

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
Campus de Bauru

Naiara Letícia Marana

**Preparação e Caracterização Estrutural de Complexos Quirais de
Nióbio, utilizando Álcoois Terpênicos Quirais como Ligantes**

Bauru

2013

Naiara Letícia Marana

Preparação e Caracterização Estrutural de Complexos Quirais de
Nióbio, utilizando Álcoois Terpênicos Quirais como Ligantes

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de mestre em Ciência e
Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-
graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais (POSMAT) da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

BAURU

2013

Marana, Naiara Letícia.

Preparação e Caracterização Estrutural de
Complexos Quirais de Nióbio, utilizando Álcoois
Terpênicos Quirais como Ligantes / Naiara Letícia
Marana, 2013
101 f.

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. Catalisadores Quirais de Nióbio. 2.
Pentaetóxido de Nióbio. 3. Caracterização Estrutural.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NAIARA LETICIA MARANA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de julho do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ALEXANDRE FONTES DA FONSECA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ALVARO CUNHA NETO do(a) Centro de Ciências Exatas / Universidade Federal do Espírito Santo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de NAIARA LETICIA MARANA, intitulada "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPLEXOS QUIRAIS DE NIÓBIO, UTILIZANDO ÁLCOOLS TERPENICOS QUIRAIS COMO LIGANTES". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: ___ Aprovada ___. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Prof. Dr. ALEXANDRE FONTES DA FONSECA

Prof. Dr. ALVARO CUNHA NETO

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho às pessoas que sempre estiveram ao meu lado
e nunca desistiram de mim, mesmo nos momentos mais difíceis:*

Lucélia e Nilton.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais pelo amor, apoio e dedicação incondicional e por terem aceitado a difícil tarefa que é ser pai e mãe.

À minha querida irmã pelo amor, amizade e cumplicidade.

Ao meu companheiro Bruno, pelo amor, carinho e incrível paciência.

Aos meus tios, Nilceu e Denise, pela ajuda e conselhos desde o início de minha jornada científica.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho pela orientação durante o período de mestrado e por ter me ensinado grandes coisas.

Ao Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza pelas conversas e conselhos.

Ao Prof. Dr. Cláudio F. Tormena e Prof. Dr. Lucas C. Ducati pela ajuda durante todo o período do mestrado.

Aos membros da banca de qualificação e defesa: Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza, Prof. Dr. Lucas Colucci Ducati, Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca e Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto, pelas sugestões e críticas que corroboraram para o engrandecimento deste trabalho.

À Thaís Mendonça pela ajuda e obtenção dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear dos complexos quirais de nióbio.

À Larissa Baldo pelos espectros de Infravermelho.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Meu sincero: Obrigada!

“Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar.”

(Bertrand Russell)

RESUMO

Compostos de nióbio tem despertado interesse na comunidade científica devido a suas aplicações como, por exemplo, na preparação de β -mercaptanas, síntese de 3,4-dihidropirimidinonas (reação de Biginelli), síntese de β -cetoésteres, acilação de Friedel-Crafts, acilação de alcoóis e fenóis, entre outras. Dentre os compostos utilizados como catalisadores em reações orgânicas, o pentacloreto de nióbio (NbCl_5) é o que apresenta um maior destaque, entretanto, mais recentemente, o desenvolvimento de catalisadores quirais de Nióbio vem ganhando destaque no cenário científico, através da complexação de álcoois quirais a alcóxidos de Nióbio [$\text{Nb}(\text{OMe})_5$ e $\text{Nb}(\text{OEt})_5$]. Deste modo, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores quirais de nióbio, utilizando álcoois terpênicos quirais como ligantes, através da realização de um estudo teórico/experimental da conformação destes catalisadores. Para a obtenção destes complexos foram utilizados o pentaetóxido de nióbio [$\text{Nb}(\text{OEt})_5$] e diferentes álcoois terpênicos quirais [(+)-mentol, (-)-mentol, (+)-pinanodiol e (-)-pinanodiol]. Ao final deste trabalho, concluiu-se que a conformação adotada do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ é do tipo monomérica bipirâmide trigonal quando o composto se encontra em solução e dimérica, em sua forma pura, o que pode ser confirmada com espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^1H e comparado com os espectros obtidos teoricamente. Através dos estudos teórico/experimentais, verificou-se que, para os complexos de pinanodiol, duas estruturas são formadas, sendo que a de maior proporção é a octaédrica e de menor proporção a bipirâmide trigonal. Para os complexos formados com o mentol, foi possível determinar que são formadas três estruturas após a complexação, sendo uma octaédrica e duas na conformação de bipirâmide trigonal.

Palavras-Chave: Pentaetóxido de nióbio, catalisador, álcoois terpênicos quirais, cálculos teóricos, estudo de correlação.

ABSTRACT

Niobium compounds have shown interesting results due to their applications in organic synthesis, such as preparation of β -mercaptans, in Biginelli reactions, β -keto esters synthesis, Friedel-Crafts acylation, among others. Niobium pentachloride (NbCl_5) is the most used as catalyst in organic synthesis; however, recently, the development of chiral Niobium catalysts has been gaining attention in the scientific area, by complexing from chiral alcohols to Niobium of the alcoxides [$\text{Nb}(\text{OMe})_5$ and $\text{Nb}(\text{OEt})_5$]. Thus, this work aimed the development and analysis of chiral niobium catalysts $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ using terpenic alcohols as ligands [(+)-menthol, (-)-menthol, (-)-pinanediol and (+)-pinanediol], through theoretical/experimental study of conformation of these chiral compounds. At the end of this study, it was concluded that the conformation adopted by $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ is a monomer type trigonal bipyramid when the compound is in solution and when it is in pure state is a dimer, that was confirmed by infrared and nuclear magnetic resonance (NMR) spectra, and compared them with theoretical results. Through theoretical/experimental calculations, it was found that, for the pinanediol complexes, two structures can be formed and the structure in a greater proportion formed is an octahedral type, and the less proportion formed is a trigonal bipyramid. For the menthol compounds, the analysis showed that three structures can be formed and the structure in a greater proportion is an octahedral type and two trigonal bipyramid ones.

Keywords: Niobium (V) ethoxide, catalysts, terpene alcohols, theoretical study, correlation study

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dimérica do NbCl_5	4
Figura 2: Magnetização resultante dos núcleos de spin α	18
Figura 3: Desvio da magnetização M	19
Figura 4: Sistema ótico de um espectrofotômetro de infravermelho de feixe duplo.....	21
Figura 5: Esquema de espectrofotômetro com IVTF	24
Figura 6: Possíveis estruturas do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) dímero e (b) monômero	25
Figura 7: Álcoois terpênicos quirais	28
Figura 8: Possíveis estruturas do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) dímero e (b) monômero	33
Figura 9: Estrutura pirâmide de base quadrada para o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) sem otimizar e (b) otimizada	34
Figura 10: Estrutura bipirâmide trigonal para o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) sem otimizar e (b) otimizada	34
Figura 11: Estrutura bis-octaédrica para o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) sem otimizar e (b) otimizada	35
Figura 12: Espectros teóricos de RMN- ^1H : (a) monômero e (b) dímero.	39
Figura 13: Espectros (a) RMN- ^1H à temperatura ambiente, (b) RMN- ^1H à baixa temperatura em diclorometano deuterado	40
Figura 14: Espectros de Infravermelho de 400 a 3600 cm^{-1} do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$: (a) teórico referente ao monômero e experimental referente ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ em diclorometano anidro, (b) teórico referente ao dímero e experimental do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ puro.....	41
Figura 15: Álcoois terpênicos quirais	43
Figura 16: Estruturas minimizadas: (a) (+)-mentol, (b) (-) mentol, (c) (+) pinanodiol e (d) (-) pinanodiol	47

Figura 17: Gráficos de correlação para deslocamento químico de Carbono-13 (+)-mentol, (b) (-)-mentol, (c) (+)-pinanodiol e (d) (-)-pinanodiol	(a) 51
Figura 18: Gráficos de correlação para deslocamento químico de Hidrogênio-1 (a) (+)-mentol, (b) (-)-mentol, (c) (+)-pinanodiol e (d) (-)-pinanodiol.....	52
Figura 19: Estruturas possíveis para o complexo com o mentol adicionado: (a) bipirâmide trigonal e (b) octaédrica.....	55
Figura 20: Estruturas possíveis para o complexo com o pinanodiol adicionado: (a) bipirâmide trigonal, (b) octaédrica e (c) bipirâmide pentagonal	56
Figura 21: Posições de complexação do mentol ao Nb(OEt) ₅ : (a) equatorial e (b) axial...	57
Figura 22: Posições de complexação do pinanodiol ao Nb(OEt) ₅ : (a) equatorial-equatorial e (b) axial-equatorial.....	58
Figura 23: Estruturas otimizadas para o (+)-mentol: (a) bipirâmide trigonal posição axial, (b) bipirâmide trigonal posição equatorial e (c) octaédrica	60
Figura 24: Estruturas otimizadas para o (-)-mentol: (a) bipirâmide trigonal posição axial, (b) bipirâmide trigonal posição equatorial e (c) octaédrica	61
Figura 25: Estruturas otimizadas para o (+)-pinanodiol: (a) bipirâmide trigonal posição axial - equatorial (b) octaédrica e (c) bipirâmide pentagonal com dois grupos etila eliminados.....	62
Figura 26: Estruturas otimizadas para o (-)-pinanodiol: (a) bipirâmide trigonal posição axial - equatorial (b) octaédrica e (c) bipirâmide pentagonal com dois grupos etila eliminados.....	63
Figura 27: Estrutura do complexo Nb(OEt) ₅ – (+)-pinanodiol (a) estrutura inicial equatorial-equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial	65
Figura 28: Estrutura do complexo Nb(OEt) ₅ – (-)-pinanodiol (a) estrutura inicial axial- equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial	65

Figura 29: Estrutura do complexo $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ – (+)-pinanodiol (a) estrutura inicial equatorial-equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial	66
Figura 30: Estrutura do complexo $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ – (+)-pinanodiol (a) estrutura inicial axial-equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial	66
Figura 31: Espectro de RMN ^1H (a) complexo com (+)-pinanodiol e (b) complexo com (-)-pinanodiol	68
Figura 32: Espectro de RMN ^{13}C (a) complexo com (+)-pinanodiol e (b) sinais duplicados para C-6 e C-1.....	69
Figura 33: Espectro de RMN ^{13}C (a) complexo com (-)-pinanodiol e (b) sinais duplicados para C-6 e C-1.....	70
Figura 34: Gráficos de correlação para os complexos formados (a) (+)-pinanodiol bipirâmide trigonal, (b) (+)-pinanodiol octaédrica, (c) (-)-pinanodiol bipirâmide trigonal e (d) (-)-pinanodiol octaédrica.....	73
Figura 35: Espectro de RMN ^{13}C do complexo com (-)-mentol	74
Figura 36: Sinais triplicados do espectro de RMN ^{13}C do complexo com (-)-mentol	75

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Representação da reação de condensação Knoevenagel, na presença do NbCl_5	5
Esquema 2: Representação de reação tipo Mannich catalisada pelo complexo quirál de nióbio	6
Esquema 3: Representação das estruturas sugeridas por Kobayashi e colaboradores	6
Esquema 4: Representação das estruturas obtidas para os complexos obtidos por Narula, et. al.	7
Esquema 5: Representação da estrutura obtida por Challen e co-autores	8
Esquema 6: Representação das estruturas de dois complexos obtidos por Zhang e co-autores.....	9
Esquema 7: Representação dos complexos obtidos por Woodman e co-autores	10
Esquema 8: Reação de abertura de epóxidos com anilina na presença de complexo quirál com Nióbio	11
Esquema 9: Representação da reação aza-Diels-Alder com Nb(OMe)_5 como catalisador	11

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia (kcal/mol), ângulos e comprimento de ligação (Å) das estruturas monoméricas, calculadas com DFT-B3LYP.....	35
Tabela 2: Energia (kcal/mol), ângulos e comprimentos de ligação (Å) da estrutura dimérica, calculadas com DFT-B3LYP.....	36
Tabela 3: Deslocamento químico (δ) em ppm e acoplamento (J) para o (+) e (-)-mentol .	44
Tabela 4: Correlações $^1\text{H} / ^1\text{H}$ e $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ para o (+) e (-)-mentol.	44
Tabela 5: Deslocamento químico (δ) em ppm e acoplamento (J) para o (+) e (-)-pinanodiol	45
Tabela 6: Correlações $^1\text{H} / ^1\text{H}$ e $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ para o (+) e (-)-pinanodiol	45
Tabela 7: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (-)-mentol	48
Tabela 8: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (+)-mentol	49
Tabela 9: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (-)-pinanodiol	49
Tabela 10: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (+)-pinanodiol	50
Tabela 11: Coeficientes de correlação RMN- ^1H e RMN- ^{13}C	52
Tabela 12: Variação de energia (ΔE) em kcal/mol das posições e estruturas otimizadas correspondentes aos complexos formados com os álcoois adicionados ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$	59
Tabela 13: Deslocamentos químicos experimentais e teóricos para ^{13}C para o complexo com (+)-pinanodiol e (+)-pinanodiol isolado	71
Tabela 14: Deslocamentos químicos experimentais e teóricos para ^{13}C para o complexo com (-)-pinanodiol e (-)-pinanodiol isolado	72

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ax	axial
<i>Ab Initio</i>	do latim, significa a partir do início
B3LYP	Terceira revisão do método de Becke, usando funcional de correlação Lee-Yang-Parr
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
COSY	Espectro de Correlação
ee	excesso enantiomérico
eq	equatorial
FTRMN	Ressonância Magnética Nuclear com Transformada de Fourier
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GIAO	Orbital Atômico Independente - Gauge
HF	Teoria Hartree Fock
IEFPCM	Modelo Contínuo Polarizável usando Equação Integral
IV	Infravermelho (sigla em português)
<i>J</i>	Constante de Acoplamento
MIT	Instituto de Tecnologia de Massachusetts
mmpH ₂	2-mercapto-4-metilfenol
NbCl ₅	Pentacloreto de Nióbio
NbO ₂	Dióxido de Nióbio
NbO	Óxido de Nióbio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Nióbio
Nb(OMe) ₅	Pentametóxido de Nióbio
Nb(OEt) ₅	Pentaetóxido de Nióbio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN 2D	Ressonância Magnética Nuclear bidimensional
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TMS	Tetrametilsilano
UV-vis	Ultravioleta na região do visível

SUMÁRIO

<i>Introdução</i>	1
<i>O Nióbio.....</i>	2
<i>Compostos de Nióbio.....</i>	4
<i>Química Computacional</i>	12
<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	16
<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	21
<i>Motivação de Estudo</i>	25
<i>Objetivo.....</i>	27
<i>Metodologia</i>	29
<i>Resultados e Discussão</i>	32
<i>Conformação do Pentaetóxido de Nióbio.....</i>	33
<i>Estudo dos álcoois terpênicos quirais</i>	43
<i>Complexos quirais de Nióbio: Estudo Teórico</i>	54
<i>Complexos quirais de Nióbio: Estudo Experimental</i>	67
<i>Conclusão</i>	76
<i>Referências</i>	78

Introdução

O Nióbio

O nióbio é um metal pertencente à família do grupo 5 da tabela periódica, mesma família do vanádio e tântalo, e foi descoberto em 1802 por Charles Hatchett (HATCHETT, 1802) que encontrou o elemento em um mineral chamado columbita enviado a Inglaterra em 1750 por John Winthrop, sendo chamado inicialmente de columbium (Cb). Em 1844 passou a ser chamado de nióbio por Heinrich Rose e Jean Charles Galisard de Marinac (ROSE, 1844), que desconheciam o trabalho anterior de Hatchett. Até que em, aproximadamente, 1950 foi adotado oficialmente o nome Nióbio pela IUPAC (GREENWOOD, 2003). E em 1864, Christian Blomstrand obteve o elemento puro a partir da redução do cloreto de nióbio.

O nióbio possui vários estados de oxidação que varia de +5 a -3, sendo que a sua química dominante é no estado de oxidação +5 (HUBERT-PFALZGRAF, 1996). Consegue acomodar um número alto de ligantes e, por este motivo, sua química organometálica é muito extensa (HUBERT-PFALZGRAF, 1996; WIGLEY, 1996). Porém, não é encontrado isolado na natureza, aparece em minerais tais como niobita (columbita ou tantalita) $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$, pirocloro $(\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F})$, e euxenita $[(\text{Y, Ca, Ce, U, Th})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6]$. As reservas nacionais de nióbio estão localizadas em quatro estados: Amazonas (São Gabriel da Cachoeira), Roraima (na área da reserva indígena “Raposa Serra do Sol”), Minas Gerais (Araxá e Tapira) e Goiás (Ouvidor e Catalão) (ANDRADE, 2004; ANDRADE, 2006). A produção brasileira de nióbio é em torno de 105.000 t/ano, 96% da produção mundial. Outros países produtores de nióbio são Canadá, Austrália, Nigéria, Ruanda, Moçambique, Rep. Dem. do Congo e Etiópia. Estes dados mostram uma extraordinária supremacia do Brasil nesses aspectos (SCHLEWTIZ, 1996; DNPM, 2012)

A aplicação do nióbio é bem vasta, sendo bastante usado em aços inoxidáveis e em ligas de metais não ferrosos, sendo que estas ligas são resistentes e são utilizadas na fabricação de tubos de transporte de água e petróleo a longas distâncias. Muitos pesquisadores concentram suas atenções nas aplicações industriais de nióbio e seus compostos, para produção de catalisadores, entre outras (PAYTON, 1981; NOWAK, 1999; ZCHLEWTIZ, 1996; DNPM, 2012; TANABE, 1995; da SILVA, 1997). Devido à sua alta resistência à corrosão e alta condutividade elétrica, o nióbio é ideal para aplicações químicas e metalúrgicas, entre estas aplicações podemos destacar:

1. Catálise Heterogênea – componentes de catalisadores ou adicionados em pequenas quantidades a catalisadores

2. Tecnologia Nuclear – indústria espacial e aeronáutica (ligas nióbio-alumínio-titânio).
3. Supercondutividade – magnetos (liga nióbio-estanho)
4. Indústria Eletrônica – capacitores
5. Cerâmicas
6. Implante ósseo e suturas internas – é completamente inerte aos fluidos corpóreos.
7. Indústria ótica

Contudo, de 85-90% da produção mundial de nióbio é aplicada na indústria do aço na forma de ligas de ferro-nióbio, que podem conter de 40 a 70% de nióbio (ECKERT, 1996; FAIRBROTHER, 1967).

Ultimamente, muitos compostos contendo nióbio têm apresentado diversas aplicações e vários estudos estão sendo realizados, sendo os mais recentes em: produção de filmes finos de Nb_2O_5 e NbO para dispositivos de memória através de alcoóxidos de nióbio (BAEK, 2013); aumento da atividade de fosfatase alcalina por Nb_2O_5 (OBATA, 2012); estudo da atividade supercondutora de oxinitreto de lítio-nióbio na forma hexagonal (MOTOHASHI, 2012); desenvolvimento de células solares com Nb_2O_5 revestido por TiO_2 (KIM, 2012); além da atividade catalítica (LACERDA, 2012; SILVA-FILHO, 2011; SANTOS, 2012; SILVA, 2012).

Compostos de Nióbio

Vários compostos de nióbio têm sido utilizados como catalisadores em sínteses orgânicas e têm apresentado resultados bem satisfatórios (LACERDA, 2012). Dentre as reações onde compostos de nióbio são aplicados podemos citar: preparação de β -Mercaptanas, síntese de 3,4-di-hidropirimidinonas (reação de Biginelli), síntese de β -ceto ésteres, acilação de Friedel-Crafts, acilação de alcoóis e fenóis, reações de Diels-Alder e aza-Diels Alder, alilação de aldeídos e iminas, adições nucleofílicas a íons N-acil-imínio, reações aldólicas e aza-aldólicas, reação de Sakurai, síntese de γ -ceto-ésteres, reações de acoplamento cruzado, reações de acoplamento de compostos carbonílicos, reações de redução, entre outras (LACERDA Jr, 2012; ANDRADE, 2002; ANDRADE, 2003; ANDRADE, 2004; ANDRADE, 2004; ANDRADE, 2006; AZEVEDO, 2001; SANTOS, 2012; SILVA, 2012; SILVA-FILHO, 2011; YAMAMOTO, 1996; ROSKAMP, 1987).

O composto mais utilizado como catalisador em reações orgânicas é o pentacloroeto de nióbio, NbCl_5 (Figura 1), é um excelente ácido de Lewis, sendo encontrado como um sólido amarelo e que pode se hidrolisar rapidamente formando ácido clorídrico e ácido nióbico. Sua estrutura é dimérica quando sólido, tendo a forma de um *bis*-octaedro distorcido (HUBERT-PFALZGRAF, 1996; SCHLEWTIZ, 1996; FAIRBROTHER, 1967).

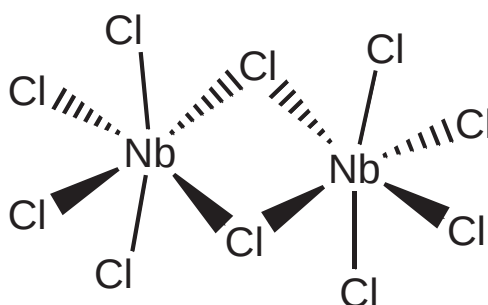
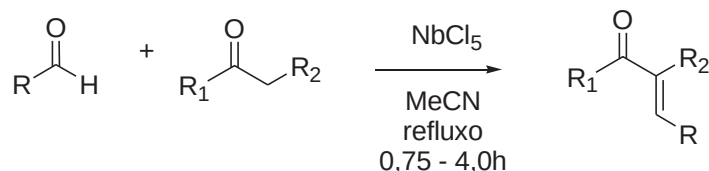


Figura 1: Estrutura dimérica do NbCl_5 (HUBERT-PFALZGRAF, 1996)

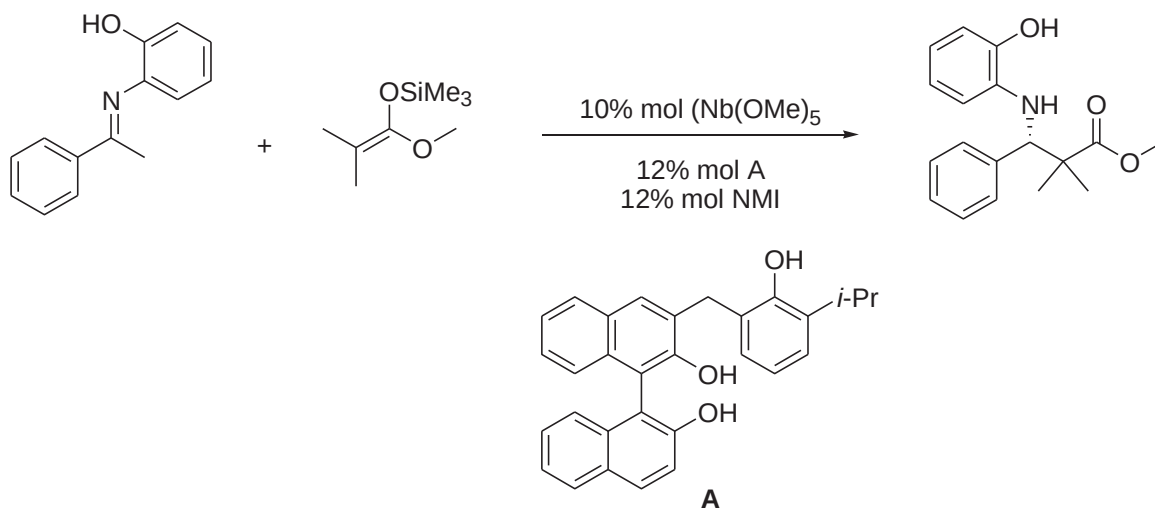
O NbCl_5 é um composto eletrofílico e dentre suas aplicações como ácido de Lewis, podemos citar a preparação de compostos carboxílicos α,β -insaturados entre derivados de aldeídos, aromáticos e alifáticos com compostos com metileno ativo (Esquema 1) (YADAV, 2009; LEELAVATHI, 2005).



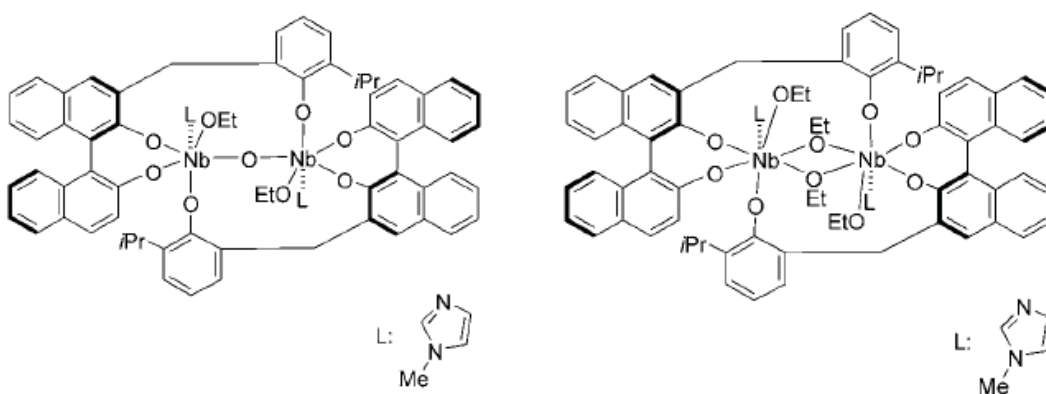
Esquema 1: Representação da reação de condensação Knoevenagel, na presença do NbCl_5 (YADAV, 2009; LEELAVATHI, 2005)

Além do pentacloreto de nióbio, outros compostos de nióbio também estão sendo utilizados como catalisadores em síntese orgânica, são eles o pentametóxido de nióbio $[\text{Nb}(\text{OMe})_5]$ e o pentaetóxido de nióbio $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]$. Apesar dos estudos realizados serem favoráveis, estes compostos ainda são pouco estudados devido a sua instabilidade e dificuldade de manuseio (ARAI, 2007; EGAMI, 2010; JURCÍK, 2008; ARAI, 2007).

Kobayashi e co-autores realizaram a preparação *in-situ* de catalisadores di-nucleares quirais a partir de alcoóxidos de nióbio, N-metilimidazol e derivados Binol. A reação estudada foi do tipo Mannich obtendo ótimos resultados (Esquema 2) (ARAI, 2007). Neste mesmo trabalho, Kobayashi também investigou a estrutura dos catalisadores obtidos com a adição de ligantes tridentados. Ao final, concluíram, através de análises de Raio-X que as estruturas são, predominantemente, diméricas, que podem apresentar tanto um anel com o oxigênio (que seria a estrutura mais plausível), como apenas um oxigênio entre dois átomos de nióbio (Esquema 3).

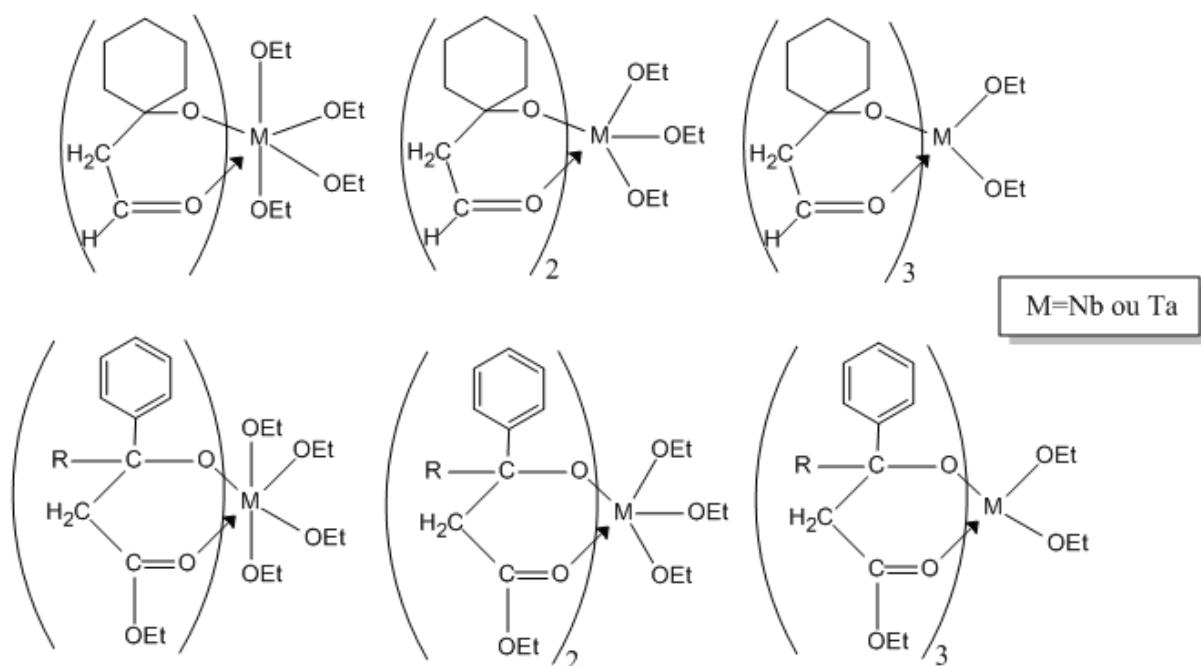


Esquema 2: Representação de reação tipo Mannich catalisada pelo complexo quiral de nióbio (ARAI, 2007)



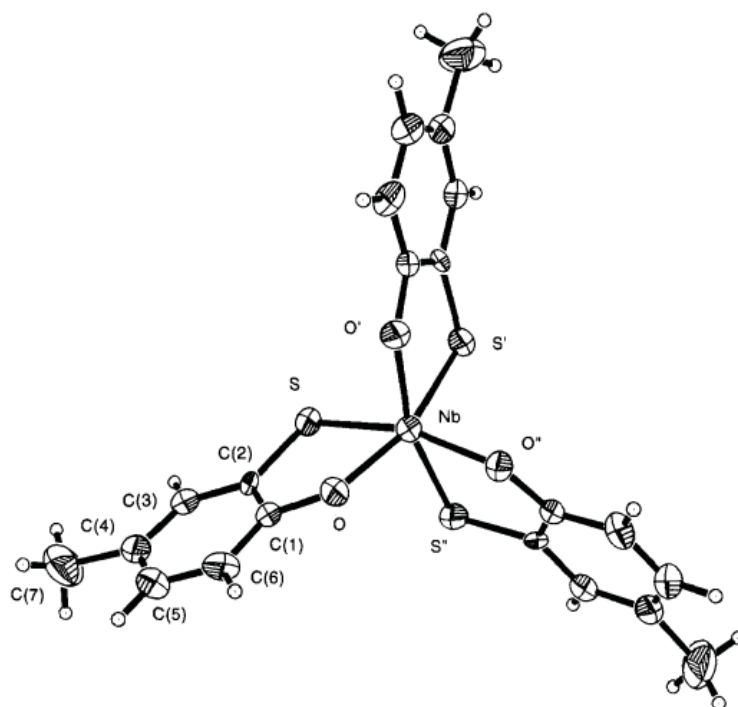
Esquema 3: Representação das estruturas sugeridas por Kobayashi e colaboradores (ARAI, 2007)

Narula e colaboradores (NARULA, 1982) realizaram o estudo de derivados de nióbio e tântalo realizando a complexação do pentaetóxido de ambos os metais com hidroxi-ésteres em diferentes proporções molares e as estruturas finais dos complexos foram determinadas por espectros de RMN e IV. Ao final, os autores concluíram que ocorre realmente a complexação pelo desaparecimento de bandas características dos ligantes nos espectros de IV e alterações nos sinais de RMN, além de determinarem que os compostos obtidos são monoméricos e com número coordenação 6, 7 e 8, quando ocorre a substituição de 1, 2 ou 3 grupos etoxila. Assim, as estruturas propostas foram:



Esquema 4: Representação das estruturas obtidas para os complexos obtidos por Narula, et. al. (NARULA, 1982)

Challen e co-autores (CHALLEN, 1996) realizaram a complexação entre $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ com 2-mercapto-4-metilfenol (mmpH_2) na presença de trietilamina, que gerou um complexo mononuclear $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Nb}(\text{mmp})_3]$ que foi caracterizado por espectroscopia de RMN, IV e UV-vis. O complexo obtido possui uma estrutura que varia entre um octaedro e um trigonal prismático, sendo possível esta conclusão através dos ângulos obtidos. A estrutura proposta para o complexo consiste em três ligantes bidentados “mmp” ligados coordenadamente com o nióbio através de três átomos de oxigênio e três de enxofre. A estrutura obtida pelos autores está representada no Esquema 5.

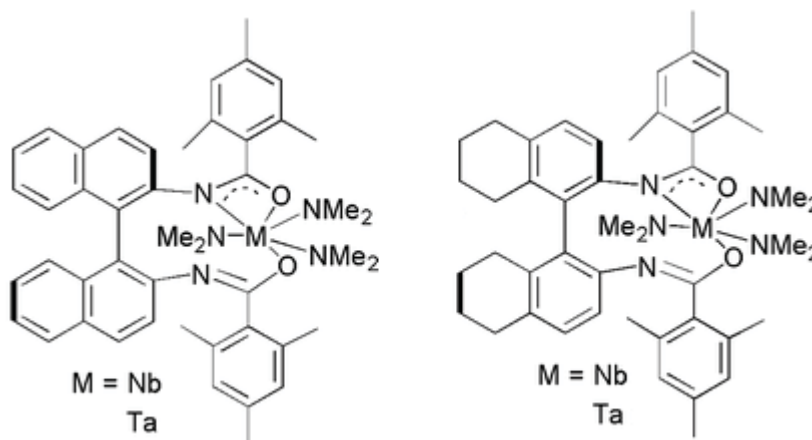


Esquema 5: Representação da estrutura obtida por Challen e co-autores (CHALLEN, 1996)

Sedlar e Sayes (SEDLAR, 1995) estudaram a reatividade e a estrutura do complexo de nióbio gerado a partir da complexação entre o pentaetóxido de nióbio e acetilacetona. A reatividade foi medida através da interação do complexo com 2-metoxietanol e água. A complexação se mostrou eficaz com acetilacetona e a estrutura foi determinada por IV e RMN e concluíram que o complexo gerado a partir da acetilcetona se encontra na forma monomérica com conformação octaédrica e apenas um grupo etoxila é substituído pelo ligante. O complexo se mostrou mais sensível à reação com a água do que com o 2-metoxietanol.

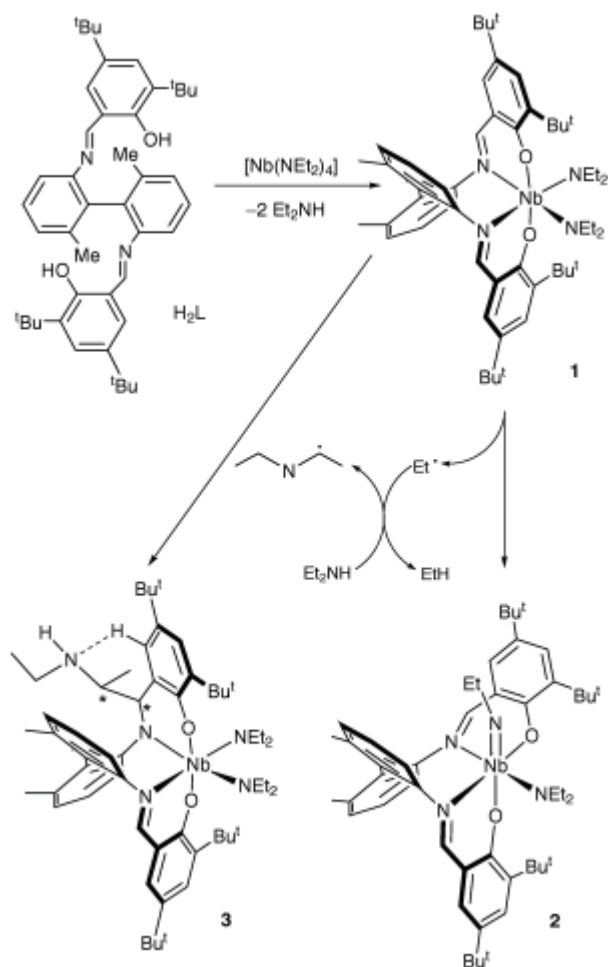
Assim, quanto mais eficiente e reativo vinha se mostrando os complexos de nióbio, mais houve a necessidade de um estudo mais aprofundado. Catalisadores quirais apresentam bons rendimentos, pois são catalisadores que permitem o direcionamento da reação, obtendo um produto específico. Dessa forma, estudos sobre complexos quirais obtidos a partir de compostos de nióbio começaram a surgir e o entendimento dessas estruturas se fez crucial para conhecer o modo de ação destes catalisadores. Zhang e co-autores (ZHANG, 2011) realizaram sínteses de catalisadores quirais de nióbio a partir do $\text{Nb}(\text{NMe}_2)_3$ e vários ligantes quirais a diferentes concentrações molares. As estruturas dos complexos quirais gerados

foram determinadas (Esquema 6) por difração de Raio-X e RMN. As estruturas dos dois complexos obtidos são:



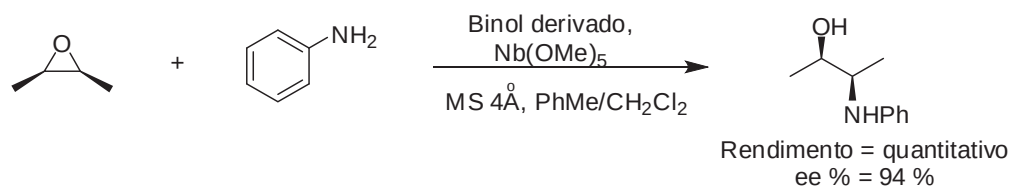
Esquema 6: Representação das estruturas de dois complexos obtidos por Zhang e co-autores (ZHANG, 2011)

Devido aos vários números de oxidação que o nióbio pode adotar, um produto inesperado foi descoberto por Woodman e colaboradores. A reação envolvia o composto *bis*-(δ -2-2-imidazolinil)-5,5'-dioxima (H_2L) complexando com $Nb(NEt_2)_4$ para formar diamidas de nióbio, assim como o obtido em estudos anteriores realizados pelos autores para a obtenção de diamidas de zircônio (WOODMAN, 1999). Porém, inesperadamente, três outros produtos foram obtidos (Esquema 7), o primeiro devido à eliminação de dois grupos etilamina, formando um complexo com o nióbio com número de oxidação IV (**1**); o segundo pela eliminação de um grupo etila, formando uma ligação dupla entre nióbio e nitrogênio, tendo o nióbio um número de oxidação V (**2**); e o terceiro composto foi obtido pela decomposição do nióbio-V (**3**). As estruturas foram caracterizadas por difração de Raio-X.



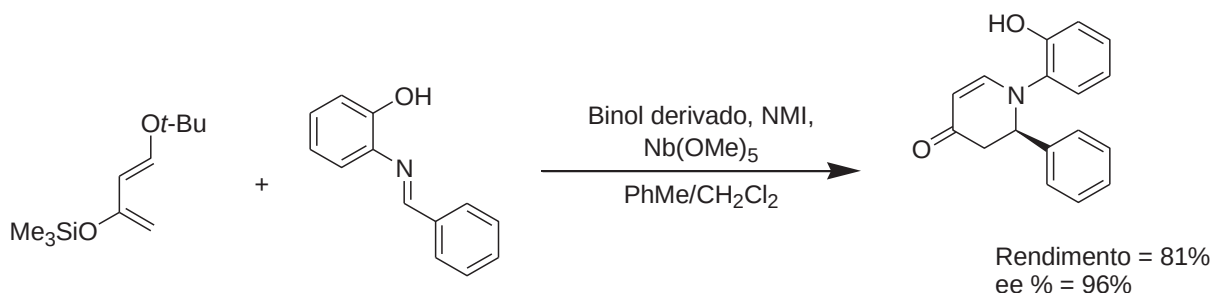
Esquema 7: Representação dos complexos obtidos por Woodman e co-autores (WOODMAN, 1999)

A eficiência dos complexos quirais de nióbio foi testada pelo grupo do pesquisador Kobayashi. Em uma das pesquisas realizadas, seu grupo testou a eficiência do pentametóxido de nióbio na abertura de anéis meso-epóxidos e meso-aziridinas com derivados de anilina (Esquema 8) (JURCÍK, 2008). O rendimento para a abertura dos anéis epóxidos foram superiores a 21% quando foram adicionados ligantes quirais bidentados ao pentametóxido de nióbio e superior a 64% para ligantes tetradentados para meso-ciclohexano; e para epóxidos não simétricos, os rendimentos foram superiores a 66%, dependendo do grupo R ligado ao epóxido.



Esquema 8: Reação de abertura de epóxidos com anilina na presença de complexo quiral com Nióbio (JURCÍK, 2008)

O mesmo grupo de Kobayashi realizou estudos sobre a utilização de um composto tridentado de nióbio como catalisador em reações de aza-Diels-Alder (Esquema 9) (ARAI, 2007). Os estudos realizados, mostraram rendimentos acima de 90% e que alcoóxidos de nióbio se comportam como excelentes ácidos de Lewis em reações enantiosseletivas. Um dos produtos formados pela reação está demonstrado no Esquema 9.



Esquema 9: Representação da reação aza-Diels-Alder com Nb(OMe)_5 como catalisador (ARAI, 2007)

Além da aplicação como catalisadores em sínteses orgânicas, o Nb(OEt)_5 também pode ser utilizado na preparação de filmes finos de óxido de nióbio para utilização em dispositivos eletrônicos, células fotovoltaicas, próteses ósseas, dentre outros (OBATA, 2012; MOTOHASHI, 2012; KIM, 2012; LACERDA, 2012).

Química Computacional (Trisc, 2001; Marana, 2009)

A química computacional é uma das áreas que mais cresce no mundo, esta área une a química, física, matemática e ciências da computação para resolver problemas químicos complexos, além de calcular propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Em muitos estudos, a química computacional tem sido uma ferramenta bastante importante, tanto no intuito de confirmar resultados experimentais, quanto de prever fenômenos químicos, além de ajudar a desenvolver novos fármacos e materiais.

As histórias da química computacional e da química quântica se confundem, mas, na verdade, ambas surgiram na mesma época. Em 1926, Schrödinger introduziu uma equação (1), conhecida como equação de Schrödinger, que correlaciona a energia cinética, energia potencial de uma determinada partícula, cuja solução é uma função de onda.

$$\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V \right) \psi(r, t) = \frac{i\hbar \partial \psi(r, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Neste mesmo período, em 1927, Walter Heitler e Fritz London realizaram os primeiros cálculos teóricos em química, baseados na equação de Schrödinger e em alguns outros princípios que serviram de base para o desenvolvimento da química computacional. Dentre alguns conceitos temos:

- Dualidade do elétron – Partícula ou Onda: em 1924, de Broglie, postulou que os elétrons possuem esta dualidade, ora se comporta como onda e ora como partícula, dependendo da perturbação sofrida;
- O princípio da incerteza de Heisenberg: Heisenberg formulou que quanto mais próximo estivermos da posição de um elétron, mais longe estaríamos de saber seu momento. Portanto, é impossível saber com exatidão a posição e momento simultaneamente;
- Princípio de exclusão de Pauli: segundo os postulados de Bohr, os orbitais precisam de três números quânticos para defini-los, n , l e m , para tanto, Pauli propôs que cada átomo possui sua configuração eletrônica única, ou seja, não é possível que dois átomos possuam números quânticos exatamente iguais;
- Aproximação de Born-Oppenheimer: tem como princípio o desacoplamento dos movimentos do núcleo e dos elétrons, em que na aproximação o núcleo permanece estático enquanto os elétrons se movimentam.

Dessa forma, com o avanço das pesquisas em química e com o desenvolvimento da informática, em 1950, foi possível realizar os primeiros cálculos computacionais do tipo semi-empíricos. Cálculos semi-empíricos utilizam informações experimentais para substituir como parâmetros as integrais monoelétrônicas, estes cálculos são muito utilizados até os dias atuais devido ao seu baixo custo computacional.

Já em 1956, outro tipo de cálculo surgiu, os cálculos chamados *ab initio*, do latim que significa a partir do início, cálculos que resolvem todas as integrais apenas com as constantes físicas e sem introduzir nenhuma outra consideração inicial. Os primeiros a realizarem este tipo de cálculo foram Hartree e Fock, que juntos criaram, dentro dos cálculos *ab initio*, uma teoria conhecida como Teoria Hartree-Fock (HF), que é bastante utilizada no meio científico e que tem demonstrado bons resultados, tanto com relação a energia total do sistema quanto com relação aos cálculos de geometria. Os cálculos realizados por Hartree e Fock no MIT foram de moléculas diatômicas e que utilizam funções de base de Slater, isto é, conjunto de funções matemáticas que são utilizadas para a construção de funções de onda atômicas e moleculares. Posteriormente, outros cálculos foram realizados, porém um novo tipo de base foi introduzido, as funções gaussianas, que são as mais utilizadas nos programas de cálculos de Química Quântica, pois suas integrais moleculares são mais simples de calcular.

Além da Teoria Hartree-Fock, outra teoria foi introduzida, sendo esta conhecida como DFT (*Density Functional Theory* – Teoria do Funcional de Densidade) (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965). Esta teoria foi introduzida por Hohenberg e Kohn, a fim de resolver a equação de Schrödinger, onde se utiliza a densidade eletrônica como fator fundamental. Esta teoria não havia despertado interesse entre os químicos teóricos até a década de 80, devido à falta de programas disponíveis. Porém, este problema foi resolvido e atualmente esta teoria é a mais utilizada juntamente com seus funcionais de densidade [LDA (Kohn, 1965), PBE (Perdew, 1996), TPSS (Tao, 2003)] e seus funcionais híbridos (que aplicam uma mistura de funcionais HF e DFT), sendo que dentre os funcionais mais utilizados encontra-se o B3LYP (Becke, 1988).

Apesar de muitos pesquisadores utilizarem cálculos baseados na química quântica para resolver problemas, esta não é a única ferramenta disponível. A dinâmica molecular vem se mostrando, também, bastante eficiente na resolução de problemas estruturais. A vantagem da dinâmica molecular sobre a química quântica é que a primeira é baseada nas leis de Newton e de Hooke e a segunda resolve as equações de Schrödinger assim, o custo computacional quando aplicada à dinâmica molecular é menor, pois não é realizado cálculos de integrais e pode-se estudar moléculas com número elevado de átomos, o que não ocorre

quando a química quântica é aplicada, que possui um número limitado de átomos (isso ocorre ainda pela falta de tecnologia adequada). Porém, a desvantagem da utilização da dinâmica molecular é que com esta, não é possível cálculo de propriedades eletrônicas.

Portanto, desde o aparecimento desta área da química, muito tem se aperfeiçoado e muitos programas tem sido desenvolvidos para suprir as necessidades dos cálculos. Dentre os programas mais utilizados, podemos citar:

- MOPAC: programa de método semi-empírico que pode ser utilizado para estimar propriedades moleculares e reações químicas;
- AMPAC: similar ao programa MOPAC, porém não é um programa gratuito, possui interface gráfica que facilita a visualização de resultados;
- GAUSSIAN: programa de química quântica mais utilizado no meio científico. Com ele, vários métodos podem ser aplicados (semi-empírico, *ab-initio*, dinâmica molecular) o que torna possível a utilização de dois métodos simultâneos em um mesmo cálculo;
- GAMESS: programa bastante utilizado para cálculo de propriedades moleculares e que também é possível aplicar vários métodos. Este programa possui versão comercial e gratuita;
- CRYSTAL: utiliza métodos *ab-initio* e sua aplicação é voltada para estudo de sistemas cristalinos e que é possível calcular propriedades estruturais e eletrônicas;
- VASP: programa baseado na metodologia *ab-initio* que utiliza pseudopotenciais e um conjunto de funções de ondas planas. Permite a otimização da geometria dos sistemas cristalinos.

Dessa forma, com a aplicação dos métodos citados acima, associados com os programas também citados, é possível aplicar a química computacional em:

- Desenvolvimento de modelos de reações químicas em fase gasosa e solução;
- Estimativas de propriedades termodinâmicas de gases puros e de misturas de gases;
- Desenvolvimento de modelos de reações de dimerização em fase vapor e de polimerização em plasmas;
- Estimativa de propriedades físicas e termodinâmicas de líquidos;
- Modelagem de sistemas complexos;

- Desenvolvimento de modelos de líquidos viscosos, sólidos amorfos e materiais vítreos;
- Desenvolvimento de modelos de materiais em estado sólido;
- Estimativa das propriedades de materiais cerâmicos e de interesse na indústria;
- Desenvolvimento de modelos de sistemas físicos;
- Estimativa de propriedades físicas e químicas de compostos orgânicos e inorgânicos.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (GIL, 1987, NASCIMENTO, 2001; GABILLARD, 1952; LAUTERBUR, 1973; FREEMAN, 1976.)

Em 1920, Stern e Gerlach foi autor de uma experiência que posteriormente foi considerado o início do conceito de *spin* e, que deu início ao conceito de RMN. A experiência era destinada para medir a distribuição dos momentos magnéticos dos elétrons e consistia de um feixe de átomos de prata, oriundos de um forno a alta temperatura, que atravessaria um campo magnético não-homogêneo e o resultado esperado era que o feixe sofresse uma dispersão durante a passagem pelo campo magnético, mas, ao invés disso, notou-se que no alvo apareceram duas manchas provenientes do feixe de átomos de prata, o que indica a existência de quantização no momento angular de elétrons. Tal experiência foi explicada pelo momento angular intrínseco de elétron e não pelo momento angular orbital dos elétrons, ou seja, os átomos do feixe possuíam um grau de liberdade do momento angular. Assim, o momento angular intrínseco passou a ser chamado de *spin*.

Em 1939, que se pode dizer que foi feita a primeira observação do efeito de ressonância magnética nuclear. A experiência foi realizada por Rabi que submeteu um feixe molecular de hidrogênio (H_2) no vácuo a um campo magnético não-homogêneo em conjunto com uma radiação de radiofrequência. Dependendo da frequência, o feixe absorvia energia e sofria desvio. Este efeito era observado por uma queda da intensidade do feixe na região do detector.

No entanto, a ressonância magnética nuclear só foi ganhar reconhecimento como ferramenta para identificação de estruturas por volta de 1945, quando dois grupos, formados por Bloch e outro por Purcell, fizeram experiências utilizando água e parafina a fim de estudar medidas de momentos magnéticos nucleares de átomos de hidrogênio (1H). Estes experimentos renderam para ambos o prêmio Nobel em Física em 1952. Mas foi com a substituição da água e da parafina por etanol que resultou em um espectro com três sinais, ao invés de um, como o esperado de acordo com o resultado da experiência anterior, que foi possível verificar que os sinais tinham relação com a estrutura dos compostos e, dessa maneira, descobriram uma nova ferramenta para elucidação estrutural.

Com isto, em 1953, os espectrômetros de RMN com alta resolução e sensibilidade já estavam disponíveis comercialmente. Hoje, a espectroscopia de RMN é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de estruturas tridimensionais de moléculas no estado líquido. Mas a condição para que ocorra a absorção de energia é que o momento angular dos núcleos

seja diferente de zero, ou seja, alguns núcleos, devido a sua configuração nuclear, assumem um comportamento de momento angular capaz de gerar um momento magnético, assim, o momento magnético gerado é descrito em termos de número de spins, que pode ser 0, 1/2, 1 e 3/2 e outros, mas para que os sinais possam ser detectados, os núcleos devem ter números de spin diferente de zero.

Quando não há um campo magnético, os spins nucleares não apresentam uma orientação definida, no entanto, quando há a incidência de um campo magnético, os spins nucleares assumem determinadas orientações. Quando o spin possui número 1/2, duas orientações são possíveis, apresentando um estado mais estável que o outro. Então, o estado de menor energia será o estado α , com energia $E_\alpha = -\mu B_0$ e o de maior energia será o estado β , com energia $E_\beta = \mu B_0$, sendo μ o momento magnético nuclear e B_0 o campo de indução magnética. Consequentemente, a diferença de energia dos dois estados de energia é expressa por:

$$\Delta E = 2\mu B_0 \quad (2)$$

para número de spin = 1/2.

O momento angular L e o momento magnético μ são representados por vetores e sua razão é chamada de razão magnetogirica, ou seja, essa razão (ou constante) determina a frequência de ressonância do núcleo, representado por γ , sendo que cada núcleo possui um valor específico, sendo expresso por:

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hL} \quad (3)$$

onde h é a constante de Planck. Portanto, a partir da equação de energia do fóton, $\Delta E = h\nu$, podemos chegar à equação fundamental usada em RMN:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4)$$

Esta equação define a condição de ressonância para um núcleo com spin 1/2 e é conhecida como condição de Bohr. Esta condição é a condição básica para a observação de transição entre estados de energia diferentes. Para a radiação de energia eletromagnética em determinada frequência, tanto induz transições ascendentes (absorção) como descendentes (emissão), com a mesma probabilidade. No entanto, poderá ocorrer um efeito que se salde por emissão ou absorção de energia se, numa amostra macroscópica, a população dos dois estados não for a mesma. Para um núcleo com spin 1/2, a razão da população para o equilíbrio dos estados de spin α e β será:

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (5)$$

para ΔE com valor muito pequeno em comparação a energia térmica kT , em que k é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. Portanto, haverá um excesso de núcleos com spin α sobre os de spin β , sendo que mesmo muito pequena a diferença, permite a detecção de absorção de energia.

$$n_{\alpha} - n_{\beta} = \frac{n\Delta E}{2kT} \quad (6)$$

Porém, a absorção de energia por núcleos de spin α tende a igualar os estados e quando isso ocorre, experimentalmente, diz-se que se produz saturação do estado de maior energia e deixa de se detectar absorção de energia. No entanto, se o excesso $n_{\alpha} - n_{\beta}$ é nulo, não se teria um interesse prático no fenômeno de RMN. Porém, há mecanismos de relaxação que fazem com que o sistema de spins nucleares permute energia com o meio circundante e permita o regresso de núcleos do estado de spin β para o estado α , fazendo com que o excesso de núcleos, $n_{\alpha} - n_{\beta}$, fique mantido.

Quando há a incidência de um campo magnético $\mathbf{B}_0$ em uma determinada amostra, a diferença entre os estados α e β determinam o momento magnético total ou resultante sendo:

$$\mathbf{M}_0 = \sum \boldsymbol{\mu} \quad (7)$$

que está alinhado ao campo $\mathbf{B}_0$ já que a distribuição é aleatória dos vetores $\boldsymbol{\mu}$ no cone de precessão em torno de $\mathbf{B}_0$.

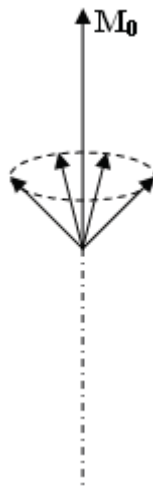


Figura 2: Magnetização resultante dos núcleos de spin α . (GIL, 1987)

Porém, com a incidência de um campo magnético rotativo $\mathbf{B}_1$ ao redor de $\mathbf{B}_0$, faz com que seja alterada a distribuição dos momentos magnéticos μ , para α e β , dessa forma, os campos magnéticos se agrupam e como resultado, a resultante $\mathbf{M}_0$ se altera, sendo diminuída e se deslocando para a direção z, tornando-se perpendicular ao plano $\mathbf{B}_1$, por um ângulo θ (Figura 3).

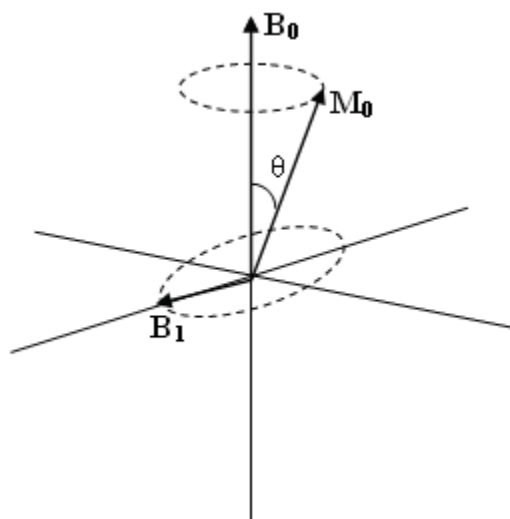


Figura 3: Desvio da magnetização M (GIL, 1987)

O desvio de $\mathbf{M}_0$ determina o aparecimento de uma magnetização no plano xy, tendo como componentes $\mathbf{M}_x$ e $\mathbf{M}_y$, gerando assim, um sinal elétrico quando a condição de ressonância é atingido e que pode ser visto como um pico no osciloscópio em que, horizontalmente, varia a frequência da radiação eletromagnética do transmissor.

A partir destes conceitos, podemos definir uma das propriedades mais importantes da espectroscopia de RMN, o deslocamento químico. Segundo a equação de condição de Bohr (Equação 4), para um espectro de RMN todas as absorções de um mesmo núcleo deveriam ocorrer em uma mesma frequência, mas isso não ocorre devido à presença da densidade eletrônica de átomos vizinhos que exercem influência sobre o núcleo que está sendo analisado, proporcionando que os núcleos de um mesmo tipo de átomo apresentem diferentes deslocamentos químicos.

As partículas que estão ao redor desse núcleo geram um campo magnético induzido que podem tanto blindar como desblindar o núcleo, ou seja, o campo magnético induzido gerado pelas partículas ao redor do núcleo pode se opor ao campo magnético externo fazendo a blindagem, como o campo induzido pode ficar a favor do campo externo, fazendo a desblindagem. Dessa forma, o campo magnético “sentido” pelo núcleo será o campo

magnético efetivo e o grau de blindagem dependerá do ambiente químico do núcleo; núcleos próximos a átomos eletronegativos, por exemplo, não são muito blindados, já que estes átomos diminuem a densidade eletrônica.

Portanto, o deslocamento químico é a diferença entre a frequência de absorção da molécula em análise e o núcleo referencial. Núcleos que possuem o mesmo ambiente químico, possuem o mesmo deslocamento químico. O deslocamento químico é representado por δ e é definido como:

$$\delta = \frac{\nu_{amostra} \times 10^6}{\nu_{espectrômetro}} \quad (8)$$

sendo δ dado em ppm. Núcleos mais blindados apresentam deslocamentos químicos menores, núcleos menos blindados, deslocamentos químicos maiores.

Porém, nem todos os sinais são únicos, chamados de singletos, a maioria aparece desdobrado, chamados de multipletos. Este fenômeno está relacionado com o fenômeno denominado acoplamento spin-spin que é o fenômeno dado pela influência que núcleos de diferentes ambientes eletrônicos próximos entre si sofrem. Este acoplamento pode ser entre átomos de mesmo tipo, chamado de homonuclear, ou de átomos diferentes, heteronuclear.

A multiplicidade, ou desdobramento, pode ser calculado pela relação $2nI+1$, em que n é o número de núcleos vizinhos ao núcleo em análise e I o número de spin desse núcleo. A distância entre cada um dos picos de um multipeto é chamada de constante de acoplamento (J), dado em unidades de frequência (Hz), e indica o quanto um acoplamento entre núcleos é efetivo: uma maior constante de acoplamento significa um acoplamento mais efetivo.

Espectroscopia de Infravermelho (SILVERSTEIN, 2005)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) tem sido bastante utilizada por químicos orgânicos para determinação e diferenciação de diferentes compostos. A radiação infravermelha consiste na absorção de energia com comprimento de onda de 1 mm a 700 nm. Porém, a região de maior utilidade para químicos orgânicos está situada na região de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . O espectrofotômetro mais utilizado é o de feixe duplo (Figura 4) que é composto por: fonte de radiação, área da amostra, fotômetro, rede de difração e detector.

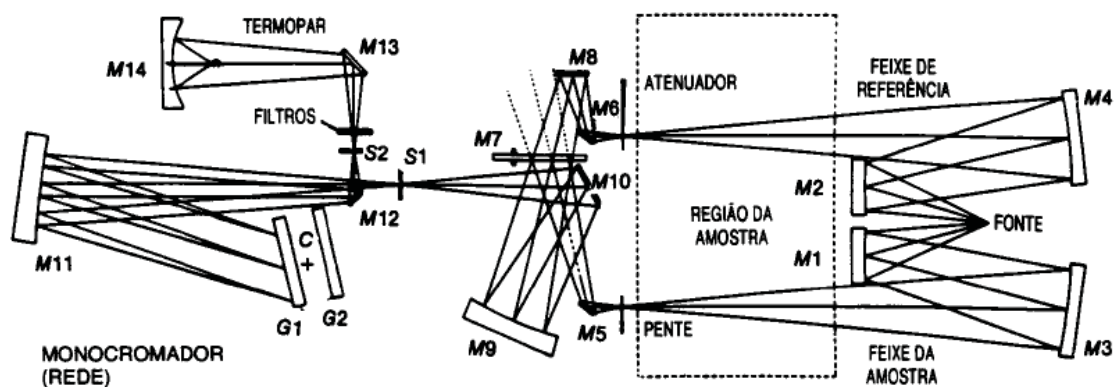


Figura 4: Sistema óptico de um espectrofotômetro de infravermelho de feixe duplo (SILVERSTEIN, 2005)

O espectro de infravermelho dá informações de toda a molécula, porém em determinadas regiões do espectro, alguns grupos apresentam bandas característica, sempre na mesma região, independente da estrutura da molécula. Assim, estes grupos facilitam a análise dos espectros e a caracterização de compostos.

A radiação de infravermelho na faixa de abaixo de 100 cm^{-1} gera um espectro de linhas devido a energia absorvida, que gera uma rotação na molécula e não uma vibração. Já na faixa de 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} a energia absorvida é convertida em vibração molecular, e não em rotação molecular, a energia é quantizada e o espectro vibracional gera um espectro de bandas, em que as linhas se sobrepõem formando bandas. A sobreposição das linhas ocorre devido à mudança de níveis rotacionais da molécula. O comprimento de onda da energia absorvida depende das massas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

As bandas geradas são apresentadas no espectro como número de ondas, $\bar{\nu}$, e sua unidade é dada em cm^{-1} . As intensidades dessas bandas podem ser expressas como transmitância (T), que é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide; ou absorvância (A), que é o logaritmo na base 10 do inverso da transmitância, ou seja: $A = \log_{10} 1/T$.

As vibrações das moléculas são dadas pela deformação axial e deformação angular. A primeira ocorre da deformação ao longo da ligação e a segunda da deformação entre os ângulos da ligação. Porém, não são todas as deformações que são observadas, apenas vibrações que alterem o momento dipolar da molécula é que aparecem no espectro.

As moléculas podem vibrar de acordo com seus graus de liberdade, para um átomo isolado, os graus de liberdade correspondem às coordenadas do sistema cartesiano (x , y , z) que descreve as posições atômicas. Assim, para uma molécula, que possui n átomos, os graus de liberdade serão $3n$. Para uma molécula não-linear, como a água, por exemplo, três graus de liberdade descrevem a rotação da molécula e três a translação, assim $3n-6$ graus de liberdade correspondem aos graus de vibração, ou vibração fundamental, da molécula. Já para uma molécula linear, como o CO_2 , os graus de liberdade de vibração correspondem a $3n-5$, já que apenas dois graus de liberdade descrevem a rotação da molécula.

O número teórico de vibrações fundamentais quase não é observado, já que alguns fatores reduzem o número de vibrações, como:

- Frequências fundamentais fora da região de 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ;
- Vibrações fundamentais fracas para serem observadas;
- Vibrações fundamentais muito próximas para serem diferenciadas;
- Ocorrência de bandas degeneradas;
- Não aparecimento de vibrações fundamentais, pois não alteram o momento dipolar da molécula.

A frequência aproximada das deformações axiais podem ser estimadas pela aplicação da Lei de Hooke, em que os átomos e as ligações são tratados como um oscilador harmônico. A derivação da lei de Hooke (Equação 9) leva em consideração além da frequência de oscilação, as massa atômicas e a constante da força de ligação.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f'}{(M_x M_y) / (M_x + M_y)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

onde $\bar{\nu}$ = frequência vibracional (cm^{-1}), c = velocidade da luz (cm/s), f' a constante da força de ligação (dinas/cm) e M_x e M_y as massas atômicas dos átomos x e y .

Dessa forma, a aplicação da lei de Hooke considerando também a força de ligação e não somente as massas atômicas explicam as frequências de vibração da ligação F-H serem maiores do que a ligação C-H, já que a força da ligação flúor-hidrogênio é maior que a carbono-hidrogênio.

Porém, quando dois átomos partilham de uma mesma ligação, raramente eles se comportam como osciladores independentes. Isso ocorre pelo acoplamento mecânico entre os osciladores. As bandas características de grupamentos químicos envolvem acoplamento de vibrações. Mas, algumas condições devem ocorrer para que o acoplamento seja efetivo e possa ser observado:

- As interações devem ser da mesma espécie de simetria;
- Acoplamento forte de deformação axial deve ter um átomo em comum;
- A interação será maior quanto mais próximas são as frequências de absorção dos grupos acoplados;
- O acoplamento entre deformação axial e angular ocorre somente se a deformação axial for de um dos lados do ângulo;
- Um acoplamento entre deformações angulares requer uma ligação em comum;
- O acoplamento é menor quando os grupos estão separados por um átomo ou grupo de átomos e as vibrações são perpendiculares.

Além destas interações, uma outra interação também pode ocorrer, é chamada ressonância de Fermi, em que podem ocorrer interações entre os modos fundamentais e modos harmônicos ou de combinação. Para que ocorra essa interação, os níveis vibracionais devem ter a mesma simetria e os grupos que interagem devem estar na molécula de forma que o acoplamento mecânico seja apreciável. Esta interação explica, por exemplo, as pequenas alterações em bandas para diferentes solventes.

Nos últimos anos, houve o desenvolvimento da espectrometria do infravermelho por transformada de Fourier (IVTF) (Figura 5) que apresenta algumas vantagens sobre a técnica anterior. A radiação contendo todos os comprimentos de onda é separada em dois feixes, sendo que um percorre uma distância fixa e o outro uma distância variável. Quando a diferença entre os comprimentos de onda for correspondente a um número inteiro do feixe invariante, ocorre uma interferência construtiva. O resultado de uma variação completa de comprimentos de onda é uma oscilatória de interferências construtivas e destrutivas e essa

série oscilatória é chamada de interferograma. Este interferograma é convertido à forma mais familiar do domínio de frequência pela transformada de Fourier. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho. As vantagens dos aparelhos com transformada de Fourier sobre os que não possuem, é que a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra, dando ganho de tempo, com altas resoluções e também resultados que podem ser manipulados mais facilmente, já que ocorre uma conversão analógico-digital, além de várias varreduras gerarem espectros sem ruídos.

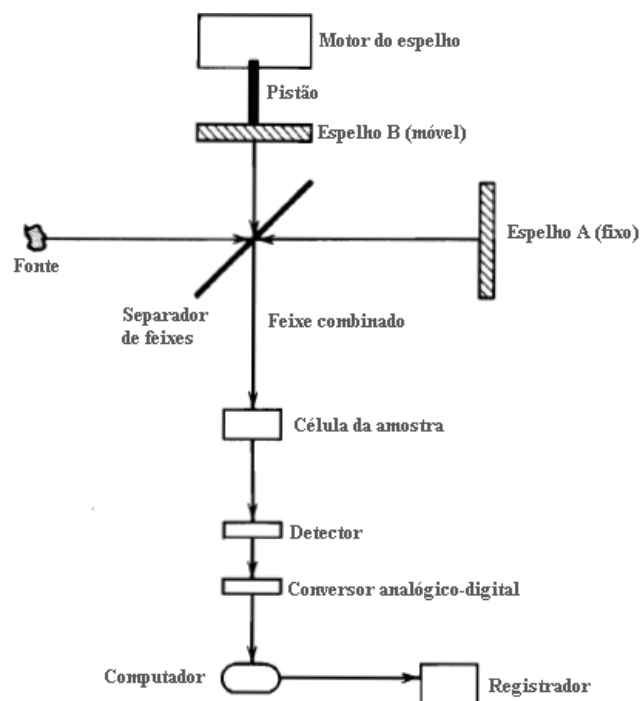


Figura 5: Esquema de espectrofotômetro com IVTF (SILVERSTEIN, 2005)

Desta forma, fazendo uso desta técnica e de outras em associação, tem sido possível realizar a caracterização de vários compostos e auxiliar no desenvolvimento da química orgânica.

Motivação de Estudo

O pentaetóxido de nióbio, $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ vem sendo bastante estudado quanto às suas aplicações em síntese orgânica tendo demonstrando bons resultados até o momento (BRADLEY, 1968; KOBAYASHI, 2005; ZHANG, 2011; ARAI, 2007), seja utilizando-o em catálise enantiosseletiva ou não. Porém, ocorre na literatura uma discordância entre alguns autores sobre qual a estrutura que os alcoóxidos de nióbio apresentam em solução, pois, alguns autores relatam que estes compostos se apresentam na forma de dímero (Figura 6a) e outros na forma de monômero (Figura 6b) (BRADLEY, 1968; KOBAYASHI, 2005) Então, para o desenvolvimento de novos catalisadores quirais de Nióbio, foi realizado um estudo sobre as estruturas dos compostos, pois através de sua estrutura pode ser possível entender os mecanismos destes catalisadores.

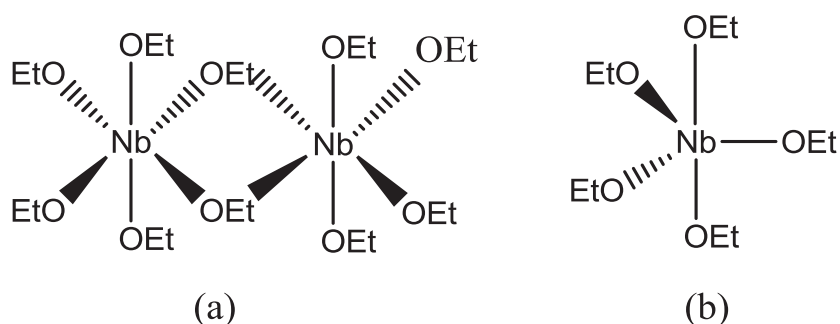


Figura 6: Possíveis estruturas do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) dímero e (b) monômero

Assim, um estudo sobre a estrutura do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ e de seus compostos quirais se fez necessário e para que este estudo seja feito de modo inequívoco, a utilização de ferramentas corretas para a análise é imprescindível.

Nos últimos anos, a Ressonância magnética nuclear (RMN), assim como a espectroscopia de Infravermelho, têm sido métodos poderosos em elucidação estrutural e vem provando serem técnicas versáteis para solução de muitos tipos de problemas na química. Os dados obtidos a partir de espectros de RMN, em particular deslocamentos químicos, são amplamente utilizados para caracterizar o ambiente químico individual dos átomos. No entanto, a atribuição correta do sinal do RMN, bem como, a compreensão da relação entre o deslocamento químico e estrutura molecular podem ser problemas difíceis de solucionar, e com o desenvolvimento de cálculos *ab initio* que estão cada vez mais precisos, é possível utiliza-los como ferramenta para auxiliar na solução destes problemas (KWAN, 2008; BELAYKOV, 2011; CONSTANTINO, 2005). Assim sendo, o uso destas diferentes técnicas

em conjunto pode ser uma ferramenta bastante útil para fazer atribuições corretas e entender a estrutura química de moléculas.

Objetivo

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo teórico/experimental detalhado da estrutura de complexos quirais de nióbio pela complexação do pentaetóxido de Nióbio $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]$ com álcoois terpênicos quirais. Os álcoois terpênicos utilizados em nossos estudos estão mostrados na Figura 7.

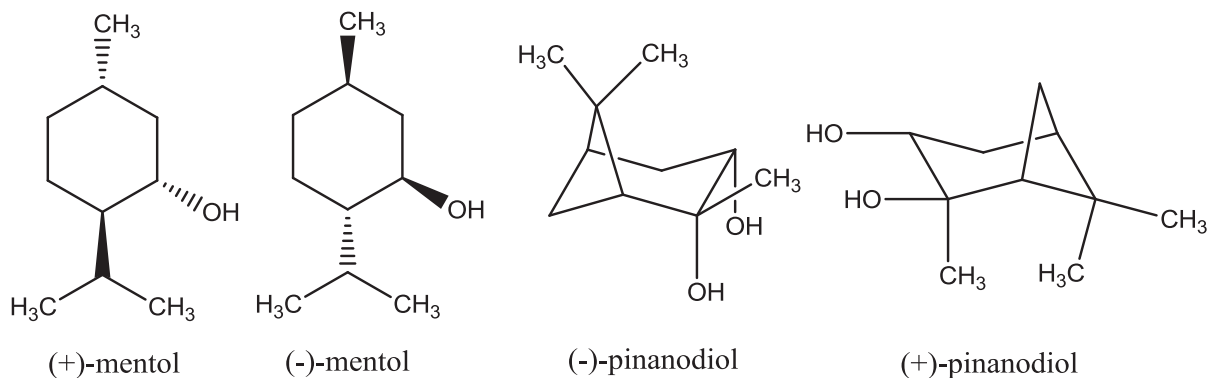


Figura 7: Álcoois terpênicos quirais

Para a realização dos nossos estudos teóricos foram aplicados cálculos *ab initio* para a obtenção de dados teóricos de Infravermelho e de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono. Ao final deste trabalho, os dados teóricos foram comparados com os dados experimentais para atribuição das estruturas dos complexos quirais de Nióbio.

Metodologia

Cálculos Computacionais

A estrutura do pentaetóxido de Nióbio, dos álcoois terpênicos quirais e dos complexos quirais obtidos foram otimizados com o programa Gaussian09 (FRISCH, 2009) aplicando-se o funcional de densidade B3LYP (BECKE, 1988), que vem demonstrando ótimo desempenho na simulação de diferentes tipos de compostos (WINTER, 2012; TORRES, 2012; JIMENEZ-IZAL, 2012), com o conjunto de funções de base cc-pVDZ (DUNNING, 1989) para os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, e a base pseudopotencial, cc-pVDZ-pp, para o átomo de nióbio; sendo todos sob o efeito solvente (diclorometano) pelo método *Polarizable Continuum Model using the integral equation* (IEFPCM) (TOMASI, 2005). Posteriormente, foram obtidos espectros teóricos de RMN- ^{13}C e ^1H e Infravermelho, também considerando o efeito solvente, sendo que os espectros de RMN foram obtidos pelo método GIAO (CHEESEMAN, 1996). O pico de referencia utilizado para os espectros teóricos de RMN de carbono e hidrogênio foi o tetrametilsilano (TMS), que foi simulado no mesmo nível de teoria que os demais compostos.

Espectro de RMN

Os espectros de RMN- ^1H de 499,87 MHz e de RMN- ^{13}C de 125,69 MHz foram obtidos em um espectrômetro Varian INOVA 500MHZ, equipado com um Probe inverso de 5-mm com z-gradiente. Os espectros de RMN- ^1H foram obtidos com 16 scans para cada medida, com um tempo médio de aquisição de 4,0 s, com uma janela espectral de 3,5 KHz a temperatura de 25°C. Os espectros de RMN- ^{13}C foram obtidos com 8072 scans para cada medida, com um tempo médio de aquisição de 0,5 s, com uma janela espectral de 32,89 KHz a temperatura de 25°C. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, utilizando diclorometano deuterado como solvente. Para análise da conformação do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$, além do espectro de RMN- ^1H obtido à 25°C, também foi obtido espectro à baixa temperatura (-45°C).

Espectro de Infravermelho

Os espectros de Infravermelho foram obtidos em um Infravermelho Bruker, modelo Vertex 70. As medidas foram feitas por ATR (Refletância Total Atenuada) em um comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans e utilizando janelas de KBr

Síntese dos complexos quirais de Nióbio

Os complexos foram preparados *in situ* sob atmosfera inerte de N₂, dissolvendo-se 9,0 mg de Nb(OEt)₅ em 2,0 ml de diclorometano anidro e, posteriormente, foi adicionado o álcool terpênico com massa de 4,5 mg para (-) e (+)-mentol ou 4,8 mg para (-) e (+)-pinanodiol, obedecendo a proporção molar de 1:1 de Nb(OEt)₅ e álcool terpênico quiral. A reação de complexação permaneceu em agitação sob atmosfera inerte durante 20 minutos. Os compostos utilizados em nossos estudos foram adquiridos comercialmente. (Sigma-Aldrich Co.)

Resultados e Discussão

Conformação do Pentaetóxido de Nióbio

Como dito anteriormente, há uma discordância entre alguns autores sobre qual é a estrutura que os alcoóxidos de nióbio apresentam, se é na forma de dímero (Figura 8a) ou monômero (Figura 8b) (BRADLEY, 1968; KOBAYASHI, 2005). Por isso, um estudo teórico-experimental foi realizado a fim de descobrir qual a estrutura correta adotada por este composto.

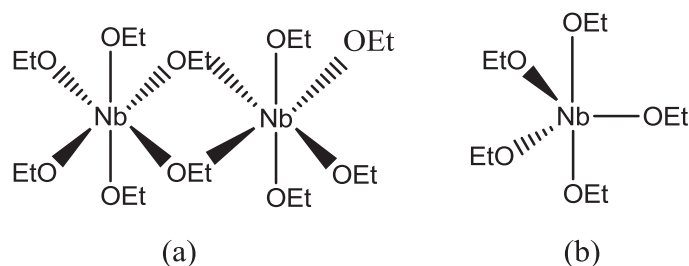


Figura 8: Possíveis estruturas do Nb(OEt)₅ (a) dímero e (b) monômero

Para a otimização, foram adotadas duas estruturas do tipo monômero, sendo uma pirâmide de base quadrada (Figura 9a) e a outra sendo bipirâmide trigonal (Figura 10a); para o dímero, foi adotada a estrutura do tipo *bis*-octaédrica (Figura 11a). As estruturas obtidas após a minimização de energia estão representadas na Figura 9b para o monômero tipo pirâmide de base quadrada (BQ), Figura 10b para monômero tipo bipirâmide trigonal (BP) e Figura 11b para o dímero tipo *bis*-octaédrica. Pode-se observar pela análise das Figuras 9b e 10b, que as estruturas obtidas para o monômero após a otimização são semelhantes, sendo ambas do tipo bipirâmide trigonal e que a estrutura dimérica continuou adotando uma conformação do tipo *bis*-octaédrica.

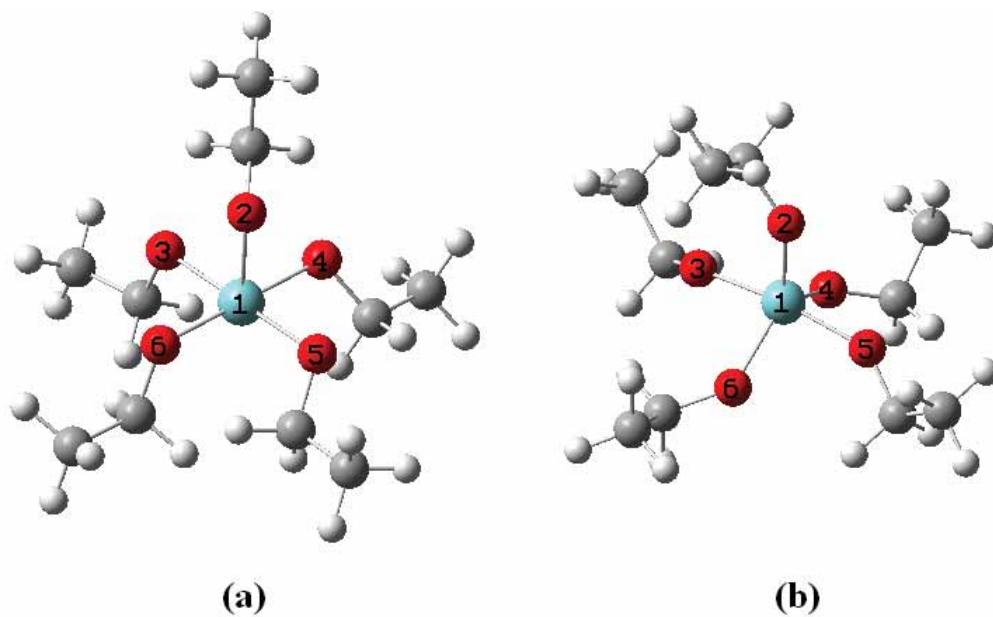


Figura 9: Estrutura pirâmide de base quadrada para o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) sem otimizar e (b) otimizada

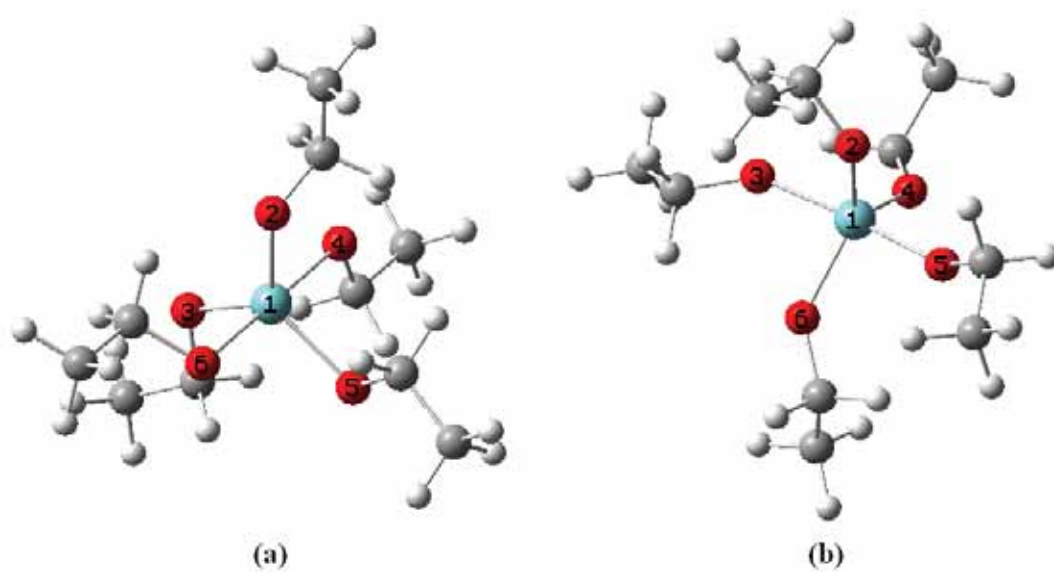


Figura 10: Estrutura bipirâmide trigonal para o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) sem otimizar e (b) otimizada

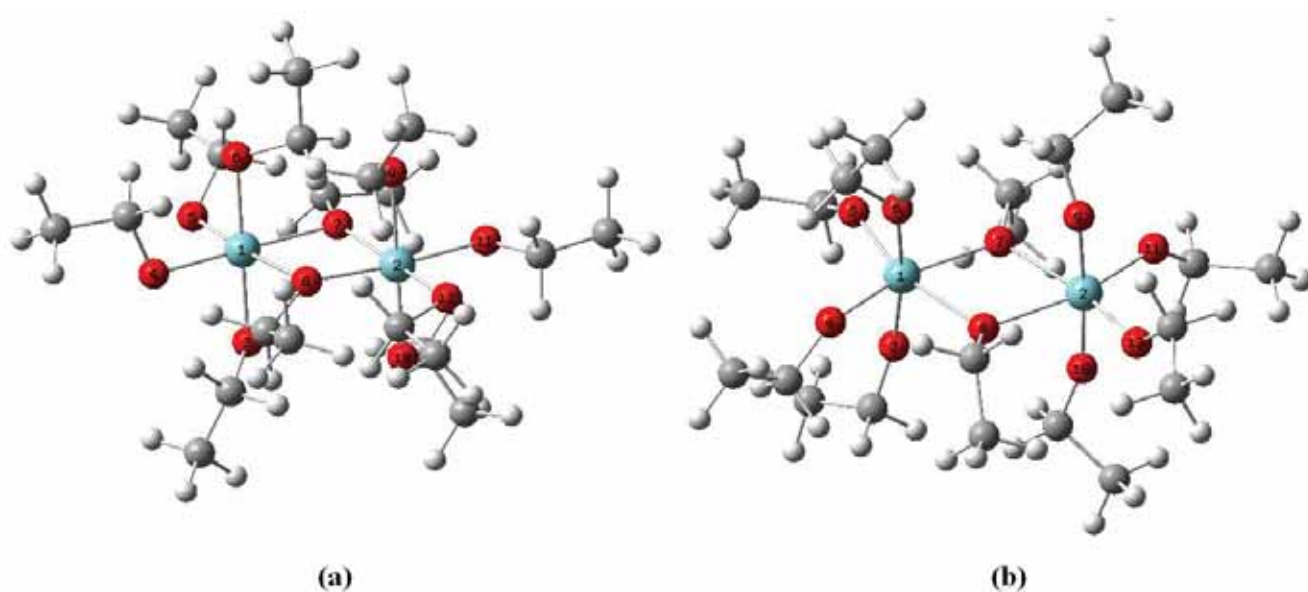


Figura 11: Estrutura bis-octaédrica para o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (a) sem otimizar e (b) otimizada

Os dados obtidos com relação aos ângulos, distância de ligação e energia para o monômero estão dispostos na Tabela 1 e para o dímero na Tabela 2.

Tabela 1: Energia (kcal/mol), ângulos e comprimento de ligação (Å) das estruturas monoméricas, calculadas com DFT-B3LYP.

	Energia	Ângulos		Comprimento de ligação				
		$\text{O}_4\text{-Nb-O}_6$	$\text{O}_3\text{-Nb-O}_5$	Nb-O_2	Nb-O_3	Nb-O_4	Nb-O_5	Nb-O_6
BQ	-520351,04	180°	180°	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
BQ Otimizada	-520410,98	123,55°	170,26°	1,91	1,94	1,93	1,92	1,93
BP	-520383,16	120°	180°	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
BP Otimizada	-520410,61	116,93°	170,36°	1,94	1,93	1,92	1,94	1,91

Tabela 2: Energia (kcal/mol), ângulos e comprimentos de ligação (Å) da estrutura dimérica, calculadas com DFT-B3LYP.

		<i>bis-octaédrica</i>	<i>bis-octaédrica</i> otimizada
Energia (kcal/mol)		-1040956,41	-1040962,69
Ângulos	O ₄ -Nb ₁ -O ₅	90°	105,5°
	O ₆ -Nb ₁ -O ₃	180°	172,2°
	O ₈ -Nb ₁ -O ₇	80,9°	70,5°
	O ₁₂ -Nb ₂ -O ₁₁	90°	103,7°
	O ₁₀ -Nb ₂ -O ₉	180°	175,7°
	O ₈ -Nb ₂ -O ₇	80,9°	68,8°
Comprimento de ligação (Å)	Nb ₁ -O ₆	2,0	1,93
	Nb ₁ -O ₄	2,0	1,94
	Nb ₁ -O ₅	2,0	1,93
	Nb ₁ -O ₃	2,0	1,94
	Nb ₁ -O ₈	2,13	2,15
	Nb ₁ -O ₇	2,10	2,13
	Nb ₂ -O ₉	2,0	1,91
	Nb ₂ -O ₁₂	2,0	1,92
	Nb ₂ -O ₁₁	2,0	1,92
	Nb ₂ -O ₁₀	2,0	1,91
	Nb ₂ -O ₈	2,13	2,20
	Nb ₂ -O ₇	2,10	2,23

Pela análise da Tabela 1, foi possível confirmar que as estruturas otimizadas convergiram em uma mesma estrutura do tipo bipirâmide trigonal, já que apresentam ângulos e comprimentos de ligação semelhantes. Também foi possível verificar que os comprimentos de ligação maiores, 1,94Å, são referentes às ligações dos grupos presentes na posição axial e o comprimento de ligação menor, de 1,91Å, é referente ao grupo Nb-O presente na posição equatorial, e por ser menor, se comportaria diferente dos demais que se encontram na mesma posição. Assim, pode-se confirmar a presença de três grupos distintos: dois grupos na axial,

dois grupos na equatorial e um grupo de ligação menor na equatorial; o que confirma que as estruturas obtidas são iguais, sendo ambas do tipo bipirâmide trigonal, o que pode ser observado nas Figuras 8b e 9b.

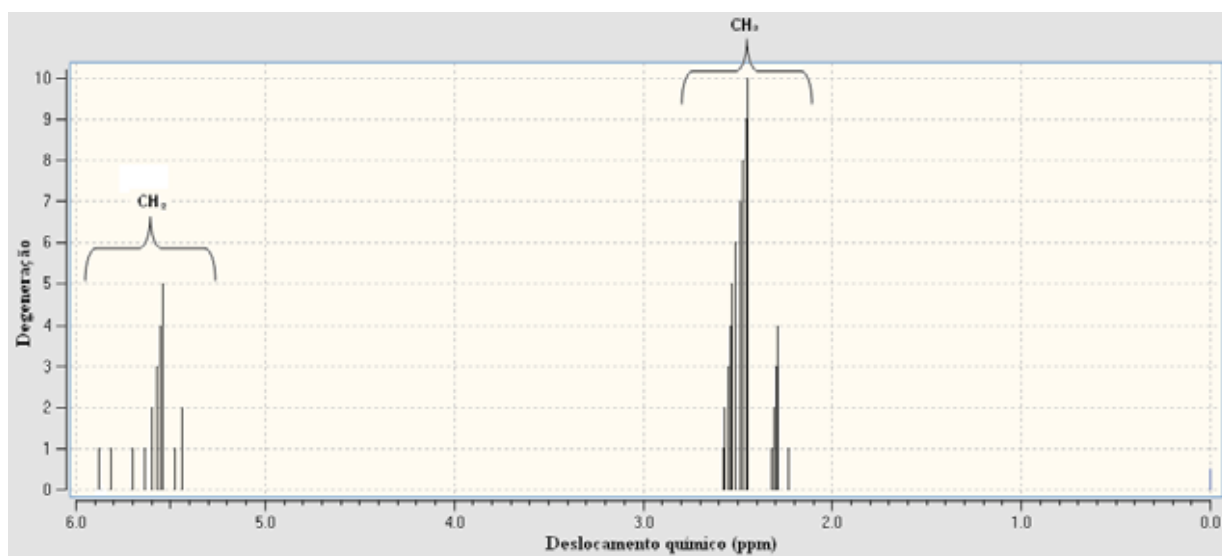
Com relação ao dímero (Tabela 2), foi observado que os ângulos apresentados após a otimização foram de 105,5°, 172,2° e 70,5° e os comprimentos de ligação, com exceção dos que fazem parte do anel, diminuíram de 2,00 Å para 1,92 Å, aproximadamente, porém, para as ligações que constituem o anel, o comprimento de ligação passou de 2,10 Å e 2,13 Å para 2,13 Å e 2,15 Å, respectivamente. Mas, a estrutura manteve-se do tipo *bis*-octaédrica com o anel central Nb-O.

A partir das estruturas otimizadas, os cálculos para obtenção dos espectros teóricos de RMN-¹H (Figura 12) e Infravermelho (Figura 14) foram realizados para o monômero e dímero e os resultados foram comparados com os espectros experimentais de RMN-¹H à temperatura ambiente e baixa temperatura (-45°C) (Figura 13) e Infravermelho (Figura 14). Para a obtenção dos espectros de Infravermelho, que foi realizado na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, uma medida foi realizada com o pentaetóxido de nióbio em solução com diclorometano anidro e outra com o pentaetóxido de nióbio na forma pura.

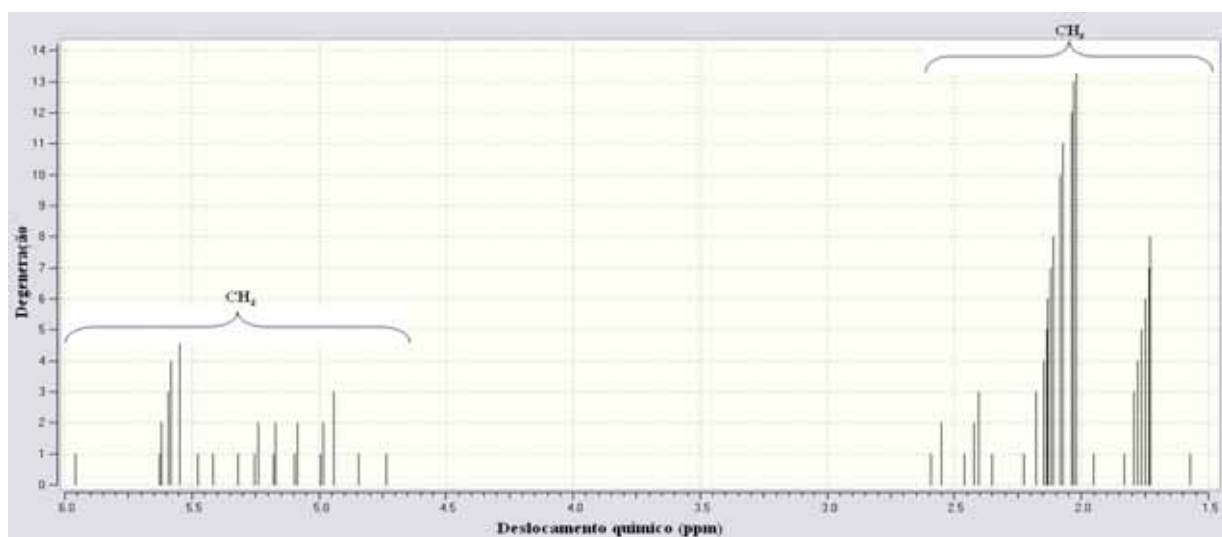
Pela análise do espectro de RMN-¹H à baixa temperatura (-45°C) (Figura 13b), observa-se o desdobramento do sinal na região 4,4 ppm em três quartetos, na proporção 2:2:1, o que sugere a presença de três grupos CH₂ diferentes na estrutura do Nb(OEt)₅, diferentemente do observado no espectro de RMN-¹H obtido a temperatura ambiente onde é possível verificar apenas a presença de um único quarteto referente a todos os grupos CH₂. Os sinais de menor intensidade presentes em 4,2 ppm (Figura 13a) e 3,7 ppm (Figura 13b), podem ser atribuídos a formação de EtOH proveniente da hidrólise do Nb(OEt)₅, durante a realização do experimento de RMN. O Nb(OEt)₅, assim como o NbCl₅, degrada-se rapidamente em ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) e EtOH na presença de traços de água. A amostra utilizada na obtenção de ambos os espectros foi a mesma, realizando-se primeiro o experimento a temperatura ambiente seguido do experimento a baixa temperatura. Quando comparado os espectros de RMN teórico do dímero (Figura 12b) com os espectros experimentais (Figura 13), observa-se que há sinais nos espectros teóricos que não correspondem aos sinais dos espectros experimentais o que indica que a estrutura aparenta não ser do tipo *bis*-octaédrica.

Pela análise dos espectros de Infravermelho teóricos e experimentais (Figura 14) pode-se observar que em solução (Figura 14a), o Nb(OEt)₅ está na forma de monômero, pois quando comparado com o espectro teórico do monômero, os sinais são semelhantes; e que

quando o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ está em sua forma pura (Figura 14b), ele permanece na forma de dímero, o que também pode ser concluído quando comparado com o espectro teórico do dímero. Através do estudo dos espectros, podemos atribuir os sinais em 529 a 588 cm^{-1} para a vibração axial Nb-O, em 1069 cm^{-1} à vibração do estiramento C-O, em 924 cm^{-1} à vibração dos ângulos diedros dos grupos etila, a 1393 cm^{-1} à vibração C-C e a 2990 a 3113 cm^{-1} à vibração do estiramento C-H. Para os espectros de IV referentes ao dímero temos sinais em 417 a 451 cm^{-1} referente à vibração angular Nb-O, em 534 a 558 cm^{-1} à vibração do anel da ponte formada entre os dois oxigênios e nióbio, em 566 a 599 cm^{-1} à vibração do estiramento Nb-O, em 932 cm^{-1} à vibração dos ângulos diedros dos grupos etila, em 1049 cm^{-1} à vibração C-O do anel, em 1088 a 1200 cm^{-1} à vibração C-O dos demais grupos, em 1367 a 1473 cm^{-1} à vibração C-C e em 2979 a 3131 cm^{-1} à vibração do estiramento C-H. Portanto, comparando os espectros do monômero e do dímero, observamos a banda alargada em, aproximadamente, 500 cm^{-1} para o dímero e uma banda menos alargada para o monômero, e esta banda alargada é a referente às ligações Nb-O do anel juntamente com a ligação Nb-O dos demais grupos. Já no espectro do monômero, a banda menos alargada nesta faixa refere-se às ligações Nb-O apenas.

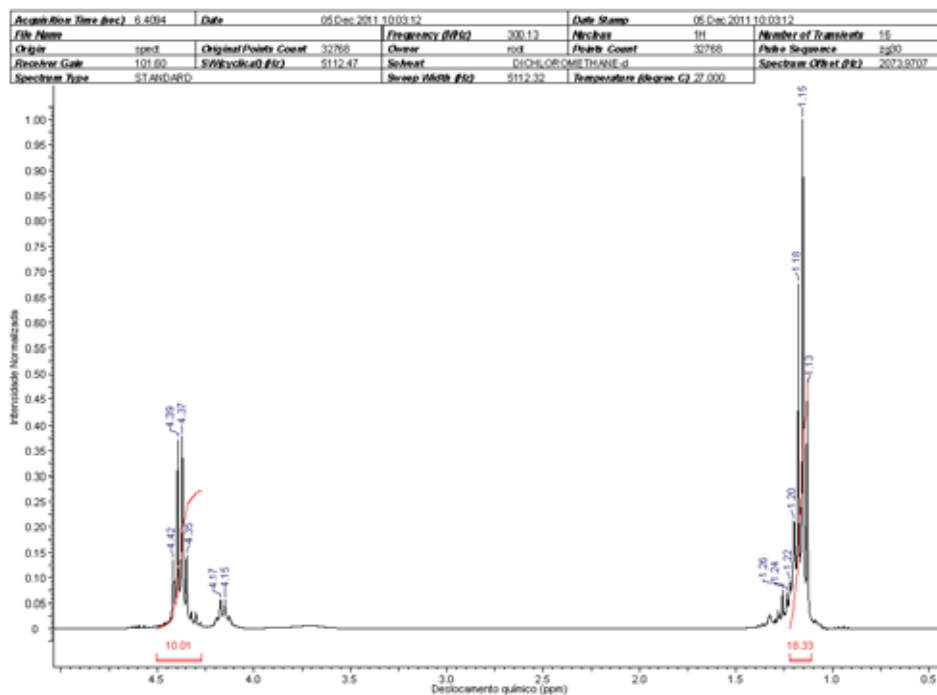


(a)

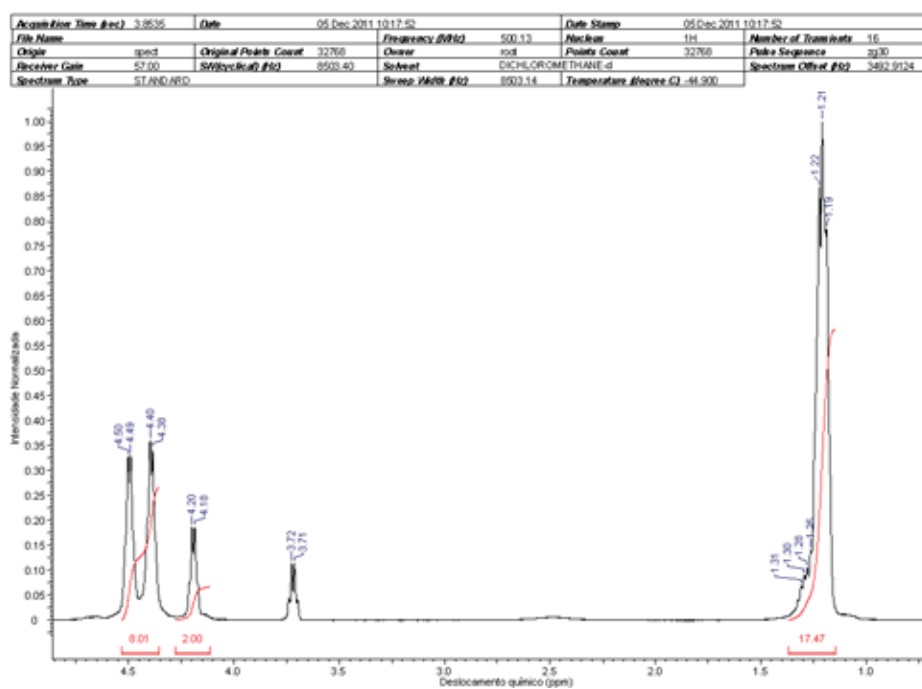


(b)

Figura 12: Espectros teóricos de RMN- ^1H : (a) monômero e (b) dímero.

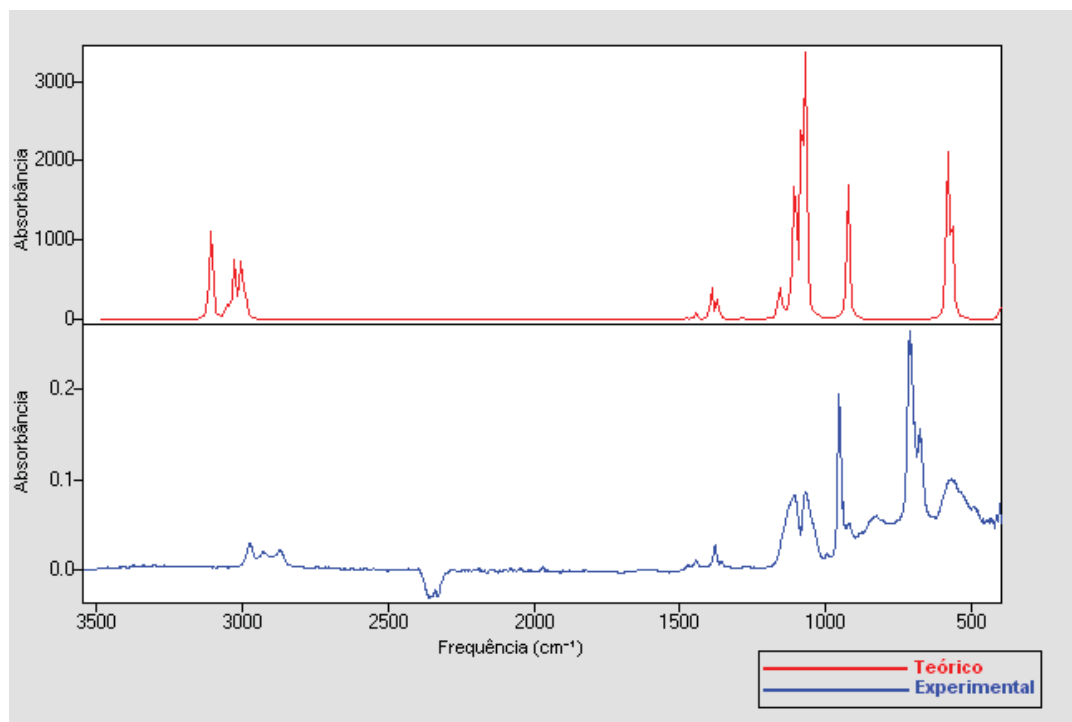


(a)

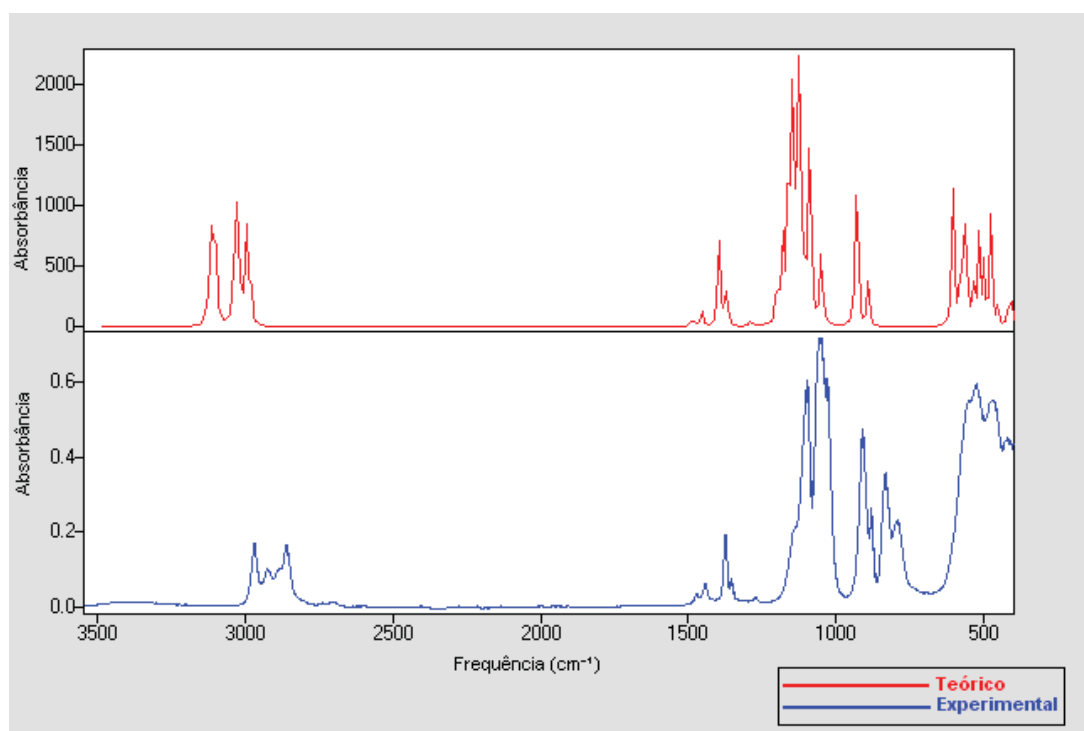


(b)

Figura 13: Espetros (a) RMN- ^1H à temperatura ambiente, (b) RMN- ^1H à baixa temperatura em diclorometano deuterado



(a)



(b)

Figura 14: Espectros de Infravermelho de 400 a 3600 cm^{-1} do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$: (a) teórico referente ao monômero e experimental referente ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ em diclorometano anidro, (b) teórico referente ao dímero e experimental do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ puro.

Assim, podemos concluir através deste estudo, das estruturas e espectros teóricos, juntamente com os espectros experimentais, que a estrutura do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ em solução é um monômero do tipo bipirâmide trigonal e em sua forma pura é um dímero do tipo *bis*-octaedro.

Estudo dos álcoois terpênicos quirais

Como o objetivo principal de nosso estudo é determinar a estrutura de diferentes complexos quirais de Nióbio, utilizando álcoois terpênicos quirais como ligantes (Figura 15), realizou-se inicialmente um estudo teórico/experimental para determinar a estrutura dos álcoois utilizados em nossos estudos, a fim de fazer uma atribuição correta de sua estrutura para que, ao complexar com o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$, a estrutura do complexo seja determinada de forma inequívoca. Este estudo foi realizado pela correlação dos dados teóricos e experimentais para os deslocamentos químicos obtidos através dos espectros de RMN experimentais e teóricos dos compostos estudados.

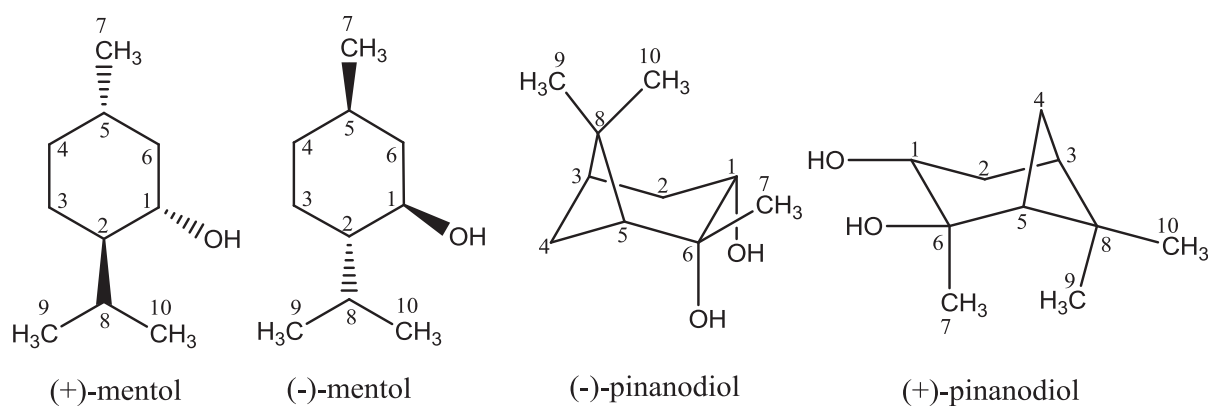


Figura 15: Álcoois terpênicos quirais

Os dados dos deslocamentos químicos e acoplamentos experimentais para a atribuição das estruturas foram obtidos através das técnicas de RMN 1D (RMN- ^1H e ^{13}C) e 2D (COSY, HSQC e HMBC) e estão mostrados nas Tabelas 3 a 6.

Tabela 3: Deslocamento químico (δ) em ppm e acoplamento (J) para o (+) e (-)-mentol

Atribuição	δ C	Atribuição	δ H	Multiplicidade	J (Hz)
C1	71,6	H1	3,40	dt	$J_1 = J_2 = 10,4; J_3 = 4,2.$
C2	50,2	H2	1,10	ddt	$J_1 = 12,3; J_2 = 10,4;$ $J_3 = J_4 = 2,8.$
C6	45,0	H6_{eq}	1,95	dddd	$J_1 = 12,1; J_2 = 4,2; J_3 =$ $3,6; J_4 = 2,0.$
		H6_{ax}	0,95	m	-
C4	34,6	H4_{eq}	1,64	m	-
		H4_{ax}	0,85	m	-
C5	31,6	H5	1,43	m	-
C8	25,8	H8	2,16	dh _{ept}	$J_1 = J_2 = J_3 = J_4 = J_5 = J_6 =$ $7,0; J_7 = 2,8.$
C3	23,2	H3_{eq}	1,59	ddt	$J_1 = 11,5; J_2 = 3,4; J_3 = J_4 =$ $3,0.$
		H3_{ax}	1,00	m	-
C7	22,2	H7	0,90	d	$J_1 = 6,5$
C10	21,0	H10	0,92	d	$J_1 = 7,0$
C9	16,1	H9	0,80	d	$J_1 = 7,0$

Tabela 4: Correlações $^1\text{H} / ^1\text{H}$ e $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ para o (+) e (-)-mentol.

C	HSQC	COSY	HMBC
C1	H1	H2, H6 _{eq} , H6 _{ax}	H2, H3 _{eq} , H3 _{ax} , H6 _{eq} , H6 _{ax} , H8
C2	H2	H1, H3 _{eq} , H3 _{ax} , H8	H1, H3 _{eq} , H3 _{ax} , H6 _{eq} , H6 _{ax} , H8, H9, H10
C6	H6 _{eq}	H1, H4 _{eq} , H5, H6 _{ax}	H1, H2, H4 _{ax} , H5, H7
	H6 _{ax}	H1, H5, H6 _{eq}	
C4	H4 _{eq}	H3 _{eq} , H3 _{ax} , H4 _{ax} , H5, H6 _{eq}	H2, H3 _{eq} , H3 _{ax} , H5, H6 _{eq} , H6 _{ax}
	H4 _{ax}	H3 _{eq} , H3 _{ax} , H4 _{eq} , H5,	
C5	H5	H4 _{eq} , H4 _{ax} , H6 _{eq} , H6 _{ax} , H7	H1, H3 _{eq} , H3 _{ax} , H4 _{eq} , H4 _{ax} , H6 _{eq} , H6 _{ax} , H7
C8	H8	H2, H9, H10	H1, H2, H3 _{eq} , H3 _{ax} , H9, H10
C3	H3 _{eq}	H2, H3 _{ax} , H4 _{eq} , H4 _{ax}	H1, H2, H4 _{eq} , H4 _{ax} , H8
	H3 _{ax}	H2, H3 _{eq} , H4 _{eq} , H4 _{ax}	
C7	H7	H5	H5, H6 _{eq}
C10	H10	H8	H2, H8, H9
C9	H9	H8	H2, H8, H10

Tabela 5: Deslocamento químico (δ) em ppm e acoplamento (J) para o (+) e (-)-pinanodiol

Atribuição	δ C	Atribuição	δ H	Multiplicidade	J (Hz)
C6	73,9	-	-	-	-
C1	69,3	H1	3,99	ddd	$J_1 = 9,4; J_2(\text{OH}) = 6,5; J_3 = 5,3.$
C5	54,0	H5	2,01	t	$J_1 = J_2 = 6,0$
C3	40,5	H3	1,92	tdd	$J_1 = J_2 = 6,0; J_3 = 3,6; J_4 = 2,5$
C8	38,9	-	-	-	-
C2	38,2	H2 _{eq}	2,45	dddd	$J_1 = 14,0; J_2 = 9,4; J_3 = 3,6; J_4 = 2,5$
		H2 _{ax}	1,64	ddd	$J_1 = 14,0; J_2 = 5,3; J_3 = 2,5$
C7	29,6	H7	1,31	s	-
C4	28,0	H4'	2,20	dtd	$J_1 = 10,5; J_2 = J_3 = 6,0; J_4 = 2,5$
		H4''	1,36	d	$J_1 = 10,5$
C9	27,8	H9	1,27	s	-
C10	24,1	H10	0,94	s	-

Tabela 6: Correlações $^1\text{H} / ^1\text{H}$ e $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ para o (+) e (-)-pinanodiol

C	HSQC	COSY	HMBC
C6	-	-	H1, H2 _{eq} , H2 _{ax} , H5, H7
C1	H1	H2 _{eq} , H2 _{ax}	H2 _{eq} , H2 _{ax} , H6, H7
C5	H5	H3, H4'	H3, H4', H4'', H9, H10
C3	H3	H2 _{eq} , H2 _{ax} , H3, H4'	H2 _{eq} , H2 _{ax} , H4', H4'', H5, H9, H10
C8	-	-	H3, H5, H9, H10
C2	H2 _{eq}	H1, H2 _{ax} , H3, H4'	H1, H3, H4'
	H2 _{ax}	H1, H2 _{eq} , H3	
C7	H7	-	H1, H5
C4	H4'	H2 _{eq} , H3, H4'', H5	H2 _{eq} , H3, H5
	H4''	H4'	
C9	H9	-	H3, H5, H10
C10	H10	-	H3, H5, H9

Os espectros de RMN 1D e projeções de 2D dos álcoois terpênicos foram bastantes úteis na atribuição dos deslocamentos químicos dos hidrogênios. Para o (+) e o (-)-mentol não foi possível determinar todas as constantes de acoplamento (J) presentes nas moléculas, devido a uma alta incidência de sobreposição entre os sinais no espectro de RMN- ^1H , mas foi possível verificar um acoplamento em W entre os hidrogênios 4 e 6 através do espectro de COSY, apresentando um acoplamento de 2,0 Hz.

Para o (+) e o (-)-pinanodiol, algumas das constantes de acoplamento medidas mostraram diferenças interessantes, como por exemplo, o acoplamento em W entre H3 e H5 na ordem de 6,0 Hz, também verificado no espectro de COSY, e a inexistência de acoplamento entre H3 e H4'', e entre H5 e H4''. Isto pode ser explicado devido aos ângulos diedros (H3/H4'' e H5/H4'') serem próximos de 90° no pinanodiol. Todos estes resultados concordam com a conformação obtida por modelagem molecular.

Posteriormente as análises experimentais, um estudo de otimização de geometria foi realizado para os álcoois quirais estudados, as estruturas obtidas estão mostradas na Figura 16.

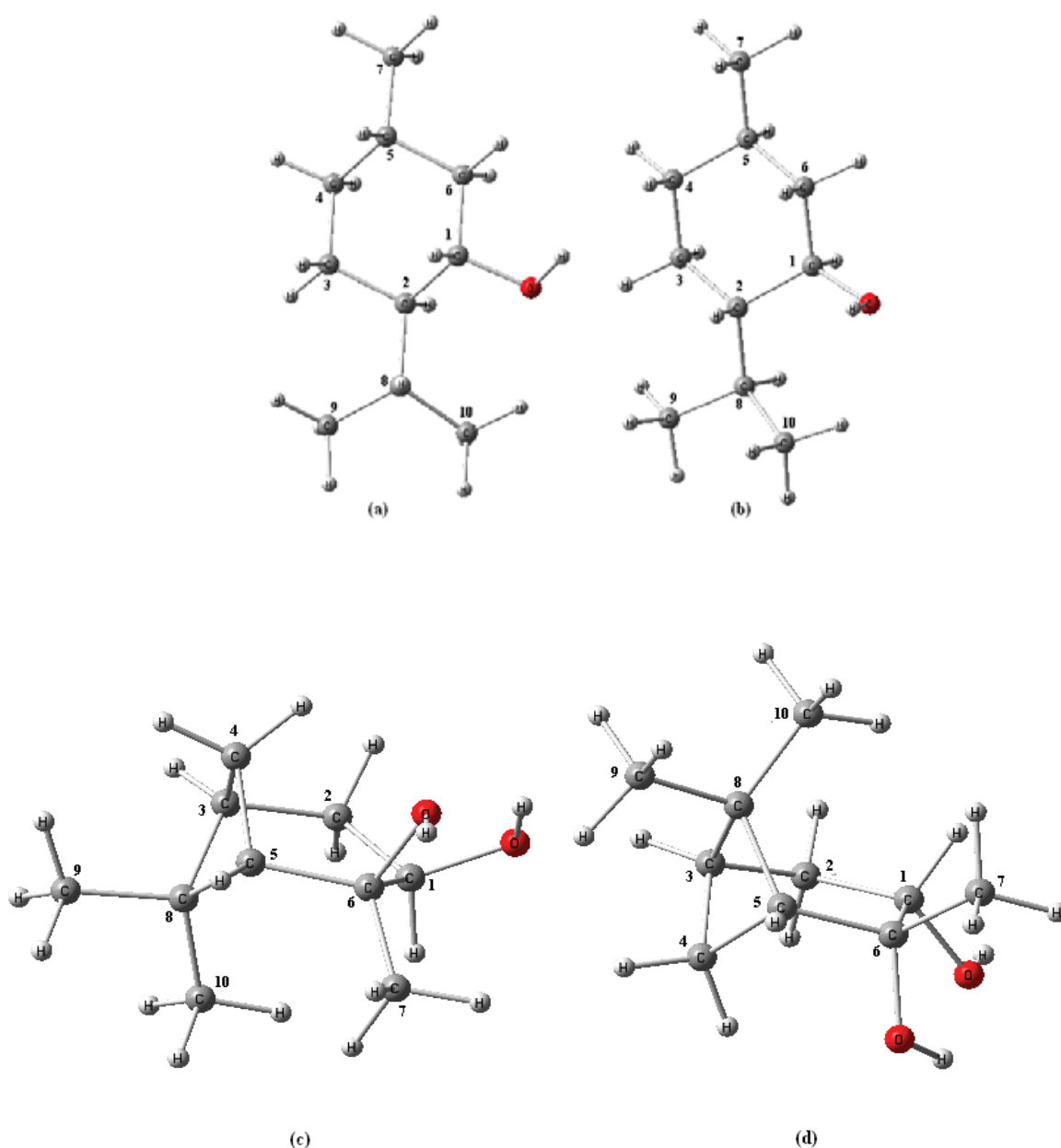


Figura 16: Estruturas minimizadas: (a) (+)-mentol, (b) (-) mentol, (c) (+) pinanodiol e (d) (-) pinanodiol

Após a otimização das estruturas, foram obtidos os dados teóricos dos tensores blindagem de RMN (δ) para carbono e hidrogênio e comparados com os deslocamentos químicos obtidos experimentalmente. Os dados dos deslocamentos químicos teóricos e experimentais estão dispostos nas Tabelas 7 a 10. Os valores foram comparados de acordo

com o desvio ponderado para cada deslocamento químico, sendo o valor de desvio calculado por: $\frac{\delta^b - \delta^a}{\delta^b}$, em que b corresponde aos valores experimentais e a aos valores teóricos.

Tabela 7: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (-)-mentol

Atribuição	δC^a	δC^b	Desvio Ponderado δC	Atribuição	δH^a	δH^b	Desvio Ponderado δH
C1	83,9	71,6	0,17	H1	3,96	3,40	0,16
C2	60,2	50,2	0,20	H2	1,17	1,10	0,06
C6	54,5	45,0	0,21	H6_{eq}	2,77	1,95	0,42
				H6_{ax}	1,35	0,95	0,42
C4	42,3	34,6	0,22	H4_{eq}	2,40	1,64	0,46
				H4_{ax}	1,60	0,85	0,88
C5	41,3	31,6	0,31	H5	2,16	1,43	0,51
C8	44,1	25,8	0,71	H8	2,29	2,16	0,06
C3	37,6	23,2	0,62	H3_{eq}	2,61	1,59	0,64
				H3_{ax}	1,74	1,00	0,74
C7	30,8	22,2	0,39	H7	1,48	0,90	0,64
C10	28,9	21,0	0,38	H10	1,69	0,92	0,84
C9	28,3	16,1	0,76	H9	1,45	0,80	0,81

^avalores teórico

^bvalores experimentais

Tabela 8: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (+)-mentol

Atribuição	δC^a	δC^b	Desvio Ponderado δC	Atribuição	δH^a	δH^b	Desvio Ponderado δH
C1	84,87	71,6	0,19	H1	4,16	3,40	0,22
C2	56,37	50,2	0,12	H2	2,51	1,10	1,28
C6	54,07	45,0	0,20	H6 _{eq}	2,33	1,95	0,19
				H6 _{ax}	1,83	0,95	0,93
				H4 _{eq}	2,41	1,64	0,46
C4	42,23	34,6	0,22	H4 _{ax}	1,68	0,85	0,98
				C5	40,46	31,6	0,28
C8	43,11	25,8	0,67	H8	2,31	2,16	0,07
C3	36,89	23,2	0,59	H3 _{eq}	2,51	1,59	0,58
				H3 _{ax}	1,77	1,00	0,77
C7	28,70	22,2	0,29	H7	1,53	0,90	0,70
C10	31,45	21,0	0,50	H10	1,44	0,92	0,57
C9	27,39	16,1	0,70	H9	1,51	0,80	0,89

^avalores teóricos^bvalores experimentaisTabela 9: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (-)-pinanodiol

Atribuição	δC^a	δC^b	Desvio Ponderado δC	Atribuição	δH^a	δH^b	Desvio Ponderado δH
C6	80,1	73,9	0,08	-	-	-	-
C1	76,7	69,3	0,11	H1	4,7	3,99	0,18
C5	61,7	54,0	0,14	H5	2,8	2,01	0,33
C3	49,7	40,5	0,23	H3	2,7	1,92	0,41
C8	48,6	38,9	0,23	-	-	-	-
C2	46,3	38,2	0,21	H2 _{eq}	3,1	2,45	0,27
				H2 _{ax}	2,4	1,64	0,46
C7	36,5	29,6	0,23	H7	1,9	1,31	0,45
C4	37,6	28,0	0,34	H4 _{eq}	2,9	2,20	0,32
				H4 _{ax}	2,6	1,36	0,91
C9	34,2	27,8	0,23	H9	1,78	1,27	0,40
C10	30,5	24,1	0,27	H10	1,76	0,94	0,87

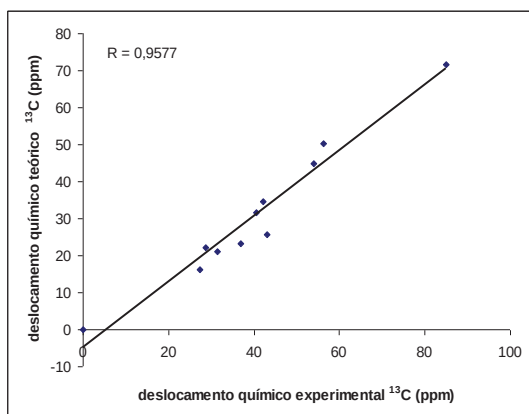
^avalores teóricos^bvalores experimentais

Tabela 10: Deslocamento químico (δ) em ppm para o (+)-pinanodiol

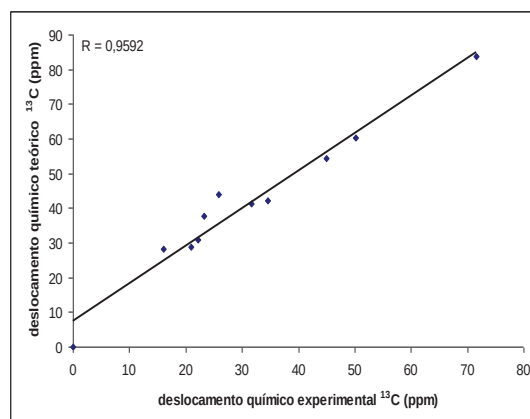
Atribuição	δC^a	δC^b	Desvio Ponderado δC	Atribuição	δH^a	δH^b	Desvio Ponderado δH
C6	82,08	73,9	0,11	-	-	-	-
C1	74,48	69,3	0,07	H1	4,77	3,99	0,20
C5	62,54	54,0	0,16	H5	2,62	2,01	0,30
C3	49,58	40,5	0,22	H3	2,74	1,92	0,43
C8	49,33	38,9	0,27	-	-	-	-
C2	46,96	38,2	0,23	H2_{eq}	3,33	2,45	0,36
				H2_{ax}	2,40	1,64	0,46
C7	35,30	29,6	0,19	H7	2,21	1,31	0,69
C4	37,35	28,0	0,33	H4_{eq}	2,97	2,20	0,35
				H4_{ax}	2,42	1,36	0,78
C9	33,99	27,8	0,22	H9	1,80	1,27	0,42
C10	29,73	24,1	0,23	H10	1,81	0,94	0,93

^avalores teóricos^bvalores experimentais

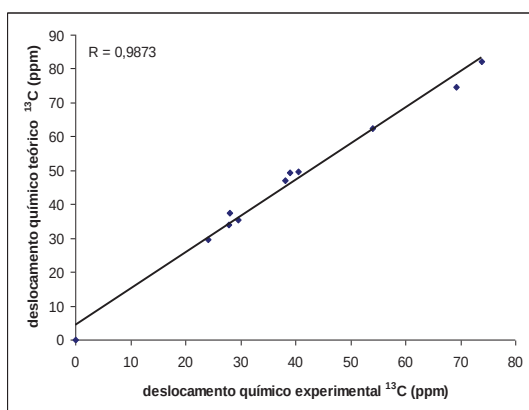
Pode-se observar pela análise das tabelas 7 a 10 que os desvios ponderados referentes ao carbono e hidrogênio dos compostos deram valores baixos, sendo que o átomo de carbono-1 do (-)-pinanodiol, foi o que apresentou o menor desvio em comparação com o deslocamento químico experimental e o átomo de hidrogênio-2 do (+)-mentol, foi o que apresentou o maior desvio. Porém, podemos observar que estes valores indicam uma boa correlação entre os dados experimentais e teóricos, sendo que, o (-)-mentol apresentou um desvio menor que o (+)-mentol e o (+)-pinanodiol apresentou um desvio menor que o (-)-pinanodiol, mas comparando os quatro compostos, os enantiômeros do pinanodiol apresentaram o menor desvio (isso ocorre devido à rigidez da estrutura desses compostos), o que pode ser confirmado pelo estudo de correlação dos dados experimentais com os dados teóricos, possibilitando a obtenção de um coeficiente de correlação para cada um dos compostos estudados. Os gráficos de correlação estão demonstrados nas Figuras 17 e 18 para carbono e hidrogênio, respectivamente, e os coeficientes de correlação estão dispostos na Tabela 11.



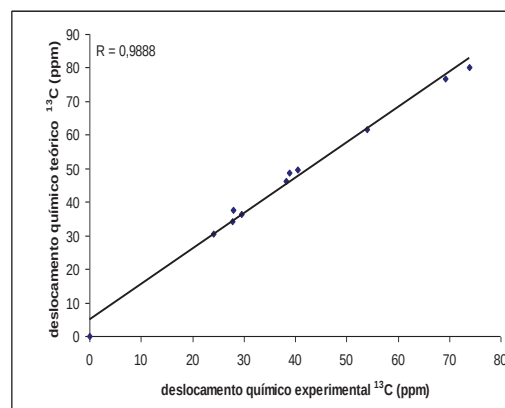
(a)



(b)

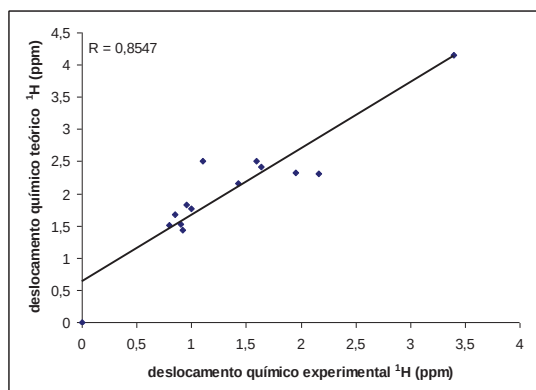


(c)

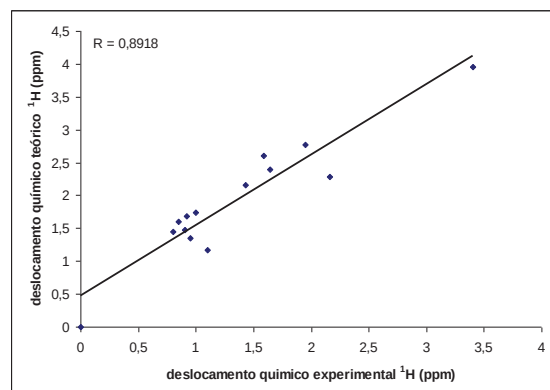


(d)

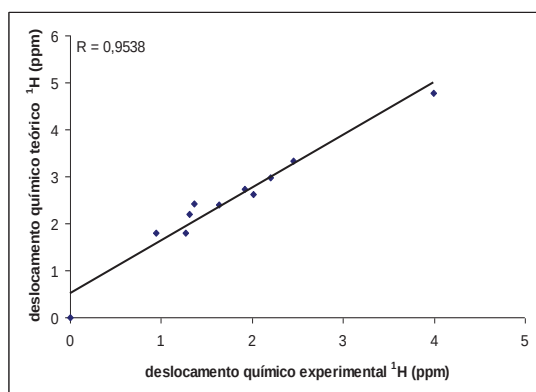
Figura 17: Gráficos de correlação para deslocamento químico de Carbono-13
(a) (+)-mentol, (b) (-)-mentol, (c) (+)-pinanodiol e (d) (-)-pinanodiol



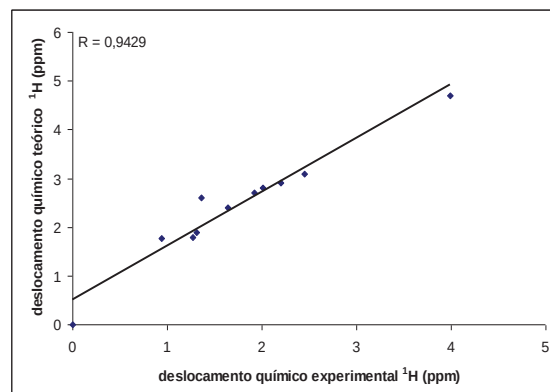
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 18: Gráficos de correlação para deslocamento químico de Hidrogênio-1
(a) (+)-mentol, (b) (-)-mentol, (c) (+)-pinanodiol e (d) (-)-pinanodiol

Tabela 11: Coeficientes de correlação RMN- ^1H e RMN- ^{13}C

	Coeficiente de correlação ^1H -	Coeficiente de correlação ^{13}C -
	RMN	RMN
(+) mentol	0,8547	0,9577
(-) mentol	0,8918	0,9592
(+) pinanodiol	0,9538	0,9873
(-) pinanodiol	0,9429	0,9888

Pela análise dos resultados teóricos e experimentais apresentados, podemos observar que o modelo teórico empregado B3LYP/cc-pVDZ descreveu bem o deslocamento químico de RMN- ^1H e ^{13}C dos álcoois estudados, visto que a variação entre os valores teóricos e experimentais foi pequena, já que os valores dos coeficientes de correlação deram bem próximos de 1, sendo que o (-)-pinanodiol apresentou o melhor resultado, com coeficiente de correlação para deslocamento químico de carbono de 0,9888 e de hidrogênio de 0,9429. Assim, podemos concluir que as análises teóricas realizadas para os compostos estudados foram eficientes para descrever e auxiliar na atribuição das estruturas dos álcoois terpênicos estudados com bons resultados comparativos.

Complexos quirais de Nióbio: Estudo Teórico

Na literatura há muitos estudos sobre as estruturas adotadas por complexos quirais de nióbio (BRADLEY, 1968; KOBAYASHI, 2005; ZHANG, 2011; ARAI, 2007), porém, não existe um consenso sobre a estrutura adotada por estes complexos, porém, a maioria dos estudos encontrados convergem em uma estrutura do tipo octaédrica distorcida. Assim, um estudo detalhado foi realizado para atribuir a estrutura correta para os complexos quirais de nióbio formados pela complexação do pentaetóxido de nióbio com os álcoois terpênicos quirais (+) e (-)-mentol e (+) e (-)-pinanodiol.

Para os complexos formados com o mentol, acreditamos que duas estruturas são possíveis de serem formadas, são elas a bipirâmide trigonal, quando um grupo etoxila é substituído pelo mentol (Figura 19a); e a octaédrica, quando o mentol é adicionado ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ e nenhum grupo etoxila é retirado (Figura 19b).

Já para os complexos formados com o pinanodiol, acreditamos que três estruturas são possíveis de serem formadas: a bipirâmide trigonal, quando dois grupos etoxilas são substituídos pelo pinanodiol, assim, o pinanodiol é ligado ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ pelos dois grupos hidroxila (Figura 20a); a octaédrica, quando um grupo etoxila é substituído pelo ligante e o grupo OH restante do pinanodiol é ligado ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ sem haver substituição (Figura 20b); e por fim a bipirâmide pentagonal, quando o pinanodiol é adicionado ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ sem substituir nenhum grupo etoxila (Figura 19c).

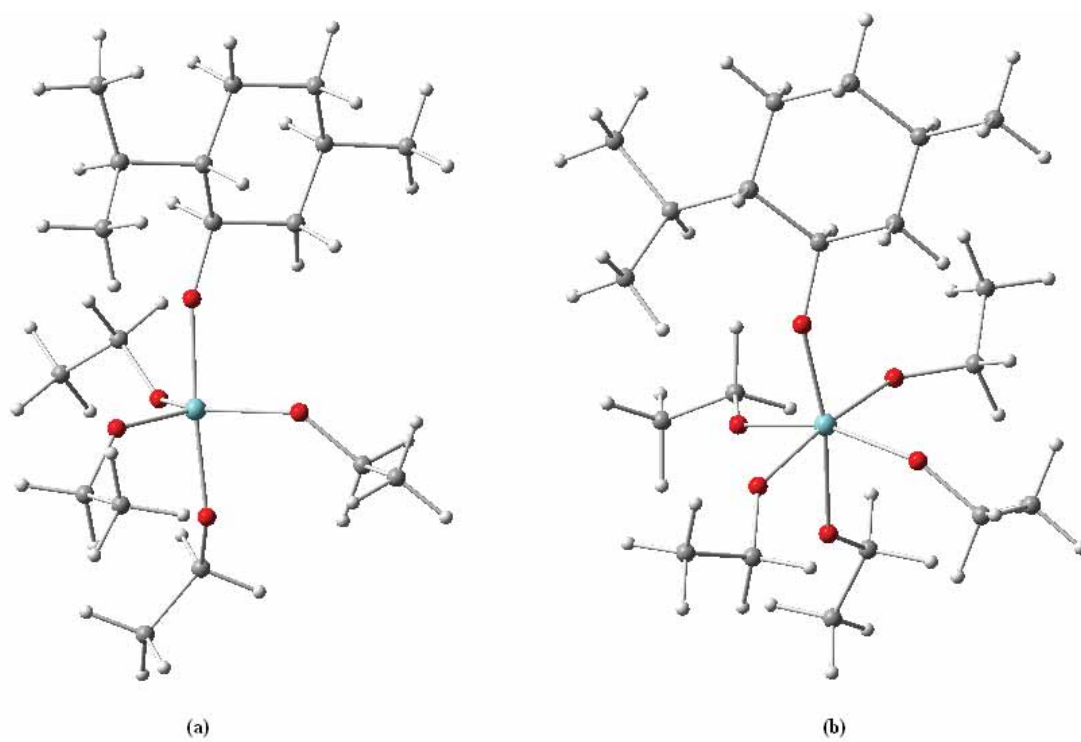


Figura 19: Estruturas possíveis para o complexo com o mentol adicionado: (a) bipirâmide trigonal e (b) octaédrica

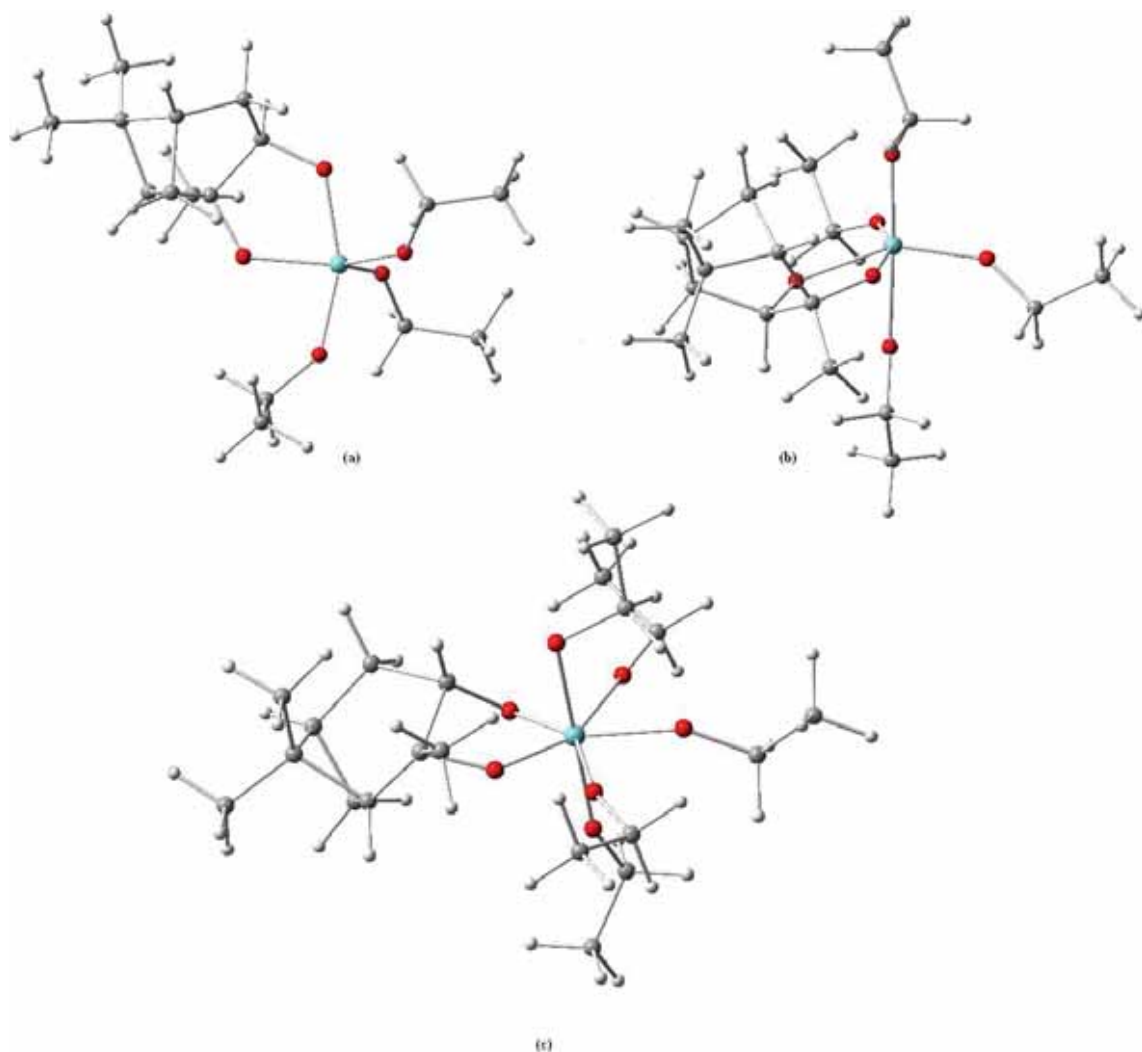


Figura 20: Estruturas possíveis para o complexo com o pinanodiol adicionado: (a) bipirâmide trigonal, (b) octaédrica e (c) bipirâmide pentagonal

Para todas as estruturas possíveis citadas, os cálculos foram realizados sob as mesmas condições que o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ e os álcoois isolados. Porém, para as estruturas do tipo bipirâmide trigonal, foi considerada a posição de complexação sendo que para o mentol, a posição de complexação pode ser axial ou equatorial (Figura 21); já para o pinanodiol, a complexação pode ocorrer na posição axial-equatorial ou equatorial-equatorial (Figura 22).

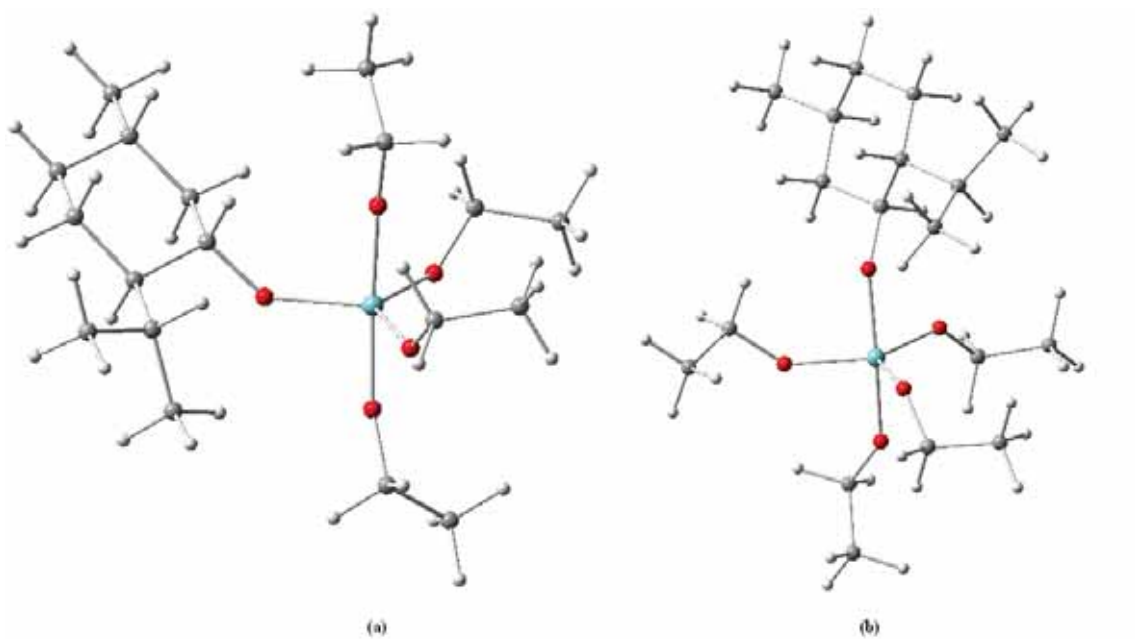


Figura 21: Posições de complexação do mentol ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$: (a) equatorial e (b) axial

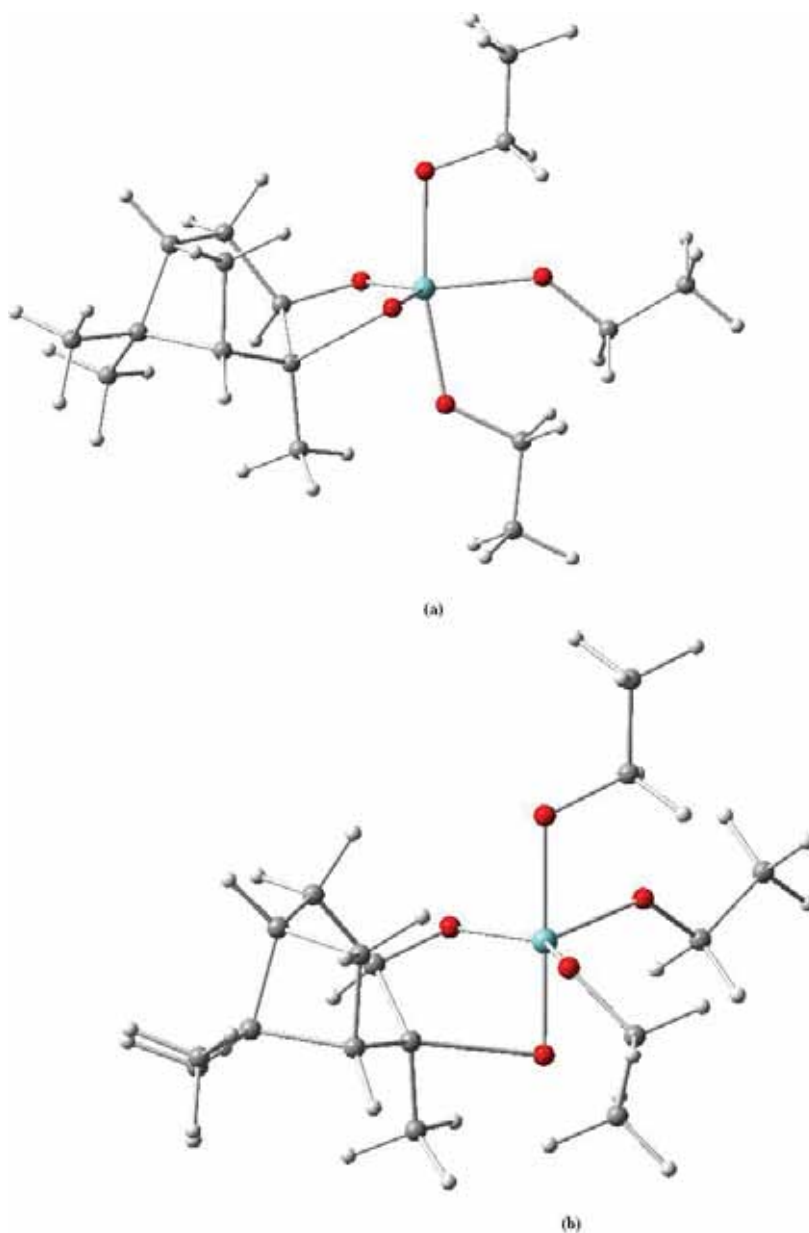


Figura 22: Posições de complexação do pinanodiol ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$: (a) equatorial-equatorial e (b) axial-equatorial

Após a otimização, as estruturas obtidas para os complexos foram do tipo bipirâmide trigonal distorcida e octaédrica distorcida tanto para o mentol quanto para o pinanodiol (Figuras 23 a 26) . As energias obtidas após a otimização estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12: Variação de energia (ΔE) em kcal/mol das posições e estruturas otimizadas correspondentes aos complexos formados com os álcoois adicionados ao $\text{Nb}(\text{OEt})_5$

	Bipirâmide trigonal		Octaédrica	Bipirâmide pentagonal
	Axial	Equatorial		
(+)-mentol	0,06	0,0	1,57	-
(-)-mentol	0,44	1,19	0,0	-
	Axial-equatorial	Equatorial-equatorial		
(+)-pinanodiol	0,0	1,19	0,0	4,67
(-)-pinanodiol	0,19	22,15	0,5	0,0

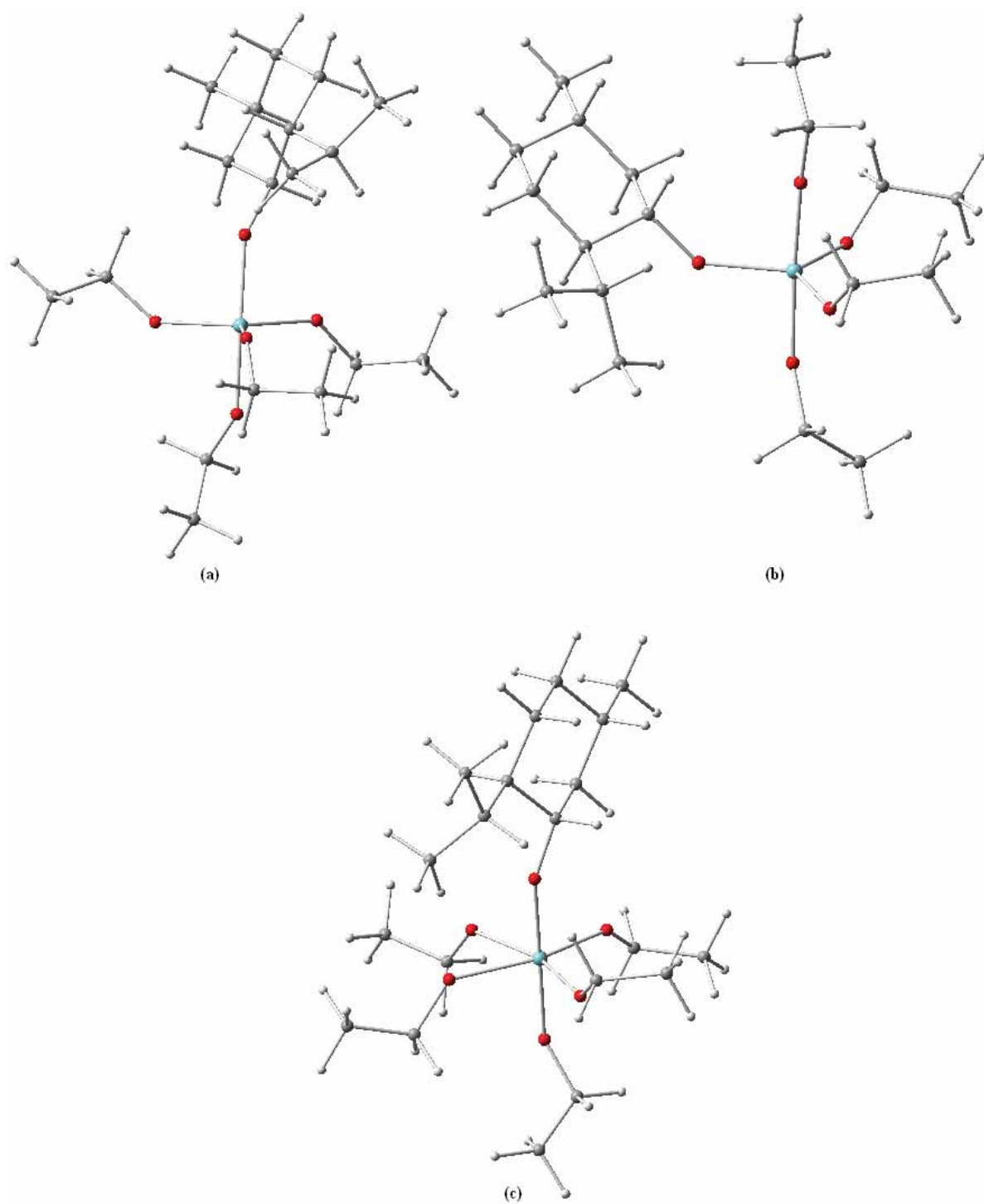


Figura 23: Estruturas otimizadas para o (+)-mentol: (a) bipirâmide trigonal posição axial, (b) bipirâmide trigonal posição equatorial e (c) octaédrica

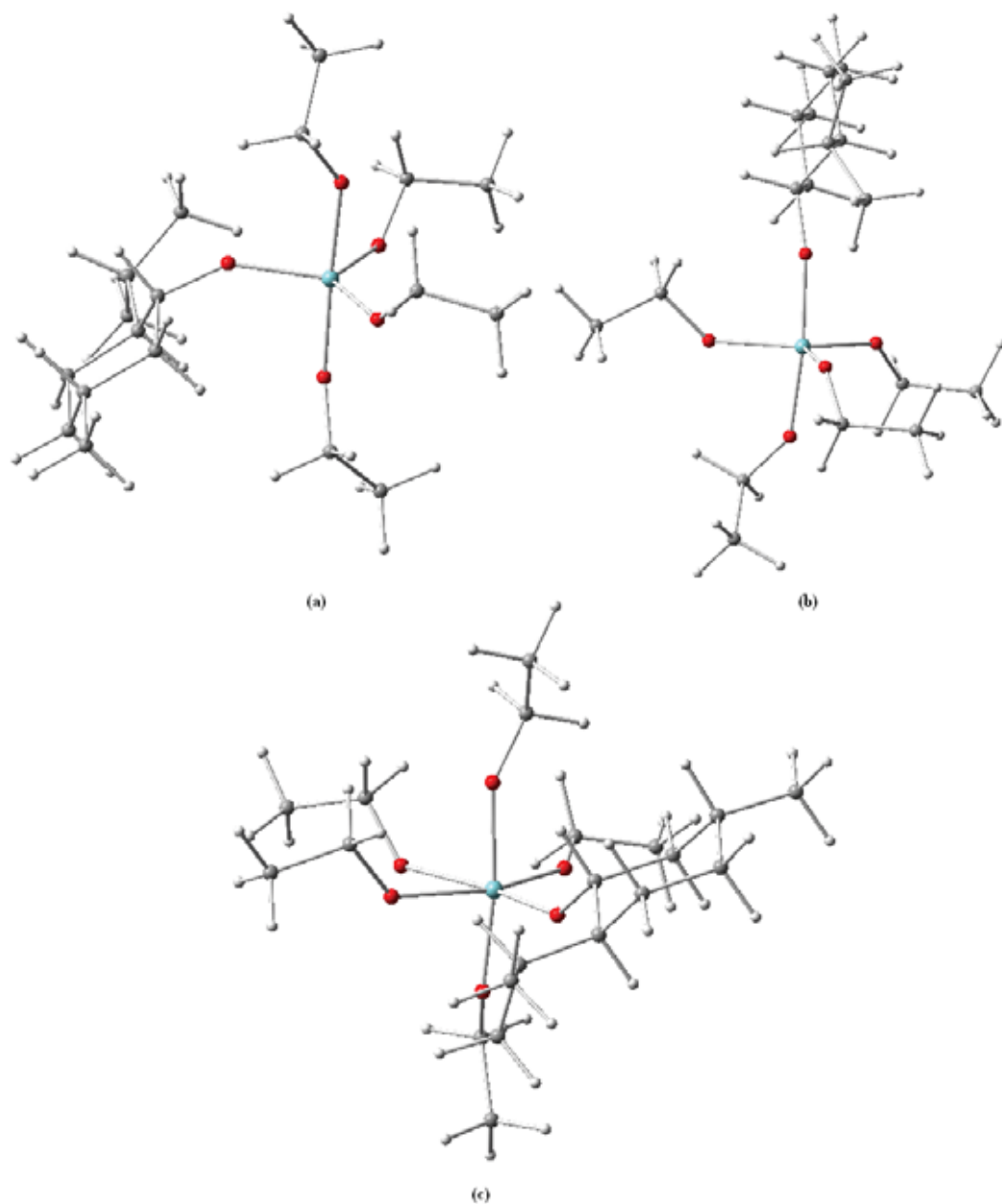


Figura 24: Estruturas otimizadas para o (-)-mentol: (a) bipirâmide trigonal posição axial, (b) bipirâmide trigonal posição equatorial e (c) octaédrica

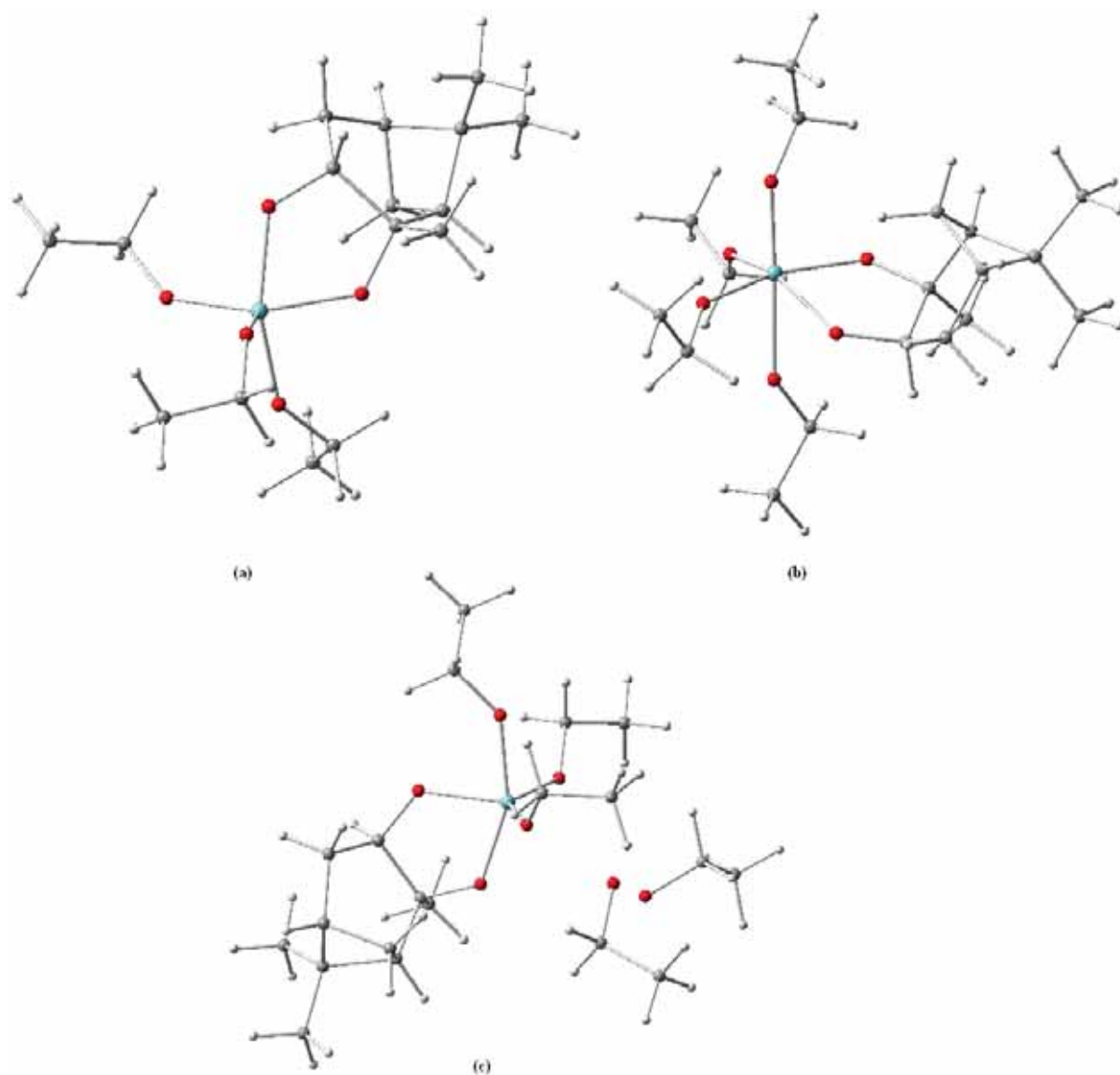


Figura 25: Estruturas otimizadas para o (+)-pinanodiol: (a) bipirâmide trigonal posição axial - equatorial (b) octaédrica e (c) bipirâmide pentagonal com dois grupos etila eliminados

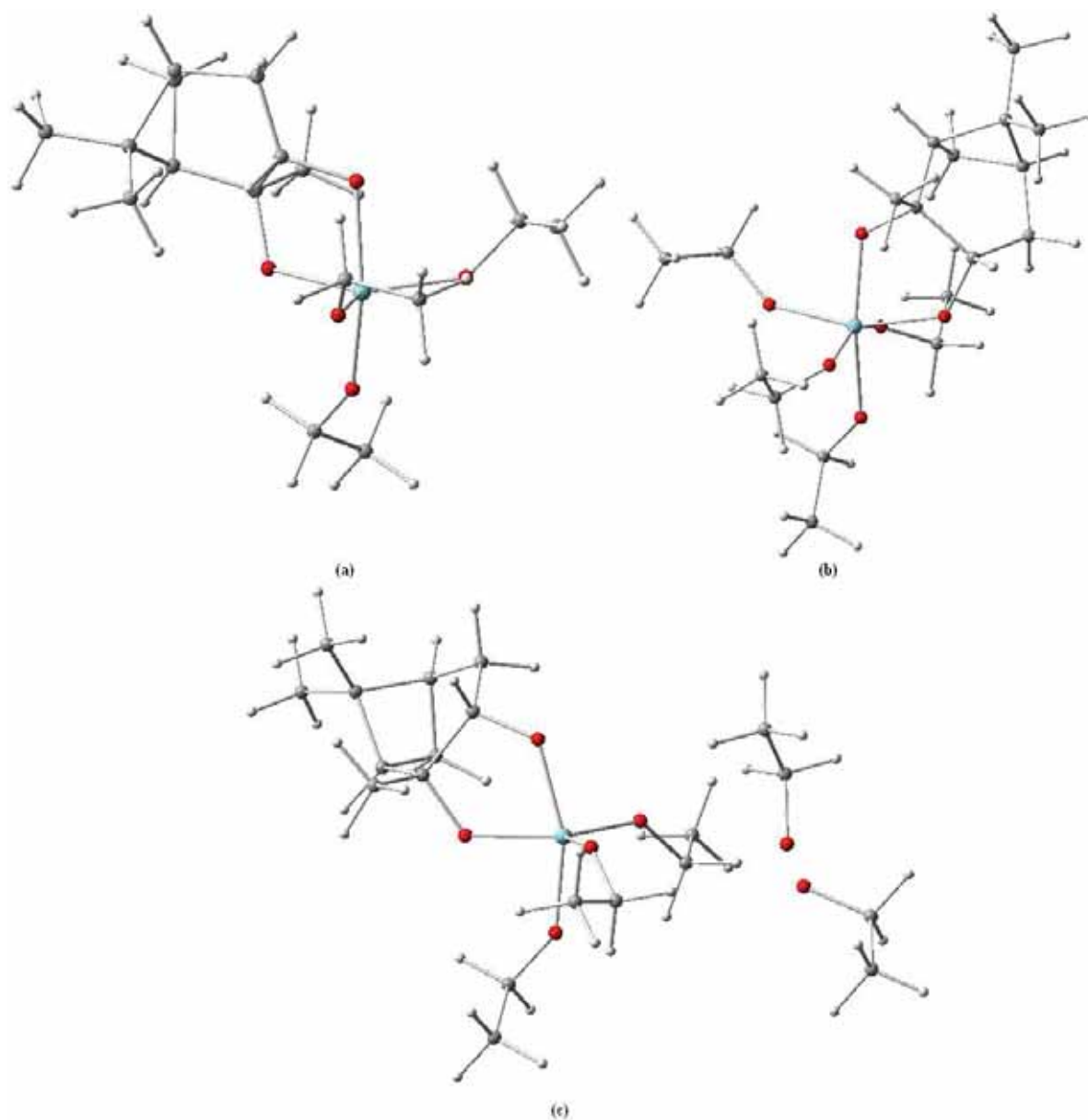


Figura 26: Estruturas otimizadas para o (-)-pinanodiol: (a) bipirâmide trigonal posição axial - equatorial (b) octaédrica e (c) bipirâmide pentagonal com dois grupos etila eliminados

Podemos perceber pela análise da Tabela 12, que comparando as estruturas do mentol, a que apresentou a menor energia foi a estrutura octaédrica. Comparando a posição de adição dos ligantes para as estruturas bipirâmide trigonal, pode-se concluir que a posição que apresentou menor energia para o (-)-mentol é a axial, com uma diferença de energia de 0,75 kcal/mol. Já para o (+)-mentol, não foi observado uma diferença significativa entre as posições axial e equatorial, porém, a posição equatorial é a que apresenta a menor energia, sendo a diferença de apenas 0,07 kcal/mol.

Para os complexos com o pinanodiol, como observado na Tabela 12, a estrutura de menor energia é a bipirâmide pentagonal (Figuras 25c e 26c), porém observamos que, após a otimização, foram retirados dois grupos etoxila e estes grupos permaneceram a uma distancia do Nb de 4,81 Å e 4,75 Å para o complexo com o (-)-pinanodiol e 2,85 Å e 3,75 Å para o complexo com o (+)-pinanodiol, sendo que para esta distância não há a possibilidade de estarem ligados ao Nb, pois pelo raio de van der Waals, a ligação Nb-O ocorre com uma distância menor que 3,55 Å (BONDI, 1964), portanto, não há a possibilidade destes grupos estarem ligados. Assim, concluiu-se que não é possível formar esta estrutura para os complexos com o pinanodiol, apenas as estruturas bipirâmide trigonal e octaédrica são possíveis de serem formadas.

Para os complexos (+) e (-)-pinanodiol do tipo bipirâmide trigonal, adicionado nas posições axial-equatorial e equatorial-equatorial ao Nb(OEt)₅, após a otimização, ambas as estruturas passaram a adotar a conformação axial-equatorial (Figura 27 a 30). O que podemos concluir que na posição equatorial-equatorial os grupos vizinhos etoxila, um na posição axial e dois na posição equatorial sofrem uma repulsão, fazendo com que a estrutura se converta na axial-equatorial, assim o grupo pinanodiol fica “livre”, sem nenhum impedimento estérico. Porém, foi possível observar que quando a estrutura passa de equatorial-equatorial para axial-equatorial, a energia final é maior do que quando a posição inicial já é a axial-equatorial, isso ocorre porque a estrutura equatorial-equatorial tem que ser rearranjada para se tornar axial-equatorial, ou seja, toda a estrutura deve ser modificada, ao contrário do que ocorre quando a posição inicial já é axial-equatorial que, pela análise dos arquivos de saída dos cálculos, ocorre um ajuste com relação aos ângulos e comprimentos de ligação, a estrutura em si não é alterada.

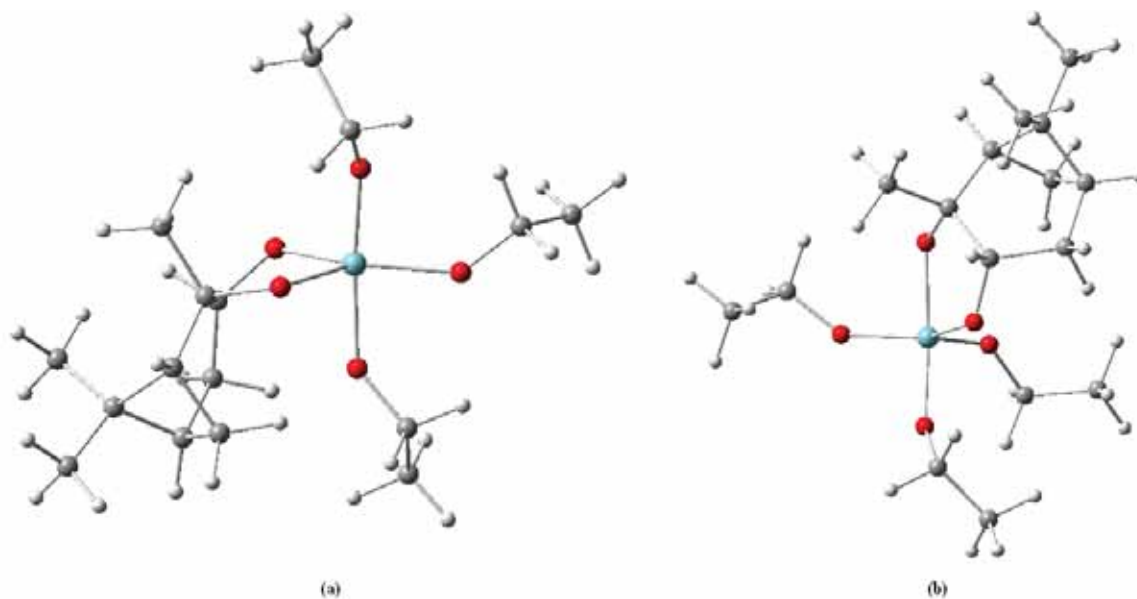


Figura 27: Estrutura do complexo $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ – (+)-pinanodiol (a) estrutura inicial equatorial-equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial

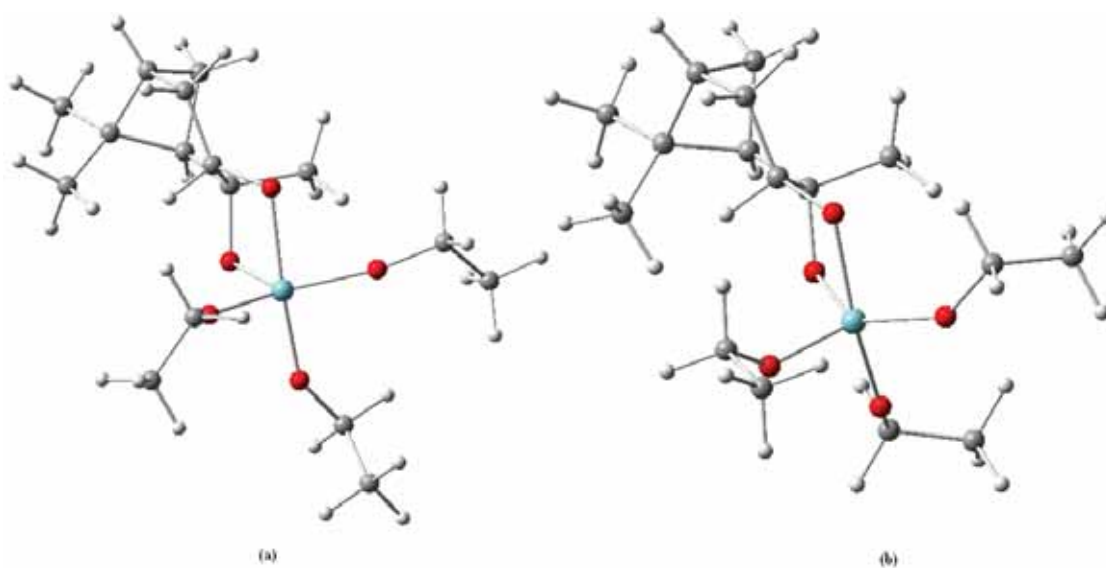


Figura 28: Estrutura do complexo $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ – (-)-pinanodiol (a) estrutura inicial axial-equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial

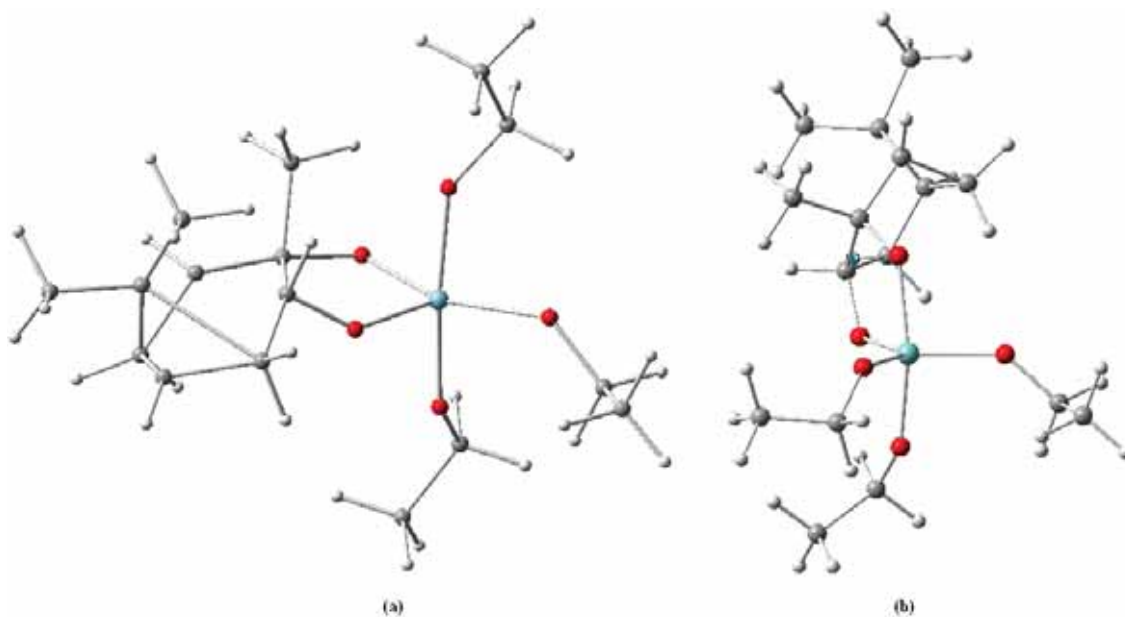


Figura 29: Estrutura do complexo $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ – (+)-pinanodiol (a) estrutura inicial equatorial-equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial

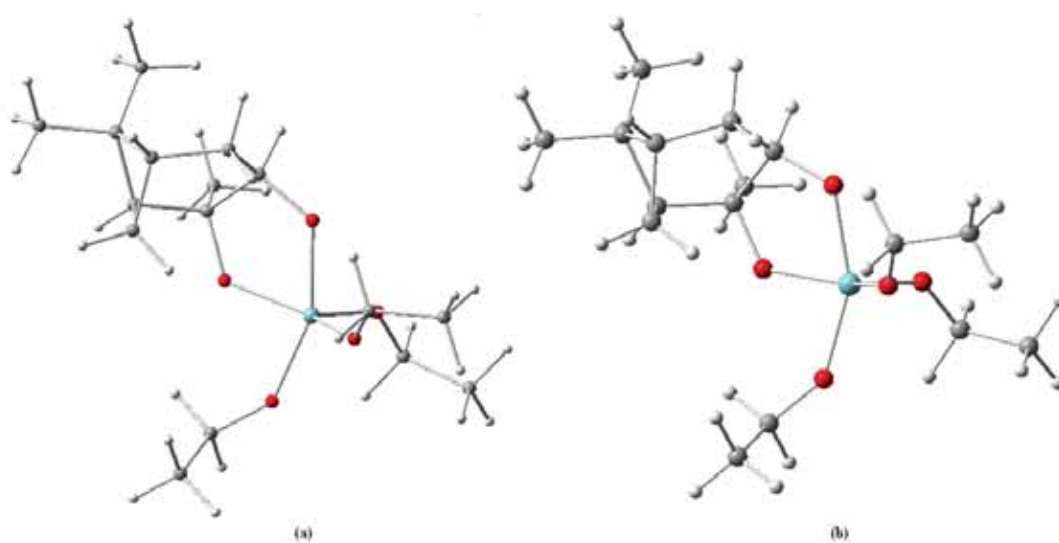


Figura 30: Estrutura do complexo $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ – (+)-pinanodiol (a) estrutura inicial axial-equatorial e (b) estrutura final axial-equatorial

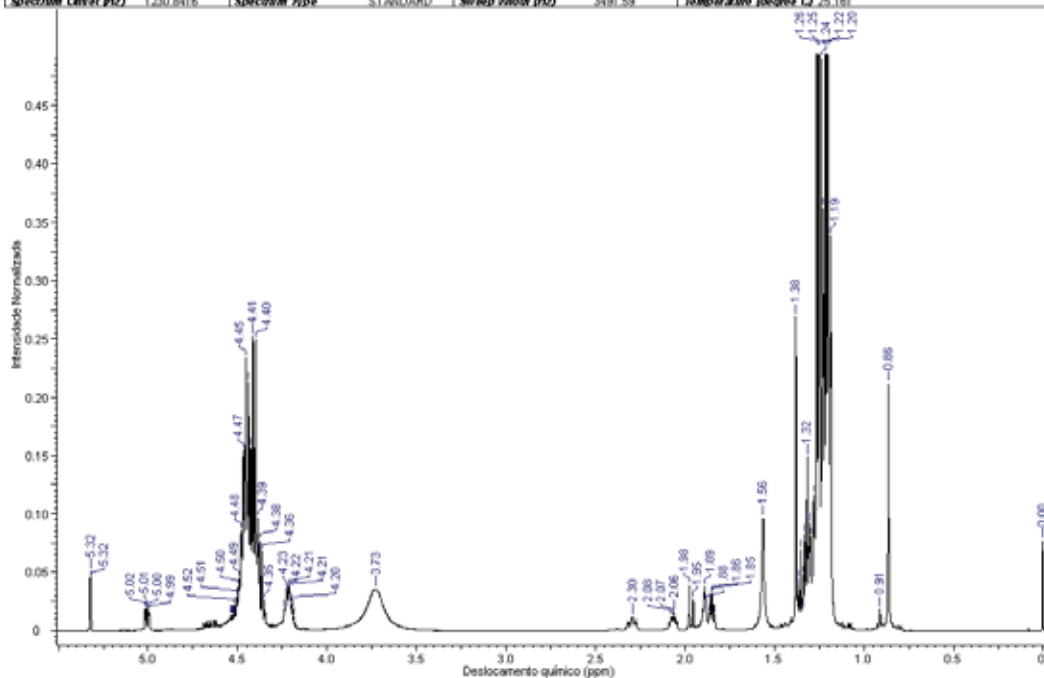
Portanto, acreditamos que para os complexos formados com o mentol, as possíveis estruturas adotadas são a bipirâmide trigonal posição axial e equatorial na mesma proporção e a estrutura octaédrica; e para os complexos formados com o pinanodiol, as possíveis estruturas são a bipirâmide trigonal apenas na posição axial-equatorial e octaédrica.

Complexos quirais de Nióbio: Estudo Experimental

Os complexos de nióbio foram preparados *in situ* e sob atmosfera inerte de N₂ conforme descrito em *Metodologia* deste trabalho. Posteriormente, os complexos foram analisados através de espectros de RMN de ¹³C e ¹H.

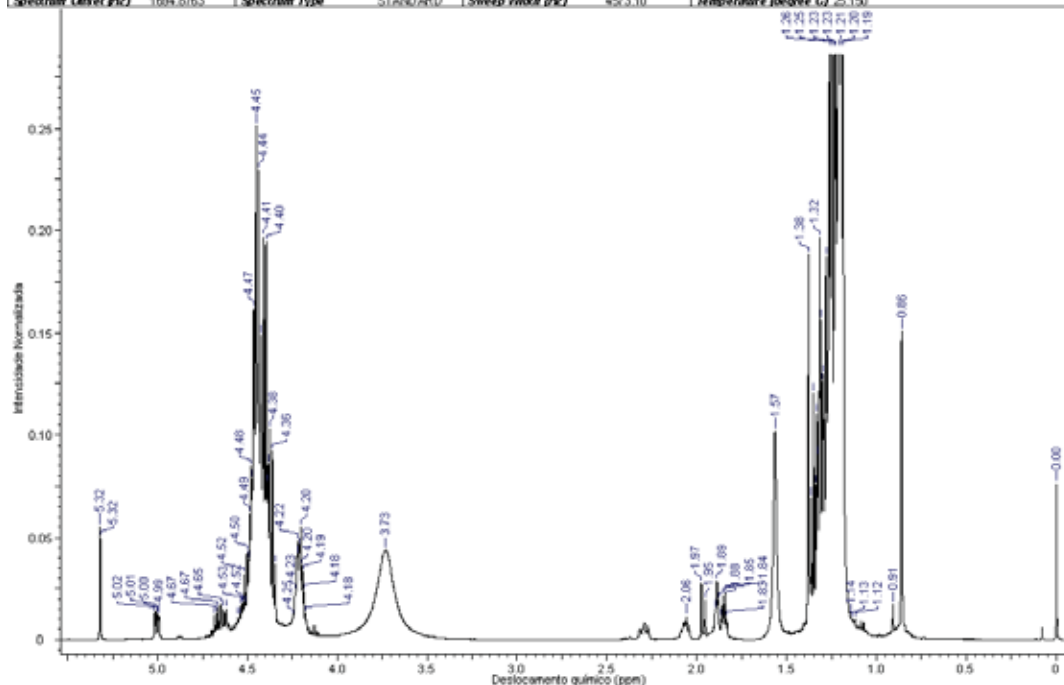
Para os complexos quirais obtidos com (+) e (-)-pinanodiol, as análises foram realizadas principalmente pelos espectros de RMN-¹³C experimentais e teóricos, já que pelos espectros de RMN-¹H não foi possível fazer as análises para todos os sinais de hidrogênio devido a quantidade de sobreposição de sinais (Figura 31). Os espectros experimentais para RMN de carbono-13 estão dispostos na Figura 32, para (+) e (-)-pinanodiol, respectivamente.

Acquisition Time (sec)	4.5024	Comment	complexo (+)-pinanodiol	Date	08 Nov 2012 08:10:08
Date Stamp	08 Nov 2012 08:10:08			File Name	
Frequency (MHz)	499.87	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	16384	Owner	nmru	Points Count	131072
Receiver Gain	35.00	SWH (kHz) (#2)	3491.62	Solvent	DICHLOROMETHANE-d2
Spectrum Offset (#1)	1280.8416	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	3495.59
				Temperature (K) (G2)	25.181



(a)

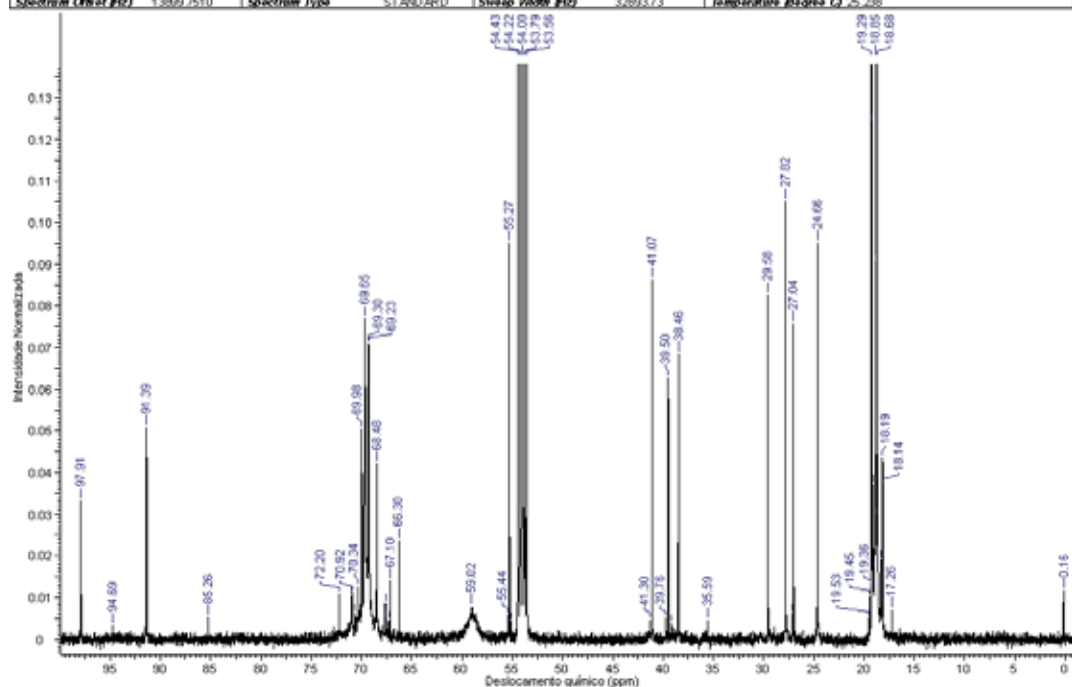
Acquisition Time (sec)	3.5826	Comment	complexo (-)-pinanodiol	Date	08 Nov 2012 18:54:24
Date Stamp	08 Nov 2012 18:54:24			File Name	
Frequency (MHz)	499.87	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Original Points Count	16384	Owner	nmru	Points Count	65536
Receiver Gain	40.30	SWH (kHz) (#2)	4573.17	Solvent	DICHLOROMETHANE-d2
Spectrum Offset (#1)	1694.8763	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	4573.10
				Temperature (K) (G2)	25.150



(b)

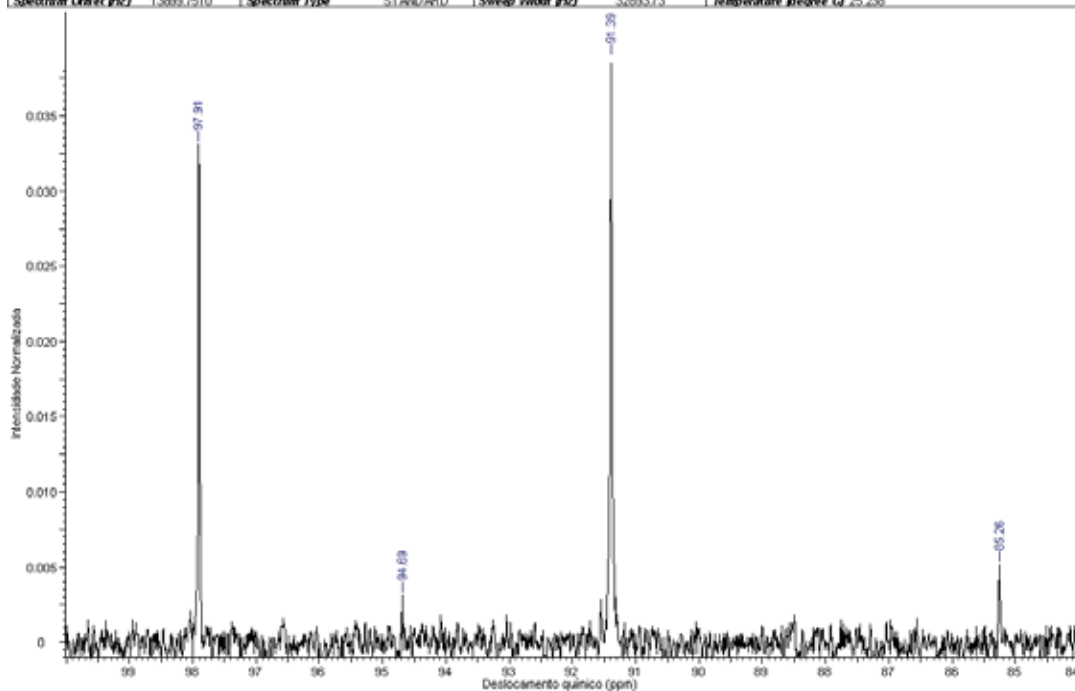
Figura 31: Espectro de RMN ¹H (a) complexo com (+)-pinanodiol e (b) complexo com (-)-pinanodiol

Acquisition Time (sec)	0.4981	Comment	complexo (+)-pinanodiol	Date	08 Nov 2012 08:14:24
Data Stamp	08 Nov 2012 08:14:24	File Name			
Frequency (MHz)	125.69	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	8072
Original Points Count	16304	Owner	nmru	Points Count	32768
Receiver Gain	2050.00	SWH (Hz)	32094.74	Pulse Sequence	zgpg30
Spectrum (Offset #Hz)	13899.7510	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	32893.73
				Temperature (deg C)	25.238



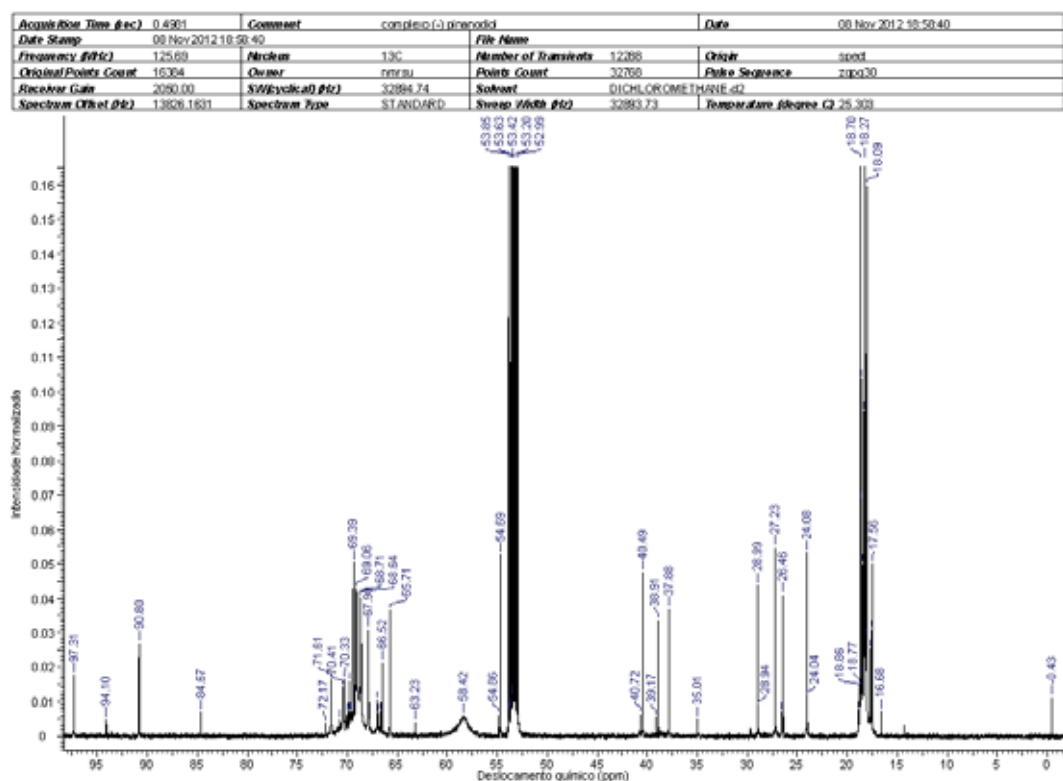
(a)

Acquisition Time (sec)	0.4981	Comment	complexo (+)-pinanodiol	Date	08 Nov 2012 08:14:24
Data Stamp	08 Nov 2012 08:14:24	File Name			
Frequency (MHz)	125.69	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	8072
Original Points Count	16304	Owner	nmru	Points Count	32768
Receiver Gain	2050.00	SWH (Hz)	32094.74	Pulse Sequence	zgpg30
Spectrum (Offset #Hz)	13899.7510	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	32893.73
				Temperature (deg C)	25.238

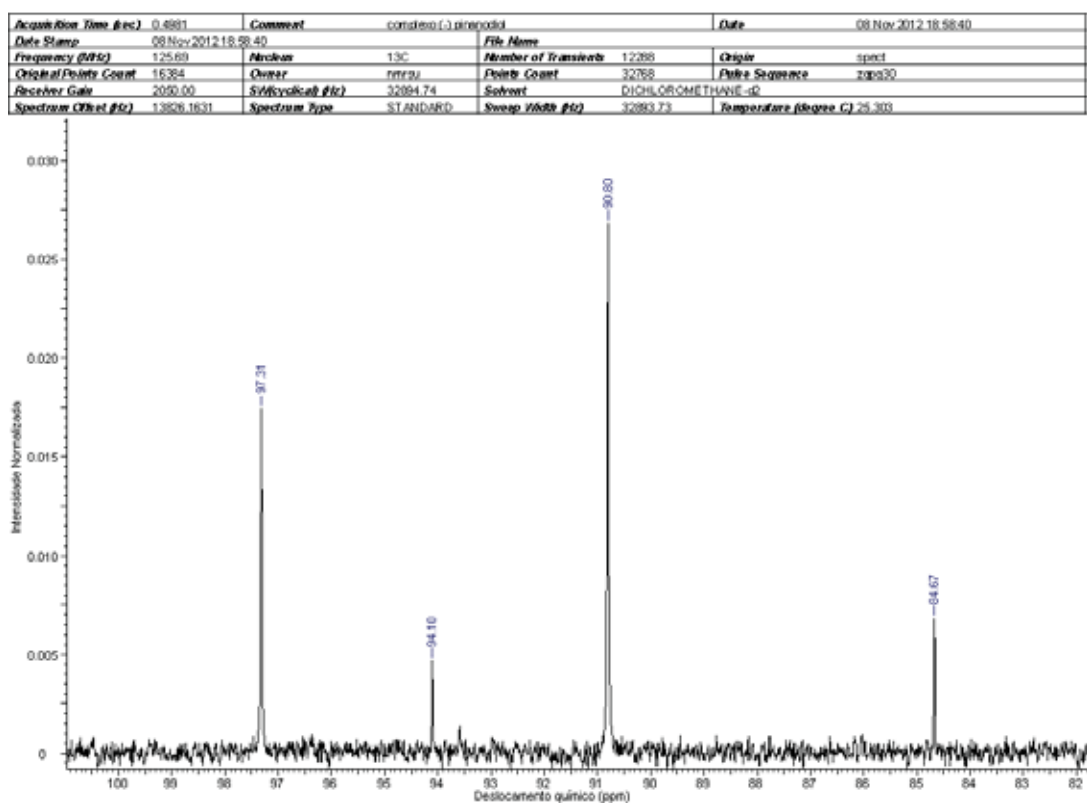


(b)

Figura 32: Espectro de RMN ¹³C (a) complexo com (+)-pinanodiol e (b) sinais duplicados para C-6 e C-1



(a)



(b)

Figura 33: Espectro de RMN ^{13}C (a) complexo com (-)-pinanodiol e (b) sinais duplicados para C-6 e C-1

Com a análise realizada para os espectros de RMN-¹H (Figura 31), foi possível verificar um sinal em 5,00 ppm para ambos os complexos, sendo este sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio carbinólico, H-1 do álcool terpênico que, quando isolado, apresentava deslocamento químico no valor de 3,99 ppm para ambos os álcoois. Este aumento no valor do deslocamento químico indica que ocorreu a formação do complexo, o que foi confirmado pela análise teórica realizada para estes álcoois, sendo que o deslocamento químico para o H-1 varia de 4,70 ppm quando isolado para 5,90 ppm quando complexado ao Nb(OEt)₅.

Pela análise dos espectros de RMN-¹³C (Figuras 32a e 33a) é possível observar que todos os sinais aparecem duplicados, sendo um sinal de maior intensidade que o outro, o que sugere que duas estruturas são formadas. Segundo o estudo teórico realizado anteriormente, é possível a formação de duas estruturas, sendo uma a bipirâmide trigonal em menor proporção e a octaédrica em maior proporção. Uma comparação entre os deslocamentos químicos experimentais e teóricos para os átomos de carbono foi realizada, para o complexo e para o álcool isolado, para que fosse possível uma atribuição correta dos sinais de forma inequívoca. Os dados estão dispostos nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13: Deslocamentos químicos experimentais e teóricos para ¹³C para o complexo com (+)-pinanodiol e (+)-pinanodiol isolado

	Isolado ^a	Complexo ^a		Isolado ^b	Complexo ^b	
		Bipirâmide trigonal	Octaédrica		Bipirâmide trigonal	Octaédrica
C6	73,9	94,7	97,9	82,1	102,9	104,1
C1	69,3	85,3	91,4	74,5	102,9	104,7
C5	54,0	55,4	55,3	62,5	61,0	64,5
C3	40,5	42,3	41,1	49,6	49,8	50,0
C8	38,9	39,8	39,5	49,3	48,5	49,9
C2	38,2	38,5	39,2	46,9	47,9	48,1
C7	29,6	29,5	29,6	35,3	35,7	34,8
C4	28,0	27,9	27,8	37,4	34,5	34,5
C9	27,9	27,1	27,0	33,9	33,2	33,8
C10	24,1	24,7	24,6	29,7	29,7	29,3

^aExperimental

^bTeórico calculado com DFT-B3LYP

Tabela 14: Deslocamentos químicos experimentais e teóricos para ^{13}C para o complexo com (-)-pinanodiol e (-)-pinanodiol isolado

	Isolado ^a	Complexo ^a		Isolado ^b	Complexo ^b	
		Bipirâmide trigonal	Octaédrica		Bipirâmide trigonal	Octaédrica
C6	73,9	94,1	97,3	80,1	103,5	109,9
C1	69,3	84,7	90,8	76,7	99,9	95,5
C5	54,0	54,9	54,7	61,7	62,3	62,6
C3	40,5	40,7	40,5	49,7	49,5	49,6
C8	38,9	39,2	38,9	48,6	49,0	48,8
C2	38,2	35,0	37,9	46,3	47,0	45,7
C7	29,6	28,9	29,0	36,5	36,2	34,2
C4	28,0	27,3	27,2	37,6	35,4	35,2
C9	27,8	26,6	26,5	34,2	33,2	33,2
C10	24,1	24,0	24,1	30,5	29,9	30,0

^aExperimental

^bTeórico calculado com DFT-B3LYP

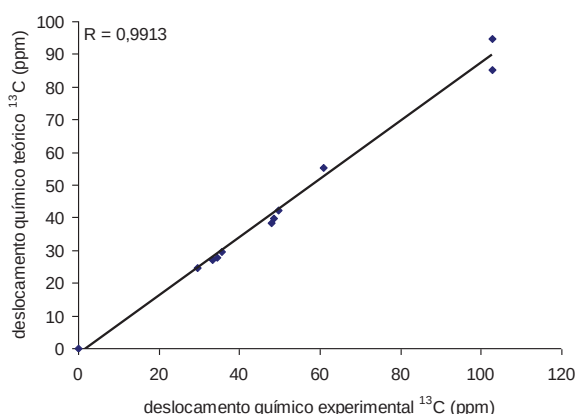
De acordo com a Tabela 13, os átomos de carbono-1 e carbono-6 apresentaram um aumento com relação ao deslocamento químico, sendo que para o carbono-6, o valor do deslocamento químico foi aumentado de 73,9 ppm para 97,9 e 94,9 ppm, e para o carbono-1, de 69,3 ppm para 91,4 e 85,3 ppm. Esse aumento significativo nos valores de deslocamentos químicos é resultado da desblindagem que o nióbio ocasiona aos átomos próximos a ele, fazendo com que os sinais dos átomos sejam deslocados para um campo mais baixo no espectro de RMN, assim como ocorrido com o H-1. Isso sugere que ocorreu a complexação entre o (+)-pinanodiol e o $\text{Nb}(\text{OEt})_5$.

O mesmo foi percebido para o complexo formado com o (-)-pinanodiol, os átomos de carbono-1 e carbono-6 sofreram uma desblindagem e seus deslocamentos químicos apresentaram um aumento de 23,4 e 20,2 ppm para carbono-6 e 21,5 e 15,4 ppm para carbono-1.

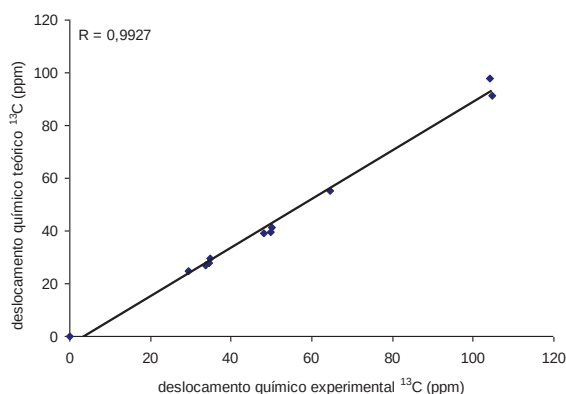
Como observado na Figura 32b e 33b e Tabelas 13 e 14, há o aparecimento de dois sinais para todos os átomos de carbono em ambos os complexos de pinanodiol, o que confirma a formação de duas estruturas para este complexo, sendo que, de acordo com o estudo teórico realizado anteriormente, a estrutura de menor energia é a octaédrica, e esta seria a que apresentaria a maior proporção experimentalmente, já a estrutura que apresentou a

maior energia é a bipirâmide trigonal, e esta apresentaria uma proporção menor, e é a que acreditamos apresentar sinais menos intensos no espectro.

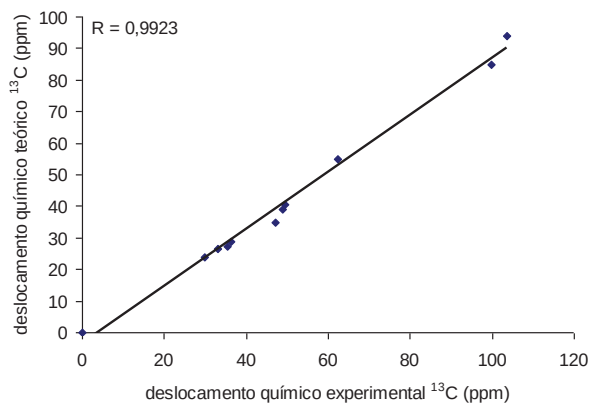
Os dados de RMN- ^{13}C experimental e teórico, para os complexos quirais de Nióbio formados na presença do (+) e (-)-pinanodiol, foram comparados por um gráfico de correlação (Figura 34), e os coeficientes de correlação corroboram para a atribuição das estruturas octaédricas em maior proporção e bipirâmide trigonal em menor proporção.



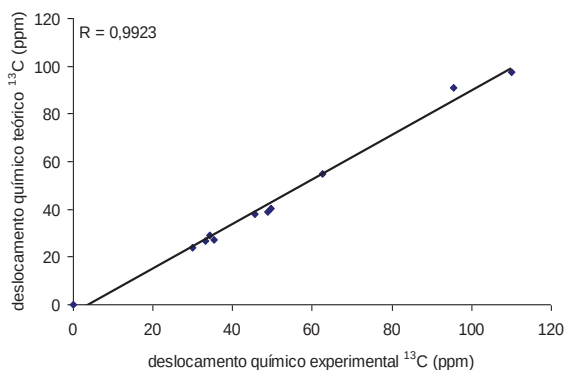
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 34: Gráficos de correlação para os complexos formados (a) (+)-pinanodiol bipirâmide trigonal, (b) (+)-pinanodiol octaédrica, (c) (-)-pinanodiol bipirâmide trigonal e (d) (-)-pinanodiol octaédrica

Para os complexos formados com o (+) e (-)-mentol, também foram realizadas análises dos espectros de RMN- ^{13}C (Figura 35). O mesmo desdobramento de sinais foi observado nos espectros de RMN de carbono-13, porém, ao invés de dois sinais (como apresentado nos espectros dos complexos de pinanodiol), estes apresentaram sinais sobrepostos ou triplicados, o que pode sugerir que três diferentes estruturas são formadas, como pode ser visto com mais detalhes na Figura 36.

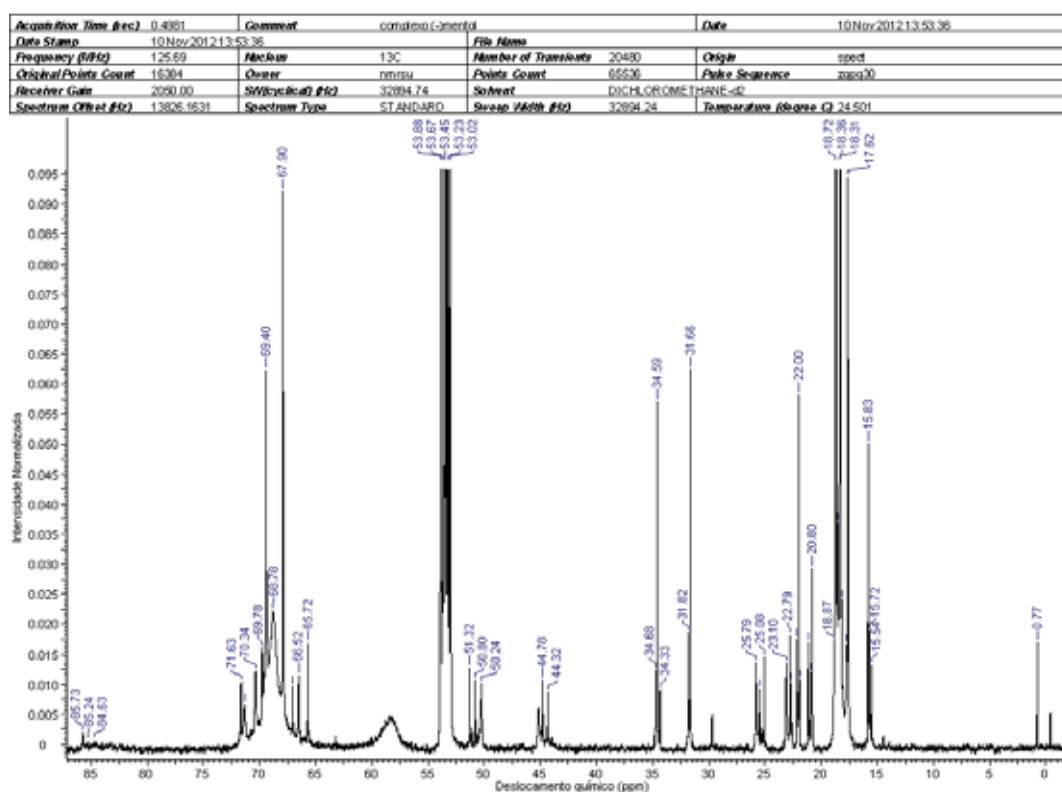


Figura 35: Espectro de RMN ^{13}C do complexo com (-)-mentol

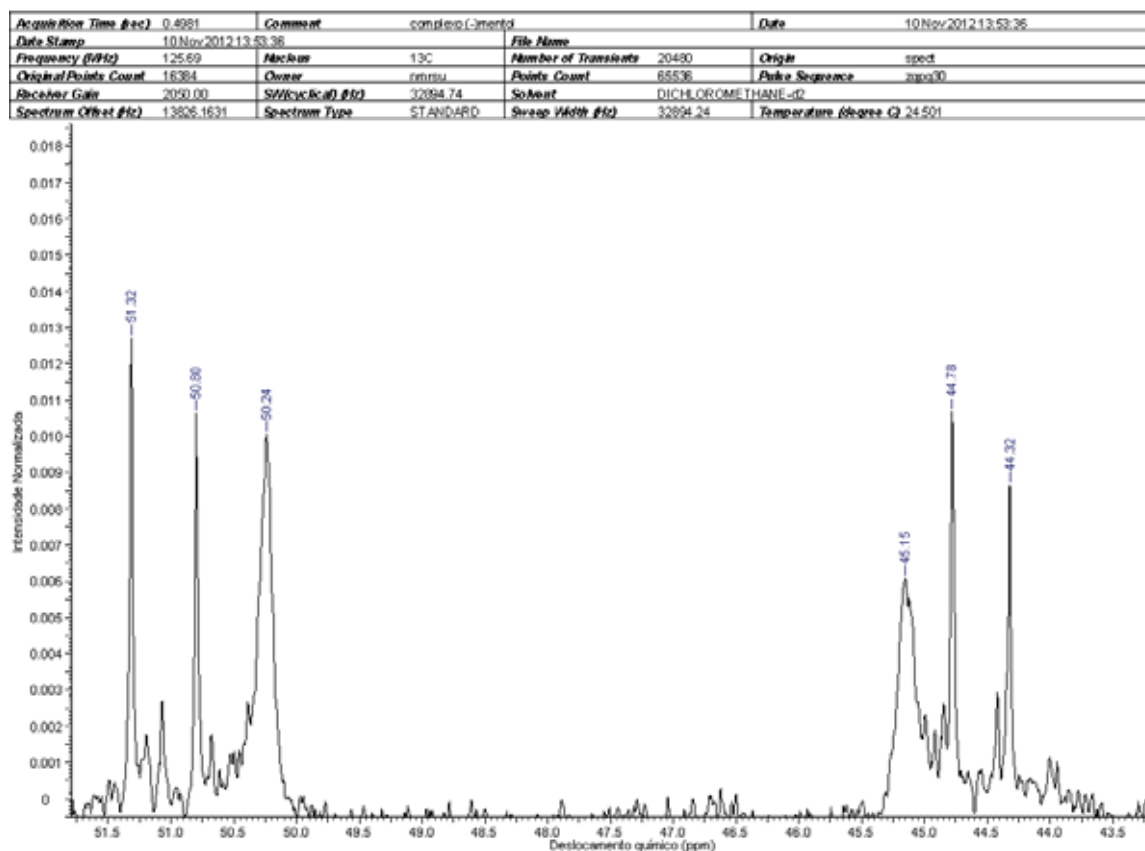


Figura 36: Sinais triplicados do espectro de RMN ^{13}C do complexo com (-)-mentol

Como pode ser observado na Figura 36, e segundo o estudo teórico realizado para os complexos formados com o mentol, foi verificada a formação de 3 estruturas para os complexos, já que os sinais aparecem triplicados. Porém, fica difícil atribuir a qual estrutura pertence cada sinal, já que estes apresentam intensidades semelhantes. Portanto, acreditamos que os complexos de Nióbio que são formados na presença do (+) e do (-)-mentol apresentam a estrutura octaédrica e as duas estruturas do tipo bipirâmide trigonal em proporções semelhantes em solução.

Conclusão

Para o estudo teórico da estrutura do pentaetóxido de nióbio, foi realizada a simulação de três possíveis estruturas, sendo duas monoméricas, uma bipirâmide trigonal e outra pirâmide de base quadrada, e uma dimérica do tipo *bis-octaédrica*. As estruturas foram otimizadas e percebeu-se que, para as estruturas monoméricas, a forma bipirâmide trigonal foi adotada por ambas ao final da otimização. Já a estrutura dimérica não teve a estrutura alterada. Os espectros teóricos de RMN e Infravermelho foram realizados e comparados com os espectros experimentais.

Ao final das análises dos espectros de RMN experimentais e teóricos, concluiu-se que o composto possui uma estrutura monomérica do tipo bipirâmide trigonal, já que pela análise do espectro de ^1H à baixa temperatura (-45°C), foi observado sinais na proporção 2:2:1 que corresponde a três grupos CH_2 distintos, o que é confirmado pelos espectros de RMN teóricos do monômero e não do dímero. A estrutura do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ só pode ser confirmada realmente pela comparação dos espectros de Infravermelho teórico e experimental, em que foi possível concluir que, quando o composto está isolado, este apresenta uma estrutura dimérica e quando está em solução, uma estrutura monomérica.

Assim, com a análise da estrutura do $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ isolado, foi realizado o estudo das estruturas dos álcoois terpênicos quirais também isolados, em que suas estruturas foram otimizadas e os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H teóricos e experimentais foram obtidos. Através deste estudo, foi possível confirmar a estrutura dos álcoois pelo estudo de correlação entre os dados experimentais e teóricos obtidos e foi possível concluir que os dados teóricos estão em boa concordância com os dados experimentais, já que os coeficientes de correlação obtidos foram próximos de 1.

O estudo experimental dos complexos foi realizado e foi possível verificar a formação de duas estruturas diferentes para os complexos formados com o pinanodiol, sendo uma em maior proporção que a outra. Pela comparação dos valores de deslocamento químico de carbono teórico e experimental, foi confirmado que a estrutura formada em maior proporção é a estrutura octaédrica e de menor proporção a bipirâmide trigonal. A confirmação das estruturas e confirmação da correlação teórico/experimental foi realizada pelos gráficos e coeficientes de correlação, sendo que para todos os compostos os valores apresentados foram acima de 0,99.

Para o complexo formado com o mentol, foi observado que três estruturas são formadas, sendo uma em maior proporção que as demais e acreditamos que esta estrutura seja a estrutura octaédrica, já os demais sinais apresentados, acreditamos ser a referente às duas estruturas na forma de bipirâmide trigonal.

Referências

- ANDRADE, C. K. Z.; ROCHA, R. O., Recent applications of niobium catalysts in organic synthesis, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, v.3, p. 271, 2006.
- ANDRADE, C. K. Z., Niobium pentachloride in organic synthesis: Applications and perspectives, *Current Organic Synthesis*, v.1, p. 333, 2004.
- AZEVEDO, N. R., ANDRADE, C. K. Z., Niobium(V) chloride-mediated allylation of aldehydes. Scope and stereoselectivity, *Tetrahedron Letters*, v.42, p. 6473, 2001.
- ANDRADE, C. K. Z., OLIVEIRA, G.; AZEVEDO, N. R., NbCl₅: A novel Lewis acid in allylation reactions, *Synthesis-Stuttgart*, p. 928, 2002.
- ANDRADE, C. K. Z.; ROCHA, R. O.; MAGALHÃES, L. A.; PANISSET, C. M. A., Nucleophilic additions of niobium enolates of oxazolidinones to aromatic aldehydes and aldimines, *Letters in Organic Chemistry*, v. 1, p. 109, 2004.
- ANDRADE, C. K. Z.; MATOS, R. A. F., Niobium pentachloride-mediate nucleophilic additions to cyclic n-acyliminium, *Synlett*, v. 8, p. 1189, 2003.
- ARAI, K.; LUCARINI, S.; SALTER, M. M.; OHTA, K.; YAMASHITA, Y.; KOBAYASHI S., The development of scalemic multidentate niobium complexes as catalysts for the highly stereoselective ring opening of meso-epoxides and meso-aziridines, *Journal of The American Chemical Society*, v.129, p. 8103, 2007.
- ARAI, K.; SALTER, M. M.; YAMASHITA, Y.; KOBAYASHI, S., Enantioselective desymmetrization of meso epoxides with anilines catalyzed by a niobium complex of a chiral multidentate binol derivative, *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 46, p. 955, 2007.
- BAEK, H., LEE, C., CHOI, J., CHO, J., Nonvolatile Memory Devices Prepared from Sol–Gel Derived Niobium Pentoxide Films, *Langmuir*, v. 29, p. 380, 2013.
- BECKE, A. D., Density-Functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior, *Physical Review A*, v. 38, p. 3098, 1988.
- BELAYKOV, P. A., ANANIKOV, V. P., Modeling of NMR spectra and signal assignment using real-time DFT/GIAO calculations, *Russian Chemical Bulletin*, n. 60, p. 783, 2011.

BONDI, A., Van Der Waals volumes + radii, *Journal of Physical Chemistry*, v. 3, p. 441, 1964.

BRADLEY, D. C., HOLLOWAY, C. E., Nuclear Magnetic Resonance Studies on Niobium and Tantalum Penta-alkoxides, *Journal of the Chemical Society A – Inorganic Physical Theoretical*, v.2, p. 219, 1968.

CHALLEN, P.R., PEAPUS, D.H., MAGNUS, K. A., *Polyedron*, n. 9, p. 1447, 1997.

CHEESEMAN, J. R., FRISCH, M. J., DEVLIN, F. J., STEPHENS, P. J., Ab initio calculation of atomic axial tensors and vibrational rotational strengths using density functional theory, *Chemical Physics Letters*, v. 252, p. 211, 1996.

CONSTANTINO, M. G., SILVA-FILHO, L. C., CUNHA NETO, A., *et. al.*, Structural assignment of Diels-Alder adducts: an experimental and theoretical approach, *Spectrochimica ACTA PART A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61. p. 171, 2005.

DUNNING, THOM H., Jr., Gaussian-Basis sets for use in correlated molecular calculations – The atoms boron through neon and hydrogen, *Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 1007, 1989.

DNPM, Sumário Mineral 2012 – Nióbio, Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em 30 jan. 2013.

ECKERT, J.; STARCK, H. C. In “Niobium and Niobium Compounds”, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5 ed., 1996, v. A17, p. 251.

EGAMI, H.; OGUMA, T.; KATSUKI, T. Oxidation Catalysis of Nb(salan) Complexes: Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols Using Aqueous Hydrogen Peroxide as an Oxidant, *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p. 5886, 2010.

FAIRBROTHER, F., In *The Chemistry of Niobium and Tantalum*, Elsevier Publishing Company: Amsterdam, London, New York, 1967.

FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., *et. al.*, *Gaussian 09, Revision A.1*, Inc., Wallingford CT, 2009.

FREEMAN, R., HILL, H., Phase and intensity anomalies in Fourier transform NMR, *Journal of Magnetic Resonance*, v. 4, p. 366, 1971.

GABILLARD, R., A steady state transient technique in nuclear resonance, *Physical Review*, n. 85, p. 694, 1952.

GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C., Bases Físicas da Espectroscopia RMN, In *Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987, v. 1, p. 39-117.

GREENWOOD, N. N., Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity, *Catalysis Today*, v. 78, p. 5, 2003.

HATCHETT, C., An analysis of a mineral substance from North America containing a metal hitherto unknown, *Philosophical Transactions of Royal Society*, v. 92, p. 49, 1802.

HOHENBERG, P.; KOHN, W.; Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, v. 136, p. B864, 1964.

HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, King, R. B., Ed.; Wiley, 1996, v. 3, p. 2444.

JIMENEZ-IZAL, E., CHIATTI, F., CORNO, M., RIMOLA A., UGLIENGO P., Glycine Adsorption at Nonstoichiometric (010) Hydroxyapatite Surfaces: A B3LYP Study, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 27, p. 14561, 2012.

JURČÍK, V.; ARAI, K.; SALTER, M. M.; YAMASHITA, Y.; KOBAYASHI, S., Niobium-catalyzed highly enantioselective aza-Diels-Alder reactions, *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 350, p. 647, 2008.

KIM, H., MOON, J. H., Enhanced Photovoltaic Properties of Nb₂O₅-Coated TiO₂ 3D Ordered Porous Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, p.5821, 2012.

KOBAYASHI, S. ARAI, K., SHIMIZU, H., *et. al.*, A novel dinuclear chiral niobium complex for Lewis acid catalyzed enantioselective reactions: Design of a tridentate ligand and

elucidation of the catalyst structure, *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 44, p. 761, 2005.

KOHN, W.; SHAM, L. J.; Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, v. 140, p. A1133, 1965.

KWAN, E. E., HUANG, S. G., Structural elucidation with NMR spectroscopy: Practical strategies for organic chemists, *European Journal of Organic Chemistry*, v. 16, p. 2671, 2008.

LACERDA Jr, V., dos SANTOS, D. A., SILVA-FILHO, L. C., *et. al.*, The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis, *Aldrichimica Acta*, v. 45, n. 1, p. 19, 2012.

LAUTERBUR, D. M., Image formation by induced local interactions – Examples employing nuclear magnetic-ressonance, *Nature*, v. 242, p. 190, 1973.

LAUTERBUR, D. M., KRAMER, D. M., HOUSE, W. V., *et. al.*, Zeugmatographic high-resolution nuclear magnetic-ressonance spectroscopy – images of chemical inhomogeneity within macroscopic objects, *Journal of the American Chemical Society*, v. 97, p. 6866, 1976.

LEELAVATHI, P.; RAMESH KUMAR, S., Niobium (V) chloride catalyzed Knoevenagel condensation: An efficient protocol for the preparation of electrophilic alkenes, *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical*, v. 240, p. 99, 2005.

MARANA, N. L., “*Modelagem e Simulação Computacional das Propriedades estruturais, eletrônicas e contantes elásticas do ZnO*”, (Trabalho de Conclusão de Curso), UNESP, Bauru, 2009 (orientador: Pro. Dr. Julio Ricardo Sambrano).

MOTOHASHI, T., ITO, M., MASUBUCHI, Y., WAKEHIMA, M., KIKKAWA, S., Crystal Structure and Superconducting Properties of Hexagonal Lithium-Niobium Oxynitride, *Inorganic Chemistry*, v. 51, p. 11184, 2012.

NASCIMENTO, C. J., BLOCH JR., C., Ressonância Magnética Nuclear: *Grandus Primus, Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, n. 21, p. 52, 2001.

NARULA, A. K., SINGH, B., KAPOOR, P.N., *et.al.*, Some aliphatic and aromatic hydroxyl ester derivatives of niobium and tantalum, *Transition Metal Chemistry*, v. 7, p. 325, 1982.

NICO, C., SOARES, M. R. N., RODRIGUES, J., MATOS, *et. al.*, Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications, *Journal of Physical Chemistry C*, v.115, p. 4879, 2011.

NOWAK, I.; Ziolk, M., Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis, *Chemical Reviews*, v. 99, p. 3603, 1999.

OBATA, A., TAKAHASHI, Y., MIYAJIMA, T., UEDA, K., NARUSHIMA, T, *et. al.*, Effects of Niobium Ions Released from Calcium Phosphate Invert Glasses Containing Nb₂O₅ on Osteoblast-Like Cell Functions, *Applied Materials & Interfaces*, v. 4, p. 5684, 2012.

PAYTON, P. H., In Kirk Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., v. 15, p. 820, 1981.

PERDEW, J., BURKE, K., ERNERHOF, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865, 1996.

ROSE, H., On two new metals, pelopium and niobium, discovered in the bavarian tantalites, *Philosophical Magazine Series*, v. 26, p.179, 1845.

ROSKAMP, E. J.; PEDERSEN, S. F., J. The 1st practical niobium (III) reagent in organic-synthesis – A convenient route to 2-amino alcohols via the coupling of imines with aldehydes or ketones promoted by NbCl₃ (DME), *Journal of the American Chemical Society*, v. 109, p. 6551, 1987.

SEDLAR, M., SAYER, M., Reactivity of titanium isopropoxide, zirconium propoxide and niobium ethoxide in the system of 2-methoxyethanol,2,4-pentanedione and water, *Journal of Sol-gel and Technology*, v. 5, p. 27, 1995.

SCHLEWTIZ, J. H., In “Niobium and Niobium Compounds”, *Encyclopedia of Chemical Tecnology*, King, R. B., Wiley, v. 17, p. 43, 1996.

SANTOS, W. H., SILVA-FILHO, L. C., NbCl₅-Promoted Synthesis of 4-Aryl-3,4-dihydrocoumarins by Multicomponent Reaction, *Synthesis*, v. 44, p. A, 2012.

da SILVA, C. L. T. , “*Síntese e Caracterização de Óxido de Nióbio Acorado Sobre Alumina e Avaliação de suas Propriedades como Suporte de Catalisadores de HDT*”, Tese de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1997 (orientador: Prof. Dr. Arnaldo C. Faro Jr.).

SILVA, B. H. S. T., MARTINS, L. M., SILVA-FILHO, L. C., Niobium Pentachloride Catalyzed Multicomponent Povarov Reaction, *Synthesis*, v. 23, p. 1973, 2012.

SILVA-FILHO, L. C., FRENHE, M., Estudos sobre o uso do NbCl₅ como ácido de Lewis em reações de Povarov, *Orbital – The Eletronic Journal of Chemistry*, v. 3, p. 1, 2011.

SILVERSTEIN, R.M, BASSLER, G. C., MORRILL, T.C., In: *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Ed. Guanabara Koogan, 2005, v. 7, p. 72 – 110.

TANABE, K.; OKAZAKI, S., Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials, *Applied Catalysis A - General*, v. 133, p. 191, 1995.

TAO, J., PERDEW, P., STAROVEROV, V. N., SCUSERIA, G., E., Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Physical Review Letters*, v. 91, p. 146401, 2003.

TRISC, M., PINTO, M. F. S., *Química Quântica - Fundamentos e Aplicações*, Ed. Manole, v. 9, 2001.

TORRES, E., DILABIO, G., A (Nearly) Universally Applicable Method for Modeling Noncovalent Interactions Using B3LYP, *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 13, p. 1738, 2012.

TOMASI, J., MENNUCCI, B., CAMMI, R., Quantum mechanical continuum solvation models, *Chemical Reviews*, v. 105, p. 2999, 2005.

WIGLEY, D. E. Niobium and Tantalum: Organometallic Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, King, R. B., Wiley, 1996, v. 3, p 2462.

WINTER, N. O. C., GRAF, N. K., LEUTWYLER, S., HÄTTIG, C., Benchmarks for 0-0 transitions of aromatic organic molecules: DFT/B3LYP, ADC(2), CC2, SOS-CC2 and SCS-CC2 compared to high-resolution gas-phase data, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012.

WOODMAN, P.R., SANDERS, J. S., ALOCK, N. W., *et. al.*, Schiff-base chemistry of niobium: unexpected products of radical elimination and diastereoselective addition, *New Journal of Chemistry*, v. 23, p. 815, 1999.

YADAV, J. S.; BHUNIA, D. C.; SINGH, V. K.; SRIHARI, P., Solvent-free NbCl₅ catalyzed condensation of 1,3-dicarbonyl compounds and aldehydes: a facile synthesis of trisubstituted alkenes, *Tetrahedron Letters*, v. 50, p. 2170, 2009.

YAMAMOTO, M.; NAKAZAWA, M.; KISHIKAWA, K.; KOHMOTO, S., Niobium pentachloride-mediated novel homologation reactions using alpha-trialkylstannylmethyl-beta-keto esters, *Chemical Communications*, v. 20, p. 2353, 1996.

ZHANG, F., SONG, H., ZI, G., Synthesis and catalytic activity of group 5 metal amides with chiral biaryldiamine-based ligands, *Dalton Transactions*, v. 40, p. 1547, 2011.