanto a cela unitária do cristal analisado (monoclínica, *Cc*) se difere do complexo anteriormente descrito pelo grupo (monoclínico, *P21/c*). A mudança no empacotamento cristalino foi causada pela incorporação de uma molécula de tolueno por complexo, gerando um produto de formulação $[VO(N,S\text{-Phox})_2] \cdot C_7H_8$, FIGURA 32a.

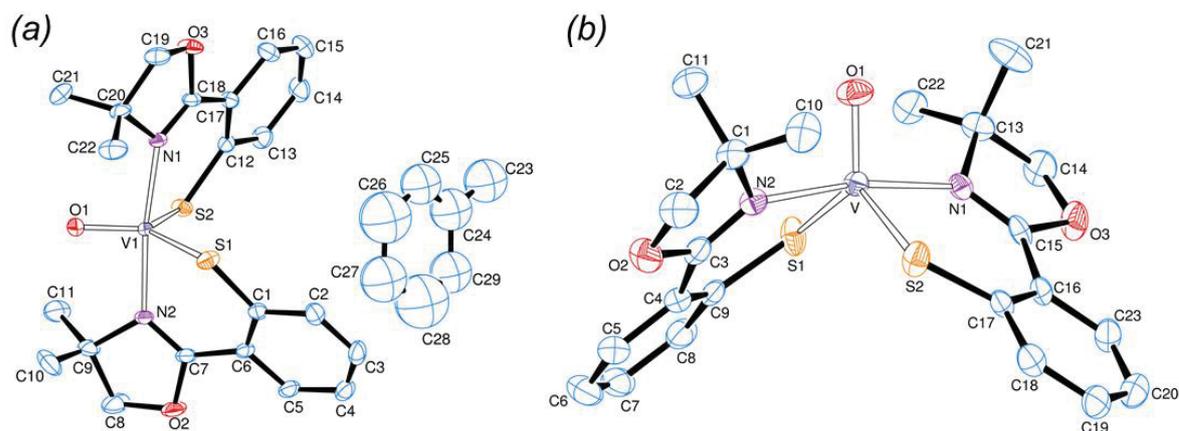


FIGURA 32: Representação ORTEP das estruturas obtidas para os complexos de vanádio(IV) com o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato: (a) $[VO(N,S-Phox)_2] \cdot C_7H_8$, **2-V^{IV}**. Para gerar a figura foi necessário manter os átomos de carbono do tolueno com um fator de ocupação 1. (b) Complexo $[V^{IV}O(N,S-Phox)_2]$ (**2a-V^{IV}**) obtido pela recristalização de **2-V^{IV}**.

A estrutura do complexo mononuclear em $[VO(N,S-Phox)_2] \cdot C_7H_8$, apresenta um centro de vanádio(IV) em geometria bipiramidal trigonal distorcida ($\tau = 0,86$), definida por um grupo vanadila ($V=O$) e por 2 ligantes ($N,S-Phox$) ocupando as posições equatoriais. A estrutura de **2-V^{IV}** é inédita em nosso grupo de pesquisa, no entanto, esta não foi totalmente refinada porque o cristal apresentava grande desordem nos átomos de carbono do anel aromático na molécula de tolueno.

Na tentativa de se obter um melhor conjunto de dados cristalográficos para o Produto **2-V^{IV}**, este foi recristalizado em tolueno, rendendo após poucos dias, o Produto **2a-V^{IV}**. A análise de **2a-V^{IV}** por difração de raios X de monocristal evidenciou que este cristalizou no sistema monoclinico Cc , como relatado anteriormente pelo grupo para $[VO(N,S-Phox)_2]$ TABELA 7 e FIGURA 32b. Os dados cristalográficos obtidos para o **2-V^{IV}** e **2a-V^{IV}** foram comparados com os relatados para o $[VO(N,S-Phox)_2]$.

TABELA 7: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[\text{VO}(\text{N,S-Phox})_2]^{68}$ comparados com os obtidos para os Produtos **2-V^{IV}** e **2a-V^{IV}**

	$[\text{VO}(\text{N,S-Phox})_2]^{42}$	2-V^{IV}	2a-V^{IV}
Fórmula unitária	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{V}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{V},$ C_7H_8	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{V}$
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>Cc</i>	<i>P21/c</i>	<i>Cc</i>
Parâmetros reticulares Å°	<i>a</i> = 13,5575(16)	<i>a</i> = 13,3451(6)	<i>a</i> = 13,770(2)
	<i>b</i> = 14,5139(16)	<i>b</i> = 12,6779(8)	<i>b</i> = 14,662(3)
	<i>c</i> = 11,2533(11)	<i>c</i> = 19,5206(12)	<i>c</i> = 11,3134(19)
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
	$\beta = 102,57(4)$	$\beta = 93,89(2)$	$\beta = 102,38(5)$
Volume da célula unitária	2161,2(4) Å ³	2801,2(3) Å ³	2231,0(7) Å ³
Índice <i>R</i> final	<i>R</i> ₁ = 0,0326	<i>R</i> ₁ = 0,070	<i>R</i> ₁ = 0,052
	<i>wR</i> ₂ = 0,0623	<i>wR</i> ₂ = 0,163	<i>wR</i> ₂ = 0,105

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-2013.⁸⁹

Os resultados de análise elementar do Produto **2a-V^{IV}** apontam para a reprodução do sistema relatado anteriormente no grupo em bom grau de pureza TABELA 8.

TABELA 8: Resultados de análise elementar obtidos para **2a-V^{IV}**

Teores (% m/m)	C	N	H
Calculado para $[\text{VO}(\text{N,S-Phox})_2]$	55,10	5,84	5,04
Calculado para $[\text{VO}(\text{N,S-Phox})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	60,93	4,90	5,64
Obtidos para 2a-V^{IV}	54,8	5,40	5,93

Os resultados de reprodução do sistema com vanádio(IV) novamente apontam para melhores rendimentos para a reação realizada em thf (80%) enquanto que em tolueno foi necessário introduzir uma etapa de purificação para que o produto fosse obtido puro em 31% de rendimento. Diante do exposto acima, as sínteses dos complexos com gálio(III) e titânio(III) foram realizadas apenas em thf.

4.5 REAÇÃO DO $\text{Li}(\text{N,S-Phox})$ COM O PRECURSOR DE GÁLIO(III)

A reação do $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$ com $\text{Li}(\text{N,S-Phox})$ produziu cristais amarelo-claros com formato de placas (**3-Ga^{III}**) poucas horas após a filtração do LiCl. No entanto, devido à pequena quantidade de material isolado, não foi possível calcular

o rendimento e o produto foi caracterizado apenas por DRX de monocristal. Após o isolamento de **3-Ga^{III}**, o líquido mãe foi concentrado e recebeu a difusão lenta de hexano, gerando um sólido branco finamente dividido (**4-Ga^{III}**) em bom rendimento. O sólido foi solúvel apenas em clorofórmio e foi caracterizado por técnicas espectroscópicas e análise elementar.

4.5.1 Caracterização de **3-Ga^{III}**

4.5.1.1 Difração de raios X de monocristal

A análise por DRX de monocristal de **3-Ga^{III}** revelou uma estrutura molecular do tipo trinuclear de formulação $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N},\text{S-Phox})_3]$, onde os centros de gálio estão unidos por pontes sulfeto (S^{2-}) e possuem um ligante ($\text{N},\text{S-Phox}$) coordenado de modo bidentado a cada centro metálico FIGURA 33. Os dados cristalográficos da coleta e os principais parâmetros geométricos encontram-se nas TABELAS 9 e 10.

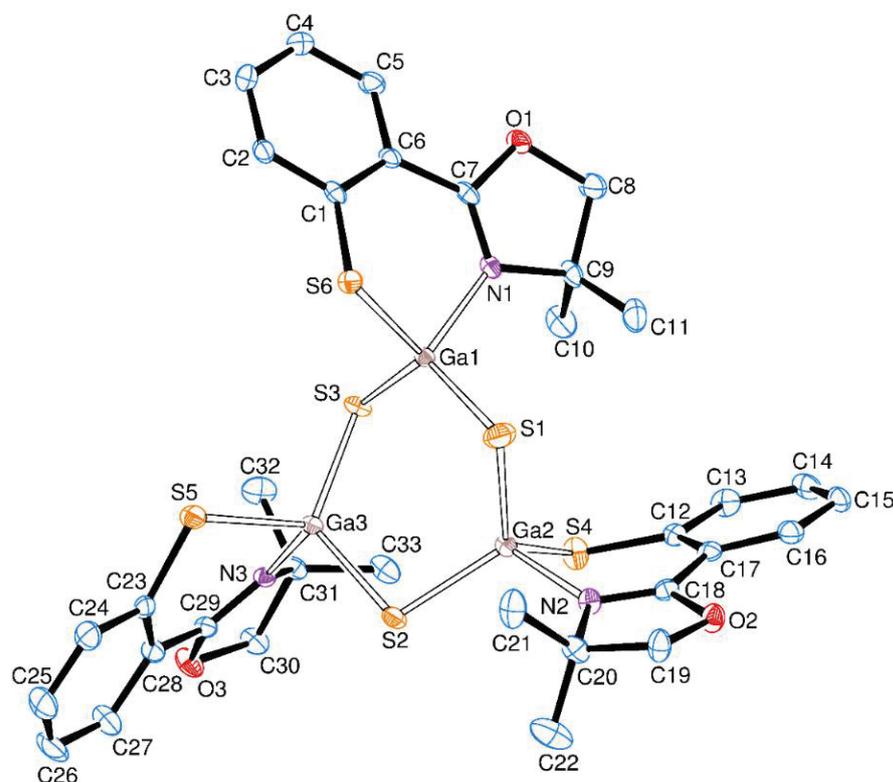


FIGURA 33: Representação ORTEP de $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N},\text{S-Phox})_3]$ (**3-Ga^{III}**) com esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos foram desenhados de forma a compreender 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo.

TABELA 9: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de [GaCl₃(thf)₂] (**3-Ga^{III}**)

Fórmula unitária	C ₃₃ H ₃₆ Ga ₃ N ₃ O ₃ S ₆
Massa molar (g mol ⁻¹)	924,17
Dimensões do cristal	0,610 x 0,165 x 0,064 mm
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R-3:H
Parâmetros reticulares	a = 45,644(11)Å α = 90°
	b = 45,644(11)Å β = 90°
	c = 10,344(2)Å γ = 120°
Volume da cela unitária	18663(10)Å ³
Densidade	1,480 Mg/m ³
Número de unidades discretas na cela unitária, Z	18
F(000)	8424
Coeficiente de absorção	2,271 mm ⁻¹
Temperatura de coleta dos dados	100(2)K
Comprimento de onda	0,71073Å
Faixa da coleta de dados (ângulo θ)	3,571 até 27,500°
Faixa da coleta de dados (índices h, k, l)	-59 ≤ h ≤ 59, -59 ≤ k ≤ 59, -13 ≤ l ≤ 13
Número de reflexões coletadas	394168
Número de reflexões observadas (I > 2σ _I)	7200
Número de reflexões independentes	9527 [R _(int) = 0.213]
Goodness-of-fit on F ²	1,096
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	1,32 e -0,96 e.Å ⁻³
Índice R final* para reflexões com I > 2σ(I)	R ₁ = 0,056, wR ₂ = 0,129
Índice R final* (todos os dados)	R ₁ = 0,086 wR ₂ = 0,138

*Cálculos de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁸⁹

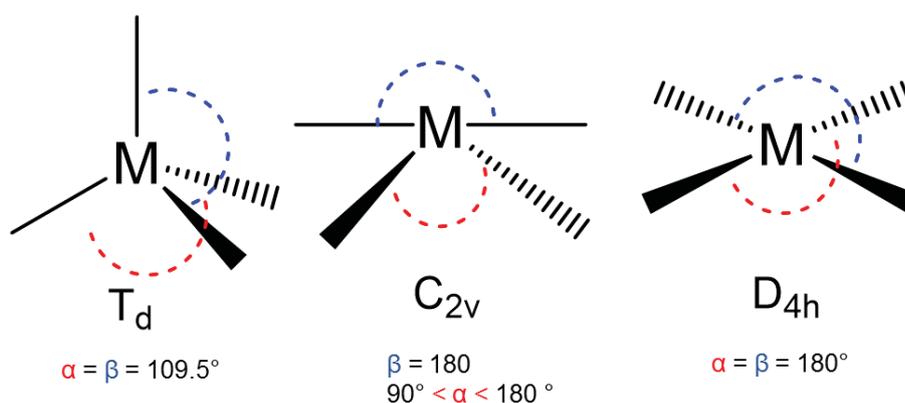
Analogamente aos compostos pentacoordenados, um valor de parâmetro estrutural tau-4 (τ₄') para compostos com número de coordenação igual a 4 foi desenvolvido em 2007⁹⁶ e aprimorado em 2015⁹⁷ conforme mostrados na FIGURA 34 e na EQUAÇÃO 10

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \quad \text{Eq.10}$$

Onde α e β são os maiores ângulos de valência e θ é igual a 109,5° (ângulo encontrado na geometria tetraédrica). Os valores de τ₄' podem variar de 1 para geometria tetraédrica (T_d) até 0, em geometria quadrática plana (D_{4h}). Os valores intermediários são atribuídos a geometrias distorcidas⁹⁷.

TABELA 10: Dados cristalográficos selecionados para **3-Ga^{III}** e descrição de comprimentos e ângulos de ligação

Tipo de ligação	Átomos envolvidos	Comprimentos da ligação (Å)
Ga–N	<i>Ga(1)–N(1)</i>	1,998(4)
	<i>Ga(2)–N(2)</i>	1,995(5)
	<i>Ga(3)–N(3)</i>	2,001(4)
Ga–S	<i>Ga(1)–S(1)</i>	2,1691(5)
	<i>Ga(1)–S(3)</i>	2,1741(7)
	<i>Ga(1)–S(6)</i>	2,2700(15)
	<i>Ga(2)–S(1)</i>	2,1950(18)
	<i>Ga(2)–S(2)</i>	2,2172(15)
	<i>Ga(2)–S(4)</i>	2,2553(15)
	<i>Ga(3)–S(3)</i>	2,2296(14)
	<i>Ga(3)–S(5)</i>	2,2758(16)
Tipo de ângulo	Átomos envolvidos	Ângulo (°)
N–Ga–S	<i>N(1)–Ga(1)–S(1)</i>	110,12(14)
	<i>N(1)–Ga(1)–S(3)</i>	105,37(13)
	<i>N(1)–Ga(1)–S(6)</i>	96,21(13)
	<i>N(2)–Ga(2)–S(4)</i>	95,34(13)
	<i>N(3)–Ga(3)–S(3)</i>	105,90(13)
	<i>N(3)–Ga(3)–S(2)</i>	105,19(13)
S–Ga–S	<i>S(1)–Ga(1)–S(3)</i>	120,25(6)
	<i>S(1)–Ga(2)–S(2)</i>	117,52(7)
	<i>S(1)–Ga(2)–S(4)</i>	122,44(7)
	<i>S(2)–Ga(2)–S(4)</i>	108,37(6)
	<i>S(3)–Ga(3)–S(5)</i>	113,18(6)

*Cálculos de acordo com a definição do programa SHELXS-2013.⁸⁹FIGURA 34: Geometria possíveis para complexos com número de coordenação igual a quatro evidenciando as ligações envolvidas na determinação de τ_4' .

Os principais ângulos e comprimentos de ligação encontrados em torno do centro metálico, Ga(1), tais como: *N(1)–Ga(1)–S(1)*, 110,12°(14); *N(1)–Ga(1)–S(3)*, 105,37°(13); *S(1)–Ga(1)–S(3)*, 120,25°; *N(1)–Ga(1)–S(6)*, 96,21°(13), *S(1)–Ga(1)–S(6)* 106,81°(6) e *S(3)–Ga(1)–S(6)* 115,34(6), conferem ao centro de gálio um valor

τ_4' igual a 0,86, ao qual é atribuído uma geometria tetraédrica distorcida FIGURA 35a. Os centros de gálio não são equivalentes, mas possuem valores de τ_4' próximos: 0,86 (Ga1), 0,84 (Ga 2) e 0,85 (Ga 3). Os valores de comprimentos de ligação e ângulos obtidos estão próximos aos observados em estruturas análogas contendo a unidade $\{\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3\}$ ⁹⁸.

A cela unitária de **3-Ga^{III}** é apresentada na FIGURA 35b e mostra que cada unidade discreta de $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$ é disposta de forma que o anel aromático do ligante (N,S-Phox)⁻ de um dos três gálíos posiciona-se voltado para o centro de um buraco. Esta configuração faz com que o buraco apresente uma forma aproximadamente hexagonal com aresta de 7,5 Å, para o qual pôde-se calcular o raio de uma circunferência inscrita igual a 6,5 Å e uma área de 132,7 Å².

A FIGURA 35c evidencia o arranjo cristalino em torno do buraco e mostra a presença de um eixo de rotação próprio de ordem 6 (C₆). O preenchimento do buraco com uma esfera de diâmetro de 13 Å permitiu realizar uma segunda estimativa da área relativa à circunferência central do buraco em 132,7 Å. O crescimento da cela unitária revela uma estrutura porosa, que dá origem a canais formados ao longo z FIGURA 35d.

O número de moléculas contidas por cela unitária, Z = 18, é incomum e pode estar associado aos grandes valores dos parâmetros de cela a = 45.644(11) Å, b = 45.644(11) Å e c = 10.344(2) Å, com um formato de uma nanoplaca de área de aproximadamente 605 nm². Em sistemas contendo a ligação gálio-sulfeto, valores altos de Z foram encontrados apenas nos clusters (C₆H₂₁N₄)₃[Zn₄Ga₁₆S₃₃]_n e (C₆H₂₀N₄)_n(C₆H₂₁N₄)_{0.33n}[Ga₅S₉]_n, para qual o valor de Z é 16.⁹⁹

A análise detalhada dos ângulos existentes na unidade $\{\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3\}$ revelou que a estrutura de **3-Ga^{III}** adota a conformação de barco distorcido. Esta conformação não é energeticamente favorecida devido a tensão gerada no anel contendo 6 membros, como descrito para o ciclohexano (planar, barco e cadeira)¹⁰⁰. Em sistemas similares a **3-Ga^{III}** contendo a unidade $\{\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3\}$ são encontradas estruturas nas três conformações possíveis ver TABELA 11, sendo a conformação de cadeira a mais comum e a planar a menos relatada devido sua instabilidade.⁹⁰

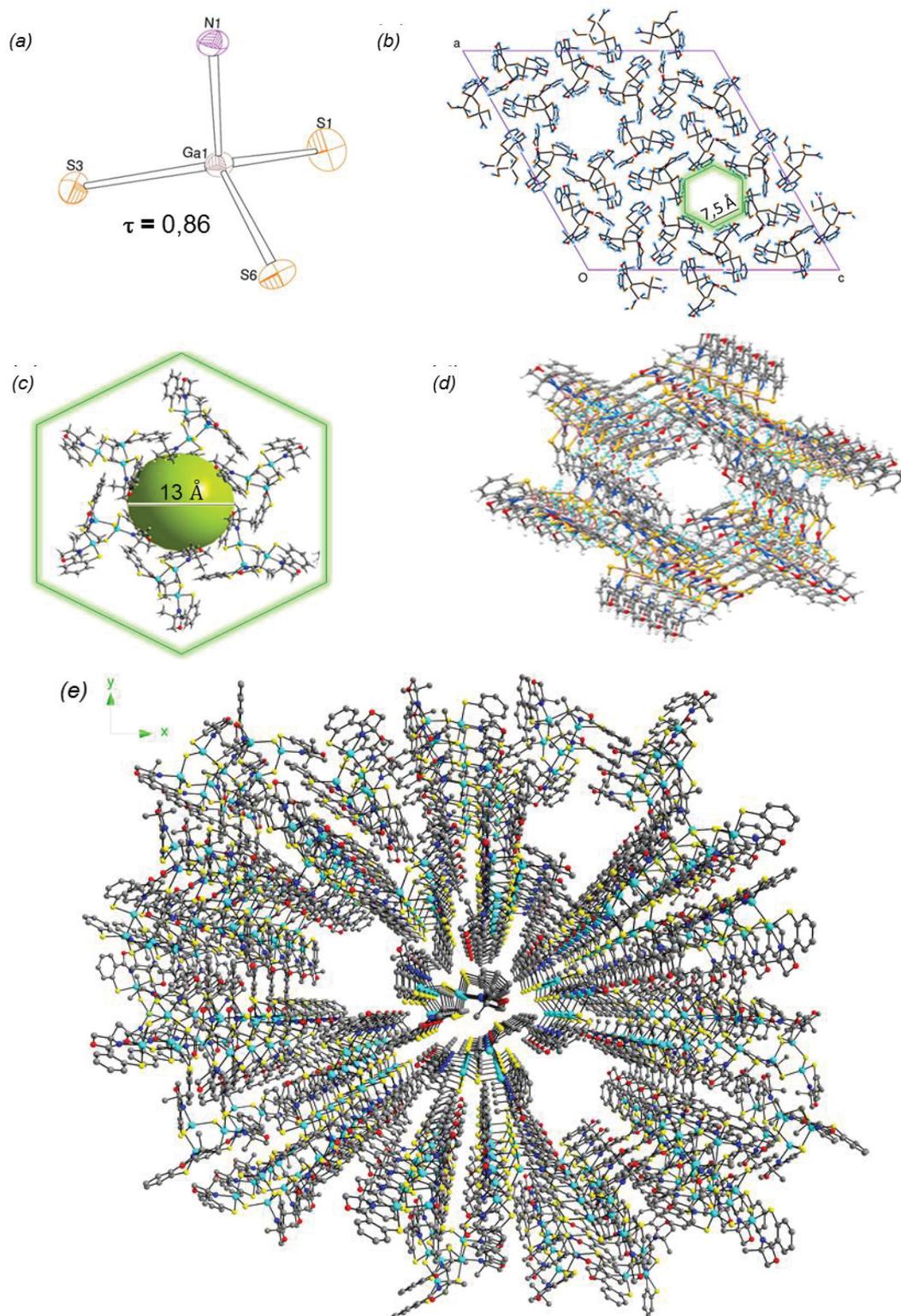


FIGURA 35: (a) Representação ORTEP de $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$ (**3-Ga^{III}**). (b) Cella unitária evidenciando a presença de dois buracos em forma aproximadamente hexagonal no arranjo cristalino. (c) Esfera de diâmetro 13 Å preenchendo o espaço vazio na estrutura de **3-Ga^{III}**, evidenciando a presença de um eixo de rotação C_6 . (d) Estrutura 3D vista ao longo do eixo z. (e) Visualização do crescimento estendido da estrutura ao longo do eixo Z evidenciando a formação dos canais nanométricos.

TABELA 11: Principais tipos de conformações adotadas em sistemas cíclicos de 6 membros, comparadas com **3-Ga^{III}**

[GaSCI(pyr)]₃	3-Ga^{III}	[L¹Ga(μ-S)]₃
Ligantes		
Piridina	Li(<i>N,S</i> -Phox)	[2,6(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]
Parâmetro τ_4'		
0,98	0,86	0,82

Na estrutura de **3-Ga^{III}** o efeito quelato, aliado a presença do ligante (*N,S*-Phox)- volumoso, tornam o ligante mais rígido e por consequência distorcem a geometria dos centros de gálio (média de $\tau_4' = 0,85$), forçando o sistema a adotar uma conformação menos favorecida.

4.5.2 Caracterização espectroscópica de **4-Ga^{III}**

4.5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

O espectro de IV de **4-Ga^{III}** foi comparado com o espectro da Phox, apresentando bandas características, tais como: 744 (ν_{as} e $\nu_s(C-S)$), 1053 $\delta(C-O-C)$ e 692 $\nu(C-CH_3)$ e uma banda em 536 cm^{-1} $\nu(Ga-N)$. O espectro apresenta ainda deslocamentos similares aos registrados para **1-V^{III}**, indicando a formação do complexo mononuclear de gálio(III) FIGURA 36.

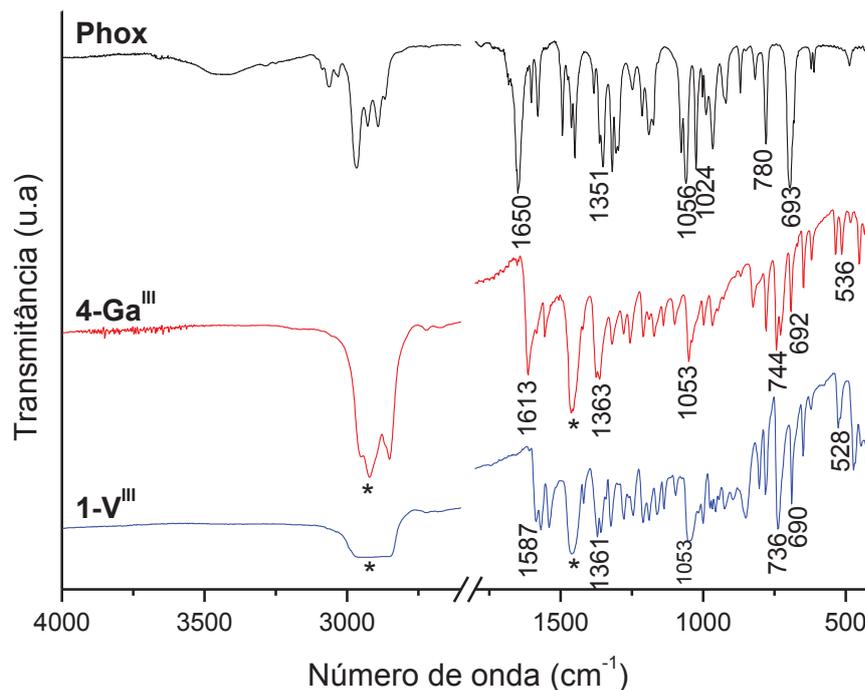


FIGURA 36: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para Phox e os produtos **4-Ga^{III}** e **1-V^{III}**, em emulsão com óleo mineral.

Nos espectros de **1-V^{III}** e **4-Ga^{III}** é observado um deslocamento da banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ de 1650 cm^{-1} em Phox para menores números de onda, 1613 cm^{-1} em **4-Ga^{III}** e 1587 cm^{-1} em **1-V^{III}**. Esta variação no número de onda reflete a retroação existente entre o centro metálico e o átomo de nitrogênio do (*N,S*-Phox) coordenado.

Outra evidência da obtenção do complexo é o deslocamento da banda de $\nu(\text{C}-\text{N})$ de 1351 cm^{-1} na Phox para 1363 e 1361 no **4-Ga^{III}** e **1-V^{III}**, respectivamente. Estes e os demais modos vibracionais estão relacionados na TABELA 12.

TABELA 12: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para os compostos Phox, e **1-V^{III}** e **4-Ga^{III}**

Número de onda (cm^{-1})			Atribuições Tentativa ⁸⁷
Phox	1-V ^{III}	4-Ga ^{III}	
1650/F	1587/F	1613/F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1351/F	1361/F	1363/F	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1056m	1053/m	1053/m	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
-	736/F	744/F	$\nu(\text{C}-\text{S})$
693/F	690/F	692/F	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
-	528/f	536/f	$\nu(\text{M}-\text{N})$

ν = estiramentos simétricos e antissimétricos; δ = deformação angular no plano e fora do plano; f = fraca; m = média; F = forte

4.5.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

O produto **4-Ga^{III}** foi analisado por RMN de ¹H FIGURA 37. O espectro apresenta sinais intensos correspondentes aos esperados para a Phox em 1,72 e 4,18 ppm, referentes aos hidrogênios dos grupos CH₃ (s, 12H) e CH₂ (s, 4H) do anel oxazolínico, e um conjunto de três sinais entre 7 e 8 ppm atribuídos aos hidrogênios do anel aromático.¹⁰¹

A desblindagem dos núcleos de hidrogênio causada pela proximidade do enxofre, permitiu diferenciar os hidrogênios aromáticos. O primeiro sinal com δ 7,86 ppm refere-se a (dd, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, 2H, H-3), o segundo sinal com δ 7,45 ppm é atribuído a (dd, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, 2H, H-6) e o terceiro sinal com δ 7,18-7,12 ppm compete a (dtd ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, 4H, H-4,5).

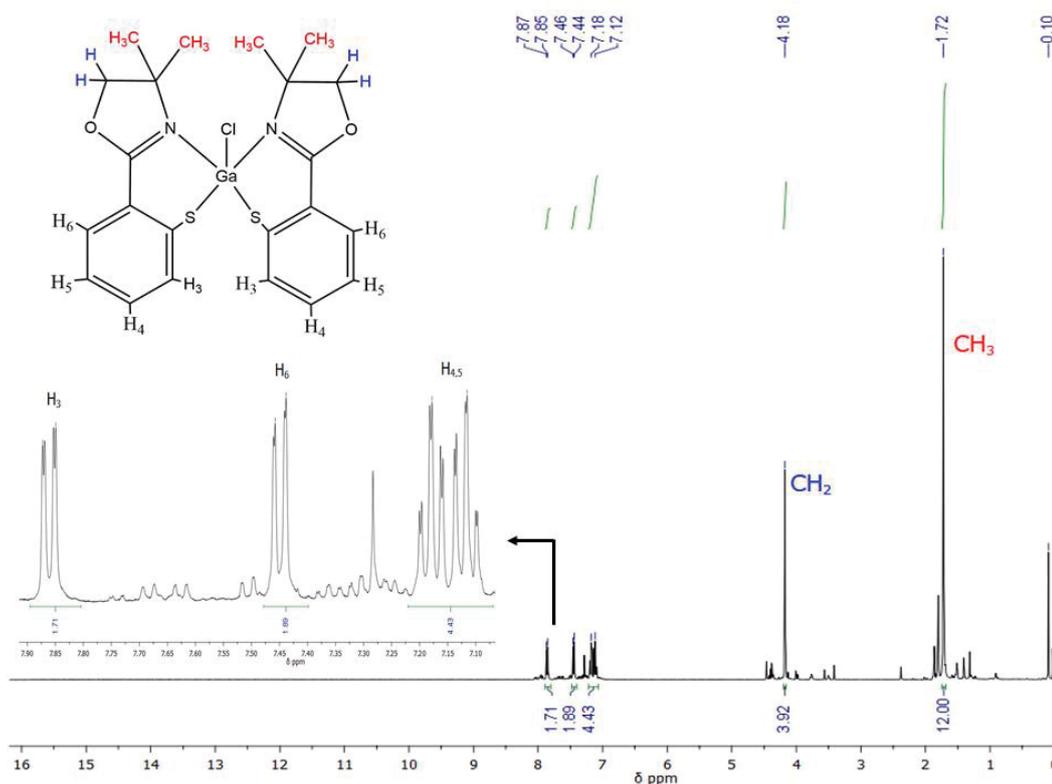


FIGURA 37: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) obtido para **4-Ga^{III}**. As atribuições dos sinais dos hidrogênios estão indicadas pelas cores vermelho e azul.

Experimentos de ¹³C RMN e DEPT 135 permitiram caracterizar os diferentes tipos de carbono (metílicos e metilênicos e metínicos) existentes na estrutura de **4-Ga^{III}** conforme indicado na FIGURA 38.

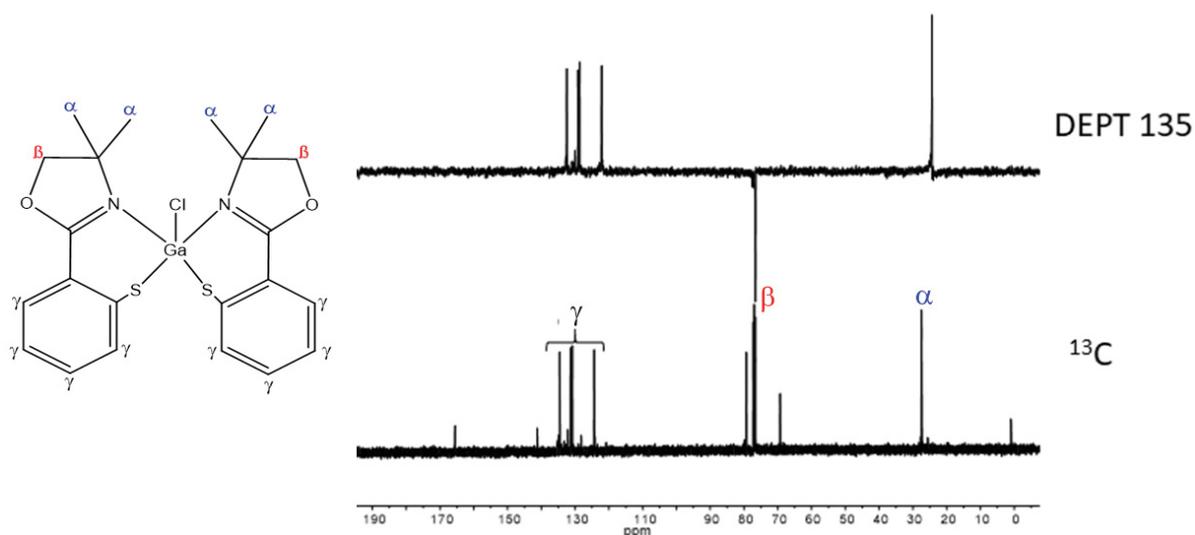


FIGURA 38: Espectro de RMN de ^{13}C e DEPT 135 (400 MHz, CDCl_3) obtido para **4-Ga^{III}**.

4.5.2.3 Análise elementar

A análise elementar de **4-Ga^{III}** evidenciou que o produto gerado em maior rendimento corresponde a espécie mononuclear desejada TABELA 13.

TABELA 13: Resultados de análise elementar obtidos para **4-Ga^{III}**

Teores (% m/m)	C	N	H
Valores teóricos $[\text{Ga}_3\text{S}_3(\text{N,S-Phox})_3]$	42,89	4,55	3,93
Valores teóricos $[\text{GaCl}(\text{N,S-Phox})_2]$	51,04	5,41	4,67
Obtidos para 4-Ga^{III}	49,42	5,39	4,77

4.5.2.4 Cálculos Mecânico-Quânticos

Com inserção átomo a átomo foram realizados cálculos de mecânica-quântica de **4-Ga^{III}** em fase gasosa, usando o método da teoria do Funcional de Densidade (DFT), empregando funcional híbrido B3LYP.

Os ângulos e comprimentos de ligação da estrutura otimizada apresentada na FIGURA 39 foram comparados com os obtidos para o complexo análogo de vanádio(III), **1-V^{III}**, analisado por DRX de monocristal ver TABELA 14.

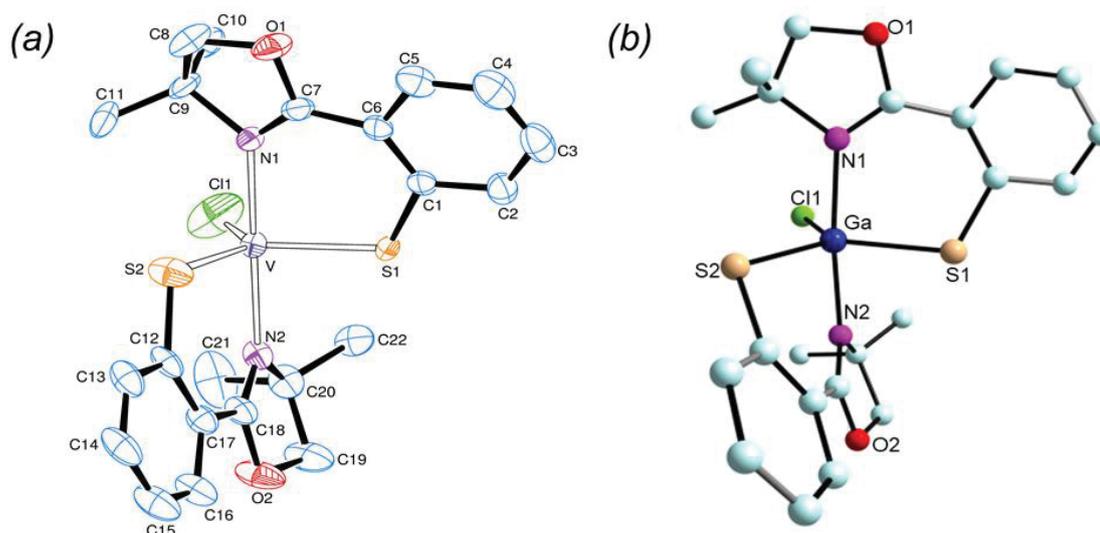


FIGURA 39: (a) Representação ORTEP da estrutura obtidas para os complexos de vanádio(III) com o ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato: $[VCl(N,S-Phox)_2]$ (**1-V^{III}**). (b) Diagrama da estrutura molecular de $[GaCl(N,S-Phox)_2]$ **4-Ga^{III}** gerada utilizando o programa MOLDEM.

TABELA 14: Comparação entre comprimentos de ligação e ângulos selecionados para **1-V^{III}** e **4-Ga^{III}** onde (M = vanádio ou gálio)

Comprimentos de ligação (Å)			Ângulos (°)		
	1-V^{III}	4-Ga^{III}	Tipo de ângulos	1-V^{III}	4-Ga^{III}
V–N(1)	2,142(17)	Ga–N	N(1)–M–N(2)	174,2(6)	171,0
V–N(2)	2,143(16)	Ga–N	Cl–M–S(1)	118,8(2)	120,82
V–S(1)	2,272(6)	Ga–S	S(1)–M–S(2)	114,4(2)	117,75
V–S(2)	2,269(5)	Ga–S	N(1)–M–S(1)	91,2(5)	83,89
V–Cl	2,266(6)	Ga–Cl	N(2)–M–S(1)	88,8(5)	87,75
N=C(7)	1,292(3)	N=C(7)	Cl–M–S(2)	126,7(3)	121,01
S–C(1)	1,753(19)	S–C(1)	N(1)–M–S(2)	83,9(4)	83,68

A geometria otimizada para **4-Ga^{III}** é piramidal trigonal pouco distorcida e assemelha-se a obtida para **1-V^{III}**. A variação do τ_5 de 0,99 em **1-V^{III}** para 0,83 em **4-Ga^{III}** está de acordo com os raios iônicos de gálio(III) e do vanádio(III) de 0,62 e 0,65 Å, respectivamente.

4.5.3 Considerações finais sobre o sistema de gálio(III)

A reação do $Li(N,S-Phox)$ com o precursor $[GaCl_3(thf)_2]$ proporcionou a obtenção de dois produtos distintos em diferentes proporções estequiométricas (ligante:gálio). Inicialmente levantou-se a hipótese de que o $Li(N,S-Phox)$ poderia

estar sendo obtido em baixo rendimento, gerando o produto **3-Ga^{III}** (1L : 1 Ga), a medida em que o sal de lítio foi sendo consumido.

Entretanto, em nosso grupo de pesquisa já foi relatado à obtenção de subprodutos, em reações envolvendo o Li(*N,S*-Phox) quando colocado para reagir com FeCl₃.¹⁰² Desta reação foram isolados os complexos [Fe^{III}(*N,S*-Phox)₂(μ-S)₂] e [Fe^{II}(*N,S*-Phox)₂], além do dissulfeto (Phox-S-S-Phox) FIGURA 40, gerado pela oxidação do (*N,S*-Phox)⁻.

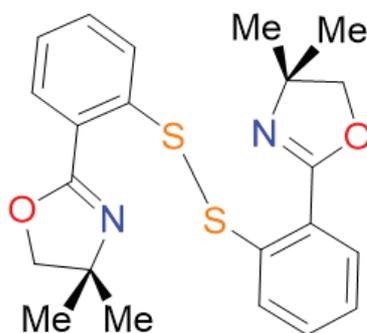
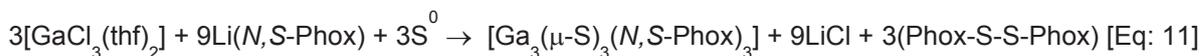


FIGURA 40: Estrutura de (Phox-S-S-Phox) baseada em dados cristalográficos.¹⁰²

A presença de pontes sulfetos em [Fe^{III}(*N,S*-Phox)₂(μ-S)₂] e em [Ga₃(μ-S)₃(*N,S*-Phox)₃] **3-Ga^{III}**, sugere a ocorrência de uma reação redox entre o Li(*N,S*-Phox) com o enxofre elementar, produzindo espécies S²⁻ reativas que formam as pontes sulfeto. A EQUAÇÃO 12 apresenta uma proposta de reação para o sistema de gálio.



O baixo rendimento de **3-Ga^{III}**, nos levou a levantar a hipótese de que a presença de excesso de enxofre seja determinante para a ocorrência do processo redox, seja ela causada pela adição acidental de um pequeno excesso de enxofre, devido à erros na estimativa do rendimento do sal de lítio, ou pelo baixo rendimento do Li(*N,S*-Phox).

4.6 REAÇÃO DO Li(*N,S*-Phox) COM O PRECURSOR DE TITÂNIO(III)

A racionalização da reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ com $\text{Li}(\text{N,S-Phox})$ foi mais difícil. No decorrer das diversas tentativas, foram isolados sólidos de diferentes cores e propriedades de solubilidade distintas (dados não apresentados), que parecem ter sido formados devido à alta reatividade do titânio(III) em solução.

Após ajustar as condições de síntese para as relatadas na Seção 3.7.4, formou-se uma mistura de reação verde escura, da qual foram isolados cristais laranja (**5-Ti^{III}**) que se mostraram estáveis ao ar por algumas horas. O sistema mostrou-se reprodutível em 3 repetições, reproduzindo os dados cristalográficos. O produto **5-Ti^{III}** é parcialmente solúvel em thf, solúvel em tolueno e insolúvel em hexano.

4.6.1 Caracterização de **5-Ti^{III}**, por difração de raios X de monocristal

A análise por DRX de monocristal revelou que **5-Ti^{III}** possui uma estrutura mononuclear de fórmula $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$, confirmando a obtenção do produto programado, FIGURA 41. O titânio é pentacordenado, apresentando dois 2 ligantes (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato e um cloreto na posição apical. Os valores de comprimento de ligação Ti–N(1) de 2,150(6) e Ti–S(1) de 2,391(2) encontram-se dentro da faixa esperada para outros complexos contendo estes elementos como átomos doadores de densidade eletrônica.¹⁰³ Os principais dados cristalográficos estão apresentados nas TABELA 15 e 16.

Os ângulos $\text{N}(1)\text{--Ti--N}(1)^i$ de $155,6^\circ$ e $\text{S}(1)\text{--Ti--S}(1)^i$ de $141,7^\circ$ rendem um valor do parâmetro τ_5 igual a 0,18. Este valor é significativamente menor do que os obtidos para os complexos $[\text{VO}(\text{N,S-Phox})_2]$ e $[\text{VCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ de 0,77 e 0,99 respectivamente, e aproxima-se daqueles esperados para uma geometria pirâmide de base quadrada pouco distorcida.

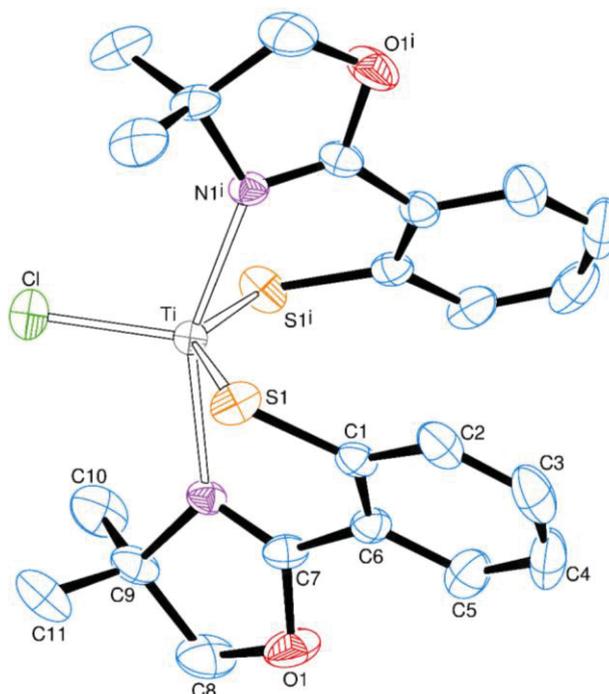


FIGURA 41: Representação ORTEP da estrutura molecular de $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$, com esquema de numeração dos átomos. Os hidrogênios foram omitidos para melhorar a clareza da figura e os elipsoides térmicos foram representados com 50% da densidade de probabilidade eletrônica em cada átomo.⁸⁹

TABELA 15: Dados de coleta e refinamento da estrutura molecular de $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ (**5-Ti^{III}**)

Fórmula unitária	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$
Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	493,88
Dimensões do cristal	0,173 x 0,146 x 0,145 mm
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{C}2/c$
Parâmetros reticulares	$a = 12,8666(8)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,6576(10)\text{Å}$ $\beta = 91,07(2)^\circ$ $c = 12,1511(8)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume da cela unitária	$2291,2(3)\text{Å}^3$
Densidade	$1,432 \text{ Mg/m}^3$
Número de unidades discretas na cela unitária, Z	4
F(000)	1020
Coefficiente de absorção	$0,694 \text{ mm}^{-1}$
Temperatura de coleta dos dados	159(2)K
Comprimento de onda	0,71073Å
Faixa da coleta de dados (ângulo θ)	3,936 até 24,999°
Faixa da coleta de dados (índices h, k, l)	$-15 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -14 \leq l \leq 14$
Número de reflexões coletadas	125443
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$)	1596
Número de reflexões independentes	2024 [$R_{\text{int}} = 0,161$]
Goodness-of-fit on F^2	1,038
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,56 e $-0,40 \text{ Å}^{-3}$
Índice R final* para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,040, wR_2 = 0,095$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,060, wR_2 = 0,102$

TABELA 16: Descrição de comprimentos e ângulos de ligação em **5-Ti^{III}**

Tipo de ligação	Átomos envolvidos	Comprimentos da ligação (Å)
Ti-Cl	Ti-Cl	2,0925(13)
Ti-N	Ti-N(1)	2,155(2)
	Ti-N(1)'	2,155(2)
Ti-S	Ti-S(1)	2,4020(7)
	Ti-S(1)1	2,4020(7)
Tipo de ângulo	Átomos envolvidos	Ângulo (°)
Cl-Ti-N	Cl-Ti-N(1)	102,97(6)
	Cl-Ti-N(1)'	102,97(6)
N-Ti-N	N(1) -Ti-N(1)'	154,06(13)
Cl-Ti-S	Cl-Ti-S(1)	108,60(3)
	Cl-Ti-S(1)'	108,60(3)
S-Ti-S	S-Ti-S(1)'	142,80(5)
N-Ti-S	N(1)-Ti-S(1)'	83,77(6)
	N(1)'-Ti-S(1)'	83,77(6)
	N(1)-Ti-S(1)	88,01(6)
	N(1)'-Ti-S(1)	88,01(6)

A estrutura de **5-Ti^{III}** é singular, pois até o momento não foi encontrado na literatura outro relato de complexos de titânio(III) pentacoordenados com a mesma geometria. Os compostos encontrados apresentam em sua maioria geometria bipiramidal trigonal distorcida, independente dos ligantes utilizados, sejam eles monodentados ou quelantes.

4.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para **5-Ti^{III}**

No espectro de IV para o produto **5-Ti^{III}**, FIGURA 42, são observadas bandas características da Phox. Da mesma forma que o relatado para os outros complexos, a coordenação do ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato ao titânio(III) pode ser observada a partir dos deslocamentos das bandas referentes aos modos vibracionais de 1650 cm⁻¹ (Phox) para 1606 cm⁻¹, atribuído para $\nu(\text{C}=\text{N})$, e de 1351 cm⁻¹ (Phox) para 1326 cm⁻¹ (**5-Ti^{III}**), atribuídos à $\nu(\text{C}-\text{N})$. Além do surgimento da banda em 540 cm⁻¹ atribuído ao $\nu(\text{Ti}-\text{N})$.^{67;87}

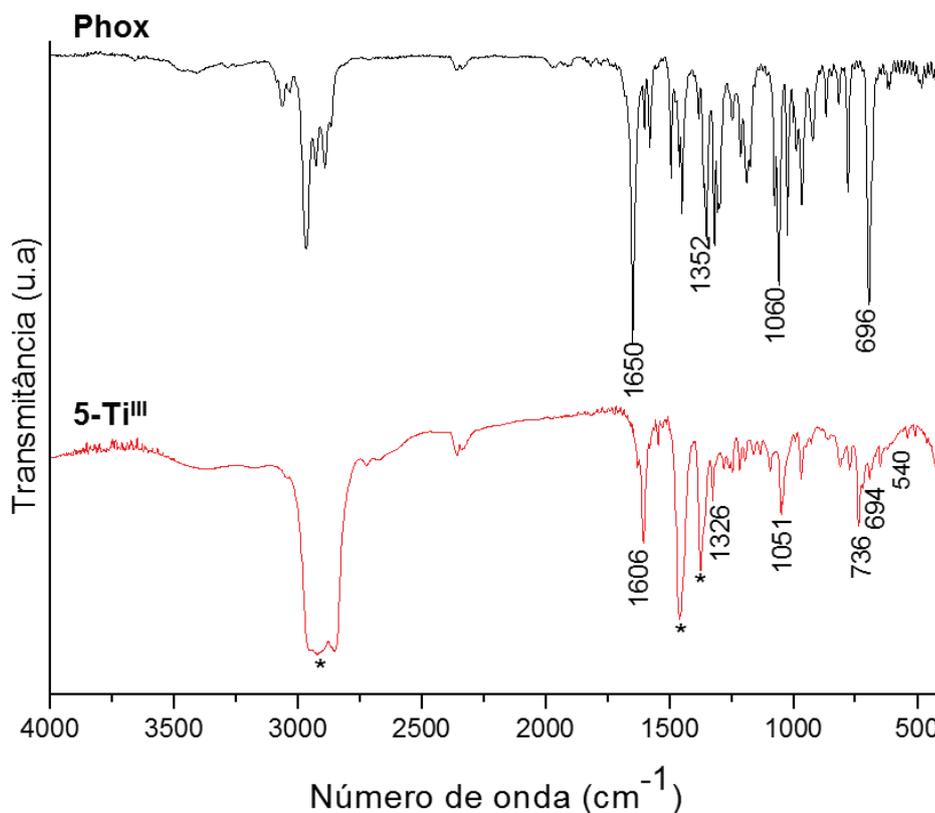


FIGURA 42: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para **5-Ti^{III}**, em emulsão com óleo mineral.

Muitos complexos de titânio(III) são bastante instáveis quando expostos a atmosfera ambiente porque são facilmente oxidados a titânio(IV) ou sofrem reações de hidrólise quando em contato com a água presente no ar. Surpreendentemente, os cristais laranja de **5-Ti^{III}** apresentaram-se relativamente estáveis ao ar, levando até 5 h para alterar sua coloração para amarelo pálido.

A estabilidade do complexo foi avaliada por IV, acompanhando a modificação do perfil espectral registrado em uma única pastilha e preparando-se novas pastilhas a cada 15 minutos. As duas metodologias geraram resultados similares. A FIGURA 43 apresenta os dados selecionados para a condição de uma única pastilha.

Logo após a exposição de **5-Ti^{III}** ao ar, apareceu um conjunto de bandas características dos estiramentos simétricos e antissimétricos na faixa entre 3700 a 3500 de $\nu(\text{O-H})$, presentes em moléculas de água, sugerindo que o composto possa ser higroscópico. Outra possibilidade seria a coordenação de uma molécula de água ao titânio formando um complexo octaédrico.

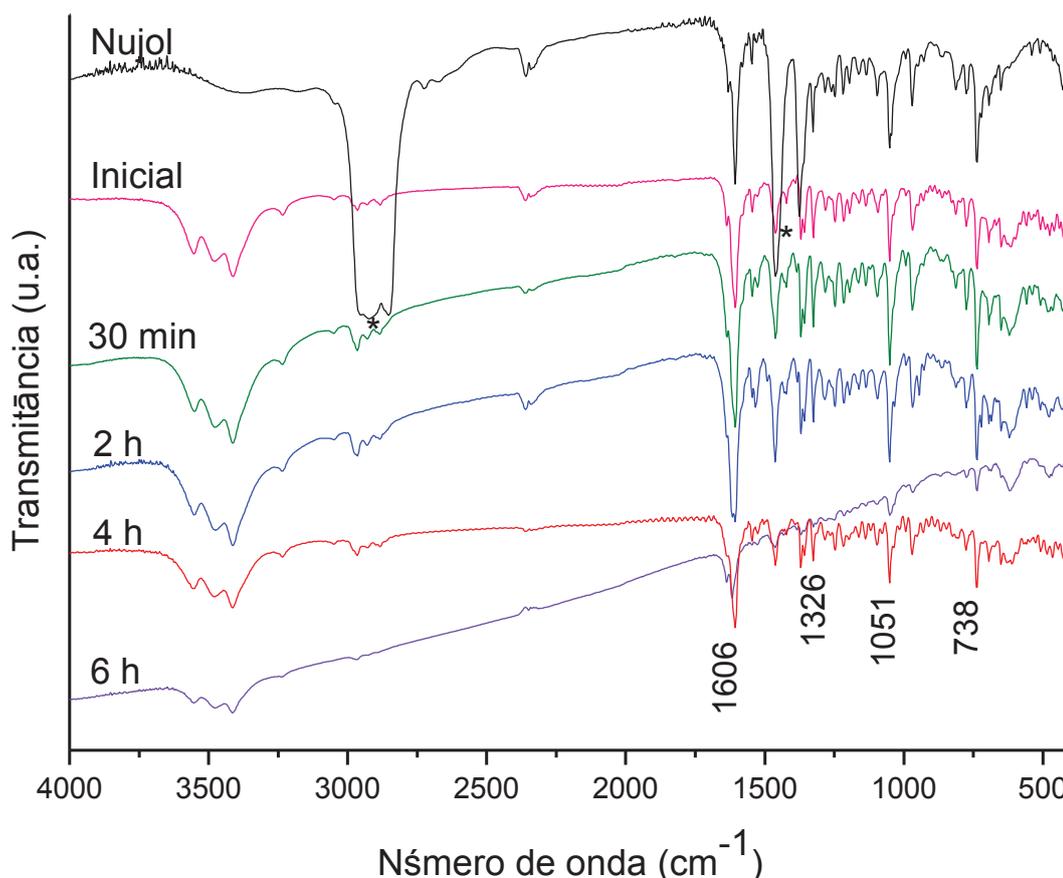


FIGURA 43: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para **5-Ti^{III}**, em pastilha de KBr e em óleo mineral, em diferentes tempos de exposição ao ar.

O perfil espectral se manteve inalterado por um período de até 4 h, sugerindo que não ocorrem reações subsequentes, no entanto mudanças significativas são observadas após 5 h, evidenciando a perda dos ligantes e a degradação do complexo.

4.6.3 Espectro eletrônico de **5-Ti^{III}** (experimental x teórico)

O espectro eletrônico experimental registrado para **5-Ti^{III}** apresenta uma banda intensa abaixo de 360 nm que se estende para a região do ultravioleta, característica da transferência de carga dos ligantes para o metal. Uma segunda banda alargada de menor intensidade e centrada em 438 nm atribuída à transição $d-d^{111}$. Este comportamento foi reproduzido no espectro calculado. FIGURA 44.

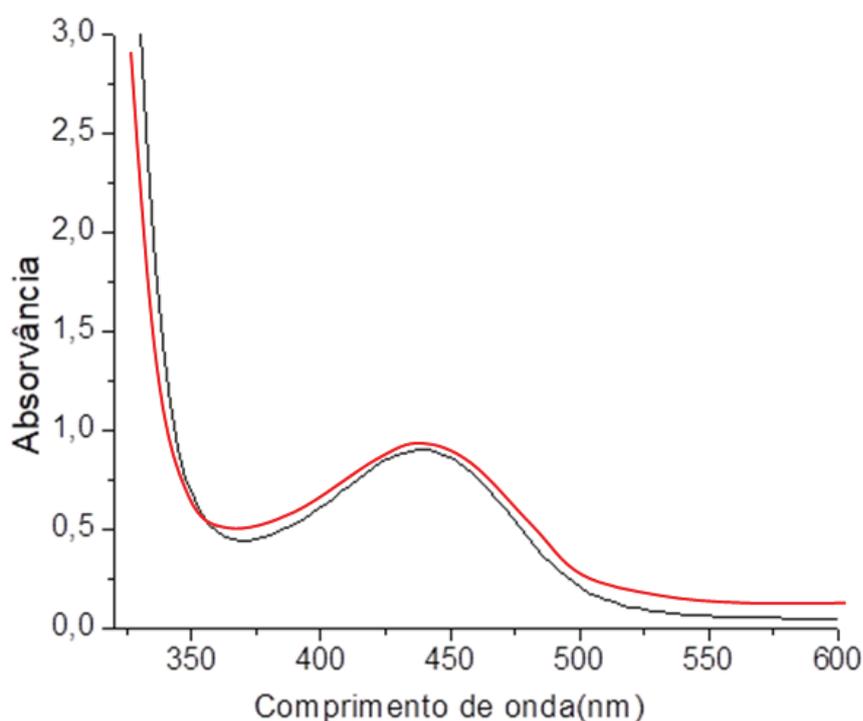


FIGURA 44: Espectro eletrônico experimental de $[TiCl(N,S-Phox)_2]$ obtido em solução de thf ($0,032 \text{ mol L}^{-1}$), (linha preta). Espectro eletrônico simulado (linha vermelha).

A simulação do espectro para o produto **5-Ti^{III}** foi realizada utilizando o funcional B3LYP e a base def2-TZVP, Considerando as coordenadas cristalográficas espaciais, obtidas a partir de dados experimentais. Os cálculos foram realizados para os primeiros 8 estados excitados sem restrições sobre os orbitais envolvidos. Na TABELA 17 são detalhados os orbitais com maiores contribuições para as transições *d-d* observadas no **5-Ti^{III}**.

TABELA 17: Orbitais com maiores contribuições para transições *d-d* calculadas para o produto **5-Ti^{III}**, com máximo de absorção (nm), e a força do oscilador calculado para três transições

Transição	Natureza do orbital	% contribuição	λ_{Cal} (nm)	Força de oscilador
$b_2 \rightarrow e$	HOMO \rightarrow LUMO + 5	17	497,5	0,0053
	HOMO \rightarrow LUMO + 8	25		
	HOMO \rightarrow LUMO + 12	25		
$b_2 \rightarrow a_1$	HOMO - 1 \rightarrow LUMO	40	436,9	0,0009
	HOMO - 1 \rightarrow HOMO	40		
$b_2 \rightarrow b_1$	HOMO - 1 \rightarrow LUMO + 2	30	417,2	0,0013
	HOMO - 2 \rightarrow HOMO	24		
	HOMO - 1 \rightarrow LUMO	23		

Para este sistema foi realizado uma aproximação para uma microsimetria C_{4v} , da qual espera-se a ocorrência de três transições $d-d$. Os cálculos teóricos indicam que a ocorrência destas bandas acontecem com pequenas diferenças energéticas entre os níveis eletrônicos: transição I ($d_{xy} \rightarrow d_{xz}$, $\cong 497$ nm), transição II ($d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$, $\cong 438$ nm), e transição III ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2 - y^2}$, $\cong 417$ nm). Estas pequenas diferenças energéticas podem possibilitar uma sobreposição, gerando apenas uma única banda alargada, de acordo com espectro obtido experimentalmente.¹⁰⁷

4.6.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Nuclear

O espectro de EPR obtido para **5-Ti^{III}**, foi registrado no estado sólido, pulverizado a 77 K. O resultado experimental e a simulação são mostrados na FIGURA 45.

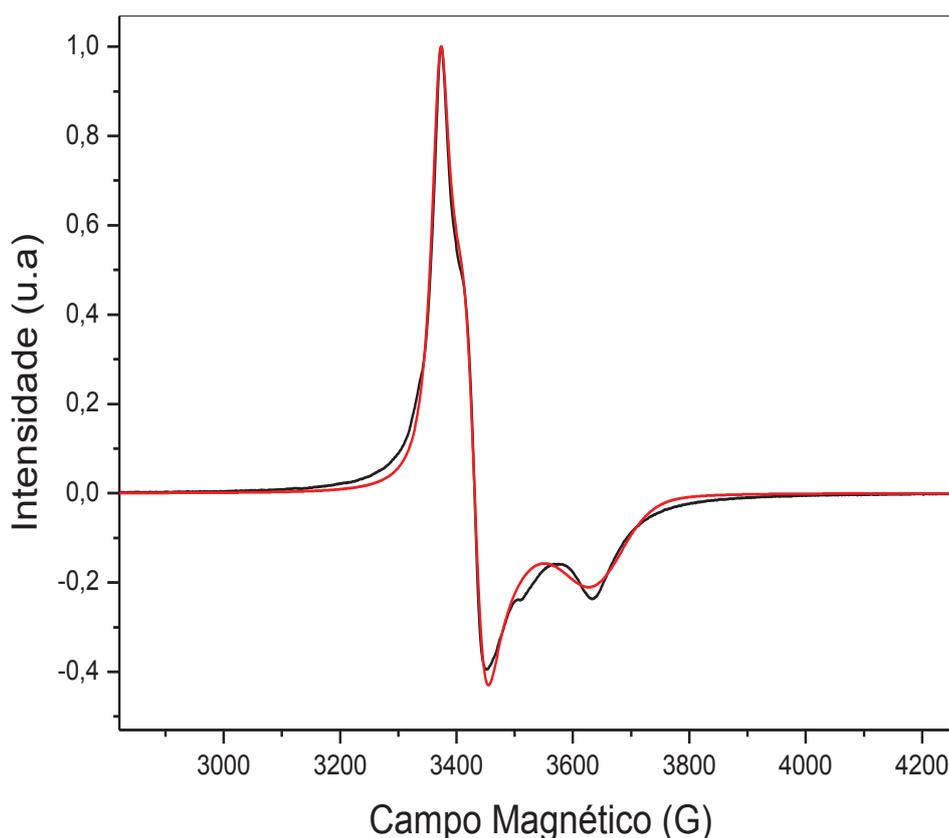


FIGURA 45: Espectro de EPR registrado para **5-Ti^{III}** no sólido pulverizado a 77 K. Sobreposição dos espectros, simulado (linha vermelha) e experimental (linha preta). A simulação foi realizada utilizando um Hamiltonianos para espécies rômbricas.

A simulação foi realizada considerando uma espécie rômica, onde o espectro apresenta três sinais, com os valores posicionados em $g_x = 1,9871$, $g_y = 1,9525$ e $g_z = 1,8410$, com uma largura de linha de 38,4 G. Os valores do tensor g , são compatíveis com os valores esperados para uma espécie d^1 neste ambiente químico.^{93;104}

Novamente, o ineditismo de **5-Ti^{III}** é refletido em suas propriedades eletrônicas, pois até o momento, não foram encontrados na literatura dados que permitam uma correlação entre a estrutura e as propriedades espectroscópicas com este complexo.

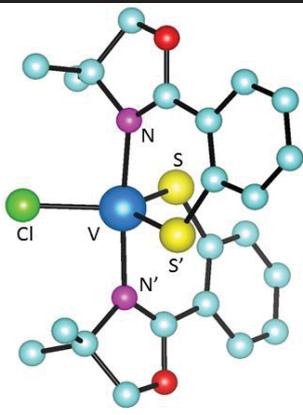
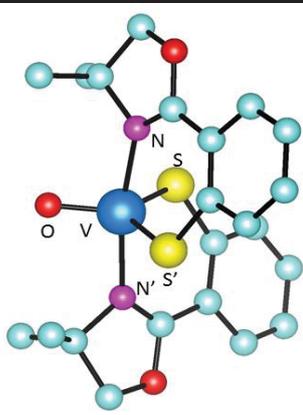
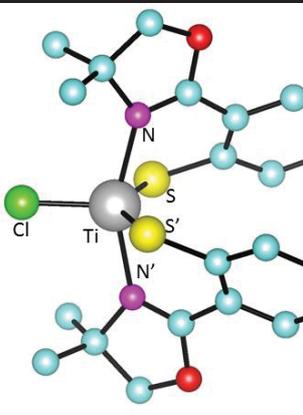
5 CÁLCULOS MECÂNICOS QUÂNTICOS

5.1 OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DOS COMPLEXOS

A geometria adotada pelos compostos de coordenação é majoritariamente definida por efeitos eletrônicos e estéreos. No efeito eletrônico, a natureza dos orbitais de valência, bem como o número de elétrons desemparelhados, influenciam diretamente na determinação da geometria. Os efeitos estéreos também podem ser determinantes na geometria final de um complexo, devido às restrições conformacionais e as forças das ligações σ e π . O modo de coordenação dos ligantes pode induzir arranjos que geram tensões em torno do centro metálico, forçando à adoção de geometrias menos favorecidas.¹⁰⁵

Neste trabalho, foram realizados cálculos DFT usando o funcional B3LYP-D3 partindo da estrutura de raios X dos complexos **1-V^{III}**, **2a-V^{IV}** e **5-Ti^{III}**, buscando otimizar as geometrias favorecidas em fase gasosa para cada complexo TABELA 18.

TABELA 18: Geometrias otimizadas dos produtos **1-V^{III}**, **2a-V^{IV}** e **5-Ti^{III}** com seus respectivos valores de τ_5

$[\text{VCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ (1-V^{III})	$[\text{VO}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ (2a-V^{IV})	$[\text{TiCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ (5-Ti^{III})
		
Bipiramide trigonal	Bipiramide trigonal	Bipiramide trigonal
1,00	τ_5 0,76	0,88

Para os produtos **1-V^{III}** e **2a-V^{IV}**, as geometrias otimizadas em fase gasosa reproduziram os resultados no estado sólido, chegando à geometria bipiramidal trigonal (TBP), com pequenas modificações nos principais ângulos e comprimentos de ligações TABELA 19.

TABELA 19: Ângulos de ligação N–M–N e S–M–S onde M = V^{III/IV} ou Ti^{III} nas estruturas otimizadas e comparação dos valores de τ_5

Composto	Teórico		Experimental		τ_5	
	Ângulos N–M–N	Ângulos S–M–S	Ângulos N–M–N	Ângulos S–M–S	Teór.	Exp.
$[\text{TiCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ (5-Ti^{III})	164,48	111,09	154,06	142,80	0,88	0,18
$[\text{VCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ (1-V^{III})	173,15	107,58	174,10	114,40	1,00	0,99
$[\text{VO}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ (2a-V^{IV})	165,37	119,26	169,70	123,00	0,76	0,77

Na literatura é descrito um sistema oxazolinico com tungstênio(IV) $[\text{WO}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$,¹⁰⁶ 4d², eletronicamente e estruturalmente semelhante ao produto **1-V^{III}**. A mesma geometria é observada em $[\text{GaCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$, 3d¹⁰, que é um sistema livre de interações intereletrônicas, por possuir todos elétrons de valência emparelhados. A semelhança estrutural entre estes dois complexos pode ser considerada um indicativo de que a geometria do produto **1-V^{III}** 3d², é favorecida tanto por efeitos eletrônicos quanto por efeitos estéreos.

Complexos de vanádio(IV) contendo ligante vanadila V=O terminal e ligantes volumosos, normalmente apresentam geometria pirâmide de base quadrada. A geometria bipirâmide trigonal só acontece quando efeitos estéreos se sobrepõem aos efeitos eletrônicos, impedindo a formação da pirâmide de base quadrada. Como por exemplo em [VO(*o*-quinolinol)] $\tau_5 = 0,56$ e [VO(NMe₂-*t*Butphen)₂] $\tau_5 = 0,80$ onde NMe₂-*t*Butphen é 2-[(dimetilamino)metil]-6-*tert*-butilfenol.¹⁰⁷

Em contrapartida, a geometria otimizada para **5-Ti^{III}**, não reproduziu os dados determinados por DRX de monocristal. Uma alteração significativa da geometria ocorre no comprimento de ligação Ti–Cl, que passou de 2,09 Å, na geometria experimental, para 2,33 Å, na geometria otimizada, causando um rearranjo na posição dos ligantes (*N,S*-Phox)⁻ em torno do titânio para acomodar a densidade eletrônica do cloreto TABELA 20. Como consequência, o valor de τ_5 mudou de 0,18, na geometria determinada no estado sólido, para 0,88, na geometria otimizada em fase gasosa, indicando o favorecimento da geometria bipiramidal trigonal.

Esta discrepância pode estar sendo gerada porque o funcional aplicado foi desenvolvido baseado em uma coletânea de dados estruturais disponíveis na literatura. Comumente, compostos de coordenação com titânio(III) pentacoordenados apresentam uma geometria bipiramidal trigonal e um comprimento de ligação Ti–Cl maior (aproximadamente 2,29 a 2,36 Å)⁹¹ do que o observado em **5-Ti^{III}** de 2.09 Å.

TABELA 20: Comprimentos de ligação dos complexos avaliados onde M = Ti ou V e X = O ou Cl

Composto	Fase gasosa (B3LYP-D3)	
	M–X (Teórico)	M–X (Experimental)
[TiCl(<i>N,S</i> -Phox) ₂] (5-Ti^{III})	2,32	2,09
[VCl(<i>N,S</i> -Phox) ₂] (1-V^{III})	2,30	2,27
[VO(<i>N,S</i> -Phox) ₂] (2a-V^{IV})	1,59	1,59

Cálculos fixando o comprimento da ligação Ti-Cl em valores intermediários, foram realizados buscando avaliar as consequências da distancia desta ligação sobre o rearranjo dos ligantes (*N,S*-Phox)⁻. Nossos resultados indicam que a diminuição significativa do comprimento da ligação de 2.09 até 1.7 Å, intensificam

os efeitos eletrônicos presente na rede cristalina, favorecendo assim geometria de pirâmide de base quadrada.

5.2 EFEITOS ELETRÔNICOS *versus* EFEITOS ESTÉREOS

Buscando avaliar se as diferentes geometrias, poderiam ser resultado de mudanças no empacotamento cristalino, foi realizada uma comparação entre as celas unitárias de **5-Ti^{III}** e **1-V^{III}** (FIGURA 46). As celas unitárias apresentam fórmulas mínimas análogas com valor de $Z = 4$. Ao orientar as celas ao longo eixo Z, são observadas diferenças no sentido dos ligantes apicais. Os cloretos em **5-Ti^{III}** estão orientados paralelamente para mesma direção, enquanto em **1-V^{III}** os cloreto apicais estão orientados, alternadamente para direções contrárias. Estas diferenças podem possibilitar espaços na cela unitária que podem ser determinantes na forma do empacotamento do sistema, no entanto, em nenhuma das estruturas foi observado algum tipo de interação intermolecular forte que justifica-se as diferenças geométricas.

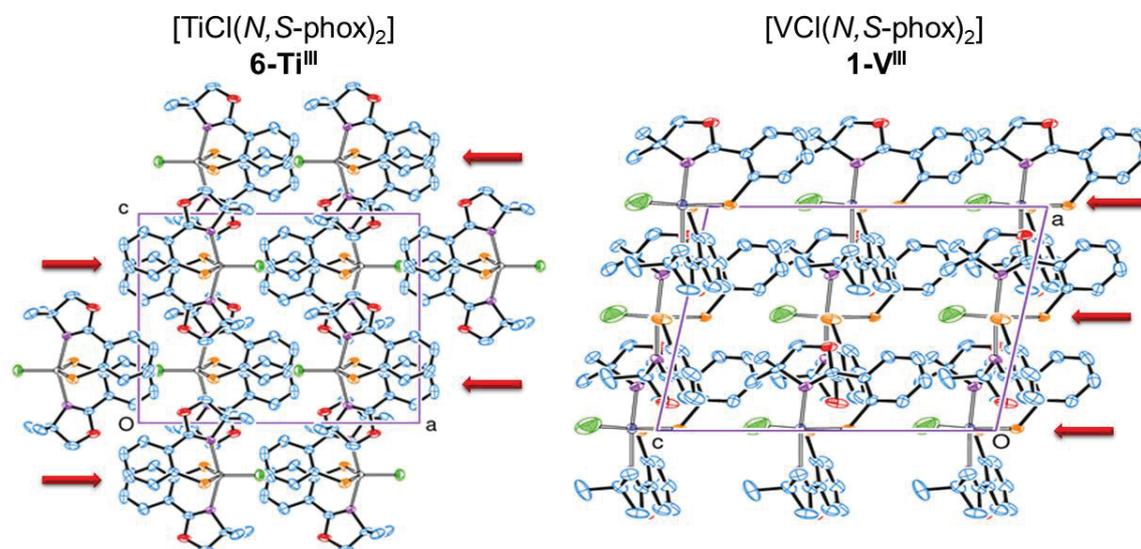


FIGURA 46: Representação ORTEP da cela unitária dos complexos $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ e $[\text{VCl}(\text{N,S-Phox})_2]$, com destaque para orientação dos ligantes apicais. Ambas estão apresentadas ao longo do eixo Z.

Além de otimizações das moléculas na fase gasosa, foram realizadas otimizações da cela unitária em condições periódicas de fronteiras (*Periodic Boundary Conditions*). Este cálculo foi realizado buscando verificar se a geometria otimizada de pirâmide de base quadrada, poderia ser favorecida, quando fosse

calculada a cela unitária otimizada, a qual em princípio simularia as condições de periodicidade presentes na rede. Os parâmetros de cela estão apresentados na TABELA 21. Os resultados indicam variações abaixo de 5% nos valores dos parâmetros reticulares, o que em princípio não deveria proporcionar modificações na forma como os complexos são empacotados no cristal.

TABELA 21: Ângulos de ligação nas estruturas otimizadas para $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ (**5-Ti^{III}**) usando a otimização periódica

	Periódico (PBE-D3)		Parâmetros de cela
	N-Ti-N	S-Ti-S	Å°
Com cela otimizada	160,4	113,0	a = 12,85 α = 90,00 b = 13,92 β = 96,09 c = 12,22 γ = 90,00
Sem cela otimizada*	161,3	118,1	a = 12,87(8) α = 90,00 b = 14,66(10) β = 91,07 c = 12,15(8) γ = 90,00

*Os valores correspondem aos determinados por difração de raios X de monocristal

Cálculos periódicos sem permitir a otimização da cela ainda estão sendo processados

Paralelamente, em outra abordagem, analisamos se a substituição de um íon metálico por outro seria capaz de induzir o complexo a adotar uma ou outra geometria. Os complexos análogos em fórmula mínima **1-V^{III}** (bipiramidal trigonal) e **5-Ti^{III}** (pirâmide de base quadrada) foram escolhidos como geometrias de partida. As otimizações das geometrias foram feitas em fase gasosa substituindo o V^{III} por Ti^{III} na cela unitária e vice-versa. A TABELA 21 apresenta os valores dos maiores ângulos de valência em torno do centro metálico, obtidos após as otimizações da geometria.

TABELA 22: Otimização da estrutura com substituição de átomos. Ângulos de ligação N-M-N e S-M-S onde M = V ou Ti nas estruturas otimizadas

M@M'Cl	N-M-N	S-M-S
Fase gasosa (B3LYP-D3)		
V@TiCl	170,86	109,87
Ti@VCl	168,02	108,67
Periódico (PBE-D3)		
V@TiCl	167,69	116,77
Ti@VCl	171,03	113,23

@ indica a substituição do átomo da direita pelo átomo da esquerda

Novamente, todas as combinações realizadas levaram a geometria bipiramidal trigonal após a otimização. Uma possível explicação é que, embora os ligantes quelantes ($N,S\text{-Phox}^-$) sejam bastante volumosos e prefiram uma geometria que permita uma melhor disposição espacial dos ligantes, em **5-Ti^{III}** o efeito eletrônico, se sobrepõe ao efeito estérico. Esta inversão em relação ao comportamento esperado, não se reproduz com a substituição do Ti^{III} por V^{III} e nem na geometria calculada para **4-Ga^{III}**.

5.3 DESCRIÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA

A descrição dos níveis de energia foi realizada a partir das geometrias otimizadas para os complexos $[\text{VCl}(N,S\text{-Phox})_2]$ e $[\text{VO}(N,S\text{-Phox})_2]$. Para o $[\text{TiCl}(N,S\text{-Phox})_2]$, o cálculo foi realizado fixando a geometria determinada experimentalmente. A FIGURA 47 apresenta a distribuição dos níveis de energia dos orbitais d obtidos para estes três complexos e a TABELA 22 mostra os mapas da densidade eletrônica com contorno da superfície dos orbitais d dos produtos **1-V^{III}**, **5-Ti^{III}**, **2a-V^{IV}**.

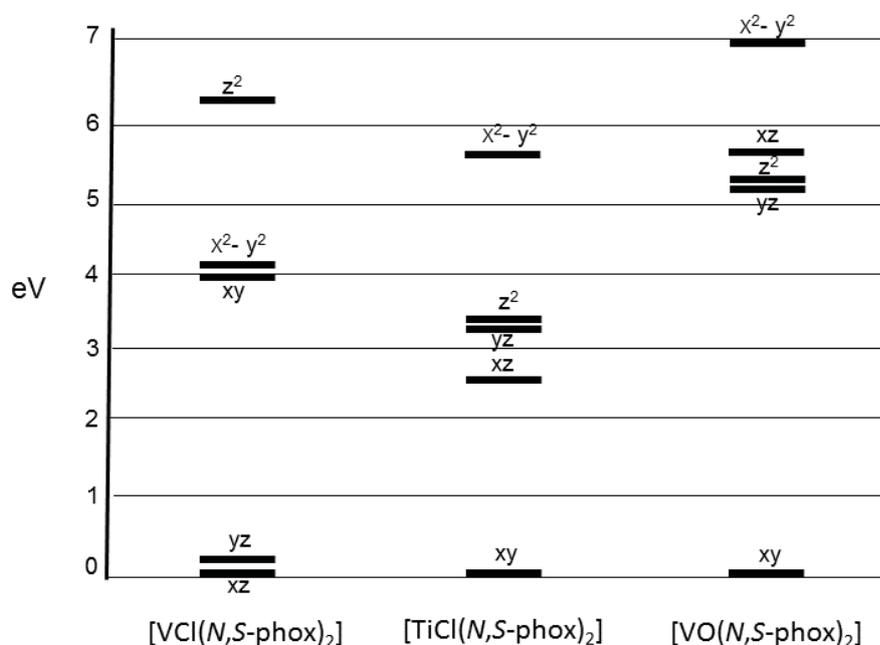
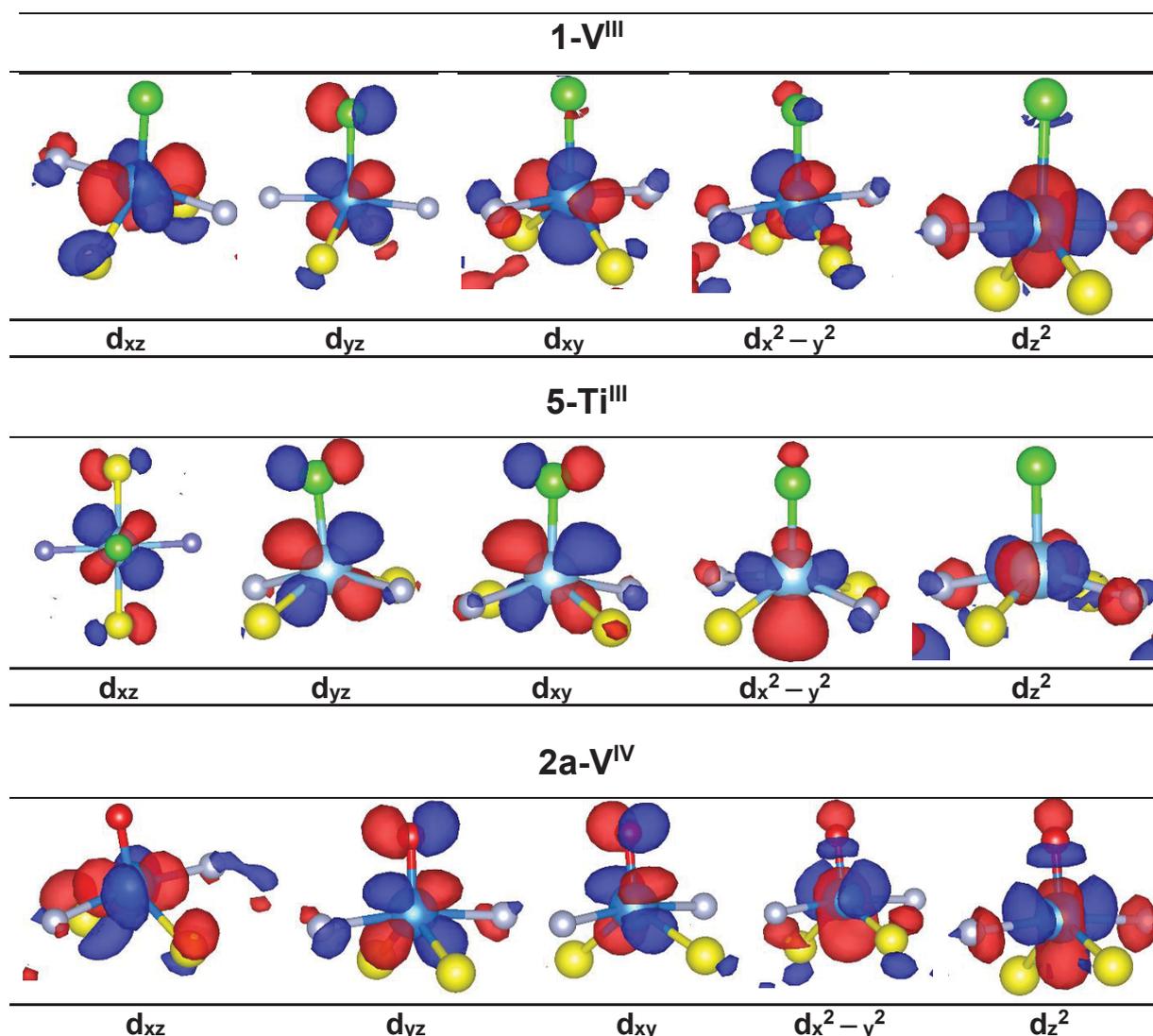


FIGURA 47: Diagrama de energia relativa dos orbitais d para os complexos $[\text{VCl}(N,S\text{-Phox})_2]$, $[\text{VO}(N,S\text{-Phox})_2]$ e $[\text{TiCl}(N,S\text{-Phox})_2]$.

O produto **1-V^{III}** apresenta em seu diagrama de energia três níveis bem definidos: O nível fundamental duplamente degenerados **e''** (d_{xz} e d_{yz}), em seguida **e'** também duplamente degenerado (d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$) e o nível mais energético, **a₁'** (d_{z^2}). Com a seguinte ordem energética **e'' < e' < a₁'**. Sistemas com dois elétrons desemparelhados com geometria bipiramidal trigonal, apresentam essa ordem relativa de distribuição dos níveis de energia dos orbitais **d** e são bem descritos na literatura.¹⁰⁵. TABELA 23.

TABELA 23: Representação do mapa da densidade eletrônica com contorno da superfície dos orbitais d



O produto **5-Ti^{III}** foi aproximado para um sistema com microsimetria C_{4v} . O diagrama de energia dos orbitais **d** apresenta quatro níveis energéticos: **e** (d_{xz} d_{yz}), **b₂** (d_{xy}), **b₁** ($d_{x^2-y^2}$) e **a₁** (d_{z^2}), sendo **b₂ < e < a₁ < b₁**.

Já para o produto **2a-V^{IV}**, a ordem relativa dos níveis de energia calculada foi **e** (d_{xz} , d_{yz}), **a₁** (d_{z^2}), **b₁** ($d_{x^2-y^2}$) e **b₂** (d_{xy}), com a seguinte ordem de energia **b₂ < a₁ < e < b₁**.¹⁰⁸ Os trabalhos de Ballhausen and Gray¹⁰⁸, Valek¹⁰⁹ e Collison¹¹⁰ demonstraram que, para complexos de vanádio(IV) com íon vanadila, a ordem relativa dos níveis de energia dos orbitais d_{xz} e d_{yz} é bastante sensível a força do campo ligante e varia muito entre as diferentes microssimetrias possíveis.

Nos sistemas de configuração eletrônica $3d^1$, o aumento do valor de τ_5 reflete o aumento das diferenças dos níveis de energia entre os orbitais d_{xy} e d_{xz} ou d_{yz} (Ti^{III} de 2,8 eV e V^{IV} de 5,2 eV). O aumento energético acontece devido às variações dos ângulos dos átomos contidos no plano que contem a ligação M–X (X = Cl ou O) e os enxofres da (N,S-Phox)⁻, FIGURA 48. A diminuição do ângulo S–M–S reflete o aumento de energia dos orbitais d_{xy} ou d_{xz} .

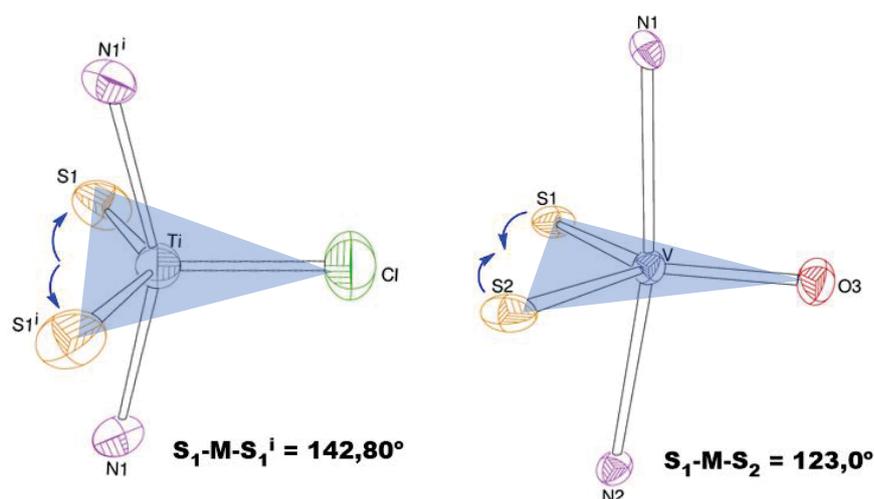


FIGURA 48: Representação ORTEP dos complexos de titânio(III) e vanádio(IV), sistemas d^1 , com destaque na diminuição do ângulo contido no plano formado entre os enxofre dos ligante (N,S-Phox)⁻ e a ligação M–X (X = Cl ou O).

Os orbitais de maiores energias d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, são relatados na literatura com uma frequente inversão¹⁰⁷. Porém diversos fatores podem alterar a ordem real dos níveis de energia, podendo ocasionar ou não a inversão entre estes orbitais.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho foi iniciado otimizando-se a síntese de complexos com o pré-ligante (4,4-dimetiloxazolin-2-il) tiofenolato de lítio com vanádio(III) $[VCl(N,S-Phox)_2]$ e vanádio(IV) $[VO(N,S-Phox)_2]$ e estendido para sistemas de gálio(III) e titânio(III). As alterações no sistema de solvente, bem como em etapas intermediárias possibilitaram otimizações, nos tempos de reação bem como no rendimento e na pureza dos materiais obtidos.

Para viabilizar as reações com os precursores de gálio(III) e titânio(III) foi necessário desenvolver/modificar rotas sintéticas para obtenção de produtos solúveis em solventes apróticos e que pudesse ser mais facilmente manipulados e estocados.

Os sistemas que foram reproduzidos, $[VCl(N,S-Phox)_2]$ e $[VO(N,S-Phox)_2]$, tiveram suas sínteses otimizadas com alterações no sistema de solventes utilizados, e no tempo de reação. Proporcionando a obtenção dos complexos desejados em maior grau de pureza e maiores rendimentos. Estas alterações foram decisivas para determinação de condições experimentais a serem utilizadas nas reações subsequentes.

A reação realizada entre o pré-ligante $Li(N,S-Phox)$ e o precursor $[GaCl_3(thf)_2]$, levaram a obtenção de dois produtos com diferentes estequiometrias entre ligante e o metal: $[Ga_3(\mu-S)_3(N,S-Phox)_3]$, **3-Ga^{III}**, (1 : 1) e $[GaCl(N,S-Phox)_2]$, **4-Ga^{III}**, (2 : 1). Provavelmente, a obtenção de produtos distintos é decorrente do baixo rendimento do sal de lítio $Li(N,S-Phox)$, gerando assim espécies reativas de enxofre residual no meio reacional, que reagiram possibilitando a formação de um produto com estequiometria diferente da inicialmente planejada. Estes dois produtos **3-Ga^{III}** e **4-Ga^{III}** mostraram-se bastante interessantes tanto do ponto de vista estrutural, quanto para futuras aplicações.

Embora a reação com o titânio(III) tenha sido bastante difícil de ser racionalizada devido a alta reatividade do titânio no estado de oxidação +III, o produto $[TiCl(N,S-Phox)_2]$ surpreendentemente se mostrou estável ao ar por algumas horas. A geometria de pirâmide de base quadrada distorcida é incomum para compostos de titânio(III) pentacoordenados. Sua ocorrência pode ser

atribuída a uma sobreposição dos efeitos eletrônicos sobre os efeitos estéreos presente nos ligantes.

Cálculos mecânico-quânticos foram realizados para otimização das geometrias dos produtos **1-V^{III}**, **2^a-V^{IV}** e **5-Ti^{III}**. Os resultados teóricos reproduziram muito bem os resultados experimentais obtidos para os produtos de vanádio(III) e vanádio(IV). No entanto, para **5-Ti^{III}** os cálculos não reproduziram os resultados experimentais, mesmo sendo realizadas diversas tentativas sobre diferentes condições de cálculos. Possivelmente esta diferença possa estar acontecendo devido ao ineditismo dos parâmetros reticulares deste complexo.

Para etapas futuras deste trabalho pretende-se realizar novas reações com precursor de gálio(III) utilizando estequiometria 1:1, visto que obtenção de uma estrutura contendo canais de área manométrica, em **3-Ga^{III}** abre inúmeras possibilidades de aplicações para este sistema em diferentes áreas de conhecimento. Reações seguindo a estequiometria 2:1 também devem ser realizadas para que processos de diluição magnética seja realizado com seus análogos paramagnéticos de titânio(III) e vanádio(III e IV).

Devem ser realizados ainda a caracterização dos complexos de vanádio(III), titânio(III) e gálio(III), por técnicas, espectroscópicas e magnéticas, aprofundando a descrição do sistema através da realização de novos experimentos e de cálculos mecânico-quânticos.

7 REFERÊNCIAS

1. COSTA PESSOA, J. Thirty years through vanadium chemistry. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 147, p. 4-24, 2015.
2. TRIPATHI, D.; MANI, V.; PAL, R. P. Vanadium in Biosphere and Its Role in Biological Processes. **Biological Trace Element Research**, v. 186, n. 1, p. 52-67, 2018.
3. REHDER, D. The future of/for vanadium. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 33, p. 11749-11761, 2013.
4. REHDER, D. Vanadium nitrogenase. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 80, n. 1, p. 133-136, 2000.
5. WISCHANG, D.; BRÜCHER, O.; HARTUNG, J. Bromoperoxidases and functional enzyme mimics as catalysts for oxidative bromination—A sustainable synthetic approach. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 19-20, p. 2204-2217, 2011.
6. GRAHAM, M. J.; KRZYANIAK, M. D.; WASIELEWSKI, M. R.; FREEDMAN, D. E. Probing Nuclear Spin Effects on Electronic Spin Coherence via EPR Measurements of Vanadium(IV) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 8106-8113, 2017.
7. CONTE, V.; COLETTI, A.; FLORIS, B.; LICINI, G.; ZONTA, C. Mechanistic aspects of vanadium catalysed oxidations with peroxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 19-20, p. 2165-2177, 2011.
8. LANGESLAY, R. R.; KAPHAN, D. M.; MARSHALL, C. L.; STAIR, P. C.; SATTELBERGER, A. P.; DELFERRO, M. Catalytic applications of vanadium: a mechanistic perspective. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 4, p. 2128-2191, 2018.
9. ²³V Insulin-Mimetic Vanadium-Containing Compounds. In: (Ed.). **Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents** p.143-158.
10. MAIA, P. I. D. S.; PAVAN, F. R.; LEITE, C. Q.; LEMOS, S. S.; DE SOUSA, G. F.; BATISTA, A. A.; NASCIMENTO, O. R.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; NIQUET, E. Vanadium complexes with thiosemicarbazones: synthesis, characterization, crystal structures and anti-*Mycobacterium tuberculosis* activity. **Polyhedron**, v. 28, n. 2, p. 398-406, 2009.

11. SUN, R. W.-Y.; MA, D.-L.; WONG, E. L.-M.; CHE, C.-M. Some uses of transition metal complexes as anti-cancer and anti-HIV agents. **Dalton Transactions**, n. 43, p. 4884-4892, 2007.
12. ABAKUMOVA, O. Y.; PODOBED, O.; BELAYEVA, N.; TOCHILKIN, A. Anticancer activity of oxovanadium compounds. **Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 164-170, 2012.
13. DEL CARPIO, E.; HERNÁNDEZ, L.; CIANGHEROTTI, C.; COA, V. V.; JIMÉNEZ, L.; LUBES, V.; LUBES, G. Vanadium: History, chemistry, interactions with α -amino acids and potential therapeutic applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 372, p. 117-140, 2018.
14. MILIOS, C. J.; WINPENNY, R. E. Cluster-based single-molecule magnets. In: (Ed.). **Molecular Nanomagnets and Related Phenomena**: Springer, 2014. p.1-109.
15. ATZORI, M.; TESI, L.; MORRA, E.; CHIESA, M.; SORACE, L.; SESSOLI, R. Room-temperature quantum coherence and rabi oscillations in vanadyl phthalocyanine: toward multifunctional molecular spin qubits. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 7, p. 2154-2157, 2016.
16. CASTRO, S. L.; STREIB, W. E.; SUN, J.-S.; CHRISTOU, G. Structural, Spectroscopic, and Magnetochemical Characterization of the Trinuclear Vanadium(III) Carboxylates $[V_3O(O_2CR)_6L_3](ClO_4)$ (R = Various Groups; L = Pyridine, 4-Picoline, 3,5-Lutidine). **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 15, p. 4462-4468, 1996.
17. WESTRUP, K.; BOULON, M.-E.; TOTARO, P.; G. NUNES, G.; F. BACK, D.; BARISON, A.; JACKSON, M.; PAULSEN, C.; GATTESCHI, D.; SORACE, L.; CORNIA, A.; SOARES, J.; SESSOLI, R. Adding Remnant Magnetization and Anisotropic Exchange to Propeller-like Single-Molecule Magnets through Chemical Design. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, 2014.
18. BUETTNER, K. M.; VALENTINE, A. M. Bioinorganic Chemistry of Titanium. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 3, p. 1863-1881, 2012.
19. FEI YIN, Z.; WU, L.; GUI YANG, H.; HUA SU, Y. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 14, p. 4844-4858, 2013.
20. YIN, Z. F.; WU, L.; YANG, H. G.; SU, Y. H. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. **Physical Chemistry Chemical physics**, v. 15, n. 14, p. 4844-4858, 2013.

21. DE PEREIRA ARAÚJO, B. C.; KLEIN, S. I. Fatores que influenciam na atividade de titanocenos em catálise homogênea de polimerização de estireno. **Eclética Química**, v. 25, n. 1, p. 0, 2000.
22. FERNANDES, D.; BARBOSA, F.; FERREIRA, L.; ELIAS, C. Primary Stability of Temporary Screws after Dentary and Orthopedic Forces under Static and Dynamic Load Cycles. **Metals**, v. 7, n. 3, p. 80, 2017.
23. CAYUELA, J.; BOUNOR-LEGARÉ, V.; CASSAGNAU, P.; MICHEL, A. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated with titanium n-propoxide or titanium phenoxide. **Macromolecules**, v. 39, n. 4, p. 1338-1346, 2006.
24. PÉREZ, Y.; DEL HIERRO, I.; SIERRA, I.; GÓMEZ-SAL, P.; FAJARDO, M.; OTERO, A. Polymerization of ϵ -caprolactone using bulky alkoxo-titanium complexes and structural analysis of $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, n. 13, p. 3053-3059, 2006.
25. BOTUBOL-ARES, J. M.; HANSON, J. R.; HERNÁNDEZ-GALÁN, R.; COLLADO, I. G. Mild Epoxidation of Allylic Alcohols Catalyzed by Titanium (III) Complexes: Selectivity and Mechanism. **ACS Omega**, v. 2, n. 7, p. 3083-3090, 2017.
26. ROLDAN-MOLINA, E.; PADIAL, N. M.; LEZAMA, L.; OLTRA, J. E. CpTiCl_2 , an Improved Titanocene (III) Catalyst in Organic Synthesis. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2018, n. 43, p. 5997-6001, 2018.
27. BOTUBOL-ARES, J. M.; DURÁN-PEÑA, M. J.; HANSON, J. R.; HERNÁNDEZ-GALÁN, R.; COLLADO, I. G. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{III})\text{Cl}$ and Analogues as Sustainable Templates in Organic Synthesis. **Synthesis**, v. 50, n. 11, p. 2163-2180, 2018.
28. ROBINSON, G. H. Gallium: Organometallic Chemistry Based in part on the article Gallium: Organometallic Chemistry by Andrew R. Barron which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**,
29. VALET, M.; HOFFMAN, D. M. Synthesis of homoleptic gallium alkoxide complexes and the chemical vapor deposition of gallium oxide films. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 6, p. 2135-2143, 2001.
30. HAMADA, Y.; KANNO, H.; SANO, T.; FUJII, H.; NISHIO, Y.; TAKAHASHI, H.; USUKI, T.; SHIBATA, K. Organic light-emitting diodes using a gallium complex. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 16, p. 1939-1941, 1998.

31. SPECKLIN, D.; FLIEDEL, C.; HILD, F.; MAMERI, S.; KARMAZIN, L.; BAILLY, C.; DAGORNE, S. Mononuclear salen-gallium complexes for iso-selective ring-opening polymerization (ROP) of rac-lactide. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 38, p. 12824-12834, 2017.
32. RUDNEV, A. V.; FOTEEVA, L. S.; KOWOL, C.; BERGER, R.; JAKUPEC, M. A.; ARION, V. B.; TIMERBAEV, A. R.; KEPPLER, B. K. Preclinical characterization of anticancer gallium (III) complexes: solubility, stability, lipophilicity and binding to serum proteins. **Journal of inorganic Biochemistry**, v. 100, n. 11, p. 1819-1826, 2006.
33. JALILIAN, A. R. An overview on Ga-68 radiopharmaceuticals for positron emission tomography applications. **Iranian Journal of Nuclear Medicine**, v. 24, n. 1, p. 1-10, 2016.
34. BURLESON, R. L.; JOHNSON, M.; HEAD, H. Scintigraphic demonstration of experimental abscesses with intravenous ⁶⁷Ga citrate and ⁶⁷Ga labeled blood leukocytes. **Annals of surgery**, v. 178, n. 4, p. 446, 1973.
35. NAKATA, N.; KATO, S.; NIYOMURA, O.; EBIHARA, M. Group 13 metal carbochalcogenoato complexes: Synthesis, X-ray structure analysis, and reactions. **Heteroatom Chemistry**, v. 29, n. 5-6, p. e21445, 2018.
36. EAGLETON, B.; DAVIES, B.; RICHARDSON, K. Chalcogenide Photonics **Nature**. 2011.
37. JEFFREY, C. IBM VP says quantum computer commercialization coming in next 3-5 years. 24 Maio 2019. <https://www.techspot.com/news/80222-ibm-vp-quantum-computer-commercialization-coming-next-3.html>. Acesso em: 15/06/2019.
38. LUNGI, A.; SANVITO, S. Electronic spin-spin decoherence contribution in molecular qubits by quantum unitary spin dynamics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 487, p. 165325, 2019.
39. AROMÍ, G.; AGUILA, D.; GAMEZ, P.; LUIS, F.; ROUBEAU, O. Design of magnetic coordination complexes for quantum computing. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 537-546, 2012.
40. BADER, K.; DENGLER, D.; LENZ, S.; ENDEWARD, B.; JIANG, S.-D.; NEUGEBAUER, P.; VAN SLAGEREN, J. Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit. **Nature Communications**, v. 5, p. 5304, 2014.

41. DIVINCENZO, D. P. The physical implementation of quantum computation. **Fortschritte der Physik: Progress of Physics**, v. 48, n. 9-11, p. 771-783, 2000.
42. FATAFTAH, M. S.; FREEDMAN, D. E. Progress towards creating optically addressable molecular qubits. **Chemical Communications**, v. 54, n. 98, p. 13773-13781, 2018.
43. ATZORI, M.; BENCI, S.; MORRA, E.; TESI, L.; CHIESA, M.; TORRE, R.; SORACE, L.; SESSOLI, R. Structural Effects on the Spin Dynamics of Potential Molecular Qubits. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 731-740, 2017.
44. LADD, T. D.; JELEZKO, F.; LAFLAMME, R.; NAKAMURA, Y.; MONROE, C.; O'BRIEN, J. L. Quantum computers. **Nature**, v. 464, n. 7285, p. 45, 2010.
45. KENNEDY, T.; COLTON, J.; BUTLER, J.; LINARES, R.; DOERING, P. Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 20, p. 4190-4192, 2003.
46. BALASUBRAMANIAN, G.; NEUMANN, P.; TWITCHEN, D.; MARKHAM, M.; KOLESOV, R.; MIZUOCHI, N.; ISOYA, J.; ACHARD, J.; BECK, J.; TISSLER, J. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. **Nature Materials**, v. 8, n. 5, p. 383, 2009.
47. PLA, J. J.; TAN, K. Y.; DEHOLLAIN, J. P.; LIM, W. H.; MORTON, J. J.; JAMIESON, D. N.; DZURAK, A. S.; MORELLO, A. A single-atom electron spin qubit in silicon. **Nature**, v. 489, n. 7417, p. 541, 2012.
48. TESI, L.; LUCACCINI, E.; CIMATTI, I.; PERFETTI, M.; MANNINI, M.; ATZORI, M.; MORRA, E.; CHIESA, M.; CANESCHI, A.; SORACE, L. Quantum coherence in a processable vanadyl complex: new tools for the search of molecular spin qubits. **Chemical Science**, v. 7, n. 3, p. 2074-2083, 2016.
49. YU, C.-J.; GRAHAM, M. J.; ZADROZNY, J. M.; NIKLAS, J.; KRZYANIAK, M. D.; WASIELEWSKI, M. R.; POLUEKTOV, O. G.; FREEDMAN, D. E. Long coherence times in nuclear spin-free vanadyl qubits. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 44, p. 14678-14685, 2016.
50. ZADROZNY, J. M.; NIKLAS, J.; POLUEKTOV, O. G.; FREEDMAN, D. E. Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit. **ACS Central Science**, v. 1, n. 9, p. 488-492, 2015.
51. FATA, M. ah, JM Zadrozny, SC Coste, MJ Graham, DM Rogers and DE Freedman. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 1344, 2016.

52. GRAHAM, M. J.; KRZYANIAK, M. D.; WASIELEWSKI, M. R.; FREEDMAN, D. E. Probing Nuclear Spin Effects on Electronic Spin Coherence via EPR Measurements of Vanadium (IV) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 8106-8113, 2017.
53. TROIANI, F.; AFFRONTI, M. Molecular spins for quantum information technologies. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 6, p. 3119-3129, 2011.
54. TESI, L.; LUNGI, A.; ATZORI, M.; LUCACCINI, E.; SORACE, L.; TOTI, F.; SESSOLI, R. Giant spin-phonon bottleneck effects in evaporable vanadyl-based molecules with long spin coherence. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 42, p. 16635-16643, 2016.
55. STINGHEN, D.; ATZORI, M.; FERNANDES, C. M.; RIBEIRO, R. R.; DE SÁ, E. L.; BACK, D. F.; GIESE, S. O.; HUGHES, D. L.; NUNES, G. G.; MORRA, E. A Rare Example of Four-Coordinate Nonoxido Vanadium (IV) Alkoxide in the Solid State: Structure, Spectroscopy, and Magnetization Dynamics. **Inorganic chemistry**, v. 57, n. 18, p. 11393-11403, 2018.
56. VICTOR, R. Poly (2-oxazoline)s as materials for biomedical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 25, n. 5, p. 1211-1225, 2014.
57. ABRAHAM, R.; PRAKASH, P.; MAHENDRAN, K.; RAMANATHAN, M. A novel and convenient oxidation-controlled procedure for the synthesis of oxazolines from TosMIC and aldehydes in water—Anti biofilm activity. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.
58. OLIVEIRA, A. R.; SIMONELLI, F.; MARQUES, F. D. A.; CLOSOSKI, G. C.; OLIVEIRA, M. A. F.; LENZ, C. A. Chiral 2-oxazolines: some applications as inducers of asymmetry in organic reactions. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 854-862, 1999.
59. GÓMEZ-SIMÓN, M.; JANSAT, S.; MULLER, G.; PANYELLA, D.; FONT-BARDÍA, M.; SOLANS, X. Chiral oxazoline ligands. Synthesis and characterization of palladium, nickel and manganese complexes containing bidentate N, O and N, P moieties. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 20, p. 3755-3764, 1997.
60. COZZI, P. G.; FLORIANI, C.; CHIESI-VILLA, A.; RIZZOLI, C. Oxazoline early transition metal complexes: functionalizable achiral titanium (IV), titanium (III), zirconium (IV), vanadium (III), and chiral zirconium (IV) bis (oxazoline) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 2921-2930, 1995.

61. MUGESH, G.; SINGH, H. B.; PATEL, R. P.; BUTCHER, R. J. Synthesis and structural characterization of monomeric selenolato complexes of zinc, cadmium, and mercury. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 2663-2669, 1998.
62. DESIMONI, G.; FAITA, G.; JØRGENSEN, K. A. C 2-symmetric chiral bis (oxazoline) ligands in asymmetric catalysis. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 3561-3651, 2006.
63. BAUER, M.; MAURER, F.; HOFFMANN, S. M.; KAZMAIER, U. Hydroxyalkyl thiazolines, a new class of highly efficient ligands for carbonyl additions. **Synlett**, v. 2008, n. 20, p. 3203-3207, 2008.
64. HOVEYDA, H.; RETTIG, S. J.; ORVIG, C. Coordination chemistry of 2-(2'-hydroxyphenyl)-2-benzoxazole with gallium (III) and aluminum (III): Two uncommon Group 13 metal environments stabilized by a biologically relevant binding group. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 22, p. 4909-4913, 1993.
65. PESCHEL, L. M.; HOLZER, C.; MIHAJLOVIĆ-LALIĆ, L.; BELAJ, F.; MÖSCH-ZANETTI, N. C. Coordinative Flexibility of a Thiophenolate Oxazoline Ligand in Nickel (II), Palladium (II), and Platinum (II) Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 9, p. 1569-1578, 2015.
66. TRAAR, P.; SCHACHNER, J. A.; STANJE, B.; BELAJ, F.; MÖSCH-ZANETTI, N. C. Dioxomolybdenum (VI) complexes with naphtholate-oxazoline ligands in catalytic epoxidation of olefins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 385, p. 54-60, 2014.
67. BOTTINI, C. R. R. Emprego de Oxazolinas S,N-doadoras na Preparação de Complexos de Interesse Bioinorgânico. **UFPR**, Curitiba. 2006
68. CHAVES, M. C. Avaliação da Atividade Catalítica de Complexos de Vanádio(III)-(IV) na Reação de Epoxidação do Óleo de Mamona. **UFPR** . Curitiba, p.158. 2013
69. PERRIN, D. D. A. A., W. L. . **Purification of Laboratory Chemicals**. Butterworth-Heinemann: 1997. 544p
70. STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 1, p. 42-55, 2006.
71. HUTTER, J.; IANNUZZI, M.; SCHIFFMANN, F.; VANDEVONDELE, J. cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 4, n. 1, p. 15-25, 2014.

72. LIPPERT, B. G.; PARRINELLO, J. H.; MICHELE. A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. **Molecular Physics**, v. 92, n. 3, p. 477-488, 1997.
73. KRACK, M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 114, n. 1-3, p. 145-152, 2005.
74. VANDEVONDELE, J.; HUTTER, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 11, p. 114105, 2007.
75. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
76. GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of chemical physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
77. FRANK, N. The ORCA program system. **Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci**, v. 2, p. 73-78, 2012.
78. WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005.
79. FRUMP, J. A. Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications. **Chemical Reviews**, v. 71, n. 5, p. 483-505, 1971.
80. GSCHWEND, H. W.; HAMDAN, A. Ortho-lithiation of aryloxazolines. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 40, n. 13, p. 2008-2009, 1975.
81. REUMAN, M.; MEYERS, A. The synthetic utility of oxazolines in aromatic substitution. **Tetrahedron**, v. 41, n. 5, p. 837-860, 1985.
82. SCHOLZ, S.; LERNER, H.-W.; BOLTE, M. Trichloro (tetrahydrofuran) gallium (III). **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 58, n. 10, p. m586-m587, 2002.

83. KERSHNER, D. L. **Process For Producing Trivalent Titanium Coordination Complex**. United States of America (USA). 6093833: 549/210 p. 2000.
84. COTTON, F. A.; DURAJ, S. A.; EXTINE, M. W.; LEWIS, G. E.; ROTH, W. J.; SCHMULBACH, C. D.; SCHWOTZER, W. Structural studies of the vanadium (II) and vanadium (III) chloride tetrahydrofuran solvates. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 23, p. 1377-1378, 1983.
85. HOLERCA, M. N.; PERCEC, V. ¹H NMR Spectroscopic Investigation of the Mechanism of 2-Substituted-2-Oxazoline Ring Formation and of the Hydrolysis of the Corresponding Oxazolinium Salts. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2000, n. 12, p. 2257-2263, 2000.
86. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 11, p. 546, 1962.
87. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. **Handbook of Vibrational Spectroscopy**, 2006.
88. ADDISON, A. W.; RAO, T. N.; REEDIJK, J.; VAN RIJN, J.; VERSCHOOR, G. C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1, 7-bis (N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2, 6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 7, p. 1349-1356, 1984.
89. SHELDRIK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 3-8, 2015.
90. SHANG, G.; HAMPDEN-SMITH, M. J.; DUESLER, E. N. Reaction of Sulfur with Ga-C Bonds: Synthesis and Characterization of [PyRGaS]₃ Formed from Ga(S₂R)₃ (R= Et, Me). **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 9, p. 2611-2615, 1996.
91. ZIKMUND, M.; ŠTEPNIČKOVÁ, L. Spectral study of chloro (tetrahydrofuran) titanium (III) complexes. **Chem. Zvesti**, v. 23, p. 850-855, 1969.
92. FULMER, G. R.; MILLER, A. J.; SHERDEN, N. H.; GOTTLIEB, H. E.; NUDELMAN, A.; STOLTZ, B. M.; BERCAW, J. E.; GOLDBERG, K. I. NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176-2179, 2010.

93. PLESCH, G. Angular overlap treatment of the electronic spectra of the chlorotitanium (III) complexes containing tetrahydrofuran and acetonitrile. **Chemical Papers**, v. 38, n. 1, p. 33-40, 1984.
94. CLARK, R.; LEWIS, J.; MACHIN, D.; NYHOLM, R. 59. Complexes of titanium trichloride. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 379-387, 1963.
95. HANDLOVIČ, M.; MIKLOŠ, D.; ZIKMUND, M. The structure of trichlorotris (tetrahydrofuran) titanium (III). **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 37, n. 4, p. 811-814, 1981.
96. YANG, L.; POWELL, D. R.; HOUSER, R. P. Structural variation in copper (I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . **Dalton Transactions**, n. 9, p. 955-964, 2007.
97. OKUNIEWSKI, A.; ROSIAK, D.; CHOJNACKI, J.; BECKER, B. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury (II) halides with selected 1-benzoylthioureas. **Polyhedron**, v. 90, p. 47-57, 2015.
98. POWER, M. B.; ZILLER, J. W.; BARRON, A. R. Topological reorganization of gallium-sulfido clusters. **Organometallics**, v. 11, n. 8, p. 2783-2790, 1992.
99. ZHENG, N.; BU, X.; FENG, P. Nonaqueous synthesis and selective crystallization of gallium sulfide clusters into three-dimensional photoluminescent superlattices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 5, p. 1138-1139, 2003.
100. NOGAI, S. D.; SCHMIDBAUR, H. Preparation and structure of soluble complexes of the ternary compounds GaSBr and GaSeBr. **Dalton Transactions**, n. 12, p. 2488-2495, 2003.
101. HOVEYDA, H.; KARUNARATNE, V.; RETTIG, S. J.; ORVIG, C. Coordination chemistry of 2-(2'-hydroxyphenyl)-2-oxazolines with aluminum, gallium, and indium: first tris (ligand) metal (III) complexes of this naturally occurring binding group. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 26, p. 5408-5416, 1992.
102. BOTTINI, R. C.; GARIANI, R. A.; CAVALCANTI, C. D. O.; DE OLIVEIRA, F.; DA ROCHA, N. D. L.; BACK, D.; LANG, E. S.; HITCHCOCK, P. B.; EVANS, D. J.; NUNES, G. G. Redox Processes Involved in the Synthesis and Reactivity of Oxazolinythiophenolato Complexes of Iron (II)/(III). **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 17, p. 2476-2487, 2010.

103. LODYGA-CHRUSCINSKA, E.; SANNA, D.; GARRIBBA, E.; MICERA, G. Potentiometric, spectroscopic, electrochemical and DFT characterization of oxovanadium (IV) complexes formed by citrate and tartrates in aqueous solution at high ligand to metal molar ratios: the effects of the trigonal bipyramidal distortion in bis-chelated species and biological implications. **Dalton Transactions**, n. 36, p. 4903-4916, 2008.
104. ROESSLER, M. M.; SALVADORI, E. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 8, p. 2534-2553, 2018.
105. ROSSI, A. R.; HOFFMANN, R. Transition metal pentacoordination. **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 365-374, 1975.
106. PESCHEL, L. M.; BELAJ, F.; MÖSCH-ZANETTI, N. C. Towards Structural-Functional Mimics of Acetylene Hydratase: Reversible Activation of Acetylene using a Biomimetic Tungsten Complex. **Angewandte Chemie**, v. 127, n. 44, p. 13210-13213, 2015.
107. MICERA, G.; GARRIBBA, E. The effect of trigonal bipyramidal distortion of pentacoordinate VIVO₂⁺ species on their structural, electronic and spectroscopic parameters. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 25, p. 3768-3780, 2011.
108. BALLHAUSEN, C. J.; GRAY, H. B. The electronic structure of the vanadyl ion. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 111-122, 1962.
109. VALEK, M.; YERANOS, W.; BASU, G.; HON, P.; BELFORD, R. Optical bands of crystalline vanadyl ketoenolates. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 37, n. 2, p. 228-239, 1971.
110. DA RE, R. E.; HOPKINS, M. D. Electronic Spectra and Structures of d² Molybdenum– Oxo Complexes. Effects of Structural Distortions on Orbital Energies, Two-Electron Terms, and the Mixing of Singlet and Triplet States. **Inorganic chemistry**, v. 41, n. 26, p. 6973-6985, 2002.
111. MARTIN, D. F. Concepts and Models of Inorganic Chemistry, Third Edition (Douglas, Bodie; McDaniel, Darl; Alexander, John). **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 9, p. A239, 1994.

ANEXO 1

Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos produtos de vanádio(IV), 2a-V^{IV} e 2-V^{IV} em óleo mineral. A diferença nos deslocamentos das bandas é observado dentro da faixa de erro esperado para o equipamento de 4 cm⁻¹. FIGURA 49. Atribuições tentativas descritas na TABELA 24.

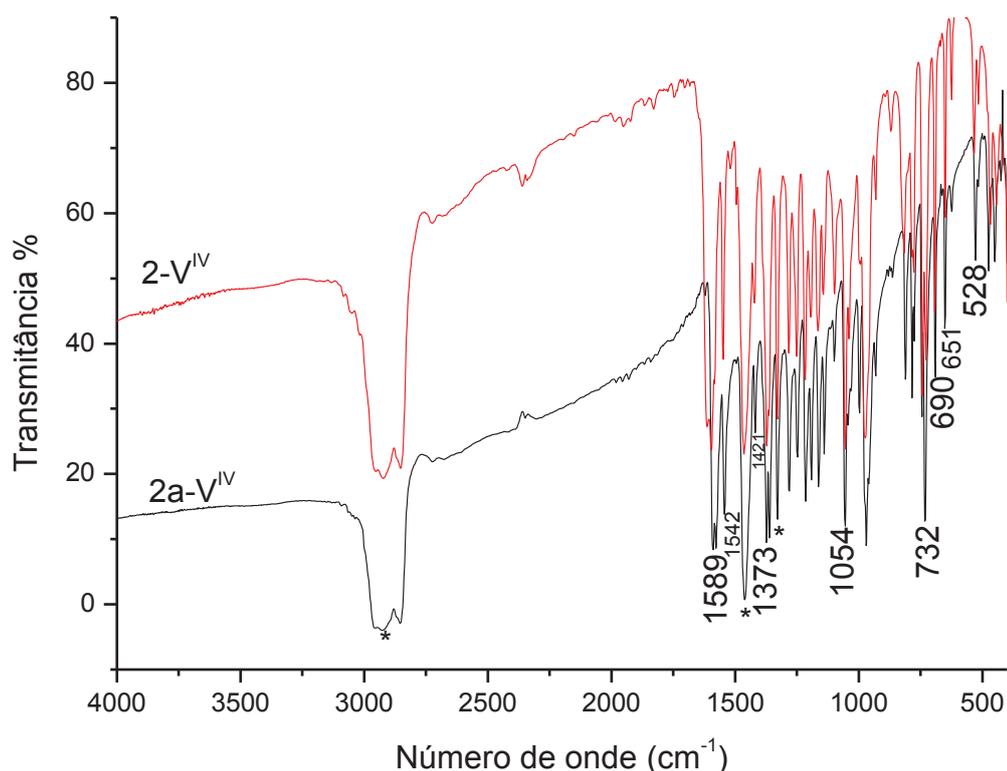


FIGURA 49: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos 2a-V^{IV} e 2-V^{IV}, em emulsão com óleo mineral.

TABELA 24: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para os compostos 2a-V^{IV} e 2-V^{IV}

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição tentativa ^{86;87}
2a-V ^{IV}	2-V ^{IV}	
1589/F	1596/F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1373/f	1371/F	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1054/F	1054/F	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
732/F	742/F	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
690	692/F	$\nu(\text{C}-\text{S})$
2989/F	2989/F	$\nu\text{C}-\text{H}$ (aromático)
1542/f, 1419/m	1550/m, 1421/f	$\text{C}=\text{C}$ (aromático)
651/F	649/F	$\delta\text{C}-\text{H}$ (aromático)
528/m	532/m	$\nu(\text{V}-\text{N})$

ν = estiramentos simétricos e antissimétricos; δ = deformação angular no plano e fora do plano; f = fraca; m = média; F = forte. – bandas não observadas, ou sobrepostas com as bandas do óleo mineral.

Espectro de RMN de H^1 do precursor metálico $[GaCl_3(thf)_2]$. Dois sinais são observados referentes aos hidrogênios das moléculas de thf coordenadas ao centro metálico. O primeiro sinal com δ 2,03 ppm refere-se a (t, $^3J = 7,8$ Hz, 8H,) atribuídos aos hidrogênios mais próximos do átomo de oxigênio na molécula de thf. (identificados com a cor vermelha no espectro). O segundo sinal com δ 4,06 ppm é atribuído a (t, $^3J = 7,8$ Hz, 8H) identificados com a cor azul no espectro.

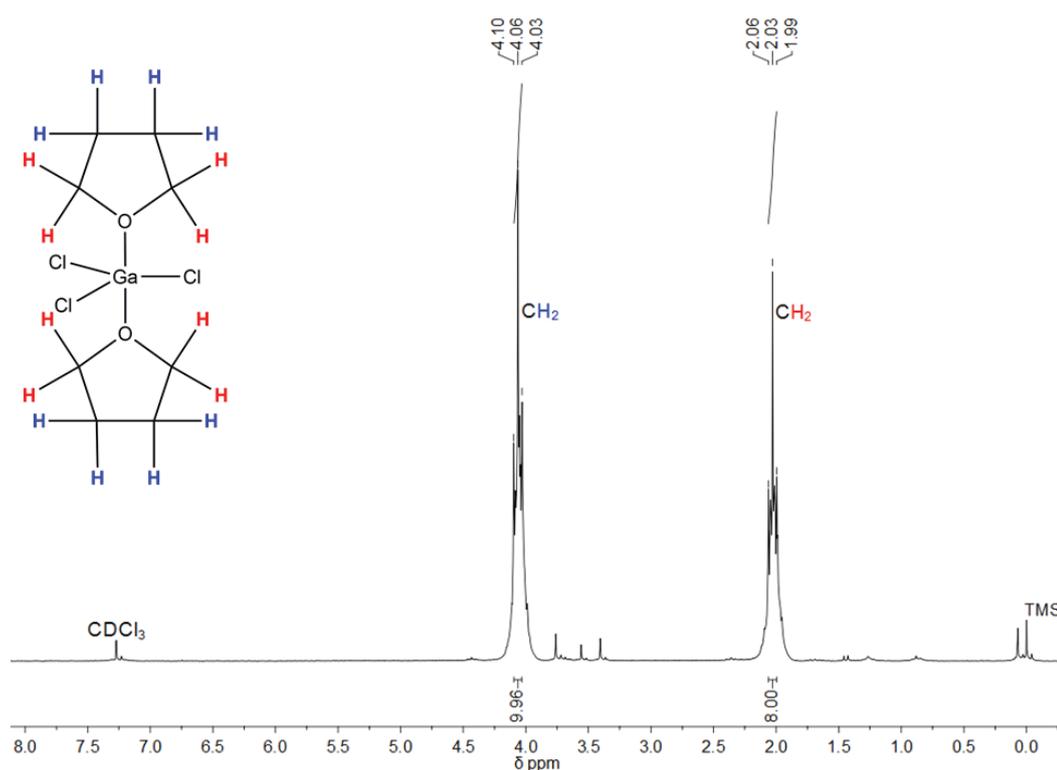


Figura 50: Espectro de RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) obtido para $[GaCl_3(thf)_2]$. As atribuições dos sinais dos hidrogênios estão indicadas pelas cores vermelho e azul.