

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOSÉ SEVERIANO CARNEIRO NETO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS DOS
BLOCOS *d* E *f* COM LIGANTES OXAZOLÍNICOS E
IMIDODICALCOGENODIFOSFINATOS, COM APLICAÇÕES POTENCIAIS EM
MAGNETISMO MOLECULAR

CURITIBA

2024

JOSÉ SEVERIANO CARNEIRO NETO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS DOS
BLOCOS d E f COM LIGANTES OXAZOLÍNICOS E
IMIDODICALCOGENODIFOSFINATOS, COM APLICAÇÕES POTENCIAIS EM
MAGNETISMO MOLECULAR

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares

Coorientador: Prof. Dr. Matteo Briganti

Coorientadora: Prof^a Dr^a Giovana Gioppo Nunes

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Carneiro Neto, José Severiano

Complexos de metais dos blocos *d* e *f* com ligantes oxazolinicos e imidodicalcogenodifosfinatos: síntese, caracterização e aplicações potenciais em magnetismo molecular. / José Severiano Carneiro Neto. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Profa Dra Jaisa Fernandes Soares

Coorientador: Prof. Dr. Matteo Briganti

Coorientadora: Profa Dra Giovana Gioppo Nunes

1. Metais de terras raras (Lantanídeos). 2. Metais de transição. 3. Reações redox. I. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. II. Soares, Jaisa Fernandes. III. Briganti, Matteo. IV. Nunes, Giovana Gioppo. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



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 QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de JOSÉ SEVERIANO CARNEIRO NETO intitulada: **Síntese e caracterização de complexos de metais dos blocos d e f com ligantes oxazolinicos e imidodicalcogenodifosfinatos, com aplicações potenciais em magnetismo molecular**, sob orientação da Profa. Dra. JAISA FERNANDES SOARES, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita a 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 Março de 2024.

Assinatura Eletrônica
01/04/2024 17:06:58.0
JAISA FERNANDES SOARES
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
09/04/2024 10:09:37.0
HERBERT WINNISCHOFER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
09/04/2024 09:47:30.0
FERNANDO ROBERTO XAVIER
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica
16/04/2024 16:08:15.0
TATIANA RENATA GOMES SIMÕES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
10/04/2024 14:35:11.0
GUILHERME PEREIRA GUEDES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE)

AGRADECIMENTOS

A Deus;

Aos meus avós, por tudo o que fizeram por mim. Sei que, onde quer que eles estejam, estão orgulhosos de onde cheguei e do que me tornei;

Aos meus pais e meus irmãos, pelo suporte e apoio dado durante esse período, por me apoiar na busca dos meus sonhos. Mesmo com toda a distância que nos separa, estão sempre presentes da forma possível;

À minha orientadora Profa. Jaísa F. Soares, por todo apoio, ensinamentos, paciência, carinho, cuidado e excelente orientação. Não consigo expressar em palavras minha gratidão, admiração e respeito pela senhora, meu muito obrigado. Verdadeiramente me fez sentir em “casa”;

À minha namorada Yane Honorato Santos, por toda paciência (nem tanto), e todo o apoio durante este ciclo da minha vida. Sem a sua companhia, a vida teria menos cores, e menos barulho também;

Aos meus coorientadores Profa. Giovana G. Nunes e Prof. Matteo Briganti, pelo apoio e suporte dado durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos amigos que fazem ou fizeram parte do meu grupo de pesquisa *Laboratory of Inorganic Synthesis, Spectroscopy and Crystallography* (LABISSC) durante o meu período de doutorado: Amanda Lucio de Carvalho, Bruno José Stoeberl, Eduardo Mariano Iwaya, Francielli Sousa Santana Seckler, Elibelto de Almeida Domingues, Luana Carol de Camargo, Maria Eduarda Cavali Vieira, Sarita Wisbeck, Danilo Stinghen, Lucas Aquino, Guilherme Augusto Barbosa, Jaqueline Ramos e Mattheus Mendes, por todo o companheirismo, o suporte prestado nos momentos difíceis, todos os momentos de alegria e descontração, e por todas as nossas vivências neste período;

Aos amigos do grupo de Bioinorgânica e Catálise da UFPR (LABIOINC) Professora Shirley Nakagaki, Everton H. dos Santos, Renaldo S. Junior, João Felipe Stival, Gabriela Oro, Gabriela Bosa, Gabriela K. Barbosa, Carolina Terzi, Adriana D. D. Costa, Ana Bloisi e Luiz Natan, por todas as risadas e momentos de descontração, o que, sem dúvida, tornou o nosso ambiente de trabalho mais prazeroso. Não poderia deixar de agradecer pelos bolos compartilhados;

Aos amigos que fizeram ou fazem parte do Laboratório de Bioinorgânica: Juliana M. Missina, Kahoana Postal, Siddhartha Giese, Lucas G. Fachini, Gabriel B. Baptistella, Lorena Moreira, Heloísa de Souza, Bianca Brito;

Aos professores que contribuíram com este trabalho de doutorado por meio da avaliação do projeto de doutorado para o meu ingresso no PPGQ-UFPR e com a leitura dos relatórios anuais, Fábio Nunes, Tatiana Renata e João Batista M. Novo;

Aos professores Mauro Perfetti e Roberta Sessoli, pela parceria e realização das medidas magnéticas no *Laboratorio di Magnetismo Molecolare* (LaMM) da Universidade de Florença;

Às professoras Patrizia Rossi e Paola Paoli (UNIFI), pelo auxílio na resolução de algumas estruturas cristalográficas;

Ao Dr. David L. Hughes, por todo o ensinamento que foi dado durante seu período em nosso laboratório, pela paciência e disponibilidade para ensinar e auxiliar na resolução de problemas de refinamento cristalográfico;

Ao Dr. Diego Eduardo Lima Seckler, por toda a parceria durante este período, e pelo apoio prestado na síntese dos pré-ligantes imidodicalcogenofosfinatos;

À técnica Grazielli da Rocha, por todo o apoio e a disponibilidade para resolver minhas demandas, e por estar sempre disponível para ajudar e tomar café;

Ao Victor Hugo e à Maria Helena, e às crianças, é claro (Antônio e Cecília), por todos os bons momentos que vivemos no período em que estiveram em Curitiba, e todos os conselhos que me foram dados, que guardarei com muito carinho;

Ao técnico Thiago J. dos Santos, pela ajuda com a coleta semanal de $N_2(l)$;

Ao técnico da Oficina de Hialotecnica, Geraldo B. Paiva, por todo o auxílio prestado na fabricação de vidrarias e pelas muitas ampolas seladas;

Aos secretários Marcelino Câmara e Fernanda G. D. Pinheiro, por estarem sempre disponíveis para ajudar na solução de problemas ou esclarecimento de dúvidas a respeito do PPGQ;

Aos órgãos financiadores CAPES, CNPq, Fundação Araucária e UFPR;

A todos que, de forma direta ou indireta, ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

O segredo é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.

(Winston Churchill)

RESUMO

O interesse crescente nas propriedades magnéticas de complexos de metais de transição (bloco *d*) e de lantanídeos (série *4f*) justifica-se pelas suas aplicações tecnológicas potenciais como *qubits* moleculares e *single-molecule magnets* (SMM), ou seja, no processamento e armazenamento de informações. Neste trabalho, foram sintetizadas e caracterizadas séries de compostos isoestruturais com vários desses metais, com o objetivo de compreender os efeitos de alterações estruturais sistemáticas nos pré-ligantes sobre as propriedades magnéticas dos produtos. A primeira destas séries compreende complexos de metais do bloco *d* (titânio e vanádio) e *p* (gálio e índio) com ligantes oxazolínicos e suas variações estruturais (*N,E*-Phox, onde *E* = *C*, *S* ou *Se*). Nesta etapa do trabalho, foram sintetizados oito complexos, todos inéditos e caracterizados por análise elementar, difratometria de raios X de monocristal, espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e cálculos teóricos de estrutura eletrônica em nível da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Várias destas sínteses envolveram reações redox paralelas entre os metais ou os pré-ligantes e espécies reativas de calcogênio residuais. Isso resultou na obtenção de produtos de titânio e vanádio com estados de oxidação distintos dos planejados, como os complexos de titânio(IV) [TiS(*N,S*-Phox)₂] e [TiSe(*N,Se*-Phox)₂] (**2-Ti**), ou de gálio com nuclearidade diferente da esperada, [Ga₃(μ-S)₃(*N,S*-Phox)₃] (**2-Ga**). Nesta série de compostos, a substituição dos calcogênios por carbono como átomo doador também resultou em reações redox envolvendo os materiais de partida de V⁴⁺ e V³⁺; entretanto, com Ti³⁺ esta reatividade não foi registrada e foram obtidos complexos trisquelatos, [Ti(*N,C*-Phox)₃] (**3-Ti** e **4-Ti**). Após a racionalização destas ocorrências, as espécies químicas envolvidas nas reações redox foram identificadas, assim como as condições necessárias para a síntese de complexos paramagnéticos evitando-se a oxidação do metal. Na segunda parte do trabalho, que envolve complexos de íons lantanídeos(III), Ln³⁺, com ligantes imidodicalcogenodifosfinatos, tentou-se explorar modificações nos átomos doadores dos pré-ligantes com o intuito de compreender os efeitos dessas substituições nas propriedades magnéticas dos produtos. Foram sintetizados oito complexos de formulação geral [Ln{N(*E*Ph₂)₂}₃], Ln = Tb, Dy ou Tb e E = O, S ou Se, sendo quatro deles inéditos. Todos os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, de análise estrutural e elementar, além de medidas de susceptometria DC (*direct current*) e AC (*alternating current*). Observou-se que as substituições dos átomos de calcogênio nos ligantes resultaram em diversas alterações estruturais significativas, tornando desafiadora a tarefa de racionalizar os impactos dessas substituições na performance magnética dos produtos. Todos os compostos analisados apresentaram um comportamento de SMM induzido por campo. Cálculos computacionais em nível *ab initio* e DFT demonstraram que todos os complexos apresentaram rombicidade considerável, justificando assim a observação de relaxação rápida da magnetização durante as medidas. A sistematização dos resultados e a construção de modelos teóricos para a sua racionalização encontram-se em andamento.

Palavras-chave: Lantanídeos, Blocos *d* e *f*, SMM induzido por campo, Síntese racional, Reações redox, Cálculos *ab initio*, DFT.

ABSTRACT

The growing interest in the magnetic properties of transition metal (*d*-block) and lanthanide (*4f*) complexes is justified by their potential technological applications as molecular qubits and single-molecule magnets (SMM), i.e., in processing and storing information. In this work, two series of isostructural compounds with several of these metals were synthesized and characterized to understand the effects of systematic structural changes in the proligands on the magnetic properties of the products. The first of these series comprises complexes of *d*-block (titanium and vanadium) and *p*-block (gallium and indium) metals with oxazoline ligands and their structural variations (*N,E*-Phox, where *E* = C, S or Se). In this stage of the work, eight complexes were synthesized, all of them new and characterized by elemental analysis, single crystal X-ray diffractometry, infrared absorption spectroscopy (FTIR), and electronic structure calculations at the Time-Dependent Density Functional Theory level (TD-DFT). Several of these syntheses involved parallel redox reactions between the metals or proligands and residual reactive chalcogen species. This resulted in titanium and vanadium-containing products with oxidation states different from those planned, such as the titanium(IV) complexes [TiS(*N,S*-Phox)₂] and [TiSe(*N,Se*-Phox)₂] (**2-Ti**), or a gallium complex with nuclearity different from that expected, [Ga₃(μ-S)₃(*N,S*-Phox)₃] (**2-Ga**). In this series, the replacement of chalcogens with carbon as the donor atom also resulted in redox reactions involving the starting materials of V⁴⁺ and V³⁺; however, with Ti³⁺ this reactivity was not observed, and tris-chelate complexes, [Ti(*N,C*-Phox)₃] (**3-Ti** and **4-Ti**), were obtained. After rationalizing these occurrences, the chemical species involved in the redox reactions were identified, as well as the conditions necessary for the synthesis of paramagnetic complexes, avoiding metal oxidation. In the second part of the work, which involves complexes of lanthanide(III) ions, Ln³⁺, with imidodicalcogenodiphosphinate ligands, an attempt was made to explore modifications in the donor atoms of the proligands to understand the effects of these substitutions on the magnetic properties of the products. Eight complexes of general formula [Ln{N(*E*PPh₂)₂}₃], Ln = Tb, Dy or Tb and *E* = O, S or Se, were synthesized, four of which were new. All compounds were characterized by spectroscopic and structural techniques, elemental analysis, and DC (direct current) and AC (alternating current) susceptometry. The substitutions of chalcogen atoms in the ligands resulted in several significant structural changes, making the task of rationalizing the impacts of these substitutions on the magnetic performance of the products challenging. All analyzed compounds showed field-induced SMM behavior. Computational calculations at the DFT and *ab initio* level demonstrated that all complexes showed considerable rhombicity, thus justifying the observation of rapid relaxation of magnetization during measurements. The systematization of results and constructing theoretical models for their rationalization are underway.

Keywords: *d*-block and *p*-block metals; Lanthanides; Rational synthesis; Redox reactions; *Ab-initio* and DFT calculations.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESFERA DE BLOCK EXEMPLIFICANDO, À DIREITA, UM DOS POSSÍVEIS ESTADOS DE SOBREPOSIÇÃO QUÂNTICA DE UM QUBIT	17
FIGURA 2: A) ESTRUTURA DO ÂNION COMPLEXO EM $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]$. B) VALORES MEDIDOS DE T_2 COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA DIFERENTES COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, COMPARADOS COM MEDIDAS PARA NVC E $\text{N}@\text{C}_{60}$	18
FIGURA 3: ESTRUTURAS REPRESENTATIVAS DE ANÉIS OXAZOLÍNICOS	19
FIGURA 4: LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO N,X -DOADOR DERIVADOS DA 4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA ($X = \text{C}, \text{O}, \text{S}$ OU Se).....	19
FIGURA 5: (A) ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[\text{ZnCl}_2(\text{N-Phox})_2]$ B) REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO $[\text{Pt}(\text{N,S-Phox})_2]$, EM QUE O LIGANTE N,S -DOADOR APRESENTA UM SUBSTITUINTE TIOFENOLATO NA POSIÇÃO 2 DO ANEL OXAZOLÍNICO. C) REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}(\text{Phebox})]$ QUE CONTÉM UM DERIVADO OXAZOLÍNICO TRIDENTADO.....	21
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[\text{PdCl}(\text{N,S-Phox})(\text{Imes})]$. OS ELIPSOIDES FORAM DESENHADOS COM 50% DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE E OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA MAIOR CLAREZA	21
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ORTEP COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS PRINCIPAIS ÁTOMOS DO ÂNION COMPLEXO $(\text{PPh}_4)[\text{Os}^{\text{V}}(\text{L})(\text{CN})_3(\text{NNC}_4\text{H}_8)]$	22
FIGURA 8: REAÇÕES DO (4,4-DIMETILOXAZOLIN-2-IL)TIOFENOLATO DE LÍTIU COM MATERIAIS DE PARTIDA DE DIFERENTES ÍONS METÁLICOS (PROPORÇÃO 2:1) E SEUS RESPECTIVOS PRODUTOS.	23
FIGURA 9: A) REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO Mn_{12} , COM OS ÍONS MANGANÊS(III) REPRESENTADOS POR ESFERAS ALARANJADAS E OS ÍONS MANGANÊS(IV) EM VERDE. B) REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ESTADOS $\pm M_s$ DO ESTADO FUNDAMENTAL DE UM SMM NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO, E DE DOIS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NA AUSÊNCIA DE CAMPO.....	25

FIGURA 10: MECANISMOS DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE. SETAS CURVAS EM LARANJA REPRESENTAM A EMISSÃO OU ABSORÇÃO DE FÔNONS	26
FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO REFERENTES AOS VALORES MÁXIMOS DE M_J DOS DIFERENTES ESTADOS FUNDAMENTAIS J PARA A SÉRIE DE ÍONS Ln^{3+}	27
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO BOLAS E BASTÕES DO COMPLEXO $[TbPc_2]^-$..	28
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO DE BOLAS E BASTÕES DAS ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPLEXOS A) $[Dy(Cp^{ttt})_2]^+$ E b) $[Dy(Cp^{iPr4Me})_2]^+$	29
FIGURA 14: (A) DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE RADIAL PARA OS ORBITAIS 4f A 6d.(B) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS EFEITOS ENERGÉTICOS SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ÍONS LANTANÍDEOS	30
FIGURA 15: DIFERENTES FORMAS DA ANISOTROPIA DA DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA (TIPOS OBLATO E PROLATO) NOS ORBITAIS 4f DE ÍONS LANTANÍDEOS.....	31
FIGURA 16: A) NÍVEIS DE ENERGIA CALCULADOS PARA OS ESTADOS $\pm M_J$ DOS COMPLEXOS DE ÉRBITO(III) E DISPRÓSIO(III) COM LIGANTES AMIDETOS, $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$. B) REPRESENTAÇÕES DAS CONFIGURAÇÕES DE BAIXA E ALTA ENERGIA PARA O MOMENTO ANGULAR TOTAL J , EM RELAÇÃO AO AMBIENTE DE CAMPO CRISTALINO, PARA UM ÍON LANTANÍDEO QUE APRESENTA DENSIDADE ELETRÔNICA DO TIPO PROLATO COMO O Er^{3+}	31
FIGURA 17: A) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA CLASSE DE COMPOSTOS IMIDOTETRAFENILDICALCOGENOFOSFINATOS. B) REPRESENTAÇÃO DOS ÂNGULOS DE MORDIDA ENVOLVENDO OS ÁTOMOS DE CALCOGÊNIOS EM FUNÇÃO DAS DIFERENTES DENTICIDADES DOS PRÉ-LIGANTES	32
FIGURA 18: A) REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO $[Tb(tpOp)_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO E AS MOLÉCULAS DE SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA. B) DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA OS VÁRIOS COMPLEXOS DESTACANDO OS PROCESSOS CIS E TE	33
FIGURA 19: A) REPRESENTAÇÃO GERAL DOS COMPLEXOS $[Ln\{N(SPPH_2)_2\}_3]$ ($Ln = Tb, Dy$ e Eu). B) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DO COMPLEXO $[Eu\{N(SPPH_2)_2\}_3]$ À TEMPERATURA AMBIENTE E 77 K.....	34

FIGURA 20: ESQUEMA DE OBTENÇÃO DA 4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA E DOS PRÉ-LIGANTES Li(<i>N,C</i> -Phox) E Li(<i>N,E</i> -Phox), ONDE E = S, Se.....	52
FIGURA 21: ESPECTRO DE RMN DE ¹ H (4,7 T, 200 MHz) OBTIDO PARA A OXAZOLINA DE PARTIDA (4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA, Phox), REGISTRADO EM CDCl ₃ . O INSERTO REPRESENTA A AMPLIAÇÃO DOS SINAIS REFERENTES AOS HIDROGÊNIOS AROMÁTICOS.....	53
FIGURA 22: A) CARGAS DE BADER CALCULADAS PARA A Phox, EXPRESSAS EM UNIDADES DE CARGA ATÔMICA. CORES DOS ÁTOMOS: CINZA = CARBONO, AZUL = NITROGÊNIO, VERMELHO = OXIGÊNIO. B) SUPERFÍCIE DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO CALCULADA PARA A Phox.....	54
FIGURA 23: ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO [Li{N(SiMe ₃) ₂ }(Phox) ₂], E PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRAFÍCOS.....	55
FIGURA 24: REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO [(thf) ₂ Li(μ-Cl) ₂ TiCl ₂ (thf) ₂], 1-Ti , E PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRAFÍCOS.....	57
FIGURA 25: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO [TiS(<i>N,S</i> -Phox) ₂]. OS ATOMOS DE HIDROGENIO FORAM OMITIDOS PARA MELHOR CLAREZA DA IMAGEM. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 50% DE PROBABILIDADE.....	59
FIGURA 26: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA 2-Ti E PARA O COMPLEXO [TiS(<i>N,S</i> -Phox) ₂], AMBOS EM NUJOL, E PARA A OXAZOLINA DE PARTIDA, Phox, EM KBr.....	60
FIGURA 27: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO 2-Ti , [TiSe(<i>N,Se</i> -Phox) ₂].....	62
FIGURA 28: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS 2-Ti e 2-Ti_a EM NUJOL.....	64
FIGURA 29: ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPOSTO (Phox- <i>N,Se-Se,N</i> -Phox), E PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRAFÍCOS.....	64
FIGURA 30: RENDERIZAÇÃO DAS ISOSUPERFÍCIES DE δ _g PARA A INTERAÇÃO ENTRE O CENTRO METÁLICO DE TITÂNIO(IV) E ÁTOMOS DE CALCOGÊNIO (S E Se) NOS COMPLEXOS [TiS(<i>N,S</i> -Phox) ₂] E [TiSe(<i>N,Se</i> -Phox) ₂].....	66

FIGURA 31: ESPECTROS VIBRACIONAIS EXPERIMENTAL E CALCULADO (POR DFT) PARA O COMPLEXO $[TiS(N,S-Phox)_2]$ NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	68
FIGURA 32: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS 1-V (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL) E 1-V_a (EM PASTILHA COM KBr), COMPARADOS COM O ESPECTRO DA OXAZOLINA (Phox) REGISTRADO EM KBr.....	69
FIGURA 33: REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO 1-V_a (BISOXAZOLINA Phox-Phox)	71
FIGURA 34: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O PRODUTO 2-V (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL), E O PRODUTO 2-V_a E A OXAZOLINA Phox REGISTRADOS EM PASTILHA COM KBr	73
FIGURA 35: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS PRODUTOS 1-V_a e 2-V_a , REGISTRADOS EM PASTILHAS COM KBr...	74
FIGURA 36: ESQUERDA - REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DA BISOXAZOLINA Phox-Phox. DIREITA - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CELA UNITÁRIA DOS PRODUTOS 1-V_a e 2-V_a	75
FIGURA 37: ESPECTRO DE RMN DE 1H (200 MHz) OBTIDO PARA A BISOXAZOLINA Phox-Phox EM $CDCl_3$. OS VALORES DAS INTEGRAIS SÃO COMPATÍVEIS COM O NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO PRESENTES NA ESTRUTURA APRESENTADA NO LADO ESQUERDO DO ESPECTRO	76
FIGURA 38: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O PRODUTO 3-Ti E PARA $[TiS(N,S-Phox)_2]$ (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL) E PARA A PHOX (REGISTRADO EM PASTILHA COM KBr)	77
FIGURA 39: REPRESENTAÇÃO DE BOLAS E BASTÕES DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO 3-Ti , COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ÁTOMOS DE HIGROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA. OS PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRÁFICOS SÃO APRESENTADOS NA TABELA À DIREITA.....	78
FIGURA 40: ESQUERDA: ESPECTRO DE RPE REGISTRADO PARA O PRODUTO 3-Ti NO ESTADO SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE (PRETO) E A	

RESPECTIVA SIMULAÇÃO (VERMELHO) DIREITA: ESPECTRO DE EPR REGISTRADO A 77 K, TAMBÉM NA AMOSTRA SÓLIDA PULVERIZADA.....	79
FIGURA 41: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS 4-Ti E 3-Ti EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL.....	80
FIGURA 42: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O PRODUTO 4-Ti COM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO AO AR.....	81
FIGURA 43: ESQUERDA: ESPECTRO DE EPR REGISTRADO PARA O PRODUTO 4-Ti NO ESTADO SÓLIDO (CRISTAIS PULVERIZADOS) À TEMPERATURA AMBIENTE (PRETO) COM A RESPECTIVA SIMULAÇÃO (VERMELHO). DIREITA: ESPECTRO DE EPR REGISTRADO A 77 K PARA A MESMA AMOSTRA SÓLIDA PULVERIZADA.....	82
FIGURA 44: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O PRODUTOS 1-Ga E PARA OS COMPLEXOS [TiS(N,S-Phox) ₂] e [GaCl(N,S-Phox) ₂] EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL.....	84
FIGURA 45: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS 2-Ga e 3-Ga (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL) COMPARADOS COM O ESPECTRO DA OXAZOLINA (Phox) REGISTRADO EM KBr.....	86
FIGURA 46: A) REPRESENTAÇÃO ORTEP DE UM DOS CENTROS DE GÁLIO(III) PRESENTES NO COMPLEXO TRINUCLEAR, COM DESTAQUE PARA OS ANGULOS EMPREGADOS NO CÁLCULO DE τ_4 E A FÓRMULA UTILIZADA PARA ESTE CÁLCULO. B) REPRESENTAÇÃO ORTEP DO COMPLEXO [Ga ₃ (μ -S) ₃ (N,S-Phox) ₃], COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. C) VISTA AO LONGO DO EIXO C, EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DE CAVIDADES DELIMITADAS PELOS ANÉIS AROMÁTICOS DOS LIGANTES. D) VISUALIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DA ESTRUTURA AO LONGO DO EIXO C, EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DOS CANAIS.....	87
FIGURA 47: A) CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO [Ga ₃ (μ -S) ₃ (N,S-Phox) ₃], EVIDENCIANDO A PRESENÇA DE MOLÉCULAS DE ÉTER ETÍLICO DESORDENADAS DENTRO DAS CAVIDADES APROXIMADAMENTE	

HEXAGONAIS NO ARRANJO CRISTALINO. B) CELA UNITÁRIA DE 2-Ga , EVIDENCIANDO A SUBSTITUIÇÃO DO ÉTER ETÍLICO POR MOLÉCULAS DE THF DENTRO DAS CAVIDADES.....	89
FIGURA 48: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFAVERMELHO REGISTRADOS PARA 1-In E Phox EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL	91
FIGURA 49: ESQUERDA: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO 1-In . OS ATOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA, E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS SÃO REPRESENTADOS COM 50% DE PROBABILIDADE. DIREITA: VISTA DA CELA UNITÁRIA AO LONGO DO EIXO <i>B</i> 92	
FIGURA 50: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO 1-In COM DESTAQUE PARA INTERAÇÃO $\pi \cdots \pi$ <i>STACKING</i> (LINHAS TRACEJADAS EM VERMELHO ESCURO). OS ATOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA, E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS SÃO REPRESENTADOS COM 50% DE PROBABILIDADE.	94
FIGURA 51: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPOSTO Ph ₂ PNHP(Se)Ph ₂ OBTIDO APÓS A MONO-OXIDAÇÃO DA BIS(DIFENILFOSFINO)AMINA. OS ATOMOS DE HIDROGENIO FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA	100
FIGURA 52: ESPECTROS DE RMN DE ³¹ P (200 MHz, 4,7 T, CDCl ₃) OBTIDOS PARA OS PRÉ-LIGANTES NH(OPPh ₂) ₂ (EM AZUL), NH(SePPh ₂) ₂ (VERMELHO) E NH(SPPh ₂) ₂ (PRETO).....	101
FIGURA 53: ESPECTRO DE RMN DE ¹ H (200 MHz, 4,7 T, CDCl ₃) OBTIDO PARA O PRÉ-LIGANTE NH(SePPh ₂) ₂	102
FIGURA 54: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFAVERMELHO DOS PRÉ-LIGANTES NA FAIXA DE 4000 A 400 cm ⁻¹ . A DIREITA, APRESENTA-SE UMA AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm ⁻¹	103
FIGURA 55: ESQUERDA: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPLEXOS ANÁLOGOS DE ÉRBIO(III), DISPRÓSIO(III) E TÉRBIO(III), [LnCl ₂ (THF) ₅][LnCl ₄ (THF) ₂]. DIREITA: CORRELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE COORDENAÇÃO E O RAIOS IÔNICO EM COMPOSTOS DO TIPO “LnCl ₃ (THF) _x ”. O VALOR 6,5 APLICA-SE AOS COMPLEXOS IÔNICOS REPRESENTADOS À	

ESQUERDA E SIGNIFICA UMA MÉDIA ARITMÉTICA ENTRE AS UNIDADES ANIÔNICA E CATIÔNICA. FIGURA ADAPTADA DE TADEUSZ LIS E COLABORADORES, CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTER (CCDC) 2052291.....	106
FIGURA 56: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS COMPLETOS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DOS PRECURSORES METÁLICOS, REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . EM VERMELHO, O COMPLEXO $[\text{ErCl}_4(\text{THF})_2][\text{ErCl}_2(\text{THF})_5]$, EM PRETO $[\text{DyCl}_2(\text{THF})_5][\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]$, E EM AZUL $[\text{TbCl}_4(\text{THF})_2][\text{TbCl}_2(\text{THF})_5]$. À DIREITA, UMA EXPANSÃO DA REGIÃO DE MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm^{-1}	106
FIGURA 57: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Er}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (PRETO) E $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (VERMELHO), REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . À DIREITA, UMA EXPANSÃO DA REGIÃO DE MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm^{-1}	108
FIGURA 58: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ e Tb), LINHAS PRETA, VERMELHA E AZUL RESPECTIVAMENTE, REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . À DIREITA, UMA EXPANSÃO DA REGIÃO DE MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm^{-1}	109
FIGURA 59: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS 1-Er E 1-Dy , REGISTRADOS EM NUJOL NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO DE OCORRÊNCIA DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1650 E 400 cm^{-1}	111
FIGURA 60: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO 1-Er , $[\text{Er}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS PRINCIPAIS ÁTOMOS. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA. AS ESTRUTURAS DE 1-Er E 1-Dy SÃO ANÁLOGAS (FIGURA A3-7)	111
FIGURA 61 : ESQUERDA: REPRESENTAÇÃO DE BOLAS E BASTÕES DA CELA UNITÁRIA DO PRODUTO 1-Er AO LONGO DO EIXO <i>b</i> , OS ATOMOS DE	

HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA MAIOR CLAREZADA DA IMAGEM. DIREITA: MODELO BOLAS E BASTÕES AO LONDO DE c SOMENTE OS PRINCIPAIS ÁTOMOS DOS ANÉIS QUELATOS FORAM EVIDENCIADOS PARA MAIOR CLAREZA DO CORE DA ESTRURA DE 1-Er	113
FIGURA 62: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO 2-Er , $[Er\{N(SPh_2)_2\}_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS HIDROGÊNIOS E O SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO (TOLUENO) FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA. AS ESTRUTURAS DE 2-Dy E 2-Tb SÃO ANÁLOGAS E PODEM SER ENCONTRADAS NO ANEXO 3, FIGURA A3-8	115
FIGURA 63: COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO L_n-S E L_n-N PARA SÉRIE DE COMPLEXOS $[Ln\{N(SPh_2)_2\}_3]$. O DESTAQUE NO GRÁFICO TRATA-SE DOS PRODUTOS 2-Er , 2-Dy E 2-Tb , DOS QUAIS 2-Er AINDA É INÉDITO.....	118
FIGURA 64: REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO PRODUTO 2-Er , COM DESTAQUE PARA A ORIENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO B	119
FIGURA 65: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE 2-Er , 2-Dy E 2-Tb , REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO DE OCORRÊNCIA DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1650 E 400 cm^{-1}	120
FIGURA 66: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO PRODUTO 2Tb , REGISTRADOS EM PASTILHA DE KBr NA FAIXA DE 4000 A 400 CM^{-1} , COM VARIAÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO AR. À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO DE OCORRÊNCIA DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1650 E 400 cm^{-1}	120
FIGURA 67: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS 3-Er E 3-Dy , REGISTRADOS EM EMULSÃO COM NUJOL. À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1550 E 400 cm^{-1} . OS ASTERISCOS IDENTIFICAM BANDAS DE ABSORÇÃO DO ÓLEO MINERAL	121
FIGURA 68: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM VARIAÇÃO NO TEMPO DE EXPOSIÇÃO DO	

PRODUTO 3-Er , REGISTRADOS EM EMULSÃO COM NUJOL. À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1550 E 400 cm^{-1} . OS ASTERISCOS IDENTIFICAM BANDAS DE ABSORÇÃO DO ÓLEO MINERAL	122
FIGURA 69: REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS MOLECULARES DOS PRODUTOS 3-Er (ESQUERDA) E 3-Tb (DIREITA), $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]$, Ln = Er, Dy ou Tb, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS HIDROGÊNIO E O SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO (TOLUENO E/OU THF) FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA. A ESTRUTURA DE 3-Dy É ANÁLOGA À ESTRUTURA DO PRODUTO 1-Er	123
FIGURA 70: POLIEDROS DE COORDENAÇÃO MAIS PROVÁVEIS PARA O PRODUTO 3-Er , $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]$, CALCULADOS COM O PROGRAMA SHAPE, V2.1.....	124
FIGURA 71: COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO Ln-Se E Ln-N PARA COMPLEXOS $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]$. O DESTAQUE NO GRÁFICO DIZ RESPEITO AOS PRODUTOS INÉDITOS 3-Er , 3-Dy E 2-Tb	127
FIGURA 72: DIFRATOGRAMAS DE PÓ (EXPERIMENTAIS E CALCULADOS) PARA OS PRODUTOS 3-Er E 3-Dy . OS PICOS EXPERIMENTAIS SÃO REPRESENTADOS PELOS CÍRCULOS VAZADOS E OS PICOS CALCULADOS PELA LINHA CONTÍNUA EM VERMELHO. OS PADRÕES DE DIFRAÇÃO GERADOS PELOS COMPLEXOS DE GRUPO $P21/n$ SÃO APRESENTADOS NOS TRAÇOS PRETOS NA PARTE INFERIOR DA FIGURA.	129
FIGURA 73: REPRESENTAÇÃO DAS GEOMETRIAS E POLIEDROS DE COORDENAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS, COM AS SUAS RESPECTIVAS MICROSSIMETRIAS, OBTIDOS NO DECORRER DESTE TRABALHO.....	130
FIGURA 74: REPRESENTAÇÃO DE BOLA E BASTÕES DA PARTE CENTRAL (“CORE”) DOS PRODUTOS 1-Er (À ESQUERDA), 2-Er (CENTRALIZADO) E 3-Er (À DIREITA), COM DESTAQUE PARA INFORMAÇÕES ESTRUTURAIS ABAIXO DAS IMAGENS	132
FIGURA 75: DIAGRAMA DE ENERGIAS CALCULADAS EM NÍVEL <i>AB INITIO</i> PARA TODOS OS COMPOSTOS DE ÍONS LANTANÍDEOS DESCRITOS NESTE	

CAPÍTULO. OS PATAMARES CORRESPONDEM ÀS ENERGIAS DOS SUBNÍVEIS STARK DO ESTADO FUNDAMENTAL DOS ÍONS Dy^{3+} (${}^6H_{15/2}$) e Er^{3+} (${}^4I_{15/2}$)	134
FIGURA 76: REPRESENTAÇÕES DO CORE DAS ESTRUTURAS DOS COMPLEXOS $[Er\{N(EPPPh_2)_2\}_3]$, $E = (O, S, Se)$	134
FIGURA 77: A) DIAGRAMA DE ENERGIA DOS SUBNÍVEIS STARK DO ESTADO FUNDAMENTAL ${}^6H_{15/2}$ DO ÍON Dy^{3+} CALCULADO EM NÍVEL <i>ab initio</i> PARA OS PRODUTOS 1-Dy , 2-Dy e 3-Dy . B) ESTRUTURA DE 3-Dy MOSTRANDO A DIREÇÃO DO EIXO FÁCIL DE MAGNETIZAÇÃO DO DUBLETO DE KRAMERS DO ESTADO E_0 ($M_J \pm 15/2$) DESTACADO EM AZUL. AS CORES VERMELHA E VERDE REPRESENTAM AS DIREÇÕES DAS COMPONENTES g_x E g_y	138
FIGURA 78: (a) VARIAÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO 2-Er . (b) VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE 2-Er EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO APLICADO PARA T ENTRE 2 K (LINHA AZUL) E 10 K (LINHA VERMELHA). EM AMBOS OS GRÁFICOS, AS LINHAS SÓLIDAS REPRESENTAM OS VALORES CALCULADOS A PARTIR DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DESCRITA PELOS CÁLCULOS <i>AB INITIO</i> (SEÇÃO 5.6.1).....	141
FIGURA 79: FIGURA 79: (a) VARIAÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO 2-Dy . (b) VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE 2-Dy EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K.....	146
FIGURA 80: COMPONENTES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC (A) EM FASE, χ' , E (B) FORA DE FASE, χ'' , REGISTRADAS a 2 K PARA O COMPLEXO 2-Er	144
FIGURA 81: COMPONENTES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC (A) EM FASE, $\chi'(\omega)$, E (B) FORA DE FASE, χ'' , REGISTRADAS PARA O COMPLEXO 2-Er NAS TEMPERATURAS DE 2, 2,5 E 3,0 K.....	145
FIGURA 82: (a) VARIAÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O	

COMPLEXO 1-Er . (b) VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE 1-Er EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K.	146
FIGURA 83: (a) VARIAÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO 1-Dy NA PRESENÇA DE UM CAMPO ESTÁTICO APLICADO ($H = 1$ kOe). (b) VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K.....	151
FIGURA 84: COMPONENTES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA FORA DE FASE, $\chi''(\omega)$, PARA OS COMPLEXOS (A) 1-Er E (B) 1-Dy REGISTRADAS A 2 K NA PRESENÇA DE VÁRIAS INTENSIDADES DE CAMPO ESTÁTICO.....	148
FIGURA 85: (a) VARIAÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO 3-Dy . (b) VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE 3-Dy EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K.....	150

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA 2-Ti , [TiS(N,S-Phox) ₂], OXAZOLINA Phox E OS MODOS VIBRACIONAIS CALCULADOS PARA O PRODUTO 2-Ti [TiSe(N,Se-Phox) ₂]	61
TABELA 2: DADOS CRISTALOGRAFICOS E DE REFINAMENTO PARA 2-Ti E O COMPLEXO [TiS(N,S-Phox) ₂]	62
TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA 2-Ti E [TiS(N,S-Phox) ₂]	63
TABELA 4: VALORES DE IBSI PARA [TiS(N,S-Phox) ₂] E [TiSe(N,Se-Phox) ₂]	67
TABELA 5: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADE RELATIVA DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA OS PRODUTOS 1-V , 1-V_a E Phox	70
TABELA 6: DADOS CRISTALOGRAFICOS E DE REFINAMENTO DO PRODUTO 1-V_a	71
TABELA 7: COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O PRODUTO 1-V_a	72
TABELA 8: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR OBTIDOS PARA O PRODUTO 3-Ti	77
TABELA 9: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA 1-Ga E PARA OS COMPLEXOS [TiS(N,S-Phox) ₂] E [GaCl(N,S-Phox) ₂]	84
TABELA 10: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADE RELATIVA DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA OS PRODUTOS 2-Ga , 3-Ga E Phox	86
TABELA 11: DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS DO PRODUTO 2-Ga	88
TABELA 12: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADE RELATIVA DAS PRINCIPAIS BANDAS NA REGIÃO DO IV PARA OS COMPOSTOS Phox, 1-In E [Ga ₃ (μ-S) ₃ (N,S-Phox) ₃]	92

TABELA 13: DADOS CRISTALOGRAFICOS E DE REFINAMENTO PARA O COMPLEXO 1-In	92
TABELA 14: COMPARAÇÕES ENTRE OS PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DOS COMPLEXOS [VO(N,S-Phox) ₂], [VCl(N,S-Phox) ₂] E 1-In	94
TABELA 15: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA OS PRÉ-LIGANTES SINTETIZADOS NESTE TRABALHO.....	103
TABELA 16: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR NOS COMPOSTOS NH(SePPh ₂) ₂ E NH(OPPh ₂) ₂	104
TABELA 17: DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS PARA OS PRÉ-LIGANTES NH(SPPH ₂) ₂ E NH(SePPh ₂) ₂ ⁹⁷	104
TABELA 18: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR OBTIDOS PARA O COMPLEXO [Er{N(SiMe ₃) ₂ } ₃].....	109
TABELA 19: COMPARAÇÃO DE DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS PARA OS PRODUTOS 1-Er E 1-Dy	112
TABELA 20: COMPARAÇÃO ENTRE COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA 1-Er E 1-Dy	113
TABELA 21: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA OS PRODUTOS 1-Er E 1-Dy	114
TABELA 22: DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS PARA OS PRODUTOS 2-Er, 2-Dy E 2-Tb	115
TABELA 23: COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA 2-Er, 2-Dy E 2-Tb	117
TABELA 24: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR OBTIDOS PARA OS PRODUTOS 2-Er, 2-Dy E 2-Tb	119
TABELA 25: DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS PARA OS PRODUTOS 3-Er, 3-Dy E e-Tb	125
TABELA 26: COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA 3-Er, 3-Dy E 3-Tb	126
TABELA 27: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA OS PRODUTOS 3-Er E 3-Dy	128

TABELA 28: COMPARAÇÃO ENTRE AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS CALCULADAS EM NÍVEL <i>ab initio</i> PARA O MULTIPLETO DO ESTADO FUNDAMENTAL DE TODOS OS COMPLEXOS DESCRITOS NESTE CAPÍTULO, SÃO APRESENTADAS AS ENERGIAS DE TODOS OS DUBLETOS DE KRAMERS E OS VALORES DAS COMPONENTES DO TENSOR g DOS QUATRO DUBLETOS DE KRAMERS DE MENOR ENERGIA.....	136
TABELA 29: COMPARAÇÃO ENTRE AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS CALCULADAS EM NÍVEL <i>ab initio</i> PARA O MULTIPLETO DO ESTADO FUNDAMENTAL ${}^6H_{15/2}$ EM TODOS OS COMPLEXOS DE DISPRÓSIO(III) DESCRITOS NESTE CAPÍTULO	138
TABELA 30: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE χT TEÓRICOS VERSUS EXPERIMENTAIS (emu K mol ⁻¹) PARA TODOS OS COMPLEXOS [Ln{N(EPh ₂) ₂ } ₃], E = O, S, Se	143

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AC	Corrente alternada (<i>Alternating current</i>)
B3LYP	Funcional híbrido com troca de Becke (20% de troca de Hartree-Fock) e correlação de Lee-Yang-Parr
CASSCF	<i>Campo autoconsistente do espaço ativo completo (Complete Active Space Self-Consistent Field)</i>
CASSI-SO	<i>Interação completa do estado espacial ativo por Spin-órbita (Complete Active Space State Interaction by Spin-Orbit)</i>
CCDC	<i>The Cambridge Crystallographic Data Centre (Centro de dados cristalográficos de Cambridge)</i>
CIF	<i>Arquivo de informações cristalográficas (Crystallographic Information File)</i>
CIS	<i>Cruzamento Intersistema</i>
CPCM	<i>Modelo do contínuo polarizável do tipo condutor (Conductor-like Polarizable Continuum Model)</i>
Diglyme	Éter bis(2-metoxi)etílico
D	Parâmetro de desdobramento de campo zero axial
DC	Corrente direta (<i>Direct Current</i>)
DFT	<i>Density Functional Theory (Teoria do funcional da densidade)</i>
dmso	Dimetilsulfóxido
DRX de monocristal	Difratometria de raios X de monocristal
DRX de pó	Difratometria de raios X de pó
g_x, g_y, g_z	Componentes do tensor g
IV	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
J	Número quântico do momento angular total
KD	Dubleto(s) de Kramers
L	Número quântico do momento angular orbital total
Ln^{3+}	Cátion lantanídeo
M	Magnetização
M_s	Número quântico do momento magnético de spin total
M_J	Número quântico do momento magnético total
NC	Número de coordenação
PBE0	Versão híbrida do funcional de Perdew-Burke-Erzerho
PBP	<i>Pentagonal bipyramidal</i>
PPMS	<i>Physical Property Measurement System (Sistema de medição de propriedades físicas)</i>
QZVP	Conjunto de bases <i>quadruple-zeta polarized</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Número quântico do momento angular de spin total

SARC2	Conjunto de bases <i>segmented all-electron relativistically contracted</i> para lantanídeos
SIM	<i>Single-ion magnet (Magneto de um único íon)</i>
SMM	<i>Single-molecule magnet (Magneto de uma molécula)</i>
SOC	<i>Spin-orbit coupling (Acoplamento spin-órbita)</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device (Dispositivo supercondutor de interferência quântica)</i>
TB	Temperatura de bloqueio
TE	Transferência de energia
thf	Tetra-hidrofurano
TQM	Tunelamento quântico da magnetização
TZVP	Conjunto de bases <i>triple zeta valence polarized</i>
U	Barreira de energia para reversão da magnetização
U_{eff}	Barreira de energia efetiva para reversão da magnetização

**LISTA DE CÓDIGOS DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS DURANTE O
DOUTORADO**

Código na tese	Formulação	Fórmula Molecular
-	[Li{N(SiMe ₃) ₂ }(Phox) ₂]	C ₂₈ H ₄₄ LiN ₃ O ₂ Si ₂
-	[TiS(N,S-Phox) ₂]	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₃ Ti
-	(Phox-Se-Se-Phox)	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ Se ₂
-	[ErCl ₂ (thf) ₄][ErCl ₄ (thf) ₂]	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₆ O ₆ Er ₂
-	[DyCl ₂ (thf) ₄][DyCl ₄ (thf) ₂]	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₆ O ₆ Dy ₂
-	[TbCl ₂ (thf) ₄][TbCl ₄ (thf) ₂]	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₆ O ₆ Tb ₂
-	[Er{N(SiMe ₃) ₂ } ₃]	C ₁₈ H ₅₄ N ₃ Si ₆ Er
-	[Dy{N(SiMe ₃) ₂ } ₃]	C ₁₈ H ₅₄ N ₃ Si ₆ Dy
-	[Tb{N(SiMe ₃) ₂ } ₃]	C ₁₈ H ₅₄ N ₃ Si ₆ Tb
1-Ti	[(thf) ₂ Li(μ-Cl) ₂ TiCl ₂ (thf) ₂]	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₄ O ₄ LiTi
2-Ti	[TiSe(N,Se-Phox) ₂]	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ Se ₃ Ti
3-Ti e 4-Ti	[Ti(N,C-Phox) ₃]	C ₃₃ H ₃₆ N ₃ O ₃ Ti
1-V_a	(Phox-C-C-Phox)	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂
2-Ga	[Ga ₃ (μ-S) ₃ (N,S-Phox) ₃]	C ₃₃ H ₃₆ N ₃ O ₃ S ₆ Ga ₃
1-In	[InCl(N,S-Phox) ₂]	C ₂₂ H ₂₄ ClN ₂ O ₂ S ₂ In
1-Er	[Er{N(OPPh ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ O ₆ Er
1-Dy	[Dy{N(OPPh ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ O ₆ Dy
2-Er	[Er{N(SPPH ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ S ₆ Er
2-Dy	[Dy{N(SPPH ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ S ₆ Dy
2-Tb	[Tb{N(SPPH ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ S ₆ Tb
3-Er	[Er{N(SePPh ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ Se ₆ Er
3-Dy	[Dy{N(SePPh ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ Se ₆ Dy
3-Tb	[Tb{N(SePPh ₂) ₂ } ₃]	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ Se ₆ Tb

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	16
1.1 QUANTUM BITS (QUBITS)	16
1.1.1 Oxazolinas como pré-ligantes no estudo de qubits moleculares	18
1.1.2 Complexos metálicos com ligantes oxazolínicos	20
1.1.3 Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa com ligantes oxazolínicos....	22
1.2 MAGNETOS DE UMA MOLÉCULA (<i>SINGLE-MOLECULE MAGNETS</i> , SMM)..	23
1.2.1 Complexos de lantanídeos com propriedades de SIM (<i>single ion-magnets</i>) ...	29
2 OBJETIVOS	35
2.1 OBJETIVO GERAL	35
2.1.1 Objetivos Específicos	35
3 MATERIAIS E METODOS	37
3.1 DESCRIÇÃO GERAL DO PROCEDIMENTO DE SECAGEM DOS SOLVENTES	37
3.1.1 Purificação e secagem do éter etílico	37
3.1.2 Purificação e secagem do tetra-hidrofurano (thf)	37
3.1.3 Purificação e secagem do tolueno	38
3.1.4 Purificação e secagem do hexano	38
3.2 DESCRIÇÃO GERAL DOS EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	38
3.2.1 Análise Elementar (Teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio)	38
3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	38
3.2.3 Difratometria de raios X de monocristal (DRX-monocristal).....	39
3.2.4 Difratometria de raios X de pó (DRX de pó).....	39
3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	39
3.2.6 Cálculos de mecânica quântica pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	39
3.2.7 Análises Magnéticas	40
3.3 METODOLOGIAS SINTÉTICAS	41
3.3.1 Preparação dos pré-ligantes oxazolínicos	41
3.3.1.1 Síntese e purificação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina (Phox) ⁵⁵	41

3.3.1.2	Litiação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina e isolamento de $\text{Li}(\text{C},\text{N}\text{-Phox})^{56}$	41
3.3.1.3	Adição do enxofre elementar, S_8 , para produzir $\text{Li}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})^{57}$	42
3.3.1.4	Adição de selênio, Se , para produzir $\text{Li}(\text{N},\text{Se}\text{-Phox})^{58}$	42
3.3.2	Preparação dos precursores contendo metais dos blocos <i>d</i> e <i>p</i>	43
3.3.2.1	Síntese do complexo $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$	43
3.3.2.2	Síntese do complexo $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]^{61}$	43
3.3.3	Síntese de complexos de metais do <i>bloco d</i> com ligantes oxazolínicos	44
3.3.3.1	Síntese do complexo $[\text{TiS}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})_2]$	44
3.3.3.2	Síntese do complexo $[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se}\text{-Phox})_2]^{62}$	44
3.3.3.3	Tentativa de diluição magnética do do “[$\text{TiCl}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})_2$]” em [$\text{GaCl}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})_2$]	45
3.3.3.4	Síntese do complexo $[\text{InCl}(\text{N},\text{S}\text{-Phox})_2]$	45
3.3.4	Tentativa de síntese de complexos de V^{4+} , V^{3+} e Ti^{3+} com o ligante <i>N,C-Phox</i> ⁻	46
3.3.4.1	Reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(\text{N},\text{C}\text{-Phox})$	46
3.3.4.2	Reação entre $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ e $\text{Li}(\text{N},\text{C}\text{-Phox})$	46
3.3.5	Reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(\text{N},\text{C}\text{-Phox})$, proporção 1:2	47
3.3.5.1	Reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(\text{N},\text{C}\text{-Phox})$, proporção 1:3	47
3.3.6	Síntese e purificação dos pré-ligantes $\text{N}(\text{EPPH}_2)_2^-$ ($E = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)	47
3.3.6.1	Síntese e purificação do pré-ligante $\text{N}(\text{SPPH}_2)_2^-$	47
3.3.7	Preparação dos precursores contendo íons lantanídeos	48
3.3.7.1	Síntese dos complexos $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2][\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}$ e Tb)	49
3.3.7.2	Síntese dos complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}$ e Tb) ⁴⁵	49
3.3.8	Síntese dos complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{EPPH}_2)_2\}_3]$, $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e $E = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ⁶³	50
3.3.8.1	Reação entre $\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$ e $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$	50
3.3.8.2	Reação entre $\text{NH}(\text{SPPH}_2)_2$ e $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{64}$	50
3.3.8.3	Reação entre $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ e $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{46}$	51
CAPÍTULO 4	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 PRÉ-LIGANTES OXAZOLÍNICOS	52

4.2 COMPLEXOS DE TITÂNIO COM OS LIGANTES (N,S-PHOX) ⁻ E (N,Se-PHOX) ⁻	56
4.2.1 Síntese do complexo [TiS(N,S-Phox) ₂]	56
4.2.2 Síntese do complexo [TiSe(N,Se-Phox) ₂]	60
4.2.3 Análise topológica da ligação terminal titânio–calcogênio	65
4.3 COMPLEXOS DE VANÁDIO(III, IV) E TITÂNIO(III) COM O LIGANTE N,C-PHOX ⁻	69
4.3.1 Reação entre [VCl ₃ (thf) ₃] e o pré-ligante Li(N,C-Phox)	69
4.3.2 Reação do [VO(acac) ₂] com o pré-ligante Li(N,C-Phox) ₂].....	73
4.3.3 Reação entre [TiCl ₃ (thf) ₃] e o pré-ligante Li(N,C-Phox)] (proporção 1:2)	76
4.3.4 Reação entre [TiCl ₃ (thf) ₃] e o pré-ligante Li(N,C-Phox)] (proporção 1:3)	80
4.4 COMPLEXOS DE GÁLIO(III) E INDIO(III) COM O LIGANTE (N,S-PHOX) ⁻	82
4.4.1 Tentativa de obtenção de uma solução sólida “in-situ” com gálio(III).....	83
4.4.1.1 Recristalização do produto 1-Ga.....	85
4.4.2 Síntese do complexo 1-In	90
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS A RESPEITO DOS SISTEMAS OXAZOLÍNICOS ..	95
CAPÍTULO 5.....	98
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	98
5.1 INFORMAÇÕES SOBRE OS SISTEMAS [Ln{N(EPPH ₂) ₂ } ₃], Ln = Er ³⁺ , Dy ³⁺ , Tb ³⁺ ; E = S, O, SE.....	98
5.2 PRÉ-LIGANTES.....	98
5.2.1 Síntese e caracterização dos pré-ligantes ⁹⁷	99
5.3 PRECURSORES METÁLICOS.....	105
5.3.1 Síntese dos complexos [MCl ₄ (thf) ₂][MCl ₂ (thf) ₅] (M = Er, Dy e Tb).....	105
5.3.2 Síntese dos complexos [Ln{N(SiMe ₃) ₂ } ₃] ⁴⁵ (Ln = Er, Dy e Tb)	107
5.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE ER ³⁺ , DY ³⁺ E TB ³⁺ COM OS PRÉ-LIGANTES N(OPPH ₂) ₂ ⁻ , N(SPPH ₂) ₂ ⁻ E N(SEPPH ₂) ₂ ⁻	110
5.4.1 Reação entre [Ln{N(SiMe ₃) ₂ } ₃] e o pré-ligante N(OPPh ₂) ₂ ⁻ onde (Ln = Er ou Dy)	110
5.4.3 Reação entre [Ln{N(SiMe ₃) ₂ } ₃] e o pré-ligante N(SePPh ₂) ₂ ⁻ , onde (Ln = Er, Dy ou Tb)	121

5.5 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS COMPLEXOS [LN{N(EPPH ₂) ₂ } ₃], ONDE LN = ER, DY OU TB, E E = O, S OU SE	130
5.5.1 Cálculos computacionais da estrutura eletrônica dos complexos [Ln{N(SePPH ₂) ₂ } ₃], Ln = Er, Dy.....	132
5.6 CÁLCULOS PÓS-HARTREE-FOCK PARA TODOS OS COMPLEXOS DE ÉRBIO(III) E DISPRÓSIO(III).....	133
5.7 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	140
5.7.1 Caracterização magnética dos complexos 2-Dy e 2-Er.....	140
5.7.2 Caracterização magnética dos complexos 1-Er e 1-Dy	146
5.7.3 Medidas magnéticas preliminares dos complexos 3-Dy e 3-Er	149
6 CONCLUSÕES SOBRE OS SISTEMAS IMIDODICALCOGENODIFOSFINATOS	151
7 REFERÊNCIAS	153

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Esta tese está estruturada com (i) uma introdução geral sobre os sistemas de interesse, (ii) uma listagem dos objetivos gerais e específicos, e (iii) um relato dos materiais e procedimentos experimentais, seguidos por dois capítulos que contemplam sistemas específicos: complexos de metais do bloco *d* com ligantes oxazolínicos e complexos de lantanídeos com ligantes do tipo imidodicalcogenodifosfinatos. Cada capítulo, por sua vez, contém a discussão dos resultados obtidos e as conclusões.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1965, Gordon Earl Moore, químico e cofundador da Intel Corporation, previu a hoje chamada “Lei de Moore”, uma tendência histórica na evolução dos computadores clássicos: a capacidade de armazenamento e processamento de informação pelos equipamentos a serem desenvolvidos dobraria a cada 18 meses. Essa tendência vem regendo o avanço tecnológico até os dias atuais; entretanto, algumas projeções indicam que a Lei de Moore encontrará o seu limite em 2025.¹

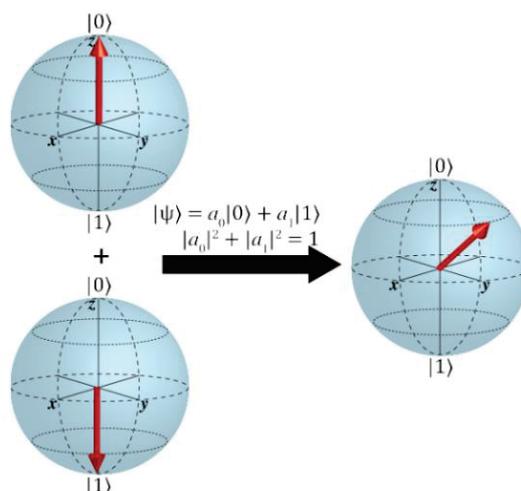
O provável fim desta tendência se deverá, entre outros fatores, à limitação na capacidade de miniaturização dos componentes de computadores clássicos, que poderá se tornar uma barreira para o avanço tecnológico. Neste sentido, pesquisadores da área de magnetismo molecular têm atuado no *design* e na síntese racional de sistemas moleculares que possam atuar em dispositivos de armazenamento de informação - conhecidos como *single-molecule magnets* (SMM), ou em dispositivos de processamento em computadores quânticos, qubits (ou bits quânticos) moleculares.²⁻³

1.1 QUANTUM BITS (QUBITS)

Um qubit é considerado o equivalente quântico do bit da computação clássica, o qual é entendido como uma unidade básica de informação computacional. Um qubit pode ser representado em três dimensões pelo uso da esfera de Bloch, mostrada na Figura 1.⁴⁻⁵ Nesta figura, os dois estados-limite, que corresponderiam, no análogo binário, aos estados 0 e 1, são representados à esquerda: $|0\rangle$ (seta apontando para cima) e $|1\rangle$ (seta apontando para baixo). À direita, por sua vez, é exemplificada uma possível combinação (sobreposição) desses estados-limite; cada uma destas sobreposições é representada por uma seta apontando para qualquer outro ponto da esfera. Essa propriedade, sobreposição, é fundamental para o processamento de informações, pois permite que muitos cálculos possam

ser realizados em paralelo, o que leva a um processamento mais rápido e eficiente em comparação com o que ocorre nos computadores clássicos.

FIGURA 1: ESFERA DE BLOCH EXEMPLIFICANDO, À DIREITA, UM DOS POSSÍVEIS ESTADOS DE SOBREPOSIÇÃO QUÂNTICA DE UM QUBIT



FONTE: MORENO-PINEDA *ET AL.* (2017).⁴

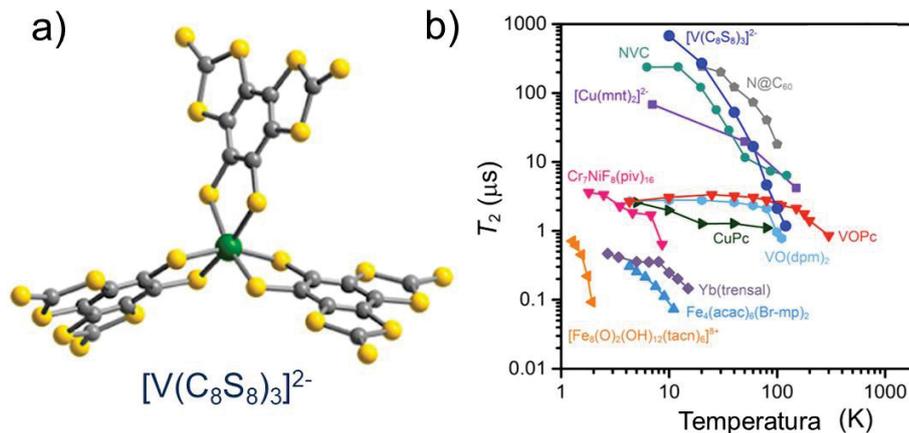
Sistemas moleculares paramagnéticos com valores baixos do momento angular de spin total (\vec{S}) são bons candidatos a qubits; isso se deve à sua simplicidade e à ampla possibilidade de modulação das suas propriedades estruturais e eletrônicas.⁶ Nestes sistemas, pares de estados M_S (como $M_S = \pm 1/2$ para sistemas com $S = 1/2$, ou estados $M_S = \pm 1$ quando $S = 1$) podem ser explorados em qubits.⁷

Um candidato a qubit molecular deve apresentar tempos longos de sobreposição de estados quânticos (tempo de coerência ou tempo de memória de fase, T_m). Entretanto, muitos processos contribuem para a decoerência, a qual pode ser caracterizada por uma constante de tempo, T_1 , para a relaxação spin-rede, e T_2 , para a relaxação spin-spin.⁸ Para minimizar estes processos de relaxação, é necessário reduzir (i) as interações spin-spin intra- e intermoleculares pelo aumento da distância entre as espécies portadoras de spin (eletrônico ou nuclear) nas amostras, e (ii) as interações dos spins eletrônicos com campos magnéticos oscilantes locais que apresentem frequência adequada para causar decoerência.

Neste contexto, compostos de coordenação de titânio(III) ou vanádio(IV), configuração $3d^1$ ($S = 1/2$), são bons candidatos a qubits moleculares. Na literatura, um complexo mononuclear de vanádio(IV), $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]$ (Figura 2a), é descrito como detentor do valor recorde de $T_2 = 675 \mu\text{s}$ (uma aproximação de T_m) a 10 K (Figura 2b).⁹ Um dos motivos que contribuíram para este sucesso foi a ausência de átomos que apresentam spins nucleares diferentes de zero próximos ao centro metálico, os quais poderiam contribuir para a relaxação do spin eletrônico do vanádio(IV). O valor de T_2 que este composto molecular

apresenta é o mais alto conhecido, superando outros materiais promissores como os pares nitrogênio-vacância no diamante (NVC) e os átomos de nitrogênio hospedados em fulereno ($N@C_{60}$).¹⁰

FIGURA 2: A) ESTRUTURA DO ÂNION COMPLEXO EM $(Ph_4P)_2[V(C_8S_8)_3]$. B) VALORES MEDIDOS DE T_2 COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA DIFERENTES COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, COMPARADOS COM MEDIDAS PARA NVC E $N@C_{60}$



FONTE: ADAPTADO DE ZADROZNY *ET AL.* (2015)⁹ E GRAHAM *ET AL.* (2017).¹⁰

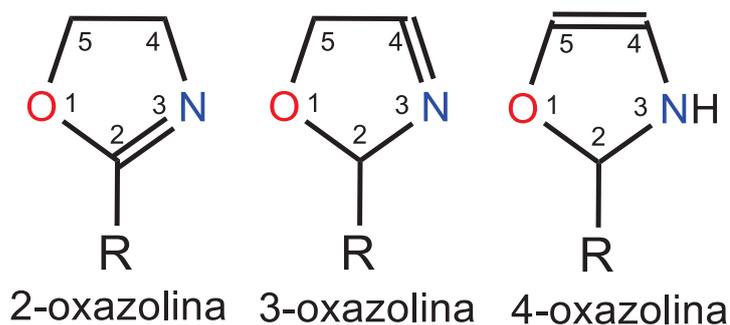
No nosso grupo de pesquisa, resultados publicados sobre a dinâmica da magnetização do complexo tetraédrico $[V(OAd)_4]$ ($OAd^- = 1$ -adamantóxido)¹¹ por medidas de susceptibilidade magnética em campo oscilante e espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) pulsada mostraram que os valores de T_1 e T_m são comparáveis aos bons resultados gerados por complexos de vanádio(IV) em outras geometrias (piramidal de base quadrada em $[VO(cat)_2]^{2-}$ e trigonal prismática em $[V(cat)_3]^{2-}$, com $cat^{2-} = catecolato$).¹² Estes resultados são parte da motivação do presente trabalho.

1.1.1 Oxazolinas como pré-ligantes no estudo de qubits moleculares

Um dos objetivos iniciais deste trabalho foi avaliar as propriedades magnéticas e de coerência quântica apresentadas por complexos de titânio(III) e vanádio(IV) com ligantes oxazolínicos, para avaliar o seu potencial como possíveis qubits moleculares.

As oxazolinas são compostos heterocíclicos de cinco membros que possuem, em sua composição, átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, e uma insaturação. Conforme apresentado na Figura 3, os anéis oxazolínicos podem ser diferenciados pela posição da ligação dupla; isso gera três isômeros dos quais a 2-oxazolina pode ser encontrada em produtos naturais bioativos¹³ e pode ser sintetizada em laboratório. As demais formas isoméricas são obtidas apenas por vias sintéticas.¹⁴

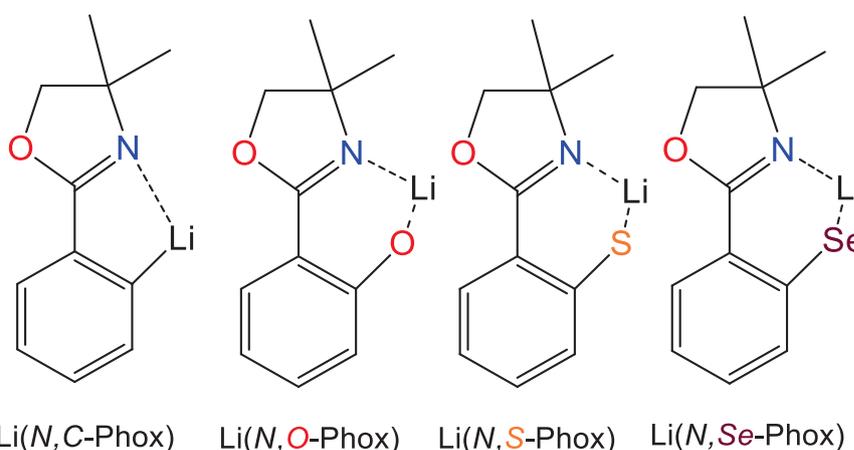
FIGURA 3: ESTRUTURAS REPRESENTATIVAS DE ANÉIS OXAZOLÍNICOS



FONTE: O AUTOR (2024).

Compostos oxazolínicos foram preparados pela primeira vez em 1884. Sua síntese envolve reações entre aminoálcoois e compostos insaturados como aldeídos, nitrilas, ácidos carboxílicos, ésteres e amidas.¹⁵ Nos últimos 40 anos, estes compostos têm sido aplicados extensivamente em síntese e catálise, além de serem empregados como grupos protetores e pré-ligantes na química de coordenação.¹⁶

Dentre os três isômeros dos sistemas oxazolínicos, a 2-oxazolina tem sido a mais empregada em síntese orgânica por apresentar características como a elevada acidez do hidrogênio localizado na posição 2 do anel (R = H) ou na posição α de oxazolinas 2-substituídas (Figura 4), o que permite a geração de carbânions para reações subsequentes.¹⁴ Já na química de coordenação, 2-ariloxazolininas (R = arila) são úteis por permitirem a formação de anéis quelatos quando a posição orto do substituinte aromático é desprotonada. Adicionalmente, o uso de diferentes combinações de átomos doadores macios e duros no substituinte R também contribui para aumentar a versatilidade do ligante de escolha. A Figura 4 ilustra estas características, utilizando como exemplo a 4,4-dimetil-2-feniloxazolina (Phox).

FIGURA 4: LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO *N,X*-DOADOR DERIVADOS DA 4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA (X = C, O, S OU Se)

FONTE: O AUTOR (2024).

Como ligantes em compostos de coordenação, as oxazolininas apresentam diversas outras características atrativas:¹⁶

- São versáteis em seus modos de coordenação (mono-, bi-, ou tridentado, dependendo dos substituintes nas posições 2 e 4 do anel de cinco membros);
- Podem ser sintetizadas a partir de precursores disponíveis comercialmente, os quais se caracterizam por grande variedade estrutural e de propriedades eletrônicas e estéricas;
- Apresentam a possibilidade de modulação da natureza dos centros quirais próximos aos sítios de coordenação, especialmente na posição 4 do anel oxazolínico;
- São estáveis sob condições oxidativas, nas quais se distinguem de outros ligantes como fosfinas.

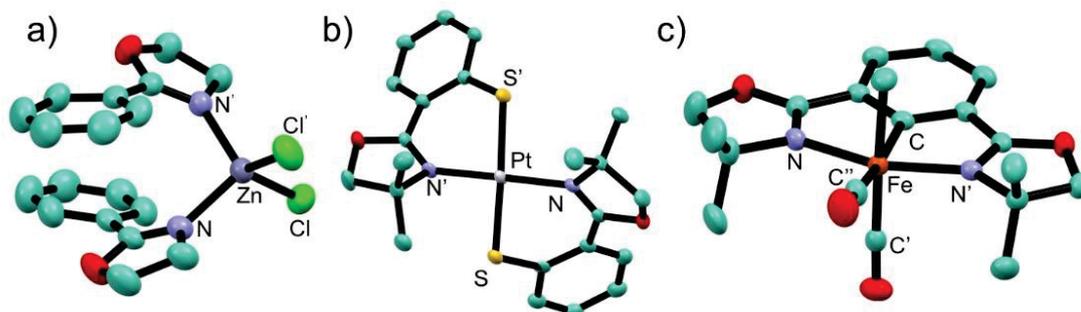
Nas feniloxazolininas, que são compostos de interesse neste trabalho, a possibilidade de emprego de diferentes átomos doadores ligados ao anel benzênico (*C*, *O*, *S* ou *Se*) por exemplo, como ilustrado na Figura 4, permite estudos das implicações desses substituintes nas propriedades magnéticas e catalíticas dos complexos oxazolínicos.

1.1.2 Complexos metálicos com ligantes oxazolínicos

Diversos artigos já foram publicados sobre complexos com ligantes oxazolínicos e íons de metais do bloco *d* como platina,¹⁷ manganês,¹⁸ paládio,¹⁷ ferro,¹⁹ zircônio,²⁰ molibdênio,²¹ zinco,²² e vanádio,²³ dentre outros. As espécies químicas formadas são objeto de estudos para aplicação em processos catalíticos no estado sólido e em solução. O ligante pode apresentar-se monodentado, ou seja, ligado ao metal pelo nitrogênio do anel oxazolínico, Figura 5a, mas também bidentado, quando o grupo R ligado à posição 2 do anel apresenta átomos doadores, por exemplo na Figura 5b. Há ainda a possibilidade de inserção de substituintes adicionais no anel aromático, levando ao modo coordenação tridentado, Figura 5c. De forma geral, a reatividade das diferentes classes de complexos oxazolínicos deriva desta variabilidade estrutural, da rigidez conformacional do ligante e da proximidade entre o centro estereogênico e o metal.

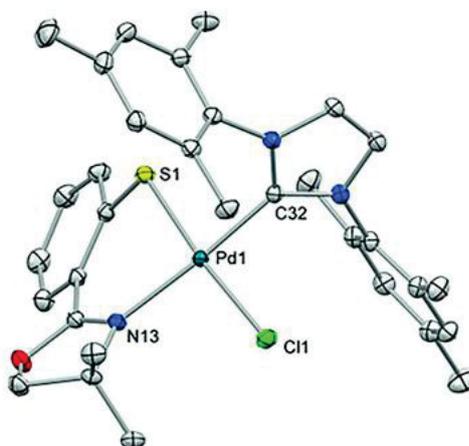
Uma aplicação catalítica interessante dos compostos com o ligante 4,4-dimetiloxazolinil-2-tiofenolato, que é de interesse deste trabalho, foi relatada por Christof Holzer e colaboradores²⁵ em 2018. Os complexos $[PdX(N,S-Phox)(IMes)]$ onde $X = Cl, Br, I$, e $IMes = 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidina$, Figura 6, mostraram uma excelente atividade catalítica para reações de acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura, uma ferramenta importante na formação de novas ligações carbono-carbono, amplamente aplicada em síntese orgânica moderna e processos industriais.

FIGURA 5: (A) ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[ZnCl_2(N\text{-Phox})_2]$; B) REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO $[Pt(N,S\text{-Phox})_2]$, EM QUE O LIGANTE *N,S*-DOADOR APRESENTA UM SUBSTITUINTE TIOFENOLATO NA POSIÇÃO 2 DO ANEL OXAZOLÍNICO; C) REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO $[Fe(CO)_2Me(Phebox)]$, QUE CONTÉM UM DERIVADO OXAZOLÍNICO TRIDENTADO



FONTE: MODIFICADO DE BARCLAY *ET AL.* (2003);²² PESCHEL *ET AL.* (2015);¹⁷ ITO *ET AL.* (2015).²⁴

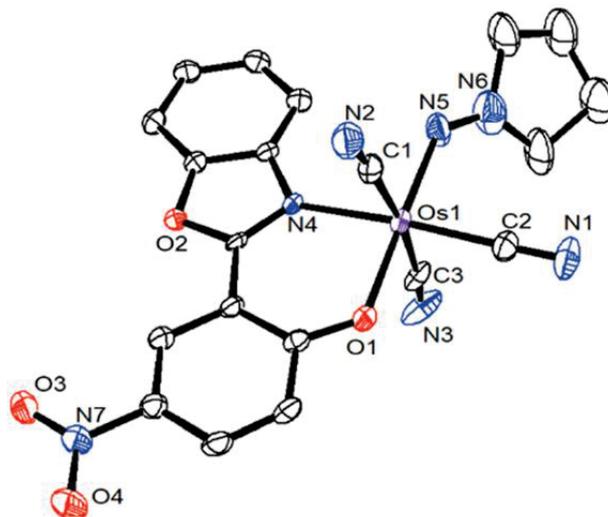
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[PdCl(N,S\text{-Phox})(Imes)]$. OS ELIPSOIDES FORAM DESENHADOS COM 50% DE PROBABILIDADE E OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA AUMENTAR A CLAREZA DA FIGURA



FONTE: HOLZER *ET AL.* (2018).²⁵

No que diz respeito a aplicações magnéticas, Qian-Qian Su e colaboradores²⁶ publicaram recentemente exemplos de complexos octaédricos de ósmio(V) spin baixo ($S = \frac{1}{2}$) que apresentam relaxação lenta da magnetização. Este resultado decorre de um momento angular orbital diferente de zero e um acoplamento spin-órbita significativo. Um destes exemplos é o complexo $(PPh_4)[Os^V(L)(CN)_3(NNC_4H_8)]$ que contém hidrazidas (NNR) e 2-(2-hidroxi-5-nitrofenil)benzoxazol (L) como ligantes, Figura 7. Este último, estruturalmente semelhante às oxazolinas, apresenta características (como denticidade e rigidez) análogas às observadas em complexos oxazolínicos.

FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ORTEP, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS PRINCIPAIS ÁTOMOS, DO ÂNION NO COMPLEXO $(PPh_4)[Os^V(L)(CN)_3(NNC_4H_8)]$



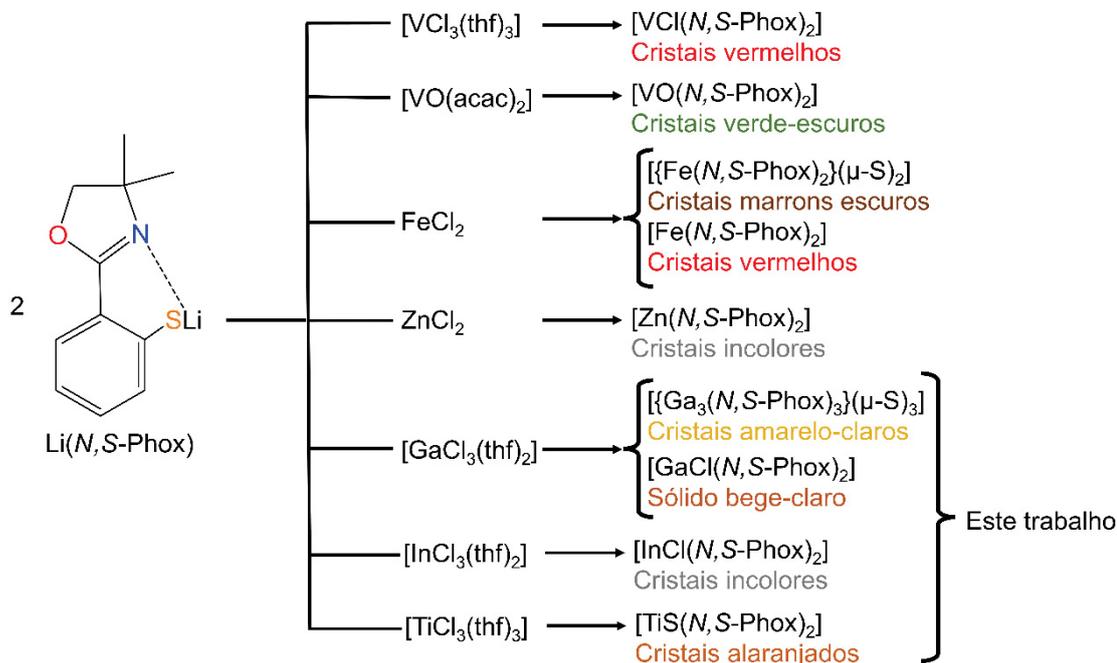
FONTE: QIAN-QIAN SU *ET AL.* (2020).²⁶

Diante do exposto, chama a atenção a versatilidade de complexos metálicos contendo ligantes oxazolínicos em diferentes aplicações, e pareceu-nos importante explorar algumas das suas variações estruturais para a compreensão das propriedades catalíticas, magnéticas, espectroscópicas e de reatividade dos produtos resultantes. No contexto do magnetismo molecular, nosso interesse foi avaliar a aplicabilidade de ligantes oxazolínicos (com diferentes átomos doadores) na preparação de possíveis qubits moleculares.

1.1.3 Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa com ligantes oxazolínicos

Nosso grupo de pesquisa vem adquirindo experiência, nos últimos anos, no uso de ligantes oxazolínicos em complexos de metais do bloco *d*, particularmente ferro, vanádio, titânio e zinco com o pré-ligante 2-oxazolinilthiofenolato de lítio, Figura 8, e seus derivados calcogenofenolatos. Nos trabalhos das então alunas de mestrado Rúbia Camila Ronqui Bottini e Maria Carolina Chaves, a forma litiada do pré-ligante, $Li(N,S\text{-Phox})$, foi utilizada para a obtenção de complexos de ferro(II/III) e vanádio(III/IV).¹⁹ Os mestrandos Maria Carolina Chaves e Maurício Portioli Franco, por sua vez, exploraram a atividade catalítica destes complexos em reações de epoxidação. Já na dissertação de mestrado do aluno José Severiano Carneiro Neto,²⁷ as rotas sintéticas foram otimizadas e a racionalização dos sistemas explorados levou à obtenção de novos complexos de titânio(IV) e gálio(III), este último um metal do bloco *p*. A Figura 8 lista estes complexos e inclui alguns produtos sintetizados no desenvolvimento deste projeto de doutorado.

FIGURA 8: REAÇÕES DO (4,4-DIMETILOXAZOLIN-2-IL)TIOFENOLATO DE LÍCIO COM MATERIAIS DE PARTIDA DE DIFERENTES ÍONS METÁLICOS (PROPORÇÃO 2:1) E SEUS RESPECTIVOS PRODUTOS.



FONTE: O AUTOR (2024)

Na dissertação de mestrado que antecedeu o presente projeto de doutorado, o precursor metálico de gálio(III), $[\text{GaCl}_3(\text{thf})_2]$, $3d^{10}$, foi preparado com o intuito de servir como material de partida para o complexo diamagnético $[\text{GaCl}(\text{N,S-Phox})_2]$. Este último seria estruturalmente análogo aos compostos paramagnéticos obtidos em reações anteriores, e serviria como solvente sólido para diluição magnética das espécies químicas de configuração $3d^1$. Esta preparação se justifica pela necessidade de diluição dos paramagnetos $[\text{MCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ ($\text{M} = \text{V}^{\text{III}}$ e Ti^{III}) através da formação de soluções sólidas em diferentes concentrações, visando minimizar efeitos de relaxação magnética spin-spin na rede cristalina das amostras.

Entretanto, foi necessário realizar alguns ajustes sintéticos para a obtenção dos produtos em bom rendimento e alto grau de pureza. Por exemplo, com a descontinuidade da comercialização do precursor metálico de gálio(III), GaCl_3 , foi necessário sintetizar o produto diamagnético por vias alternativas ou obtê-lo por recristalização de sólidos isolados anteriormente. Além disso, no doutorado foi necessário reproduzir a síntese do complexo preparado a partir de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ (d^1) para otimizar a rota sintética, resolver problemas de reprodutibilidade, completar a caracterização do produto e permitir a realização das medidas magnéticas. Os resultados destes experimentos serão descritos nas seções a seguir.

1.2 MAGNETOS DE UMA MOLÉCULA (SINGLE-MOLECULE MAGNETS, SMM)

Outro sistema químico de interesse deste trabalho diz respeito aos cátions lantanídeos, em especial os elementos da segunda metade da série 4f, como o érbio(III) e o disprósio(III), combinados com ligantes da classe imidotetrafenilidicalcogenofosfinatos. O objetivo concentra-se em sintetizar moléculas que possam atuar como magnetos moleculares (SMMs) e, posteriormente, avaliar a possibilidade de aplicação em dispositivos baseados em spins eletrônicos para o armazenamento de informações com alta densidade.²⁸⁻²⁹

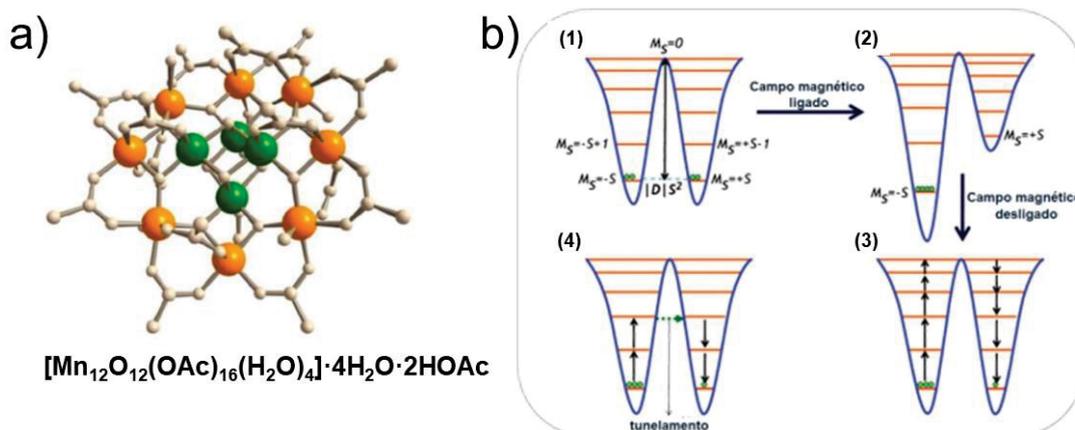
Os magnetos de uma molécula (SMMs) são complexos magneticamente biestáveis que apresentam propriedades análogas às dos magnetos clássicos, como histerese magnética e relaxação da magnetização induzida termicamente, além de efeitos quânticos como o tunelamento quântico da magnetização.

Dentre as principais características dos SMMs estão um estado fundamental com um valor alto do momento angular de spin total (\vec{S}) ou do momento angular total (\vec{J}), decorrentes respectivamente de interações entre os momentos magnéticos de spin, e entre estes e os momentos angulares orbitais dos diversos elétrons (interação spin-órbita). Além disso, os SMMs de melhor desempenho apresentam um desdobramento de campo zero axial (D) energeticamente significativo, que decorre da sua estrutura molecular e da simetria do campo ligante, e está diretamente associado à anisotropia magnética da molécula.³⁰ Outro parâmetro característico dos SMMs é a sua temperatura de bloqueio (T_B), que é a temperatura abaixo da qual o sistema de spins manifesta o fenômeno da relaxação lenta da magnetização.

A síntese dos SMMs despertou grande interesse no meio científico após Sessoli e colaboradores relatarem pela primeira vez a relaxação lenta da magnetização no complexo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HOAc}$, que passou a ser conhecido como "Mn₁₂".³¹ Este complexo apresenta quatro centros de manganês(IV) ($S=3/2$) e oito centros de manganês(III) ($S=2$) que são ligados por pontes oxido e carboxilato, Figura 9a. O complexo apresenta ainda um valor de S (número quântico do momento angular de spin total) igual a 10 no estado fundamental, devido a uma interação de troca ferrimagnética entre os momentos magnéticos dos centros de manganês.

Os subníveis energéticos do estado fundamental de spin total S (ou de momento angular total J) de um SMM são frequentemente representados por um diagrama de poço duplo de potencial, Figura 9b. Neste diagrama, na ausência de um campo magnético externo (situação **1**), o sistema se encontra em equilíbrio; assim, os dois estados $\pm M_S$ de energia mais baixa estão igualmente populados e a magnetização total do sistema é igual a zero. A quebra da degenerescência destes estados pelo efeito Zeeman ocorre quando um campo magnético externo é aplicado. Nesta condição, dependendo da direção do campo aplicado, um dos poços de potencial se torna mais estabilizado, o que leva a uma população mais alta no estado M_S de energia mais baixa (situação **2**).

FIGURA 9: A) REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO Mn_{12} , COM OS ÍONS MANGANÊS(III) REPRESENTADOS POR ESFERAS ALARANJADAS E OS ÍONS MANGANÊS(IV) EM VERDE. B) REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ESTADOS $\pm M_S$ DO ESTADO FUNDAMENTAL DE UM SMM NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO, E DE DOIS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NA AUSÊNCIA DE CAMPO



FONTE: ADAPTADO DE GOSWAMI *ET AL*(2015)³²

Na situação **3**, FIGURA 9b, os estados M_S voltam a ser degenerados quando o campo magnético externo é removido. Neste caso, o restabelecimento do equilíbrio populacional de spins, similar ao descrito na situação **1**, será tão lento quanto maior for a barreira energética a ser superada; este processo é conhecido como relaxação magnética. O aumento de temperatura tende a favorecer a relaxação, pois permite que as moléculas magnéticas atinjam gradativamente os estados excitados até o topo da barreira energética, num processo denominado relaxação ativada termicamente. Ainda, como os magnetos moleculares são sistemas quânticos, a degenerescência dos estados $\pm M_S$ dos dois lados da barreira abre caminho para a mistura das funções de onda destes subestados, o que pode permitir a inversão da orientação dos momentos magnéticos de spin por tunelamento quântico, Figura 9b-4.

No tunelamento quântico (TQ), a relaxação magnética ocorre sem respeitar a barreira energética dada por $U = |D|S^2$ em sistemas moleculares em que o acoplamento spin-órbita é pouco significativo (Figura 9b). Em geral, o tunelamento quântico também é termicamente ativado (TQTA), ou seja, ocorre a partir de um estado excitado do sistema de spins que é atingido após absorção de energia térmica.³³ Este mecanismo funciona como um “atalho”, pois reduz significativamente a barreira de energia para a inversão da magnetização, que passa a ser denominada U_{eff} (barreira efetiva).

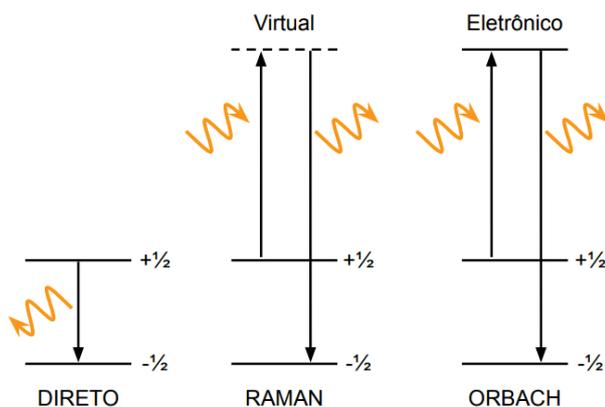
Diferentemente do tunelamento quântico, que independe da temperatura, a perda da magnetização de um sistema de spins também pode ocorrer por mecanismos Orbach, Raman e Direto, os quais atuam através do acoplamento spin-fônon (Figura 10). No mecanismo

Orbach, a absorção sequencial fônons da rede leva o spin até o topo da barreira de energia, sendo este mecanismo efetivo em temperaturas altas e na ausência de campo magnético aplicado.

Já o mecanismo direto opera sob a ação de um campo magnético externo, que diferencia as energias de subestados $\pm M_S$ previamente degenerados (de um dubleto de Kramers, por exemplo). Neste caso, a inversão de spin ocorre diretamente (em uma única etapa), pela absorção de um fônon. Este mecanismo é observado em temperaturas baixas, pois está associado a uma diferença energética pequena entre os dois subestados. O mecanismo direto é frequente em sistemas com $S=1/2$ empregados em estudos de coerência quântica.³⁴

O mecanismo Raman, por sua vez, envolve a absorção e emissão simultâneas de dois fônons cuja diferença de energia é igual à energia da mudança de estado de spin. Este mecanismo, diferentemente do que ocorre nos mecanismos Orbach e direto, requer a participação de estados excitados eletrônicos virtuais, os quais derivam de combinações lineares de estados reais do sistema, e opera em uma faixa ampla de temperaturas.

FIGURA 10: MECANISMOS DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE. SETAS CURVAS EM LARANJA REPRESENTAM A EMISSÃO OU ABSORÇÃO DE FÔNONS



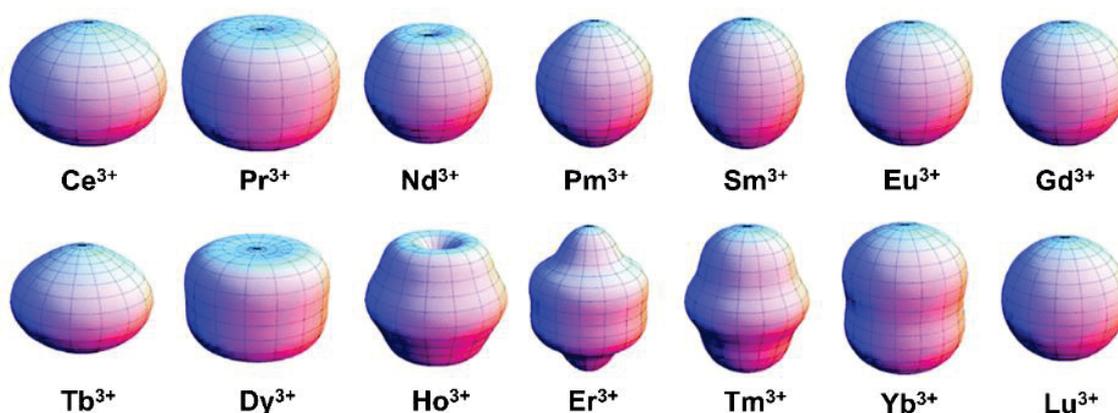
FONTE: ADAPTADO DE MIRZOYAN *ET AL.*³⁴

Em vista destes fenômenos, as estratégias de síntese de compostos que possam atuar como SMM precisam considerar as propriedades desejáveis destas moléculas, entre as quais se incluem (i) *alta magnetização em resposta à aplicação de um campo externo*, (ii) T_B *tão próxima da temperatura ambiente quanto possível*, e (iii) *valor elevado de U_{eff}* . Junto a isto, condições que levem à desativação dos mecanismos de relaxação também precisam ser delineadas, tais como (iv) *anisotropia axial elevada como consequência da estrutura eletrônica do átomo central e da geometria do campo ligante* e (v) *diluição magnética dos centros paramagnéticos na rede cristalina*, para minimizar as interações dipolares que também provocam relaxação.³⁵

Nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa têm focado no desenvolvimento de uma classe de magnetos moleculares, os *single-ion magnets* (SIM), que contêm íons lantanídeos(III); estes últimos, em diversas partes desta tese, serão abreviados Ln^{3+} . Os íons lantanídeos surgem como uma alternativa interessante aos metais do bloco *d* por possuírem uma grande contribuição orbital para a sua susceptibilidade magnética. A anisotropia magnética dos complexos de íons Ln^{3+} depende da magnitude do acoplamento spin-órbita e do efeito do campo ligante, o qual, por sua vez, varia com a distribuição espacial da densidade eletrônica nos íons lantanídeos.

Os formatos destas distribuições de densidade eletrônica são calculados matematicamente por uma aproximação quadrupolar e podem ser do tipo: prolato – alongado axialmente (Sm^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}); oblato – alongado equatorialmente (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Ho^{3+}); ou esférico, no caso do Gd^{3+} , Figura 11.³⁶

FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO REFERENTES AOS VALORES MÁXIMOS DE M_J DOS DIFERENTES ESTADOS FUNDAMENTAIS J PARA A SÉRIE DE ÍONS Ln^{3+}



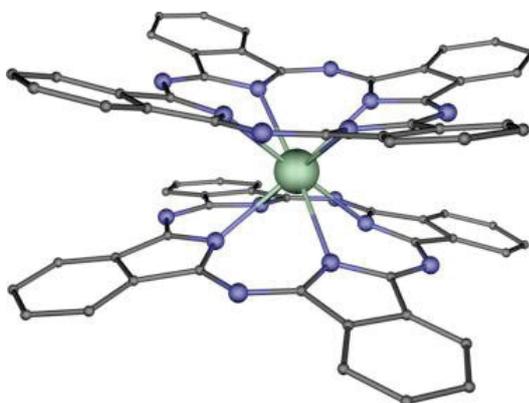
FONTE: JIANG ET AL. (2015).³⁷

Além de possuírem uma grande contribuição orbital anisotrópica em vista da forte dependência angular dos orbitais *f*, os íons Ln^{3+} não interagem fortemente com o campo ligante em função da natureza interna dos orbitais *4f*. Com isso, avanços significativos na obtenção de *SIM* de bom desempenho têm sido alcançados através da escolha racional dos ligantes e da sua geometria de aproximação, que podem resultar na maximização ou minimização dos efeitos de desdobramento energético induzidos pelo campo ligante. Isto, por sua vez, tem implicações diretas na magnitude da barreira energética para a relaxação da magnetização.³⁶

Os primeiros compostos contendo íons lantanídeos que apresentaram propriedades de *single-ion magnets* foram os complexos mononucleares $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{LnPc}_2]$, H_2Pc = ftalocianina e $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ ou Dy^{3+} , Figura 12. Neles, o centro metálico está coordenado a quatro átomos de

nitrogênio de cada ftalocianina num arranjo com simetria D_{4d} .³⁸ Estudos realizados com esses dois ânions complexos demonstraram que um deles, o $[\text{TbPc}_2]^-$, possui uma barreira energética para inversão de magnetização (U_{eff}) de 230 cm^{-1} , o que constituiu um valor recorde para este parâmetro quando o composto foi reportado.

FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO BOLAS E BASTÕES DO COMPLEXO $[\text{TbPc}_2]^-$

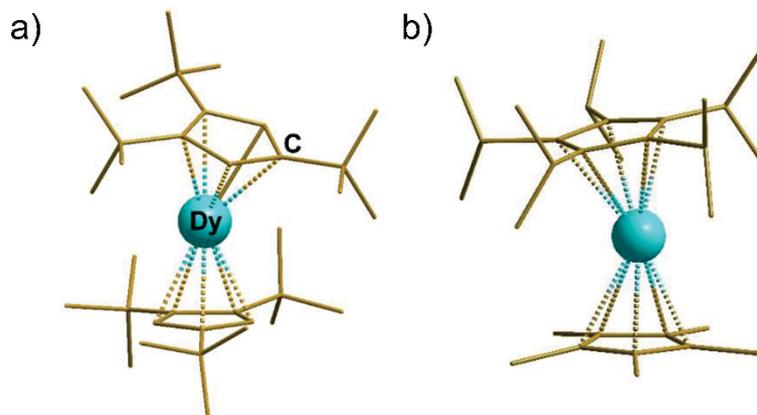


FONTE: ZABALA-LEKUONA *ET AL.* (2021).³⁹

Os íons Dy^{3+} e Tb^{3+} exibem uma distribuição eletrônica anisotrópica do tipo oblato, o que reduziu as interações repulsivas entre a densidade eletrônica dos centros metálicos e os ligantes ftalocianina (planares). Isso resultou em uma diminuição na energia total do sistema e conferiu uma estabilidade elevada ao estado fundamental. Essa observação indica que, embora a interação dos orbitais 4f dos lantanídeos com o campo ligante não seja forte, ela é um fator crucial a ser considerado para maximizar a anisotropia do complexo como um todo.³⁷

Mais recentemente, Chilton *et al.*⁴⁰ e Layfield *et al.*⁴¹ reportaram a síntese do complexo organometálico $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{Cp}^{\text{ttt}} = 1,2,4\text{-tri}(\text{terc-butil})\text{ciclopentadienila}$), Figura 13a, que apresentou um valor de U_{eff} igual a 1837 K (1277 cm^{-1}), um recorde (à época) de barreira energética efetiva para a inversão da magnetização. Pouco tempo depois, em 2018, Long *et al.*⁴² reportaram uma série de compostos similares, dentre os quais $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr4Me}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, Figura 13b, que exibiu também um valor elevado de U_{eff} , 1468 cm^{-1} . O uso de ligantes Cp com substituintes volumosos, coordenados nas posições apicais do centro metálico, minimiza as interações spin-spin entre os centros paramagnéticos e é compatível com o formato oblato da nuvem eletrônica do íon Dy^{3+} , maximizando a axialidade magnética do complexo. Além disso, a funcionalização dos anéis planares permite ajustes finos no ângulo Cp–Dy–Cp, o que também contribui para o aumento da linearidade do complexo, e, portanto, para valores maiores de U_{eff} . A discussão destes conceitos será retomada no Capítulo 5 desta tese.

FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO DE BOLAS E BASTÕES DAS ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPLEXOS A) $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2]^+$ E b) $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr}^4\text{Me}})_2]^+$



FONTE: (A) MODIFICADO DE GOODWIN *ET AL.* (2017);⁴⁰ (B) MODIFICADO DE GUO *ET AL.* (2018).⁴¹

Em vista desta dependência entre a distribuição espacial de densidade eletrônica dos cátions Ln^{3+} e a simetria do campo ligante, e do seu efeito sobre as propriedades magnéticas dos complexos formados por estes íons, a busca por ligantes que favoreçam geometrias como a trigonal plana, para complexos contendo íons prolatos, e a bipiramidal de base pentagonal, para íons oblatos, tornou-se desejável. No terreno da química sintética, este cenário gerou um campo de pesquisa bastante atrativo e desafiador, no qual o presente trabalho está inserido.

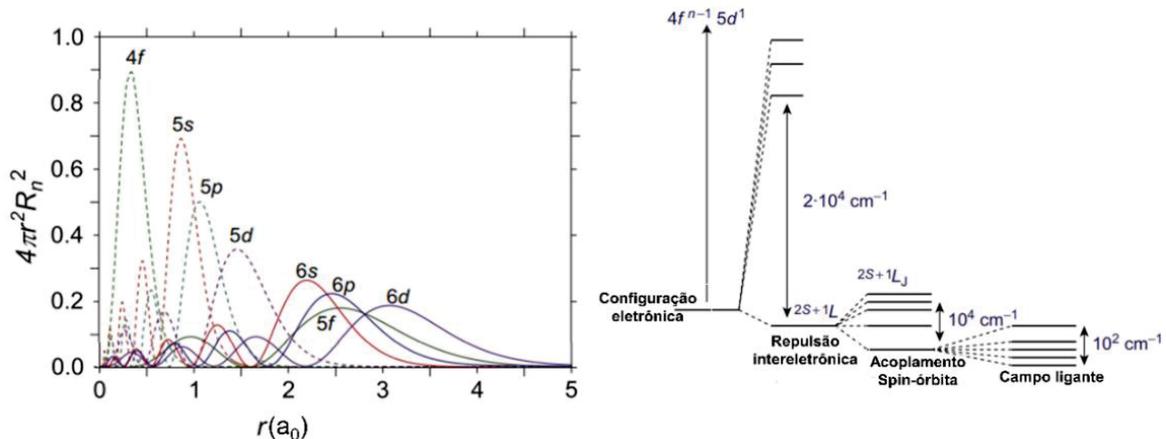
1.2.1 Complexos de lantanídeos com propriedades de SIM (*single ion-magnets*)

Os lantanídeos (Ln) são elementos conhecidos por apresentarem os orbitais $4f$ internos, Figura 14a, os quais são fortemente protegidos da interação com o campo ligante pelos orbitais $5s$ e $5p$ preenchidos. Em decorrência disso, as ligações Ln–ligante correspondem a interações basicamente eletrostáticas, ou seja, apresentam caráter predominantemente iônico.⁴³ Desta forma, o comportamento magnético dos íons lantanídeos é pouco afetado pelo seu ambiente de coordenação e, com isso, suas propriedades (espectroscópicas, por exemplo) são frequentemente interpretadas como as de íons livres Ln^{3+} .

Tais propriedades podem ser compreendidas ao analisarmos a estrutura eletrônica dos íons Ln^{3+} e os fatores que determinam o desdobramento dos seus níveis de energia, Figura 14b. Nos elementos do bloco f , em vista da interação limitada com os ligantes, o momento angular orbital, \vec{L} , não é eliminado (“quenched”) pela ação do campo cristalino; com

isso, os efeitos do acoplamento spin-órbita sobre as energias dos estados permitidos tornam-se mais significativos do que no bloco d .

FIGURA 14: (A) DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE RADIAL PARA OS ORBITAIS $4f$ A $6d$. (B) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS EFEITOS ENERGÉTICOS SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ÍONS LANTANÍDEOS

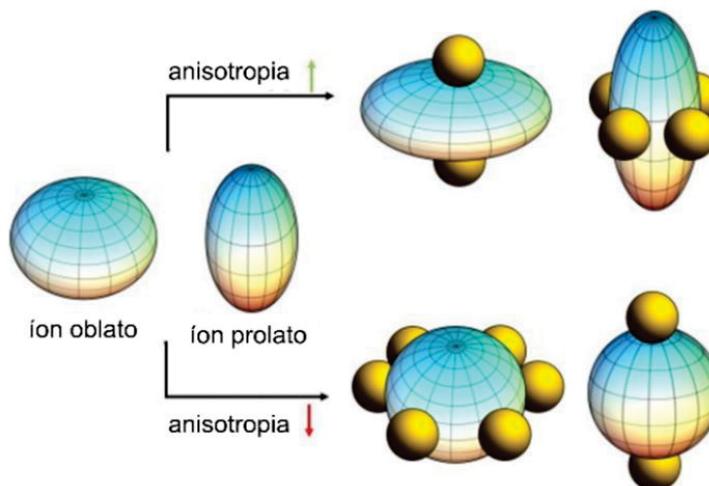


FONTE: ADAPTADO DE TANG *ET AL.* (2015);³⁶ MORENO-PINEDA *ET AL.* (2018).³⁰

No íon livre, a repulsão intereletrônica quebra a degenerescência dos orbitais $4f$, gerando termos diferenciados pelos valores dos números quânticos de momento angular, L e S (acoplamento Russel-Saunders). O acoplamento spin-órbita, por sua vez, desdobra esses termos em estados $^{2S+1}L_J$, nos quais $|L - S| < J < (L + S)$. Na presença do campo eletrostático produzido pelos ligantes, a degenerescência dos multipletos M_J dos estados J é removida, dando origem a subníveis Stark diferenciados pelo valor de $|M_J|$. Por fim, quando um campo magnético externo é aplicado sobre o sistema, os estados $\pm M_J$ destes subníveis perdem a degenerescência em função do efeito Zeeman.

A forte anisotropia magnética dos complexos contendo íons Ln^{3+} é principalmente dependente da combinação de dois destes fatores energéticos: a magnitude do acoplamento spin-órbita e o efeito do campo ligante.³⁶ Para que se possa avaliar a magnitude deste último, é preciso considerar que a distribuição da densidade eletrônica nos íons lantanídeos apresenta uma forte dependência angular.⁴⁴ Relembrando, os formatos destas distribuições eletrônicas podem ser do tipo prolato (distorcido axialmente), oblato (alongado equatorialmente), ou esférico,³⁷ Figura 15. Para cada um destes formatos, a escolha adequada dos ligantes e da sua geometria de aproximação pode resultar na maximização ou minimização dos efeitos de desdobramento energético induzidos pelo campo ligante (Figura 14 à direita). Isto, por sua vez, tem implicações diretas na magnitude da barreira energética para a relaxação da magnetização.

FIGURA 15: DIFERENTES FORMAS DA ANISOTROPIA DA DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA (TIPOS OBLATO E PROLATO) NOS ORBITAIS 4f DE ÍONS LANTANÍDEOS

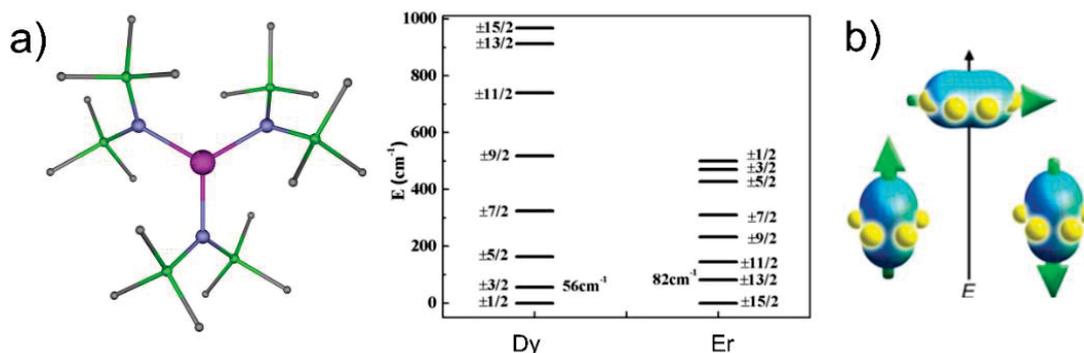


FONTE: ADAPTADO DE ZABALA-LEKUONA *ET AL.* (2021).³⁹

Mais um exemplo da importância do formato da distribuição de probabilidade eletrônica nas propriedades magnéticas dos íons Ln^{3+} foi relatado por Zhang e colaboradores em 2014.⁴⁵ Eles sintetizaram complexos de Dy e Er com ligantes volumosos (Figura 16) e números de coordenação baixos. O complexo de érbio(III) apresenta um valor de $U_{\text{eff}} = 85 \text{ cm}^{-1}$ e se comporta como um SIM (*single ion-magnet*). Neste caso, o formato prolato da nuvem eletrônica do Er^{3+} foi compatível com a coordenação equatorial dos átomos de nitrogênio do pré-ligante $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$, maximizando a anisotropia axial do complexo (Figura 16). Já o complexo análogo de Dy^{3+} não apresenta propriedades de SIM, uma vez que a geometria de coordenação desestabiliza a densidade eletrônica oblata do Dy^{3+} .

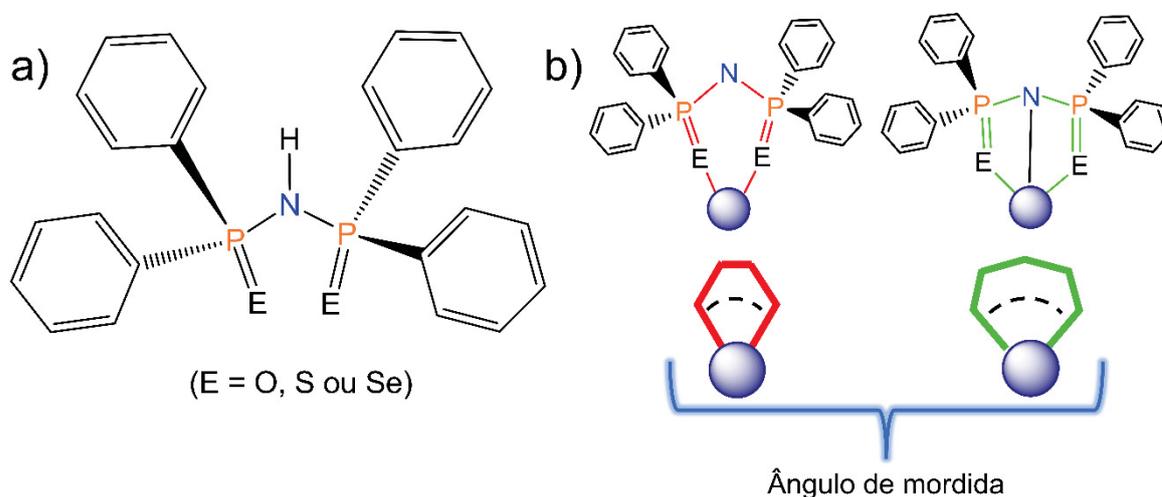
Em vista desta dependência espacial da densidade eletrônica dos cátions Ln^{3+} e do seu efeito sobre as propriedades magnéticas dos complexos formados, a busca por ligantes que favoreçam uma geometria preferencial do complexo metálico tornou-se desejável. Neste contexto, a classe dos pré-ligantes imidotetrafenilidicalcogenofosfinatos, $\text{N}(\text{EPPH}_2)_2^-$ ($E = \text{O}, \text{S}$ ou Se), surge como promissora.⁴⁶ Nestes ligantes, a formação de anéis quelatos com o íon metálico ocorre com deslocalização eletrônica que envolve os átomos doadores. Estes últimos, por sua vez – facilmente substituíveis – conferem aos ligantes uma grande flexibilidade nos ângulos de “mordida”, que podem variar desde $<90^\circ$ até $>109,5^\circ$ (Figura 17).

FIGURA 16: A) NÍVEIS DE ENERGIA CALCULADOS PARA OS ESTADOS $\pm M_J$ DOS COMPLEXOS DE ÉRBIO(III) E DISPRÓCIO(III) COM LIGANTES AMIDETOS, $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$. B) REPRESENTAÇÕES DAS CONFIGURAÇÕES DE BAIXA E ALTA ENERGIA PARA O MOMENTO ANGULAR TOTAL \vec{j} , EM RELAÇÃO AO AMBIENTE DE CAMPO CRISTALINO, PARA UM ÍON LANTANÍDEO QUE APRESENTA DENSIDADE ELETRÔNICA DO TIPO PROLATO COMO O Er^{3+}



FONTE: ADAPTADO DE ZHANG *ET AL.* (2014)⁴⁵

FIGURA 17: A) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA CLASSE DE COMPOSTOS IMIDOTETRAFENILDICALCOGENOFOSFINATOS. B) REPRESENTAÇÃO DOS ÂNGULOS DE MORDIDA ENVOLVENDO OS ÁTOMOS DE CALCOGÊNIOS EM FUNÇÃO DAS DIFERENTES DENTICIDADES DOS PRÉ-LIGANTES



FONTE: O AUTOR (2024).

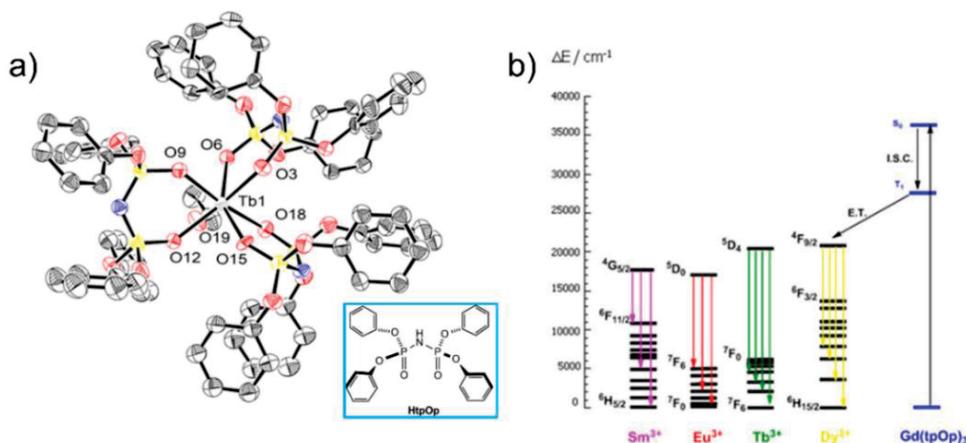
Tal característica permite que complexos com estes ligantes imidotetrafenildicalcogenofosfinatos apresentem uma variedade de geometrias (tetraédrica, tetragonal ou octaédrica) e de conformações dos anéis quelatos: barco, cadeira ou barco torcido.⁴⁷ Isso demonstra a flexibilidade desta classe de ligantes, que por sua vez pode possibilitar a minimização das repulsões com os elétrons do centro metálico, favorecendo a estabilização dos complexos com os diferentes íons lantanídeos.

Até o momento, não há na literatura medidas de susceptibilidade magnética de complexos de cátions lantanídeos com ligantes imidotetrafenildicalcogenofosfinatos. Por outro lado, alguns compostos desta classe, em que os átomos doadores de calcogênios são oxigênio e enxofre, foram reportados como fotoemissores. Neste contexto, Magennis e colaboradores⁴⁸ relataram a síntese de complexos de európio(III) e térbio(III) com ligantes $\text{N}(\text{OPPh}_2)_2^-$ que funcionam como antenas. As medidas de fotoluminescência revelaram, no espectro de excitação, uma banda centrada em 270 nm, característica do ligante, e uma forte

emissão, nas regiões do verde (Tb) e vermelho (Eu), quando os complexos foram excitados em $\lambda \cong 273$ nm. Os tempos de meia vida determinados para $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_3]$ (Ln = Eu ou Tb) em solução com acetonitrila anidra foram iguais a 1,8 e 2,8 milissegundos respectivamente. Já os rendimentos quânticos foram de 1,3% para $[\text{Eu}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_3]$ e 20% para $[\text{Tb}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_3]$. Os resultados alcançados não são considerados excelentes, mas as medidas foram feitas em solução, onde a desativação dos estados emissores por modos vibracionais do solvente é mais provável do que no estado sólido não solvatado. Mesmo assim, os resultados foram importantes do ponto de vista histórico, pois introduziram os compostos imidotetrafenildicalcogenofosfinatos no conjunto de ligantes que atuam como antenas.⁴⁸

Em 2019, Davis e colaboradores,⁴⁹ interessados em avaliar os efeitos do volume e da polaridade da cobertura gerada pelo ligante no entorno do íon central, sintetizaram uma série de compostos de terras raras (Y, Er, Gd, Tb, Dy, Eu e Yb) com HtpOp, um análogo dos imidodicalcogenofosfinatos, como pré-ligante (FIGURA 18a). Os resultados das medidas de fotoluminescência revelaram tempos longos de meia vida, compreendidos numa faixa de 3,3 μs , para $[\text{Nd}(\text{tpOp})_3]$, a 20 μs para $[\text{Yb}(\text{tpOp})_3]$. O ligante tpOp^- mostrou ser eficiente na sensibilização de íons lantanídeos, levando a um rendimento quântico, no complexo $[\text{Tb}(\text{tpOp})_3]$, de 45%. A estrutura cristalográfica do complexo de térbio(III) é apresentada na Figura 18a, enquanto um diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos nos processos de cruzamento intersistema (CIS) e transferência de energia (TE) é mostrado na Figura 18b.

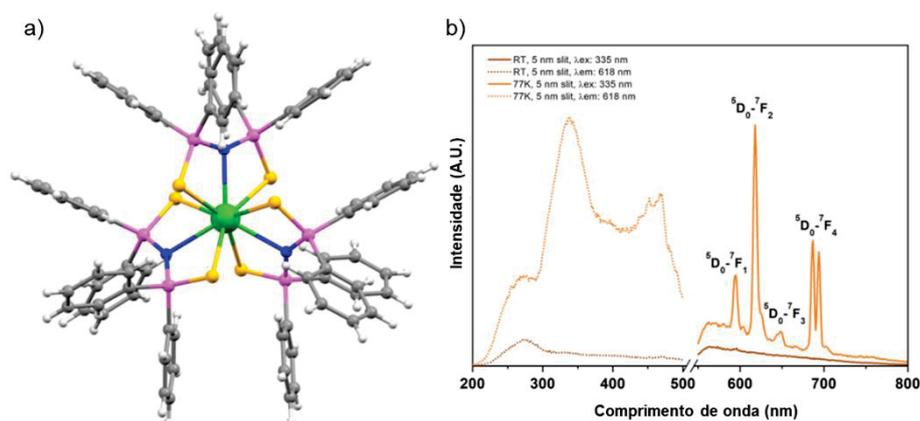
FIGURA 18: A) REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO $[\text{Tb}(\text{tpOp})_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO E AS MOLÉCULAS DE SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA. B) DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA OS VÁRIOS COMPLEXOS DESTACANDO OS PROCESSOS CIS E TE



FONTE: ADAPTADO DE DAVIS ET AL. (2019)⁴⁹

Em setembro de 2022, já durante o desenvolvimento deste projeto, Stewart e colaboradores descreveram a síntese de uma série de compostos $[Ln\{N(SPh_2)_2\}_3]$ (Figura 19a), dentre os quais alguns ($Ln = Tb, Dy$ e Eu) sintetizados também neste trabalho de tese. No artigo, que avaliou fotoluminescência, observou-se uma dependência da intensidade de emissão com a variação de temperatura para $[Eu\{N(SPh_2)_2\}_3]$ (Figura 19b). Neste caso, registrou-se a ocorrência de picos de emissão intensos a 77 K, o que contrastou com a ausência desses picos à temperatura ambiente. Os autores atribuíram essa característica à existência de uma transição de transferência de carga ligante-metal (LMCT) centrada em 408 nm, a qual reduz a população dos estados $4f$ à temperatura ambiente e promove o *quenching* da fotoemissão pelo Eu^{3+} . Este resultado ressalta o potencial de aplicação desses sistemas em dispositivos sensíveis à variação de temperatura.⁵⁰

FIGURA 19: A) REPRESENTAÇÃO GERAL DOS COMPLEXOS $[Ln\{N(SPh_2)_2\}_3]$ ($Ln = Tb, Dy$ e Eu). B) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DO COMPLEXO $[Eu\{N(SPh_2)_2\}_3]$ À TEMPERATURA AMBIENTE E 77 K



FONTE: ADAPTADO DE STEWART JR ET AL. (2022)⁵⁰

Esses resultados indicam que ainda há muito a explorar em complexos de lantanídeos com esta classe de ligantes. Assim, ajustes estruturais finos como, por exemplo, a substituição dos átomos doadores, podem impactar diretamente as propriedades dos complexos. Os resultados relatados até o presente momento sugerem aplicações potenciais em dispositivos optoeletrônicos para telecomunicações e dispositivos baseados em spins eletrônicos. É importante destacar, no entanto, que as propriedades magnéticas destes complexos ainda não foram exploradas. É neste cenário que o presente trabalho busca se inserir, através da realização de medidas magnéticas com a perspectiva de contribuições significativas na área do magnetismo molecular.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS: GERAL E ESPECÍFICOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar complexos de metais dos blocos *d* e *f* com ligantes oxazolínicos e imidotetrafenildicalcogenofosfinatos, respectivamente, para investigar o seu comportamento magnético visando aplicações futuras como qubits e magnetos moleculares.

2.1.1 Objetivos Específicos

- I) Sintetizar complexos de titânio(III), vanádio(III), vanádio(IV), gálio(III) e índio(III) com o ligante 4,4-dimetil-2-oxazolinilfenil (*N,C*-doador) e seus derivados contendo S e Se como átomos doadores na forma de oxazolinilfenilcalcogenolatos;
- II) Investigar as propriedades magnéticas dos complexos paramagnéticos no *bulk* e em soluções sólidas, estas últimas preparadas em diferentes concentrações com as matrizes diamagnéticas de gálio(III) ou índio(III);
- III) Sintetizar pré-ligantes da classe dos imidotetrafenildicalcogenofosfinatos com oxigênio, enxofre e selênio como átomos doadores, a partir da modificação de rotas sintéticas descritas na literatura;
- IV) A partir dos pré-ligantes imidotetrafenildicalcogenofosfinatos purificados, sintetizar e purificar complexos de íons lantanídeos(III) (Dy, Er, Tb) e de ítrio(III);
- V) Caracterizar os pré-ligantes e os complexos por técnicas como FTIR (espectroscopia de absorção na região do infravermelho), RMN (ressonância magnética nuclear) de ^1H , ^{13}C e ^{31}P , análise elementar e difratometria de raios X de monocristal e pó;
- VI) Investigar as alterações estruturais causadas nos complexos pelas variações dos átomos doadores (C, O, S e Se) nos ligantes oxazolínicos e imidotetrafenildicalcogenofosfinatos, e tentar correlacionar os impactos sobre as propriedades magnéticas;
- VII) Estudar a estrutura eletrônica dos complexos sintetizados e sua relação com propriedades estruturais através de cálculos teóricos aplicando a teoria do funcional da densidade (DFT) e métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock;
- VIII) Realizar medidas de susceptibilidade magnética em campos estático e oscilante em função da temperatura e da intensidade do campo magnético externo, para

investigar o potencial dos produtos paramagnéticos contendo íons lantanídeos como magnetos moleculares.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados sob $N_{2(g)}$ (pureza 99,999%, White Martins) em linhas de vácuo/gás inerte e com o uso de vidraria do tipo Schlenk, ou, quando necessário, em uma “glove-box” (Vacuum Atmospheres, modelo Nexus 2000). Os reagentes e outros produtos químicos (que foram utilizados sem tratamento prévio) foram adquiridos da Aldrich, Honeywell, Acros e Vetec, com pureza mínima de 85%.

3.1 DESCRIÇÃO GERAL DO PROCEDIMENTO DE SECAGEM DOS SOLVENTES

Os solventes éter etílico (Aldrich), hexano (Aldrich), tetra-hidrofurano (thf, Aldrich), isopropanol (Aldrich) e tolueno (HoneyWell) foram secos e tratados por técnicas descritas na literatura,⁵¹ sendo em seguida destilados. Para a secagem destes solventes foram utilizados os reagentes: CaH_2 (Aldrich), KOH (Vetec), $FeSO_4$ (Vetec), sódio metálico (Aldrich), éter dimetílico do tetraetilenoglicol (Aldrich) e benzofenona (Vetec).

3.1.1 Purificação e secagem do éter etílico

Aproximadamente 1 L do solvente foi tratado com sulfato ferroso para remoção de peróxidos, e, após 4 dias, com 4 g de fios de sódio metálico. Depois de 2 dias, o tratamento com sódio metálico foi repetido por igual período. Em seguida, o solvente foi transferido para um balão de 250 mL contendo sódio metálico e benzofenona, para ser destilado imediatamente antes do uso.

3.1.2 Purificação e secagem do tetra-hidrofurano (thf)

Em uma garrafa contendo sulfato ferroso foi adicionado 1 L de thf. Depois de cinco dias, o solvente foi filtrado e transferido para outra garrafa contendo hidróxido de potássio, na qual permaneceu em repouso por três dias. Em seguida, o thf foi filtrado e transferido para uma garrafa onde foram adicionados cerca de 5 g de sódio metálico na forma de fio, sobre o qual permaneceu por quatro dias. O solvente então foi finalmente transferido para um balão de 250 mL contendo fios de sódio metálico e benzofenona (como indicador) para ser destilado para uso imediato.

3.1.3 Purificação e secagem do tolueno

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, recebeu nova adição de sódio metálico e foi deixado em repouso por 24 horas. Depois disso o tolueno foi transferido para um balão de 500 mL contendo fios de sódio metálico (2 g) e benzofenona (como indicador) para ser destilado para uso imediato.

3.1.4 Purificação e secagem do hexano

Foram adicionados 5 g de hidreto de cálcio a 1 L de hexano, e a mistura foi deixada em repouso por 24 horas. Em seguida, o mesmo tratamento foi repetido em uma segunda garrafa. O solvente foi então filtrado e secado adicionalmente com fios de sódio metálico, por duas vezes. Depois deste tratamento, parte do hexano seco foi transferido para um balão de 250 mL contendo fios de sódio metálico, 5 mL do éter dimetílico do tetraetilenoglicol (*tetraglyme*) e benzofenona (como indicador) para ser destilado imediatamente antes do uso.

3.2 DESCRIÇÃO GERAL DOS EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Análise Elementar (Teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio)

As análises dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas sob argônio pelo Laboratório MEDAC Ltda., em Chobham (Surrey, Inglaterra). O equipamento utilizado foi um Elemental Analyser Thermal Scientific Flash EA 1112 Series.

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}) foram registrados no DQUI/UFPR em pastilhas com KBr e/ou em emulsão com óleo mineral (Nujol), utilizando um espectrofotômetro Bruker Vertex 70 (resolução de 4 cm^{-1}). O óleo mineral apresentou bandas de absorção (cm^{-1}) em $2900\ \nu(\text{C-H, CH}_3)$, $1450\ \delta(\text{C-H, CH}_2)$, $1350\ \delta(\text{C-H, CH}_3)$ e $720\ \rho(\text{C-H, CH}_2)$, que serão indicadas nos espectros por asteriscos (*).

3.2.3 Difractometria de raios X de monocristal (DRX-monocristal)

As análises estruturais por difração de raios X de monocristal empregaram um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com detector de área Photon100, fontes de radiação monocromática de $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ (Mo- $K\alpha$) e $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ (Cu- $K\alpha$), e sistema de controle de temperatura na amostra (Kryoflex II). Os dados foram processados utilizando o programa APEX3. As estruturas moleculares e cristalinas foram resolvidas e refinadas pela Dra. Francielli Sousa Santana Seckler (UFPR), pela Profa. Dra. Paola Paoli, da Universidade de Florença (UNIFI), pela servidora técnica Mrs. Grazielli da Rocha (UFPR) e pelo Dr. David L. Hughes, da Universidade de East Anglia (Reino Unido), utilizando métodos diretos (SHELXS97).⁵² As figuras foram geradas com os programas ORTEP3 for Windows⁵³ e Diamond.⁵⁴

3.2.4 Difractometria de raios X de pó (DRX de pó)

As análises por difratometria de raios X para materiais em pó foram realizadas no Departamento de Física da UFPR em capilares de vidro Lindemann marca Hilgenberg (diâmetro interno 0,5 ou 0,7 mm), utilizando um equipamento Bruker, modelo D8 Discover, equipado com uma fonte microfoco de raios X com alvo de Cu e óptica de dois espelhos multicamadas (Montel). O porta-amostras para capilar (posição vertical) foi alinhado com o feixe de raios X através de um suporte goniométrico, com dois graus de liberdade no movimento de translação e dois graus de liberdade no movimento angular. O detector de raios X utilizado foi do tipo cintilador e, perto da janela de coleta dos raios X difratados, foi colocada uma fenda de 0,6 mm a uma distância de 300 mm da amostra.

3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{31}P foram realizadas em um espectrômetro Bruker AVANCE 200 MHz (4,7 T) equipado com sonda multinuclear (5 mm) de detecção direta. Os deslocamentos químicos (δ) nos espectros foram expressos em relação ao tetrametilsilano como referência interna ($\delta_{\text{TMS}} = 0,00 \text{ ppm}$) para ^1H e ^{13}C , e H_3PO_4 85% como referência externa para ^{31}P .

3.2.6 Cálculos de mecânica quântica pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

As otimizações de geometria dos complexos de metais de transição com ligantes oxazolínicos foram realizadas (ao nível da Teoria do Funcional de Densidade) com o programa

ORCA 4.0 em sistema operacional Windows. Para isso, empregou-se o funcional PBE e a base def2-SVP, no vácuo, desconsiderando as interações existentes no *bulk* do material para a determinação da geometria. Estes cálculos foram realizados sob a supervisão do Prof. Dr. Matteo Briganti (Universidade de Florença), e foram realizados em notebook Acer, modelo Aspire A315-42, com processador AMD Ryzen 5 3500U e quatro núcleos de processamento.

Para os sistemas contendo íons lantanídeos, os cálculos pós-Hartree-Fock das propriedades eletrônicas dos complexos foram realizados com o pacote de programas ORCA 5.0.2, partindo-se das coordenadas atômicas obtidas por DRX de monocristal e otimizando-se, por DFT, apenas as posições dos átomos de H. Para tanto, foi empregado o funcional ω B97X-D3 e o conjunto de funções de base DEF2-TZVP para os átomos de C, H, N, O, S e Se, e o conjunto de funções de base SARC2-QZVP para os cátions disprósio(III) e érbio(III). Estes cálculos foram realizados pelo doutorando Lucas Gian Fachini, do PPGQ/UFPR, também sob supervisão do Prof. Dr. Matteo Briganti (UNIFI).

Na sequência, foram utilizados os orbitais canônicos obtidos pela DFT como entrada (*input*) para cálculos no nível de teoria CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) seguido de CASSI-SO (*Complete Active Space State Interaction by Spin-Orbit*), empregando a aproximação da resolução de identidade (RI) e os mesmos conjuntos de funções de base empregados para os cálculos DFT.

Em todos os cálculos foram empregados os termos relativísticos do Hamiltoniano de Douglas-Kroll-Hess (DKH). O espaço ativo foi escolhido com base na configuração eletrônica dos metais 4f, considerando os sextetos, quartetos e dubletos dos termos do estado fundamental. A contribuição spin-órbita também foi incluída (CASSI-SO). As magnitudes e orientações dos eixos de anisotropia magnética dos dubletos de Kramers (KD) do estado fundamental e dos sete primeiros estados excitados foram mapeados com a sub-rotina SINGLE_ANISO do programa ORCA 5.0.2 com a aproximação de pseudospin $S=1/2$.

3.2.7 Análises Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas no Laboratório de Magnetismo Molecular da Universidade de Florença (UNIFI, Itália), em parceria com os professores doutores Mauro Perfetti e Roberta Sessoli. As medidas de susceptibilidade magnética em campo estático (DC) e da variação da magnetização com a intensidade do campo aplicado foram realizadas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Já as medidas magnéticas com campo magnético oscilante (AC) foram realizadas num equipamento PPMS (*Quantum Design Physical Property Measurement System*). As amostras cristalinas foram pulverizadas e prensadas em pastilhas para evitar efeitos de orientação.

3.3 METODOLOGIAS SINTÉTICAS

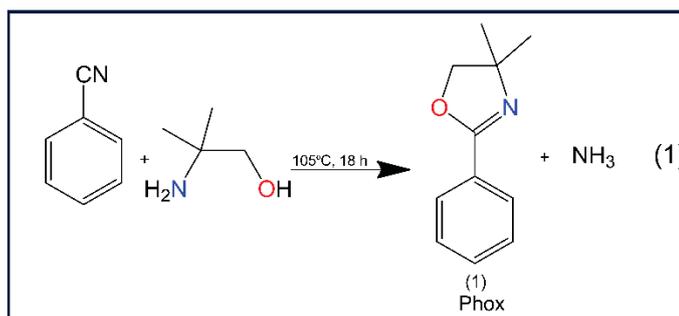
3.3.1 Preparação dos pré-ligantes oxazolínicos

3.3.1.1 Síntese e purificação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina (Phox)⁵⁵

Uma solução de 4,5 mL (47 mmol) de 2-amino-2-metil-1-propanol foi preparada em etilenoglicol (15,2 mL) contendo 1,0 g de K_2CO_3 e 8,2 mL de glicerol. Esta solução foi então aquecida em 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 esfriar até a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi 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 agitação, ocorreu a separação do líquido em duas fases: uma praticamente incolor, orgânica (superior), e outra rosa clara, aquosa (inferior).

As duas fases foram separadas com auxílio de um funil de separação, e a fase aquosa foi extraída novamente com hexano (2 x 40 mL). Depois destes passos, a fase aquosa foi descartada e os extratos orgânicos foram reunidos em um béquer e secos com Na_2SO_4 anidro (1 g) por 3 h. Após filtração, a solução resultante foi tratada com carvão ativado (1 g) por 1 h, para então ser filtrada novamente. O solvente foi totalmente removido a vácuo, e o óleo incolor resultante foi destilado a vácuo (10^{-3} Torr) a 110 °C. Para obtenção de uma quantidade apreciável de produto, este procedimento sintético foi repetido três vezes (Esquema 1).

Rendimento médio de síntese: 5,8 g (71,0%).

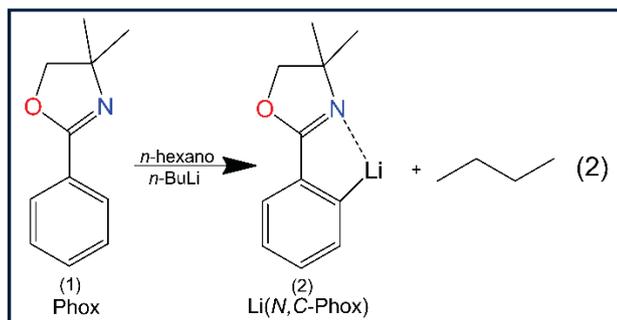


3.3.1.2 Litação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina e isolamento de $Li(C,N\text{-Phox})$ ⁵⁶

Uma solução contendo 1,90 g (10,8 mmol) de 4,4-dimetil-2-feniloxazolina em 20 mL de hexano, mantida aproximadamente a -5 °C, recebeu a adição de 4,3 mL (10,8 mmol) de solução de *n*-butil-lítio $2,5$ mol L^{-1} em hexanos (Aldrich). Após uma hora de reação, a solução adquiriu uma coloração alaranjada com a formação de um sólido branco fino em suspensão, o qual foi decantado por alguns minutos. A seguir, o sobrenadante foi removido com o auxílio

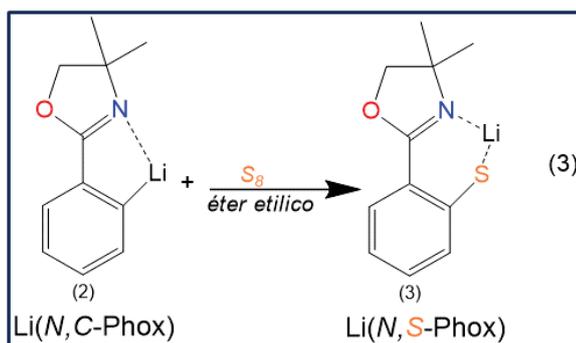
de uma cânula, e o sólido foi lavado duas vezes com 20 mL de hexano gelado. O sólido amarelo pálido resultante foi secado a vácuo, gerando uma massa de 1,33 g (Esquema 2).

Rendimento: 1,33 g (67,9%).



3.3.1.3 Adição do enxofre elementar, S₈, para produzir Li(N,S-Phox)⁵⁷

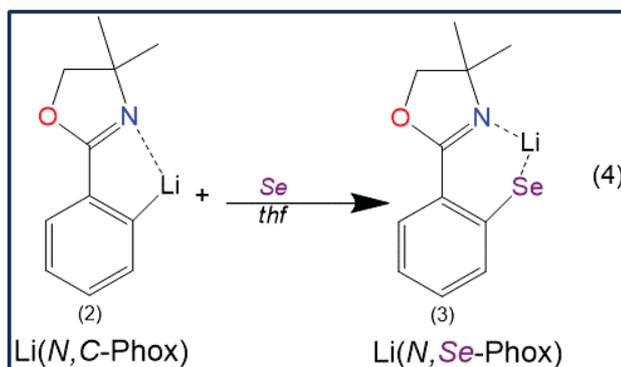
Uma suspensão de 1,90 g (10,5 mmol) da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina litiada, Li(C,N-Phox), em 40 mL de éter etílico, recebeu a adição de enxofre elementar, S₈ (0,34 g, 10,5 mmol de “S”). A mistura de reação permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, dois lotes de um sólido fino amarelo claro foram isolados a partir do líquido-mãe e secos a vácuo, correspondendo a uma massa total de 0,92 g, 41,2%. Devido às dificuldades experimentais encontradas para isolar este produto, as quais levam à perda significativa do sólido, as reações seguintes de inserção de enxofre no Li(C,N-Phox) foram realizadas *in situ*, sem isolamento do produto, e considerando um rendimento de formação do Li(N,S-Phox) igual a 80% (Esquema 3).



3.3.1.4 Adição de selênio, Se, para produzir Li(N,Se-Phox)⁵⁸

Uma solução de 0,35 g (1,94 mmol) da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina litiada, Li(C,N-Phox), em 25 mL de thf, sob agitação magnética e em banho de gelo, recebeu a adição de selênio em pó, Se (0,15 g, 1,94 mmol). A mistura de reação permaneceu em banho de gelo até voltar à temperatura ambiente. Esta reação de inserção do selênio no Li(C,N-Phox) foi

realizada *in situ*, considerando um rendimento de formação da espécie Li(N,Se-Phox) igual a 70% para utilização na etapa seguinte da síntese (reação com [TiCl₃(thf)₃], item 3.3.3.2).



3.3.2 Preparação dos precursores contendo metais dos blocos *d* e *p*

Os materiais de partida [GaCl₃(thf)₂],²⁷ [InCl₃(thf)₃]⁵⁹ e [VCl₃(thf)₃]⁶⁰ foram preparados por rotas da literatura já empregadas pelo nosso grupo de pesquisa. As sínteses dos precursores que foram adaptadas/desenvolvidas para este trabalho são descritas a seguir.

3.3.2.1 Síntese do complexo [TiCl₄(thf)₂]

Essa síntese foi realizada com a ajuda da doutoranda Sarita Wisbeck. Em um balão com 80 mL de hexano resfriado em banho de gelo, foram adicionados 10 mL (91 mmol) de tetracloreto de titânio (medido com uma seringa bem seca e purgada com N₂). Em seguida, 40 mL de thf foram adicionados. Imediatamente após esta adição, formou-se uma grande quantidade de sólido amarelo, o qual foi seco exaustivamente a vácuo e armazenado em atmosfera inerte.

Rendimento: 28 g (92%), com base na formulação [TiCl₄(thf)₂].

3.3.2.2 Síntese do complexo [TiCl₃(thf)₃]⁶¹

Esta síntese foi realizada através da adaptação de uma metodologia descrita na patente de número 6.093.833 depositada no “*United States Patent and Trademark Office*”. Uma suspensão amarela contendo 7,45 g (22,3 mmol) de [TiCl₄(thf)₂] em 50 mL de thf recebeu a adição de 0,19 g (7,1 mmol) de limalhas de alumínio, e foi então aquecida sob refluxo por 18 horas a 70 °C. Este procedimento produziu uma solução azul esverdeada que foi filtrada (a quente) por Celite e resfriada a -20 °C. Os cristais azuis claros formados foram isolados e secos a vácuo, rendendo uma massa total de 8,08 g.

A recristalização deste produto foi realizada em 100 mL de thf sob refluxo por 15 minutos. A solução azul esverdeada obtida foi filtrada a quente por Celite e resfriada a 0 °C. Este procedimento produziu dois lotes de cristais azuis claros que foram isolados e secos a vácuo, rendendo juntos uma massa total de 6,0 g.

Rendimento total de síntese: 97,0%

Rendimento total de recristalização: 74,3%.

3.3.3 Síntese de complexos de metais do bloco *d* com ligantes oxazolínicos

3.3.3.1 Síntese do complexo [TiS(*N,S*-Phox)₂]

Devido às dificuldades encontradas para isolar o pré-ligante Li(*N,S*-Phox), como mencionado na seção 3.3.1.3, este reagente foi preparado e utilizado *in situ*. Assim, uma solução de 1,63 g (7,65 mmol) de Li(*N,S*-Phox) em 20 mL de éter etílico, já considerando um rendimento de 80% na inserção de enxofre, recebeu a adição lenta de uma solução azul clara contendo 1,42 g (3,82 mmol) de [TiCl₃(thf)₃] em 20 mL de thf. Imediatamente após a adição, formou-se uma solução castanha-esverdeada que foi deixada em agitação à temperatura ambiente por 18 h. Em seguida, depois de ser filtrada por Celite, a mistura de reação foi resfriada a -20 °C. Após uma semana, um sólido microcristalino alaranjado foi isolado, lavado com 5 mL de hexano e seco a vácuo, rendendo 0,99 g do produto. A solução-mãe foi concentrada até a metade do volume inicial e foi resfriada novamente a -20 °C. Após uma semana, uma mistura (0,24 g) de cristais verdes escuros (Produto **1-Ti**) e um pó alaranjado microcristalino foi isolada. A caracterização destes dois sólidos será descrita a seguir.

Rendimento: 52,6%, considerando apenas o primeiro lote de produto alaranjado e a formulação [TiS(*N,S*-Phox)₂].

3.3.3.2 Síntese do complexo [TiSe(*N,Se*-Phox)₂]⁶²

Como descrito na seção 3.3.1.4, foi considerado um rendimento de 70% na preparação do pré-ligante Li(*N,Se*-Phox). Desta forma, uma suspensão de 0,35 g (1,36 mmol) de Li(*N,Se*-Phox) em 25 mL de thf, já considerando o rendimento acima, recebeu a adição lenta de uma solução azul clara contendo 0,25 g (0,68 mmol) de [TiCl₃(thf)₃] em 20 mL de thf. Imediatamente após a adição, formou-se uma solução castanha-avermelhada que foi deixada em agitação à temperatura ambiente por 18 h. Em seguida, após filtração por Celite, a solução foi dividida em duas alíquotas: uma foi resfriada a -20 °C, enquanto a outra recebeu a adição de uma sobrecamada de hexano na proporção 1:1. Após três dias, cristais vermelhos foram isolados da alíquota que recebeu a sobrecamada e foram secos a vácuo, rendendo 90 mg do produto **2-Ti**.

Na outra alíquota, em que não havia formação de sólido, foi também adicionada uma sobrecama de hexano na proporção 1:1. Após quatro dias, a mistura reacional foi filtrada para o isolamento de 100 mg de um sólido microcristalino alaranjado, que foi seco a vácuo (produto **2-Ti_a**).

Rendimento: 44,1%, considerando os dois lotes e a formulação [TiSe(*N*,*Se*-Phox)₂].

3.3.3.3 Tentativa de diluição magnética do “[TiCl(*N*,*S*-Phox)₂]” em [GaCl(*N*,*S*-Phox)₂]

Uma solução contendo 0,43 g (1,35 mmol) de [GaCl₃(thf)₂] em 25 ml de thf recebeu a adição, sob agitação magnética, de 0,021 g (0,042 mmol) do (que se acreditava ser o) complexo paramagnético de titânio(III), [TiCl(*N*,*S*-Phox)₂]. Após a mistura, formou-se uma suspensão alaranjada, que lentamente deu origem a uma solução incolor.

A solução do pré-ligante Li(*N*,*S*-Phox) (0,57 g, 2,69 mmol) em 25 mL de éter etílico foi então resfriada e recebeu a adição, sob agitação magnética, da solução contendo os dois complexos metálicos. Após o término da adição, formou-se uma solução amarela-ouro, que permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 16 horas. No dia seguinte, esta solução mãe foi concentrada até a metade do volume inicial e resfriada a -20 °C. Após três dias, um sólido marrom escuro microcristalino (0,40 g) foi isolado e seco a vácuo, produto **1-Ga**. Todo este material foi então dissolvido em 8 mL de thf, que em seguida recebeu uma sobrecamada de hexano na proporção 1:1. Depois de dois dias à temperatura ambiente, este procedimento deu origem a três sólidos. O primeiro deles, cristais amarelos claros que foram isolados e secos a vácuo (Produto **2-Ga**), enquanto a solução remanescente foi resfriada a -20 °C. Desta solução foram isolados dois lotes do mesmo sólido branco microcristalino, produto **3-Ga**. Devido à pequena quantidade obtida para todos os produtos, não foi possível determinar o rendimento de recristalização.

3.3.3.4 Síntese do complexo [InCl(*N*,*S*-Phox)₂]

De acordo com o descrito na seção 3.3.1.3, obteve-se o pré-ligante Li(*N*,*S*-Phox) com um rendimento assumido de 80%. Em seguida, uma suspensão de 0,91 g (4,2544 mmol) de Li(*N*,*S*-Phox) em 20 mL de thf, considerando o rendimento mencionado, recebeu a adição gradual de uma solução incolor contendo 0,93 g (2,1272 mmol) de [InCl₃(thf)₃] em 20 mL de thf. Uma suspensão leve de coloração amarela pálida formou-se imediatamente, a qual foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 18 horas. Posteriormente, a solução foi filtrada por Celite, dando origem a uma solução amarela-ouro que foi dividida em duas partes: uma delas foi resfriada a -20 °C, enquanto a outra recebeu uma adição de hexano em

proporção 1:1 (v/v). Após 8 dias, cristais incolores foram obtidos na porção que foi tratada com hexano e subsequentemente secos a vácuo, resultando em 180 mg do produto **1-In**.

Na outra alíquota, após longo período a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem haver formação de sólido, foi adicionada uma sobrecama de hexano na proporção 1:1. Após quatro dias, a mistura reacional foi filtrada e cristais incolores foram isolados e secos a vácuo. Infelizmente, não foi possível medir a massa deste lote de cristais.

Rendimento: 10,61%, considerando a formulação $[\text{InCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ na primeira alíquota do produto.

3.3.4 Tentativa de síntese de complexos de V^{4+} , V^{3+} e Ti^{3+} com o ligante N,C-Phox^-

3.3.4.1 Reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$

Uma suspensão contendo 0,58 g (1,57 mmol) de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ em 25 mL de tolueno foi adicionada lentamente, sob agitação magnética, a uma suspensão de 0,57 g (3,15 mmol) de $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$ em 25 mL de tolueno. Após 2 h de agitação à temperatura ambiente, o sistema foi filtrado por Celite, produzindo uma solução de cor marrom-avermelhada que foi levada ao freezer. Após alguns dias sem formação de nenhum sólido, o líquido-mãe recebeu a adição de uma sobrecamada de hexano na proporção 1:1. Após a difusão completa do hexano, a mistura foi levada ao freezer novamente.

Depois de três dias a -20°C , a solução foi filtrada para o isolamento de 150 mg de um sólido marrom escuro microcristalino, produto **1-V**, juntamente com uma pequena quantidade de cristais incolores. A solução-mãe foi resfriada novamente a -20°C , e, após três dias, um segundo lote puro de cristais incolores (60 mg), produto **1-V_a**, foi isolado e seco a vácuo.

3.3.4.2 Reação entre $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ e $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$

Uma suspensão contendo 0,73 g (2,76 mmol) de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (acac = acetilacetonato, Aldrich) em 20 mL de tolueno foi adicionada lentamente, sob agitação magnética, a uma suspensão contendo 1,00 g (5,52 mmol) de $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$ em 20 mL de tolueno. Após 2 h de agitação à temperatura ambiente, o sistema foi concentrado a 1/3 do volume inicial e foi em seguida filtrado por Celite; a solução resultante apresentava uma coloração marrom escura e foi deixada em repouso a -20°C . Decorridos dois dias sem formação de sólido, esta mistura de reação recebeu a adição de uma sobrecamada de hexano. Após três dias à temperatura ambiente, a solução foi filtrada e 0,47 g de um sólido marrom claro microcristalino, contendo alguns cristais incolores, foi isolado e seco a vácuo (produto **2-V**). Depois de ser resfriada mais uma vez a -20°C , a mistura reacional produziu, após alguns dias, um segundo lote de

cristais incolores puros, os quais foram isolados e secos a vácuo (produto **2-V_a**). A massa deste lote, por ser pequena, não pode ser quantificada.

3.3.5 Reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$, proporção 1:2

Uma suspensão contendo 0,68 g (1,84 mmol) de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em 20 mL de tolueno foi adicionada lentamente, sob agitação magnética, a uma suspensão contendo 0,67 g (3,70 mmol) de $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$ em 20 mL de tolueno. Após 2h de agitação magnética à temperatura ambiente, o sistema foi filtrado por Celite e a solução resultante, de coloração azul-esverdeada, foi deixada em repouso a -20°C . Após 4 dias, 150 mg de um sólido verde microcristalino foi isolado e seco a vácuo (produto **3-Ti**). Em seguida, a mistura reacional foi concentrada e recebeu a adição de uma sobrecamada de hexano, dando origem a dois outros lotes de sólido verde microcristalino, os quais foram isolados e secos a vácuo, rendendo um total de 370 mg de produto.

Rendimento: 35,1% (considerando a formulação $[\text{Ti}(\text{N,C-Phox})_3]$).

3.3.5.1 Reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$, proporção 1:3

Uma suspensão contendo 0,91 g (2,45 mmol) de $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ em 20 mL de tolueno foi adicionada lentamente, sob agitação magnética, a uma suspensão contendo 1,33 g (7,34 mmol) de $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$ em 20 mL de tolueno. Após 2h de agitação magnética à temperatura ambiente, a mistura de reação foi concentrada até 1/3 do seu volume inicial e em seguida filtrada por Celite. A solução resultante, de coloração azul-esverdeada, foi deixada em repouso no freezer por quatro dias, sendo então filtrada para o isolamento de 0,77 g de um sólido verde escuro microcristalino, o qual foi seco a vácuo (Produto **4-Ti**).

Rendimento: 55,0% (considerando a formulação $[\text{Ti}(\text{N,C-Phox})_3]$).

3.3.6 Síntese e purificação dos pré-ligantes $\text{N}(\text{EPPh}_2)_2^-$ ($E = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

Devido à semelhança no procedimento para obtenção dos três pré-ligantes imidotetrafenildicalcogenofosfinatos, a metodologia sintética empregada para $\text{N}(\text{SPPH}_2)_2^-$ será descrita de forma representativa. Em seguida, para as demais espécies, serão apresentados somente os rendimentos de síntese e recristalização.

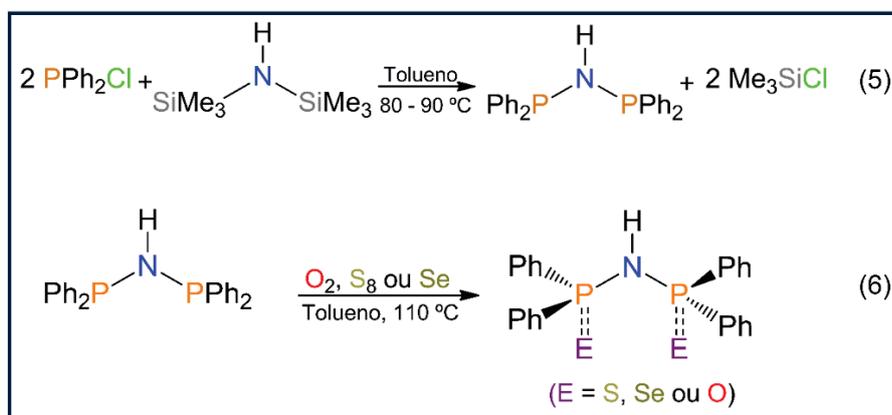
3.3.6.1 Síntese e purificação do pré-ligante $\text{N}(\text{SPPH}_2)_2^-$

Em um balão de Schlenk de 125 mL contendo 20 mL de tolueno recém-distilado e 808 mg (5,00 mmol, 1,05 mL) de hexametildisilazano (hmds), foi adicionada, gota a gota, uma solução incolor de 2,21 g (10,0 mmol, 1,80 mL) de clorodifenilfosfina (Ph_2PCI) em 10 mL de tolueno. Durante a adição, a mistura reacional adquiriu uma coloração esverdeada com turvação leve; entretanto, após alguns minutos tornou-se uma solução incolor novamente. Ao término da adição, a mistura de reação foi destilada (cerca de 5 horas entre 80-90 °C) para remoção do cloreto de trimetilsilano (Me_3SiCl), que tem ponto de ebulição igual a 57 °C, equação 5. Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, recebeu a adição de uma suspensão de enxofre elementar (400 mg, 12,5 mmol) em 10 mL de tolueno e foi mantido sob refluxo a 130 °C por cerca de 14 horas, equação 6.

Após o refluxo, a solução-mãe foi resfriada a -20 °C por 24 horas, produzindo 1,69 g de um sólido branco microcristalino que foi isolado por filtração e seco a vácuo. Em seguida, este sólido foi lavado com tolueno e dissulfeto de carbono para remoção de enxofre residual, rendendo 1,46 g. A recristalização deste pré-ligante foi realizada por solubilização em 35 mL de diclorometano, seguida por filtração por Celite e sílica (60 Å, 230-400 mesh), concentração sob vácuo e resfriamento a -20 °C por 2 dias. Após este procedimento, 0,80 g de cristais incolores foram filtrados e secos a vácuo.

A partir da mistura de reação original, mais dois lotes de cristais incolores foram isolados após redução do volume de solvente. Juntos, estes lotes renderam mais 300 mg de produto, que foram armazenados para posterior recristalização. O rendimento de recristalização (abaixo) foi calculado com base apenas no primeiro lote de cristais.

Rendimento de síntese do $\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2$: 1,46 g (64,9%). **Recristalização:** 0,80 g (54,7%);
Rendimento de síntese do $\text{HN}(\text{SePPH}_2)_2$: 1,42 g (52,2%). **Recristalização:** 0,70 g (49,2%);
Rendimento de síntese do $\text{HN}(\text{OPPH}_2)_2$: 0,72 g (70,0%). **Recristalização:** 0,54 g (75,0%).



3.3.7 Preparação dos precursores contendo íons lantanídeos

3.3.7.1 Síntese dos complexos $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5][\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$ (Ln = Er, Dy e Tb)

Os precursores metálicos foram preparados através de uma metodologia de desidratação dos respectivos cloretos, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, adaptada pelo Dr. Guilherme Augusto Barbosa em nosso grupo de pesquisa. Em linhas gerais, o procedimento consiste em etapas sucessivas de desidratação dos haletos hidratados de lantanídeos em thf. A seguir será descrito o procedimento para obtenção do complexo $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5][\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$; para os demais, a mesma metodologia foi aplicada.

Em um balão de Schlenk de 125 mL contendo 40 mL de thf, foram adicionados 1,03 g (2,73 mmol) de cloreto de disprósio hexa-hidratado e 5,5 mL (33,0 mmol) de trietilortoformato ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$, teof). A mistura reacional logo se tornou uma solução incolor, que permaneceu sob agitação magnética vigorosa por 40 minutos. Em seguida, todo o solvente foi removido a vácuo com aquecimento leve (30-40 °C), gerando um sólido branco microcristalino. Este procedimento (adição de thf+teof e secagem) foi repetido uma segunda vez. Após a última secagem, o sólido branco resultante foi solubilizado em 30 mL de thf; a solução resultante foi então filtrada por Celite e resfriada a -20 °C. No dia seguinte, 0,90 g de um sólido branco microcristalino foi isolado por filtração e seco sob fluxo de nitrogênio. Após a solução-mãe ser concentrada e resfriada novamente a -20 °C, um segundo lote de produto foi obtido (200 mg).

Rendimento do produto $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5][\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$: 1,10 g (77,3 %);

Rendimento do produto $[\text{ErCl}_2(\text{thf})_5][\text{ErCl}_4(\text{thf})_2]$: 0,62 g (72,8 %);

Rendimento do produto $[\text{TbCl}_2(\text{thf})_5][\text{TbCl}_4(\text{thf})_2]$: 1,10 g (68,6 %).

3.3.7.2 Síntese dos complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (Ln = Er, Dy e Tb)⁴⁵

A síntese desta série de precursores metálicos foi realizada a partir dos materiais de partida $[\text{LnCl}_4(\text{thf})_2][\text{LnCl}_2(\text{thf})_5]$, onde Ln = Er, Dy e Tb, e do pré-ligante $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ na proporção 3:1, em thf. Posteriormente, os produtos foram purificados por sublimação e recristalização em pentano. Devido à semelhança entre os procedimentos, somente a síntese do complexo $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ será descrita em detalhes, por ser representativa.

Para esta reação, o sal $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5][\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$, cuja síntese foi descrita no item anterior, foi utilizado como precursor metálico. Assim, 0,912 g (5,44 mmol) de amideto de lítio, $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, foi pesado dentro da *glove-box*, solubilizado em 15 mL de thf e transferido para um balão de sublimação. Já o $[\text{DyCl}_2(\text{thf})_5][\text{DyCl}_4(\text{thf})_2]$ (0,901 g, 0,906 mmol) foi suspenso em 15 mL de thf. Fora da *glove-box*, o sublimador contendo a solução do amideto de lítio foi colocado em banho de gelo e sob agitação magnética, para receber de forma lenta a adição da suspensão do precursor metálico.

Durante a adição, a mistura reacional deu origem a uma solução incolor, que permaneceu sob agitação magnética por cerca de 14 horas. Em seguida, a mistura de reação

foi seca a vácuo, e o sólido resultante foi sublimado entre 160 e 180 °C. O balão de sublimação foi então levado para dentro da *glove-box*, onde os cristais foram raspados com auxílio de uma espátula, rendendo 570 mg.

Para recristalização, todo este material foi então adicionado a 20 mL de pentano, gerando uma suspensão fina que, após filtração por Celite, produziu uma solução incolor. Esta última foi concentrada a vácuo e resfriada a -20 °C. Após poucas horas de resfriamento, formou-se uma grande quantidade (180 mg) de pequenas agulhas incolores, que foram isoladas após secagem do solvente a vácuo.

[Dy{N(SiMe₃)₂}₃]: Rendimento: 0,57 g (49,1%); **Recristalização:** 0,18 g (31,6%);

[Er{N(SiMe₃)₂}₃]: Rendimento: 1,05 g (71,9%); **Recristalização:** 0,53 g (50,3%);

[Tb{N(SiMe₃)₂}₃]: Rendimento: 0,59 g (49,2%); **Recristalização:** 0,28 g (48,1%).

3.3.8 Síntese dos complexos [Ln{N(EPPh₂)₂}₃], Ln = Er³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ e E = O, S, Se⁶³

Assim como descrito para os materiais de partida utilizados neste trabalho, os três produtos também foram sintetizados empregando metodologias sintéticas análogas. Portanto, apenas uma síntese será descrita por ser representativa das demais, e somente o rendimento será mencionado para os demais produtos. Esta observação também é válida para os sistemas onde foi feita a substituição dos átomos doadores (oxigênio e selênio).

3.3.8.1 Reação entre NH(OPPh₂)₂ e [Er{N(SiMe₃)₂}₃]

Uma massa de 0,719 g (1,724 mmol) do pré-ligante NH(OPPh₂)₂ foi suspensa em 20 mL de thf, que, sob vigorosa agitação magnética, recebeu a adição de uma solução do precursor metálico [Er{N(SiMe₃)₂}₃] (0,372 g, 0,574 mmol) em 25 mL de thf. Após o término da adição, a mistura reacional deu origem a uma solução rosa clara, a qual foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 18 horas. Em seguida, todo o solvente foi removido a vácuo, e um sólido microcristalino rosa claro foi obtido. Este sólido foi então solubilizado em 25 mL de tolueno e armazenado a -20 °C. Após 2 dias, 210 mg de cristais de cor rosa clara foram isolados e secos a vácuo (produto **1-Er**). A solução-mãe foi transferida para outro tubo de Schlenk e deixada em repouso a -20 °C por 2 semanas, produzindo mais um pequeno lote de cristais (150 mg).

Rendimento 1-Er: 0,360 g (41,5%, considerando a formulação [Er{N(OPPh₂)₂}₃].C₇H₈);

Rendimento 1-Dy: 0,503 g (64,2%, considerando a formulação [Dy{N(OPPh₂)₂}₃].C₇H₈).

3.3.8.2 Reação entre NH(SPPH₂)₂ e [Er{N(SiMe₃)₂}₃]⁶⁴

Uma massa de 0,432 g (0,962 mmol) do pré-ligante $\text{NH}(\text{SPPH}_2)_2$ foi dissolvida em 14 mL de thf; a solução resultante foi transferida para um tubo de Schlenk e recebeu a adição lenta de uma solução do precursor metálico $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (0,208 g, 0,320 mmol) em 15 mL de tolueno. Esta adição cuidadosa formou uma camada de tolueno sobre thf na mistura reacional, a qual foi mantida à temperatura ambiente, na *glove-box*, para difusão líquida. Após três dias, 120 mg de cristais de cor rosa clara foram isolados e secos a vácuo (Produto **2-Er**). A solução-mãe foi transferida para outro tubo de Schlenk e deixada em repouso a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ por quatro dias para produzir mais um pequeno lote de cristais (50 mg).

Rendimento 2-Er: 0,170 g (33,0%, considerando a formulação $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$);

Rendimento 2-Dy: 0,298 g (59,6%, considerando a formulação $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$);

Rendimento 2-Tb: 0,342 g (63,7%, considerando a formulação $[\text{Tb}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$).

3.3.8.3 Reação entre $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ e $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ⁴⁶

Uma massa de 0,453 g (0,834 mmol) do pré-ligante $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ foi dissolvida em 3 mL de thf; a solução resultante foi transferida para um tubo de Schlenk e em seguida recebeu a adição (em forma de sobrecamada) da solução do precursor metálico $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (0,181 g, 0,278 mmol) em 5 mL de tolueno. A mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente, na *glove-box*, para difusão líquida. Após 2 dias, foram isolados cristais de cor rosa clara (Produto **3-Er**).

Rendimento 3-Er: 0,4931 g (87,3%, formulação $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$);

Rendimento 3-Dy: 0,5105 g (63,1%, formulação $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$);

Rendimento 3-Tb: 0,1712 g (47,8%, considerando a formulação $[\text{Tb}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$).

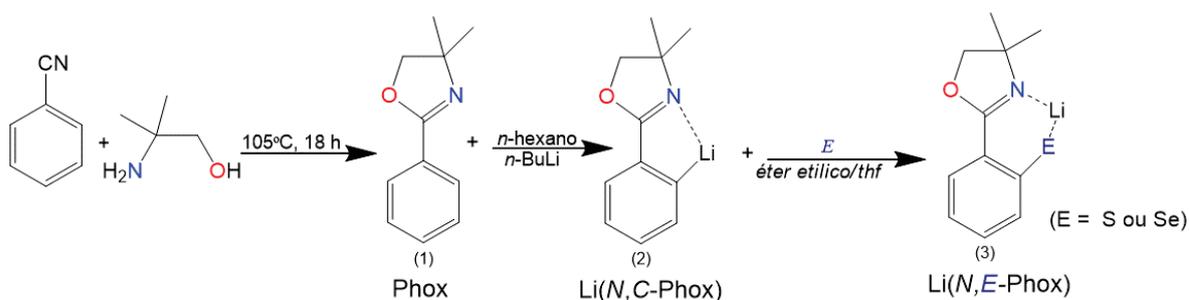
CAPÍTULO 4 – COMPLEXOS DE METAIS DO BLOCO *d* E *p* COM LIGANTES OXAZOLÍNICOS

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRÉ-LIGANTES OXAZOLÍNICOS

A metodologia de síntese empregada na obtenção da oxazolina de partida, 4,4-dimetil-2-feniloxazolina (Phox), foi a mesma utilizada anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa,⁵⁸ pois permite a obtenção do produto puro em rendimento elevado. A preparação dos pré-ligantes utilizados nesta etapa do trabalho envolve basicamente três etapas, Figura 20, sendo (1) a obtenção do material de partida Phox, formado pelo ataque nucleofílico do aminoálcool ao carbono eletrofílico da benzonitrila, seguida de (2) uma reação de ortolitiação, que fornece o pré-ligante 4,4-dimetil-2-oxazolinilfenil-lítio, $\text{Li}(N,C\text{-Phox})$,⁵⁶ o qual, por sua vez, pode ser utilizado como pré-ligante na forma *N,C*-doadora, ou ainda como material de partida para (3) a obtenção do $\text{Li}(N,E\text{-Phox})$, onde *E* = enxofre ou selênio.

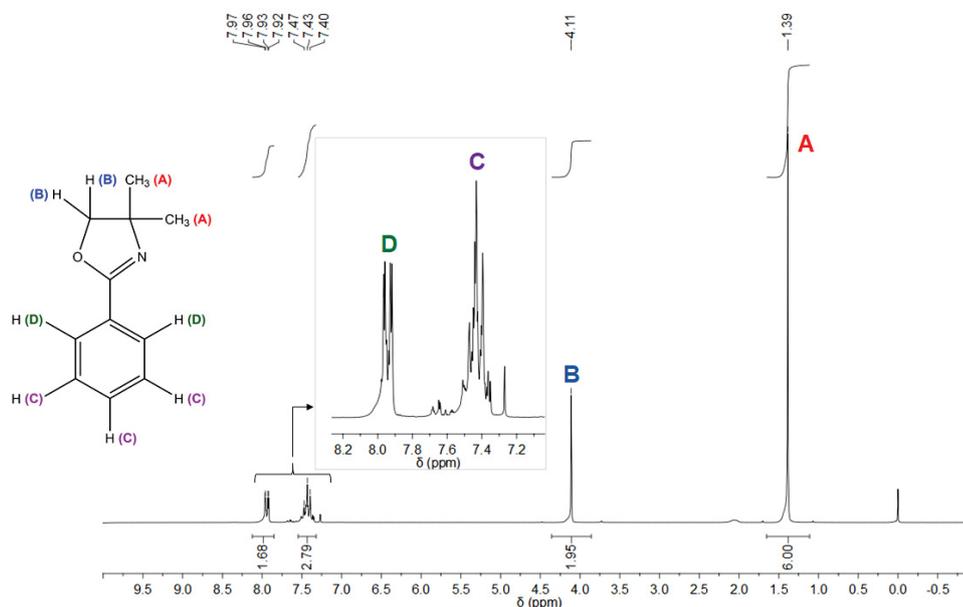
FIGURA 20: ESQUEMA DE OBTENÇÃO DA 4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA E DOS PRÉ-LIGANTES $\text{Li}(N,C\text{-Phox})$ E $\text{Li}(N,E\text{-Phox})$, ONDE *E* = S, Se



FONTE: O AUTOR (2024).

A obtenção da Phox foi confirmada por RMN de ¹H. Seu espectro apresenta dois simples em 1,39 e 4,11 ppm, referentes aos seis hidrogênios metílicos (6H, CH₃) e aos dois hidrogênios metilênicos do anel oxazolínico, respectivamente (Figura 21). Os dois conjuntos de sinais de ressonância que ocorrem entre 7,0 e 8,0 ppm podem ser atribuídos aos hidrogênios do anel aromático. O sinal em 7,97 ppm (duplete, 2H) corresponde aos hidrogênios mais desblindados da fenila (D), por estarem mais próximos dos átomos eletronegativos do anel oxazolínico. O outro sinal em 7,47 ppm (multiplete, 3H) corresponde aos hidrogênios mais distantes do anel oxazolínico (C).⁶⁵

FIGURA 21: ESPECTRO DE RMN DE ^1H (4,7 T, 200 MHz) OBTIDO PARA A OXAZOLINA DE PARTIDA (4,4-DIMETIL-2-FENILOXAZOLINA, Phox), REGISTRADO EM CDCl_3 . O INSERTO REPRESENTA A AMPLIAÇÃO DOS SINAIS REFERENTES AOS HIDROGÊNIOS AROMÁTICOS



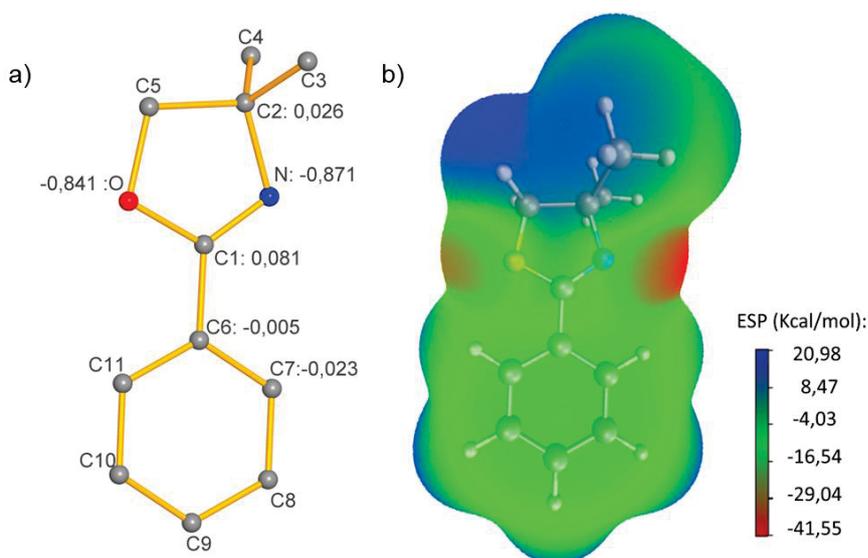
FONTE: O AUTOR (2024).

Após a síntese e caracterização da Phox, foram realizados cálculos teóricos para a previsão e racionalização de algumas das suas propriedades como pré-ligante. A determinação das cargas de Bader, por exemplo, permite analisar a distribuição de carga eletrônica no sistema químico e compreender a natureza das ligações químicas, da polaridade molecular e das interações intermoleculares. Este estudo é feito pelo cálculo da distribuição de densidade eletrônica em torno dos átomos críticos, seguido pela atribuição de cargas elétricas a cada átomo.

Neste contexto, para racionalizar o modo de coordenação do anel oxazolinico, a estrutura molecular da Phox foi primeiro modelada no software Chemcraft. Na sequência, foi realizado um scan relaxado – seguidas otimizações de geometria – e, subsequentemente, a conformação de menor energia foi reotimizada. O resultado apresenta uma distribuição quantitativa de cargas parciais nos átomos individuais, como ilustrado na Figura 22a.

Além da análise das Cargas de Bader, foi realizado o cálculo da Superfície de Potencial Eletrostático da Phox, ESP (*Electrostatic Surface Potential*), com o objetivo de avaliar as regiões da molécula mais suscetíveis a interações com metais. A ESP, conforme ilustrada na Figura 22b, é representada com uma escala de cores que inclui tons vermelhos (indicando densidade de carga negativa), verdes (densidades intermediárias de carga) e azuis (densidade de carga positiva).

FIGURA 22: A) CARGAS DE BADER CALCULADAS PARA A Phox ($C_{11}H_{13}NO$), EXPRESSAS EM UNIDADES DE CARGA ATÔMICA. CORES DOS ÁTOMOS: CINZA = CARBONO, AZUL = NITROGÊNIO, VERMELHO = OXIGÊNIO. B) SUPERFÍCIE DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO CALCULADA PARA A Phox



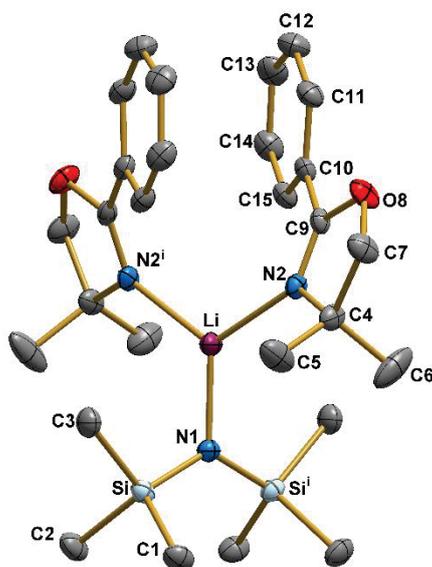
FONTE: O AUTOR (2024).

A análise da ESP reforça os resultados obtidos pelas Cargas de Bader, apontando a região em torno do átomo de nitrogênio como a mais propensa a interações eletrostáticas com espécies químicas de carga positiva. Esse resultado é compatível com a conjugação eletrônica existente entre a insaturação no anel oxazolínico e a fenila substituída na posição dois, promovendo um aumento de carga no entorno do átomo de nitrogênio. Além disso, a presença de grupos metila, reconhecidos como injetores de densidade eletrônica, contribui para o aumento da densidade de carga negativa nessa região. Tais resultados suportam o fato da coordenação dos anéis oxazolínicos ocorrer unicamente através do átomo de nitrogênio.

Na etapa seguinte, a obtenção de complexos com os ligantes oxazolínicos requer a desprotonação do pré-ligante. Entretanto, durante alguns dos meses de desenvolvimento deste projeto, a comercialização do *n*-butil lítio foi descontinuada pela Sigma-Aldrich, sendo necessária a busca por vias alternativas para a desprotonação da 4,4-dimetil-2-feniloxazolina (Phox). Dessa forma, tentativas com outros reagentes comerciais foram realizadas, como por exemplo com CaH_2 ; porém, não foram obtidos resultados promissores.

Uma dessas tentativas foi realizada o sal de lítio do hexametildisilazano, $Li\{N(SiMe_3)_2\}$, um composto que apresenta uma forte basicidade de Bronsted e é amplamente utilizado como agente desprotonante.⁶⁶ Desta reação, foram isolados cristais incolores com rendimento de 92%, que foram secos sob vácuo e analisados por DRX de monocristal, Figura 23.

FIGURA 23: ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Phox})_2]$, E PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRÁFICOS



Grupo espacial	$C2/c$	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Principais	$a = 15,61(2)$	$\alpha = 90,0$
parâmetros	$b = 12,76(2)$	$\beta = 116,24(5)$
cristalográficos (Å°)	$c = 17,18(4)$	$\gamma = 90,00$
Volume (Å^3)	3070,9	
Z	4	

FONTE: O AUTOR (2024).

A análise estrutural revelou que o complexo $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Phox})_2]$ cristalizou no sistema monoclínico, grupo espacial $C2/c$, com uma unidade molecular discreta e sem solvente na célula unitária. O complexo contém duas unidades do ligante oxazolínico neutro (4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina) e uma unidade do hexametildisililamideto, todos coordenados através dos átomos de nitrogênio. A esfera de coordenação do lítio(I) apresenta uma geometria trigonal plana, sem desvio de planaridade. Os comprimentos das ligações Li–N, 2,126(2) e 1,942(3) Å para a oxazolina e o amideto, respectivamente, estão dentro da faixa observada para compostos contendo estas classes de ligantes.⁶⁷ Este produto, $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Phox})_2]$, é um complexo inédito na literatura.

Os dados de coleta e refinamento, além dos comprimentos e ângulos de ligação podem ser encontrados nas Tabelas A3-1 e A3-2 do Anexo-3. Este resultado evidencia a acidez baixa do hidrogênio da fração aromática da Phox. Após a normalização da comercialização do *n*-butil lítio, apenas este reagente foi utilizado como agente desprotonante para os pré-ligantes oxazolínicos.

Para garantir a reprodutibilidade das sínteses, assim como o bom rendimento e a pureza de complexos metálicos com ligantes oxazolínicos, observamos ser muito importante trabalhar com materiais de partida recém-preparados. Os pré-ligantes na forma litiada, $\text{Li}(N,C\text{-Phox})$, $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ e $\text{Li}(N,Se\text{-Phox})$, foram empregados em suspensão imediatamente após a sua síntese. Este protocolo foi adotado devido ao rendimento baixo das tentativas de isolamento destas espécies químicas, que são sólidos finos, difíceis de filtrar, e apresentam solubilidade elevada nos solventes empregados (éter/thf). Além disso, este procedimento

minimiza a manipulação das espécies litiadas, as quais têm reatividade alta frente ao ar e podem ser perdidas no decorrer das etapas de síntese.

4.2 COMPLEXOS DE TITÂNIO COM OS LIGANTES $(N,S\text{-Phox})^-$ E $(N,Se\text{-Phox})^-$

4.2.1 Síntese do complexo $[\text{TiS}(N,S\text{-Phox})_2]$

Durante o mestrado, foram obtidos cristais alaranjados na reação 1:2 entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e o pré-ligante $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$, os quais acreditávamos corresponder a um complexo mononuclear de titânio(III) com a formulação $[\text{TiCl}(N,S\text{-Phox})_2]$. A caracterização por DRX de monocristal indicou esta formulação, com a qual a análise elementar (CHN) e os espectros de IV e RPE pareciam compatíveis. No estado cristalino, a molécula do produto apresentava uma geometria piramidal de base quadrada ($\tau_5 = 0,18$)⁶⁸, que diferia muito da estrutura dos seus análogos de vanádio(III), $\tau_5 = 0,99$, e vanádio(IV), $\tau_5 = 0,77$, os quais são bipiramidais trigonais (TBP). Foi iniciada então uma intensa investigação, através de cálculos de mecânica quântica, das razões desta diferença estrutural intrigante.

Foram realizadas otimizações de geometria na fase gasosa, partindo das coordenadas cristalográficas obtidas experimentalmente. Um parâmetro estrutural distintivo, avaliado nestes estudos, foi o comprimento de ligação Ti–Cl, com valor experimental registrado de 2,092(13) Å. Este parecia ser o menor comprimento de ligação Ti–Cl observado até então para complexos pentacoordenados de titânio(III), de acordo com uma pesquisa realizada no Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

Uma diferença significativa e intrigante ($> 0,2$ Å) foi observada entre as distâncias de ligação Ti–Cl (experimental no estado sólido e calculada em fase gasosa): a ligação é muito mais curta no estado sólido cristalino. Cálculos realizados anteriormente pelo hoje Prof. Dr. Matteo Briganti, então pós-doutorando em nosso grupo de pesquisa, diminuindo o comprimento de ligação Ti–Cl de 2,32 até 2,09 Å, levaram todos à mesma geometria final, bipiramidal trigonal, que é diferente da geometria experimental de pirâmide de base quadrada.

Os cálculos só resultaram na geometria observada experimentalmente quando esta distância de ligação foi fixada em 1,94 Å. Este é um valor incomum para ligações Ti–Cl, se aproximando muito de valores relatados, por exemplo, em compostos contendo ligação titânio–oxigênio terminal (1,6 – 1,8 Å).⁶⁹ Este foi o primeiro indício de que o complexo obtido no mestrado, e reproduzido no doutorado, poderia ser diferente do sugerido anteriormente. Em um primeiro momento, sugeriu-se que o nível de teoria utilizado nos cálculos (DFT em fase gasosa) não seria suficiente para reproduzir o comportamento experimental deste complexo no estado cristalino. Entretanto, mesmo em cálculos específicos para sistemas periódicos, feitos para simular o empacotamento cristalino, os resultados foram os mesmos.

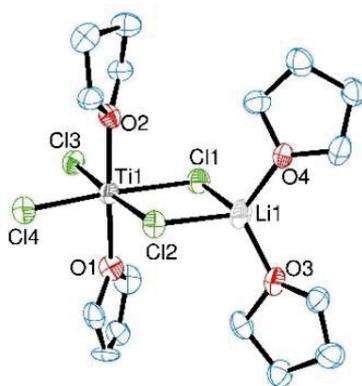
Mais recentemente, após as reproduções (já no doutorado) da síntese deste produto visando a preparação de amostras para medidas de susceptibilidade magnética, observações experimentais subsequentes sugeriram outra hipótese, que será discutida a seguir.

Resultados de análise por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e análise elementar (CHN) do material que se acreditava ser $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$ (sólido microcristalino de coloração alaranjada) são apresentados na Figura A3-1 e na Tabela A3-3 do Anexo-3. Desde o mestrado, este sistema apresentava uma variedade de resultados analíticos distintos, indicando dificuldade de reprodução da síntese. Em algumas das reações, foi observada também a formação de um sólido verde, com solubilidade distinta, isolado (já no doutorado) na forma de cristais verdes escuros (produto **1-Ti**) em mistura com o sólido alaranjado. Devido às propriedades macroscópicas distintas (cor e formato dos cristais) dos dois produtos, foi possível isolar alguns cristais de **1-Ti** e caracterizá-los por IV. A comparação dos resultados desta análise com os espectros do produto alaranjado, que se acreditava ser $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$, e da Phox é mostrada na Figura A3-2 no Anexo 3.

O produto **1-Ti** foi caracterizado por difratometria de raios X de monocristal (DRXM) a 100 K. A determinação de cela unitária confirmou a obtenção de um complexo já relatado por Villiers e colaboradores em uma comunicação privada em 2006 (número do depósito no *Cambridge Crystallographic Data Center*, CCDC, 614545). Os detalhes da síntese deste composto não foram disponibilizados pelos autores.

O produto **1-Ti** é um complexo binuclear de titânio e lítio com formulação $[(\text{thf})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{TiCl}_2(\text{thf})_2]$, que apresenta duas pontes cloretos, duas moléculas de thf e dois cloretos terminais na esfera de coordenação do titânio, o que lhe confere um estado de oxidação +III. A Figura 24 foi obtida a partir do arquivo CIF (*Crystallographic Data File*), e os principais parâmetros de cela unitária determinados em nosso laboratório estão de acordo com os dados já relatados.

FIGURA 24: REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[(\text{thf})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{TiCl}_2(\text{thf})_2]$, **1-Ti**, E PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS



Grupo espacial	C2/c	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Principais parâmetros cristalográficos (Å°)	a=37,31	α = 90,0
	b=10,25	β = 117,61
	c=19,91	γ = 0=90,0
Å ³	3376,284	
Z	1	

FONTE: ADAPTADO DE RABE *ET AL.* (2007).

A formação deste produto através de uma via redox envolvendo o pré-ligante 2,6-dimesitilfenil-lítio e $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ foi relatada por Rabe e colaboradores,⁷⁰ ou seja, este complexo binuclear pode ser obtido a partir de titânio(IV) ou titânio(III) dependendo das condições experimentais. No nosso caso, a formação do complexo $[(\text{thf})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{TiCl}_2(\text{thf})_2]$ a partir de *mer*- $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ talvez tenha ocorrido por não haver $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ suficiente no meio reacional; é importante lembrar que este pré-ligante foi preparado e utilizado *in situ* nesta síntese (ver seção 3.3.3.1).

De fato, foi assumido um rendimento de 80% na etapa de inserção de enxofre no pré-ligante antes da reação com o titânio; este valor pode ter sido superestimado e, desta forma, não teria sido produzido $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ suficiente para reagir com todo o $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$. Em consequência, o titânio(III) que não reagiu foi isolado como $[(\text{thf})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{TiCl}_2(\text{thf})_2]$.

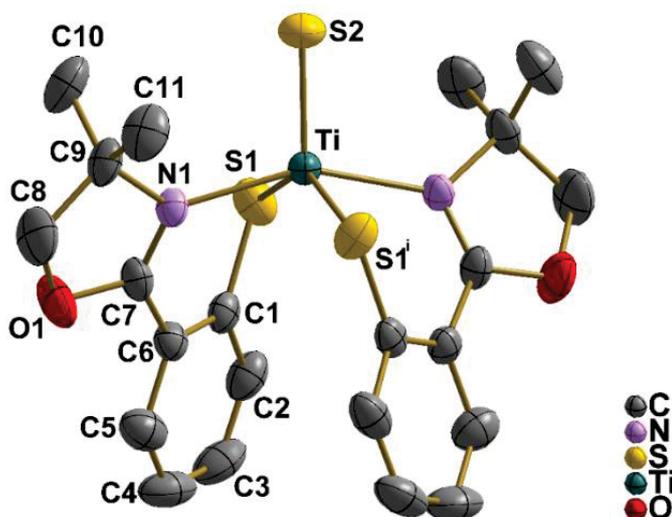
Outra hipótese levantada para explicar uma concentração mais baixa de $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ no meio reacional foi o consumo deste pré-ligante para a formação de sulfeto, S^{2-} , e do dissulfeto de oxazolina, Phox-S-S-Phox (bis-oxazolina), por reação redox envolvendo o S_8 remanescente da etapa de formação *in situ* do pré-ligante. Este tipo de reação redox já foi observada anteriormente, em nosso grupo de pesquisa, em sistemas reacionais contendo $\text{Li}(N,S\text{-Phox})$ e materiais de partida de gálio(III)²⁷ e ferro(II)/(III).¹⁹

Mais recentemente, devido a algumas observações experimentais feitas em sistemas análogos (que serão discutidos a seguir), e considerando as hipóteses levantadas acima, foi realizado um novo refinamento dos dados obtidos no mestrado, desta vez considerando que o complexo poderia ser um produto de uma reação redox envolvendo titânio(III) e S_8 , cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 25.

O novo refinamento confirmou a obtenção de um composto mononuclear pentacoordenado, com duas unidades do ligante oxazolinico coordenadas através dos átomos de nitrogênio e enxofre. Entretanto, os melhores parâmetros estatísticos de refinamento foram obtidos quando o átomo de cloro foi substituído por um átomo de S; desta forma, o complexo apresentaria uma ligação $\text{Ti}=\text{S}$ terminal e o titânio teria um estado de oxidação +IV. A fórmula molecular do complexo passaria a ser $\text{TiS}_3\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, com a formulação $[\text{TiS}(N,S\text{-Phox})_2]$.

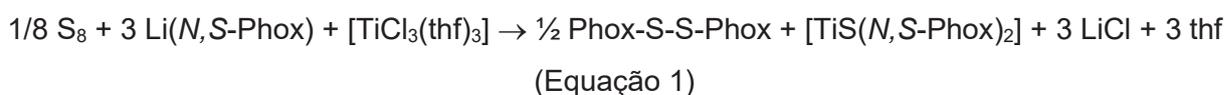
Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação não sofreram alterações significativas no novo refinamento. Conseqüentemente, com os ângulos $\text{N}(1)^*-\text{Ti}-\text{N}(1) = 154,05(10)^\circ$ e $\text{S}(1)^*-\text{Ti}-\text{S}(2) = 142,77(4)^\circ$, o valor do parâmetro estrutural tau ($\tau_5 = 0,18$) permanece o mesmo, sendo mantida a geometria piramidal de base quadrada distorcida. No que diz respeito ao comprimento de ligação $\text{Ti}=\text{S}$, o valor observado de 2,0918(11) Å é próximo do encontrado em outros complexos contendo a ligação terminal $\text{Ti}=\text{S}$, com valores que variam entre 2,118 e 2,217 Å.⁷¹⁻⁷²

FIGURA 25: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$. OS ATOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA IMAGEM. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 50% DE PROBABILIDADE



FONTE: O AUTOR (2024).

Apesar da espécie Phox-S-S-Phox, gerada por reações de oxirredução em sistemas análogos, não ter sido isolada na reação aqui descrita, a resolução dessa estrutura $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ com bons parâmetros de refinamento confirma a existência de processos redox no meio reacional e racionaliza o comprimento de ligação “atípico” inicialmente atribuído a uma ligação Ti–Cl. Esta formulação também é compatível com o rendimento baixo observado nesta reação, o qual seria gerado por um processo redox estranho à síntese desejada. A formação do ligante S^{2-} pode ter ocorrido por oxidação do pré-ligante $(\text{N,S-Phox})^-$ e do titânio(III) pelo S_8 residual (Equação 1):



Acredita-se que estes processos redox sejam evitáveis pelo isolamento do pré-ligante litiado $\text{Li}(\text{N,S-Phox})$ logo após a sua formação no meio reacional, evitando o uso *in situ*. Desta maneira, ajustes experimentais para a continuação deste trabalho devem ser considerados, buscando melhorar a reprodutibilidade desta metodologia sintética e viabilizar a obtenção de cristais puros e em rendimentos elevados. Isso permitirá confirmar a viabilidade de obtenção do complexo de titânio(III). Este sistema é, sem dúvida, de difícil manipulação devido à sua sensibilidade ao ar e reatividade elevada em solução.

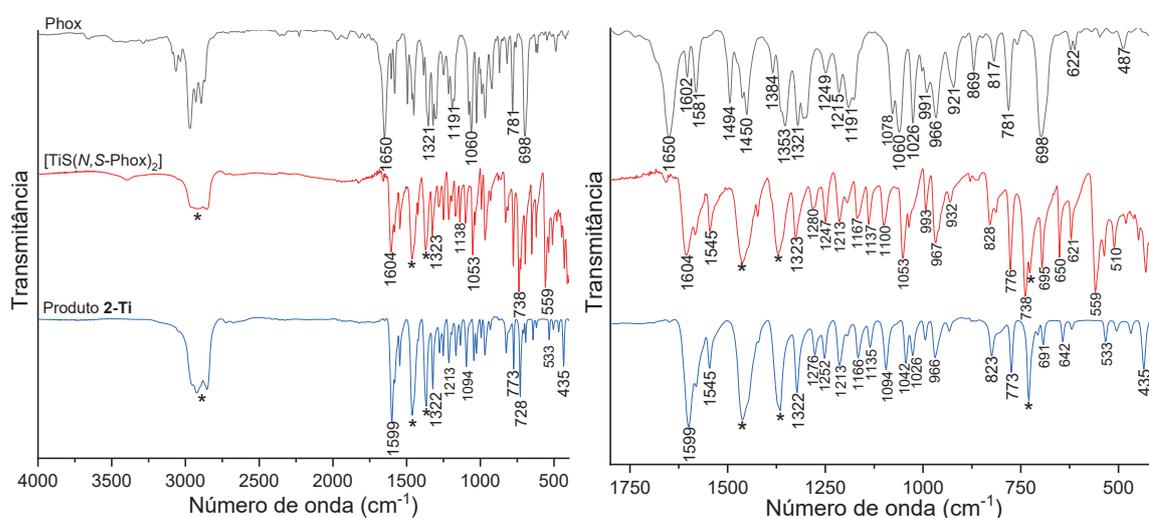
4.2.2 Síntese do complexo $[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se-Phox})_2]$

Como proposto nos objetivos deste trabalho, a substituição do enxofre como átomo doador do ligante oxazolínic foi realizada para investigar o seu impacto na geometria, e, conseqüentemente, nas propriedades magnéticas e catalíticas dos complexos sintetizados.

A reação entre o precursor metálico $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e o pré-ligante $\text{Li}(\text{N},\text{Se-Phox})$ foi realizada na proporção 2:1, tendo como força motriz a precipitação do sal de lítio, LiCl . Foram obtidos dois lotes de produto, o primeiro sendo denominado **2-Ti** (90 mg de cristais vermelhos) e equivalente a 20,8% de rendimento considerando a formulação $[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se-Phox})_2]$. O segundo lote, **2-Ti_a**, compreendeu 100 mg de um sólido microcristalino alaranjado.

Os cristais de **2-Ti** foram solúveis em thf, glyme, metanol e diclorometano, parcialmente solúveis em tolueno e insolúveis em hexano. A Figura 26 apresenta o resultado da análise de **2-Ti** por espectroscopia de absorção no IV, e a comparação com os espectros do análogo $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ e da oxazolina de partida, Phox.

FIGURA 26: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA **2-Ti** E PARA O COMPLEXO $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$, AMBOS EM NUJOL, E PARA A OXAZOLINA DE PARTIDA, Phox, EM KBr



FONTE: O AUTOR (2024).

A coordenação do pré-ligante oxazolínic $(\text{N},\text{Se-Phox})^-$ foi monitorada na região próxima a 1650 cm^{-1} , pois a banda atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{N})$ é deslocada para números de onda significativamente menores em decorrência da diminuição na ordem da ligação dupla causada pela interação metal-ligante.⁷³ Desta forma, assim como registrado para o complexo $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$, o modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{N})$ sofreu um deslocamento de 1650 para 1599 cm^{-1} em relação à Phox, sugerindo fortemente a obtenção de um produto com a oxazolina coordenada.

Além do deslocamento relatado acima, os principais modos vibracionais do pré-ligante oxazolínico são observados com números de onda centrados em 1322 cm^{-1} , para $\nu(\text{C-N})$, 773 cm^{-1} para $\nu(\text{C-CH}_3)$, e 1042 cm^{-1} para $\delta(\text{C-O-C})$. Outro aspecto importante é que a presença dos átomos de selênio na molécula do pré-ligante é compatível com a banda em 1094 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C-Se})$.⁷⁴ Os demais modos vibracionais são detalhados na TABELA 1. Os modos vibracionais calculados para este composto estão de acordo com as atribuições tentativas da Tabela 1; a Figura A3-3, no Anexo-3, apresenta uma comparação entre o espectro teórico e o calculado.

TABELA 1: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA **2-Ti**, $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$, E A OXAZOLINA Phox, COMPARADAS COM OS MODOS VIBRACIONAIS CALCULADOS PARA O PRODUTO **2-Ti**, $[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se-Phox})_2]$

Produto 2-Ti	Número de onda (cm^{-1})			Atribuições Tentativas
	$[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$	$[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se-Phox})_2]$ (espectro calculado)	Phox	
1599/F	1605/F	1609/F	1650/F	$\nu(\text{C=N})$
1545/m	1545/m	1547/m	1581/1494/m	C=C aromático
1322/F	1323/F	1305/m	1321/F	$\nu(\text{C-N})$
1094/m	1100/m	1079/m	-	$\nu(\text{C-Se})$
1042/f	1053/F	1037/m	1060/F	$\delta(\text{C-O-C})$
1026/m	1026f	1001/m	1026/F	$\nu(\text{C-O})$
966/m	967/F	968/m	966/F	$\delta\text{C-H}_2$
773/m	776/F	788/m	781/F	$\nu(\text{C-CH}_3)$
691/m	695/m	694/m	698/F	$\delta(\text{C-H})$ aromático
435/f	559/m	445/m	-	$\nu(\text{M-E})$ ($E = \text{S}, \text{Se}$)

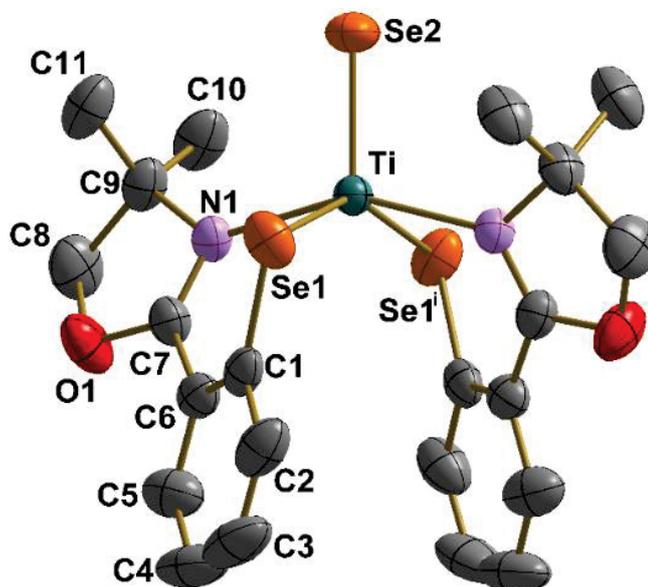
ν = estiramentos simétricos e assimétricos; δ = deformação angular no plano e fora do plano; f = fraca; m = média; F = forte

FONTE: O AUTOR (2024).

O produto **2-Ti** foi analisado por difração de raios X de monocristal à temperatura ambiente, e uma representação da sua estrutura molecular é apresentada na Figura 27. Os parâmetros de coleta de dados e o refinamento para o produto **2-Ti** e seu análogo $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ estão listados na TABELA 2, bem como uma comparação dos principais ângulos e comprimentos de ligação na TABELA 3.

A análise por DRX de monocristal evidenciou a obtenção de um composto mononuclear de titânio(IV) de fórmula molecular $\text{TiSe}_3\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, $[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se-Phox})_2]$, pentacoordenado, com duas unidades do ligante oxazolínico coordenadas através dos átomos de nitrogênio e selênio, além de uma ligação Ti=Se terminal. A ocorrência da ligação Ti=Se é muito rara, sendo relatada em apenas três casos na literatura. O comprimento de ligação de $2,224(9)\text{ \AA}$, observado em **2-Ti**, é compatível com a faixa reportada de $2,225 - 2,269\text{ \AA}$.⁷⁵

FIGURA 27: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO 2-Ti, [TiSe(N,Se-Phox)₂]



FONTE: O AUTOR (2024).

De acordo com os principais ângulos de ligação envolvendo o centro metálico, $N(1)^* - Ti - N(1) = 151,05(12)^\circ$ e $Se(1) - Ti - Se(1)^* = 143,53(3)^\circ$, o valor do parâmetro estrutural tau é $\tau_5 = 0,12$, atribuído a uma geometria piramidal de base quadrada pouco distorcida. A formação do complexo de titânio(IV), [TiSe(N,Se-Phox)₂], não é inesperada, uma vez que os dados estruturais indicaram a obtenção do complexo análogo [TiS(N,S-Phox)₂] por via sintética semelhante.

Assim como para o complexo contendo enxofre, na reação de inserção de selênio foi assumido um rendimento de 70%. Este valor pode ter sido superestimado, gerando um meio propício para reações redox paralelas envolvendo os materiais de partida. Desta forma, a oxidação do pré-ligante Li(N,Se-Phox), bem como do titânio(III) a titânio(IV), podem levar à formação do seleneto, Se^{2-} , a partir do Se remanescente da etapa de formação do pré-ligante “*in situ*” (Equação 2):

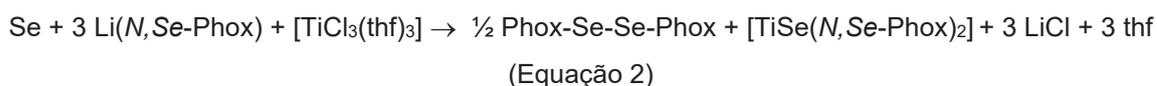


TABELA 2: DADOS CRISTALOGRAFICOS E DE REFINAMENTO PARA **2-Ti** E O COMPLEXO [TiS(N,S-Phox)₂]

	2-Ti	[TiS(N,S-Phox)₂]
Fórmula unitária	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ Se ₃ Ti	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ Se ₃ Ti
Massa molar / g mol ⁻¹	633,21	492,51
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c
Temperatura de coleta de dados / K	300(2)	159(2)
Comprimento de onda da radiação Mo-Kα/ Å	0,71073	0,71073
a / Å	12,895(2)	12,866(8)
b / Å	15,144(4)	14,6576(10)
c / Å	12,179(3)	12,1511(8)
α / °	90°	90°
β / °	90,127(16)°	91,07(2)°
γ / °	90°	90°
V / Å ³	2378,4(9) Å ³	2291,2(3) Å ³
Z; ρ _{calc} / Mg m ⁻³	4; 1; 1,768	4; 1; 1,428
μ / mm ⁻¹	4,972	0,668
F(000)	1240	1024
Cor do cristal e formato	Vermelho hexagonal	Vermelho romboédrico
Tamanho do cristal / mm	Não foi possível mensurar	0,173 x 0,146 x 0,145
Faixa de θ / °	2,7 a 26,6	3,2 a 25,0
Completeza de dados / %	99,6 (θ = 25,2°)	99,8 (θ = 25,0°)
Número de reflexões coletadas	15307	12587
Número de reflexões únicas	2468 (R _{int} = 0,033)	2027 (R _{int} = 0,159)
Dados observados (I > 2σ)	1945	1599
Dados / restrições / parâmetros	2468/0/139	2027 / 0 / 139
Qualidade de ajuste sobre F ²	1,036	1,041
R ₁ (I > 2σ), wR ₂ , I > 2σ) (*)	0,028; 0,059	0,034; 0,069
R ₁ , wR ₂ (todos os dados)	0,047; 0,064	0,054; 0,074
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	0,50 e -0,61	0,24 e -0,26

(*) **2-Ti** $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0245 \cdot P)^2 + 3.8528P]^{-1}$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

[TiS(N,S-Phox)₂] $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0320 \cdot P)^2 + 2.0823P]^{-1}$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

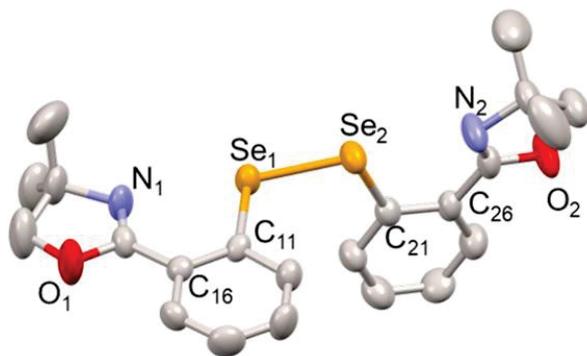
FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA **2-Ti** E [TiS(N,S-Phox)₂]

Comprimentos de ligação (Å)				Ângulos (°)			
2-Ti		[TiS(N,S-Phox)₂]		2-Ti		[TiS(N,S-Phox)₂]	
Ti-N1	2,161(2)	Ti-N1	2,155(17)	N1*-Ti-N1	151,05(12)	N1*-Ti-N1	154,05(10)
Ti-Se1	2,523(5)	Ti-S1	2,402(6)	Se1*-Ti-Se1	146,53(3)	S1*-Ti-S1	142,77(4)
Ti-Se2	2,224(9)	Ti-S2	2,091(11)	C9-N1-Ti	129,77(17)	C9-N1-Ti	130,09(14)
N1-C7	1,279(3)	N1-C7	1,272(3)	N1-Ti-Se2	104,48(6)	N1-Ti-S2	102,98(5)
Se1-C1	1,914(3)	S1-C1	1,758(2)	N1-Ti-Se1*	87,92(6)	N1-Ti-S1*	87,99(5)
O1-C7	1,348(3)	O1-C7	1,347(3)	Se2-Ti-Se1	106,73(16)	S2-Ti-S1	108,61(2)

Código de simetria: #1 -x+1,y,-z+1/2

FONTE: O AUTOR (2024).

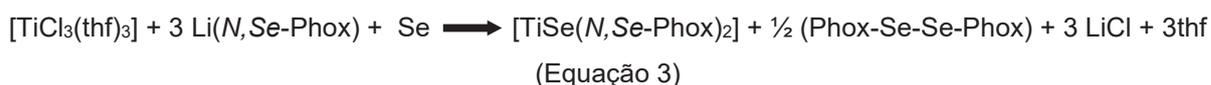


Grupo espacial	R-3	
Sistema Cristalino	Trigonal	
Principais parâmetros cristalográficos (Å/°)	a=10,56	α = 116,81
	b=19,46	β = 100,41
	c=19,46	γ = 100,41
Å ³	3360,92	
Z	4	

FONTE: O AUTOR (2024).

Este composto é formado por duas unidades oxazolínicas conectadas pelos átomos de selênio (Phox-*N*,Se–Se,*N*-Phox), e foi relatado pela primeira vez por Mugesh e colaboradores. Sua síntese se deu através de um processo redox envolvendo o selênio elementar e um oxazolinato de lítio, materiais de partida também utilizados nesta síntese.⁷⁶ Com isso, podemos inferir que o produto **2-Ti_a** se trata, na verdade, do segundo produto de oxidação desta reação.

A formação de um composto análogo a este disseleneto, mas contendo uma ponte dissulfeto, foi observada em um trabalho desenvolvido anteriormente no nosso grupo de pesquisa, evidenciando o comportamento redox versátil desta classe de compostos oxazolínicos.¹⁹ Em resumo, as reações realizadas sem o isolamento do pré-ligante litiado levaram à formação dos seguintes produtos, Equação 3:



Tentativas de recristalização do disseleneto da bis[2-(4,4-dimetil-2-oxazolinil)fenila] poderão ser realizadas para permitir uma caracterização da composição elementar deste produto. Com bases em todos os resultados observados neste trabalho, podemos concluir que, para a obtenção dos produtos análogos de titânio(III) (paramagnéticos) de formulação geral $[\text{TiCl}(\text{Phox})_2]$, as sínteses deverão ser realizadas com o isolamento dos dois pré-ligantes litiados, $\text{Li}(\text{N},\text{S-Phox})$ e $\text{Li}(\text{N},\text{Se-Phox})$, ao invés do seu uso *in situ*.

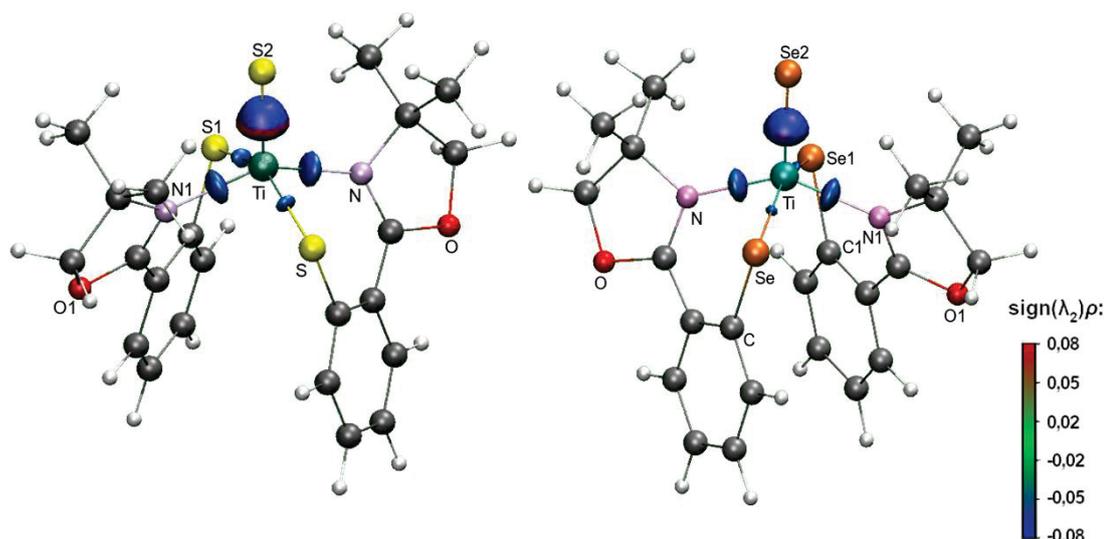
4.2.3 Análise topológica da ligação terminal titânio–calcogênio

Os dois complexos isoestruturais de titânio(IV) pentacoordenados, $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ e $[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se-Phox})_2]$, possuem uma ligação titânio-calcogênio (S ou Se) terminal rara, como destacado anteriormente. Existem apenas três relatos de ligações terminais de titânio-calcogênio (S ou Se) de acordo com uma busca no CCDC (Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge), versão 2023.2.0 realizada em 10/01/2024. Portanto, com o intuito de

aperfeiçoar a descrição da natureza deste tipo de ligação, foram realizadas investigações teóricas através de métodos que se baseiam na topologia da densidade eletrônica nas ligações.

Os métodos utilizados foram o modelo de gradiente independente (IGM) e seus descritores, como o δg , que avalia a distribuição de elétrons entre dois fragmentos moleculares, e o índice intrínseco de força de ligação (IBSI), que quantifica a força de ligação entre os componentes analisados.⁷⁷ Para inspeção visual, pode ser realizada a renderização de isosuperfícies de δg em função do autovalor de λ_2 multiplicado pela densidade eletrônica. O parâmetro λ_2 , por sua vez, informa se um ponto de interação é atrativo ($\lambda_2 < 0$), ou repulsivo ($\lambda_2 > 0$) entre os fragmentos considerados.⁷⁸ Os resultados são exemplificados na FIGURA 30.

FIGURA 30: RENDERIZAÇÃO DAS ISOSUPERFÍCIES DE δg PARA A INTERAÇÃO ENTRE O CENTRO METÁLICO DE TITÂNIO(IV) E ÁTOMOS DE CALCOGÊNIO (S E Se) NOS COMPLEXOS $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ E $[\text{TiSe}(\text{N},\text{Se-Phox})_2]$



FONTE: O AUTOR (2024).

Nesta figura pode-se notar que as isosuperfícies de interação eletrônica para ambos os complexos apresentam coloração majoritariamente azul, indicando que $\lambda_2 < 0$, e, conseqüentemente, as interações são atrativas. Vale ressaltar que, na isosuperfície da interação Ti–S no complexo $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$, há uma região com coloração vermelha ($\lambda_2 > 0$), indicativa, portanto, de um leve caráter repulsivo. Esta observação pode ser racionalizada ao compararmos as distâncias de ligação Ti–S, 2,092(11) Å, e Ti–Se, 2,224(9) Å. Quanto menor a distância de ligação, maior a probabilidade de repulsão entre as densidades eletrônicas dos átomos envolvidos. Vale ressaltar que estes comprimentos das ligações Ti–calcogênio estão próximos aos poucos valores relatados na literatura.

Como mencionado anteriormente, o IBSI (*Intrinsic Bond Strength Index*) é um método de análise que quantifica a força de ligação através da topologia/formato da densidade eletrônica, ou seja, usa-se a atenuação do gradiente de densidade eletrônica para quantificar o compartilhamento eletrônico e consequentemente definir a força de ligação. Desta forma, o IBSI pode ser utilizado como uma métrica que quantifica a força das ligações em compostos químicos. Essa análise baseia-se na comparação entre o δg (descriptor de compartilhamento eletrônico) de um par atômico de interesse e o δg da molécula de hidrogênio, Equação 4. Desta forma, os valores de IBSI são adimensionais, por serem relativos à força de ligação na molécula de hidrogênio. Os valores encontrados para os complexos $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ e $[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$ são mostrados na TABELA 4.

TABELA 4: VALORES DE IBSI PARA $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ E $[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$

TABELA 4: VALORES DE IBSI PARA $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ E $[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$

		$[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$		$[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$	
		Ligação	IBSI	Ligação	IBSI
Equação 4:	$IBSI = \frac{\int \frac{\delta g^{par}}{d^2} dV}{\int \frac{\delta g^{H_2}}{d_{H_2}^2} dV}$	Ti-S2	0,404	Ti-Se2	0,343
		Ti-S1	0,142	Ti-Se1	0,128
		Ti-N	0,185	Ti-N	0,185

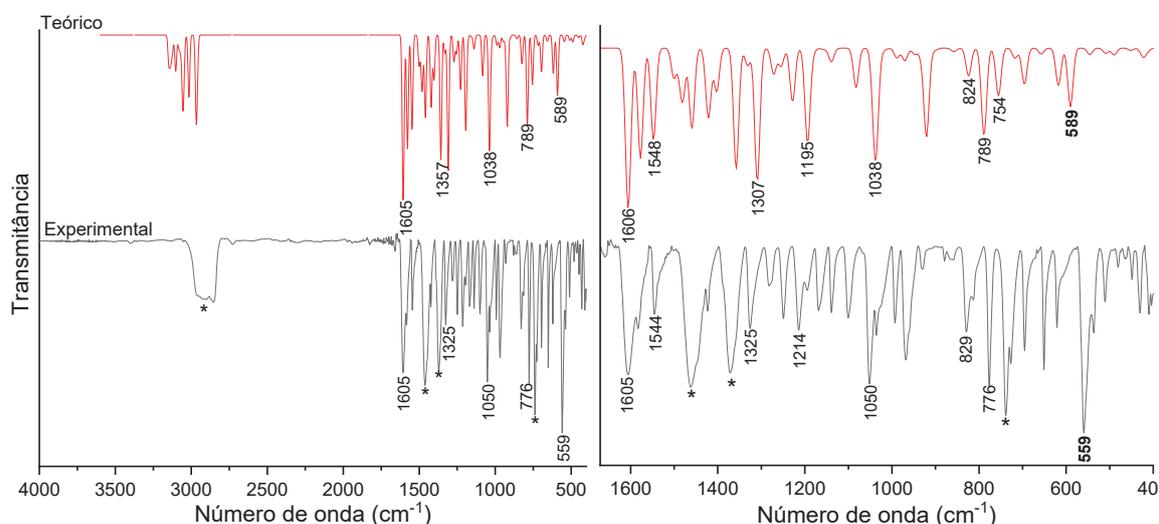
FONTE: ADAPTADO DE KLEIN ET AL. (2020).⁷⁷

Através da comparação entre o δg da ligação de interesse com o δg da ligação (H-H) na molécula de hidrogênio – normalizado para 1 – é possível realizar correlações de forças de ligação; cria-se, assim, uma escala de força de ligação. Valores de IBSI abaixo de 0,15 sugerem interações com natureza covalente baixa, enquanto índices entre 0,15 e 0,60 são típicos de interações M-L em complexos de metais de transição, e valores acima de 0,60 indicam alto grau de covalência.⁷⁷

Desta forma, os resultados obtidos para as ligações Ti-S (0,404) e Ti-Se (0,343) dão suporte a uma contribuição covalente significativa, ligeiramente superior no caso da ligação Ti-S, de acordo com as distâncias de ligação medidas experimentalmente (Ti-S: 2,092(11) Å e Ti-Se: 2,224(9) Å). Infelizmente, a literatura ainda não apresenta cálculos similares que nos permitam comparações com sistemas mais semelhantes aos descritos nesta tese.

Ainda no contexto dos cálculos computacionais, devido à ocorrência baixa das ligações terminais Ti-S e Ti-Se, ainda não há, na literatura, atribuições dos respectivos modos vibracionais no infravermelho. Diante deste cenário, foram realizadas otimizações de geometria dos complexos no vácuo, seguidas pelo cálculo do espectro vibracional de ambos os produtos ao nível de teoria B3LYP com o conjunto de bases LANL2DZ. Os espectros teóricos e experimentais dos complexos $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ e $[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$ são apresentados respectivamente na Figura 31 e na Figura A3 do Anexo-3.

FIGURA 31: ESPECTROS VIBRACIONAIS EXPERIMENTAL E CALCULADO (POR DFT) PARA O COMPLEXO $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO



FONTE: O AUTOR (2024).

Apesar da metodologia empregada para a obtenção dos espectros calculados não considerar as interações intermoleculares e os efeitos de empacotamento cristalino no estado sólido, notamos uma boa correspondência nos principais modos vibracionais característicos de complexos oxazolínicos, tais como: 1605 cm^{-1} , atribuído a $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1544 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ aromático); 1026 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$; e 776 cm^{-1} , atribuído a $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$, todos com desvios dentro de uma faixa aceitável para comparações (teórico vs experimental) neste nível de teoria.

A elevada compatibilidade entre os resultados experimental e calculado confere embasamento para uma primeira atribuição tentativa dos modos vibracionais das ligações terminais $\text{Ti}-\text{S}$ (559 cm^{-1}) e $\text{Ti}-\text{Se}$ (435 cm^{-1}), observadas no espectro teórico com desvios menores que 35 cm^{-1} em relação aos valores registrados experimentalmente. Apesar desta consistência, a necessidade de realização de cálculos em condições de periodicidade na rede cristalina deve ser considerada, para que se possa incorporar também os possíveis efeitos de empacotamento. Acredita-se que esta seja uma contribuição interessante deste trabalho para a literatura no que diz respeito à química de coordenação envolvendo *early transition metals* e átomos de calcogênio.

Em resumo, o isolamento da espécie com formulação $[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$ e a confirmação do estado de oxidação do metal no complexo análogo $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ destacaram, mais uma vez, a necessidade de isolamento dos pré-ligantes litiados na etapa inicial destas sínteses, dada a reatividade elevada destas espécies em solução quando obtidas *in-situ*. Esforços experimentais ainda serão despendidos na preparação dos

produtos paramagnéticos (interesse inicial deste trabalho), dado o caráter promissor destes materiais no que diz em respeito às aplicações magnéticas.

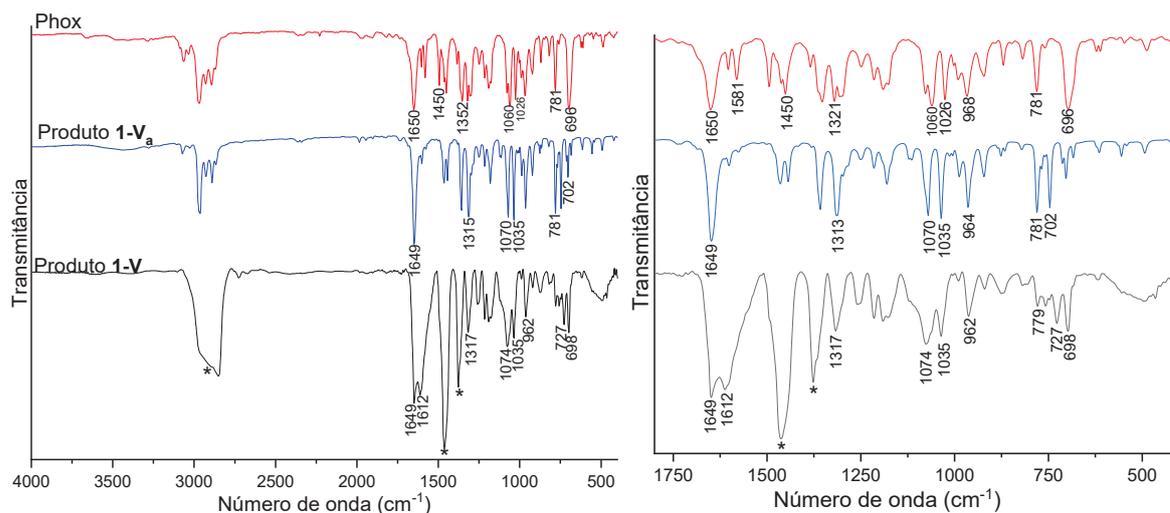
4.3 COMPLEXOS DE VANÁDIO(III, IV) E TITÂNIO(III) COM O LIGANTE $N,C\text{-Phox}^-$

4.3.1 Reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e o pré-ligante $\text{Li}(N,C\text{-Phox})$

Neste trabalho, a tentativa de obtenção de compostos com a oxazolina N,C -doadora tornou-se necessária não só para explorar a possibilidade de troca de átomos doadores neste sistema químico, mas também por causa das reações redox paralelas observadas na presença dos calcogênios (S e Se). Os resultados evidenciaram uma riqueza ainda maior na reatividade dos sistemas oxazolínicos, que será relatada a seguir.

Como primeiro exemplo, a tentativa de síntese de um complexo com formulação $[\text{VCl}(N,C\text{-Phox})_2]$ foi realizada conforme descrito na seção 3.3.4.1, e foram obtidos dois lotes de materiais distintos. O primeiro, produto **1-V**, é um sólido marrom escuro microcristalino, que foi isolado em mistura com cristais incolores em pequena quantidade. O segundo lote, produto **1-V_a**, por sua vez, trata-se apenas de cristais incolores que foram isolados e secos a vácuo. Os dois produtos foram analisados por espectroscopia de absorção no IV, e seus espectros foram comparados com o da Phox na FIGURA 32.

FIGURA 32: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS **1-V** (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL) E **1-V_a** (EM PASTILHA COM KBr), COMPARADOS COM O ESPECTRO DA OXAZOLINA (Phox) REGISTRADO EM KBr



FONTE: O AUTOR (2024).

Os espectros da FIGURA 32 apresentam as principais bandas atribuídas ao pré-ligante $N,C\text{-Phox}^-$, indicando a sua presença em ambos os produtos, **1-V** e **1-V_a**.⁷⁹ A TABELA 5 exibe

uma comparação entre as bandas de absorção dos produtos e da Phox com suas atribuições tentativas.

TABELA 5: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADE RELATIVA DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA OS PRODUTOS **1-V**, **1-V_a** E Phox

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuições tentativas ⁸⁰
Produto 1-V	Produto 1-V_a	Phox	
1649/F	1649/F	1650/F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1612/F	-	-	$\nu(\text{C}=\text{N})$
-	-	1581/1450/m	C=C aromático
1317/m	1313/F	1321/m	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1074/f	1070/F	1060/F	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1035/m	1035/F	1026/F	$\nu(\text{C}-\text{O})$
727/m	781/F	781/m	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
698/m	702/f	696/F	$\delta(\text{C}-\text{H})$ aromático

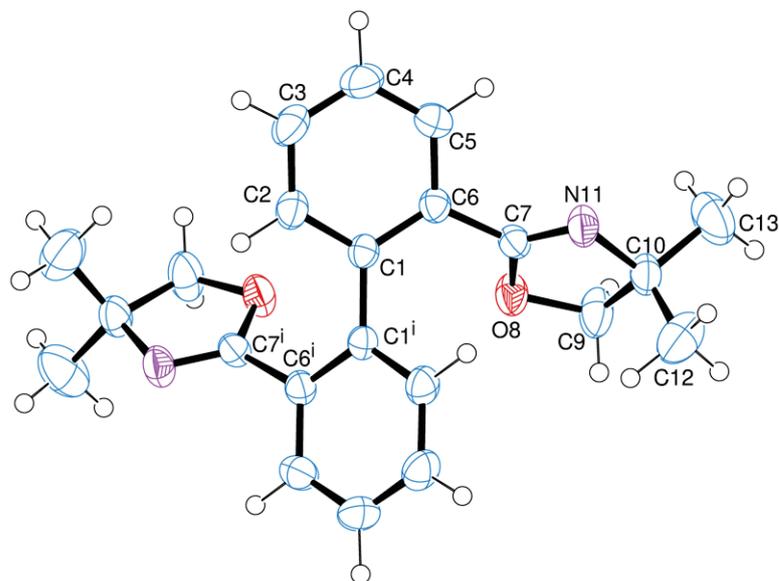
FONTE: O AUTOR (2024).

No produto **1-V**, o registro de modos vibracionais com números de onda centrados em 1612 cm⁻¹ para $\nu(\text{C}=\text{N})$ sugere a formação de um produto com o ligante *N,C*-Phox⁻ coordenado. Entretanto, a observação de outros modos vibracionais neste sólido indica uma mistura de produtos, em uma proporção desconhecida. Estes modos apresentam números de onda próximos aos observados no material de partida Phox (TABELA 5), os quais podem indicar a presença deste ligante também em sua forma neutra. O produto **1-V** é sensível ao ar.

Os cristais incolores do produto **1-V_a**, por sua vez, mostraram-se surpreendentemente estáveis ao ar. Esta evidência, juntamente com os modos vibracionais observados sem deslocamentos significativos no espectro de IV, são indícios fortes da ausência do vanádio(III) nos cristais, visto que complexos contendo este íon metálico são conhecidos por sua elevada sensibilidade ao ar e coloração intensa.⁸¹ O produto **1-V_a** foi solúvel em tolueno, thf, parcialmente solúvel em glyme e insolúvel em hexano, mostrando uma afinidade maior por solventes polares.

Devido à estabilidade dos cristais **1-V_a**, foi possível empregá-los numa análise estrutural por difração de raios X de monocristal à ambiente, e uma representação da estrutura molecular é apresentada na FIGURA 33. Nas TABELA 6 e TABELA 7, por sua vez, são apresentados os parâmetros da coleta e refinamento dos dados e os principais ângulos e comprimentos de ligação na molécula do produto.

FIGURA 33: REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO 1-V_a (BISOXAZOLINA Phox-Phox)



FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA 6: DADOS CRISTALOGRAFICOS E DE REFINAMENTO DO PRODUTO 1-V_a

Fórmula unitária	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂
Massa Molar/ g mol ⁻¹	348,43
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbcn
Temperatura de coleta de dados / K	300(2)
Comprimento de onda da radiação Mo-Kα/ Å	0,71073
a / Å	14,298(3)
b / Å	11,190(2)
c / Å	11,796(2)
α / °	90°
β / °	90°
γ / °	90°
V / Å ³	1887,3(6) Å ³
Z; ρ _{calc} / Mg m ⁻³	4; 1; 1,226
μ / mm ⁻¹	0,079
F(000)	744
Cor do cristal e formato	Incolor prismático
Tamanho do cristal / mm	0,476 x 0,411 x 0,266
Faixa de θ / °	2,8 a 27,0
Completeza de dados / %	99,4 (θ = 27,0°)
Número de reflexões coletadas	56744
Número de reflexões únicas	2054 (R _{int} = 0,034)
Dados observados (I > 2σ)	1747
Dados / restrições / parâmetros	2054/1/166
Qualidade de ajuste sobre F ²	1,101
R ₁ (I > 2σ), wR ₂ (I > 2σ) (°)	0,041, 0,115
R ₁ , wR ₂ (todos os dados)	0,052, 0,123
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	0,21 e -0,21

FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA 7: COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O PRODUTO 1-V_a

Tipo de ligação	Átomos envolvidos	Comprimento de ligação (Å)
C–O	C(7)–O(8)	1,3597(14)
C–N	C(7)–N(11)	1,2640(14)
C–C	C(6)–C(7)	1,4824(14)
	C(1)–C(1)#1	1,492(2)
	C(1)–C(6)	1,3991(14)
Tipo de ângulo	Átomos envolvidos	Ângulo (°)
N–C–O	N(11)–C(7)–O(8)	118,57(10)
N–C–C	N(11)–C(7)–C(6)	125,02(10)
O–C–C	O(8)–C(7)–C(6)	116,38(9)
	O(8)–C(9)–C(10)	105,04(10)
C–C–C	C(6)–C(1)–C(1)#1	122,91(10)
	C(2)–C(1)–C(1)#1	118,93(10)
	C(5)–C(6)–C(7)	116,64(10)
	C(1)–C(6)–C(7)	123,32(10)

Código de simetria:#1 -x,y,-z+1/2

FONTE: O AUTOR (2024).

A análise por DRX de monocristal revelou a obtenção de um composto dimérico de fórmula molecular C₂₂H₂₄N₂O₂, bis(4,4-dimetil-2-(*o*-C₆H₄)-2-oxazolina), onde as unidades de *N,C*-Phox* conectam-se através de uma ligação C–C formada na posição orto do anel aromático. A resolução desta estrutura cristalina é um resultado inédito na literatura, embora a formação deste composto já tenha sido relatada e confirmada através de estudos de RMN de ¹H em solução.⁸²

A cela unitária contém quatro unidades moleculares discretas que interagem por meio de interações intermoleculares fracas que desempenham um papel crucial na formação do empacotamento cristalino, como demonstrado na FIGURA A3-4 do Anexo-3.

Reações de formação de ligação C–C são objeto de estudos intensivos em diversas subáreas da química, por favorecerem sínteses de moléculas biologicamente ativas, produtos naturais, polímeros conjugados, dendrímeros e compostos orgânicos mais complexos.⁸³ Algumas vias de formação deste tipo de ligação são: (i) acoplamentos radicalares, (ii) reações de oxirredução, e (iii) reorganização de produtos instáveis.⁸⁴ A formação da oxazolina dimérica foi relatada na literatura como um produto inesperado: os autores perceberam que o feniloxazolinato, *C,N*-Phox⁻, na presença de cloretos de metais (MCl₂, onde M = Co, Fe e Mn) sofre uma reação de oxirredução e forma o composto dimérico juntamente com o metal no estado M⁰.

De forma semelhante, o sistema Li(*N,C*-Phox), em contato com [VCl₃(thf)₃], pode ter agido como agente redutor promovendo a redução do vanádio(III) a vanádio(II) e gerando o produto de oxidação 1-V_a. Assim, no produto 1-V (por sua vez), é possível que a esfera de

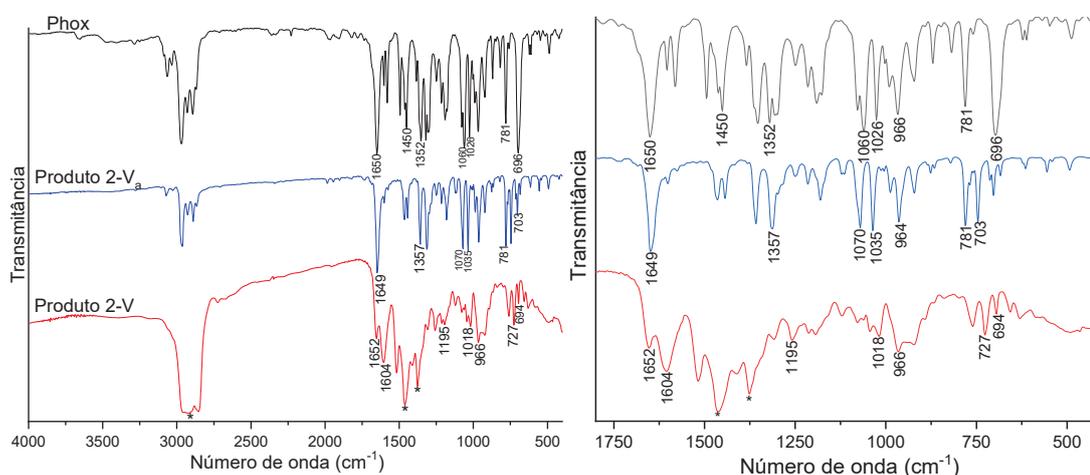
coordenação do íon metálico contenha apenas cloretos e moléculas de thf provenientes do precursor metálico, ou que este sólido, o produto **1-V**, seja uma mistura de complexos com e sem a oxazolina coordenada (uma vez que foi observada uma banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ em 1612 cm^{-1} e o rendimento dos cristais incolores foi baixo). Esta hipótese corrobora os diferentes modos vibracionais observados no IV para ambos os produtos.

Na continuidade deste trabalho, a recristalização do produto **1-V_a** deve ser considerada para permitir uma caracterização completa deste sistema. Como sugestão para investigar o destino da espécie metálica, sua presença pode ser acompanhada através de análises por RPE no DQUI/UFPR.

4.3.2 Reação do $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ com o pré-ligante $\text{Li}(\text{N},\text{C-Phox})_2$

A reação do oxazolinato *N,C*-doador com o precursor metálico de vanádio(IV) foi realizada nas mesmas condições experimentais descritas para o vanádio(III), na tentativa de se obter um complexo de formulação $[\text{VO}(\text{N},\text{C-Phox})_2]$, paramagnético, com apenas um elétron desemparelhado (configuração $3d^1$). De forma semelhante à relatada anteriormente, desta reação foram isolados dois lotes de produtos, o primeiro um sólido marrom claro microcristalino junto com alguns cristais incolores (produto **2-V**), e o segundo constituído apenas por cristais incolores, produto **2-V_a**. Infelizmente, devido à pequena quantidade de sólido neste segundo lote, não foi possível quantificá-lo. Isso ocorre porque a pesagem de sólidos sob atmosfera inerte é feita em tubos de Schlenk, e, quando a massa de produto é pequena, ela é mascarada pelo erro da pesagem. Os dois produtos foram analisados por espectroscopia de absorção no IV e comparados com o espectro da Phox na FIGURA 34.

FIGURA 34: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O PRODUTO **2-V** (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL), E O PRODUTO **2-V_a** E A OXAZOLINA Phox REGISTRADOS EM PASTILHA COM KBr

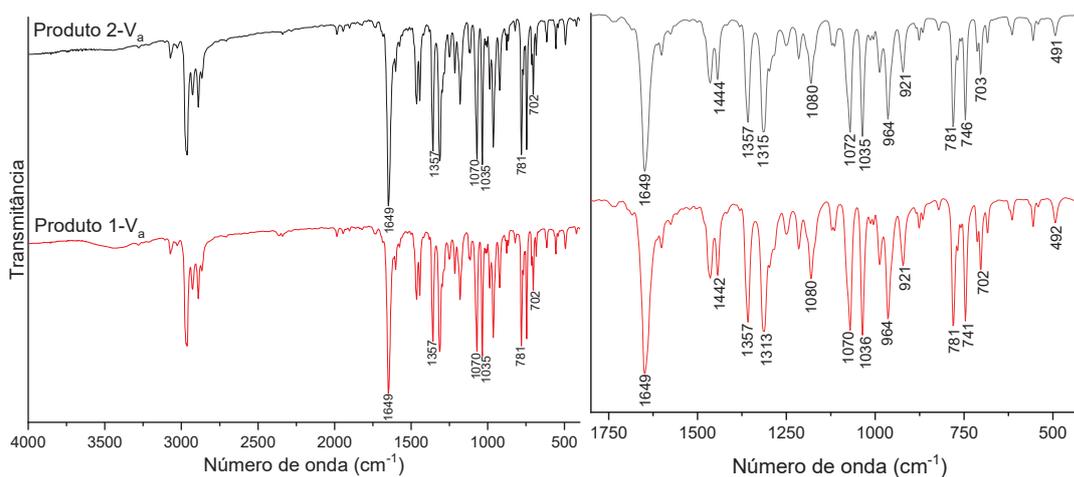


FONTE: O AUTOR (2024).

Interessantemente, no espectro do produto **2-V** são observadas duas bandas que podem ser atribuídas ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{N})$ do anel oxazolinico, em 1652 e 1604 cm^{-1} , enquanto na Phox este modo vibracional é registrado em 1650 cm^{-1} . A existência de duas bandas nesta região pode indicar a presença de dois produtos, um deles (o que gera a banda em 1604 cm^{-1}) em que há coordenação da oxazolina ao centro metálico. Os demais modos vibracionais atribuídos ao ligante são observados sem grandes alterações em relação à Phox. A sobreposição de modos vibracionais do óleo mineral e do produto **2-V** na faixa entre 1400 e 1300 cm^{-1} dificulta a atribuição de bandas nesta região.

O espectro do produto **2-V_a** apresenta os principais modos vibracionais atribuídos à Phox, com exceção da banda intensa em 696 cm^{-1} . Esta banda é atribuída à deformação angular C–H no anel aromático, e parece ter-se deslocado para a região de 703 cm^{-1} . Além disso, é interessante observar que os perfis espectrais dos produtos **1-V_a**, obtido na reação com vanádio(III), e **2-V_a**, da reação com vanádio(IV), são praticamente idênticos, como demonstrado na FIGURA 35. Isto sugere a obtenção do mesmo dímero do pré-ligante oxazolinico, bis(4,4-dimetil-2-(o-C₆H₄)-2-oxazolina), isolado na reação com o vanádio(III). Esta observação corrobora o resultado anterior e é novamente compatível com a ocorrência de uma reação redox envolvendo o carbânion da feniloxazolina e o material de partida de vanádio(IV).

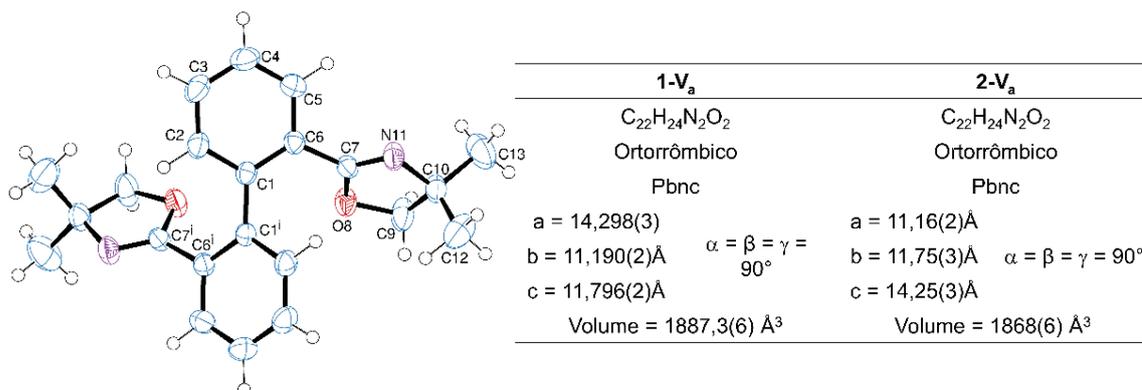
FIGURA 35: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS PRODUTOS **1-V_a** e **2-V_a**, REGISTRADOS EM PASTILHAS COM KBr



FONTE: O AUTOR (2024).

A identidade do produto **2-V_a** foi confirmada através de uma análise por difração de raios X de monocristal; a verificação de cela unitária dos cristais incolores do produto revelou os mesmos parâmetros encontrados para o produto **1-V_a**, FIGURA.

FIGURA 36: ESQUERDA – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DA BISOXAZOLINA Phox–Phox. DIREITA – COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CELA UNITÁRIA DOS PRODUTOS **1-V_a** e **2-V_a**



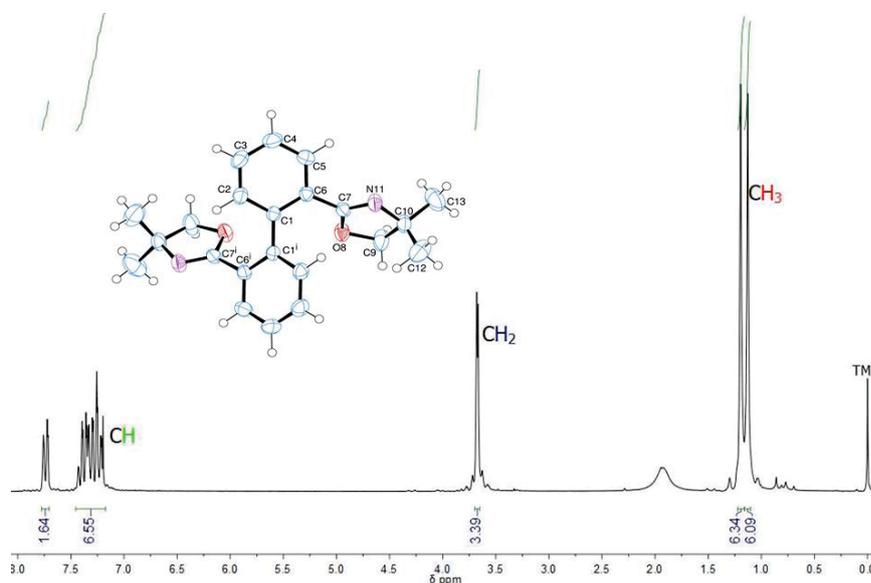
FONTE: O AUTOR (2024).

Assim como aconteceu com o sistema químico contendo vanádio(III), neste caso também ocorreu uma reação de oxirredução entre o pré-ligante $\text{Li}(N, C\text{-Phox})_2$, que agiu como redutor, e o precursor metálico de vanádio(IV), levando à formação da bis-oxazolina, produto **2-V_a**. Esta reação redox pode ter gerado também um segundo produto, contendo vanádio(III) ou vanádio(II). Nos dois casos, tanto com vanádio(III) quanto com vanádio(IV), a oxazolina pode ter se tornado um reagente limitante, uma vez que a dimerização consome esse reagente. Isso pode ter comprometido os rendimentos dos produtos **1-V** e **2-V**. Esta questão ainda precisa ser investigada mais profundamente numa próxima etapa de continuação deste trabalho.

O espectro de RMN de ¹H da Phox–Phox apresenta dois simpletos com deslocamentos δ 1,13 (6H, CH₃) e 1,20 ppm (6H, CH₃), referentes aos hidrogênios metílicos; um duplete com δ 3,68 (4H, CH₂) atribuído aos hidrogênios do grupo metileno nos anéis oxazolínicos, e um conjunto de sinais de ressonância entre 7 e 8 ppm (multiplete, 8 H), que são atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos, ⁶⁵. FIGURA 37.

A formação da bis(4,4-dimetil-2-(o-C₆H₄)-2-oxazolina) abre a possibilidade de síntese de complexos com elementos de transição (*early transition metals*) e um ligante oxazolínicos *N,N*-doador (a própria bis-oxazolina), em analogia ao relatado na literatura para M = Co.⁸² Sua formação pode ser favorecida pelo efeito quelato deste ligante. Por se tratar de um ligante muito volumoso, sua coordenação pode originar complexos com números de coordenação baixos, com propriedades anisotrópicas interessantes para medidas magnéticas.

FIGURA 37: ESPECTRO DE RMN DE ^1H (4,7 T, 200 MHz) OBTIDO PARA A BIS-OXAZOLINA Phox-Phox EM CDCl_3 . OS VALORES DAS INTEGRAIS SÃO COMPATÍVEIS COM O NÚMERO DE ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO PRESENTES NA ESTRUTURA APRESENTADA NO LADO ESQUERDO DO ESPECTRO



FONTE: O AUTOR (2024).

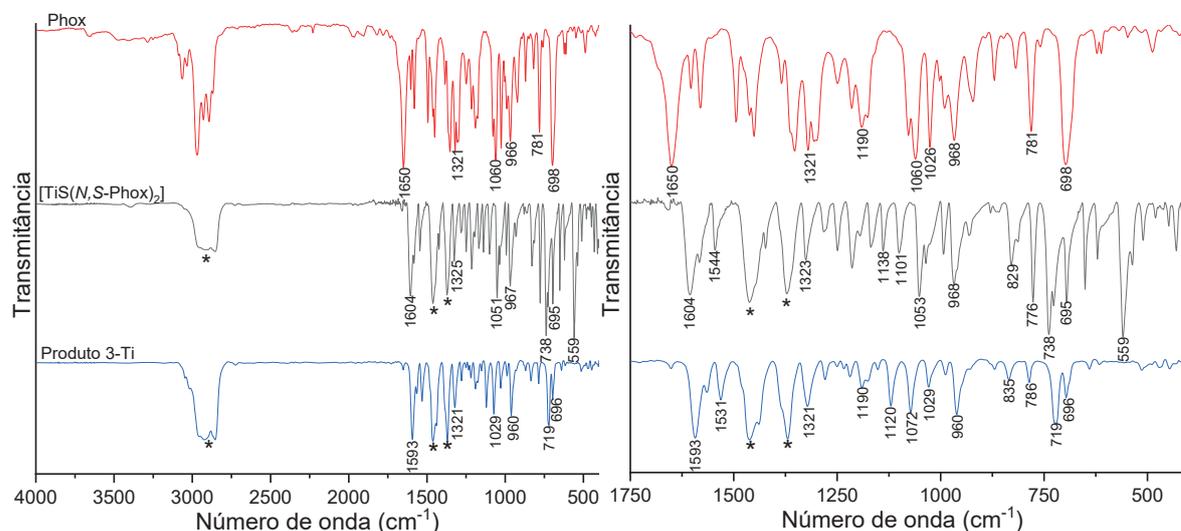
Em relação aos sólidos marrons escuros microcristalinos, é possível que contenham espécies de vanádio(II) e apenas ligantes cloretos e moléculas de thf. Para confirmar o estado de oxidação do centro metálico, em uma etapa futura deste trabalho devem ser consideradas as reproduções destas sínteses na presença de *N,N,N',N'*-tetrametilenodiamina (tmeda), que atua como ligante auxiliar e facilita a cristalização de espécies muito reativas de vanádio(II). Isso poderá ajudar na caracterização destes produtos.¹⁹

4.3.3 Reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e o pré-ligante $\text{Li}(N,C\text{-Phox})$ (proporção 1:2)

As reações conduzidas neste trabalho mostraram que o melhor solvente para este sistema químico é o tolueno, já que o thf, em contato com *n*-butil lítio (utilizado como agente desprotonante) por longos períodos, pode sofrer abertura de anel e reação com o metal, impossibilitando assim a obtenção do produto desejado.⁸⁵

Neste contexto, as reações entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e $\text{Li}(N,C\text{-Phox})$ realizadas em tolueno (seção 3.3.4.3) mostraram-se reprodutíveis, gerando uma solução azul-esverdeada seguida da formação de um sólido verde escuro microcristalino. Este sólido, produto **3-Ti**, foi analisado por espectroscopia de absorção no IV e comparado com a oxazolina (Phox) e com o complexo de titânio(IV), $[\text{TiS}(N,S\text{-Phox})_2]$, FIGURA 38. É importante ressaltar que o ligante utilizado na síntese de **3-Ti** contém carbono e nitrogênio como átomos doadores, enquanto o produto utilizado na comparação emprega enxofre e nitrogênio.

FIGURA 38: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O PRODUTO **3-Ti** E PARA $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL) E PARA A PHOX (REGISTRADO EM PASTILHA COM KBr)



FONTE: O AUTOR (2024).

No espectro de absorção no IV registrado para o produto **3-Ti**, são observadas bandas características da Phox. Da mesma forma relatada para outros produtos neste trabalho, a coordenação do pré-ligante (4,4-dimetil-2-feniloxazolinato) ao titânio(III) pode ser sugerida a partir dos deslocamentos das bandas centradas em 1650 cm^{-1} (Phox) para 1593 cm^{-1} em **3-Ti**, atribuída a $\nu(\text{C}=\text{N})$. Deslocamentos similares são observados no complexo $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$, em que a formação das ligações metal-ligante foi confirmada por diversas técnicas analíticas.

O produto **3-Ti**, assim como os sólidos obtidos nas reproduções desta síntese, foi submetido a análise elementar para a determinação de seus teores de carbono, nitrogênio e oxigênio. Apesar de mostrar uma boa reprodutibilidade, os teores obtidos foram um pouco acima dos esperados para um complexo de formulação $[\text{TiCl}(\text{N},\text{C-Phox})_2]$, ficando fora do limite aceitável de erro de 0,5%. Entretanto, quando os valores obtidos foram comparados com os teores esperados para uma espécie de proporção estequiométrica 3:1 ligante:metal, percebemos uma compatibilidade melhor entre os resultados (TABELA 8).

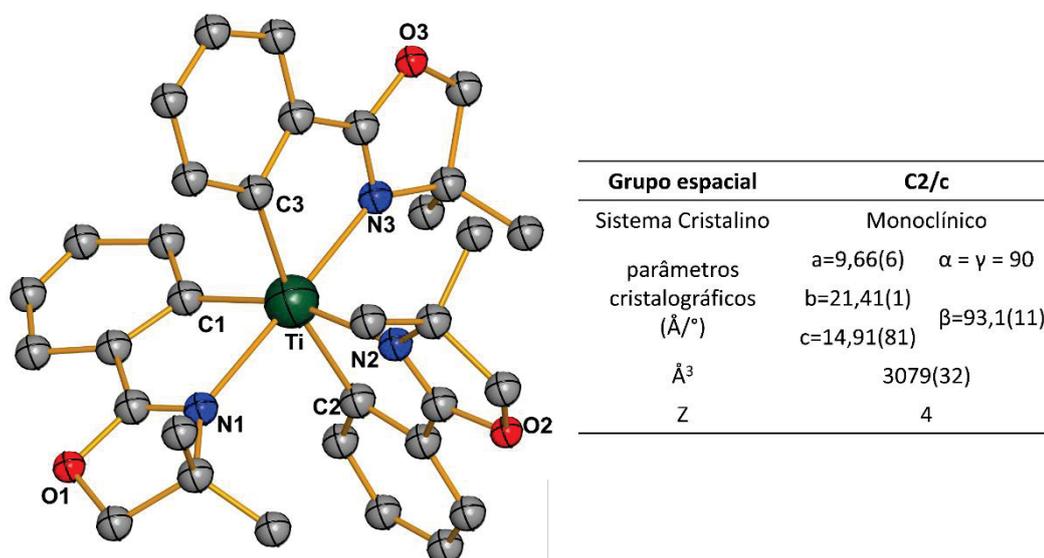
TABELA 8: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR OBTIDOS PARA O PRODUTO **3-Ti**

Teores (% m/m)	C	N	H
Valores calculados para $[\text{TiCl}(\text{N},\text{C-Phox})_2]$	61,20	6,49	5,60
Valores calculados para $[\text{Ti}(\text{N},\text{C-Phox})_3]$	69,47	7,37	6,36
Valores obtidos para o produto 3-Ti	67,87	7,18	6,40
Repetição 1	67,87	7,44	6,45

FONTE: O AUTOR (2024).

A hipótese de formação de um complexo tris-quelato com o ligante oxazolínico é razoável, visto que na literatura são encontrados exemplos de complexos de titânio(III) envolvido por anéis quelatos ou ligantes ainda mais volumosos.⁸⁶ Ainda, o ligante *N,C-Phox*⁻ é menos volumoso do que o seu derivado *N,S-Phox*⁻, formando anéis quelatos de cinco membros com o metal (ao invés de seis membros), o que poderia favorecer a acomodação de três ligantes *N,C-Phox*⁻ na esfera de coordenação do titânio(III). O produto **3-Ti** foi então submetido a análise por difração de raios X de monocristal a 77 K, FIGURA 39.

FIGURA 39: REPRESENTAÇÃO DE BOLAS E BASTÕES DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO **3-Ti**, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ÁTOMOS DE HÍDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA. OS PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS SÃO APRESENTADOS NA TABELA À DIREITA



FONTE: O AUTOR (2024).

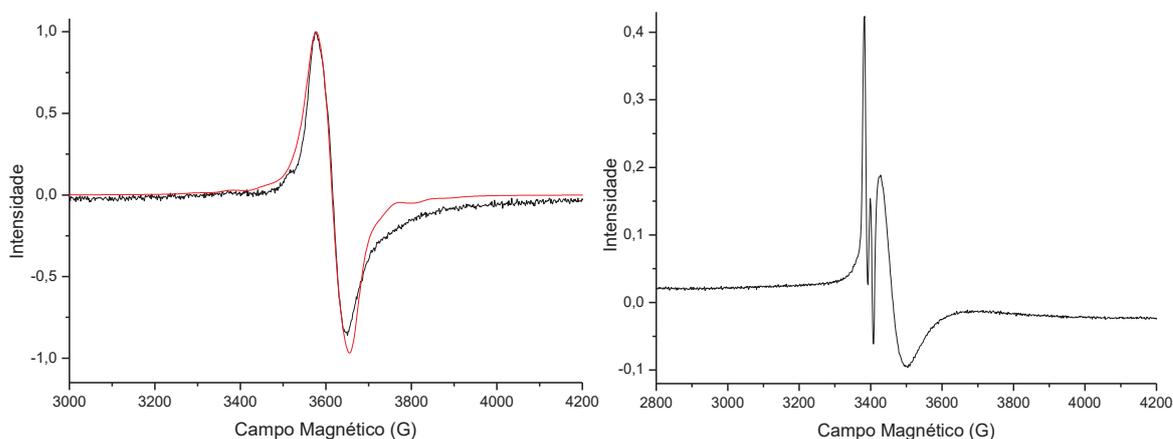
O resultado confirmou a formação do complexo mononuclear de titânio(III) contendo três unidades do ligante *N,C-Phox*⁻ coordenadas ao íon metálico. A unidade assimétrica do produto, que cristalizou no grupo espacial monoclínico *C2/c*, é composta por uma unidade e meia do ligante *N,C-Phox*⁻ ligadas ao titânio(III). A outra metade é gerada por simetria, mais precisamente pela rotação em torno de um eixo de ordem 2 que passa através da ligação C–C entre o anel oxazolínico e o anel benzênico. Este não é um eixo de rotação própria para a molécula, mas sim um eixo cristalográfico.

Interessantemente, a existência deste eixo implica na geração, por operação de simetria, de um anel oxazolínico no lugar do que deveria ser um anel fenílico, o que dificultou a resolução da estrutura. Depois de muitas tentativas de refinamento utilizando diferentes metodologias para tratar este problema (que pode dever-se a desordem posicional do ligante),

recentemente foi alcançado êxito na resolução da estrutura cristalográfica, com a ajuda decisiva do Dr. David L. Hughes, cristalógrafo da Escola de Química da Universidade de East Anglia, no Reino Unido. Este resultado será bastante útil para o planejamento de sínteses futuras. Entretanto, vale salientar que, devido à baixa qualidade do cristal analisado e à desordem cristalográfica acentuada, foi observado um valor elevado do índice de concordância R_{int} (0,651) neste refinamento. Será necessária, portanto, a reprodução desta síntese para o aprimoramento, a confirmação e a publicação destas informações.

O espectro de RPE para **3-Ti** foi registrado no estado sólido (cristais pulverizados), à temperatura ambiente e a 77 K. Os resultados são mostrados na FIGURA.

FIGURA 40: ESQUERDA: ESPECTRO DE RPE REGISTRADO PARA O PRODUTO **3-Ti** NO ESTADO SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE (PRETO) E A RESPECTIVA SIMULAÇÃO (VERMELHO) DIREITA: ESPECTRO DE EPR REGISTRADO A 77 K, TAMBÉM NA AMOSTRA SÓLIDA PULVERIZADA



FONTE: O AUTOR (2024).

A simulação espectral para o sólido **3-Ti** analisado à temperatura ambiente é compatível com a presença de titânio(III) mononuclear na amostra.⁸⁷ O espectro sugere uma espécie química rômica, apresentando uma linha alargada com $g_x = 1,9735$, $g_y = 1,9517$, $g_z = 1,9275$, $g_{\text{iso}} = 1,9509$ e largura de linha ($\Delta_{\text{p-p}}$) = 75 G. Já o espectro registrado a 77 K apresenta linhas adicionais, que podem indicar a presença de mais de uma espécie química no sólido. Por outro lado, nenhum sinal foi observado na região da transição de meio campo, a qual seria esperada, por exemplo, para uma estrutura binuclear de titânio(III). Este resultado é novamente compatível com a obtenção de um complexo mononuclear. O espectro registrado a 77 K ainda precisa ser simulado para permitir a racionalização do resultado, e novas sínteses serão realizadas o mais rapidamente possível para a repetição dessas análises e verificação da reprodutibilidade destes espectros.

Cabe ressaltar que os espectros de RPE foram registrados para **3-Ti** apenas no estado sólido porque este produto não apresentou sinal em solução com thf. A ausência de um sinal nesta análise pode ter origem, por exemplo, na formação de um produto polinuclear

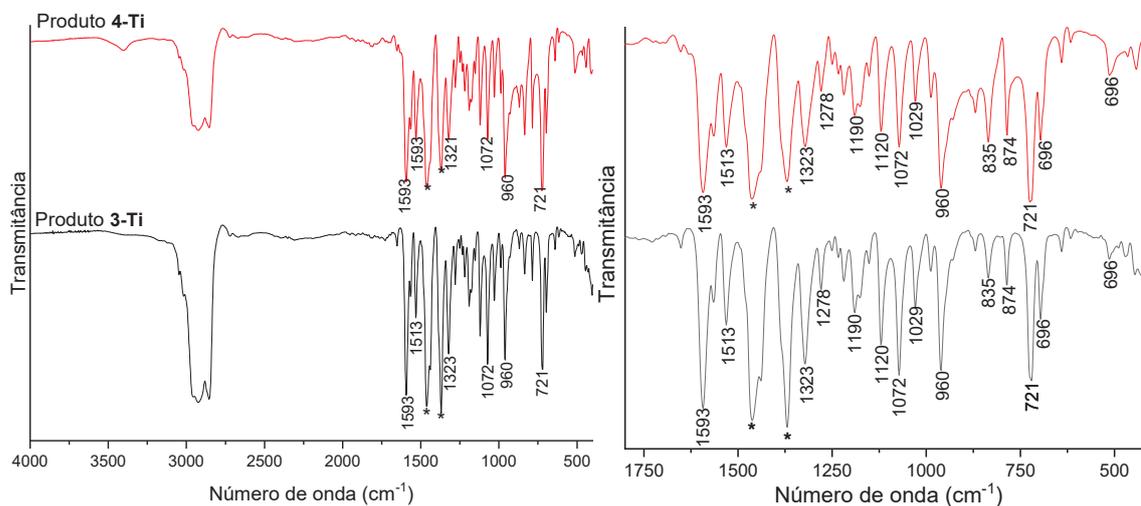
com comportamento antiferromagnético, ou na degradação do complexo devido à elevada reatividade do titânio(III) em solução. Este processo de degradação pode ter formado complexos de titânio(IV) (diamagnéticos) que não apresentam sinal na RPE.

Diante destes resultados (obtenção de um complexo tris-quelato mononuclear na reação com proporção M:L 1:2), decidimos então realizar uma reação com a proporção ligante:metal 3:1, para avaliar se a formação do complexo tris-quelato seria favorecida por uma disponibilidade maior do ligante oxazolínic no meio reacional.

4.3.4 Reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e o pré-ligante $\text{Li}(N,C\text{-Phox})$ (proporção 1:3)

A mistura de reação da proporção 3:1 (ligante/metal) apresentou a mesma coloração azul-esverdeada que havia sido observada na mistura análoga na proporção 2:1. O processamento da solução produziu 0,77 g de um sólido microcristalino verde escuro (produto **4-Ti**), equivalente a um rendimento de 52,0% para a formulação $[\text{Ti}(N,C\text{-Phox})_3]$. Este sólido, que é visualmente semelhante ao produto **3-Ti**, também foi analisado por espectroscopia de absorção no IV. A comparação entre os espectros dos produtos **3-Ti** e **4-Ti** é mostrada na FIGURA 41.

FIGURA 41: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS **4-Ti** E **3-Ti** EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL



FONTE: O AUTOR (2024).

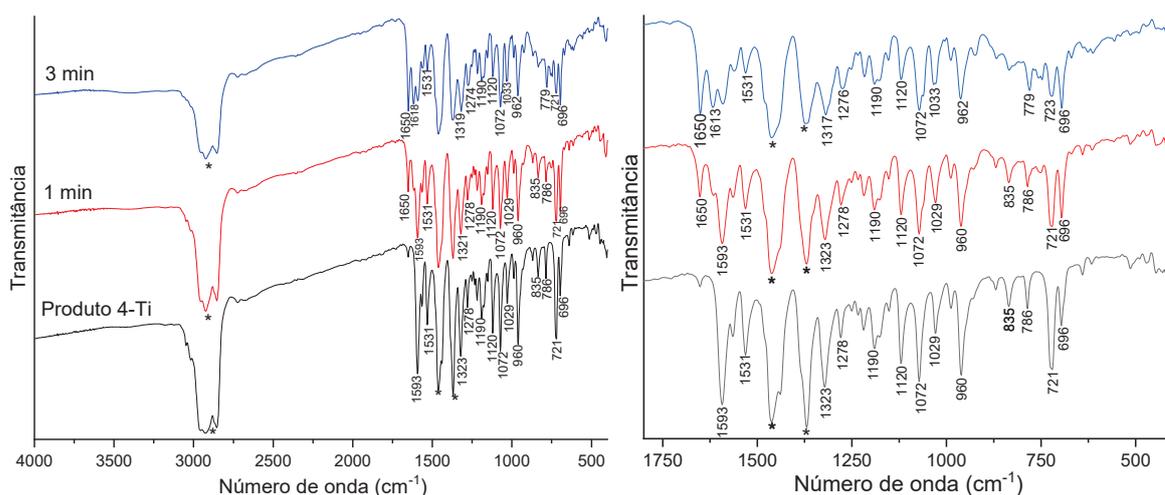
Assim como relatado para outros produtos neste trabalho, a coordenação do ligante 4,4-dimetil-2-feniloxazolinato ao centro metálico de titânio(III) pode ser inferida pela presença da banda de absorção atribuída a $\nu(\text{C}=\text{N})$ em 1593 cm^{-1} para ambos os produtos (**4-Ti** e **3-Ti**), comparada com a banda em 1650 cm^{-1} para a oxazolina não coordenada (Phox). Os demais modos vibracionais com ocorrência em 1323 cm^{-1} para $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1029 cm^{-1} para $\nu(\text{C}-$

O), 1072 cm^{-1} para $\delta(\text{C-O-C})$ e 696 cm^{-1} para $\nu(\text{C-CH}_3)$ também confirmam a presença do ligante $N,C\text{-Phox}^-$ nas espécies químicas formadas.

Os números de onda semelhantes, com erros dentro do limite de resolução do equipamento, bem como a similaridade do perfil espectral dos produtos **4-Ti** e **3-Ti**, são fortes indicadores da formação do mesmo complexo nas duas reações. Além disso, a presença do pré-ligante em maior quantidade no meio reacional (proporção 3:1) possibilitou rendimentos melhores, o que certamente permitirá uma caracterização mais completa do produto. Uma conclusão importante desta sequência de reações é que o ligante oxazolinico sem enxofre como átomo doador, $N,C\text{-Phox}^-$, tem uma tendência alta à formação do complexo tris-quelato, pois este produto é obtido independentemente da proporção M:L empregada.

Complexos de titânio(III) são geralmente bastante instáveis quando expostos ao ar, porque são facilmente oxidados a titânio(IV) ou sofrem reações de hidrólise quando em contato com umidade. Desta forma, resolvemos avaliar a estabilidade do produto **4-Ti** por espectroscopia de absorção no IV, acompanhando a modificação do perfil espectral após exposição proposital do complexo ao ar, FIGURA 42. Neste experimento, o espectro de **4-Ti** foi primeiro registrado na emulsão em Nujol preservada sob N_2 . Depois disso, a amostra foi exposta ao ar, e outros dois espectros (FIGURA 42) foram registrados nos tempos identificados na figura.

FIGURA 42: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O PRODUTO **4-Ti** COM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO AO AR



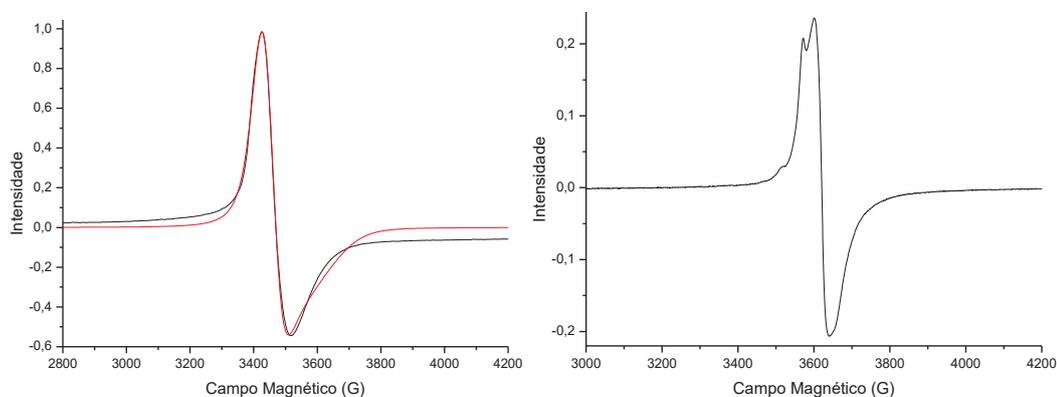
FONTE: O AUTOR (2024).

As mudanças observadas no perfil espectral são bastante claras. Logo após a exposição do produto **4-Ti** ao ar, é evidente a diminuição na intensidade da banda em 1593 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{C=N})$ da oxazolina coordenada. Isso ocorreu de forma concomitante com o surgimento de uma banda centrada em 1650 cm^{-1} , também atribuída a

este modo vibracional, mas no pré-ligante, ou seja, na oxazolina não coordenada. Este resultado indica a quebra da ligação Ti-oxazolina, levando à perda parcial ou completa do ligante.

Na análise por RPE de banda X do produto **4-Ti**, assim como para o produto **3-Ti**, também não foram observados sinais espectrais em solução com thf. Dessa forma, apenas os espectros no estado sólido foram registrados, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K, FIGURA 43.

FIGURA 43: ESQUERDA: ESPECTRO DE RPE REGISTRADO PARA O PRODUTO **4-Ti** NO ESTADO SÓLIDO (CRISTAIS PULVERIZADOS) À TEMPERATURA AMBIENTE (PRETO) COM A RESPECTIVA SIMULAÇÃO (VERMELHO). DIREITA: ESPECTRO DE RPE REGISTRADO A 77 K PARA A MESMA AMOSTRA SÓLIDA PULVERIZADA



FONTE: O AUTOR (2024).

A simulação do espectro registrado à temperatura ambiente para o produto **4-Ti** foi realizada com parâmetros compatíveis com uma espécie axial, $g_{\perp} = 1,9461$ e $g_{\parallel} = 1,8706$. Há dados muito similares a estes reportados na literatura para complexos de titânio(III) de simetria menor do que a cúbica.⁸⁸ O sinal é centrado em 3466 G e apresenta uma largura da linha (Δ_{p-p}) de 88 G. O espectro registrado a 77 K, por outro lado, é mais complexo, embora não tanto quanto o registrado para o produto **3-Ti**; ambos ainda precisam ser simulados.

4.4 COMPLEXOS DE GÁLIO(III) E ÍNDIO(III) COM O LIGANTE (N,S-Phox)⁻

Como mencionado na introdução deste relatório, a obtenção de soluções sólidas de um soluto paramagnético em um solvente diamagnético é uma estratégia utilizada para minimizar os efeitos de decoerência causados, por exemplo, por interações dipolares entre os centros paramagnéticos das moléculas candidatas a qubits. Uma vantagem da utilização de solventes sólidos é a possibilidade de investigação dos tempos de coerência quântica em temperaturas “altas” (de 77K à temperatura ambiente, nos sistemas mais promissores), uma

vez que soluções líquidas congeladas, que também são empregadas para este fim, sofrem fusão e dificultam as análises.

Uma vez obtidas soluções sólidas com diferentes proporções soluto/solvente, as medidas realizadas são T_1 (tempo de relaxação spin-rede) e T_m (tempo de sobreposição de estados quânticos), feitas por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pulsada. A presença de um soluto paramagnético (complexo de titânio(III), $3d^1$, por exemplo), na solução sólida poderá ser confirmada por ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua (CW-EPR) em banda X. O teor da espécie paramagnética na matriz diamagnética poderá ser determinado por análise de metal (espectrometria de absorção ou emissão atômica) ou por medidas de susceptibilidade magnética molar (χ_M) em campo estático.

Na literatura, complexos de Ga^{3+} têm sido utilizados como análogos diamagnéticos de compostos de cátions tripositivos do bloco d. No entanto, o $GaCl_3$ anidro utilizado como material de partida nas sínteses teve a sua venda suspensa pelo fornecedor Aldrich, o que dificultou as preparações de complexos de gálio(III) com os ligantes de interesse deste trabalho. Desta forma, foi necessário testarmos rotas diferentes para obtenção dos produtos desejados. Alternativamente, um complexo de índio(III), outro elemento do grupo 13, neste caso de configuração $5d^{10}$, também foi sintetizado com a finalidade de explorar sua reatividade e aplicabilidade como diluente sólido, dada a sua natureza diamagnética semelhante à dos complexos de gálio(III).

4.4.1 Tentativa de obtenção de uma solução sólida “*in-situ*” com gálio(III)

Diante do contexto acima mencionado, optamos por uma metodologia para obtenção de uma solução sólida que consumisse menos material de partida, ou seja, a síntese do solvente $[GaCl(N,S-Phox)_2]$ já na presença do que inicialmente pensávamos ser o soluto $[TiCl(N,S-Phox)_2]$ (ver seção experimental 3.3.3.3). Esta rota é diferente da relatada recentemente pelo nosso grupo de pesquisa com compostos organometálicos,⁸⁹ na qual o soluto e o solvente foram sintetizados em separado, purificados, cristalizados e depois misturados em solução líquida para que ocorresse a cocrystalização.

A alteração na cor da solução que continha os precursores metálicos, de incolor para amarela, após a adição do pré-ligante $Li(N,S-Phox)$, foi um indicativo de reação química. Uma possível causa de reações paralelas é a natureza redox do pré-ligante $Li(N,S-Phox)$, que pode levar à formação de subprodutos.¹⁹ Nesta reação, mais uma vez, este pré-ligante foi preparado e empregado *in situ*, o que pode ter levado à reatividade observada.

Após todas as adições, a mistura reacional foi concentrada e resfriada a $-20\text{ }^\circ\text{C}$; a partir dela foi isolado 0,4 g de um sólido microcristalino marrom escuro, Produto **1-Ga**, que foi

TABELA 9: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA **1-Ga** E PARA OS COMPLEXOS $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ E $[\text{GaCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$

Produto 1-Ga	Número de onda (cm^{-1})		Atribuições tentativas ⁸⁰
	$[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$	$[\text{GaCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$	
1612/F	1605/F	1616/F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1539/m	1545/m	1556/m	C=C aromático
1326/m	1325/F	1321/m	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1076/m	1051/F	1053/F	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
960/m	967/F	968/m	$\delta\text{C}-\text{H}$
786/f	776/F	781/F	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
723/F	738/F	744/F	$\nu(\text{C}-\text{S})$
696/m	695/F	694/m	$\delta(\text{C}-\text{H})$ aromático
-	559/F	536/m	$\nu(\text{M}-\text{N})$

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

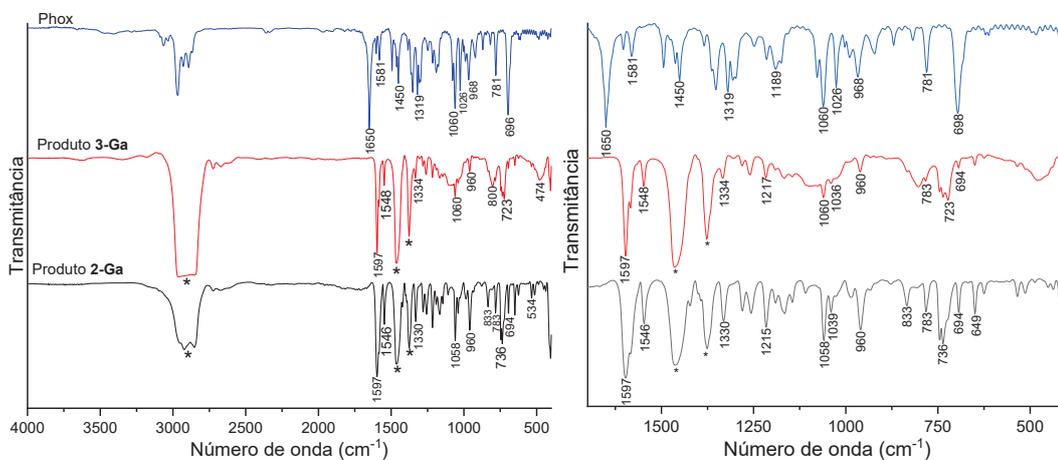
FONTE: O AUTOR (2024).

4.4.1.1 Recristalização do produto **1-Ga**

Conforme descrito na seção 3.3.3.3, a tentativa de sintetizar uma solução sólida de “[$\text{TiCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2$]” (na realidade, [$\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2$]) em $[\text{GaCl}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ utilizando uma metodologia “*in-situ*” resultou na formação de um sólido policristalino (denominado **1-Ga**) com cor e solubilidade divergentes das previstas. Devido a essa discrepância, foi realizada uma recristalização do produto para permitir uma investigação mais aprofundada de sua identidade. Os resultados desse procedimento serão discutidos a seguir.

No procedimento de recristalização do produto **1-Ga**, foram obtidos dois lotes de materiais distintos. O primeiro, denominado produto **2-Ga**, consiste em cristais amarelos claros, enquanto o segundo (composto por dois lotes do mesmo material), produto **3-Ga**, é um sólido branco microcristalino. Os dois foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho, e seus espectros foram comparados com o da Phox, FIGURA 45. Os espectros dos dois lotes que fazem parte do produto **3-Ga** são apresentados na Figura A5, Anexo-3.

FIGURA 45: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS **2-Ga** e **3-Ga** (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL) E COMPARADOS COM O ESPECTRO DA OXAZOLINA (Phox) REGISTRADO EM KBr



FONTE: O AUTOR (2024).

Nos espectros são observados deslocamentos da banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ de 1650 cm^{-1} na Phox para 1597 cm^{-1} e da banda de $\nu(\text{C}-\text{N})$ de 1319 cm^{-1} na Phox para $1330\text{-}1334$ em **2-Ga** e **3-Ga**. Estas variações evidenciam a perturbação da densidade eletrônica nas vizinhanças do átomo doador (N) pela coordenação ao ácido de Lewis Ga^{3+} . Estes e os demais modos vibracionais estão relacionados na TABELA 10.

TABELA 10: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADE RELATIVA DAS BANDAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA OS PRODUTOS **2-Ga**, **3-Ga** E Phox

Número de onda (cm^{-1})			Atribuições tentativas ⁸⁰
Produto 2-Ga	Produto 3-Ga	Phox	
1597/F	1597/F	1650/F	$\nu(\text{C}=\text{N})$
-	-	1581/1450/m	C=C aromático
1330/m	1334/f	1319/m	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1058/m	1060/f	1060/F	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1039/m	1035/f	1026/m	$\nu(\text{C}-\text{O})$
783/m	733/f	781/m	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
694/m	694/f	698/F	$\delta(\text{C}-\text{H})$ aromático

FONTE: O AUTOR (2024).

A região entre 1400 e 1000 cm^{-1} é característica de alguns modos vibracionais do anel oxazolinico, os quais sofrem alterações de acordo com o ambiente de coordenação. Porém, devido a um alargamento das bandas de absorção, provavelmente gerado pela presença de solvente (thf) em **3-Ga**, não foi possível fazer uma distinção clara entre os produtos.

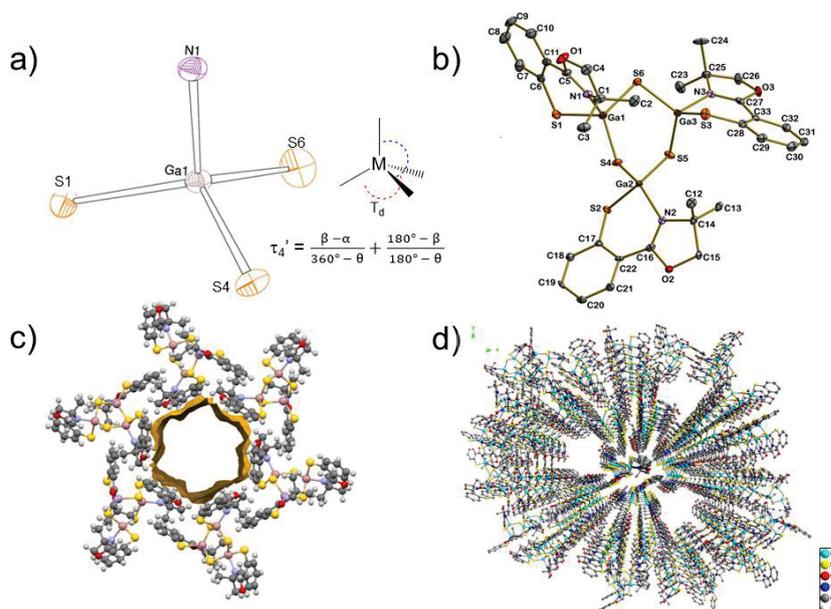
Os cristais de **2-Ga** foram analisados por DRX de monocristal, que confirmou a obtenção de um complexo trinuclear de gálio(III), $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$, já observado no trabalho de mestrado que antecedeu esta tese. Como os cristais de **2-Ga** apresentaram uma

qualidade de difração superior à dos cristais obtidos anteriormente, procedeu-se a uma coleta completa de dados e nova resolução da estrutura molecular e cristalina para fins de publicação.

O complexo $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$ contém três centros de gálio(III) com um valor médio do parâmetro estrutural τ para número de coordenação igual a 4 (τ_4) de 0,85, o que corresponde a uma geometria tetraédrica distorcida, FIGURA 46a.⁹⁰ Os três centros metálicos estão ligados através de pontes sulfetos (S^{2-}) que formam o core da estrutura cíclica de seis membros (Ga_3S_3), com conformação em barco, conforme revelado pelas coordenadas de torção ($\theta = 97.56(8)^\circ$ e $\varphi_2 = -113.6(1)^\circ$). Cada centro metálico está coordenado também a uma unidade bidentada do ligante (N,S-Phox^-), a qual emprega os átomos de nitrogênio e enxofre como doadores, FIGURA 46b. O complexo contém ainda uma molécula de solvente de cristalização (thf), que foi omitida da figura para maior clareza.

No cristal, as unidades assimétricas estão dispostas de tal forma que os anéis aromáticos dos ligantes formam as paredes de uma cavidade, FIGURA 46c; assim, são gerados canais vazios que correspondem a 12% do volume da cela unitária. Interações $\text{CH}\cdots\text{S}$ existentes na rede cristalina facilitam o empilhamento das unidades assimétricas, originando estes canais ao longo do eixo z, FIGURA 46d. Dados de coleta e refinamento são apresentados na TABELA 11.

FIGURA 46: A) REPRESENTAÇÃO ORTEP DE UM DOS CENTROS DE GÁLIO(III) PRESENTES NO COMPLEXO TRINUCLEAR, COM DESTAQUE PARA OS ANGULOS EMPREGADOS NO CÁLCULO DE τ_4 E A FÓRMULA UTILIZADA PARA ESTE CÁLCULO. B) REPRESENTAÇÃO ORTEP DO COMPLEXO $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. C) VISTA AO LONGO DO EIXO C, EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DE CAVIDADES DELIMITADAS PELOS ANÉIS AROMÁTICOS DOS LIGANTES. D) VISUALIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DA ESTRUTURA AO LONGO DO EIXO C, EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DOS CANAIS



FONTE: O AUTOR (2024).

A formação de canais ao longo de um determinado eixo é uma característica singular do complexo $[Ga_3(\mu-S)_3(N,S-Phox)_3]$ quando comparado a outros sistemas trinucleares de gálio(III) com pontes sulfetos. Por outro lado, a observação de canais que hospedam moléculas de solventes é comum em estruturas pertencentes ao grupo espacial R-3, conforme resultados fornecidos por uma pesquisa no *Cambridge Structural Database* (versão 5.41).⁹¹ No complexo $[Ga_3(\mu-S)_3(N,S-Phox)_3]$, essa característica pode ser atribuída à composição e geometria do ligante $(N,S-Phox)^-$, que determinam o arranjo espacial dos quelantes e as interações existentes no *bulk* do material. Ainda, a formação destes canais permite “hospedar” algumas moléculas de solvente no seu interior, o que foi analisado em parceria com a Profa. Dra. Paola Paoli, da Universidade de Florença (UNIFI).

TABELA 11: DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS DO PRODUTO **2-Ga**

Fórmula unitária	$C_{33}H_{36}Ga_3N_3O_3S_6, C_4H_8O$
Massa Molar/ g mol ⁻¹	996,27
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R-3:H
Temperatura de coleta de dados / K	100(2)
Comprimento de onda da radiação Mo-K α / Å	0,71073
a / Å	45,776(4)
b / Å	45,776(4)
c / Å	c = 10,3116(13)
α / °	90°
β / °	90°
γ / °	120°
V / Å ³	18712(4) Å ³
Z; ρ_{calc} / Mg m ⁻³	18; 1; 1,5916
μ / mm ⁻¹	2,273
F(000)	9144
Cor do cristal e formato	Paralelepípedos amarelados
Tamanho do cristal / mm	0,285 x 0,111 x 0,083
Faixa de θ / °	2,7 a 26,3
Completeza de dados / %	99,8 ($\theta = 25,2^\circ$)
Número de reflexões coletadas	164495
Número de reflexões únicas	84204 ($R_{int} = 0,159$)
Dados observados ($I > 2\sigma$)	6603
Dados / restrições / parâmetros	8420 / 0 / 484
Qualidade de ajuste sobre F^2	1,047
R_1 ($I > 2\sigma$), wR_2 , $I > 2\sigma$) (*)	0,048; 0,093
R_1 , wR_2 (todos os dados)	0,072; 0,100
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	1,23 e -0,94

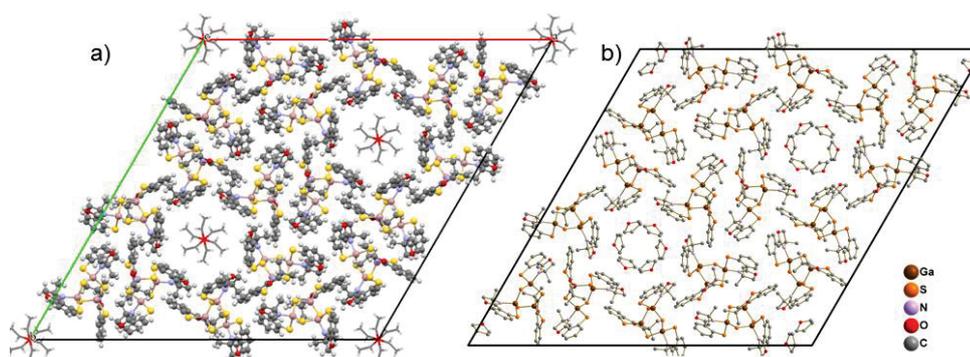
FONTE: O AUTOR (2024).

Esta característica de acomodar diferentes moléculas de solventes dentro das cavidades foi ainda confirmada em uma análise mais detalhada realizada pelo cristalógrafo

Dr. David L. Hughes, que esteve em nosso laboratório de pesquisa por um período de 30 dias em agosto/setembro de 2023 para desenvolvimento de projetos em parceria.

Nestes estudos, através da ferramenta de cálculo de densidade eletrônica PLATON/SQUEEZE,⁹² foi possível confirmar a presença de moléculas desordenadas de éter etílico dentro dos canais formados pelo complexo de trinuclear de gálio(III) isolado durante o mestrado, FIGURA 47a. Já no caso do produto **2-Ga** (obtido através da recristalização do sólido **1-Ga**) foi possível registrar a substituição do éter dietílico por moléculas de thf aprisionadas dentro dos canais, FIGURA 47b. Esta observação evidencia a versatilidade deste complexo em hospedar diferentes moléculas de solventes.

FIGURA 47: A) CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO $[Ga_3(\mu-S)_3(N,S-Phox)_3]$, EVIDENCIANDO A PRESENÇA DE MOLÉCULAS DE ÉTER ETÍLICO DESORDENADAS DENTRO DAS CAVIDADES APROXIMADAMENTE HEXAGONAIS NO ARRANJO CRISTALINO. B) CELA UNITÁRIA DE **2-Ga**, EVIDENCIANDO A SUBSTITUIÇÃO DO ÉTER ETÍLICO POR MOLÉCULAS DE THF DENTRO DAS CAVIDADES



FONTE: O AUTOR (2024).

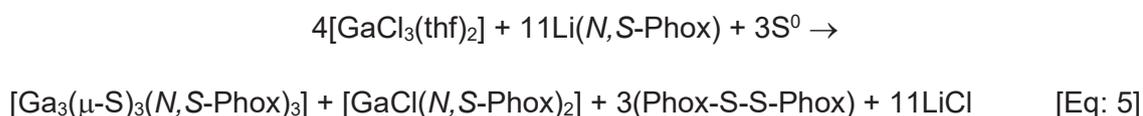
A substituição das moléculas hospedadas nos canais, provocada pela alteração do sistema de solventes utilizado na recristalização, não gerou novas interações no *bulk* do material. Assim, são observadas apenas ligações de hidrogênio fracas entre os átomos de oxigênio das moléculas de thf e hidrogênios das metilas presentes nos anéis oxazolínicos, $H(3A) \cdots O(38)$, 2,46 Å. Não foram observadas alterações significativas nos principais comprimentos e ângulos de ligação, como mostrado na Tabela A4 do Anexo 3.

Esta semelhança nos principais comprimentos e ângulos de ligação resultou em um valor médio do parâmetro angular τ_4 , em **2-Ga**, de 0,85, igual ao verificado para o complexo contendo moléculas de éter etílico. Esta observação confirma que as interações que mantêm as moléculas de solvente “aprisionadas” nos canais são de natureza fraca e que, portanto, a substituição destas moléculas por outras de volume semelhante não é suficiente para provocar alterações estruturais significativas.

O complexo $[Ga_3(\mu-S)_3(N,S-Phox)_3]$ havia sido obtido anteriormente, no nosso grupo de pesquisa, em pequena quantidade, e portanto, havia sido caracterizado apenas por DRX

de monocristal. Sua obtenção a partir da recristalização de **1-Ga** nos permitiu complementar sua caracterização por IV.

Em resumo, a reação “*in-situ*” entre o pré-ligante Li(*N,S*-Phox) e o precursor [GaCl₃(thf)₂] levou à obtenção de dois produtos distintos em diferentes proporções estequiométricas (ligante:gálio): [Ga₃(μ-S)₃(*N,S*-Phox)₃], obtido através de recristalização de **1-Ga**, e [GaCl(*N,S*-Phox)₂], sintetizado na dissertação que antecedeu esta tese. A formação de dois produtos, ao invés de apenas o complexo mononuclear desejado, ocorreu devido a reações paralelas no meio reacional. A presença de pontes sulfetos no complexo [Ga₃(μ-S)₃(*N,S*-Phox)₃], que foram geradas através da reação redox entre o Li(*N,S*-Phox) e o enxofre elementar produzindo espécies S²⁻ reativas, confirmam esta hipótese. A Equação 5 a seguir apresenta uma proposta de reação para o sistema de gálio(III).



Após racionalizada essa reatividade, que gerou uma mistura de produtos, e considerando a interrupção na comercialização do material de partida (GaCl₃), consideramos a possibilidade da síntese de complexos análogos de índio(III), 5d¹⁰, igualmente diamagnéticos. Isso foi tentado com o propósito de investigar a reatividade de elementos do mesmo grupo do gálio frente aos ligantes oxazolínicos, paralelamente à busca de um solvente diamagnético adequado para obtenção de soluções sólidas. Os resultados obtidos serão discutidos na próxima seção.

4.4.2 Síntese do complexo **1-In**

Diante das dificuldades enfrentadas nas sínteses com gálio(III), tanto na obtenção do precursor metálico [GaCl₃(thf)₂] quanto na sua reação com o pré-ligante Li(*N,S*-Phox) – que resultou na formação de produtos com formulação diferente da almejada – surgiu a necessidade de explorar alternativas sintéticas. Nesse contexto, a tentativa de obtenção de complexos de índio(III) com ligantes oxazolínicos tornou-se atrativa. O InCl₃, tanto na forma anidra quanto tetra-hidratada, é acessível comercialmente com preços e prazos de entrega razoáveis.

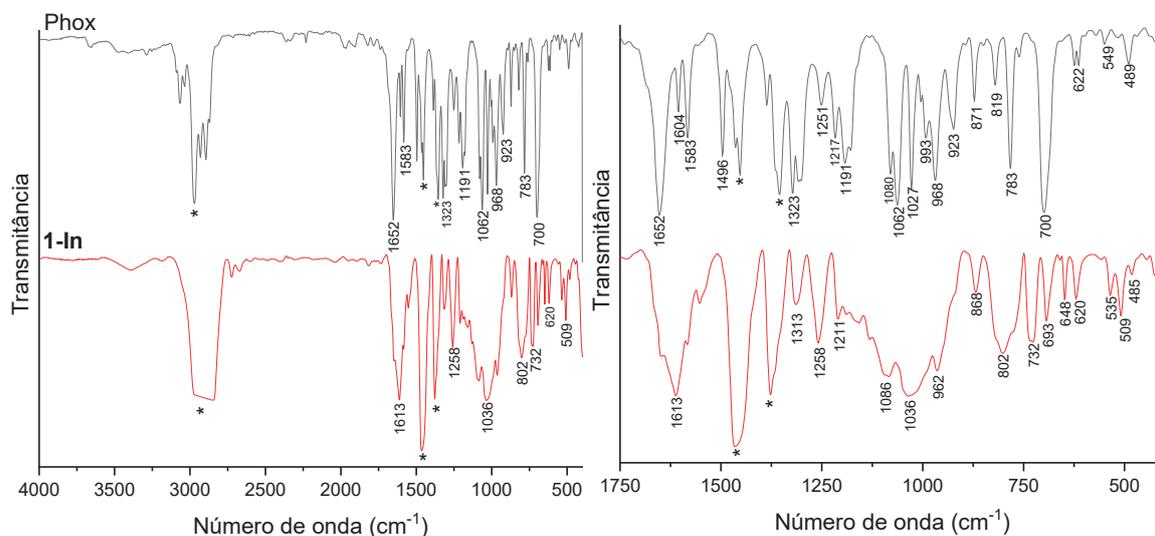
Neste contexto, a reação descrita na seção 3.3.3.4, entre o material de partida metálico [InCl₃(thf)₃] e o pré-ligante “*in-situ*” Li(*N,S*-Phox), produziu cristais com formato de paralelepípedos incolores, **1-In**, oito dias após uma difusão lenta de hexano no líquido-mãe. Na glove-box, este material mostrou-se solúvel em solventes como thf, tolueno e glyme, e insolúvel em hexano e heptano, ou seja, apresentou uma solubilidade semelhante à dos

complexos paramagnéticos análogos de vanádio(III) e vanádio(IV) obtidos anteriormente em nosso grupo de pesquisa. Uma representação da estrutura molecular desses complexos de vanádio(III e IV) pode ser encontrada na Figura A7 do Anexo 3.

O resultado obtido no teste de solubilidade pode ser considerado promissor, uma vez que uma das metodologias para a obtenção de soluções sólidas consiste na cocristalização dos complexos paramagnéticos e diamagnéticos em diferentes concentrações. Para que esse processo ocorra de maneira eficaz, é crucial que ambos os sistemas apresentem solubilidades semelhantes.

Dando continuidade à caracterização do produto **1-In**, foi realizada uma análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, FIGURA 48. Observa-se, também neste caso, um deslocamento da banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ de 1650 cm^{-1} na Phox para números de onda menores, neste caso centrados em 1613 cm^{-1} , em **1-In**. Esta variação, assim como nos demais complexos oxazolínicos, decorre da coordenação do centro metálico ao átomo de nitrogênio presente no anel de 5 membros do ligante *N,S*-Phox⁻.

FIGURA 48: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA **1-In** E Phox EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL



FONTE: O AUTOR (2024).

Complementarmente, estão presentes também as demais bandas características dos complexos oxazolínicos contendo o ligante *N,S*-doador, tais como em 1313 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$; 802 e 732 cm^{-1} , ν_{as} e $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{S})$; 1036 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$; 693 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$; e uma banda em 535 cm^{-1} atribuída a $\nu(\text{In}-\text{N})$. Na TABELA 12 estes modos vibracionais estão sumarizados e correlacionados com os observados para **2-Ga**, $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$.

Conforme observado anteriormente, a faixa espectral compreendida entre 1400 e 1000 cm^{-1} apresenta alguns modos vibracionais característicos do anel oxazolínico. Contudo,

em virtude de um alargamento nesta região, provavelmente gerado pela presença de solvente residual (thf) no sólido **1-In** (thf apresenta bandas $\nu(\text{C-O-C})$ intensas em 912, 1032 e 1070 cm^{-1} em fase gasosa,⁹³ e em 835, 1001 e 1040 cm^{-1} quando coordenado),⁹⁴ não foi possível fazer uma atribuição completa dos modos vibracionais.

TABELA 12: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS E INTENSIDADE RELATIVA DAS PRINCIPAIS BANDAS NA REGIÃO DO IV PARA OS COMPOSTOS Phox, **1-In** E $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$

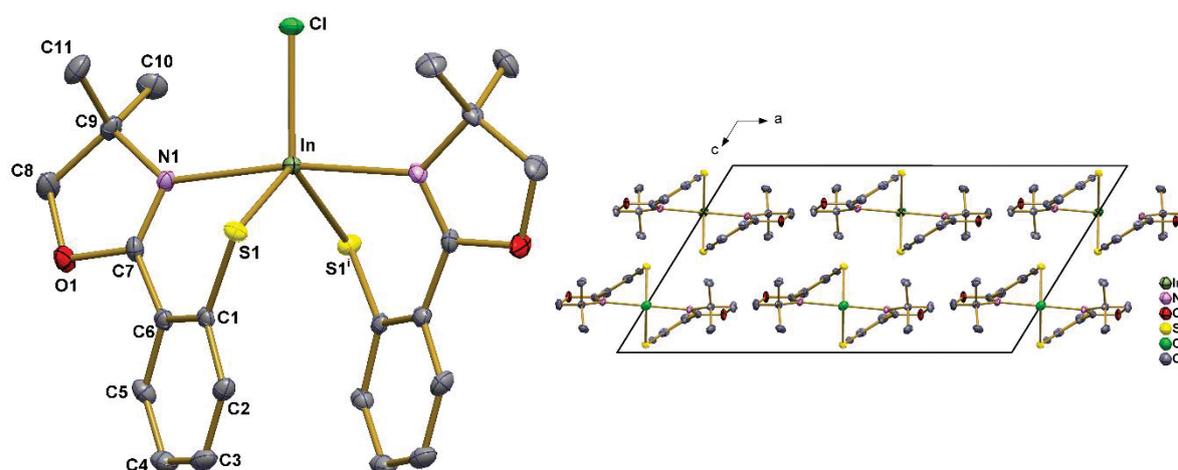
Produto 1-In	Número de onda (cm^{-1})		Atribuições tentativas ⁸⁰
	$[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$	Phox	
1613/F	1597/F	1650/F	$\nu(\text{C=N})$
-	-	1581/1450/m	C=C aromático
1313/m	1334/f	1319/m	$\nu(\text{C-N})$
1086/m	1060/f	1060/F	$\delta(\text{C-O-C})$
1036/m	1035/f	1026/m	$\nu(\text{C-O})$
802/m	733/f	781/m	$\nu(\text{C-CH}_3)$
693/m	694/f	698/F	$\delta(\text{C-H})$ aromático

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

FONTE: O AUTOR (2024).

Os cristais de **1-In** também foram analisados por DRX de monocristal, FIGURA. Os dados de coleta e refinamento são apresentados na TABELA 13, enquanto os principais ângulos e comprimentos de ligação podem ser encontrados na TABELA A6 do Anexo 3.

FIGURA 49: ESQUERDA: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO **1-In**. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA, E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS SÃO REPRESENTADOS COM 50% DE PROBABILIDADE. DIREITA: VISTA DA CELA UNITÁRIA AO LONGO DO EIXO B



FONTE: O AUTOR (2024).

A análise por DRX de monocristal confirmou a obtenção de um complexo de índio(III) mononuclear, pentacoordenado, de formulação $[\text{InCl}(\text{N,S-Phox})_2]$. O produto contém duas unidades do ligante oxazolinico (N,S-Phox^-) ligados através dos átomos de enxofre e

nitrogênio, além de uma ligação In–Cl terminal completando a esfera de coordenação do íon metálico. Esta é a primeira descrição de um complexo bisquelato de índio(III) com ligantes oxazolínicos. Devido ao seu raio iônico elevado (0,94 Å), o centro metálico usualmente acomoda três ou mais unidades desta classe de ligante.⁹⁵

TABELA 13: DADOS CRISTALOGRAFICOS E DE REFINAMENTO PARA O COMPLEXO **1-In**

Fórmula unitária	C ₂₂ H ₂₄ ClInN ₂ O ₂ S ₂
Massa Molar/ g mol ⁻¹	562,82
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	C2/c
Temperatura de coleta de dados / K	100(2)
Comprimento de onda da radiação Mo-Kα/ Å	0,71073
a / Å	21,0720(11)
b / Å	10,6295(6)
c / Å	11,7695(6)
α / °	90°
β / °	121,599(2)°
γ / °	90°
V / Å ³	2245,34(33) Å ³
Z; ρ _{calc} / Mg m ⁻³	4; 1; 1,665
μ / mm ⁻¹	1,380
F(000)	1136
Cor do cristal e formato	Incolor; paralelepípedo
Tamanho do cristal / mm	0,230 x 0,162 x 0,138
Faixa de θ / °	3,4 a 26,7
Completeza de dados / %	99,9 (θ = 25,242°)
Número de reflexões coletadas	77053
Número de reflexões únicas	2384 (R _{int} = 0,0431)
Dados observados (I > 2σ)	2213
Dados / restrições / parâmetros	2384/0/139
Qualidade de ajuste sobre F ²	1,256
R ₁ (I > 2σ ₁), wR ₂ , I > 2σ ₁) (*)	0,019; 0,040
R ₁ , wR ₂ (todos os dados)	0,023; 0,043
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	0,71 e -0,53

FONTE: O AUTOR (2024).

Os valores de comprimento de ligação In–N(1) de 2,3320(15) e In–S(1) de 2,4470(5) encontram-se dentro da faixa esperada para outros complexos contendo estes elementos como átomos doadores de densidade eletrônica para o índio(III).⁹⁶ Já os ângulos maiores de ligação envolvendo o centro metálico, N(1)–In–N(1)ⁱ de 170,16(7)° e Cl–In–(S1)^j de 120,577(11)°, rendem um valor do parâmetro τ₅ igual a 0,82, ao qual é atribuída uma geometria bipiramidal trigonal levemente distorcida. Este valor é próximo do observado para os complexos paramagnéticos análogos [VO(N,S-Phox)₂] e [VCl(N,S-Phox)₂], de 0,77 e 0,99 respectivamente.

Além da solubilidade (já comentada) e geometria semelhantes, notamos também uma correspondência razoável nos parâmetros de cela unitária entre os três complexos,

TABELA 14. As variações observadas são atribuídas às diferenças nos raios iônicos dos elementos centrais, vanádio(IV) (0,72 Å), vanádio(III) (0,78 Å), e índio(III) (0,94 Å), à natureza da ligação apical metal-haleto ou metal-oxigênio, e às diferenças no empacotamento cristalino. As dimensões maiores da cela unitária em **1-In**, quando comparadas com os demais produtos apresentados na Tabela 14, são uma característica promissora para a aplicação do produto com índio(III) como diluente magnético. Isso possibilita uma acomodação melhor das moléculas paramagnéticas empregadas como soluto e aumenta as chances de cocrystalização.

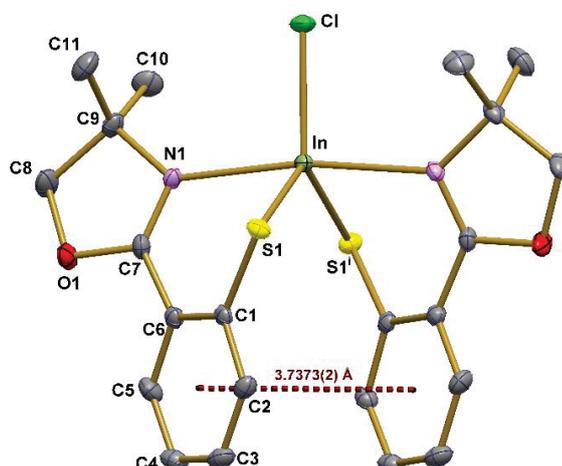
TABELA 14: COMPARAÇÕES ENTRE OS PRINCIPAIS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DOS COMPLEXOS $[VO(N,S\text{-Phox})_2]$, $[VCl(N,S\text{-Phox})_2]$ E **1-In**

Complexo	$[VO(N,S\text{-Phox})_2]$	$[VCl(N,S\text{-Phox})_2]$	1-In
Grupo espacial	C2/c	C2/c	C2/c
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Principais parâmetros cristalográficos (Å/°)	a = 13,55(16) $\alpha = \gamma = 90$	a = 13,82(4) $\alpha = \gamma = 90$	a = 21,07(11) $\alpha = \gamma = 90$
	b = 14,51(16) $\beta = 102,5(4)$	b = 14,56(3) $\beta = 93,39(1)$	b = 10,62(6) $\beta = 121,5(2)$
	c = 11,25(11)	c = 11,36(3)	c = 11,76(6)
Volume (Å ³)	2161,2(4)	2262,86(10)	2245,34(33)
Z	4	4	4

FONTE: O AUTOR (2024).

No caso de **1-In**, observou-se, por exemplo, a presença de interações do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking* intramolecular entre os anéis fenílicos dos ligantes oxazolínicos, com distância entre centroides igual a 3,7373(7) Å, FIGURA. Este tipo de interação não foi observada nos complexos de vanádio da Tabela 14.

FIGURA 50: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO **1-In** COM DESTAQUE PARA INTERAÇÃO $\pi \cdots \pi$ *STACKING* (LINHAS TRACEJADAS EM VERMELHO ESCURO). OS ATOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA CLAREZA, E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS SÃO REPRESENTADOS COM 50% DE PROBABILIDADE



FONTE: O AUTOR (2024).

Interessantemente, as reações redox observadas no sistema análogo de gálio(III) – formação de pontes sulfeto num produto trinuclear, e da bis-oxazolina – não foram identificadas na reação com índio(III), apesar das condições reacionais terem sido muito semelhantes. Isso requer estudos adicionais para que se possa entender o papel do íon metálico nesta reatividade redox, já que, tanto para o sistema com o gálio(III) quanto para o índio(III), quando se considera a reação paralela que leva ao possível produto trinuclear, não é o metal quem muda o seu estado de oxidação. É possível que tenha havido um excesso menor de enxofre (elementar) residual na mistura de reação neste último caso, ou seja, um rendimento maior do pré-ligante Li(*N,S*-Phox) antes da reação com o índio(III). Esta questão continua sendo investigada, agora com o auxílio da estudante de iniciação científica Maria Eduarda Cavali Vieira.

A obtenção de um complexo diamagnético de geometria bipiramidal trigonal, análogo às espécies paramagnéticas, através de uma síntese rápida, reprodutível e de fácil manipulação, torna viável os estudos das propriedades magnéticas dos complexos oxazolínicos em soluções sólidas de diferentes concentrações (soluto/solvente). Como perspectiva de continuação deste trabalho, devem ser consideradas investigações adicionais a respeito da reatividade do sistema com índio(III), no sentido de esclarecer a ausência de complexos com nuclearidades maiores como observado com o análogo de gálio(III).

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS A RESPEITO DOS SISTEMAS OXAZOLÍNICOS

Durante as reproduções das sínteses dos complexos oxazolínicos discutidos nesta tese, alguns deles obtidos previamente durante o mestrado, os resultados evidenciaram um efeito negativo da armazenagem dos reagentes, especialmente da oxazolina de partida (Phox), por períodos longos. Após a purificação deste reagente, as reações foram reproduzidas como relatadas anteriormente.

Nas tentativas de reprodução da síntese do complexo que achávamos se tratar do $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$, o isolamento do produto binuclear $[(\text{thf})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ti}(\text{thf})_2\text{Cl}_2]$ foi um forte indicativo de que o uso “*in situ*” do pré-ligante causou uma série de reações redox paralelas, com a formação de vários produtos e a diminuição da reprodutibilidade dos experimentos. Na continuidade deste trabalho, para evitar tais reações redox na presença de titânio(III), a síntese do pré-ligante litiado será realizada em escala maior, para permitir o seu isolamento. Isso poderá evitar a presença de enxofre elementar residual, e garantir, dentro do possível, a disponibilidade do pré-ligante para uma reação na proporção 2:1 (L:M) sem a oxidação do centro metálico. Com tais modificações, espera-se a obtenção da espécie paramagnética $[\text{TiCl}(\text{N,S-Phox})_2]$.

O novo refinamento dos dados cristalográficos (obtidos no mestrado) do complexo $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ confirmou o equívoco na formulação original do complexo mononuclear de titânio(IV). Este resultado, assim como o isolamento de um complexo análogo, $[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$, na reação entre $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ e o pré-ligante $\text{Li}(\text{N,Se-Phox})$, evidenciou, mais uma vez, o interessante comportamento redox destes ligantes oxazolinilcalcogenofenolatos.

Outra reação paralela foi evidenciada após a recristalização do produto **1-Ga**, a qual levou à obtenção do complexo trinuclear $[\text{Ga}_3(\mu\text{-S})_3(\text{N,S-Phox})_3]$, produto **2-Ga**. A formação deste complexo trimetálico envolve a redução do enxofre elementar empregado na síntese do pré-ligante $\text{Li}(\text{N,S-Phox})$. Este resultado corrobora diversas observações, feitas no nosso grupo de pesquisa, de que o sistema oxazoliniltiofenolato é sujeito a reações de oxirredução que podem envolver o ligante e/ou os cátions metálicos, além do enxofre elementar.

Quanto a este complexo trinuclear de gálio(III), **2-Ga**, a confirmação da existência de moléculas de thf dentro dos canais da rede cristalina evidenciou que estes canais são estruturalmente versáteis e podem acomodar diferentes moléculas “convidadas”.

A síntese bem-sucedida de um complexo diamagnético e mononuclear ocorreu utilizando o precursor metálico $[\text{InCl}_3(\text{thf})_3]$ e o ligante $(\text{N,S-Phox})^-$ na proporção estequiométrica 1:2 metal/ligante, rendendo o complexo de formulação $[\text{InCl}(\text{N,S-Phox})_2]$, **1-In**. A síntese desse produto estabelece condições de base adequadas para investigações magnéticas de seus análogos de vanádio(III) e vanádio(IV) previamente sintetizados. Adicionalmente, neste caso específico, não foram observadas reações redox semelhantes às que ocorreram com gálio(III), o que destaca esse sistema como promissor para aplicações potenciais como solvente diamagnético.

Os resultados alcançados até o momento com o pré-ligante $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$, ou seja, sem enxofre como átomo doador, também sugerem uma forte tendência a reações redox com o vanádio nos estados de oxidação +III e +IV, mas não com o titânio(III). Os resultados preliminares sugerem que o titânio(III) esteja no limiar da reatividade redox do ligante carbaniônico N,C-Phox^- . Por outro lado, reações de redução de $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^0$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ e Co) promovidas por este ligante já haviam sido relatadas na literatura.⁸²

A obtenção da oxazolina dimérica Phox-Phox foi de importância fundamental para se conhecer melhor a reatividade do pré-ligante $\text{Li}(\text{N,C-Phox})$. A resolução da estrutura molecular e cristalina deste dímero é um resultado inédito na literatura.

Para projeções futuras de continuidade deste trabalho, as reações descritas recentemente serão reproduzidas e novas reações com variações dos ligantes oxazolínicos serão realizadas para completar a série de produtos. Além disso, reproduções das reações com os pré-ligantes $\text{Li}(\text{N,S-Phox})$ e $\text{Li}(\text{N,Se-Phox})$ serão realizadas após o isolamento das espécies litiadas (antes da reação com os precursores metálicos), visando a obtenção dos complexos paramagnéticos de titânio(III).

Em resumo, a reatividade intrigante dos sistemas oxazolínicos descritos nesta tese, a qual envolve os potenciais redox dos pré-ligantes, dos calcogênios e dos íons metálicos, assim como os requerimentos espaciais da oxazolína funcionalizada, merece ser investigada para permitir não só a racionalização do conjunto de dados obtidos até o momento, mas também a previsão de novos produtos a serem obtidos.

Este trabalho contribui com a racionalização e identificação de espécies formadas devido à reatividade dos sistemas oxazolínicos, estabelecendo protocolos reacionais que devem ser seguidos para a obtenção de complexos paramagnéticos, e, na continuação deste trabalho, a investigação das propriedades magnéticas destes complexos.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS COM LIGANTES IMIDODICALCOGENODIFOSFINATOS

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFORMAÇÕES SOBRE OS SISTEMAS $[Ln\{N(EPPPh_2)_2\}_3]$, $Ln = Er^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}$; $E = S, O, Se$

Neste capítulo serão discutidos as sínteses e os estudos das propriedades magnéticas de complexos de lantanídeos com ligantes imidotetrafenilidicalcogenofosfinatos, destacando o interesse particular nos íons érbio(III) e disprósio(III). A síntese destes complexos tem o objetivo principal de avaliar a possibilidade de aplicação destes sistemas como magnetos moleculares (SMMs).

Como descrito na Introdução desta tese (Capítulo 1), os SMMs são complexos biestáveis que reúnem propriedades de magnetos clássicos (relaxação induzida termicamente) e quânticos (tunelamento quântico). No caso de compostos com metais da série $4f$, estes sistemas são caracterizados por um estado fundamental com um valor alto do momento angular total (\vec{J}), bem como por um desdobramento de campo zero axial (D) energeticamente significativo e uma temperatura de bloqueio elevada (T_B).

Outro aspecto importante a ser destacado é a influência da distribuição espacial de densidade eletrônica dos cátions Ln^{3+} e da simetria do campo ligante nas propriedades magnéticas dos complexos. A escolha adequada dos ligantes e da sua geometria de aproximação tem efeitos diretos sobre a anisotropia do sistema, através da maximização ou minimização do desdobramento energético induzido pelo campo ligante.

Por fim, vale lembrar a possibilidade de se explorar ajustes estruturais nesta classe de ligantes (mudanças nos átomos doadores e nos substituintes arila ou alquila nos átomos de fósforo) para avaliar os impactos destas mudanças nas propriedades magnéticas dos produtos de complexação com íons lantanídeos. Tais propriedades ainda não foram descritas na literatura, e é nesse contexto que o presente trabalho busca se inserir.

5.2 PRÉ-LIGANTES

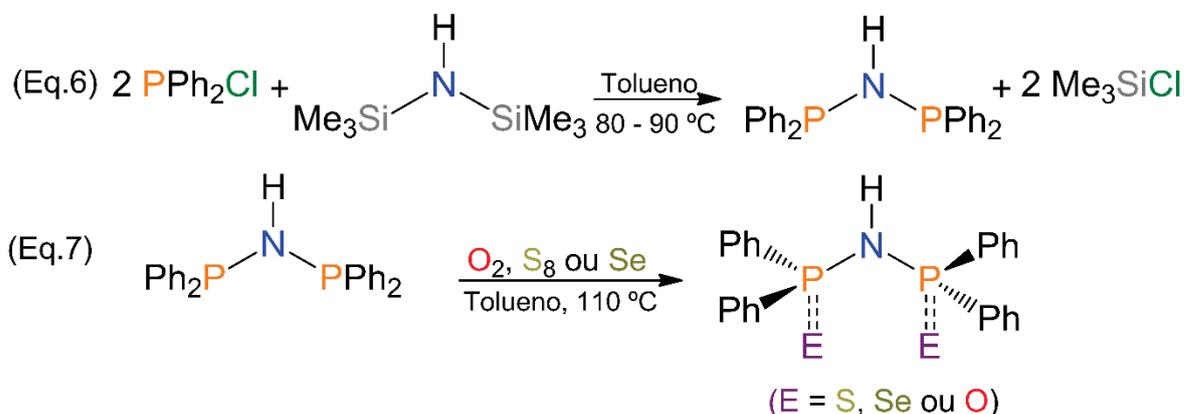
As metodologias de síntese empregadas neste trabalho para obtenção dos pré-ligantes foram desenvolvidas ou adaptadas em parceria com o Dr. Diego Eduardo Lima Seckler (então doutorando do PPGQ/UFPR). Uma vez estabelecidas as condições sintéticas,

os procedimentos foram reproduzidos e otimizados em nosso laboratório, sob atmosfera inerte, o que permitiu a obtenção dos produtos com alto grau de pureza e bons rendimentos.

5.2.1 Síntese e caracterização dos pré-ligantes⁹⁷

A classe dos imidodicalcogenofosfinatos, $N(EPR_2)_2^-$ ($E = O, S$ ou Se ; $R = Ph$ neste trabalho) é conhecida por gerar ligantes extremamente versáteis, os quais formam anéis quelatos “livres” de átomos de carbono. Seu modo de coordenação bi- ou tridentado, com possibilidade de modulação dos átomos doadores, confere a estes compostos propriedades distintas que são exploradas em estudos de estereoquímica⁹⁸ e luminescência,⁹⁹ entre outros. Sua síntese pode ser dividida em duas etapas, em que a primeira envolve a reação de hexametildisilazano (hmds) e clorodifenilfosfina em tolueno (proporção 1:2) sob aquecimento, Equação 6. Nesta etapa, a força motriz é a formação das ligações P–N e do cloreto de trimetilsilano, Me_3SiCl , levando à obtenção do intermediário de reação bis(difenilfosfino)amina, $NH(PPh_2)_2$, comumente referido na literatura como DPPA.

Na segunda etapa, os dois átomos de fósforo são oxidados na presença de diferentes calcogênios (oxigênio, enxofre ou selênio), possibilitando assim a obtenção de uma gama de pré-ligantes potencialmente bidentados. A oxidação dupla leva à formação de compostos de formulação $Ph_2(E)NHP(E)Ph_2$, $E = O, S, ou Se$, Equação 7.



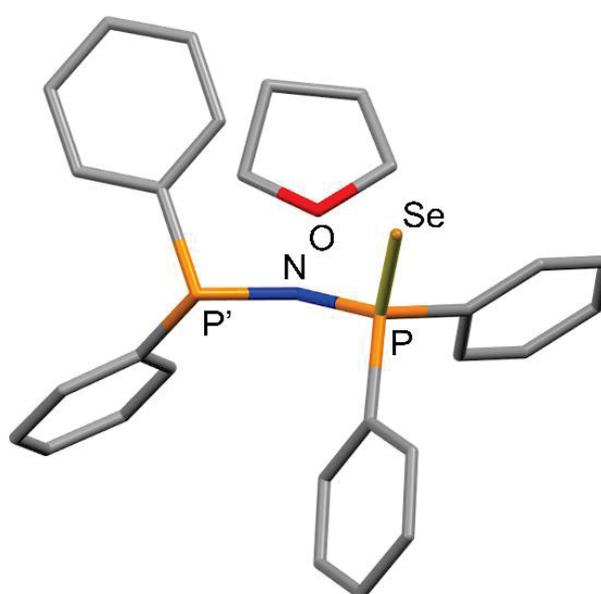
FONTE: O AUTOR (2024).

Os compostos $NH(EPPH_2)_2$ podem ocorrer em diferentes formas tautoméricas. No entanto, apesar de existirem relatos de síntese em que os produtos apresentam um hidrogênio deslocalizado entre os átomos de calcogênio,¹⁰⁰ dados espectroscópicos de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear indicam que, na forma mais frequente, o hidrogênio liga-se ao átomo de nitrogênio,⁹⁷ como representado acima.

O excesso de calcogênio utilizado na segunda etapa da reação (seção 3.3.6) mostrou-se importantíssimo para a oxidação completa dos centros de fósforo, pois, em uma

das sínteses do pré-ligante $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ em que a adição de selênio foi realizada de forma estequiométrica, foi observada a formação de um produto alternativo com apenas um dos átomos de fósforo oxidado. A estrutura cristalográfica deste produto, o qual contém uma unidade $\text{P}=\text{Se}$, quatro grupos fenílicos e uma molécula de thf de cristalização, é inédita, e o seu refinamento encontra-se em fase de execução. Uma representação do composto $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ e alguns dados cristalográficos preliminares são mostrados na FIGURA 51.

FIGURA 51: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPOSTO $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ OBTIDO APÓS A MONO-OXIDAÇÃO DA BIS(DIFENILFOSFINO)AMINA. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA



Fórmula unitária	$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{SeNP}_2\text{O}$	
Grupo espacial	Triclínico P-1	
Principais parâmetros cristalográficos (Å°)	$a=9,49$	$\alpha = 68,88$
	$b=10,28$	$\beta = 87,25$
	$c=13,60$	$\gamma = 83,63$
V	1216,12 Å^3	
Z	4	

FONTE: O AUTOR (2024).

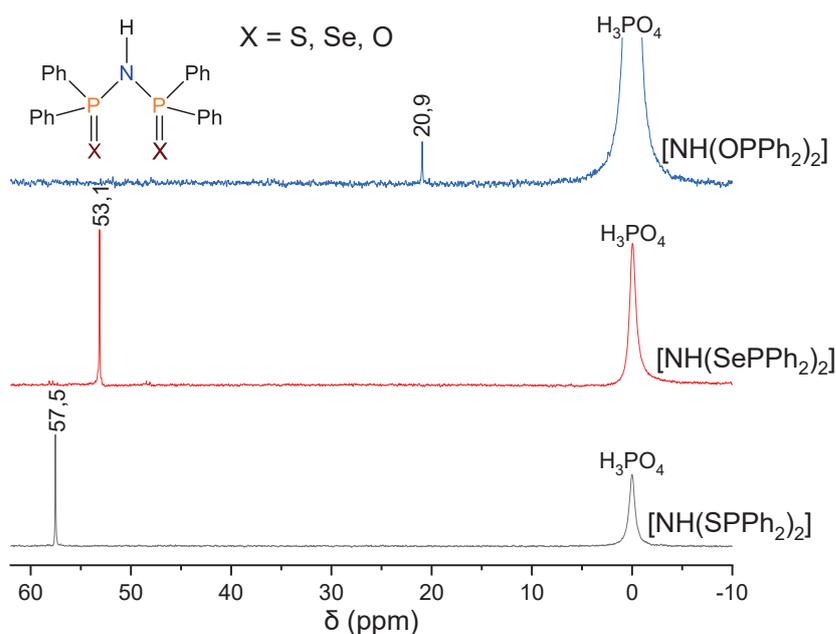
O isolamento desta forma mono-oxidada do pré-ligante não é completamente inesperado. Pravat e colaboradores¹⁰¹ mostraram, por exemplo, que a espécie mono-oxidada $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{O})\text{Ph}_2$, quando exposta novamente a um excesso de H_2O_2 (30% m/m), resulta na conversão completa ao produto $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$. Este procedimento foi acompanhado pelos autores por RMN de ^{31}P , e a obtenção do produto duplamente oxidado foi confirmada pela observação de um único simpleto em 20,7 ppm. Incluindo a mono-oxidação, componentes distintos desta classe de ligantes têm sido obtidos através de modificações no caráter macio/duro dos átomos doadores ou de variações no tamanho dos anéis quelatos.¹⁰²

À luz destas informações, todos os pré-ligantes obtidos neste trabalho foram analisados por RMN de ^{31}P e de ^1H , bem como por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para os compostos $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ e $\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$, também foi realizada a análise elementar (CHN). A análise por RMN de ^{31}P permite a verificação da oxidação dos

dois átomos de fósforo dos pré-ligantes através do surgimento de apenas um simpleto em cada espectro.

Os diferentes níveis de blindagem dos átomos de fósforo, causados pela proximidade dos átomos dos calcogênios (O, S e Se) e pela possibilidade de tautomeria, diferenciam os seus deslocamentos químicos. Assim, os compostos contendo as ligações P=O, P=Se e P=S apresentam deslocamentos químicos de ^{31}P iguais a 20,9,¹⁰¹ 53,1 e 57,5 ppm respectivamente¹⁰⁰, FIGURA 52. Estes valores refletem diferentes influências sobre a densidade eletrônica responsável pela blindagem dos átomos de fósforo, como as diferenças de eletronegatividade e de polarizabilidade dos calcogênios, e as formas tautoméricas predominantes nos diferentes sistemas, as quais se devem à possibilidade de deslocalização eletrônica e de próton no esqueleto E–P–N–P–E das moléculas.¹⁰³

FIGURA 52: ESPECTROS DE RMN DE ^{31}P (80 MHz, 4,7 T, CDCl_3) OBTIDOS PARA OS PRÉ-LIGANTES $\text{NH}(\text{OPh}_2)_2$ (EM AZUL), $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ (VERMELHO) E $\text{NH}(\text{SPPh}_2)_2$ (PRETO)



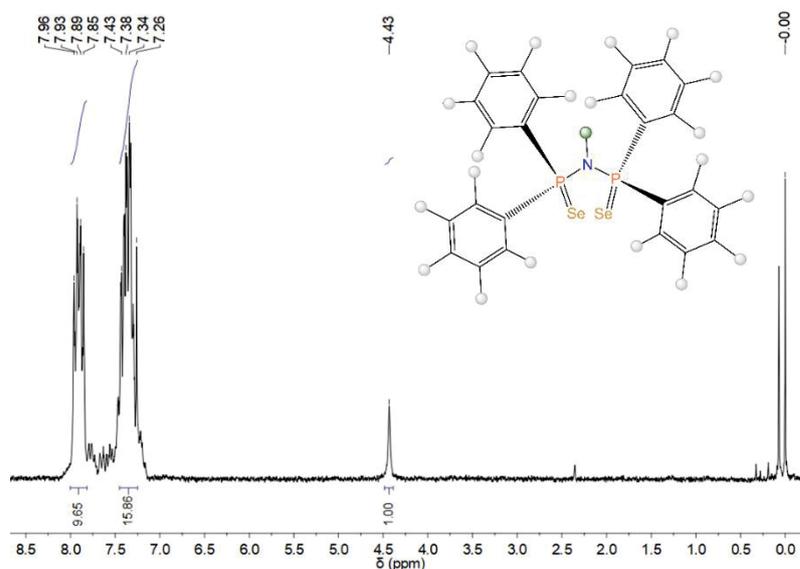
FONTE: O AUTOR (2024).

Considerando a similaridade entre os espectros de ^1H dos diferentes pré-ligantes, apenas os dados referentes ao composto $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ serão apresentados e discutidos neste trabalho, FIGURA 53.

O espectro apresenta os conjuntos de sinais esperados para o $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$. O simpleto em 4,43 ppm refere-se ao hidrogênio do grupo NH (1H), enquanto os multipletos entre 7 e 8 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos.¹⁰¹ O sinal centrado em 7,89 ppm corresponde aos hidrogênios na posição *orto* dos anéis (8H), enquanto o segundo multipletos em 7,34 ppm deve-se aos hidrogênios nas posições *meta* e *para* (12 H). O valor da

integral para o sinal centrado em 7,34 ppm, mais elevado do que o esperado para a molécula, deve-se à presença do sinal do clorofórmio ($\delta = 7,26$ ppm) e de tolueno residual da síntese ($\delta = 2,36$ e $7,00-7,38$ ppm).¹⁰⁴ Adicionalmente, a presença de ácido fórmico ($\delta = 8,03$ ppm), impureza relativamente comum em CDCl_3 , poderia explicar a integral mais alta na região de 7,9 ppm.¹⁰⁵ Já o sinal com deslocamento de 0,07 ppm é referente à presença da graxa de silicone utilizada na vidraria durante a síntese deste pré-ligante.

FIGURA 53: ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200 MHz, 4,7 T, CDCl_3) OBTIDO PARA O PRÉ-LIGANTE $\text{NH}(\text{SePPH}_2)_2$.

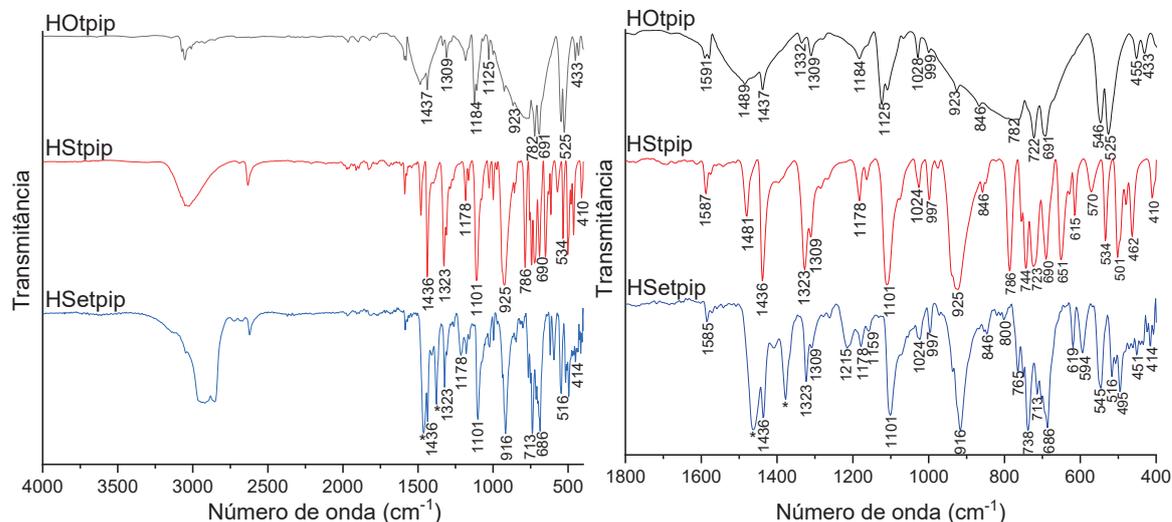


FONTE: O AUTOR (2024).

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho evidenciou a similaridade entre os compostos analisados, os quais apresentaram perfis espectrais análogos. Notoriamente, o espectro do pré-ligante $\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$ apresentou um forte alargamento de suas bandas; este último pode ser relacionado ao comportamento higroscópico do material, que se tornou evidente na maceração do sólido para análise em pastilha de KBr. Outra possibilidade é a presença de impurezas como o ácido difenilfosfínico ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$), que pode ser formado após uma exposição longa do ligante a umidade. Vale destacar também que esta classe de ligantes pode apresentar diferentes formas tautoméricas, o que justificaria um alargamento das bandas de absorção.

Os pequenos deslocamentos observados nos números de onda de alguns modos vibracionais estão dentro do limite de resolução do equipamento (4 cm^{-1}). Devido à maior sensibilidade à umidade do composto $\text{NH}(\text{SePPH}_2)_2$, sua análise foi realizada em emulsão com óleo mineral (Nujol). Neste caso pode ocorrer uma sobreposição dos modos vibracionais da amostra com os do próprio Nujol, FIGURA 54 e TABELA 15.

FIGURA 54: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRÉ-LIGANTES NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . A DIREITA, APRESENTA-SE UMA AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm^{-1}



FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA 15: ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS NA REGIÃO DO IV REGISTRADAS PARA OS PRÉ-LIGANTES SINTETIZADOS NESTE TRABALHO

Número de onda (cm^{-1})			Atribuições Tentativas ⁵⁰
NH(OPPh ₂) ₂	NH(SPhPh ₂) ₂	NH(SePPh ₂) ₂	
1489, 1437	1481, 1436	1436	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1332	1323	1323	$\delta(\text{N}-\text{H})$
1309, 1184	1306, 1178	1309, 1178	$\delta(\text{C}-\text{H})$
1125, 1028	1101, 1024	1101, 1024	$\nu(\text{P}-\text{C})$
923	925	916	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{N})$
846, 782	846, 786	848, 763	$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{N}-\text{P})$
722	744, 723	738, 713	$\gamma(\text{C}-\text{H})$
-	570	594	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{N}-\text{P})$
525	534	545	$\nu(\text{P}-\text{X})$ (X = O, S ou Se)

FONTE: O AUTOR (2024).

Os modos vibracionais atribuídos ao esqueleto carbônico dos grupos fenila são dominantes nos espectros registrados; eles ocorrem em posições atribuídas a compostos contendo benzeno monossustituído.¹⁰⁶ Alguns destes modos são representados pelas bandas em 1436 e 1101 cm^{-1} , características de vibrações $\nu(\text{C}-\text{C})$ em grupos fenilas ligados a átomos de fósforo tetracoordenado.¹⁰⁷

Além das bandas mencionadas acima, outros modos característicos deste tipo de composto são as vibrações do grupamento P–N–P, que podem ser observadas em 846 (absorção fraca) e 915-925 (forte) cm^{-1} . Outro modo vibracional que auxilia na confirmação da obtenção do composto de interesse (na forma protonada) é o modo vibracional $\delta(\text{N}-\text{H})$ com

ocorrência em 1323 cm^{-1} . Já as vibrações atribuídas aos modos vibracionais P–E (E = O, S ou Se) são encontradas entre $550\text{-}520\text{ cm}^{-1}$.⁵⁰ Os números de onda observados para estes modos vibracionais, em ordem decrescente P=Se (545 cm^{-1}), P=S (534 cm^{-1}) e P=O (525 cm^{-1}), refletem diretamente a ordem de ligação dos átomos de fósforo com o respectivo calcogênio.

Os resultados da análise elementar nas amostras de $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ e $\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$ são apresentados na TABELA 16 e são compatíveis com as estruturas propostas. Os erros experimentais podem estar relacionados com a presença de moléculas de solvente de cristalização, mas são aceitáveis dentro dos limites normalmente exigidos para publicação em periódicos.

TABELA 16: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR NOS COMPOSTOS $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ E $\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$

Teores (%)	$\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$		Teores (%)	$\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$	
	Calc.	Exp.		Calc.	Exp.
C	53,06	53,91	C	69,06	69,10
H	3,90	4,26	H	5,07	5,16
N	2,58	2,55	N	3,36	3,18

FONTE: O AUTOR (2024).

As estruturas cristalográficas de todos estes pré-ligantes são reportadas na literatura, existindo estruturas com e sem moléculas de solvente de cristalização, e com variações sutis nos comprimentos e ângulos de ligação.¹⁰⁸ Desta forma, com exceção do $\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$ – que foi obtido como um sólido microcristalino – os demais ligantes tiveram as suas identidades confirmadas por determinação de cela unitária através da análise por difração de raio X de monocristal, TABELA 17.

TABELA 17: DADOS CRISTALOGRÁFICOS SELECIONADOS PARA OS PRÉ-LIGANTES $\text{NH}(\text{SPPH}_2)_2$ E $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ ⁹⁷

	$\text{NH}(\text{SPPH}_2)_2$	$\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$
Fórmula unitária	$\text{S}_2\text{P}_2\text{NC}_{24}\text{H}_{21}$	$\text{Se}_2\text{P}_2\text{NC}_{24}\text{H}_{21}$
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
Parâmetros reticulares Å°	$a = 10,64\text{ Å}$	$a = 10,69\text{ Å}$
	$b = 10,80\text{ Å}$	$b = 10,91\text{ Å}$
	$c = 11,01\text{ Å}$	$c = 11,17\text{ Å}$
	$\alpha = 64,29^\circ$ $\beta = 80,55^\circ$ $\gamma = 75,56^\circ$	$\alpha = 63,58^\circ$ $\beta = 75,68^\circ$ $\gamma = 80,65^\circ$
Volume da célula unitária	1098 Å^3	1128 Å^3

FONTE: O AUTOR (2024).

Este conjunto de resultados indica que estão bem estabelecidas as metodologias sintéticas para a obtenção de todos os pré-ligantes de interesse desta etapa do projeto. Com isso, foi dado prosseguimento ao trabalho, partindo-se para a preparação dos precursores metálicos necessários à síntese dos complexos de interesse. Estes resultados serão apresentados a seguir.

5.3 PRECURSORES METÁLICOS

5.3.1 Síntese dos complexos $[MCl_2(thf)_5][MCl_4(thf)_2]$ (M = Er, Dy e Tb)

Como mencionado na seção experimental, a metodologia de síntese destes complexos anidros foi desenvolvida em nosso grupo de pesquisa pelo Dr. Guilherme Augusto Barbosa, hoje egresso do PPGQ. A rota consiste em adições sucessivas do agente desidratante trietilortofornato (teof) sobre a solução ou suspensão do sal hidratado do lantanídeo em thf; cada adição é seguida da remoção a vácuo do solvente e dos subprodutos líquidos (etanol e metanoato de etila) até a secura. Ao final do processo, o produto é recristalizado em thf a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Esta metodologia apresenta diversas vantagens em relação a outros procedimentos descritos na literatura para a obtenção de haletos anidros de lantanídeos a partir dos respectivos sais hidratados. Algumas destas vantagens são relacionadas ao tempo de reação, à facilidade de manipulação do agente desidratante (teof), à solubilidade dos materiais de partida, e ao fato de não serem necessárias etapas adicionais de purificação dos produtos.

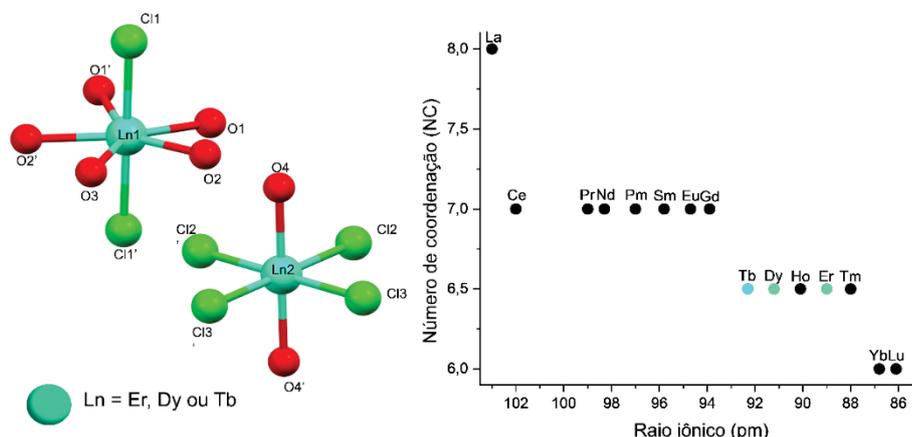
Neste trabalho foram sintetizados três precursores metálicos, todos formulados como $[LnCl_2(thf)_5][LnCl_4(thf)_2]$, onde Ln = Er, Dy ou Tb no estado de oxidação +III, FIGURA 55. No cátion $[LnCl_2(thf)_5]^+$, o íon lantanídeo(III) heptacoordenado está ligado a dois cloretos terminais e cinco moléculas de thf, apresentando uma geometria bipiramidal pentagonal. Já no ânion octaédrico, $[LnCl_4(thf)_2]^-$, estão presentes dois ligantes thf em orientação *trans* e quatro cloretos terminais.

Através de dados cristalográficos, White e colaboradores avaliaram a relação entre o raio do íon Ln^{3+} e o seu número de coordenação (NC) em complexos do tipo " $LnCl_3(thf)_x$ ", e indicaram uma tendência à diminuição do NC à medida que o raio iônico do átomo ou íon central diminui, como efeito da contração lantanídica.¹⁰⁹ Desta forma, os íons Ln^{3+} do início da série tendem a formar compostos hepta- ou octacoordenados, enquanto aqueles localizados no final da série tendem a formar complexos com NC menor do que sete, FIGURA 55.

Por se tratar de uma metodologia bem implementada em nosso grupo de pesquisa e ter mostrado eficiência na obtenção dos produtos desejados em outras ocasiões, estes precursores metálicos anidros foram analisados apenas por espectroscopia de absorção na

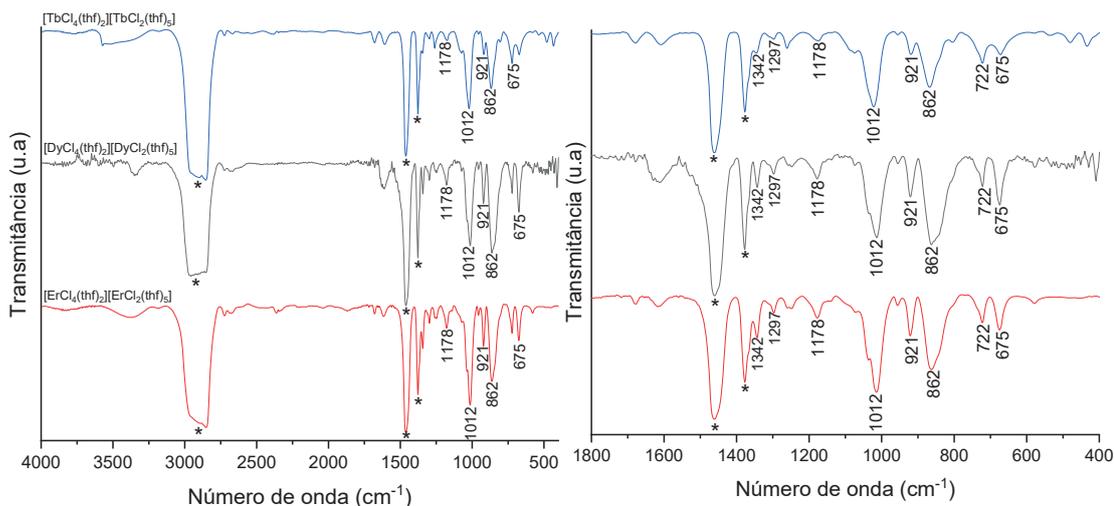
região do infravermelho, FIGURA. A análise por FTIR dos sólidos evidenciou a presença de thf, com o surgimento de bandas características na região de 862 cm^{-1} , $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, e 1012 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$.¹¹⁰ Estas bandas são observadas com deslocamentos significativos em relação ao thf livre, sugerindo a coordenação ao centro metálico. Os demais modos vibracionais podem ser atribuídos ao esqueleto carbônico das moléculas de thf. Os modos vibracionais observados corroboram os dados de literatura para os complexos isoestruturais com os íons térbio, hólmio, érbio, itérbio, gadolínio e disprósio.

FIGURA 55: ESQUERDA: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPLEXOS ANÁLOGOS DE ÉRBIO(III), DISPRÓSIO(III) E TÉRBIO(III), $[\text{LnCl}_2(\text{THF})_5][\text{LnCl}_4(\text{THF})_2]$. DIREITA: CORRELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE COORDENAÇÃO E O RAIÃO IÔNICO EM COMPOSTOS DO TIPO “ $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ ”. O VALOR 6,5 APLICA-SE AOS COMPLEXOS IÔNICOS REPRESENTADOS À ESQUERDA E SIGNIFICA UMA MÉDIA ARITMÉTICA ENTRE AS UNIDADES ANIÔNICA E CATIÔNICA. FIGURA ADAPTADA DE TADEUSZ LIS E COLABORADORES, CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTER (CCDC) 2052291



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA 56: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS COMPLETOS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DOS PRECURSORES METÁLICOS, REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . EM VERMELHO, O COMPLEXO $[\text{ErCl}_2(\text{THF})_5][\text{ErCl}_4(\text{THF})_2]$, EM PRETO $[\text{DyCl}_2(\text{THF})_5][\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]$, E EM AZUL $[\text{TbCl}_2(\text{THF})_5][\text{TbCl}_4(\text{THF})_2]$. À DIREITA, UMA EXPANSÃO DA REGIÃO DE MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm^{-1}

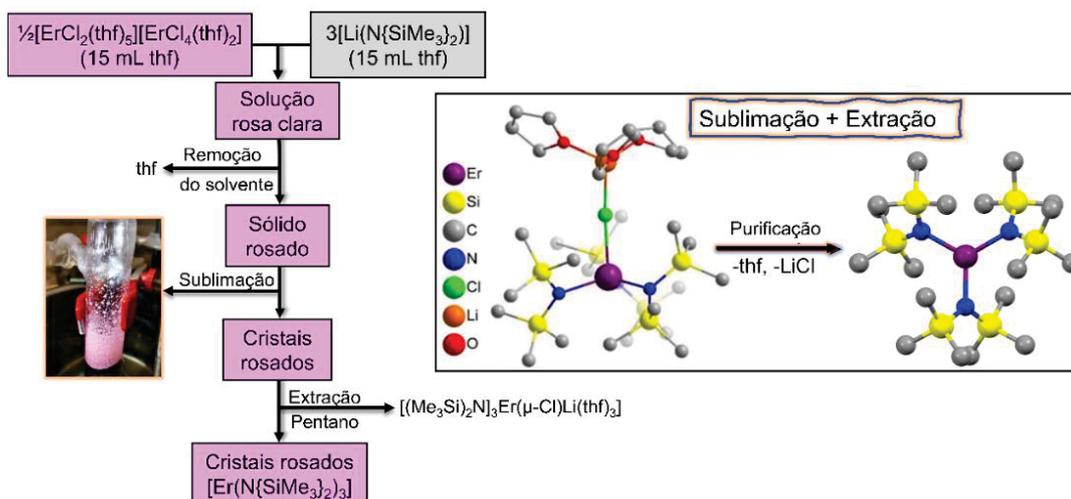


FONTE: O AUTOR (2024).

5.3.2 Síntese dos complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{45}$ (Ln = Er, Dy e Tb)

As reações utilizando o pré-ligante $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ com os precursores metálicos de érbio(III), disprósio(III) e térbio(III), descritas na seção 3.3.7.2, estão exemplificadas no Esquema 7 com o complexo de érbio(III). A força motriz da reação é a precipitação de cloreto de lítio no meio orgânico.

ESQUEMA 7: EQUAÇÃO E ETAPAS DE OBTENÇÃO DO COMPLEXO $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$. À DIREITA, DIAGRAMA DE BOLSAS E BASTÕES DESTACANDO O EFEITO DA SUBLIMAÇÃO E EXTRAÇÃO EM N-PENTANO NA PURIFICAÇÃO DESTES COMPLEXOS

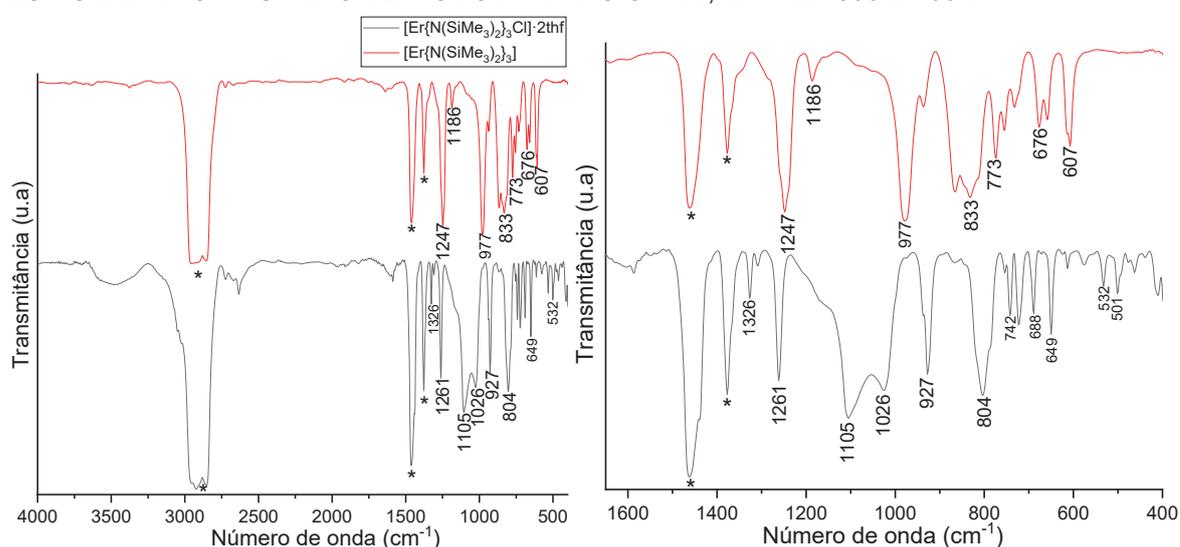


FONTE: ADAPTADO DE BROWN *ET AL.* (2015).¹¹¹

A síntese dos tris-amidetos de lantanídeos, $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, foi relatada pela primeira vez por Bradley e colaboradores.¹¹² Anos após essa publicação, Zhou e colaboradores,¹¹³ com o intuito de compreender melhor a reatividade desses sistemas,

fizeram a síntese racional de complexos do tipo $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{thf})_3$, Ln = Nd, Sm e Eu, que até então eram tratados como subprodutos reacionais. Segundo Zhou, os complexos com cloreto em ponte entre os íons Ln^{3+} e Li^+ são isolados após a recristalização (em tolueno) do produto da reação apresentada no topo do Esquema 1. Por esta razão, para a síntese do complexo livre de LiCl e thf, ou seja, $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, decidimos realizar os procedimentos de sublimação e extração com pentano indicados no Esquema. Tal purificação, introduzida (portanto) neste trabalho, foi acompanhada através da análise por absorção na região do infravermelho, FIGURA 57.

FIGURA 57: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Er}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (PRETO) E $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (VERMELHO), REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . À DIREITA, UMA EXPANSÃO DA REGIÃO DE MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm^{-1}



FONTE: O AUTOR (2024).

A análise por FTIR do sólido obtido antes da sublimação evidenciou a presença de modos vibracionais característicos do thf na região entre 800 e 1200 cm^{-1} , corroborando a formação do complexo com cloreto em ponte, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Er}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{thf})_3$. Já os cristais isolados após a sublimação e recristalização adicional em pentano apresentaram uma boa compatibilidade com o perfil espectral do trisamideto de lantanídeo puro, de acordo com as análises reportadas para os análogos de neodímio, samário, európio¹¹³ e disprósio.¹¹⁴ Alguns dos principais modos vibracionais deste produto puro são registrados em 1247 cm^{-1} , $\nu(\text{C-Si})$;¹¹⁵ 977 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{Si-N-Si})$;¹¹⁶ e 607 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{Si-N-Si})$.¹¹⁷

Os resultados da análise dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio realizada no sólido isolado depois da sublimação/recristalização são sumarizados na TABELA 18.

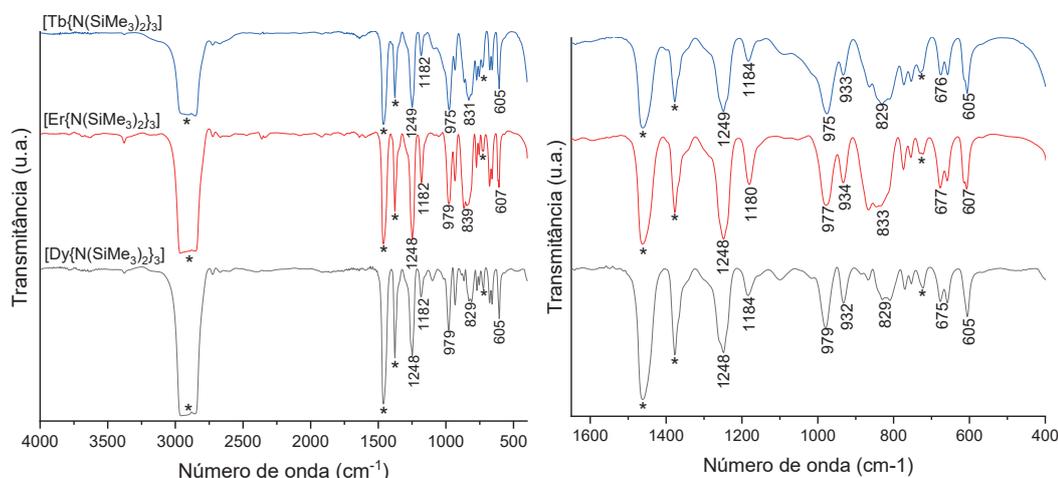
TABELA 18: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR OBTIDOS PARA O COMPLEXO $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$

$[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$		
Teores (%)	Calc.	Exp.
C	33,34	33,14
H	8,39	8,58
N	6,48	6,31

FONTE: O AUTOR (2024).

Estes resultados confirmaram ser necessária a sublimação, seguida da recristalização em pentano, para a obtenção do produto $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ puro e em excelente rendimento. Com base nestas informações, os trisamidetos análogos de disprósio(III) e térbio(III) foram preparados e purificados pela mesma metodologia empregada para o érbio(III). Todos os produtos tiveram as suas identidades confirmadas através de análises por FTIR, FIGURA 58.

FIGURA 58: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ e Tb), LINHAS PRETA, VERMELHA E AZUL RESPECTIVAMENTE, REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . À DIREITA, UMA EXPANSÃO DA REGIÃO DE MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1800 E 400 cm^{-1}



FONTE: O AUTOR (2024).

Também nos casos de Dy^{3+} e Tb^{3+} , a ausência dos modos vibracionais referentes às moléculas de thf sugere a obtenção do complexo $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ puro. Os pequenos deslocamentos de bandas observados entre os espectros podem ser atribuídos às forças de ligações distintas em decorrência da variação dos raios iônicos.

A similaridade entre os espectros indica a boa reprodutibilidade da metodologia. A região espectral acima de 3000 cm^{-1} não apresenta nenhum modo vibracional, indicando que as condições anidras foram mantidas durante toda a reação. Vale ressaltar que estes complexos apresentam número de coordenação baixo no que diz respeito a lantanídeos;

portanto, as sínteses destes complexos requerem um ambiente reacional livre de umidade e materiais de partida (de preferência) recém-preparados.

5.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE Er^{3+} , Dy^{3+} E Tb^{3+} COM OS PRÉ-LIGANTES $\text{N}(\text{OPPh}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{SPPH}_2)_2^-$ E $\text{N}(\text{SePPH}_2)_2^-$

5.4.1 Reação entre $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ e o pré-ligante $\text{N}(\text{OPPh}_2)_2^-$ onde (Ln = Er ou Dy)

É importante ressaltar que o composto $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, utilizado como precursor metálico nesta sequência de reações, foi o primeiro exemplo de um complexo mononuclear equatorialmente coordenado de lantanídeo que apresentou comportamento de SIM, com valores significativos de temperatura de bloqueio e U_{eff} .⁴⁵ Isso motivou estudos adicionais para a obtenção de complexos similares, visando ajustar a simetria do campo ligante e minimizar as repulsões intereletrônicas com os íons Ln^{3+} centrais, estabilizando o estado fundamental dos complexos resultantes.

O procedimento experimental adotado para as reações em proporção molar 1:3 entre os precursores metálicos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (Ln = Er ou Dy) e o pré-ligante $\text{NH}(\text{OPPh}_2)_2$ foi baseado no relato de Katkova e colaboradores.⁶⁴ Desta forma, a solução do precursor metálico em thf foi adicionada sobre a suspensão do pré-ligante também em thf. Após 18 horas sob agitação magnética, o solvente foi removido a vácuo e o sólido resultante foi recristalizado em tolueno.

Esta metodologia permitiu a obtenção dos complexos desejados em um curto espaço de tempo e com bons rendimentos, se comparada à síntese dos produtos com enxofre e selênio como átomo doador, que serão apresentados nas próximas seções. A partir das respectivas soluções de recristalização, foram isolados cristais de cor rosa clara, produto **1-Er**, e cristais incolores, produto **1-Dy**. Ambos os produtos tiveram seus espectros de infravermelho registrados e foram comparados com o espectro do pré-ligante, FIGURA 59.

O perfil espectral registrado para os produtos **1-Er** e **1-Dy** é compatível com a coordenação do pré-ligante $\text{N}(\text{OPPh}_2)_2^-$, a qual é corroborada pelos modos vibracionais em 1213 e 1127 cm^{-1} , atribuídos a $\nu(\text{P-N-P})$, e 1088 e 1063 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos $\nu(\text{P-O})$.¹¹⁸ Vale ressaltar ainda que a ausência de modos vibracionais na região entre 3100 e 4000 cm^{-1} indica que não há água de solvatação nos cristais, nem coordenada ao centro metálico.

Os produtos **1-Er** e **1-Dy** também foram analisados por difração de raios X de monocristal, que confirmou a obtenção dos complexos mononucleares de Er^{3+} e Dy^{3+} (FIGURA 60 para **1-Er**). A estrutura molecular do complexo **1-Dy** é análoga e pode ser encontrada na Figura A9 do Anexo 3.

TABELA 19: COMPARAÇÃO DE DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS PARA OS PRODUTOS 1-Er E 1-Dy

	1-Er	1-Dy
Fórmula unitária	C ₇₂ H ₆₀ ErN ₃ P ₆ O ₆ ·C ₄ H ₈ O	C ₇₂ H ₆₀ DyN ₃ P ₆ O ₆ ·C ₇ H ₈
Massa Molar/ g mol ⁻¹	1488,41	1501,66
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Temperatura de coleta de dados / K	299(2)	298(2)
Comprimento de onda da radiação Mo- Kα/ Å	0,71073	0,71073
a / Å	a = 13,3514(4)	a = 13,434(2)
b / Å	b = 14,1114(4)	b = 14,191(2)
c / Å	c = 21,6536(6)	c = 21,665(4)
α / °	71,3990(10)°	71,395(4)°
β / °	82,672(2)°	82,719(4)°
γ / °	62,7650(10)°	62,729(4)°
V / Å ³	3437,10(17) Å ³	3478,5(10) Å ³
Z; ρ _{calc} / Mg m ⁻³	2; 1; 1,438	2; 1; 1,434
μ / mm ⁻¹	1,418	1,269
F(000)	15148	1530
Cor do cristal e formato	Rosa; paralelepípedo	Incolor; paralelepípedo
Faixa de θ / °	2,3 a 27,5	2,2 a 25,0
Completeza de dados / %	97,8 (θ = 25,2°)	99,7 (θ = 25,0°)
Número de reflexões coletadas	47583	57443
Número de reflexões únicas	14941 (R _{int} =0,031)	12187 (R _{int} =0,089)
Dados (I > 2σI)	12651	9035
Dados / restrições / parâmetros	14941/0/787	12187/0/789
Qualidade de ajuste sobre F ²	1,161	1,064
R ₁ (I > 2σ ₁), wR ₂ (I > 2σ ₁) (*)	0,037, 0,098	0,044; 0,102
R ₁ , wR ₂ (todos os dados)	0,051, 0,0121	0,076; 0,117
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	1,50 e -1,26	0,96 e -0,92

FONTE: O AUTOR (2024).

Apesar das estruturas cristalográficas destes dois complexos já serem conhecidas na literatura, esta foi a primeira vez em que eles foram obtidos pela metodologia sintética utilizada neste trabalho. Além disso, a presença de thf e tolueno como solventes de cristalização ainda não havia sido descrita. Os comprimentos e ângulos de ligação envolvendo o centro metálico e os átomos de oxigênio (Tabela 20) são compatíveis com outros relatos para compostos octaédricos de lantanídeos com oxigênio como átomo coordenante.¹¹⁹

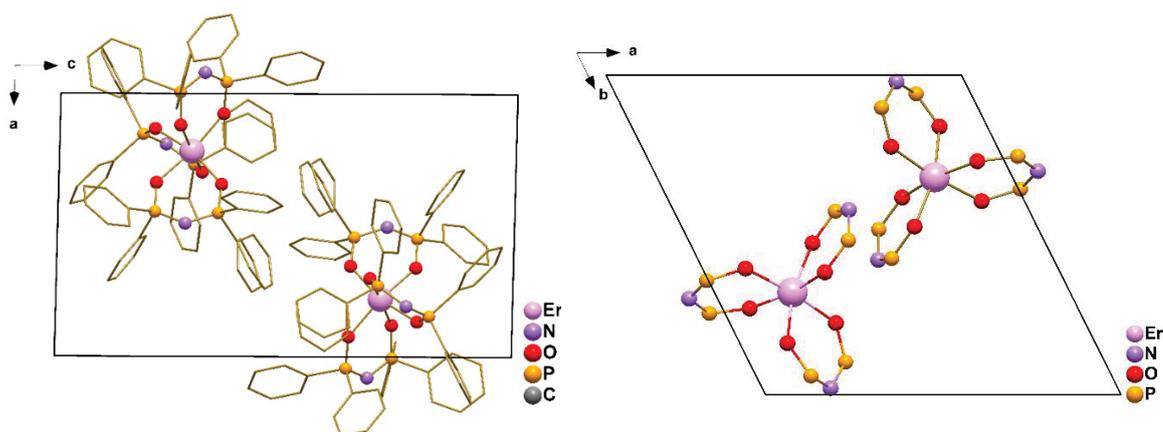
TABELA 20: COMPARAÇÃO ENTRE COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA **1-Er** E **1-Dy**

	Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos (°)	
	1-Er	1-Dy	1-Er	1-Dy
Er–O(1)	2,260(3)	2,294(3)	O(4)–Er–O(5)	98,01(12)
Er–O(2)	2,259(3)	2,292(4)	O(4)–Er–O(6)	100,64(10)
Er–O(3)	2,239(3)	2,267(3)	O(5)–Er–O(2)	172,58(11)
Er–O(4)	2,215(3)	2,265(3)	O(4)–Er–O(3)	82,71(10)
Er–O(5)	2,231(3)	2,244(3)	O(5)–Er–O(3)	85,46(12)
Er–O(6)	2,236(3)	2,265(3)	O(6)–Er–O(3)	167,37(11)
N(1)–P(2)	1,585(4)	1,581(4)	P(2)–N(1)–P(1)	125,2(2)
P(2)–O(2)	1,517(3)	1,520(4)	P(3)–N(2)–P(4)	128,8(2)

FONTE: O AUTOR (2024).

Os produtos **1-Er** e **1-Dy** cristalizam no sistema triclinico e no grupo espacial P-1, com uma molécula de solvente de cristalização por molécula do complexo. A cela unitária é composta por duas moléculas discretas, que não apresentam ligações de hidrogênio na estrutura ou no empacotamento; os anéis aromáticos orientados paralelamente estão muito distantes uns dos outros para gerar interações intermoleculares do tipo empilhamento $\pi-\pi$ ($> 4,0$ Å), FIGURA 61.

FIGURA 61: ESQUERDA: REPRESENTAÇÃO (BOLAS E BASTÕES) DA CELA UNITÁRIA DO PRODUTO **1-Er** AO LONGO DO EIXO *b*; OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA IMAGEM. DIREITA: REPRESENTAÇÃO DE BOLAS E BASTÕES DAS MOLÉCULAS DE **1-Er** AO LONGO DO EIXO *c*. SOMENTE OS PRINCIPAIS ÁTOMOS DOS ANÉIS QUELATOS FORAM EVIDENCIADOS, PARA MAIOR CLAREZA DO CORE DA ESTRUTURA DE **1-Er**



FONTE: O AUTOR (2024).

Os produtos **1-Er** e **1-Dy** foram submetidos também a análise elementar para determinação de seus teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, TABELA 21.

TABELA 21: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA OS PRODUTOS **1-Er** E **1-Dy**

$[Er\{N(OPPh_2)_2\}_3]\cdot C_4H_8O$			$[Dy\{N(OPPh_2)_2\}_3]\cdot C_7H_8$		
Teores (%)	Calc.	Exp.	Teores (%)	Calc.	Exp.
C	61,33	61,87	C	63,10	62,21
H	4,60	4,59	H	4,56	4,45
N	2,82	3,05	N	2,79	3,18

FONTE: O AUTOR (2024).

Os resultados para **1-Er** indicam fortemente a presença de solvente de cristalização, neste caso thf, solvente utilizado na primeira etapa da reação. Já para **1-Dy**, os resultados sugerem a obtenção do complexo desejado com a presença de tolueno de cristalização, solvente este utilizado na recristalização do produto. Em ambos os resultados, os desvios dos valores esperados podem ser justificados pela possibilidade de perda do solvente de cristalização, como observado nos sistemas análogos contendo enxofre (descritos a seguir).

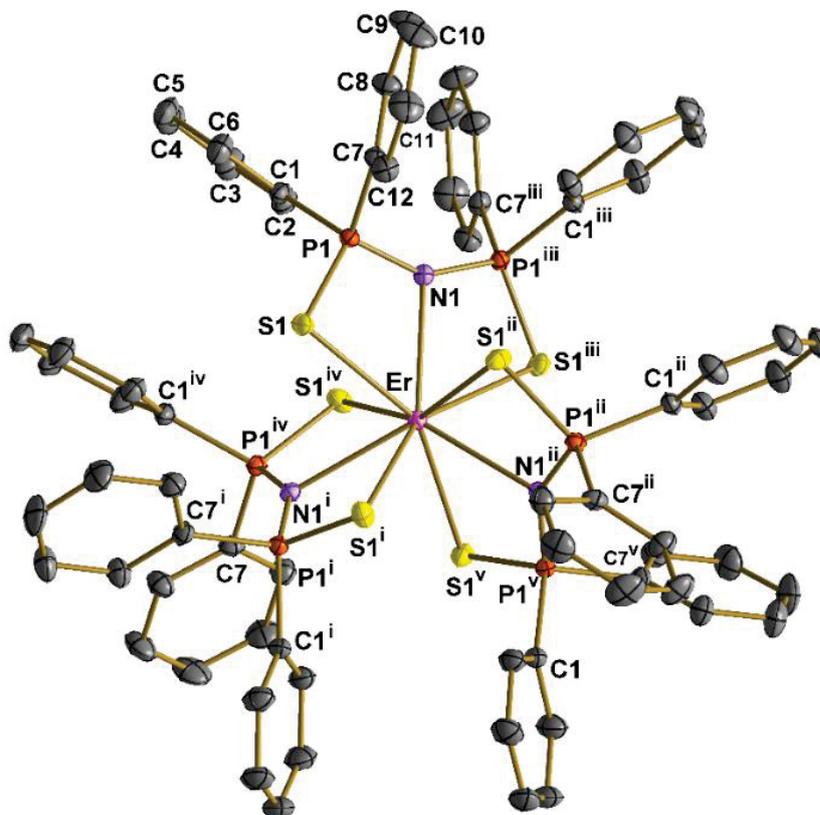
5.4.2 Reação entre $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ e o pré-ligante $N(SPh_2)_2^-$, onde Ln = Er, Dy ou Tb

A metodologia utilizada nestas sínteses foi adaptada a partir de uma descrição da literatura para complexos similares com outros lantanídeos e alguns actinídeos.⁶³ Desta forma, uma solução em tolueno do precursor metálico $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ foi adicionada, de forma lenta e controlada, sobre uma solução em thf do pré-ligante $NH(SPh_2)_2$, formando uma sobrecamada líquida (tolueno/thf). Nossas observações experimentais indicaram que a melhor proporção (em volume) dos solventes deve ser de aproximadamente 1,5:1 tolueno:thf para um rendimento maior da reação. Após 48 horas à temperatura ambiente e a completa difusão dos líquidos, foi observada, em todas as misturas reacionais, a formação de uma quantidade significativa de cristais, que foram isolados e secos a vácuo, gerando os respectivos produtos de érbio (**2-Er**), disprósio (**2-Dy**) e térbio (**2-Tb**).

A reação entre $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ e $NH(SPh_2)_2$ na estequiometria 1:3 tem como força motriz a desprotonação do pré-ligante $NH(SPh_2)_2$ pelo ânion amideto, que é uma base extremamente forte. A reação forma o ácido conjugado do amideto, o composto neutro (líquido) hexametildisilazano, $NH(SiMe_3)_2$, e leva à coordenação da espécie $N(SPh_2)_2^-$ ao íon metálico. Os rendimentos dos produtos cristalinos **2-Er** (rosa claro), **2-Dy** (incolor) e **2-Tb** (incolor) foram iguais a 33,0%, 59,6% e 63,7% respectivamente, considerando a formulação $[Ln\{N(SPh_2)_2\}_3]\cdot$ tolueno.

A análise de **2-Er**, **2-Dy** e **2-Tb** por difração de raios X de monocristal confirmou a obtenção dos complexos mononucleares, homoléticos e neutros desejados, FIGURA 62. A figura abaixo contempla os dados referentes à estrutura do produto **2-Er**. As estruturas moleculares dos complexos análogos podem ser conferidas na Figura A3-8.

FIGURA 62: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO **2-Er**, $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS HIDROGÊNIOS E O SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO (TOLUENO) FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA. AS ESTRUTURAS DE **2-Dy** E **2-Tb** SÃO ANÁLOGAS E PODEM SER ENCONTRADAS NO ANEXO 3, FIGURA A3-8



FONTE: O AUTOR (2024).

Diferentemente do observado nos complexos em que o ligante tem oxigênios como átomos doadores, os produtos **2-Er**, **2-Dy** e **2-Tb** apresentam um cátion metálico enecoordenado por três unidades do ligante tridentado, o qual se liga ao lantanídeo pelos dois átomos de enxofre e pelo átomo de nitrogênio. A geometria em torno do centro metálico é prismática trigonal triencapuzada. Os principais dados cristalográficos para os três produtos são apresentados na TABELA 22. Os comprimentos das ligações que envolvem o centro metálico em **2-Er**, Er–N1 2,5420(17) Å e Er–S1 2,9121(5) Å; em **2-Dy**, Dy–N1 2,5545(14) Å e Dy–S1 2,9236(3) Å; e em **2-Tb**, Tb–N1 2,557(2) Å e Tb–S1 2,9276(5) Å, são próximos dos observados para complexos similares em que calcogênios são usados como átomos doadores de densidade eletrônica.⁶³ As pequenas diferenças observadas podem ser atribuídas aos raios iônicos distintos dos três íons lantanídeos. Os dados de coleta e refinamento, ângulos e comprimentos de ligação estão sumarizados nas TABELAS 22 e 23.

TABELA 22: DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS PARA OS PRODUTOS **2-Er**, **2-Dy** E **2-Tb**

Fórmula unitária	2-Er	2-Dy	2-Tb
	$C_{72}H_{60}ErN_3P_6S_6 \cdot C_7H_8$	$C_{72}H_{60}DyN_3P_6S_6 \cdot C_7H_8$	$C_{72}H_{60}TbN_3P_6S_6 \cdot C_7H_8$
Massa Molar/ g mol ⁻¹	1604,80	1600,04	1596,46
Sistema cristalino	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Grupo espacial	<i>R</i> -3c:H	<i>R</i> -3c:H	<i>R</i> -3c:H
Temperatura de coleta de dados / K	300(2)	100(2)	100(2)
Comprimento de onda da radiação Mo-K α / Å	0,71073	0,71073	0,71073
a / Å	a = 14,958(2)	a = 14,9430(9)	a = 14,9353(12)
b / Å	b = 14,958(2)	b = 14,9430(9)	b = 14,9353(12)
c / Å	c = 56,304(12)	c = 56,151(5)	c = 56,010(7)
α / °	90°	90°	90°
β / °	120°	120°	120°
γ / °	90°	90°	90°
V / Å ³	10910(4) Å ³	10858,4(16) Å ³	10820 Å ³
Z; ρ_{calc} / Mg m ⁻³	6; 1; 1,466	6; 1; 1,468	6; 1; 1,470
μ / mm ⁻¹	1,505	1,385	1,334
F(000)	4902	4890	4884
Cor do cristal e formato	Rosa; romboédrico	Incolor; romboédrico	Incolor; romboédrico
Tamanho do cristal / mm	0,360 x 0,337 x 0,270	0,331 x 0,312 x 0,176	0,368 x 0,209 x 0,197
Faixa de θ / °	2,7 a 27,5	2,7 a 29,6	2,7 a 28,5
Completeza de dados / %	99,9 ($\theta = 25,24^\circ$)	99,9 ($\theta = 25,2^\circ$)	99,9 ($\theta = 25,2^\circ$)
Número de reflexões coletadas	151578	219651	238178
Número de reflexões únicas	2797 ($R_{int}=0,051$)	3405 ($R_{int}=0,033$)	3053 ($R_{int}=0,065$)
Dados ($I > 2\sigma$)	2634	3203	2686
Dados / restrições / parâmetros	2797/0/134	3405/0/134	3053/0/134
Qualidade de ajuste sobre F ²	1,128	1,118	1,217
R ₁ ($I > 2\sigma$), wR ₂ , $I > 2\sigma$ (*)	0,018; 0,013	0,018; 0,043	0,028; 0,060
R ₁ , wR ₂ (todos os dados)	0,021; 0,044	0,021; 0,044	0,037; 0,053
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	0,48 e -0,34	0,58 e -0,38	1,41 e -0,73

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-2013.
 FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA 23: COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA **2-Er**, **2-Dy** E **2-Tb**

Comprimentos de ligação (Å)					
2-Er		2-Dy		2-Tb	
Er–N1	2,5421(17)	Dy–N1	2,5545(14)	Tb–N1	2,557(2)
Er–S1	2,9121(5)	Dy–S1	2,9236(3)	Tb–S1	2,9276(5)
N1–P1 ⁱ	1,6126(6)	N1–P1 ⁱ	1,6111(5)	N1–P1 ⁱ	1,6095(8)
P1–S1	1,9847(6)	P1–S1	1,9831(4)	P1–S1	1,9807(7)
P1–C7	1,8209(15)	P1–C7	1,8181(12)	P1–C7	1,819(2)
C1–C2	1,393(2)	C1–C2	1,3933(18)	C1–C2	1,389(3)
Ângulos de ligação (°)					
	2-Er	2-Dy	2-Tb		
N1–M–N1 ⁱ	120,0	120,001(1)	120,001(1)		
N1–M–S1	133,931(10)	134,004(7)	134,037(10)		
S1–M–S1 ⁱ	75,228(16)	75,412(11)	75,524(18)		
P1–N1–P1 ⁱⁱⁱ	147,07(12)	147,35(10)	147,07(16)		
N1–M–S1 ⁱⁱⁱ	76,149(7)	76,270(6)	76,412(10)		
N1 ⁱⁱ –M–S1 ^{iv}	76,150(7)	76,269(6)	76,410(10)		

Código de simetria: 1-x+y+1,-x+1,z #2-y+1,x-y,z #3-x+4/3,-x+y+2/3,-z+1/6 #4y+1/3,x-1/3,-z+1/6 #5 x-y+1/3,-y+2/3,-z+1/6

FONTE: O AUTOR (2024).

Assim como no caso dos comprimentos de ligação, os principais ângulos (N1–M–N1ⁱ, S1–M–S1ⁱ e P1–N1–P1ⁱⁱⁱ) são muito próximos dos relatados para compostos análogos.⁶⁴ Um pequeno desvio da planaridade do anel quelato é observado através do ângulo de torção (P1–S1–Ln–S1ⁱ) de 4,01(4)°. Este valor evidencia que a conjugação π existente no anel quelato, juntamente com o modo de coordenação tridentado adotado pelo ligante, confere uma rigidez elevada ao arcabouço molecular.

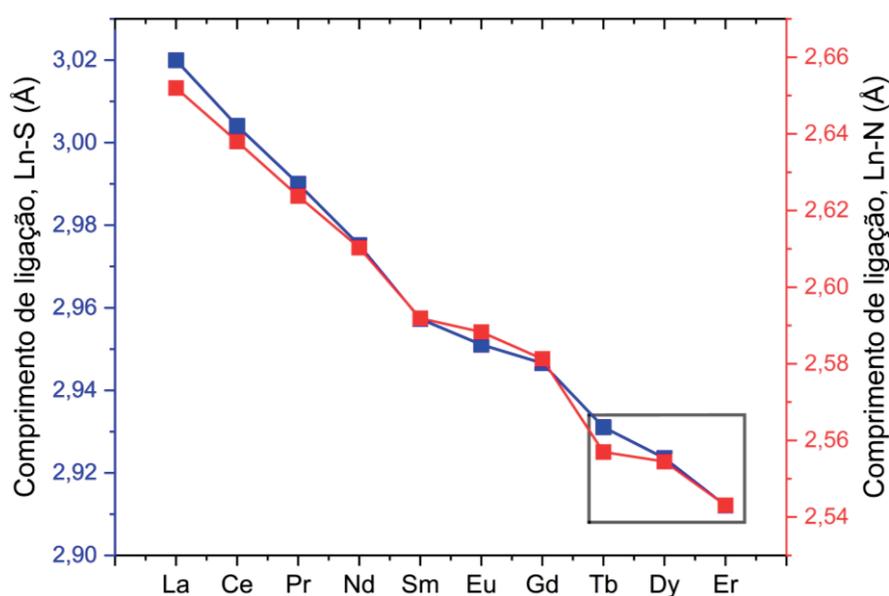
Como mencionado na introdução desta tese, uma série de compostos do tipo [Ln{N(SPh₂)₂}]₃, incluindo **2-Dy** e **2-Tb**, foram relatados recentemente.⁵⁰ Este relato permitiu uma análise mais detalhada dos comprimentos de ligação em torno do centro metálico ao longo da série dos lantanídeos, uma vez que todos os complexos desta seção são isoestruturais, apresentando um número de coordenação igual a nove (FIGURA 63).

Conforme representado no gráfico abaixo, é possível identificar uma redução gradual e consistente nos comprimentos de ligação Ln–S e Ln–N à medida que o raio iônico dos elementos diminui. Esta tendência pode ser explicada ao considerarmos a natureza dura/macia dos elementos envolvidos nas ligações Ln–N e, para as ligações Ln–S, levarmos em conta o aumento na polarização exercida pelos íons lantanídeos ao longo da série.¹²⁰

Os três complexos sintetizados nesta etapa do trabalho, **2-Er**, **2-Dy** e **2-Tb**, dos quais **2-Er** continua inédito, apresentaram um comportamento semelhante ao observado para o restante da série, seguindo a tendência de diminuição dos comprimentos de ligação. As alterações observadas poderiam sugerir variações no grau de covalência destas ligações; este tópico será mais bem explorado na próxima seção. O leve desvio da linearidade na

ligação Ln-S, no caso do európio, é atribuído a um comportamento "Eu²⁺-like" quando este elemento é colocado na presença dos calcogênios mais pesados. Tal comportamento se deve ao potencial de redução significativamente mais alto do európio(III) (-0,35 V versus ENH) comparado com o dos demais cátions Ln³⁺ (< -1,15 V), o qual, na presença de átomos doadores polarizáveis como enxofre e selênio, leva a propriedades estruturais, magnéticas e ópticas (luminescência) semelhantes às de compostos de európio(II). Por esta razão, o comprimento de ligação Eu-S apresentado na Figura 63 é maior do que o esperado.¹²¹

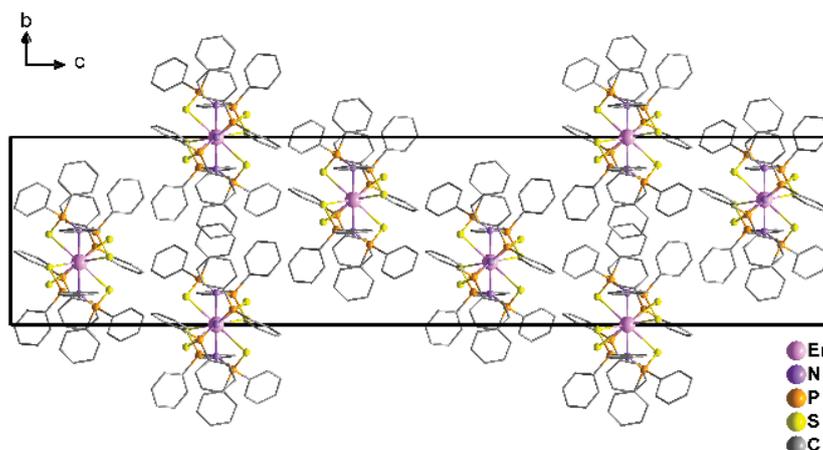
FIGURA 63: COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO Ln-S E Ln-N PARA SÉRIE DE COMPLEXOS [Ln{N(SPPH₂)₂]₃. O DESTAQUE NO GRÁFICO TRATA-SE DOS PRODUTOS **2-Er**, **2-Dy** E **2-Tb**, DOS QUAIS **2-Er** AINDA É INÉDITO



FONTE: O AUTOR (2024).

Os três compostos cristalizam no sistema trigonal e no grupo espacial R-3c:H, com uma molécula de tolueno de cristalização por molécula do complexo. A cela unitária é composta por seis moléculas, que apresentam interações intramoleculares do tipo empilhamento $\pi-\pi$ e contatos C-H com uma distância de interação de 2,939 Å entre grupos fenilas de diferentes moléculas, FIGURA 64.

FIGURA 64: REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO PRODUTO **2-Er**, COM DESTAQUE PARA A ORIENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO *B*



FONTE: O AUTOR (2024).

Os produtos **2-Er**, **2-Dy** e **2-Tb** tiveram seus teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio analisados, TABELA 24. Os desvios dos valores esperados podem ser justificados pela possibilidade de perda parcial ou completa de moléculas do solvente de cristalização. Esta hipótese não é pouco razoável, visto que na literatura são encontrados exemplos de complexos análogos que, quando secos sob vácuo, se tornam um pó, o que é um forte indicio de perda de solvente.⁶³

TABELA 24: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR OBTIDOS PARA OS PRODUTOS **2-Er**, **2-Dy** E **2-Tb**

Teores (%)	$[Er\{N(SPh_2)_2\}_3]$		Teores (%)	$[Dy\{N(SPh_2)_2\}_3]$		Teores (%)	$[Tb\{N(SPh_2)_2\}_3]$	
	Calc.	Exp.		Calc.	Exp.		Calc.	Exp.
C	59,12	58,28	C	59,30	59,45	C	59,43	59,59
H	4,27	4,26	H	4,28	4,32	H	4,29	4,62
N	2,62	2,85	N	2,63	2,52	N	2,63	2,73

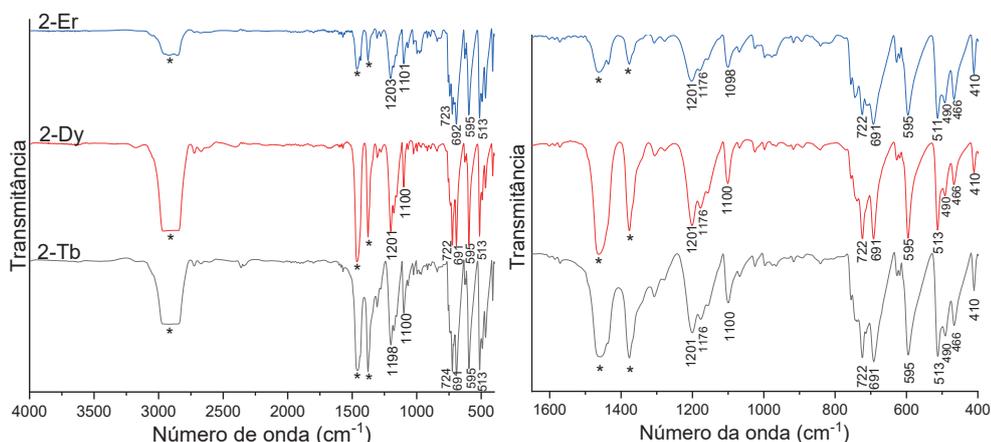
FONTE: O AUTOR (2024).

Todos os produtos foram também analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, FIGURA 65. A comparação entre os espectros deixa clara a semelhança entre **2-Er**, **2-Dy** e **2-Tb**, o que era esperado uma vez que os complexos são isoestruturais. A coordenação deste pré-ligante aos íons lantanídeos pode ser observada a partir dos modos vibracionais em 1201 e 1100 cm^{-1} , atribuídos a $\nu(\text{P-N-P})$; 691 e 595 cm^{-1} , atribuídos a $\nu(\text{P-S})$; e 468 cm^{-1} , $\delta(\text{N-P-S})$. Além disso, a ausência do modo vibracional $\delta(\text{N-H})$, atribuído à forma protonada do pré-ligante, confirma a obtenção dos produtos de interesse.¹²²

Muitos complexos de lantanídeos são bastante instáveis quando expostos ao ar, por sofrerem reações de hidrólise. Esta característica limita muito a sua aplicabilidade. Para avaliar esta reatividade, os cristais de **2-Tb** foram acompanhados no tempo por IV após exposição ao ar, FIGURA 66.

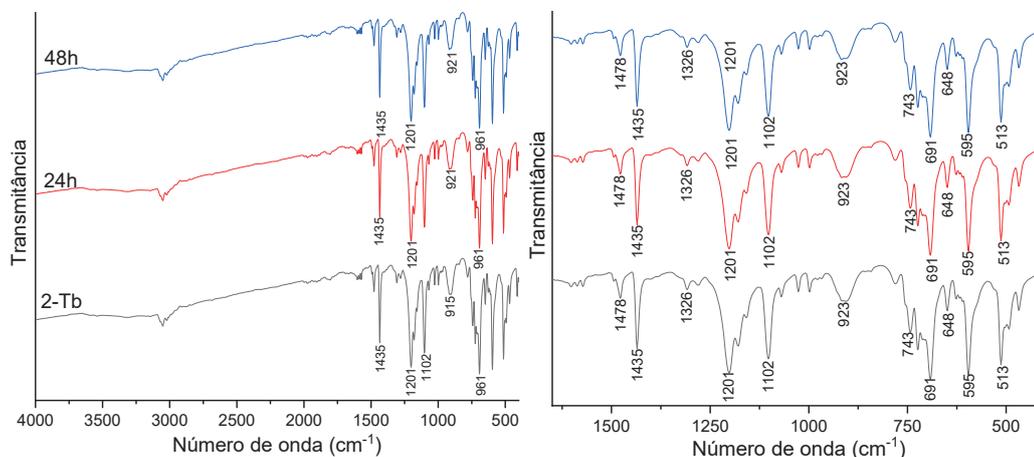
Após dois dias de exposição ao ar, o perfil espectral do **2-Tb** no estado sólido foi mantido, indicando boa estabilidade. Este comportamento bastante desejável provavelmente se deve à boa “blindagem” estérica do centro metálico pelos quelantes volumosos. Ainda, a ausência de modos vibracionais na região entre 3100 e 4000 cm^{-1} , geralmente atribuídos a $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de água, sugere que o complexo não seja higroscópico.

FIGURA 65: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE **2-Er**, **2-Dy** E **2-Tb**, REGISTRADOS NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} . À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO ENTRE 1650 E 400 cm^{-1}



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA 66: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO PRODUTO **2Tb**, REGISTRADOS EM PASTILHA DE KBr NA FAIXA DE 4000 A 400 cm^{-1} , COM VARIAÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO AR. À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO ENTRE 1650 E 400 cm^{-1}



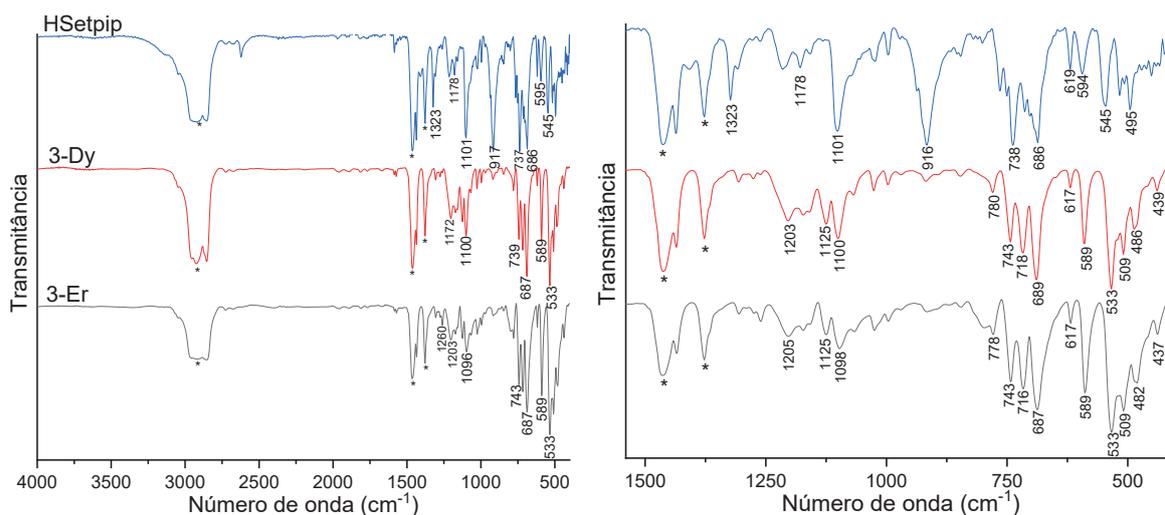
FONTE: O AUTOR (2024).

Além disso, a estabilidade ao ar foi verificada também por análise de cela unitária, por DRX de monocristal, após 72 horas de exposição. Corroborando os resultados da análise por IV, esta verificação indicou a manutenção da estrutura cristalina. Além disso, observações ao microscópio revelaram que não houve modificação na aparência, no formato ou no tamanho dos cristais. Resultados semelhantes são observados para os análogos **2-Er** e **2-Dy**, o que é um bom precedente para possíveis aplicações práticas destes materiais, uma vez que para a manipulação dos compostos será necessária a exposição ao ar.

5.4.3 Reação entre $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ e o pré-ligante $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2^-$, onde Ln = Er, Dy ou Tb

A reação 1:3 entre $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ e o pré-ligante $\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2$ foi conduzida de modo similar à descrita para o produto **2-Er**. Após 5 dias e a completa difusão da sobrecamada líquida (tolueno/thf), cristais de cor rosa clara e cristais incolores referentes aos produtos **3-Er**, **3-Dy** e **3-Tb** foram isolados a partir da mistura reacional, com rendimentos de 87,3%, 63,1% e 47,8% respectivamente, considerando a formulação $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_3]\cdot\text{solvente}$ de cristalização. Os produtos de érbio(III) e disprósio(III) foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho e tiveram seus espectros registrados e comparados com o do pré-ligante, FIGURA 67.

FIGURA 67: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS **3-Er** e **3-Dy**, REGISTRADOS EM EMULSÃO COM NUJOL. À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBRACIONAIS, ENTRE 1550 E 400 cm^{-1} . OS ASTERISCOS IDENTIFICAM BANDAS DE ABSORÇÃO DO ÓLEO MINERAL



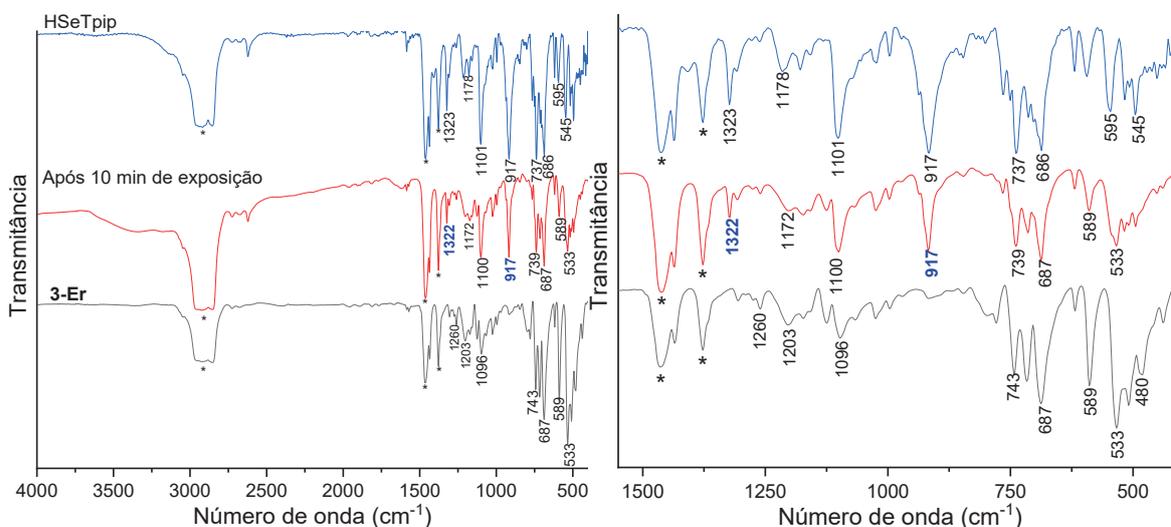
FONTE: O AUTOR (2024).

A análise por FTIR evidenciou as semelhanças entre os produtos **3-Er** e **3-Dy**. O perfil espectral de ambos permitiu a observação dos principais modos vibracionais recorrentes nestes complexos, tais como 1205 e 1098 cm^{-1} , atribuídos a $\nu(\text{P-N-P})$; 687 cm^{-1} , atribuído a

$\nu(\text{P-Se})$; e 482 cm^{-1} , atribuído a $\delta(\text{N-P-Se})$.⁶³ Além disso, a ausência do modo vibracional centrado em 916 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu_{\text{as}}(\text{P-N})$ no pré-ligante, suporta a obtenção do produto desejado. Desta forma, os resultados da análise por FTIR sugerem fortemente a formação dos complexos de formulação $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]$ com $\text{Ln} = \text{Er}$ ou Dy .

Os cristais se mostraram extremamente sensíveis ao ar, e, portanto, muito mais difíceis de manipular do que os compostos análogos que contêm oxigênio e enxofre como átomos doadores. Esta sensibilidade não é inesperada visto que, nesta série de ligantes, os átomos de selênio são os átomos coordenantes com menor afinidade pelos cátions Er^{3+} e Dy^{3+} ; por isso, tendem a formar ligações menos estáveis com estes metais. A estabilidade de ambos os produtos foi acompanhada por análise de FTIR, e o espectro do **3-Er** é apresentado na FIGURA 68.

FIGURA 68: À ESQUERDA, VISÃO GERAL DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM VARIAÇÃO NO TEMPO DE EXPOSIÇÃO DO PRODUTO **3-Er**, REGISTRADOS EM EMULSÃO COM NUJOL. À DIREITA, UMA EXPANSÃO NA REGIÃO DO MAIOR NÚMERO DE MODOS VIBACIONAIS, ENTRE 1550 E 400 cm^{-1} . OS ASTERISCOS IDENTIFICAM BANDAS DE ABSORÇÃO DO ÓLEO MINERAL

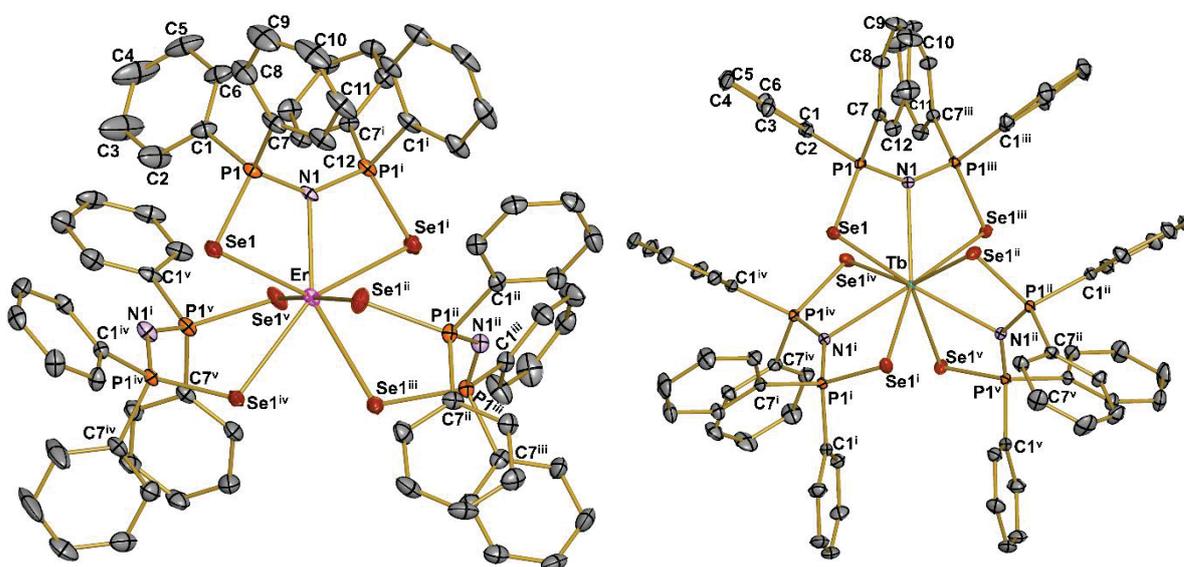


FONTE: O AUTOR (2024).

A análise mostrou uma forte propensão à perda parcial do ligante quando este complexo é submetido à exposição atmosférica, mesmo quando em emulsão com óleo mineral. Após um período de 10 minutos de exposição, surgem duas bandas intensas e centradas em 1322 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional $\delta(\text{N-H})$, e 917 cm^{-1} correspondente ao modo $\nu_{\text{as}}(\text{P-N})$. Estes modos vibracionais são associados à presença do ligante protonado,⁵⁰ evidenciando a necessidade e manipular/armazenar esses complexos em um ambiente estritamente anidro ou empregando vidraria adequada (como a vidraria de Schlenk) ou equipamentos como uma *glove-box*.

A análise de **3-Er**, **3-Dy** e **3-Tb** por difração de raios X de monocristal confirmou a obtenção dos complexos mononucleares, homolépticos e neutros, FIGURA. A figura abaixo contempla os dados referentes às estruturas dos produtos **3-Er** e **3-Tb**. O complexo **3-Dy** é isoestrutural ao produto **3-Er**, e sua representação molecular pode ser analisada na Figura A10 do Anexo 3.

FIGURA 69: REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS MOLECULARES DOS PRODUTOS **3-Er** (ESQUERDA) E **3-Tb** (DIREITA), $[Ln\{N(SePPh_2)_2\}_3]$, Ln = Er, Dy ou Tb, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS HIDROGÊNIOS E O SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO (TOLUENO E/OU THF) FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA. A ESTRUTURA DE **3-Dy** É ANÁLOGA À ESTRUTURA DO PRODUTO **1-Er**



FONTE: O AUTOR (2024).

Os produtos **3-Er** e **3-Dy** (representados acima apenas por **3-Er**) apresentam um centro metálico heptacoordenado contendo três unidades do ligante: duas bidentadas, coordenadas apenas pelos átomos de selênio, e uma unidade tridentada, a qual se liga ao lantanídeo adicionalmente pelo átomo de nitrogênio. Diferentemente do observado nos complexos **3-Er** e **3-Dy**, o produto **3-Tb** apresenta um centro metálico eneacoordenado, contendo três unidades do ligante, todas coordenadas pelos átomos de selênio e adicionalmente pelos átomos de nitrogênio, semelhante ao modo de coordenação observado nos complexos que contêm átomos de enxofre. Isso indica que o cátion térbio(III), ligeiramente mais volumoso do que os análogos de disprosio e érbio, é capaz de acomodar melhor os nove átomos doadores dos quelantes.

Considerando as variações no ambiente de coordenação em torno do centro metálico, todas as geometrias dos complexos foram submetidas a confirmação utilizando o software SHAPE.¹²³ A validação da geometria por meio desse programa é realizada através

da análise das coordenadas cristalográficas dos átomos ligados diretamente ao centro metálico. Estas informações são extraídas do arquivo CIF obtido na análise de DRX de monocristal de cada complexo.

O arquivo de saída (output) dessa análise inclui um código de referência e *labels* para o átomo central, os quais permitem distinguir cristalograficamente possíveis poliedros para um determinado número de coordenação. A FIGURA 70 exhibe o arquivo de saída obtido para o produto **3-Er**. A geometria dos demais complexos desta série foi determinada pela mesma metodologia; os resultados são apresentados nas Figuras A11 e A12 do Anexo 3.

FIGURA 70: POLIEDROS DE COORDENAÇÃO MAIS PROVÁVEIS PARA O PRODUTO **3-Er**, $[\text{Er}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]$, CALCULADOS COM O PROGRAMA SHAPE, V2.1

```

-----
S H A P E  v2.1          Continuous Shape Measures calculation
(c) 2013  Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona
          Contact: llunell@ub.edu
-----

hscpy_Er_Se

HP-7      1 D7h  Heptagon
HPY-7     2 C6v  Hexagonal pyramid
PBPY-7    3 D5h  Pentagonal bipyramid
COC-7     4 C3v  Capped octahedron
CTPR-7    5 C2v  Capped trigonal prism
JPBPY-7   6 D5h  Johnson pentagonal bipyramid J13
JETPY-7   7 C3v  Johnson elongated triangular pyramid J7

Structure [ML7 ]      HP-7      HPY-7      PBPY-7      COC-7      CTPR-7      JPBPY-7      JETPY-7
, Er                  , 30.487,   19.854,   10.794,    8.237,    7.048,    12.899,    7.692

```

FONTE: O autor (2023)

Dessa forma, são atribuídas as geometrias prismática trigonal encapuzada (simetria mais alta possível: C_{2v}) para os produtos **3-Er** e **3-Dy**, e prisma trigonal triencapuzado para **2-Tb**, com simetria mais alta D_{3h} . Estes arranjos com números de coordenação sete e nove ocorrem, majoritariamente, com íons metálicos de raios iônicos grandes. Assim, eles são observados, com frequência mais alta, em complexos de metais da segunda e terceira séries de transição, lantanídeos e actinídeos. Os principais dados de coleta e refinamento para os três produtos são apresentados nas Tabelas 25 e 26. Cabe ressaltar que estes três complexos, **3-Er**, **3-Dy** e **3-Tb**, são inéditos na literatura.

TABELA 25: DADOS CRISTALOGRAFICOS SELECIONADOS PARA OS PRODUTOS **3-Er**, **3-Dy** E **3-****Tb**

Fórmula unitária	3-Er	3-Dy	3-Tb
	$C_{72}H_{60}ErN_3P_6Se_6 \cdot C_9H_{16}$	$C_{72}H_{60}DyN_3P_6S_6 \cdot C_8H_{16}O_2$	$C_{72}H_{60}TbN_3P_6Se_6 \cdot C_7H_8$
Massa Molar/ g mol ⁻¹	1944,91	1861,41	1877,89
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Trigonal
Grupo espacial	P21/n	P21/n	R-3c
Temperatura de coleta de dados / K	100(2)	100(2)	100(2)
Comprimento de onda da radiação Mo-K α / Å	0,71073	0,71073	0,71073
a / Å	a = 21,543(5)	a = 21,3878(16)	a = 15,1064(10)
b / Å	b = 13,959(3)	b = 13,9645(9)	b = 15,1064(10)
c / Å	c = 25,813(6)	c = 25,841(2)	c = 56,730(6)
α / °	90°	90°	90°
β / °	91,392(11)°	91,496(3)°	90°
γ / °	90°	90°	120°
V / Å ³	7692(3) Å ³	7715,5(10) Å ³	11211,6(19) Å ³
Z; ρ_{calc} / Mg m ⁻³	4; 1; 1,679	4; 1; 1,468	6; 1; 1,656
μ / mm ⁻¹	4,104	3,967	4,041
F(000)	3833	3652	5484
Cor do cristal e formato	Rosa; romboédrico	Incolor; romboédrico	Não foi possível determinar
Faixa de θ / °	2,7 a 27,5	2,7 a 27,8	3,9 a 27,5
Completeza de dados / %	99,7 ($\theta = 25,24^\circ$)	99,9 ($\theta = 25,2^\circ$)	99,6 ($\theta = 25,242^\circ$)
Número de reflexões coletadas	13558	14722	117325
Número de reflexões únicas	3833 ($R_{int}=0,063$)	3405 ($R_{int}=0,028$)	2866 ($R_{int}=0,053$)
Dados ($I > 2\sigma$)	2634	3203	2590
Dados / restrições / parâmetros	2797/0/134	3405/0/134	2866/0/143
Qualidade de ajuste sobre F ²	1,128	1,118	1,067
R ₁ ($I > 2\sigma$), wR ₂ , $I > 2\sigma$ (*)	0,028; 0,059	0,037; 0,074	0,017; 0,044
R ₁ , wR ₂ (todos os dados)	0,041; 0,059	0,059; 0,077	0,022; 0,046
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	0,48 e -0,34	0,58 e -0,38	0,88 e -0,61

(*) Calculado de acordo com a definição do programa SHELXL-2013.

FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA 26: COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA **3-Er**, **3-Dy** E **3-Tb**

Comprimentos de ligação (Å)					
3-Er		3-Dy		3-Tb	
Er–N1	2,390(3)	Dy–N1	2,396(5)	Tb–N	2,631(2)
Er–Se1	2,9394(8)	Dy–Se1	2,9575(7)	Tb–Se	3,0223(2)
Er–Se2	2,9374(8)	Dy–Se2	2,9620(7)	N–P	1,6128(8)
Er–Se3	2,8593(9)	Dy–Se3	2,9050(8)	P1–Se	2,1348(5)
Er–Se4	2,9212(7)	Dy–Se4	2,9340(8)	P–C(1)	1,8116(19)
Er–Se5	2,9187(9)	Dy–Se5	2,9389(7)	C(1)–C(2)	1,398(2)
Er–Se6	2,8753(9)	Dy–Se6	2,98864(8)	C(1)–C(3)	1,386(3)
N1–P1	1,629(3)	N1–P1	1,633(5)	C(1)–C(4)	1,380(3)
N1–P2	1,628(5)	N1–P2	1,629(5)	C(1)–C(5)	1,383(3)
N2–P3	1,593(3)	N2–P3	1,599(5)	C(1)–C(6)	1,383(3)
N2–P4	1,597(3)	N2–P4	1,589(6)	C(5)–C(6)	1,393(3)
N3–P5	1,598(3)	N3–P5	1,602(6)		
N3–P6	1,598(3)	N3–P6	1,600(6)		
P1–Se1	2,144(13)	P1–Se1	2,141(2)		
P2–Se2	2,139(12)	P2–Se2	2,136(2)		
P3–Se3	2,179(10)	P3–Se3	2,178(2)		
P5–Se5	2,167(2)	P5–Se5	2,166(2)		
P1–C1	1,809(4)	P1–C1	1,818(12)		
C1–C2	1,397(6)	C1–C2	1,393(18)		

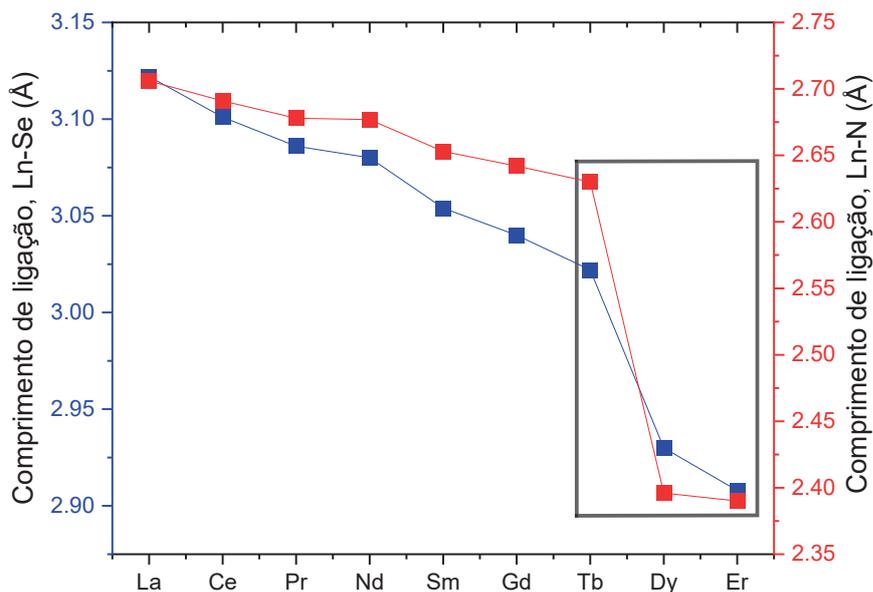
Ângulos de ligação (°)			
	1-Er	1-Dy	1-Tb
N1–M–Se1	66,80(12)	66,52(10)	63,390(4)
Se1–M–Se2	133,311(7)	132,731(2)	126,780(8)
P1–N1–P2	139,46(6)	139,15(3)	144,02(14)
N1–M–Se2	66,70(10)	66,41(12)	76,067(4)
N1–M–Se3	90,17(12)	92,21(15)	133,534(4)

FONTE: O AUTOR (2024).

Os valores (individuais ou médios) dos comprimentos das ligações que envolvem o centro metálico são iguais a Er–N1 2,390(3) Å e Er–Se1 2,9394(8) Å em **3-Er**; Dy–N1 2,396(5) Å e Dy–Se1 2,9575(7) Å em **3-Dy**; e Tb–N1 2,630(4) Å e Tb–Se1 3,022(4) Å em **3-Tb**. Estes valores encontram-se próximos da faixa observada em complexos similares, com destaque para a ligação Tb–N1 em **3-Tb**, que é significativamente mais longa do que nos análogos com Dy e Er em vista da acomodação de nove átomos doadores.⁶³ Assim como no caso dos comprimentos de ligação, os principais ângulos (Se1–M–Seⁱ e P1–N1–P1ⁱ) são muito próximos dos relatados para compostos análogos.

Também neste caso, a similaridade dos produtos **3-Er**, **3-Dy** e **3-Tb** com complexos análogos já relatados permite uma análise mais detalhada dos comprimentos de ligação em torno do centro metálico ao longo da série dos lantanídeos, FIGURA 71.

FIGURA 71: COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO Ln-Se E Ln-N PARA COMPLEXOS $[Ln\{N(SePPh_2)_2\}_3]$. O DESTAQUE NO GRÁFICO DIZ RESPEITO AOS PRODUTOS INÉDITOS **3-Er**, **3-Dy** E **2-Tb**



FONTE: O AUTOR (2024).

O gráfico acima evidencia algumas tendências nas distâncias de ligação nesta série de complexos. Vale destacar que o gráfico foi gerado com base na média aritmética dos comprimentos de ligação reportados para um mesmo composto, onde cabível. Para racionalizar estes dados, devemos considerar o tamanho dos íons dos elementos envolvidos, a participação dos orbitais *f* e *d* na formação das ligações, as contribuições iônica e covalente, e o estado de oxidação.

Como primeira observação, é notória uma redução gradual nos comprimentos das ligações Ln-Se e Ln-N até o Tb^{3+} . De acordo com Goodwin e colaboradores,¹²⁰ embora não seja possível afirmar, apenas pela análise de parâmetros estruturais, que ocorra aumento ou diminuição no grau de covalência, é sabido que a troca do metal leva a uma mudança nas contribuições dos orbitais *f*, enquanto a troca do calcogênio altera as contribuições *d* para a construção dos orbitais de fronteira. Isso resulta em mudanças na ordem de ligação, e consequentemente produz ligações mais curtas ao longo da série dos lantanídeos.

Em seguida, observamos uma diminuição abrupta – entre os cátions térbio(III) e disprósio(III) – nos comprimentos de ligação. Essa característica reflete a mudança no ambiente de coordenação, decorrente da diminuição dos raios iônicos dos lantanídeos e, portanto, do aumento das repulsões intereletrônicas próximas ao centro metálico. Isso resulta na reorganização da estrutura, com a consequente alteração do número de coordenação de 9 para 7. Vale destacar que, apesar da mudança brusca nos comprimentos de ligação, a tendência à diminuição das distâncias em relação ao átomo central é mantida.

Notamos também um aumento gradativo na diferença (delta) entre os comprimentos de ligação Ln–N e Ln–Se até o térbio, que da mesma forma pode ser relacionado à diminuição nos raios dos elementos metálicos. O aumento da capacidade de polarização à medida que diminui o raio dos cátions lantanídeos resulta numa aproximação maior dos átomos de calcogênio. Isso, por sua vez, intensifica as repulsões intramoleculares, dessa forma impedindo que os comprimentos de ligações Ln–N variem da mesma maneira que os comprimentos de ligações Ln–Se.

Ainda, na mesma região – entre os íons térbio(III) e disprósio(III) – ocorre a inversão entre as linhas vermelha e azul, indicando assim, pela primeira vez na série, que os comprimentos das ligações Ln–N tornam-se menores do que os comprimentos das ligações Ln–Se. Essa inversão também decorre das alterações no ambiente de coordenação, indicando que a mudança no número de coordenação (de 9 para 7) resulta numa diminuição das repulsões intramoleculares, permitindo assim que o único nitrogênio que permanece coordenado se aproxime de forma mais efetiva do centro metálico, dada a sua maior afinidade pelos cátions duros do que a os demais átomos coordenados (selênio).

Vale ressaltar ainda que, no gráfico da FIGURA 71, não há dados para o elemento európio. Isso se deve à reatividade redox do Eu^{3+} , já observada anteriormente com o ligante que contém enxofre como átomo doador de densidade eletrônica.¹²¹

Em resumo, a FIGURA 71 evidencia a tendência à diminuição nos comprimentos das ligações Ln–Se e Ln–N ao longo da série dos lantanídeos, que é guiada por um conjunto de efeitos estéreos e eletrônicos.

Os produtos **3-Er** e **3-Dy** também foram submetidos a microanálise para determinação de seus teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, conforme indicado na TABELA 27. Os valores calculados foram baseados nas formulações cristalográficas, incluindo as contribuições dos solventes de cristalização. Desta forma, os desvios experimentais observados em relação aos valores calculados podem advir de perda parcial ou completa dessas moléculas de solvente (presentes nas celas unitárias). Esta hipótese é bem aceitável, uma vez que há precedentes tanto na literatura quanto na série de compostos análogos com enxofre preparados neste trabalho.⁶³

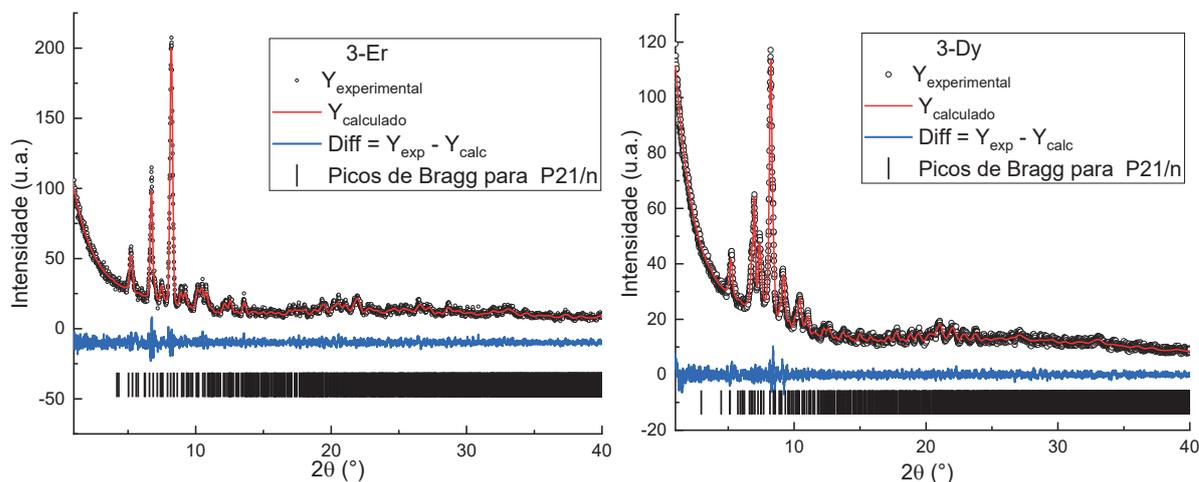
TABELA 27: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA OS PRODUTOS **3-Er** E **3-Dy**

$[\text{Er}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$			$[\text{Dy}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_3]\cdot\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$		
Teores (%)	Calc.	Exp.	Teores (%)	Calc.	Exp.
C	49,88	48,88	C	50,00	49,56
H	3,93	4,14	H	3,94	4,08
N	2,15	2,26	N	2,16	2,27

FONTE: O AUTOR (2024).

A difratometria de raios X em monocristal é reconhecida como uma técnica muito relevante e poderosa para a determinação de estruturas cristalinas e moleculares. No entanto, seu caráter pontual deixa a desejar quando se busca respostas sobre a homogeneidade dos produtos no “bulk”. Como foram observados dois modos de coordenação com o mesmo calcogênio (Figura 67), decidimos investigar a possibilidade de existência de duas fases cristalinas nos produtos **3-Er** e **3-Dy**. Estas, se presentes, não poderiam ser diferenciadas pela análise elementar e seriam de difícil detecção por DRX de monocristal; por isso, optamos por analisar essas amostras por difração de raios X de pó, FIGURA.

FIGURA 72: DIFRATOGRAMAS DE PÓ (EXPERIMENTAIS E CALCULADOS) PARA OS PRODUTOS 3-Er E 3-Dy. OS PICOS EXPERIMENTAIS SÃO REPRESENTADOS PELOS CÍRCULOS VAZADOS E OS PICOS CALCULADOS PELA LINHA CONTÍNUA EM VERMELHO. OS PADRÕES DE DIFRAÇÃO GERADOS PELOS COMPLEXOS DE GRUPO $P21/n$ SÃO APRESENTADOS NOS TRAÇOS PRETOS NA PARTE INFERIOR DA FIGURA.



FONTE: O AUTOR (2024).

O objetivo da análise foi comparar o difratograma de pó experimental registrado para os produtos **3-Er** e **3-Dy** com o difratograma calculado a partir dos dados de DRX de monocristal, com o intuito de identificar a presença de picos adicionais. A análise de monocristal revelou que o grupo espacial de cristalização de ambos os produtos é o $P21/n$, diferentemente do encontrado para **3-Tb** e para os demais complexos previamente descritos na literatura (sistema trigonal com grupo espacial $R3c:H$). Esta discrepância na estrutura cristalina renderia picos de difração distintos, os quais, entretanto, não foram observados. Sendo assim, a técnica de DRX de pó serviu como complemento à microanálise e análise de monocristal, corroborando a obtenção de um produto com um grau elevado de pureza e homogeneidade.

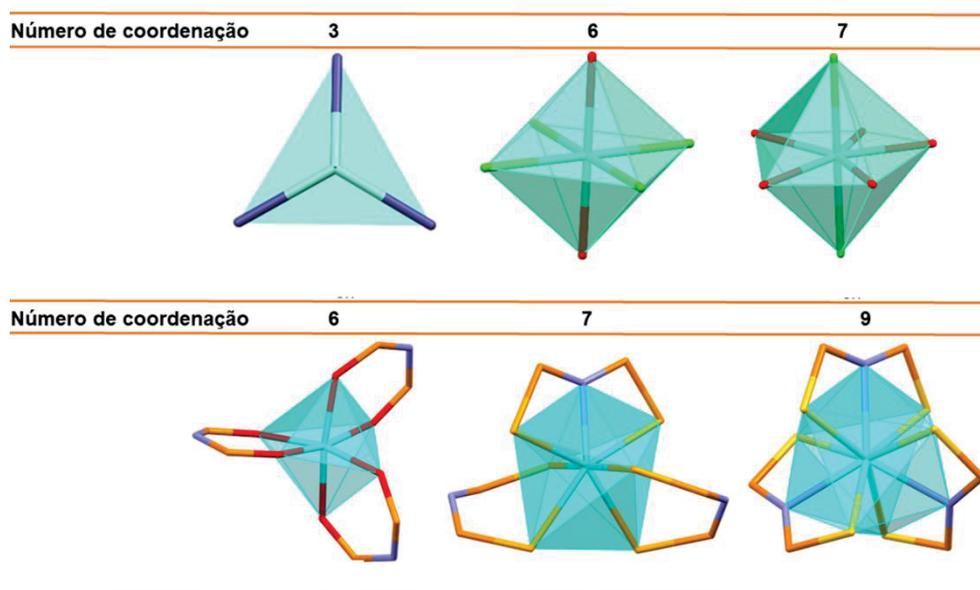
5.5 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS COMPLEXOS $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{EPPh}_2)_2\}_3]$, ONDE Ln = Er, Dy OU Tb, E = O, S OU Se

A classe de ligantes $\text{N}(\text{EPPh}_2)_2^-$ ($E = \text{O}, \text{S}$ ou Se) pode se apresentar em diversas formas de coordenação, como bidentada,¹²⁴ em ponte¹²² ou tridentada,¹²⁵ inclusive variando o modo de coordenação dentro da mesma série de compostos, como apresentado na seção 5.4.3. Essa diferença na denticidade é geralmente atribuída ao tamanho e à geometria preferencial do átomo central do complexo, ao volume dos grupos periféricos (neste caso a fenila) e à natureza dos calcogênios.¹⁰¹

Vale destacar ainda que complexos de íons lantanídeos apresentam uma variedade estrutural singular, que depende, entre outros fatores, da composição do meio reacional. A ocorrência de complexos de lantanídeos com números de coordenação que variam entre 6 e 12 é comum, ao passo que compostos que apresentam número de coordenação abaixo de 6 não são corriqueiros, sendo geralmente mais difíceis de manipular.

Confirmando estas tendências, neste capítulo foram apresentados vários compostos de cátions lantanídeos com diferentes números de coordenação. Por exemplo, a síntese dos precursores amidetos partiu de um complexo iônico contendo dois centros metálicos com números de coordenação iguais a 6 (microsimetria D_{4h}) e 7 (D_{5h}). Em seguida, foram obtidos os complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, Ln = Er, Dy ou Tb, com apenas três ligantes monodentados (D_{3h}), e, por fim, os produtos **1-Er, 1-Dy, 2-Er, 2-Dy, 2-Tb** e **3-Er, 3-Dy, 3-Tb** com números de coordenação de variam entre 6 e 9, FIGURA 73.

FIGURA 73: REPRESENTAÇÃO DAS GEOMETRIAS E POLIEDROS DE COORDENAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS OBTIDOS NO DECORRER DESTE TRABALHO



FONTE: O AUTOR (2024).

Em todos os produtos tris-quelatos, as interações intermoleculares existentes no *bulk* atuam no empacotamento cristalino de forma a distribuir os 12 anéis fenílicos numa camada hidrofóbica ao redor do íon central. Esta característica impossibilita a coordenação de moléculas de solvente ou água ao centro metálico. Adicionalmente, no caso de aplicações em fotoluminescência, a ausência de átomos de carbono e hidrogênio nos anéis quelatos elimina vibrações C–H, N–H e O–H (que apresentam energia alta) próximas ao centro metálico, as quais podem funcionar como “atalhos” para a perda de energia através de mecanismos vibracionais de desativação não radiativa de estados emissores.¹²⁶ Por isso, estes complexos apresentam uma arquitetura promissora para fotoemissão, como já discutido na Introdução desta tese.

Outro aspecto importante a ser destacado é que a substituição dos átomos de oxigênio por enxofre, e em seguida por selênio, promoveram alterações estruturais significativas na esfera de coordenação dos íons lantanídeos. Efeitos estéreo relativos aos diferentes átomos de calcogênio promoveram inicialmente – com a substituição do oxigênio por enxofre – um aumento no ângulo de mordida $E-Ln-E$ (E = calcogênio) dos ligantes de $82,71^\circ$ em **1-Er** para $125,95^\circ$ em **2-Er**, o que possibilitou a coordenação de um terceiro átomo, o nitrogênio, no caso do pré-ligante $N(SPPH_2)^-$.

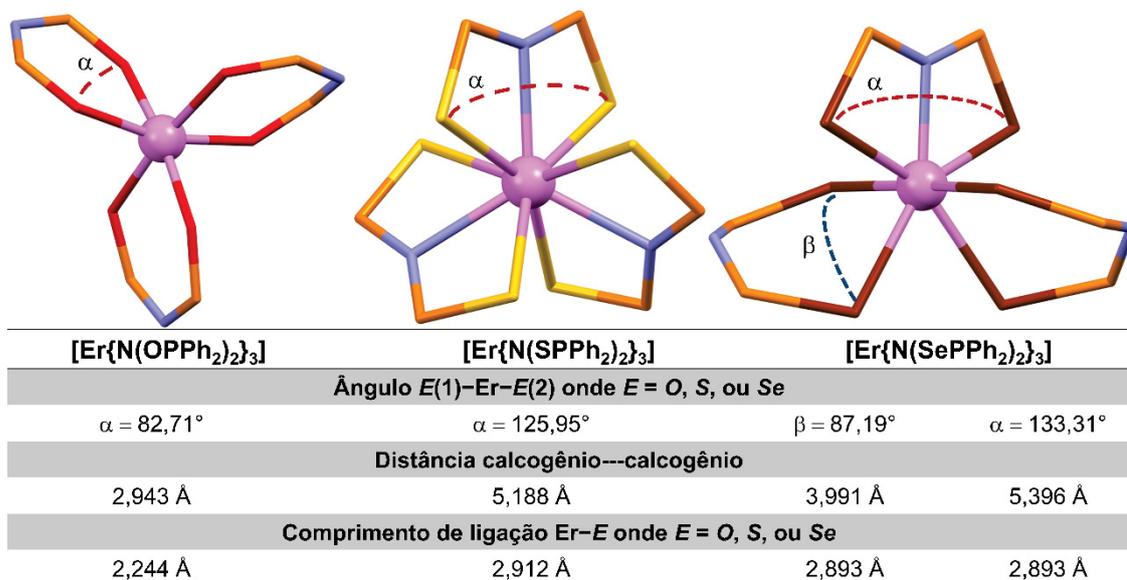
Já em **3-Er**, que apresenta os modos de coordenação bi- e tridentado, notamos ângulos de mordida similares aos observados em **1-Er** e **2-Er**, com valores médios de $87,19^\circ$ nas unidades bidentadas e de $133,31^\circ$ para a unidade tridentada. O aumento em relação a **1-Er** e **2-Er** pode ser atribuído à diferença nos tamanhos dos átomos de calcogênio. É possível que a nuvem eletrônica maior e mais difusa dos átomos de selênio tenha criado uma repulsão intramolecular mais intensa na região próxima ao centro metálico, promovendo uma reorganização espacial do ligante e, conseqüentemente, afastando dois dos três átomos de nitrogênio (FIGURA 74).

Valores semelhantes dos ângulos de mordida $E(1)-Er-E(2)$, onde $E = S$ ou Se , foram relatados em outros complexos contendo o ligante imidocalcogenodifosfinato em modos de coordenação bi- e tridentado. Em $[Sm\{N(SPPH_2)_2\}_2(thf)_2]$, por exemplo, em que o ligante é bidentado, e em $[Cp_2Y\{N(SePPH_2)_2\}]$ (tridentado), os ângulos observados são iguais a $92,41(4)^\circ$ e $129,54(4)^\circ$ respectivamente, compatíveis com os apresentados na FIGURA 74 para **1-Er**, **2-Er** e **3-Er**.¹²⁷

É possível que tais diferenças no modo de coordenação, provocadas pela alteração dos átomos doadores, resultem em respostas magnéticas distintas para os complexos descritos neste capítulo quando submetidos a medidas (estáticas e dinâmicas) de susceptibilidade magnética. Neste sentido, resultados de cálculos teóricos sobre características estruturais e eletrônicas podem nos ajudar a racionalizar e até prever, com

certa precisão, os comportamentos gerais em medidas magnéticas. Os resultados desses cálculos serão apresentados e discutidos na próxima seção.

FIGURA 74: REPRESENTAÇÃO DE BOLA E BASTÕES DA PARTE CENTRAL (“CORE”) DOS PRODUTOS **1-Er** (À ESQUERDA), **2-Er** (CENTRALIZADO) E **3-Er** (À DIREITA), COM DESTAQUE PARA INFORMAÇÕES ESTRUTURAIS ABAIXO DAS IMAGENS



FONTE: O AUTOR (2024).

5.5.1 Cálculos computacionais da estrutura eletrônica dos complexos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_3]$, Ln = Er, Dy

Para que se pudesse compreender melhor a natureza da interação metal-ligante nos complexos de érbio(III) e disprósio(III) com o pré-ligante $\text{N}(\text{SePPh}_2)^-$, realizamos o cálculo computacional, em nível *ab initio* e DFT, da composição dos orbitais de fronteira nos produtos **3-Er** e **3-Dy**. Para isso, empregou-se o protocolo computacional descrito na seção 3.2.6 desta tese. Nesse procedimento, buscou-se verificar variações na participação dos orbitais *d* ou *f* do metal e *p* dos ligantes na construção dos orbitais moleculares, de forma semelhante à investigada por Goodwin e colaboradores.¹²⁰ Entretanto, nesse nível de teoria e com o conjunto de bases utilizado, não foi possível identificar contribuições covalentes para a formação das ligações M-L nos dois produtos contendo selênio.

Na sequência, decidiu-se investigar todo o conjunto de complexos com imidodicalcogenodifosfinatos descritos neste capítulo. As maiores contribuições do ligante foram dos orbitais *p* do oxigênio nos orbitais HOMO-131 (e orbitais de energia mais baixa), com valores em torno de 1,2% em **1-Er** e 1,4% em **1-Dy**. Nos demais compostos de toda a série, os orbitais de fronteira são exclusivamente (cerca de 99%) de caráter do metal, sem participação relevante dos orbitais dos ligantes.

Vale destacar que as comparações descritas por Goodwin¹²⁰ foram feitas entre complexos análogos de íons lantanídeos e actinídeos, o que torna mais evidentes as diferenças no caráter das ligações M–L. É importante lembrar ainda que, em nosso trabalho, foram modelados complexos de íons muito próximos na série 4f, o que sugere uma similaridade elevada nas estruturas eletrônicas. Para uma visualização melhor de tendências em propriedades eletrônicas, seria importante incluir elementos do início da série na modelagem.

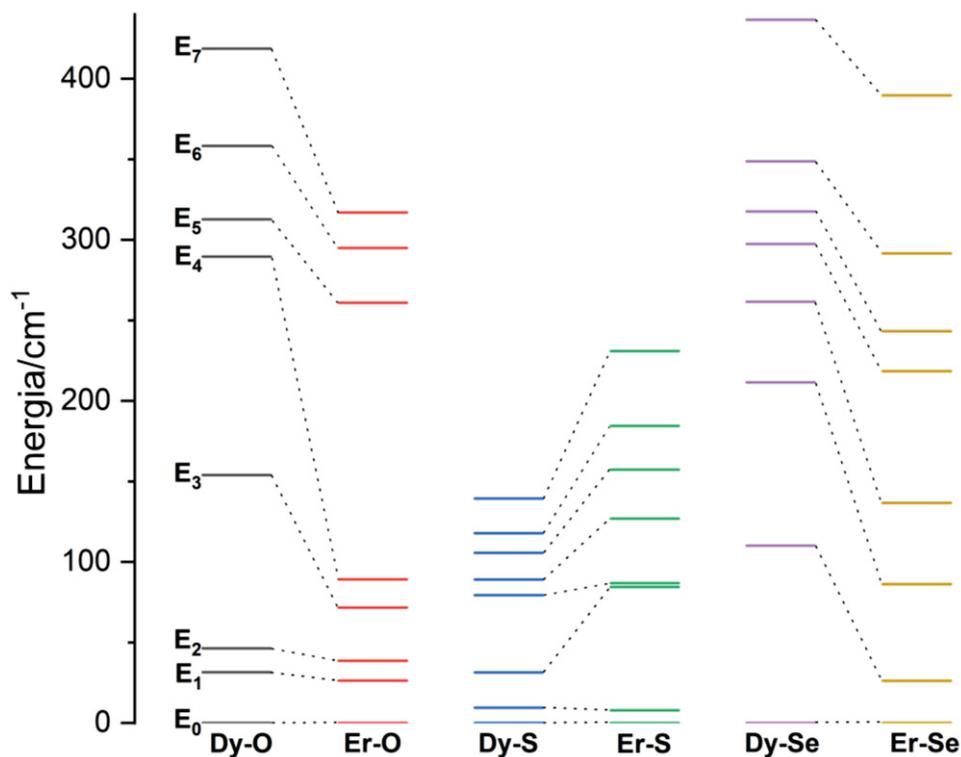
5.6 CÁLCULOS PÓS-HARTREE-FOCK PARA TODOS OS COMPLEXOS DE ÉRPIO(III) E DISPRÓSIO(III)

Devido aos diferentes formatos das distribuições de densidade eletrônica dos íons érbio(III) e disprósio(III) – prolata e oblata respectivamente – estes elementos são perturbados diferentemente, em orientação e intensidade, pela interação com os ligantes. Em outras palavras, a melhor combinação M–L será aquela que resultar na maior anisotropia magnética para o complexo, levando assim a um estado fundamental mais puro, ou seja, mais distante energeticamente dos estados excitados. Isso, em consequência, contribui para a ocorrência de um número menor de caminhos para relaxação magnética.

Na literatura, é amplamente reconhecido que os cálculos computacionais em nível *ab initio* são uma ferramenta robusta para interpretar e prever o comportamento magnético nos magnetos unimoleculares SMM.¹²⁸ No contexto deste trabalho, foram realizados cálculos para a série de compostos $[Ln\{N(EPPH_2)_2\}_3]$ (onde Ln = Er ou Dy e E = O, S ou Se), buscando racionalizar como as alterações na natureza dos átomos doadores afetam os padrões de distribuição de densidade eletrônica oblata (para o disprósio) e prolata (para o érbio), e compreender quais são os efeitos resultantes dessas variações nas propriedades estruturais e magnéticas destes complexos.

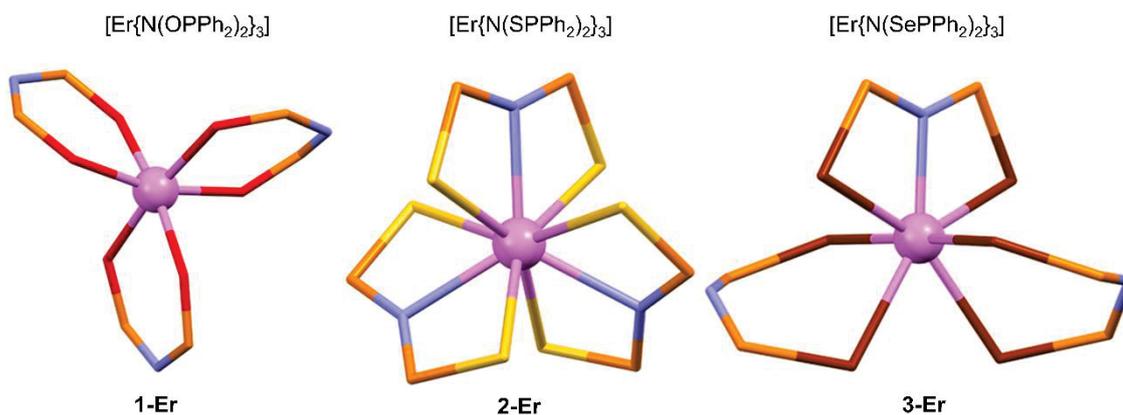
O protocolo computacional foi aplicado utilizando o programa ORCA 5.0 com um conjunto de funções de bases específico para os átomos metálicos, SARC2-QZVP, enquanto o conjunto DEF2-TZVP foi empregado para os demais átomos. Os cálculos foram baseados nas geometrias obtidas por DRX de monocristal, otimizando-se apenas as posições dos átomos de hidrogênio por DFT. Os resultados são apresentados na FIGURA 75 e na TABELA 28, enquanto a FIGURA 76 contém representações do core das estruturas dos complexos de érbio(III) com cada conjunto de átomos doadores (E = O, S ou Se), para facilitar o acompanhamento da discussão.

FIGURA 75: DIAGRAMA DE ENERGIAS CALCULADAS EM NÍVEL *AB INITIO* PARA TODOS OS COMPOSTOS DE ÍONS LANTANÍDEOS DESCRITOS NESTE CAPÍTULO. OS PATAMARES CORRESPONDEM ÀS ENERGIAS DOS SUBNÍVEIS STARK DO ESTADO FUNDAMENTAL DOS ÍONS Dy^{3+} (${}^6\text{H}_{15/2}$) e Er^{3+} (${}^4\text{I}_{15/2}$)



Fonte: O autor (2024)

FIGURA 76: REPRESENTAÇÕES DO CORE DAS ESTRUTURAS DOS COMPLEXOS $[\text{Er}\{\text{N}(\text{EPPH}_2)_2\}_3]$, $E = (\text{O}, \text{S}, \text{Se})$



Fonte: O autor (2024)

A partir da análise da FIGURA 75, podemos separar os resultados em três conjuntos de dados. Primeiramente, o conjunto à esquerda se refere à comparação entre os complexos **1-Er** e **1-Dy**, lembrando que estes são os compostos com seis átomos de oxigênio ligados aos centros metálicos. É notório um aumento significativo da energia de todos os dupletos de

Kramers (subestados $\pm M_J$ do estado fundamental ${}^6H_{15/2}$ do Dy^{3+}) em **1-Dy** quando comparados às energias dos dubletos de **1-Er** (estado fundamental ${}^4I_{15/2}$). Este aumento se torna mais evidente à medida que se progride nos estados excitados, sendo observado um máximo para os estados E_4 , com uma diferença energética de aproximadamente 200 cm^{-1} . Estes dois complexos apresentam um ambiente de coordenação hexacoordenado distorcido (pela presença dos três anéis quelatos), o que gera um grau elevado de rombicidade. Isso desestabiliza os estados energéticos excitados de uma forma geral, mas afeta menos os estados M_J do íon oblato.

Além de fornecer as energias dos estados, os cálculos *ab initio* podem ajudar a prever o desempenho magnético dos compostos de interesse através dos valores das componentes x,y,z do tensor g, TABELA 28. Tais componentes refletem a simetria dos campos magnéticos internos que atuam sobre os spins eletrônicos, sendo esses campos dependentes da interação com o campo cristalino e o campo magnético aplicado. Estes valores de g, que serão discutidos abaixo, permitem avaliar como a densidade de spin nos complexos é perturbada pela interação com o campo cristalino e o campo magnético externo. Em um cenário de axialidade ideal, os valores associados a esses componentes são definidos como $g_x = g_y = 0$ e $g_z = 20$ para um complexo de Dy^{3+} , e $g_x = g_y = 0$ e $g_z = 18$ para um complexo de Er^{3+} .

Os resultados expressos na TABELA 28 para os complexos **1-Er** e **1-Dy** evidenciam uma rombicidade elevada nos subestados E_0 , com todos as componentes de g afastadas da axialidade ideal. Em **1-Dy**, g_z é igual a 14,23, valor este superior ao calculado para **1-Er**; a mesma observação é válida para os tensores do primeiro estado excitado E_1 . Essa leve diferença corrobora as diferenças energéticas observadas na Figura 75 entre o estado fundamental e primeiro estado excitado para os dois complexos.

As representações dos tensores g para o estado fundamental de ambos os produtos são mostradas na Figura A14 no Anexo 3, indicando a ausência de uma orientação preferencial e reforçando um elevado grau da esfericidade na distribuição da densidade de spin eletrônico dos centros metálicos nos complexos.

O segundo conjunto de dados, no centro da FIGURA 75, diz respeito aos compostos **2-Dy** e **2-Er**, que contêm átomos de enxofre como doadores de densidade eletrônica. Nestes complexos ocorreu adicionalmente a coordenação dos átomos de nitrogênio de todas as unidades dos ligantes, como discutido na seção 5.4.2. Com isso, a substituição dos átomos doadores nos ligantes promoveu uma alteração substancial no número de coordenação (NC) de 6 para 9, e conseqüentemente na perturbação da densidade eletrônica do centro metálico pelo campo cristalino. Observa-se, na FIGURA 75, que esta é a situação energeticamente menos favorável, em vista da desestabilização dos subníveis Stark em relação a todos os demais produtos da série.

TABELA 28: COMPARAÇÃO ENTRE AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS CALCULADAS EM NÍVEL *ab initio* PARA O MULTIPLETO DO ESTADO FUNDAMENTAL DE TODOS OS COMPLEXOS DESCRITOS NESTE CAPÍTULO, SÃO APRESENTADAS AS ENERGIAS DE TODOS OS DUBLETOS DE KRAMERS E OS VALORES DAS COMPONENTES DO TENSOR g DOS QUATRO DUBLETOS DE KRAMERS DE ENERGIA MAIS BAIXA

Níveis	1-Er	1-Dy	2-Er	2-Dy	3-Er	3-Dy
	Er-O	Dy-O	Er-S	Dy-S	Er-Se	Dy-Se
Energia/cm ⁻¹						
E₀	0	0	0	0	0	0
E₁	26	31	8	9	26	110
E₂	39	46	84	31	86	211
E₃	72	154	87	79	137	261
E₄	89	289	127	89	218	297
E₅	261	313	157	105	243	317
E₆	295	358	184	118	291	349
E₇	317	419	231	139	390	437
Tensor g (E₀)						
g_x	1,24250433	1,98809633	0,60060513	9,42511466	1,87012836	0,04779641
g_y	5,55141303	2,93731906	0,68537863	8,93926969	4,56434918	0,09339997
g_z	11,9028240	14,2305385	12,3277563	3,23217250	12,9100798	19,5690568
Tensor g (E₁)						
g_x	0,95040715	2,48954716	8,88128253	0,14993935	0,18581426	0,52172331
g_y	3,84382694	4,05832420	7,57850290	0,29894664	0,72526864	0,72480332
g_z	9,33030435	11,4954267	3,57938083	7,54098020	10,2378338	16,4611936
Tensor g (E₂)						
g_x	2,07227151	0,39803271	0,18805710	8,57434607	3,18240250	9,53263915
g_y	3,17758431	2,37062958	0,79266083	8,43323714	3,52492951	7,30635284
g_z	7,45102653	11,3528958	9,28725526	2,65591179	9,77917801	3,86207269
Tensor g (E₃)						
g_x	0,79446876	8,72798568	7,20511861	0,16646325	1,25640421	1,11308274
g_y	2,90539005	7,50160081	6,06455529	0,19132195	4,27667500	4,92522990
g_z	8,73960581	5,84843078	4,32512758	10,3127748	10,9437375	9,56765186

Apesar da condição geometricamente desfavorável nos dois produtos, observa-se um aumento de energia nos dubletos de Kramers em **2-Er** em relação a **2-Dy**. Estes resultados são compatíveis com uma desestabilização menor para íons prolatos, em relação a complexos análogos de íons oblatos, neste ambiente de coordenação. Ainda, apesar das energias dos estados E₀ e E₁ serem similares, em **2-Er** as componentes do tensor g indicam um grau de axialidade maior do que no análogo **2-Dy**. Por exemplo, analisando-se os dados da Tabela 28, nota-se um valor significativamente mais alto de $g_z = 11,9028240$ no estado E₀ do complexo **2-Er** quando comparado com o seu análogo de disprósio. Vale destacar ainda que, em **2-Dy**, os valores de $g_x \cong g_y > g_z$ indicam que este composto possui, na verdade, um plano fácil de magnetização, diferentemente do observado em **1-Er**, sendo que os SMMs de

melhor performance são os que apresentam apenas uma direção preferencial de magnetização (anisotropia de eixo fácil).

O último conjunto de dados, apresentado à direita na FIGURA 75, refere-se aos produtos **3-Er** e **3-Dy**, que contêm átomos de selênio na esfera de coordenação. Devido ao conjunto de efeitos estéreos e eletrônicos discutidos na seção 5.4.3, a substituição dos átomos de enxofre por selênio resultou numa geometria prismática trigonal monoencapuzada, com número de coordenação igual a 7.

Nos complexos **3-Er** e **3-Dy**, percebemos o favorecimento energético do íon oblato, evidenciado pela elevação geral na energia de todos os subníveis Stark em **3-Dy**. Diferenças energéticas de até 124 cm^{-1} são observadas quando os estados E_3 são comparados nos dois complexos. Vale destacar que **3-Dy** foi o primeiro dessa série de compostos a apresentar uma diferença energética significativa entre o estado fundamental E_0 e o primeiro estado excitado E_1 (110 cm^{-1}). Esta observação demonstra boa compatibilidade entre o formato de distribuição de densidade eletrônica do íon disprósio e a disposição espacial das três unidades do ligante $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2^-$. Esta melhora significativa nas energias relativas ocorreu devido à coordenação adicional do átomo de nitrogênio (em direção coincidente com a projeção do tensor g_z), que contribui para o aumento da axialidade do complexo **3-Dy**, FIGURA 77b.

O aumento da axialidade deste sistema pode ser confirmado através dos tensores g , com valores de $g_x = 0,0478$, $g_y = 0,0934$, e $g_z = 19,5691$ em E_0 para **3-Dy**, que são próximos da axialidade ideal em complexos de disprósio(III). Diferentemente do observado para os demais compostos da série, as componentes dos tensores g do primeiro estado excitado (E_1) em **3-Dy** continuam indicando axialidade acentuada, sugerindo que o sistema possua um eixo fácil de magnetização; este seria definido pela posição do único nitrogênio coordenado ao centro metálico, FIGURA 77b.

O mesmo comportamento não foi observado em **3-Er**, pois a coordenação adicional desse nitrogênio levou a uma perturbação efetiva da densidade eletrônica prolata, aproximando o primeiro estado excitado do estado fundamental (diferença energética calculada de 26 cm^{-1}). Esta observação deixa claro que a relação entre o ambiente de coordenação e a natureza do íon metálico deve ser ponderada para resultar na maior anisotropia magnética possível para o sistema de interesse.

Destacando-se os compostos do mesmo íon metálico, **1-Dy**, **2-Dy** e **3-Dy**, para os quais a maior parte dos resultados dos cálculos sugerem um desempenho magnético melhor do que nos análogos com érbio(III), pode-se observar mais claramente como as mudanças nos átomos de calcogênio – e as conseqüentes alterações de geometria – atuaram sobre a distribuição dos níveis energéticos dos subestados M_J (FIGURA 77). As principais informações sobre a axialidade desses compostos, extraídas dos cálculos *ab initio*, são expressas nos valores das componentes x, y, z do tensor g , apresentados na TABELA 29.

FIGURA 77: A) DIAGRAMA DE ENERGIA DOS SUBNÍVEIS STARK DO ESTADO FUNDAMENTAL ${}^6H_{15/2}$ DO ÍON Dy^{3+} CALCULADO EM NÍVEL *ab initio* PARA OS PRODUTOS **1-Dy**, **2-Dy** e **3-Dy**. B) ESTRUTURA DE **3-Dy** MOSTRANDO A DIREÇÃO DO EIXO FÁCIL DE MAGNETIZAÇÃO DO DUBLETO DE KRAMERS DO ESTADO E_0 ($M_J \pm 15/2$) DESTACADO EM AZUL. AS CORES VERMELHA E VERDE REPRESENTAM AS DIREÇÕES DAS COMPONENTES g_x E g_y

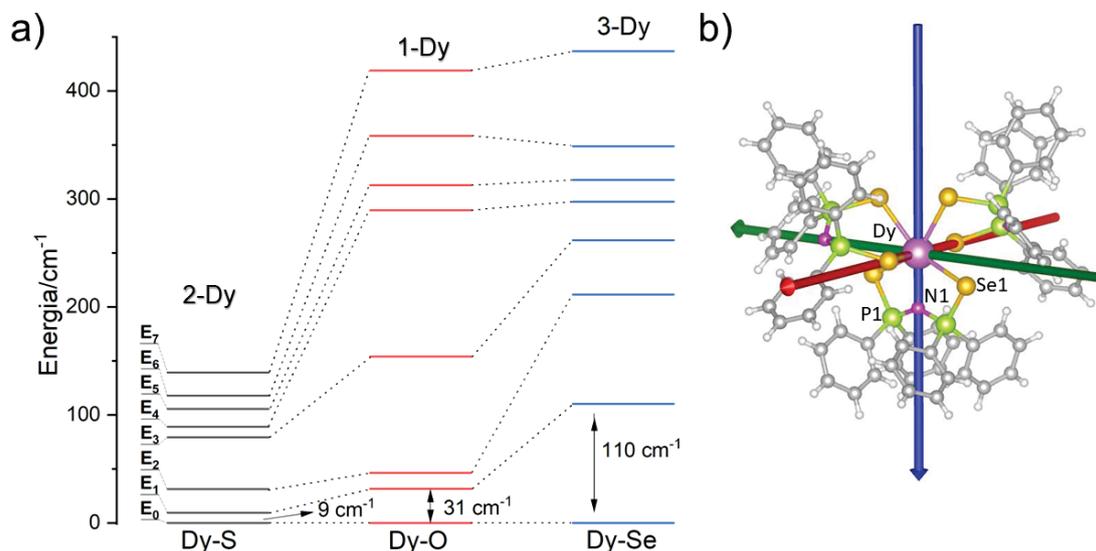


TABELA 29: COMPARAÇÃO ENTRE AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS CALCULADAS EM NÍVEL *ab initio* PARA O MULTIPLETO DO ESTADO FUNDAMENTAL ${}^6H_{15/2}$ EM TODOS OS COMPLEXOS DE DISPRÓSIO(III) DESCRITOS NESTE CAPÍTULO

Níveis	1-Dy Dy-O	2-Dy Dy-S	3-Dy Dy-Se
	Energia/cm ⁻¹		
E_0	0	0	0
E_1	31	9	110
E_2	46	31	211
E_3	154	79	261
Tensor g (E_0)			
g_x	1,98809633	9,42511466	0,04779641
g_y	2,93731906	8,93926969	0,09339997
g_z	14,2305385	3,23217250	19,5690568
Tensor g (E_1)			
g_x	2,48954716	0,14993935	0,52172331
g_y	4,05832420	0,29894664	0,72480332
g_z	11,4954267	7,54098020	16,4611936

O resultado dos cálculos *ab initio* indicou um grau significativo de rombicidade nos complexos Dy-S (**2-Dy**), com número de coordenação (NC) igual a 9, e Dy-O (**1-Dy**), cujo número de coordenação é igual a 6. Apesar disso, pode-se destacar que a diminuição no NC, quando comparamos **2-Dy** e **1-Dy**, justifica a diferença energética observada entre os estados E_0 e E_1 , que varia de 9 para 31 cm⁻¹. Esse comportamento corrobora afirmações

anteriores de que o número e (principalmente) as posições dos átomos coordenados é um fator importantíssimo na determinação de um estado fundamental mais isolado energeticamente.

Já no caso de **3-Dy**, embora o NC aumente para 7, a coordenação adicional de um átomo de nitrogênio coincidente com a direção da projeção g_z confere à molécula uma axialidade que não existe nos análogos com os outros calcogênios. Esta axialidade é corroborada pelas componentes $g_x = 0,0478$, $g_y = 0,0934$ e $g_z = 19,5691$, próximas dos valores ideais para axialidade máxima. Assim, uma vez que no produto **3-Dy** foi observada a maior diferença energética entre o estado fundamental e o primeiro subestado excitado, 110 cm^{-1} , espera-se para esse produto uma resistência maior à inversão da magnetização, ou seja, à relaxação magnética, por mecanismos spin-fônon. Em outras palavras, espera-se neste composto uma altura mais significativa da barreira energética para a reversão da magnetização, U_{eff} , em relação aos complexos análogos desta série.

Uma análise semelhante, que agora compara os efeitos das substituições dos átomos de calcogênio sobre um íon central de densidade eletrônica prolata, é apresentada na Figura 12 do Anexo 3. Neste caso, diferentemente do observado para o disprósio(III), todas as combinações dos átomos de calcogênios com o íon érbio(III) levaram a uma rombicidade significativa; em consequência, as diferenças energéticas entre os subestados E_0 e E_1 do estado fundamental $^4I_{15/2}$ são muito pequenas em todos os complexos. O maior valor observado foi igual a 26 cm^{-1} em **3-Er**, que contém selênio entre os átomos doadores. Esta observação parece razoável, uma vez que, com os átomos de selênio, espera-se que o efeito do campo cristalino seja menos pronunciado na determinação dos níveis energéticos.

Analogamente a **3-Dy**, o complexo de érbio(III) com selênio na esfera de coordenação, **3-Er**, apresenta um único átomo de nitrogênio coordenado em direção coincidente com a da componente g_z do tensor magnético. Isso aumentou a esfericidade do sistema em relação a **3-Dy**, o que tende a reduzir a anisotropia magnética (Figura 14 na Introdução desta tese). Esta análise destacou que os ambientes de coordenação hexa e heptacoordenados foram mais eficientes em estabilizar os subestados Stark do íon oblato (Dy^{3+}), diferentemente do observado para o número de coordenação maior ($N=9$), que desestabilizou menos os níveis energéticos do íon prolata Er^{3+} .

Através de estudos teóricos mais avançados será possível realizar uma estimativa das taxas de tunelamento quântico da magnetização neste conjunto de compostos, TQM, a partir da fórmula de Yin e Li,¹²⁹ expressa na Equação 8.

Equação 8:

$$\tau_{QTM}^{-1} = \frac{u_B}{h} \frac{g_x^2 B_x^2 + g_y^2 B_y^2}{\sqrt{g_x^2 B_x^2 + g_y^2 B_y^2 + g_z^2 B_z^2}}$$

As componentes médias do campo dipolar flutuante, representadas nesta equação por B_k (onde $k = x, y, z$), são determinadas a partir da orientação do eixo de anisotropia magnética (obtida através dos cálculos *ab initio*). Estes cálculos consideram as múltiplas configurações aleatórias de spin e uma super cela com dimensões determinadas teoricamente. Com as médias dos valores absolutos de B ao longo de cada orientação do eixo de anisotropia magnética, pode-se calcular a taxa de tunelamento quântico, τ_{QTM}^{-1} . Estes resultados poderão ser comparados com os valores experimentais correspondentes quando toda a caracterização magnética experimental destes produtos for completada, para auxiliar a racionalização dos efeitos magnéticos atuantes sobre estes complexos.

5.7 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

5.7.1 Caracterização magnética dos complexos 2-Dy e 2-Er

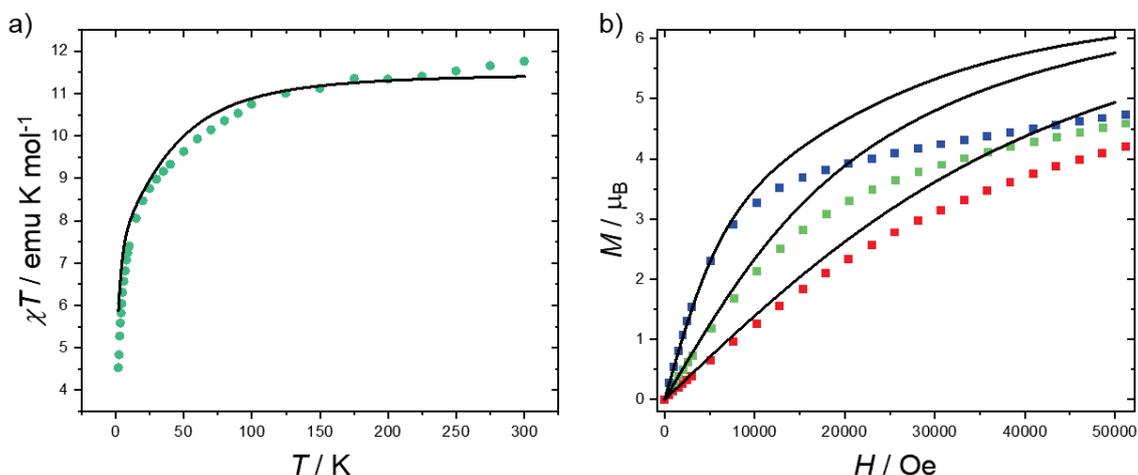
Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados das medidas de susceptibilidade magnética realizadas para os complexos **1-Er** (Er-O), **1-Dy** (Dy-O), **2-Er** (Er-S) e **2-Dy** (Dy-S). Já para os produtos **3-Er** (Er-Se) e **3-Dy** (Dy-Se), os quais contêm átomos de selênio na esfera de coordenação e que foram isolados mais recentemente, os resultados são preliminares e ainda estão em fase de racionalização. É possível, inclusive, que as medidas tenham que ser repetidas: devido a problemas instrumentais, as amostras de **3-Er** e **3-Dy** ficaram armazenados na Universidade de Florença por alguns meses, e podem ter sofrido deterioração parcial antes das análises.

A organização dos resultados seguirá uma divisão em blocos, determinados com base nas similaridades estruturais apresentadas pelos produtos. O primeiro bloco destacará os dados dos complexos **2-Er** e **2-Dy**, caracterizados pela presença de átomos de enxofre. Na seção seguinte serão enfocados os complexos **1-Er** e **1-Dy**, que envolvem oxigênios como átomos doadores. Por fim, serão apresentados, de forma breve, alguns resultados preliminares obtidos para os complexos **3-Er** e **3-Dy**.

As medidas de dinâmica de magnetização foram realizadas por susceptometria AC (*alternating current*) na presença de campos magnéticos estático e oscilante. Os cristais de cada complexo foram macerados dentro de uma *glove box*, e os pós microcristalinos resultantes foram prensados em pastilhas para análise imediata.

A FIGURA 78 (partes a e b) apresenta a variação do produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura em função da temperatura, $\chi T \times T$, e a variação da magnetização (M) em função da intensidade do campo magnético aplicado, $M \times H$, para **2-Er** (produto com enxofre).

FIGURA 78: (a) VARIÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO **2-Er**. (b) VARIÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE **2-Er** EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO APLICADO PARA T ENTRE 2 K (LINHA AZUL) E 10 K (LINHA VERMELHA). EM AMBOS OS GRÁFICOS, AS LINHAS SÓLIDAS REPRESENTAM OS VALORES CALCULADOS A PARTIR DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DESCRITA PELOS CÁLCULOS *AB INITIO* (SEÇÃO 5.6.1)



FONTE: O AUTOR (2024).

Apesar destes resultados serem recentes e ainda necessitarem de ajustes, notamos uma boa correspondência entre a curva experimental de χT em função de T e a curva calculada a partir dos parâmetros de campo cristalino extraídos dos cálculos *ab initio* (FIGURA 78a). Neste gráfico ($\chi T \times T$), observa-se uma diminuição de χT com a diminuição de temperatura, a qual é mais acentuada nas temperaturas mais baixas. Este comportamento é compreensível em virtude da despopulação dos dubletos de Kramers dos subestados excitados (E_1 a E_7) do estado $^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) com a diminuição da temperatura. Já na FIGURA 78b, a discrepância entre os valores calculados e experimentais aumenta com o aumento na intensidade do campo estático nas três temperaturas de medida. Isto sugere, numa primeira análise, que o cálculo superestime as energias dos subestados Stark excitados, o que leva a uma magnetização calculada mais alta do que os valores medidos. Esta discordância, que está sob investigação, será discutida a seguir.

Ainda na FIGURA 78a, observa-se um máximo de χT igual a $11,37 \text{ emu K mol}^{-1}$, bem próximo do esperado para um centro de Er^{3+} ($S = 3/2$, $J = 15/2$ e $g_J = 1,20$) à temperatura ambiente, $11,48 \text{ emu K mol}^{-1}$. Este resultado confirma a obtenção de um material homogêneo e com bom grau de pureza, o que já havia sido indicado pelas diversas técnicas empregadas na caracterização do produto (resultados descritos nas seções anteriores deste capítulo).

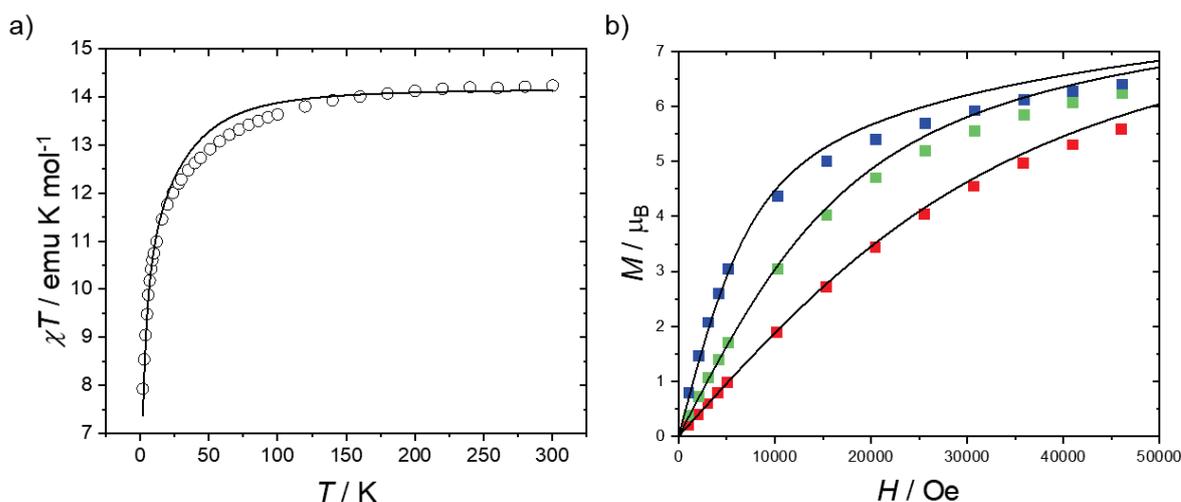
Na temperatura de medida mais baixa, a curva de M em função de H (FIGURA 78b, curva em azul, 2 K) indica um aumento linear da magnetização nos campos menos intensos, enquanto se observa uma tendência à saturação da magnetização à medida que H aumenta. Já a 5 K (curva na cor verde) e 10 K (vermelha), estas características são menos acentuadas,

observando-se um aumento rápido da magnetização sem tendência clara à saturação. Este comportamento é compatível com uma rombicidade elevada e/ou uma diferença energética pequena entre os estados excitados do produto **2-Er**,¹³⁰ como sugerido pelos cálculos teóricos em nível *ab initio*. As mesmas observações são válidas para **2-Dy** (Figuras A14-3 a e b).

Na FIGURA 78b, o desvio significativo entre os resultados calculados e experimentais se deve provavelmente à dificuldade dos métodos teóricos em reproduzir a diferença energética exata entre o estado fundamental (E_0) e os estados excitados (especialmente E_1) em complexos da série 4f em que esta diferença é muito pequena. Assim, existe uma tendência a superestimar tal diferença no cálculo teórico, levando a uma expectativa de saturação em campos mais altos.

Os resultados registrados para o complexo análogo, **2-Dy**, são apresentados na Figura 79. O valor esperado de χT à temperatura ambiente para complexos de íons Dy^{3+} ($S = 5/2$, $J = 15/2$ e $g_J = 1,333$) é igual a $14,17 \text{ emu K mol}^{-1}$, similar ao registrado experimentalmente para **2-Dy**, $13,99 \text{ emu K mol}^{-1}$. Isso indica um grau elevado de pureza, como observado para o complexo análogo de érbio(III), **2-Er**. Da mesma maneira, o gráfico $M \times H$ (à direita na Figura 79) também sugere que os cálculos computacionais superestimaram as energias dos subestados Stark excitados, tendência esta que se torna mais evidente em valores de campo maiores e que está relacionada à dificuldade de reprodução, pelos métodos teóricos, das pequenas diferenças entre E_0 e E_1 observadas nestes complexos.

FIGURA 79: (a) VARIÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO **2-Dy**. (b) VARIÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE **2-Dy** EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K



FONTE: O AUTOR (2024).

A TABELA 30 apresenta uma comparação entre os valores teóricos e experimentais de χT à temperatura ambiente para todos os complexos descritos neste capítulo. A excelente concordância entre os valores teóricos e experimentais reforça que as metodologias de síntese foram eficazes para toda a série de produtos.

TABELA 30: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE χT TEÓRICOS VERSUS EXPERIMENTAIS (emu K mol^{-1}) PARA TODOS OS COMPLEXOS $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{EPPH}_2)_2\}_3]$, $E = \text{O, S, Se}$

Composto	χT Teórico	χT Experimental
1-Dy (Dy-O)	14,17	14,136
2-Dy (Dy-S)	14,17	13,993
3-Dy (Dy-Se)	14,17	13,769
1-Er (Er-O)	11,48	11,399
2-Er (Er-S)	11,48	11,371
3-Er (Er-Se)	11,48	11,355

FONTE: O AUTOR (2024).

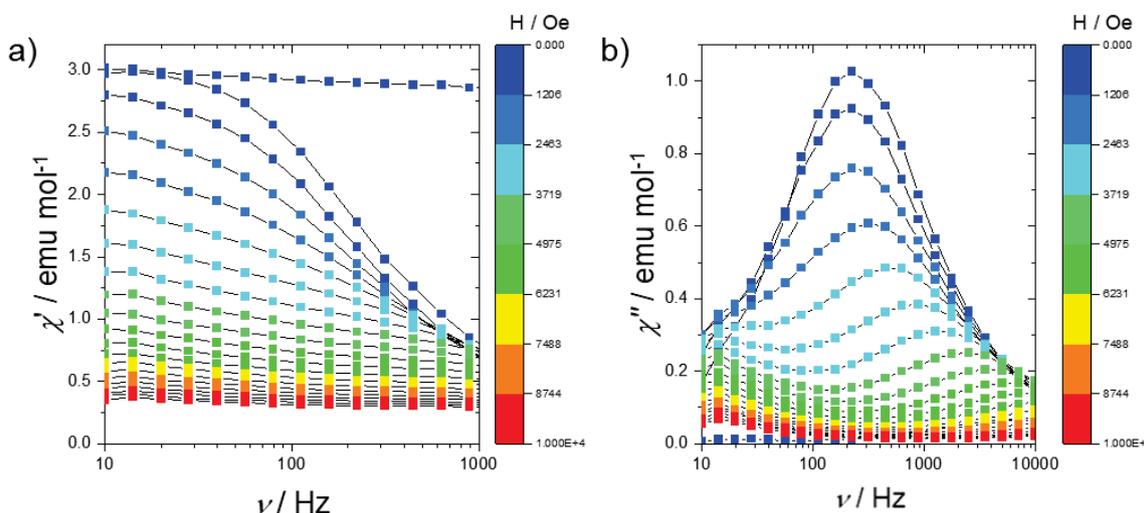
Já as investigações da dinâmica da susceptibilidade magnética, cujos resultados são apresentados a seguir, têm o objetivo de determinar se os complexos apresentam relaxação lenta da magnetização, uma propriedade intrínseca dos SMMs. Essas análises são realizadas em uma faixa ampla de temperaturas e envolvem a observação das duas componentes da susceptibilidade magnética: a componente em fase, $\chi'(\omega)$, que oscila com a mesma frequência do campo aplicado, e a componente fora de fase, $\chi''(\omega)$, que se atrasa em relação à frequência de oscilação do campo magnético externo.

Nas medidas realizadas neste trabalho, não foram observados valores de $\chi''(\omega)$ diferentes de zero para nenhuma das amostras na ausência de campo magnético estático. Este resultado é um indício forte da atuação de mecanismos múltiplos de relaxação sobre o sistema: Orbach, Raman e, especialmente, tunelamento quântico da magnetização (QTM). Por outro lado, com a aplicação de um campo estático ($H \neq 0$), estratégia utilizada para minimizar os efeitos do tunelamento quântico, surgem picos de χ'' dependentes de frequências específicas nas diversas temperaturas de medida.

A FIGURA 80a e b apresenta os valores das componentes em fase $\chi'(\omega)$ e fora de fase $\chi''(\omega)$ da susceptibilidade magnética registrados para o complexo **2-Er**. Os dados obtidos para **2-Dy** (nas mesmas condições experimentais) são apresentados na Figura A16 do Anexo 3. O resultado, ou seja, o relaxamento lento da magnetização observado com a aplicação de um campo magnético estático (além do campo oscilante que caracteriza a medida de susceptibilidade AC) é indicativo de um comportamento de **SMM induzido por campo**. A necessidade de aplicação do campo estático para a visualização da componente fora de fase (χ'') é compatível com os resultados dos cálculos *ab initio*: quando maior a rombicidade (menor

a axialidade magnética) de um sistema, mais rápido é o tunelamento quântico da magnetização, mecanismo que é suprimido nas medidas com $H \neq 0$.

FIGURA 80: COMPONENTES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC (A) EM FASE, χ' , E (B) FORA DE FASE, χ'' , REGISTRADAS a 2 K PARA O COMPLEXO **2-Er**

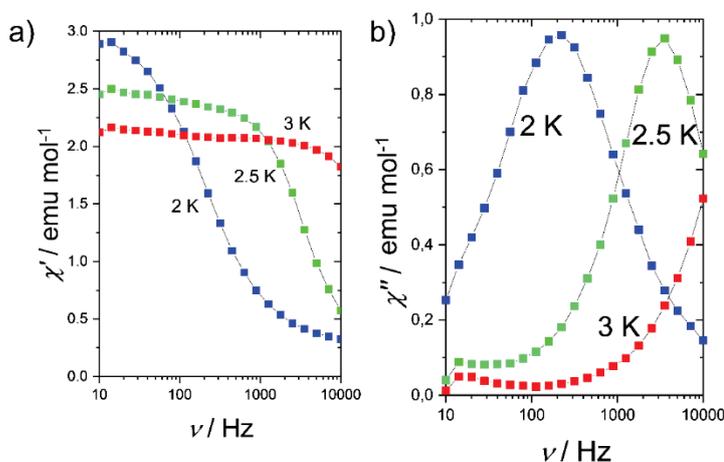


FONTE: O AUTOR (2024).

Este resultado revela que, na temperatura empregada (2 K), a taxa de reorientação do momento magnético da molécula (taxa de relaxação do sistema de spins) não é capaz de acompanhar o aumento na frequência de oscilação do campo magnético externo, ficando defasada em relação a este último. O aumento na largura dos picos de χ'' com o aumento na frequência do campo evidencia, por sua vez, que o *bulk* (a maior parte) dos spins experimenta uma dificuldade crescente na tentativa de acompanhamento da oscilação do campo aplicado.

Uma alternativa para se otimizar os estudos de sistemas com tais características (relaxação rápida da magnetização) é maximizar a redução do tunelamento quântico da magnetização com um estudo de varredura de campo. Neste caso, o “campo ótimo” refere-se ao valor específico do campo magnético estático (H) que maximiza um efeito magnético de interesse. Por exemplo, em estudos de SMMs, o campo ótimo é aquele que leva à observação mais clara da relaxação lenta da magnetização. O campo ótimo encontrado para **2-Er** foi de 1000 Oe, e este valor passou a ser empregado nas medidas de susceptibilidade com variação da temperatura, FIGURA 81.

FIGURA 81: COMPONENTES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC (A) EM FASE, $\chi'(\omega)$, E (B) FORA DE FASE, χ'' , REGISTRADAS PARA O COMPLEXO **2-Er** NAS TEMPERATURAS DE 2, 2,5 E 3,0 K



FONTE: O AUTOR (2024).

Mesmo nesta condição de $H = 1000 \text{ Oe}$, a componente fora de fase $\chi''(\omega)$ registrada para **2-Er** apresenta uma forte dependência com a variação de temperatura (Figura 81), não sendo possível registrar máximos em temperaturas superiores a 2,5 K. Cada máximo de χ'' corresponde ao ponto em que a frequência do campo magnético oscilante (ω) se iguala à taxa de relaxação da magnetização da amostra ($\omega = 1/\tau$), onde $\tau =$ tempo de relaxação, em cada temperatura de análise.¹³¹ Sob estas condições, conseguimos apenas estimar o valor de τ em duas temperaturas, 2 K ($\tau = 0,7109 \text{ ms}$) e 2,5 K ($\tau = 0,0448 \text{ ms}$). A tendência indicada por estes dois valores é a esperada: a amostra relaxa mais rápido com o aumento na temperatura (diminuição no valor de τ) em função do aumento na energia térmica disponível para absorção pelo sistema de spins.

Embora os cálculos *ab initio* realizados para **2-Er** tenham indicado uma notória axialidade para o estado fundamental (g_{par} e g_{per} iguais a 13,97 e 0,04 respectivamente), o primeiro estado excitado ($g_{\text{par}} = 4$ e $g_{\text{per}} = 8$) é altamente rômbo e está apenas $12,7 \text{ cm}^{-1}$ acima de E_0 . Assim, a relaxação da magnetização em **2-Er** provavelmente ocorre através deste primeiro estado excitado, o que é compatível com a sensibilidade alta do sistema ao aumento na temperatura de análise.

Uma vez que as medidas de susceptometria AC revelaram uma cinética relativamente rápida de relaxação para **2-Er** e **2-Dy**, com a determinação de poucos valores do tempo de relaxação (τ), não foi possível analisar quais mecanismos de relaxação spin-fônon (Orbach, Raman e/ou direto) operam ou são predominantes no sistema. Este comportamento é esperado para todos os complexos descritos neste capítulo, uma vez que os cálculos mecânico-quânticos indicaram energias baixas para os subníveis Stark e rombicidades altas para a maioria desses subestados.

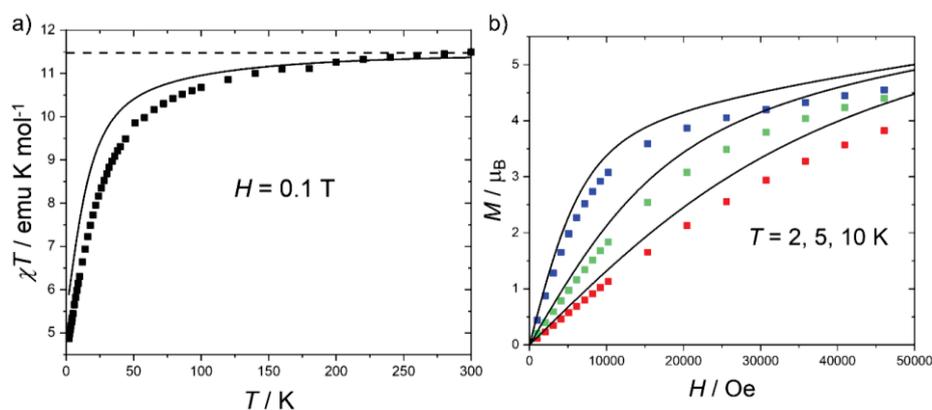
Os resultados experimentais obtidos neste trabalho ressaltam a similaridade no comportamento magnético de **2-Er** e **2-Dy**, apesar das diferenças no formato da distribuição de densidade eletrônica nos dois centros metálicos. Ou seja, a rombicidade elevada do campo cristalino, causada pela aproximação dos ligantes em todas as direções, levou a um aumento na esfericidade da densidade de spin e afetou de forma semelhante tanto o íon prolato quanto o oblato. Estudos adicionais, tanto teóricos quanto experimentais, estão atualmente em andamento para auxiliar na compreensão completa das propriedades magnéticas desses compostos.

5.7.2 Caracterização magnética dos complexos **1-Er** e **1-Dy**

Da mesma forma, a performance magnética dos complexos **1-Er** e **1-Dy** foi avaliada através de medidas de susceptibilidade na presença de campos estáticos e oscilantes. Os dados obtidos para **1-Er**, variação do produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura (χT) em função da temperatura, $\chi T \times T$, e variação da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado, $M \times H$, são apresentados na FIGURA 82.

O valor de χT medido a 300 K para **1-Er** foi igual a 11,40 emu K mol⁻¹, condizente com o esperado para complexos mononucleares de Er³⁺, mais uma vez confirmando a pureza do produto (TABELA 30).¹³² Da mesma maneira, a diminuição de χT com a diminuição de temperatura é compatível com a despopulação dos dubletos de Kramers dos subestados excitados do estado ⁴1_{15/2} do Er³⁺. Já no gráfico de $M \times H$, FIGURA 82(b), há uma compatibilidade melhor entre os resultados experimentais e as curvas calculadas a partir dos parâmetros de campo cristalino extraídos dos cálculos *ab initio*.

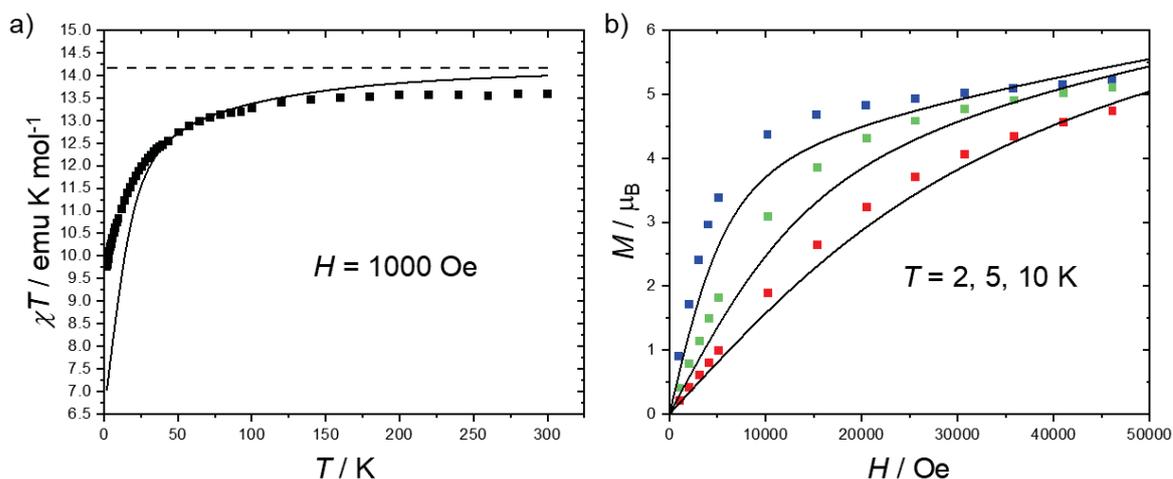
FIGURA 82: (a) VARIAÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO **1-Er**. (b) VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE **1-Er** EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K



FONTE: O AUTOR (2024).

Os resultados obtidos para **1-Dy**, por sua vez, são agrupados na Figura 83. O valor de χT medido à temperatura ambiente para **1-Dy** foi igual a 14,13 emu K mol⁻¹, consistente com o esperado para complexos mononucleares de Dy³⁺, novamente confirmando a pureza do produto. Da mesma maneira, a diminuição de χT com a redução da temperatura é compatível com a despopulação dos dubletos de Kramers dos subestados excitados. Já no gráfico de $M \times H$, FIGURA 83(b), observa-se uma compatibilidade aprimorada entre os resultados experimentais e as curvas calculadas, um comportamento similar ao descrito para **1-Er** (Figura 83), mas que ainda indica que o modelo computacional pode ser aprimorado.

FIGURA 83: (a) VARIAÇÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO **1-Dy** NA PRESENÇA DE UM CAMPO ESTÁTICO APLICADO ($H = 1$ kOe). (b) VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K



FONTE: O AUTOR (2024).

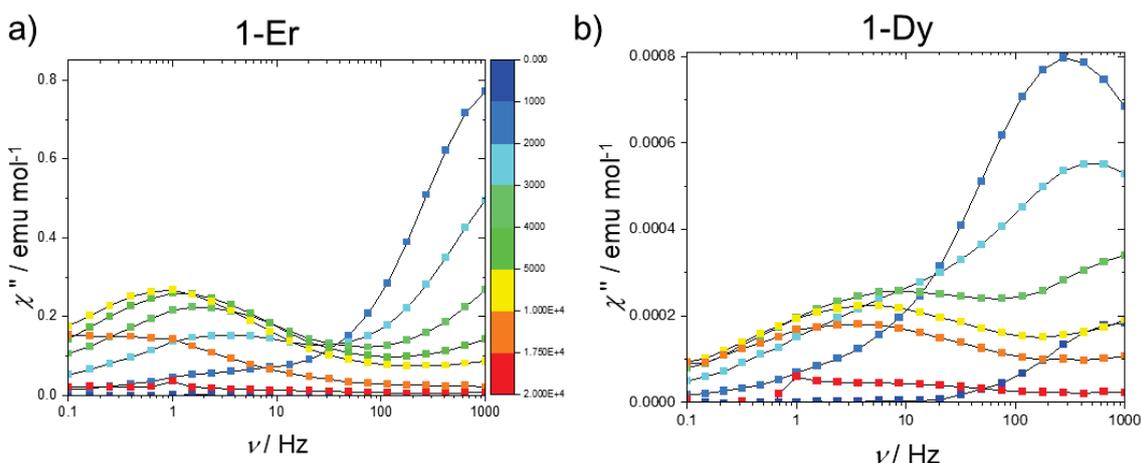
Também de forma semelhante ao observado para os complexos com enxofre e nitrogênio como átomos doadores (**2-Er** e **2-Dy**), nas investigações da dinâmica da magnetização dos análogos com oxigênio ligado ao cátion Ln³⁺ (**1-Er** e **1-Dy**) só foi possível medir a componente fora de fase $\chi''(\omega)$ na presença de um campo estático aplicado ($H = 1000$ Oe) e em temperatura baixa (2 K), FIGURA 84. Isso significa que estes compostos também apresentam um comportamento de *field-induced SMM* (SMM induzido por campo).

Por outro lado, diferentemente do registrado nos complexos contendo enxofre nas mesmas condições experimentais, observa-se dois picos de χ'' (para cada intensidade de campo estático H ; ver barra colorida vertical) nas medidas realizadas para cada um dos produtos contendo oxigênio como átomo doador. Isso pode indicar (i) a existência de competição entre caminhos de relaxação magnética, ou (ii) a presença de duas espécies químicas distintas relaxando no *bulk* de cada complexo, **1-Er** e **1-Dy**. No gráfico da esquerda na FIGURA, o fenômeno pode ser observado, por exemplo, em $H = 4$ KOe (linha verde-

amarelada para **1-Er**). Nesta condição, no pico de χ'' que ocorre na frequência de 1 Hz, pode-se estimar um valor aproximado de τ (tempo de relaxação, dado por $\omega = \frac{1}{2} \pi \tau$), igual a 0,15 s.

O outro valor máximo da componente fora de fase (medido na mesma intensidade de campo estático, $H = 4000$ Oe, linha verde-amarelada) está fora da faixa de frequências disponível no equipamento, e, por esse motivo, não foi possível estimar o valor do respectivo tempo de relaxação. Apesar disso, pode-se afirmar que este segundo pico corresponde a uma espécie química que relaxa mais rapidamente que a espécie cujo máximo foi registrado em $\nu = 1$ Hz. Da mesma forma, em **1-Dy** também foram observadas duas componentes fora de fase, χ'' , em cada valor de $H \neq 0$, quando aplicadas as mesmas condições de análise empregadas em **1-Er** (Figura 84b).

FIGURA 84: COMPONENTES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA FORA DE FASE, $\chi''(\omega)$, PARA OS COMPLEXOS (A) **1-Er** E (B) **1-Dy** REGISTRADAS A 2 K NA PRESENÇA DE VÁRIAS INTENSIDADES DE CAMPO ESTÁTICO



FONTE: O AUTOR (2024).

Neste contexto, Bassett e colaboradores⁹⁹ demonstraram que, no complexo trisquelato de érbio(III) $[\text{Er}(\text{tpip})_3]$ (tpip = tetrafenilimidodifosfinato), há duas moléculas cristalograficamente independentes na cela unitária. Nestas moléculas, os comprimentos e ângulos de ligação são diferentes e geram geometrias distintas, octaédrica e prismática trigonal distorcidas. A ocorrência deste tipo de fenômeno justificaria, em **1-Er** e **1-Dy**, a observação das duas componentes χ'' registradas. Da mesma forma, a perda parcial de solvente de cristalização durante a preparação das pastilhas (empregadas na análise) poderia levar a resultados semelhantes, uma vez que pequenas variações na geometria, geradas, por exemplo, por pressões de empacotamento, podem resultar em contribuições distintas para a suscetibilidade magnética em diferentes faixas de temperatura ou frequência.

Destaca-se, no entanto, que a possível ocorrência de duas fases cristalinas nos produtos **1-Er** e **1-Dy** não implica no mesmo comportamento nos análogos contendo enxofre

e selênio. De fato, são encontrados relatos na literatura de situações semelhantes observadas em complexos dos lantanídeos mais leves (início da série 4f) e com o menor dos átomos de calcogênio (oxigênio), mas não há ocorrências generalizadas. Devido aos efeitos estéreis discutidos na seção 5.5, o mesmo comportamento nos complexos **2-Er**, **2-Dy**, **3-Er** e **3-Dy** é pouco razoável.

Assim, nesta etapa do trabalho foram realizadas medidas magnéticas em dois tipos de compostos, **1-Er** e **1-Dy** (contendo átomos de oxigênio) e **2-Er** e **2-Dy** (átomos de enxofre). Foi observado, em todas as amostras, o comportamento de SMM induzido por campo, comportamento este enfatizado pela aplicação de um campo estático de aproximadamente 1 KOe em 2 K. Nesta condição de análise, foi possível estimar o tempo de relaxação (τ) apenas para o complexo **2-Er** ($\tau = 0,711$ ms); em todos os demais complexos, a componente fora de fase tem seu pico acima da faixa de frequências acessíveis na medida, o que indica que estas espécies estejam relaxando mais rapidamente. Esta suposição é suportada pelos componentes dos tensores g para estes quatro compostos (Tabela 28), que indicam uma axialidade maior no estado fundamental de **2-Er**, com valores iguais a $g_x = 0,600605$, $g_y = 0,685378$ e $g_z = 12,327756$.

O fato destas medidas de susceptibilidade magnética ainda estarem em andamento, algumas delas requerendo novas análises para certificação de reprodutibilidade, dificulta a realização de comparações extensivas entre os dados gerados pelas diferentes amostras. Cabe ressaltar que toda esta série de complexos é inédita em estudos de relaxação magnética e que, em virtude do alto grau de dificuldade das sínteses (especialmente as que envolvem selênio), só foi possível reunir os dados (teóricos e experimentais) para toda a série muito recentemente. A investigação prossegue, e espera-se ser possível, no futuro próximo, estender estas comparações e identificar tendências consistentes.

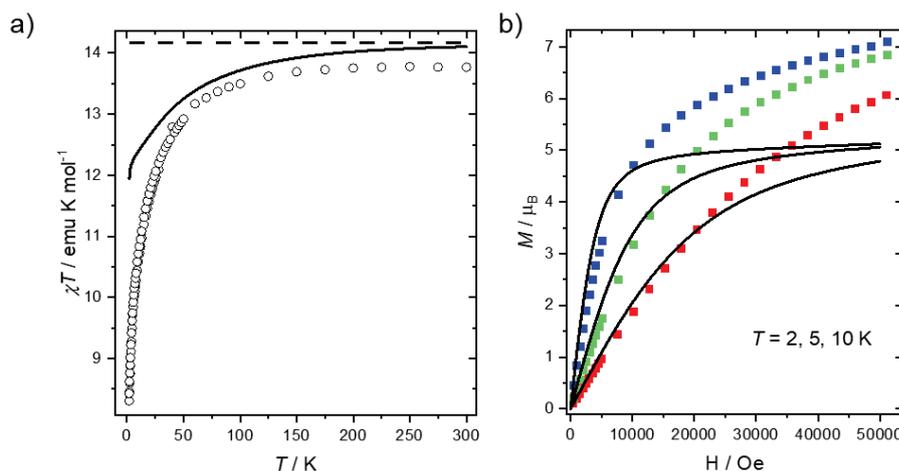
5.7.3 Medidas magnéticas preliminares dos complexos **3-Dy** e **3-Er**

Para os complexos contendo selênio como átomo doador, **3-Dy** e **3-Er**, também foram realizados estudos preliminares na presença de campos magnéticos (estático e dinâmico) aplicados. A seguir são apresentados, de forma representativa, os resultados obtidos para o complexo **3-Dy** (FIGURA 85). Consistentemente, o valor de χT medido à temperatura ambiente, $13,77 \text{ emul K mol}^{-1}$, é condizente com o esperado ($14,17 \text{ emul K mol}^{-1}$) para compostos de Dy^{3+} em que não se observa interações de troca magnética intra ou intermolecular.¹³²

Observa-se claramente, na FIGURA 85b, que ainda não foram encontrados parâmetros de campo cristalino que resultem em curvas calculadas (teóricas) compatíveis com os dados experimentais. Em função desta discrepância, é importante dar continuidade à

busca de um modelo teórico capaz de reproduzir os valores medidos. É necessário também realizar repetições nas análises, buscando mitigar as consequências de possíveis falhas instrumentais.

FIGURA 85: (a) VARIACÃO DO PRODUTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR PELA TEMPERATURA (χT) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPLEXO **3-Dy**. (b) VARIACÃO DA MAGNETIZAÇÃO MOLAR DE **3-Dy** EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO APLICADO PARA T ENTRE 2 E 10 K



FONTE: O AUTOR (2024).

Nas medidas da dinâmica da magnetização, de forma totalmente inesperada, não foi observada relaxação lenta da magnetização nem mesmo na presença de campo estático aplicado. Nos dois complexos, **3-Er** e **3-Se**, apenas uma fração muito pequena de cada amostra gerou χ'' diferente de zero, mesmo na presença dos campos estáticos que revelaram o comportamento de SMM nos demais complexos da série. Como estes sólidos ficaram armazenados por um período longo na Universidade de Florença antes das análises serem viabilizadas (pois os magnetômetros deixaram de funcionar logo após o envio das amostras), é possível que tenha havido decomposição parcial que afetou os resultados obtidos.

Em estudos envolvendo compostos contendo íons lantanídeos e selênio, é comum a necessidade de ajustes ou repetições em análises magnéticas, em vista da reatividade desses compostos frente a hidrólise e substituição de ligantes. Além disso, a disparidade entre resultados experimentais e previsões de cálculos (mecânico-quânticos) de estrutura eletrônica pode ser atribuída a diversas fontes de erro, incluindo a simplificação excessiva dos modelos teóricos e a complexidade das interações intereletrônicas e dos efeitos de acoplamento spin-órbita que devem ser reproduzidos no cálculo *ab initio*.

Neste trabalho, as diferenças entre os resultados teóricos e experimentais destaca a importância da realização de ajustes precisos e repetições sistemáticas das análises magnéticas para garantir a confiabilidade dos resultados. Assim, considerando a

complexidade dos sistemas, especialmente os que contêm lantanídeos e selênio, e as possíveis fontes de erro associadas às análises magnéticas, é essencial adotar uma abordagem cautelosa e rigorosa na interpretação e validação dos dados experimentais.

6 CONCLUSÕES SOBRE OS SISTEMAS IMIDODICALCOGENODIFOSFINATOS

A síntese e a caracterização de todos os pré-ligantes propostos neste trabalho foram realizadas com sucesso. Neste contexto, otimizações sintéticas foram realizadas e bons rendimentos foram alcançados.

A preparação dos materiais de partida contendo apenas cloreto e thf na esfera de coordenação dos íons lantanídeos, ou seja, $[\text{LnCl}_2(\text{thf})_5][\text{LnCl}_4(\text{thf})_2]$ (Ln = Er, Dy ou Tb), também foi realizada com sucesso. Já as sínteses dos precursores metálicos $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ se mostraram bastante desafiadoras e consumiram muito tempo, devido à formação de misturas de produtos no meio reacional que incluíram o complexo desejado e um derivado binuclear de $\text{Ln}^{3+}/\text{Li}^+$ com ponte cloreto. Esta dificuldade se deve ao número de coordenação baixo (NC = 3) dos íons lantanídeos nestes precursores, que tende a favorecer a agregação binuclear. Felizmente, após a sublimação do produto bruto de síntese, seguida de um processo de recristalização, os complexos desejados foram obtidos em bons rendimentos e grau de pureza elevado.

A síntese e caracterização dos complexos de Er^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} com os ligantes imidodicalcogenodifosfinatos $\text{N}(\text{XPPH}_2)_2^-$ (X = O, S e Se) também foram realizadas com sucesso. Todos os resultados indicaram a obtenção dos produtos desejados com rendimentos satisfatórios e pureza também elevada.

Foi observada uma estabilidade não esperada do produto **1-Tb** frente a exposição ao ar, o que sugere que os análogos **2-Er** e **2-Dy** também apresentem esta característica desejável. Este resultado é bastante relevante, uma vez que compostos de íons lantanídeos com ligantes contendo átomos de enxofre como doadores são geralmente reativos frente a hidrólise e lábeis em reações de substituição. Esta estabilidade ao ar é também promissora por viabilizar estudos adicionais das propriedades magnéticas destes compostos.

As medidas de susceptibilidade magnética para os complexos **1-Er**, **1-Dy**, **2-Er**, **2-Dy**, **3-Er** e **3-Dy** foram realizadas no Laboratório de Magnetismo Molecular da Universidade de Florença (LaMM), com quem colaboramos neste trabalho. Os resultados mostraram um comportamento de SMM induzido por campo para alguns dos produtos. A racionalização completa dos resultados obtidos até o momento ainda precisa de suporte teórico (estudos em andamento), para esclarecer quais as contribuições de cada mecanismo de relaxação e como estão atuando sobre cada complexo.

Com as substituições sistemáticas dos átomos de calcogênio na esfera de coordenação dos cátions Ln^{3+} , foram observadas diversas modificações estruturais significativas. Esta variabilidade, por sua vez, dificultou a racionalização das propriedades magnéticas da série completa de produtos, não sendo ainda possível generalizar o efeito dos ligantes nos diferentes formatos de densidade eletrônica do íon central. É possível que, uma vez finalizados os cálculos computacionais das energias envolvidas nos processos de acoplamento spin-fônon nestes compostos, eles sejam úteis para esclarecer como os mecanismos de relaxação agem sobre estes íons em diferentes ambientes de coordenação.

Com base nestas considerações e nos resultados apresentados nesta tese, podemos considerar que, apesar das dificuldades causadas pela pandemia da COVID-19, os objetivos deste trabalho foram alcançados em sua maioria, embora esforços ainda sejam necessários para racionalizar os resultados mais recentes e completar as sínteses e as análises de propriedades e magnéticas de alguns produtos.

7 REFERÊNCIAS

1. Institute, S. H. Gordon E. Moore pioneered computing technology and authored a principle that propelled the digital revolution. <https://www.sciencehistory.org/education/scientific-biographies/gordon-e-moore/> (accessed 10/01/2024).
2. Cavallini, M.; Facchini, M.; Albonetti, C.; Biscarini, F., Single molecule magnets: from thin films to nano-patterns. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (6), 784-793.
3. Coronado, E.; Dunbar, K., Forum issue on molecular magnetism. *Inorg. Chem* **2009**, *48*, 3293-3896.
4. Moreno-Pineda, E.; Godfrin, C.; Balestro, F.; Wernsdorfer, W.; Ruben, M., Molecular spin qubits for quantum algorithms. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47* (2), 501-513.
5. Lunghi, A.; Sanvito, S., Electronic spin-spin decoherence contribution in molecular qubits by quantum unitary spin dynamics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2019**, *487*, 165325.
6. DiVincenzo, D. P., The physical implementation of quantum computation. *Fortschritte der Physik: Progress of Physics* **2000**, *48* (9-11), 771-783.
7. Fataftah, M. S.; Freedman, D. E., Progress towards creating optically addressable molecular qubits. *Chemical communications* **2018**, *54* (98), 13773-13781.
8. Atzori, M.; Sessoli, R., The second quantum revolution: role and challenges of molecular chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (29), 11339-11352.
9. Zadrozny, J. M.; Niklas, J.; Poluektov, O. G.; Freedman, D. E., Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit. *ACS central science* **2015**, *1* (9), 488-492.
10. Graham, M. J.; Zadrozny, J. M.; Fataftah, M. S.; Freedman, D. E., Forging solid-state qubit design principles in a molecular furnace. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (5), 1885-1897.
11. Stingham, 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* **2018**, *57* (18), 11393-11403.
12. 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* **2018**, *57* (2), 731-740.
13. 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* **2020**, *13* (1), 2153-2161.
14. Oliveira, A. R.; Simonelli, F.; Marques, F. d. A.; Clososki, G. C.; Oliveira, M. A. F.; Lenz, C. A., 2-oxazolinas quirais: algumas aplicações como indutores de assimetria em reações orgânicas. *Química Nova* **1999**, *22*, 854-862.
15. Mulahmetovic, E.; Hargaden, G. C., Synthetic Routes to oxazolines. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* **2019**, *16* (6), 507-526.
16. Gómez, M.; Muller, G.; Rocamora, M., Coordination chemistry of oxazoline ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193*, 769-835.
17. 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* **2015**, *2015* (9), 1569-1578.
18. Bagherzadeh, M.; Latifi, R.; Tahsini, L.; Amini, M., Catalytic oxidation of sulfides to sulfoxide using manganese (III) complexes with bidentate O, N-donor oxazoline ligand and UHP oxidizing agent. *Catalysis Communications* **2008**, *10* (2), 196-200.
19. 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). Wiley Online Library: 2010.
20. 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* **1995**, *34* (11), 2921-2930.
 21. Bruno, S. M.; Monteiro, B.; Balula, M. S.; Pedro, F. M.; Abrantes, M.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S., Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of chiral oxazoline dioxomolybdenum (VI) complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *260* (1-2), 11-18.
 22. Barclay, T. M.; Del Río, I.; Gossage, R. A.; Jackson, S. M., Oxazoline chemistry—Part IV: Synthesis and characterization of oxazoline complexes of the zinc halides. *Canadian Journal of Chemistry* **2003**, *81* (12), 1482-1491.
 23. Kandasamy, K.; Singh, H. B.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P., Synthesis, structure, and catalytic properties of VIV, MnIII, MoVI, and UVI complexes containing bidentate (N, O) oxazine and oxazoline ligands. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43* (18), 5704-5713.
 24. Ito, J.-i.; Hosokawa, S.; Khalid, H. B.; Nishiyama, H., Preparation, characterization, and catalytic reactions of NCN pincer iron complexes containing stannyl, silyl, methyl, and phenyl ligands. *Organometallics* **2015**, *34* (7), 1377-1383.
 25. Holzer, C.; Dupé, A.; Peschel, L. M.; Belaj, F.; Mösch-Zanetti, N. C., Mercaptoaryl-Oxazoline Complexes of Palladium and Their High Activities as Catalysts for Suzuki–Miyaura Coupling Reactions in Water. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018* (5), 568-575.
 26. Su, Q.-Q.; Fan, K.; Huang, X.-D.; Xiang, J.; Cheng, S.-C.; Ko, C.-C.; Zheng, L.-M.; Kurmoo, M.; Lau, T.-C., Field-induced slow magnetic relaxation in low-spin $S = 1/2$ mononuclear osmium (V) complexes. *Dalton Transactions* **2020**, *49* (13), 4084-4092.
 27. Neto, J. S. C., Síntese e caracterização de complexos de vanádio, gálio e titânio com ligantes heterocíclicos do tipo oxazolina Paraná, Ed. UFPR, **2019**; p 112.
 28. McAdams, S. G.; Ariciu, A.-M.; Kostopoulos, A. K.; Walsh, J. P.; Tuna, F., Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *346*, 216-239.
 29. Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D., Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nature materials* **2009**, *8* (3), 194-197.
 30. Moreno-Pineda, E.; Nodarakı, L. E.; Tuna, F., Molecular Nanomagnets Based on f-Elements. In *Novel Magnetic Nanostructures*, Elsevier: 2018; pp 1-50.
 31. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M., Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141-143.
 32. Goswami, S.; Mondal, A. K.; Konar, S., Nanoscopic molecular magnets. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**, *2* (8), 687-712.
 33. Gatteschi, D.; Sessoli, R., Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (3), 268-297.
 34. Mirzoyan, R.; Kazmierczak, N. P.; Hadt, R. G., Deconvolving contributions to decoherence in molecular electron spin qubits: a dynamic ligand field approach. *Chemistry—A European Journal* **2021**, *27* (37), 9482-9494.
 35. Dey, A.; Kalita, P.; Chandrasekhar, V., Lanthanide(III)-Based Single-Ion Magnets. *ACS Omega* **2018**, *3* (8), 9462-9475.
 36. Jinkui Tang, P. Z., *Lanthanide single molecule magnets* 2015; Vol. 2.
 37. Jiang, S.-D.; Qin, S.-X., Prediction of the quantized axis of rare-earth ions: the electrostatic model with displaced point charges. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**, *2* (7), 613-619.

38. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y., Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8694-8695.
39. Zabala-Lekuona, A.; Seco, J. M.; Colacio, E., Single-Molecule Magnets: From Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *441*, 213984.
40. Goodwin, C. A. P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P., Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature* **2017**, *548* (7668), 439-442.
41. Guo, F.-S.; Day, B. M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A., A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (38), 11445-11449.
42. Randall McClain, K.; Gould, C. A.; Chakarawet, K.; Teat, S. J.; Groshens, T. J.; Long, J. R.; Harvey, B. G., High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of dysprosium(iii) metallocenium single-molecule magnets. *Chemical Science* **2018**, *9* (45), 8492-8503.
43. Zhang, H.; Zhang, X.; Ma, J. G., Chemical Bonding Characteristics of Lanthanide Complexes: a Case of Valence Study. *Advanced Materials Research* **2013**, *634-638*, 3-6.
44. Rinehart, J. D.; Long, J. R., Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science* **2011**, *2* (11), 2078-2085.
45. Zhang, P.; Zhang, L.; Wang, C.; Xue, S.; Lin, S.-Y.; Tang, J., Equatorially Coordinated Lanthanide Single Ion Magnets. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (12), 4484-4487.
46. Goodwin, C.; Schlimgen, A.; Albrecht-Schonzart, T.; Batista, E.; Gaunt, A.; Janicke, M.; Kozimor, S.; Scott, B.; Stevens, L.; White, F.; Yang, P., Structural and Spectroscopic Comparison of Soft-Se vs. Hard-O Donor Bonding in Trivalent Americium/Neodymium Molecules. *Angewandte Chemie* **2021**, *133*.
47. Simón-Manso, E.; Valderrama, M.; Boys, D., Synthesis and Single-crystal Characterization of the Square Planar Complex [Ni{(SPPH₂)₂ N-S,S'}₂]-2THF. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (14), 3647-3649.
48. W. Magennis, S.; Parsons, S.; Pikramenou, Z.; Corval, A.; Derek Woollins, J., Imidodiphosphinate ligands as antenna units in luminescent lanthanide complexes. *Chemical Communications* **1999**, (1), 61-62.
49. Davis, D.; Carrod, A. J.; Guo, Z.; Kariuki, B. M.; Zhang, Y.-Z.; Pikramenou, Z., Imidodiphosphonate Ligands for Enhanced Sensitization and Shielding of Visible and Near-Infrared Lanthanides. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (19), 13268-13275.
50. Stewart, O. C., Jr.; Marwitz, A. C.; Swanson, J.; Bertke, J. A.; Hartman, T.; Monteiro, J. H. S. K.; de Bettencourt-Dias, A.; Knope, K. E.; Stoll, S. L., Lanthanide Luminescence and Thermo-chromic Emission from Soft-Atom Donor Dichalcogenoimidodiphosphinate Ligands. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61* (39), 15547-15557.
51. Perrin, D.; Armarego, W.; Perrin, D., Purification of Organic Compounds. Pergamon Press, Oxford: 1966.
52. Sheldrick, G. M., A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **2008**, *64* (1), 112-122.
53. Farrugia, L. J., WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45* (4), 849-854.
54. Brandenburg, K.; Putz, H., DIAMOND (Release 3.2 c). *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany* **2006**.
55. Frump, J. A., Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications. *Chemical Reviews* **1971**, *71* (5), 483-505.
56. Gschwend, H. W.; Hamdan, A., Ortho-lithiation of aryloxazolines. *The Journal of Organic Chemistry* **1975**, *40* (13), 2008-2009.
57. Reuman, M.; Meyers, A. I., The synthetic utility of oxazolines in aromatic substitution. *Tetrahedron* **1985**, *41* (5), 837-860.

58. 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* **1998**, *37* (11), 2663-2669.
59. Wells, R. L.; Kher, S. S.; Baldwin, R. A.; White, P. S., Synthesis and characterization of a neutral six-coordinate tris-adduct of an indium(III) trihalide. X-ray crystal structure of $\text{InCl}_3(\text{THF})_3$. *Polyhedron* **1994**, *13* (19), 2731-2735.
60. Manxzer, L.; Deaton, J.; Sharp, P.; Schrock, R., 31. Tetragtdrfuran Complexes of Selected Early Transition Metals. *Inorganic Syntheses* **1982**, *21*, 135-140.
61. Kershner, D. L., Process for producing trivalent titanium coordination complex. Google Patents: 2000.
62. Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M.; Smith, M. B.; Woollins, J. D., Palladium (II) and platinum (II) complexes of the heterodifunctional ligand $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{O})\text{Ph}_2$. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35* (12), 3675-3682.
63. Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P., Experimental and Theoretical Comparison of Actinide and Lanthanide Bonding in $\text{M}[\text{N}(\text{EPR}_2)_2]_3$ Complexes ($\text{M} = \text{U}, \text{Pu}, \text{La}, \text{Ce}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{iPr}, \text{H}$). *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (1), 29-41.
64. Katkova, M. A.; Burin, M. E.; Logunov, A. A.; Ilichev, V. A.; Konev, A. N.; Fukin, G. K.; Bochkarev, M. N., Lanthanide imidodiphosphate complexes: Synthesis, structure and new aspects of electroluminescent properties. *Synthetic Metals* **2009**, *159* (14), 1398-1402.
65. Holerca, Marian 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* **2000**, *2000* (12), 2257-2263.
66. Beak, P.; Basu, A.; Gallagher, D. J.; Park, Y. S.; Thayumanavan, S., Regioselective, Diastereoselective, and Enantioselective Lithiation-Substitution Sequences: Reaction Pathways and Synthetic Applications. *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29* (11), 552-560.
67. Border, E. C.; Maguire, M.; MacLellan, J. G.; Andrews, P. C., Metal-Induced C-N Bond Cleavage in the Decomposition of Alkali (R,R)-Bis(α -methylbenzyl)amide Complexes. *Organometallics* **2017**, *36* (8), 1496-1504.
68. 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* **1984**, (7), 1349-1356.
69. Hanna, T. E.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., Dihydrogen and Silane Addition to Base-Free, Monomeric Bis(cyclopentadienyl)titanium Oxides. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46* (7), 2359-2361.
70. Rabe, G.; Rheingold, A.; Concolino, T., Crystal structure of di- μ -chloro-bis(tetrahydrofurano) lithium bis(tetrahydrofurano) dichlorotitanate, $(\text{THF})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ti}(\text{THF})_2\text{Cl}_2$. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures* **1999**, *214* (4), 574-576.
71. Hsu, S.-H.; Chang, J.-C.; Lai, C.-L.; Hu, C.-H.; Lee, H. M.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Huang, J.-H., Terminal Titanium-Ligand Multiple Bonds. Cleavages of CO and CS Double Bonds with Ti Imido Complexes. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43* (21), 6786-6792.
72. Sweeney, Z. K.; Polse, J. L.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G.; Kubinec, M. G., Synthesis, Structure, and Reactivity of Monomeric Titanocene Sulfido and Disulfide Complexes. Reaction of H_2 with a Terminal MS Bond. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (19), 4543-4544.
73. Saha, N. C.; Butcher, R. J.; Chaudhuri, S.; Saha, N., Synthesis and spectroscopic identification of new iron(III) complexes with 5-methyl-3-formylpyrazole-3-piperidinylthiosemicarbazone (HMPz3Pi): X-ray structure of $[\text{Fe}(\text{MPz3Pi})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron* **2003**, *22* (3), 375-381.
74. Ueyama, N.; Sugawara, T.; Sasaki, K.; Nakamura, A.; Yamashita, S.; Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Yasuoka, N., X-ray structures and far-infrared and Raman spectra of

- tetrahedral thiophenolato and selenophenolato complexes of zinc (II) and cadmium (II). *Inorganic Chemistry* **1988**, *27* (4), 741-747.
75. Kisko, J. L.; Hascall, T.; Parkin, G., Multiple Bonding of Titanium and Vanadium to the Heavier Chalcogens: Syntheses and Structures of the Terminal Selenido and Tellurido Complexes $[\eta^4\text{-Me}_8\text{taa}]ME$ (M = Ti, V; E = Se, Te). *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (32), 7609-7610.
 76. Mugesh, G.; Panda, A.; Singh, H. B.; Puneekar, N. S.; Butcher, R. J., Glutathione Peroxidase-like Antioxidant Activity of Diaryl Diselenides: A Mechanistic Study. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (5), 839-850.
 77. Klein, J.; Khartabil, H.; Boisson, J.-C.; Contreras-García, J.; Piquemal, J.-P.; Hénon, E., New Way for Probing Bond Strength. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124* (9), 1850-1860.
 78. Lefebvre, C.; Khartabil, H.; Boisson, J.-C.; Contreras-García, J.; Piquemal, J.-P.; Hénon, E., The Independent Gradient Model: A New Approach for Probing Strong and Weak Interactions in Molecules from Wave Function Calculations. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (6), 724-735.
 79. Segl'a, P.; Jamnický, M., Metal-promoted reactions of nitriles with amino alcohols in aqueous and alcoholic solutions. Nickel(II) complexes of 2-pyridinyl-2-oxazolines. *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *205* (2), 221-229.
 80. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C., Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education* **1962**, *39* (11), 546.
 81. Brand, S. G.; Edelstein, N.; Hawkins, C. J.; Shalimoff, G.; Snow, M. R.; Tiekink, E. R., An oxo-bridged binuclear vanadium (III) 2, 2'-bipyridine complex and its vanadium (IV) and vanadium (V) oxidation products. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29* (3), 434-438.
 82. Volpe, E. C.; Manke, D. R.; Bartholomew, E. R.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B., Aryl- Oxazoline Chelates of First-Row Transition Metals: Structures of $\{\kappa\text{-C, N-(o-C}_6\text{H}_4\text{)CMe}_2\text{ (COCH}_2\text{CMe}_2\text{N)}\}$ FeCl (py) and $\{[\kappa\text{-C, N-(o-C}_6\text{H}_4\text{)CMe}_2\text{ (COCH}_2\text{CMe}_2\text{N)}\}$ Cr ($\mu\text{-Cl}$) 2 . *Organometallics* **2010**, *29* (24), 6642-6652.
 83. Kanwal, I.; Mujahid, A.; Rasool, N.; Rizwan, K.; Malik, A.; Ahmad, G.; Shah, S. A.; Rashid, U.; Nasir, N. M. Palladium and Copper Catalyzed Sonogashira cross Coupling an Excellent Methodology for C-C Bond Formation over 17 Years: A Review *Catalysts* [Online], 2020.
 84. Guengerich, F. P.; Yoshimoto, F. K., Formation and Cleavage of C-C Bonds by Enzymatic Oxidation-Reduction Reactions. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (14), 6573-6655.
 85. Clayden, J.; Yasin, S. A., Pathways for decomposition of THF by organolithiums: the role of HMPA. *New Journal of Chemistry* **2002**, *26* (2), 191-192.
 86. Peng, D.; Yan, X.; Yu, C.; Zhang, S.; Li, X., Transition metal complexes bearing tridentate ligands for precise olefin polymerization. *Polymer Chemistry* **2016**, *7* (15), 2601-2634.
 87. Plesch, G., Angular overlap treatment of the electronic spectra of the chlorotitanium (III) complexes containing tetrahydrofuran and acetonitrile. *CHEMICKE ZVESTI* **1984**, *38* (1), 33-40.
 88. Kang, S. K.; Lee, S.; Seo, K.-C.; Yun, S. S., Synthesis and crystal structure of tris (1, 3-diphenyl-1, 3-propanedionato) titanium (III). *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY* **2004**, *25* (6), 921-923.
 89. de Camargo, L. C.; Briganti, M.; Santana, F. S.; Stinghen, D.; Ribeiro, R. R.; Nunes, G. G.; Soares, J. F.; Salvadori, E.; Chiesa, M.; Benci, S., Exploring the organometallic route to molecular spin qubits: The [CpTi (cot)] case. *Angewandte Chemie* **2021**, *133* (5), 2620-2625.
 90. 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* **2007**, (9), 955-964.
 91. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C., The Cambridge structural database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2016**, *72* (2), 171-179.

92. Spek, A. L., PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2015**, *71* (1), 9-18.
93. Book, C. Tetrahydrofuran(109-99-9) https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_109-99-9_ir1.htm (accessado 10/03/2024).
94. Sobota, P.; Fritsky, I. O.; Ejfler, J.; Szafert, S.; Głowiak, T., The crystal structures and properties of $[\text{VCl}_3(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{VCl}_3(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{THF}$. *Polyhedron* **1996**, *15* (3), 381-384.
95. Tong, Y.-P.; Lin, Y.-W., Synthesis, structure, photoluminescence and theoretical studies of an In(III) complex with 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362* (6), 2033-2038.
96. Park, J.-H.; Chung, T.-M.; Park, B. K.; Kim, C. G., Indium complexes with aminothiolate ligands as single precursors for indium chalcogenides. *Inorganica Chimica Acta* **2020**, *505*, 119504.
97. Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Haiduc, I., The crystal and molecular structure of a versatile bidentate ligand: tetraphenyldithioimidodiphosphinate, $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}-\text{NH}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$. *Inorganica Chimica Acta* **1985**, *96* (1), 77-80.
98. Wang, F. T.; Najdzionek, J.; Leneker, K. L.; Wasserman, H.; Braitsch, D. M., A Facile Synthesis of Imidotetraphenyldiphosphinic Acids. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1978**, *8* (2), 119-125.
99. Bassett, A. P.; Van Deun, R.; Nockemann, P.; Glover, P. B.; Kariuki, B. M.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Pikramenou, Z., Long-Lived Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Imidodiphosphinate "Shell" Ligands. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (18), 6140-6142.
100. Schmidpeter, A.; Groeger, H., Über Phosphazene. II. Darstellung und Struktur der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1966**, *345* (1-2), 106-118.
101. Bhattacharyya, P.; Novosad, J.; Phillips, J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D., Bis(bidentate) complexes of iminobis(diphenylphosphine chalcogenides) $[\text{M}\{\text{N}(\text{XPPH}_2)_2\text{-X,X'}\}_2]$ (X = S or Se; M = Ni, Pd or Pt). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1995**, (10), 1607-1613.
102. Slawin, A. M.; Smith, M. B.; Woollins, J. D., Complexes of $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]$ -(E= S or Se): disparate ring conformations within a new palladacycle. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1996**, (18), 3659-3665.
103. Cupertino, D.; Birdsall, D. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D., The preparation and coordination chemistry of $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E}')i\text{Pr}_2$ (E, E'=Se; E=Se, E'=S; E=S, E'=O; E,E'=O). *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *290* (1), 1-7.
104. Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; 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* **2010**, *29* (9), 2176-2179.
105. Babij, N. R.; McCusker, E. O.; Whiteker, G. T.; Canturk, B.; Choy, N.; Creemer, L. C.; Amicis, C. V. D.; Hewlett, N. M.; Johnson, P. L.; Knobelsdorf, J. A.; Li, F.; Lorsbach, B. A.; Nugent, B. M.; Ryan, S. J.; Smith, M. R.; Yang, Q., NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry. *Organic Process Research & Development* **2016**, *20* (3), 661-667.
106. Goubeau, J.; Langhardt, D., Die Schwingungsspektren von Verbindungen des Typus $\text{C}_6\text{H}_5\text{PX}_2$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1965**, *338* (3-4), 163-170.
107. Gilson, I. T.; Sisler, H. H., The Reaction of Diphenylchlorophosphine with Ammonia-Free Chloramine. *Inorganic Chemistry* **1965**, *4* (3), 273-275.
108. Pernin, C. G.; Ibers, J. A., Two tetrahydrofuran solvates of $\text{HN}(\text{SePPH}_2)_2$. *Acta Crystallographica Section C* **2000**, *56* (3), 376-378.
109. Deacon, G. B.; Feng, T.; Junk, P. C.; Skelton, B. W.; Sobolev, A. N.; White, A. H., Preparation and X-Ray Crystal Structures of Tetrahydrofuran-Complexed Rare Earth

- Chlorides — a Structurally Rich Series. *Australian Journal of Chemistry* **1998**, *51* (1), 75-89.
110. Zikmund, M.; Štepičková, L., Spectral study of chloro (tetrahydrofuran) titanium (III) complexes. *Chem. Pap.-Chem. Zvesti* **1969**, *23*, 850-855.
 111. Brown, A. J.; Pinkowicz, D.; Saber, M. R.; Dunbar, K. R., A Trigonal-Pyramidal Erbium (III) Single-Molecule Magnet. *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (20), 5962-5966.
 112. Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A., Three-co-ordination in lanthanide chemistry: tris[bis(trimethylsilyl)amido]lanthanide(III) compounds. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1972**, (6), 349-350.
 113. Zhou, S.-L.; Wang, S.-W.; Yang, G.-S.; Liu, X.-Y.; Sheng, E.-H.; Zhang, K.-H.; Cheng, L.; Huang, Z.-X., Synthesis, structure, and catalytic activity of tetracoordinate lanthanide amides [(Me₃Si)₂N]₃Ln(μ-Cl)Li(THF)₃ (Ln=Nd, Sm, Eu). *Polyhedron* **2003**, *22* (7), 1019-1024.
 114. Zhang, P.; Jung, J.; Zhang, L.; Tang, J.; Le Guennic, B., Elucidating the Magnetic Anisotropy and Relaxation Dynamics of Low-Coordinate Lanthanide Compounds. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (4), 1905-1911.
 115. Launer, P. J.; Arkles, B., Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. *Silicone compounds register and review* **1987**, *100*, 100-103.
 116. Fleischer, H.; C. McKean, D.; Torto, I., A quantum-chemical study of the structure, vibrations and SiH bond properties of disilylamine, NH(SiH₃)₂. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2002**, *58* (5), 911-925.
 117. BOUDJOUK, P. R., *Anionic, Radical and Thermal Rearrangements of Organosilylhydroxylamines*. The University of Wisconsin-Madison: 1971.
 118. Li, S.; Li, K., A novel photo and thermal stable dysprosium complex with tetraphenylimidodiphosphinate acid. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2014**, *40* (3), 189-193.
 119. Rong, W.; Liu, D.; Zuo, H.; Pan, Y.; Jian, Z.; Li, S.; Cui, D., Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis toward Highly Trans-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Conjugated Dienes. *Organometallics* **2013**, *32* (5), 1166-1175.
 120. Goodwin, C. A. P.; Schlimgen, A. W.; Albrecht-Schönzart, T. E.; Batista, E. R.; Gaunt, A. J.; Janicke, M. T.; Kozimor, S. A.; Scott, B. L.; Stevens, L. M.; White, F. D.; Yang, P., Structural and Spectroscopic Comparison of Soft-Se vs. Hard-O Donor Bonding in Trivalent Americium/Neodymium Molecules. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (17), 9459-9466.
 121. Ingram, K. I. M.; Tassell, M. J.; Gaunt, A. J.; Kaltsoyannis, N., Covalency in the f Element-Chalcogen Bond. Computational Studies of M[N(EPR₂)₂]₃ (M = La, Ce, Pr, Pm, Eu, U, Np, Pu, Am, Cm; E = O, S, Se, Te; R = H, iPr, Ph). *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (17), 7824-7833.
 122. Birdsall, D. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D., Synthesis and X-ray Crystal Structure of [CuIN(R₂PS)₂]₃. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38* (18), 4152-4155.
 123. Liunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S., SHAPE. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Universitat de Barcelona, Barcelona: 2013.
 124. Gilby, L. M.; Piggott, B., The synthesis and X-ray structure of cobalt(II) complexes of iminobis(phosphinechalcogenides), [Co{N(XPR₂)₂-X,X'}₂] (X=S or Se; R=Ph or Pri). *Polyhedron* **1999**, *18* (7), 1077-1082.
 125. Gaunt, A. J.; Scott, B. L.; Neu, M. P., Homoleptic uranium(iii) imidodiphosphinochalcogenides including the first structurally characterised molecular trivalent actinide-Se bond. *Chemical Communications* **2005**, (25), 3215-3217.
 126. Shrivastava, K., Theory of spin-lattice relaxation. *physica status solidi (b)* **1983**, *117* (2), 437-458.
 127. Pernin, C. G.; Ibers, J. A., Bis (cyclopentadienyl) yttrium Complexes of the Ligand [N(QPPH₂)₂](Q= S, Se): Synthesis, Structure, and NMR Properties of Cp₂Y [η³-N(QPPH₂)₂]. *Inorganic chemistry* **1999**, *38* (24), 5478-5483.

128. Gould, C. A.; McClain, K. R.; Reta, D.; Kragoskow, J. G.; Marchiori, D. A.; Lachman, E.; Choi, E.-S.; Analytis, J. G.; Britt, R. D.; Chilton, N. F., Ultrahard magnetism from mixed-valence dilanthanide complexes with metal-metal bonding. *Science* **2022**, *375* (6577), 198-202.
129. Yin, B.; Li, C.-C., A method to predict both the relaxation time of quantum tunneling of magnetization and the effective barrier of magnetic reversal for a Kramers single-ion magnet. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (18), 9923-9933.
130. Lin, P.-H.; Sun, W.-B.; Tian, Y.-M.; Yan, P.-F.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M., Ytterbium can relax slowly too: a field-induced Yb₂ single-molecule magnet. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (40), 12349-12352.
131. Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M., The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules. *Chemical Science* **2016**, *7* (4), 2470-2491.
132. Jiang, Z.; Sun, L.; Yang, Q.; Yin, B.; Ke, H.; Han, J.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S., Excess axial electrostatic repulsion as a criterion for pentagonal bipyramidal Dy(III) single-ion magnets with high U_{eff} and TB. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (15), 4273-4280.

ANEXO 1

Artigos submetidos no período de desenvolvimento deste trabalho

1. J. S. Carneiro Neto, E. M. Iwaya, J.F. Soares and F. S. S. Santana. *Crystal structure of a three-coordinate lithium complex with monodentate phenyloxazoline and hexamethyldisilylamide ligands*. **Acta Crystallographica Section E**, **Volume 80**, **Issue 6**, Pages 620-624, 2024 (<https://doi.org/10.1107/S2056989024004237>).
2. G. A. Justem, J. S. Carneiro Neto, F. S. S. Santana, M. L. B. Ribas, F. G. S. de Paula, P. P. Dário and M. M. G. D'Oca. *Crystal structure and Hirshfeld Surfaces analysis of 5-hydroxypentanehydrazide*. **Acta Crystallographica Section E**, **Volume 80**, **Issue 5**, Pages 459-462, 2024 (<https://doi.org/10.1107/S2056989024002871>).

Artigo em preparação

1. G. A. Barbosa, J. S. Carneiro Neto, B. J. Stoeberl, S. Wisbeck, F. S. S. Seckler, S. O. K. Giese, F. Yokaichiya, D. da S. Costa, R. R. Ribeiro, L. Piovan, D. L. Hughes, G. Poneti, G. G. Nunes, J. F. Soares. *Preparation of anhydrous lanthanoid and yttrium solvates as starting materials: a facile entry to rare-earth synthetic chemistry in organic media*. **New Journal of Chemistry**, 2024 (em preparação).

ANEXO 2

Trabalhos apresentados em eventos científicos

- 1) 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Águas de Lindóia-SP, de 28 a 31 de maio de 2023. *Synthesis and characterization of two new oxazoline complexes containing rare terminal titanium-chalcogen (Ti-X, X = S or Se) bonds.*
- 2) XX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XX BMIC) & IX Brazilian Meeting on Rare Earths (TR 2022) em Bento Gonçalves-RS, de 12 a 16 de setembro de 2022. *Structural characterization of a new trinuclear gallium complex.*
- 3) XXIV Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia (ABCr) em Curitiba-PR, de 25 a 26 de outubro de 2019. *Caracterização estrutural de um versátil complexo trinuclear de gálio.*

ANEXO 3

TABELA A3-1: DADOS DE COLETA E REFINAMENTO CRISTALOGRAFICO PARA [Li{N(SiMe₃)₂}(Phox)₂]

Fórmula unitária	C ₂₈ H ₄₄ LiN ₃ O ₂ Si ₂
Massa Molar/ g mol ⁻¹	525,74
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Temperatura de coleta de dados / K	100(2)
Comprimento de onda da radiação Mo-K α / Å	0,71073
a / Å	15,612(2)
b / Å	12,7649(17)
c / Å	17,180(4)
α / °	90°
β / °	116,243(5)°
γ / °	90°
V / Å ³	3070,9(9)Å ³
Z; ρ_{calc} / Mg m ⁻³	4; 1; 1,137
μ / mm ⁻¹	0,201
F(000)	1136
Cor do cristal e formato	Paralelepípedos incolores
Tamanho do cristal / mm	0,497 x 0,436 x 0,284
Faixa de θ / °	2,8 a 27,5
Completeza de dados / %	99,7 ($\theta = 25,2^\circ$)
Número de reflexões coletadas	44358
Número de reflexões únicas	3522, ($R_{\text{int}}=0,078$)
Dados observados ($I > 2\sigma$)	2888
Dados / restrições / parâmetros	3522 / 7 / 1252
Qualidade de ajuste sobre F ²	1,081
R ₁ ($I > 2\sigma$); wR ₂ , $I > 2\sigma$) (*)	0,046; 0,132
R ₁ ; wR ₂ (todos os dados)	0,060; 0,139
Densidade eletrônica residual / e Å ⁻³	0,41 e -0,64

TABELA A3-2: DISTÂNCIAS E COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA [Li{N(SiMe₃)₂}(Phox)₂]

Comprimentos de ligação			
Li-N(1)	1,935(4)	C(4)-C(7)	1,537(2)
Li-N(2)#1	2,129(2)	C(5)-H(5A)	0,97(2)
Li-N(2)	2,129(2)	C(5)-H(5B)	0,92(3)
Si(1)-N(1)	1,884(2)	C(5)-H(5C)	0,95(3)
Si(1)-C(3)	1,8864(19)	C(6)-H(6A)	0,975(18)
Si(1)-C(1)	1,8889(19)	C(6)-H(6B)	0,934(18)
Si(1)-C(2)	1,274(2)	C(6)-H(6C)	1,03(4)
N(2)-C(9)	1,503(2)	C(7)-H(7A)	0,98(3)
N(2)-C(4)	1,3630(19)	C(7)-H(7B)	0,923(17)
O(8)-C(9)	1,447(2)	C(9)-C(10)	1,471(2)
O(8)-C(7)	0,954(16)	C(10)-C(11)	1,394(2)
C(1)-H(1A)	0,88(3)	C(10)-C(15)	1,399(2)
C(1)-H(1B)	0,96(3)	C(11)-C(12)	1,385(3)
C(1)-H(1C)	0,88(3)	C(11)-H(11)	0,932(16)
C(2)-H(2A)	0,94(3)	C(12)-C(13)	1,382(3)
C(2)-H(2B)	0,98(3)	C(12)-H(12)	0,92(3)
C(2)-H(2C)	0,94(3)	C(13)-C(14)	1,391(3)
C(3)-H(3A)	0,98(3)	C(13)-H(13)	0,92(3)
C(3)-H(3B)	0,94(3)	C(14)-C(15)	1,384(3)
C(3)-H(3C)	0,98(3)	C(14)-H(14)	0,934(16)
C(4)-C(5)	1,508(3)	C(15)-H(15)	0,947(15)
C(4)-C(6)	1,519(3)		
Ângulos de ligação			
N(1)-Li-N(2)#1	122,14(10)	C(9)-N(2)-C(4)	106,61(13)
N(1)-Li-N(2)	122,14(10)	C(9)-N(2)-Li	131,81(14)
N(2)#1-Li-N(2)	115,72(19)	C(4)-N(2)-Li	120,91(13)
N(1)-Si(1)-C(3)	110,87(9)	C(9)-O(8)-C(7)	105,24(13)
N(1)-S(1)-C(1)	114,27(8)	Si(1)-C(1)-H(1A)	109,1(15)
C(3)-Si(1)-C(1)	104,67(9)	Si(1)-C(1)-H(1B)	107,2(17)
N(1)-Si(1)-C(2)	115,50(8)	H(1A)-C(1)-H(1B)	111(2)
C(3)-Si(1)-C(2)	106,29(10)	Si(1)-C(1)-H(1C)	112,5(18)
C(1)-Si(1)-C(2)	104,34(9)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109(2)
Si(1)-N(1)-Si(1)	127,74(12)	H(1B)-C(1)-H(1C)	107(2)
Si(1)-N(1)-Li	116,13(6)	Si(1)-C(2)-H(2A)	112,5(16)
Si(1)#1-N(1)-Li	116,13(6)	Si(1)-C(2)-H(2B)	107(2)

Código de simetria: #1 -x+1,y,-z+1/2

TABELA A3-3: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR OBTIDOS PARA [TiS(N,S-Phox)₂]

Teores (% m/m)	C	N	H
Valores calculados para [TiCl(N,S-Phox) ₂]	53,29	5,65	4,88
Valores calculados para [TiS(N,S-Phox) ₂]	53,65	5,69	4,91
Valores obtidos para os cristais alaranjados	51,53	5,28	5,18

FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA A3-4: PRINCIPAIS COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPLEXO $[Ga_3(\mu-S)_3(N,S-Phox)_3]$ E O PRODUTO **2-Ga**

Tipo de ligação Átomos envolvidos	Comprimentos de ligação (Å)	Comprimentos de ligação (Å)
	Produto 2-Ga	$[Ga_3(\mu-S)_3(N,S-Phox)_3]$
<i>Ga(1)-N(1)</i>	2,000(4)	2,007(4)
<i>Ga(1)-S(1)</i>	2,271(12)	2,270(1)
<i>Ga(1)-S(6)</i>	2,249(13)	2,177(2)
<i>Ga(1)-S(4)</i>	2,228(13)	2,231(2)
<i>Ga(2)-N(2)</i>	1,999(3)	2,003(5)
<i>Ga(2)-S(2)</i>	2,269(12)	2,275(2)
<i>Ga(2)-S(4)</i>	2,230(12)	2,228(1)
<i>Ga(2)-S(5)</i>	2,204(12)	2,242(2)
<i>Ga(3)-N(3)</i>	1,995(4)	1,991(2)
<i>Ga(3)-S(3)</i>	2,254(12)	2,255(2)
<i>Ga(3)-S(5)</i>	2,223(12)	2,214(2)
<i>Ga(3)-S(6)</i>	2,219(12)	2,195(2)
Átomos envolvidos	Ângulo (°)	Ângulo (°)
<i>N(1)-Ga(1)-S(4)</i>	106,22(11)	105,39(2)
<i>S(4)-Ga(1)-S(6)</i>	121,89(5)	120,18(8)
<i>N(2)-Ga(2)-S(5)</i>	111,06(11)	104,81(1)
<i>S(5)-Ga(2)-S(4)</i>	118,87(4)	121,96,34(6)
<i>S(6)-Ga(3)-S(5)</i>	117,08(5)	117,39(7)
<i>N(3)-Ga(3)-S(3)</i>	117,08(5)	117,39(1)

FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA A3-5: Dados de coleta e refinamento das estruturas cristalina e molecular do Produto **1-V_a**

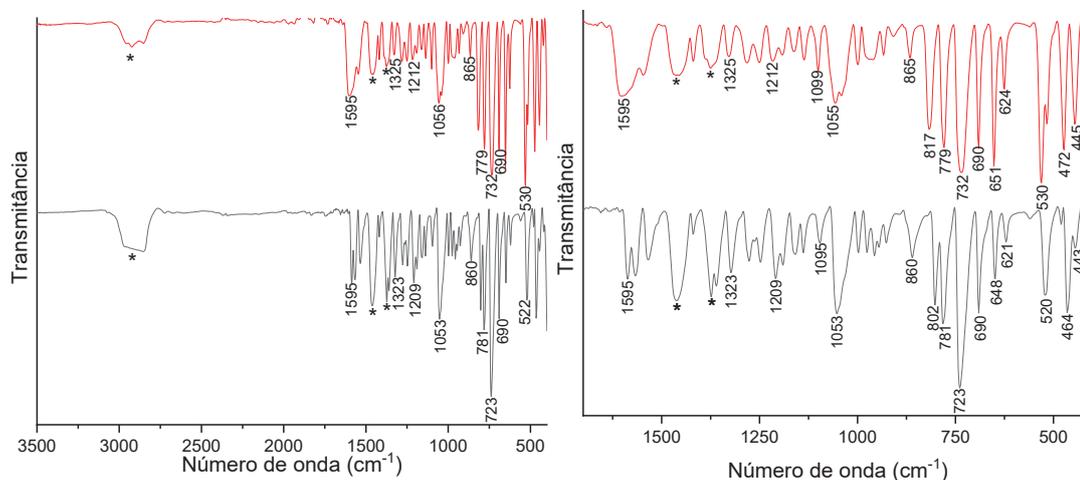
Fórmula unitária	$C_{22}H_{24}N_2O_2$
Massa molar (g mol ⁻¹)	348,43
Dimensões do cristal	0,476 x 0,411 x 0,266 mm
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbcn
Parâmetros reticulares	a = 14,298(3)Å b = 11,190(2)Å c = 11,796(2)Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume da cela unitária	1887,3(6) Å ³
Densidade	1,226 Mg/m ³
Número de unidades discretas na cela unitária, Z	4
F(000)	744
Coefficiente de absorção	0,079 mm ⁻¹
Temperatura de coleta dos dados	300 K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Faixa da coleta de dados (ângulo θ)	2,8 to 27,0 °
Faixa da coleta de dados (índices h, k, l)	-18 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Número de reflexões coletadas	56744
Número de reflexões observadas (I > 2σ _I)	1747
Número de reflexões independentes	2054 [R _(int) = 0,034]
Goodness-of-fit on F ²	1,101
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,21 e -0,21 e ⁻ Å ⁻³
Índice R final* para reflexões com I > 2σ(I)	R ₁ = 0,041, wR ₂ = 0,115
Índice R final* (todos os dados)	R ₁ = 0,052, wR ₂ = 0,123

FONTE: O AUTOR (2024).

TABELA A3-6: COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO DO COMPLEXO 1-In.

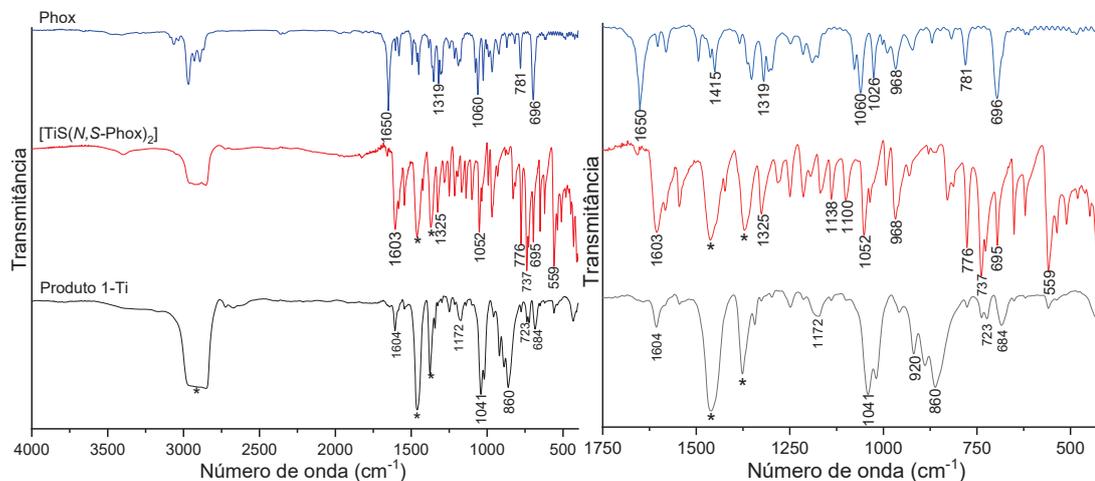
Comprimentos de ligação			
In-N(1)	2,3320(15)	C(1)-C(2)	1,400(2)
In-N(1)#1	2,3320(15)	C(1)-C(6)	1,414(2)
In-Cl	2,3740(6)	C(2)-C(3)	1,382(3)
In-S(1)	2,4470(5)	C(3)-C(4)	1,392(3)
In-S(1)#1	2,4471(5)	C(4)-C(5)	1,378(3)
N(1)-C(7)	1,281(2)	C(5)-C(6)	1,401(3)
N(1)-C(9)	1,493(2)	C(6)-C(7)	1,470(2)
O(1)-C(7)	1,354(2)	C(8)-C(9)	1,539(3)
O(1)-C(8)	1,454(2)	C(9)-C(10)	1,520(3)
S(1)-C(1)	1,7742(18)	C(9)-C(11)	1,527(3)
Principais ângulos de ligação			
N(1)-In-N(1)#1	170,16(7)	C(3)-C(2)-C(1)	121,56(17)
N(1)-In-Cl	94,92(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120,43(18)
N(1)#1-In-Cl	94,92(4)	C(5)-C(4)-C(3)	118,95(18)
N(1)-In-S(1)	83,78(4)	C(4)-C(5)-C(6)	121,65(17)
N(1)#1-In-S(1)	91,21(4)	C(5)-C(6)-C(1)	119,45(17)
Cl-In-S(1)	120,577(11)	C(5)-C(6)-C(7)	116,85(16)
N(1)-In-S(1)#1	91,21(4)	C(1)-C(6)-C(7)	123,62(16)
N(1)#1-In-S(1)#1	83,78(4)	N(1)-C(7)-O(1)	116,75(16)
Cl-In-S(1)#1	120,577(11)	N(1)-C(7)-C(6)	129,33(16)
S(1)-In-S(1)#1	118,85(2)	O(1)-C(7)-C(6)	113,93(15)
C(7)-N(1)-C(9)	108,71(15)	O(1)-C(8)-C(9)	105,30(14)
C(7)-N(1)-In	117,46(12)	N(1)-C(9)-C(10)	111,09(15)
C(9)-N(1)-In	133,81(12)	N(1)-C(9)-C(11)	108,45(15)
C(7)-O(1)-C(8)	106,22(14)	C(10)-C(9)-C(11)	111,08(17)
C(1)-S(1)-In	96,46(6)	N(1)-C(9)-C(8)	101,71(14)
C(2)-C(1)-C(6)	117,92(16)	C(10)-C(9)-C(8)	112,04(16)
C(2)-C(1)-S(1)	116,90(14)	C(11)-C(9)-C(8)	112,06(16)
C(6)-C(1)-S(1)	125,15(14)		

Código de simetria: #1 -x+1, y, -z+1/2

FIGURA A3-1: ESPECTROS DE IV REGISTRADOS PARA LOTES DISTINTOS DOS CRISTAIS ALARANJADOS $[\text{TiS}(\text{N},\text{S-Phox})_2]$ EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL

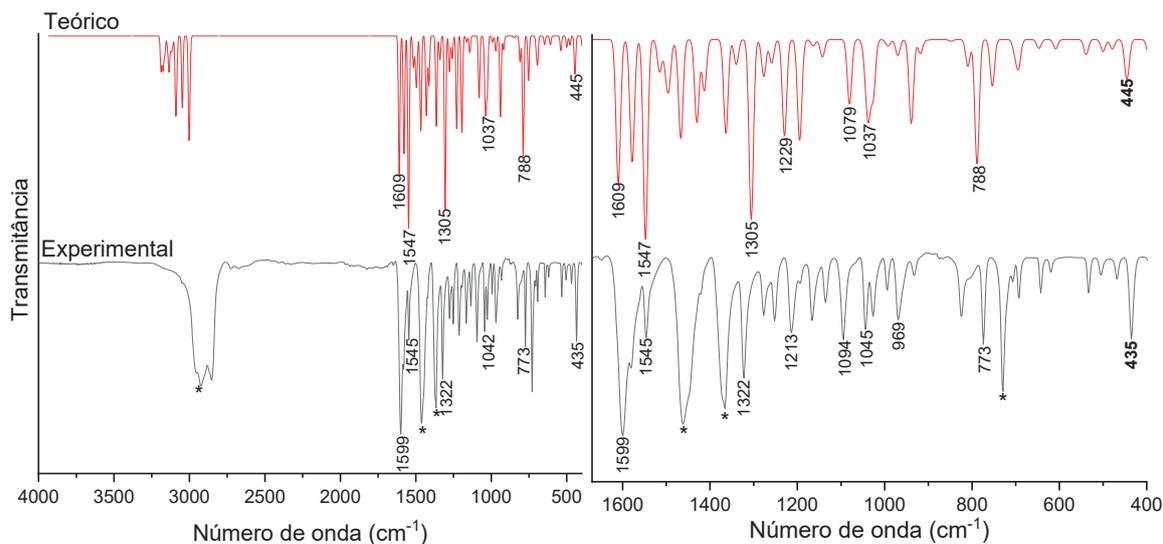
FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-2: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS **1-Ti**, $[(\text{thf})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{TiCl}_2(\text{thf})_2]$, E O COMPLEXO $[\text{TiS}(\text{N,S-Phox})_2]$ (EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL) E PARA A OXAZOLINA (Phox, PASTILHA COM KBr). AS BANDAS DO ÓLEO MINERAL ESTÃO MARCADAS COM ASTERISCOS



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-3: ESPECTROS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO (EXPERIMENTAL E CALCULADO POR DFT) DO COMPLEXO $[\text{TiSe}(\text{N,Se-Phox})_2]$



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-4: Empacotamento das moléculas ($C_{22}H_{24}NO_2$) visualizadas ao longo do eixo b, Os elipsoides térmicos são representados com 50% de probabilidade.

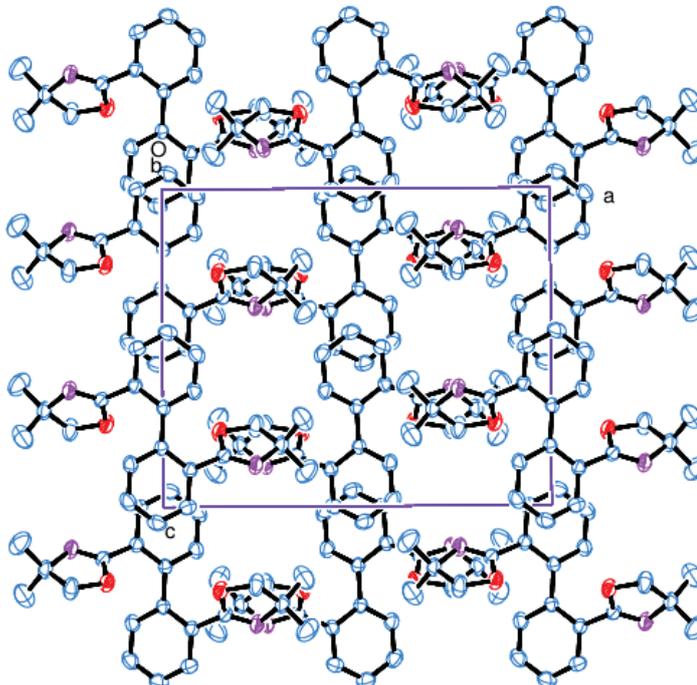
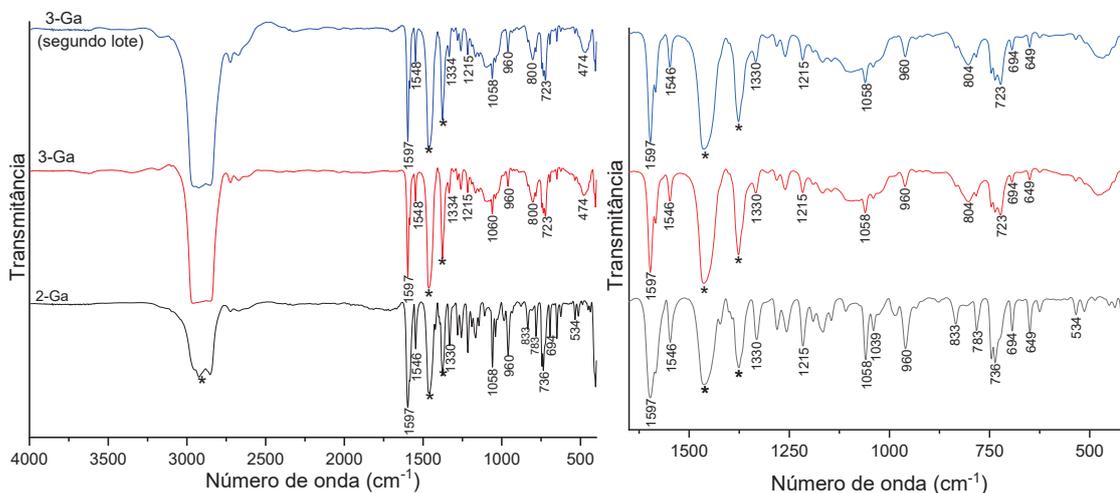


FIGURA A3-5: ESPECTROS REGISTRADOS PARA OS DOIS LOTES DO SÓLIDO BRANCO MICROCRISTALINO QUE COMPÕEM O PRODUTO **3-Ga** E PARA OS CRISTAIS AMARELOS CLAROS, PRODUTO **2-Ga**, EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-6: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPLEXOS DE VANÁDIO(III) E VANÁDIO(IV) COM O LIGANTE $(N,S\text{-Phox})^-$

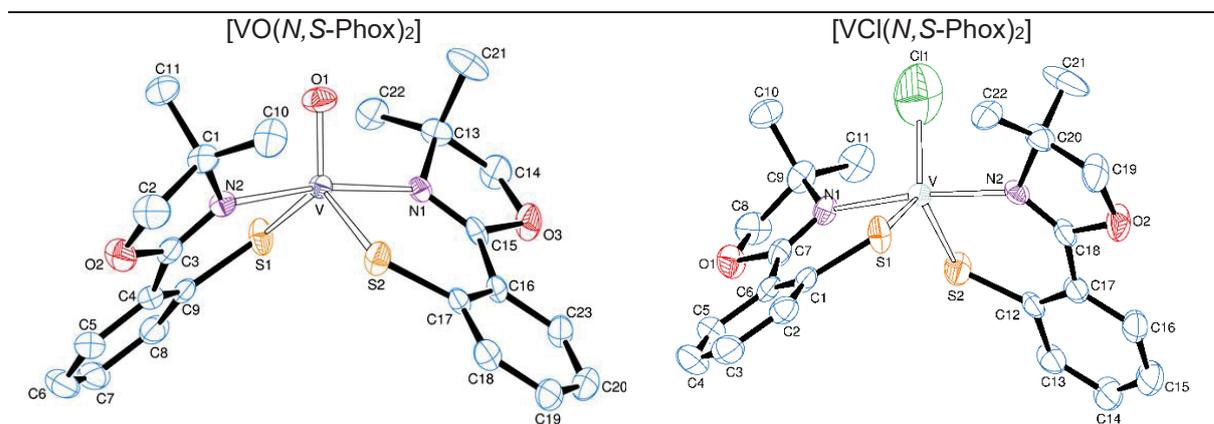
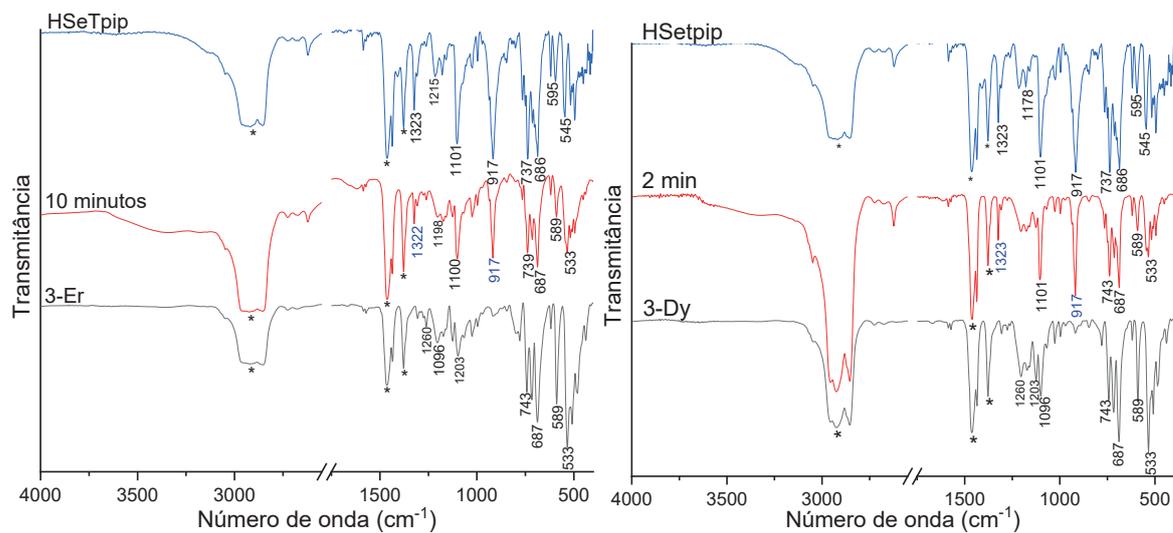


FIGURA A3-7: ESPECTROS REGISTRADOS PARA OS PRODUTOS **3-Er** e **3-Dy** COM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO À ATMOSFERA, COMPARADOS COM O ESPECTRO DO PRÉ-LIGANTE.



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-8. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DOS PRODUTOS **1-Dy**, $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_3]$, E **1-Er**, $[\text{Er}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_3]$ COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS HIDROGÊNIOS E O SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO (TOLUENO) FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA

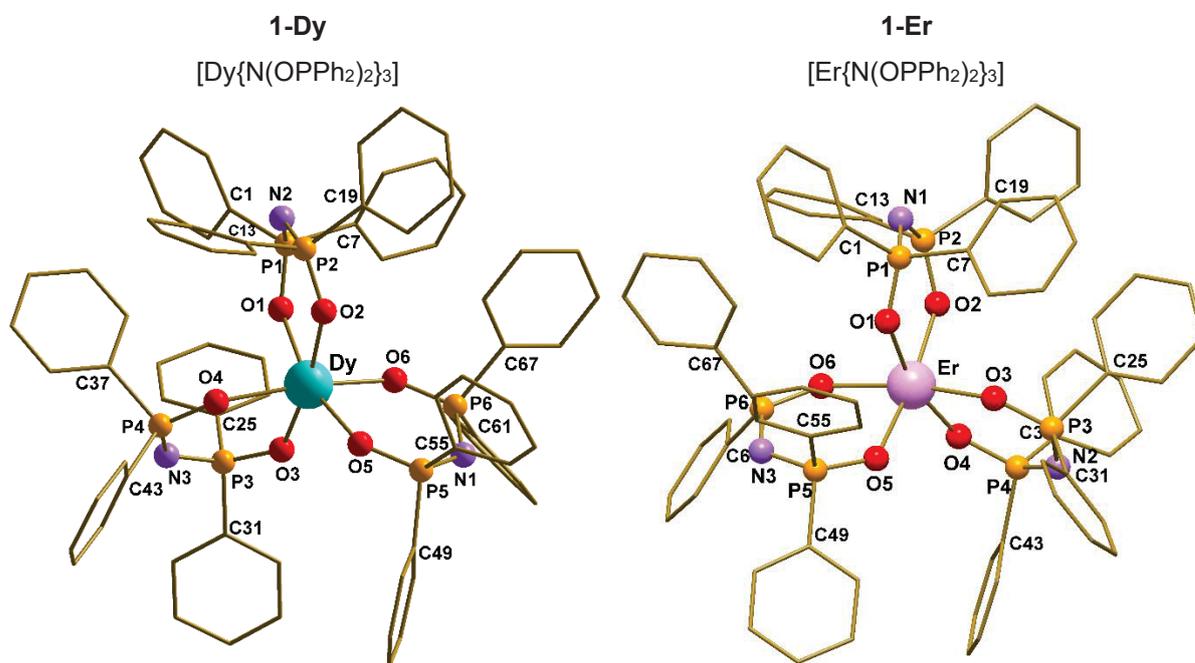
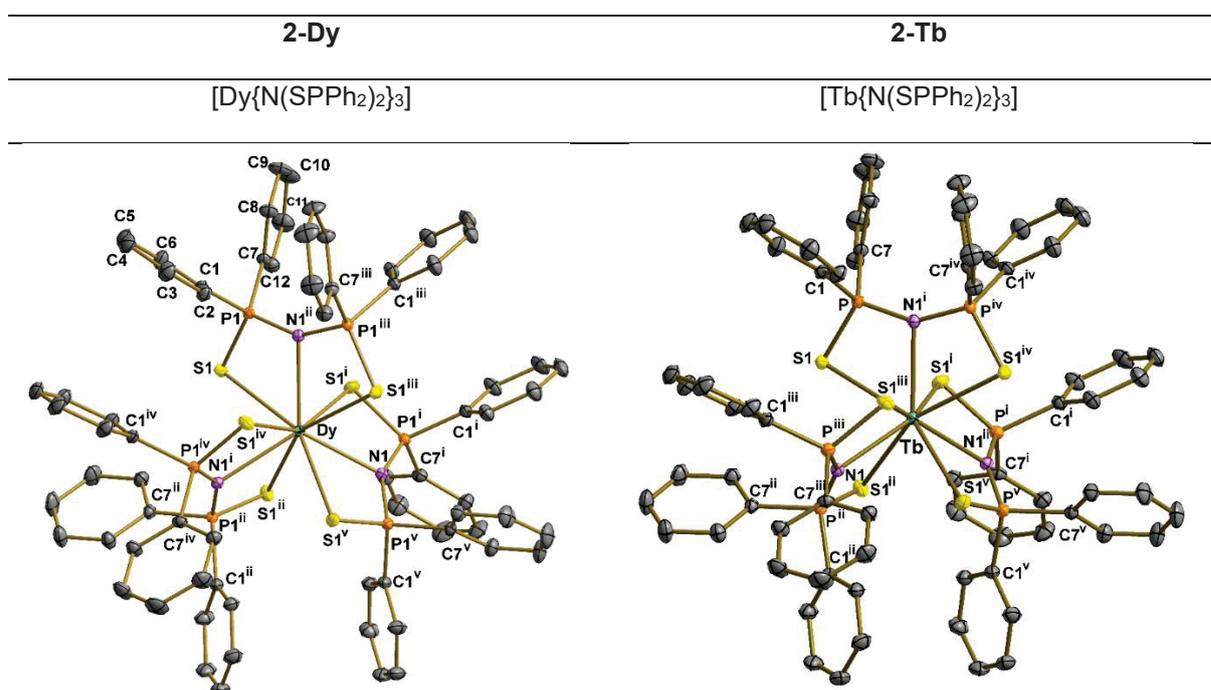


FIGURA A3-9. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DOS PRODUTOS **2-Dy**, $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_3]$, E **2-Tb**, $[\text{Tb}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS HIDROGÊNIOS E O SOLVENTE DE CRISTALIZAÇÃO (TOLUENO) FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-10. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PRODUTO **3-Dy**, $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{SePPH}_2)_2\}_3]$, COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS PRINCIPAIS ÁTOMOS. OS HIDROGÊNIOS FORAM OMITIDOS PARA MELHORAR A CLAREZA DA FIGURA

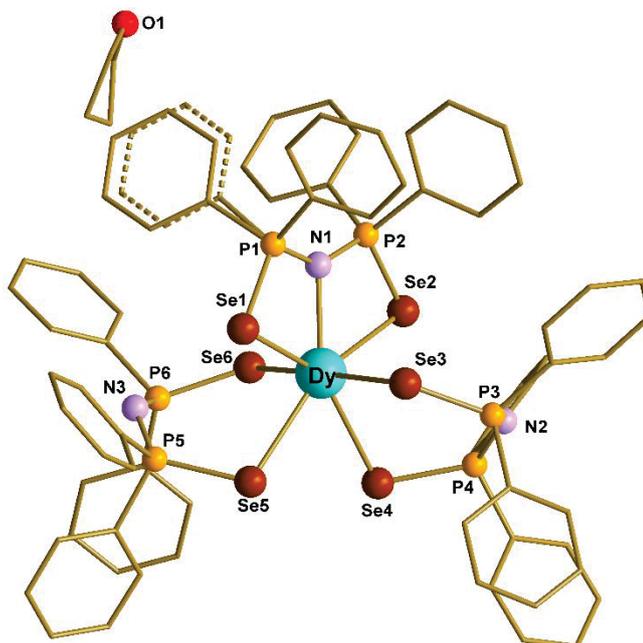


FIGURA A3-11: POLIEDROS DE COORDENAÇÃO MAIS PROVÁVEIS PARA O PRODUTO **3-Dy**, $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{SePPH}_2)_2\}_3]$, CALCULADOS COM O PROGRAMA SHAPE, V2.1.

```

-----
S H A P E  v2.1      Continuous Shape Measures calculation
(c) 2013  Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona
          Contact: llunell@ub.edu
-----
hscopy_Dy|_Se

HP-7      1 D7h   Heptagon
HPY-7     2 C6v   Hexagonal pyramid
PBPY-7    3 D5h   Pentagonal bipyramid
COC-7     4 C3v   Capped octahedron
CTPR-7    5 C2v   Capped trigonal prism
JPBPY-7   6 D5h   Johnson pentagonal bipyramid J13
JETPY-7   7 C3v   Johnson elongated triangular pyramid J7

Structure [ML7 ]      HP-7      HPY-7      PBPY-7      COC-7      CTPR-7      JPBPY-7      JETPY-7
Dy                    , 30.570,  19.853,  10.739,    8.184,    7.001,    12.855,    7.789
  
```

FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-12: POLIEDROS DE COORDENAÇÃO MAIS PROVÁVEIS PARA O PRODUTO **2-Tb**, $[\text{Tb}(\text{N}(\text{SePPH}_2)_2)_3]$, CALCULADOS COM O PROGRAMA SHAPE, V2.1.

```

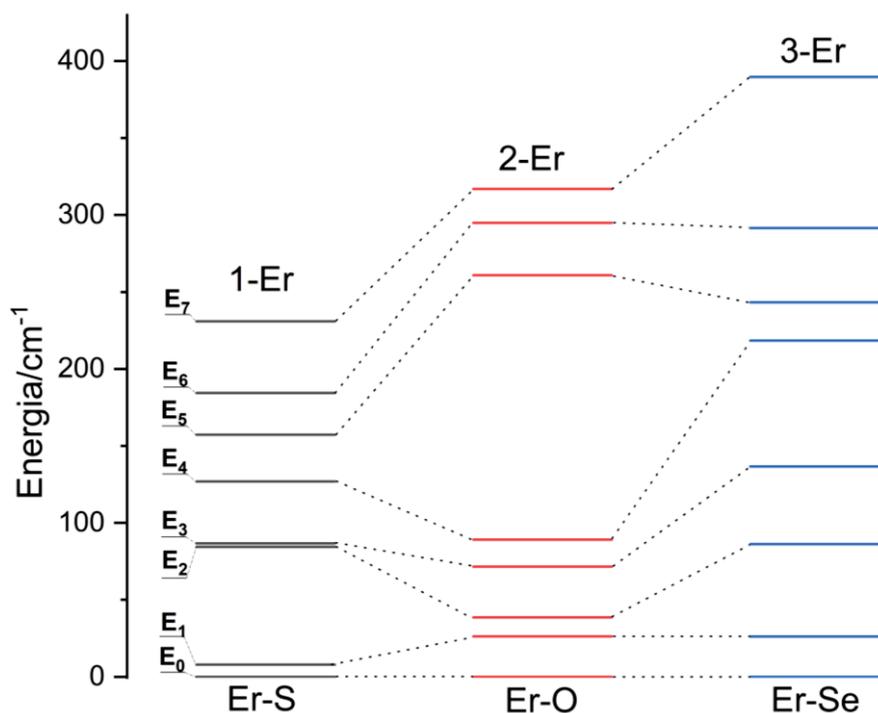
-----
S H A P E   v2.1           Continuous Shape Measures calculation
(c) 2013   Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona
          Contact: llunell@ub.edu
-----
hscopy_Tb_Se

EP-9      1 D9h   Enneagon
OPY-9     2 C8v   Octagonal pyramid
HBPY-9    3 D7h   Heptagonal bipyramid
JTC-9     4 C3v   Johnson triangular cupola J3
JCCU-9    5 C4v   Capped cube J8
CCU-9     6 C4v   Spherical-relaxed capped cube
JCSAPR-9  7 C4v   Capped square antiprism J10
CSAPR-9   8 C4v   Spherical capped square antiprism
JTCTPR-9  9 D3h   Tricapped trigonal prism J51

Structure [ML9 ]      EP-9      OPY-9      HBPY-9      JTC-9      JCCU-9      CCU-9      JCSAPR-9      CSAPR-9      JTCTPR-9
Tb                    , 37.388,  23.234,  18.901,  16.504,  11.324,  8.990,  4.286,  2.362,  5.058
  
```

FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-13: DIAGRAMA DE ENERGIAS CALCULADAS EM NÍVEL AB INITIO PARA TODA A SÉRIE DE COMPOSTOS COM ERBIO(III), EVIDENCIANDO OS SUBNÍVEIS STARK DO ESTADO FUNDAMENTAL NOS DIFERENTES AMBIENTES DE COORDENAÇÃO DO ÍON CENTRAL



FONTE: O AUTOR (2024).

FIGURA A3-14. (a) REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DOS TENSORES G DO ESTADO FUNDAMENTAL PARA OS COMPLEXOS $[Ln\{N(OPPh_2)_2\}_3]$ ($Ln = Dy$ ou Er).

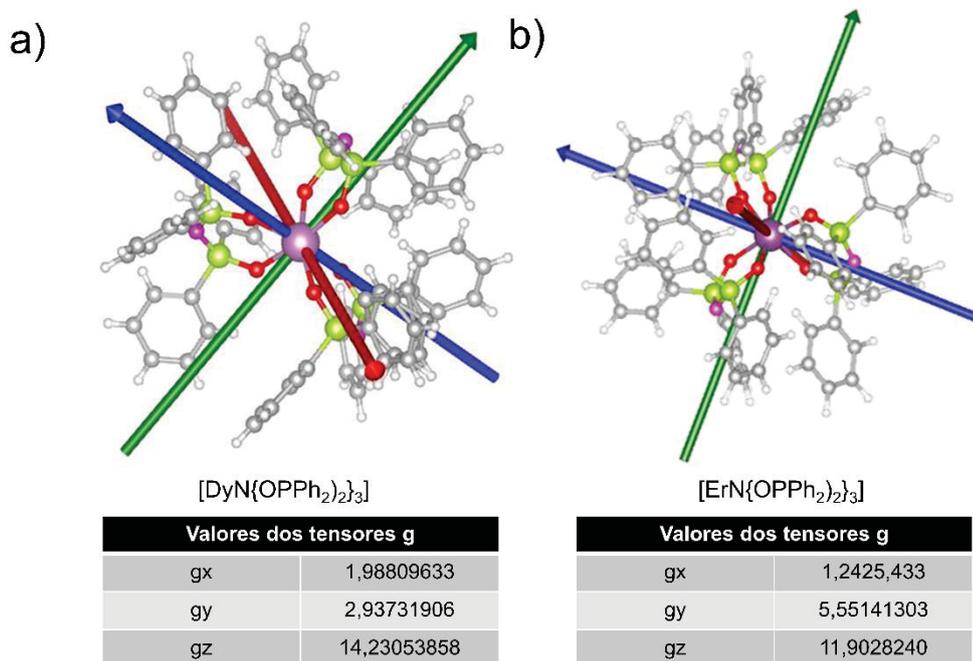
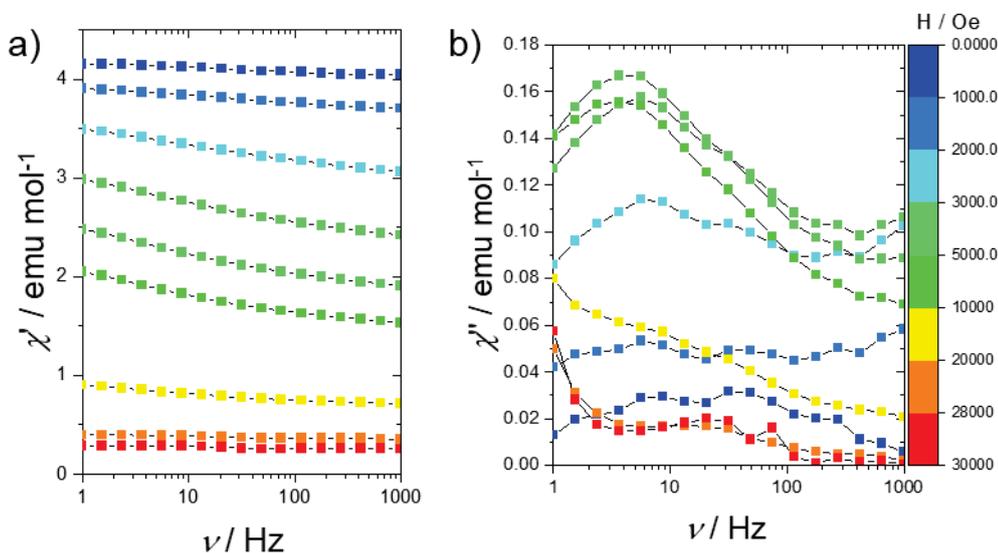


FIGURA A3-15: (a) COMPONENTES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC (A) EM FASE, χ' , E (B) FORA DE FASE, χ'' , REGISTRADAS PARA O COMPLEXO **2-Dy**



FONTE: O AUTOR (2024).