

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
ALEXANDRE CARLI DE FREITAS

APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE MECÂNICA QUÂNTICA NO ESTUDO DO  
TERMOCROMISMO DE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) EM SOLUÇÃO

CURITIBA  
2008

ALEXANDRE CARLI DE FREITAS

APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE MECÂNICA QUÂNTICA NO ESTUDO DO  
TERMOCROMISMO DE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) EM SOLUÇÃO

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo  
Lemos de Sá

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>  
Jaísa Fernandes Soares

CURITIBA  
2008

Dedico este trabalho à memória de  
Raul de Freitas  
Eny Mello Auswaldt  
Reinaldo Auswaldt  
Mirialdo Irapuan de Freitas

## AGRADECIMENTOS

“Sou grato para com aquele que me fortaleceu, Cristo Jesus, nosso Senhor” (1 Tm 1:12).

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá em primeiro lugar pela orientação. Também pela ajuda com a elaboração do artigo referente a este trabalho e do *abstract* e demais colaborações ao trabalho escrito. Agradeço principalmente pelo convívio e amizade e por seu notório envolvimento pessoal com a estrutura do Laboratório de Química Teórica do DQui/UFPR.

À Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares pela co-orientação, pelas longas discussões e colaborações e por liderar o grupo de pesquisa. Agradeço também pela amizade, preocupação e incentivo e por acreditar em meu potencial e me proporcionar a oportunidade de participar do grupo de pesquisa, promovendo meu contato com o prof. Eduardo ainda no segundo ano do meu curso de graduação.

Ao colega de trabalho e amigo Denis Jeison Gulin (“praticamente um pai para mim”) por toda a sua contribuição ao desenvolvimento desta dissertação. Pelo convívio, pelas conversas proveitosas ou descontraídas e por todo o tempo despendido em me ensinar a utilizar computadores para o estudo da química e ajudando a dar forma a este trabalho. Sem sua colaboração este trabalho não teria chegado de maneira alguma ao nível alcançado.

Aos colegas do grupo de pesquisa que trabalharam comigo neste estudo, Giovana Gioppo Nunes, Kátia Molgero Westrup e Andersson Barison, pelas discussões a respeito do trabalho e pelas análises experimentais apresentadas nesta dissertação.

Aos colegas do laboratório de química teórica Cristiano, Eduardo e Otávio, com quem convivo no mesmo barco durante os últimos meses. Também pelo apoio e companheirismo.

Aos professores Márcio Peres, Roberto Haiduke, Flávio Matsumoto e Lauro Camargo Dias, pelas contribuições e sugestões durante o exame de qualificação.

Ao professor Roberto Haiduke em especial pelas contribuições, além da qualificação, no projeto e no relatório anual de mestrado.

Aos professores e colegas de Universidade pelo convívio, amizade e contribuição à minha formação acadêmica e pessoal.

Aos colegas de graduação, com quem convivi por mais de um quarto de minha curta existência até o dia de hoje. Em especial aos que permaneceram na Universidade após o curso de graduação ou que mantiveram contato de alguma outra forma: Alesandro Bail, Arlan Fernandes da Silva, Clayton Fernandes, Cristiana Tabuti Aoki, Edson Nossol, Juliana Santos, Leandro José Cavichiollo, Ronaldo Quintanilha, Rodrigo Santos, Sérgio Ribeiro Frois, Silvio Rachinski e Tiago Pedrozo. Agradeço pelas experiências trocadas, pela amizade e pelo apoio.

Aos colegas de república, que também fizeram parte de minha vida dentro da Universidade e fora dela durante os anos em que freqüentei o departamento de química. A Rodrigo e Elisabeth Neumann; a Luciano Lazzarini Wolff, Cleto Kaveski Peres, Elton Assis, Maciel Batista Paulino e Silvio Rachinski. Por todo o convívio, apoio e pelas boas lembranças que levarei destes dias.

Agradeço a meus pais pelo carinho, incentivo, apoio e toda providência. A minha mãe por ter me criado da melhor maneira que pôde, por ter me compreendido nos momentos difíceis e ter me acolhido de braços abertos em todo o tempo. A meu pai por tudo de positivo que me ensinou, à determinação, ao amor que demonstrava, e por ter me proporcionado a grande oportunidade de estudar e ingressar em uma Universidade Federal. Sem o seu apoio não teria chegado até aqui. A eles dedico esta conquista como demonstração de minha gratidão e do valor da vida, que eles me deram.

Agradeço à minha esposa, Luciane Morretes de Freitas, pelo amor, pelas orações, pela compreensão, companheirismo, apoio e incentivo. Pelo convívio dos últimos anos e por ter me acompanhado com toda a dedicação durante o mestrado, desde a inscrição no processo seletivo, na alegria da aprovação e até nas madrugadas acordado para a conclusão do trabalho escrito. Também a ela pertence esta vitória.

À minha irmã, Denise Carli de Freitas, junto de quem vivi os momentos mais tristes e as experiências mais felizes de minha juventude, pelo convívio, apoio, amizade e companheirismo.

À minha avó Eny Mello, pelo carinho, pelo ensinamento, pelo temor a Deus, pela esperança e pelas orações e todo incentivo à minha formação.

À minha outra avó, Dona Tita, pelo apoio, incentivo e por todo o crédito depositado na minha geração.

Aos irmãos da Igreja, que participam desta conquista.

À CAPES, ao CNPq, à Fundação Araucária, ao Programa de Pós-Graduação em Química e à Universidade Federal do Paraná.

A todos os demais que participaram, incentivaram e acreditaram, meus sinceros agradecimentos.

*O temor do SENHOR é o princípio da sabedoria,  
e o conhecimento do Santo é prudência  
Provérbios 9:10*

*Na verdade, há um espírito no homem,  
e o sopro do Todo-Poderoso o faz sábio  
Jó 32:8*

*Porque nenhum de nós vive para si mesmo, nem morre para si.  
Porque, se vivemos, para o Senhor vivemos, se morremos, para o Senhor morremos.  
Quer pois, vivamos ou morramos, somos do Senhor.  
Romanos 14: 7 – 8*

## RESUMO

Neste trabalho o comportamento termocrômico em solução dos complexos  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  (**I**) e  $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$  (**N**) foi estudado através de métodos de modelagem molecular. Foram aplicados os níveis de teoria HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ em estruturas elucidadas por difratometria de raios X dos compostos citados, visando a obtenção das suas geometrias de equilíbrio. Utilizando o mesmo nível de teoria usado para determinar as geometrias de equilíbrio, as frequências vibracionais dos compostos foram calculadas. Também foram realizados os cálculos das transições eletrônicas destes complexos por meio da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT//B3LYP/LANL2DZ) e por meio do método INDO/S. Além dos complexos **I** e **N**, foram estudados por métodos de química teórica possíveis produtos resultantes da sua solubilização. As moléculas mononucleares possivelmente provenientes da dissociação de **I** e **N** tiveram suas geometrias otimizadas e seus espectros vibracional e eletrônico calculados. Neste estudo são também discutidos a aplicação do método PCM ao estudo de alcóxidos de vanádio(IV) e a qualidade dos cálculos realizados. Para a espécie **I** constatou-se que os resultados espectroscópicos experimentais são compatíveis com os calculados, o que reforça a hipótese de que o termocromismo origina-se de um equilíbrio de agregação/dissociação molecular. Entretanto, os resultados calculados e experimentais para a espécie **N** ainda não são conclusivos no que diz respeito à nuclearidade das espécies químicas presentes em solução.

Palavras-chave:

1. alcóxidos de vanádio(IV)
2. termocromismo em solução
3. modelagem molecular

## ABSTRACT

In this work the thermochromic behaviour exhibited by the complexes  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  (**I**) e  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  (**N**) in hexane or toluene solutions was studied by a molecular modelling approach. Methodologies HF/6-31G and B3LYP/LANL2DZ were applied starting from structural data obtained by single-crystal X-ray diffractometry, aiming to get optimized geometries and vibrational frequencies. Electronic spectra were obtained through Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT//B3LYP/LANL2DZ) and INDO/S Hamiltonian. Complexes **I** and **N**, and their respective monomeric forms (possibly produced by molecular dissociation during the solubilization process), were also studied using theoretical methods. The inclusion of solvent effects in the system was performed by the PCM method. Calculated results obtained for species **I** fit extremely well with experimental spectroscopic data, giving support to the hypothesis that the thermochromic behaviour in this system could be explained by an aggregation/dissociation equilibrium. However, calculated and experimental data for complex **N** do not give a conclusive indication of the nuclearity of the vanadium(IV) species in solution.

Key words: 

1. Vanadium(IV) alkoxides
2. Thermochromism in solution
3. Molecular modelling

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Representação da estrutura molecular do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ elucidada por difratometria de raios X.	4
Figura 2:	Espectros eletrônicos do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ em diversas temperaturas. (Colaboração de Nunes, G. G. e Westrup, K. M.)	4
Figura 3:	Mecanismo proposto para o equilíbrio que gera a resposta termocrômica no complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ em solução.	5
Figura 4:	Representação ORTEP <sup>(14)</sup> da Estrutura Molecular do Complexo Binuclear Neopentóxido de Vanádio, $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$	6
Figura 5:	Geração da superfície acessível ao solvente.	13
Figura 6:	Os <i>tesserae</i> , pequenos triângulos que contêm cargas elétricas que interagem com a molécula estudada, simulando a interação com o solvente.	13
Figura 7:	Representação da estrutura molecular do complexo mononuclear tetra- <i>terc</i> -butóxido de vanádio, resolvida por difração de elétrons em fase gasosa (GED).	19
Figura 8:	O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[V(\text{OBU}^t)_4]$ em solução com hexano, (Obtido por Nunes, G.G.).	21
Figura 9:	Espectro vibracional simulado do $[V(\text{OBU}^t)_4]$ no nível HF/6-31G.	21
Figura 10:	Espectro vibracional simulado do $[V(\text{OBU}^t)_4]$ no nível B3LYP/LANL2DZ.	22
Figura 11:	Desdobramento dos orbitais d de um metal em um campo ligante octaédrico.	24
Figura 12:	Desdobramento dos orbitais d de um metal em um campo ligante tetraédrico.	25
Figura 13:	Espectro Eletrônico do $[V(\text{OBU}^t)_4]$ em solução de hexano (obtido por Nunes, G.G.).	26

Figura 14: Desdobramento previsto dos termos espectroscópicos ${}^2E$ e ${}^2T_2$ (de complexos de simetria $T_d$ ), devido à diminuição de simetria em espécies químicas tetracoordenadas de simetria $S_4$ .	26
Figura 15: Espectro do $[V(OBu^t)_4]$ simulado por TDDFT (B3LYP/LANL2DZ).	27
Figura 16: Espectro do $[V(OBu^t)_4]$ simulado pelo programa INDO/S.	28
Figura 17: Composição dos orbitais de fronteira do $[V(OBu^t)_4]$ calculados pelos métodos TDDFT e INDO/S.	29
Figura 18: Efeito termocrômico do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_6]$ em solução.	32
Figura 19: Espectros eletrônicos do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ em solução com tolueno em diversas temperaturas. (Colaboração de Nunes, G. G. e Westrup, K. M.)	33
Figura 20: Representação ORTEP <sup>13</sup> da estrutura molecular do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ , determinada por difratometria de raios X.	33
Figura 21: Suposto equilíbrio que geraria o efeito termocrômico nas soluções do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_6]$ .	34
Figura 22: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ no estado sólido, em emulsão com óleo mineral (Nujol) (obtido por Nunes, G.G.)	35
Figura 23: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ em solução de hexano a 298 K e 203 K (obtido por Nunes, G.G.).	36
Figura 24: Geometria final do $[V(OPr^i)_4]$ em HF/6-31G. Neste caso, o íon metálico apresenta-se no centro de um tetraedro ligeiramente alongado.	37
Figura 25: Espectro simulado a partir do cálculo das frequências vibracionais do complexo $[V(OPr^i)_4]$ no nível de teoria HF/6-31G.	38

Figura 26: Espectro simulado a partir do cálculo das frequências vibracionais do complexo $[V(OPr^i)_4]$ no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.	38
Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ em solução com hexano a 298 K.	39
Figura 28: Espectro simulado a partir do cálculo das frequências vibracionais do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ no nível de teoria HF/6-31G.	40
Figura 29: Espectro simulado a partir do cálculo das frequências vibracionais do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.	40
Figura 30: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ solubilizado em hexano a 203 K.	41
Figura 31: Simulação do espectro eletrônico do complexo $[V(OPr^i)_4]$ com base no cálculo das 30 transições de menor energia pelo método TDDFT (B3LYP/LANL2DZ).	43
Figura 32: Simulação do espectro eletrônico do complexo $[V(OPr^i)_4]$ com base no cálculo das 30 transições de menor energia pelo método INDO/S.	44
Figura 33: Espectro da solução do $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ a 293 K.	44
Figura 34: Espectro eletrônico do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ calculado pelo método TDDFT (B3LYP/LANL2DZ).	47
Figura 35: Espectro eletrônico do complexo $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ calculado pelo método INDO/S.	48
Figura 36: Espectro da solução de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ a 193 K.	48
Figura 37: Diagrama ORTEP <sup>13</sup> da estrutura molecular do complexo binuclear octaneopentóxido de divanádio(IV), $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$	52
Figura 38: Comportamento termocrômico do complexo $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ , demonstrado pelo aspecto da solução em hexano em diferentes temperaturas.	52

Figura 39: Espectro UV-Vis do complexo $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ em solução em várias temperaturas.	53
Figura 40: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ no estado sólido <sup>49</sup> , registrado em emulsão com Nujol.	54
Figura 41: Espectro vibracional do complexo $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ , calculado por HF/6-31G a partir dos dados estruturais obtidos por difratometria de raios X.	54
Figura 42: Espectro do complexo $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ em solução com hexano a 298 K.	56
Figura 43: Estrutura tetranuclear apresentada por Schubert para um complexo tetranuclear de titânio(IV).	57
Figura 44: Estrutura de um complexo tetranuclear de Vanádio(IV) com oxigênios em ponte.	58
Figura 45: Proposta de mecanismo para ocorrência do termocromismo no sistema neopentóxido de vanádio(IV).	59
Figura 46: Espectro eletrônico do neopentóxido binuclear de vanádio(IV), simulado com TDDFT B3LYP/LANL2DZ no estado tripleto.	60
Figura 47: Espectro eletrônico do neopentóxido tetranuclear de vanádio(IV), simulado usando o método INDO/S no estado quinteto.	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Comparação entre geometrias GED, HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ. Os valores experimentais referem-se à estrutura representada na Figura 7.	19
Tabela 2:	Principais bandas de absorção do espectro experimental do $[V(OBu^t)_4]$ (Exp.), suas atribuições tentativas (Atrib.) e as posições de absorção calculadas pelas análises vibracionais das geometrias HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ. Valores expressos em $cm^{-1}$ .	22
Tabela 3:	Principais transições na região dos orbitais de fronteira do $[V(OBu^t)_4]$	28
Tabela 4:	Composição dos orbitais moleculares calculados pelo INDO/S para o $[V(OBu^t)_4]$ . Energia em unidades atômicas (1 hartree = 27,2114 eV).	29
Tabela 5:	Composição dos orbitais moleculares calculados pelo TDDFT para o $[V(OBu^t)_4]$	30
Tabela 6:	Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e forças de oscilador TDDFT (f) para as principais transições eletrônicas, com e sem o método PCM, em três complexos mononucleares de vanádio(IV).	31
Tabela 7:	Principais frequências vibracionais calculadas para o complexo $[V(OPr^i)_4]$ nos níveis HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ e posições das principais bandas de absorção do espectro experimental da Figura 26.	39
Tabela 8:	Principais bandas dos espectros vibracionais experimentais no estado sólido e em baixas temperaturas, e principais picos dos espectros calculados HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ para o complexo binuclear. Frequências expressas em $cm^{-1}$ .	42
Tabela 9:	Comparação entre as transições de baixa energia calculadas pelos métodos teóricos para o $[V(OPr^i)_4]$ e o espectro da solução do $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ solubilizado em hexano a 293 K.	45

Tabela 10: Transições do $[V(OPr^i)_4]$ na região do visível calculadas pelo TDDFT	45
Tabela 11: Composição dos orbitais moleculares calculados pelo TDDFT para o $[V(OPr^i)_4]$ . Energia em unidades atômicas (1 hartree = 27,2114 eV).	45
Tabela 12: As transições do $[V(OPr^i)_4]$ calculadas pelo INDO/S	46
Tabela 13: Composição dos orbitais moleculares calculados pelo INDO/S para o $[V(OPr^i)_4]$	46
Tabela 14: Comparação entre as transições de baixa energia calculadas pelos métodos teóricos e o espectro da solução do $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ em hexano a 293 K	49
Tabela 15: Principais transições eletrônicas do $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ calculadas por TDDFT	49
Tabela 16: Composição dos orbitais de fronteira do $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ calculados pelo TDDFT. Energia expressa em unidades atômicas.	50
Tabela 17: Principais transições eletrônicas do $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ calculadas pelo INDO/S	50
Tabela 18: Composição dos orbitais de fronteira do $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ calculados pelo INDO/S. Energia expressa em unidades atômicas.	51
Tabela 19: Atribuições tentativas das principais bandas do espectro vibracional no estado sólido <sup>39</sup> e estimativas teóricas HF/6-31G para o complexo $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$	55
Tabela 20: Composição dos orbitais de fronteira do $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$	61
Tabela 21: Principais transições eletrônicas do $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ calculadas por TDDFT	62

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 COMPOSTOS TERMOCRÔMICOS .....	1
1.2 MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR.....	6
1.2.1 O Método de Hartree-Fock .....	8
1.2.2 Teoria do Funcional da Densidade .....	10
1.3 O MÉTODO PCM .....	12
2 OBJETIVOS .....	14
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 METODOLOGIA.....	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
4.1 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA AO TETRA-TERC-BUTÓXIDO DE VANÁDIO .....	18
4.1.1 Otimizações de geometria .....	18
4.1.2 Análises Vibracionais.....	20
4.1.3 Cálculo das Transições Eletrônicas .....	23
4.1.3.1 Desdobramentos de níveis de energia.....	23
4.2 EMPREGO DO MÉTODO PCM.....	30
4.3 ESTUDO DO TERMOCROMISMO DO $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ EM SOLUÇÃO.....	32
4.3.1 Otimização de Geometria e Análise Vibracional .....	35
4.3.2 Espectroscopia eletrônica.....	43
4.4 ESTUDO DO TERMOCROMISMO EM SOLUÇÃO DO COMPLEXO $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ .....	52
4.4.1 Análise vibracional.....	54
4.4.2 Molécula tetranuclear.....	59
4.4.3 Espectroscopia Eletrônica.....	60
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	64
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

## 1 INTRODUÇÃO

Denomina-se cromismo a variação reversível de parâmetros de espectroscopia eletrônica em sistemas físico-químicos relacionadas com perturbações.<sup>1</sup> Essas variações podem ser o surgimento de determinadas bandas no espectro e o desaparecimento de outras, bem como mudanças na intensidade de bandas já existentes.

O cromismo engloba uma série de fenômenos que podem ser classificados de acordo com a perturbação que gera as mudanças no espectro. Algumas das formas mais conhecidas de cromismo são o fotocromismo, o eletrocromismo, o ionocromismo, o solvatocromismo e o termocromismo. O fotocromismo talvez seja a forma mais estudada, onde uma mudança de cor é causada pela incidência de radiação visível ou ultravioleta sobre o sistema fotocromico. Um exemplo bem conhecido de sistema fotocromico são as chamadas lentes fotocromáticas.<sup>2</sup> O eletrocromismo, por sua vez, é a alteração gerada pela aplicação de uma diferença de potencial ao sistema, e pode ser empregado em janelas de prédios e automóveis. As aplicações tecnológicas do eletrocromismo geralmente incluem dispositivos eletrônicos que, quando acionados, produzem uma diferença de potencial em um sistema e alteram sua coloração.<sup>1,3</sup> O ionocromismo é outro fenômeno bastante conhecido, presente nos clássicos indicadores utilizados em química analítica. Neste caso, o cromismo pode ser gerado, por exemplo, pela variação de pH ou pela presença de íons metálicos. O solvatocromismo é a mudança de cor de um composto químico com a mudança do solvente, enquanto o termocromismo é a alteração espectral reversível ocasionada pela mudança de temperatura em uma pequena faixa.

### 1.1 COMPOSTOS TERMOCRÔMICOS

O termocromismo pode ser induzido de forma direta ou indireta. No termocromismo direto, o fenômeno ocorre por influência da temperatura sobre o composto no qual a variação espectral ocorre. No termocromismo indireto, a temperatura influi sobre o meio no qual o composto termocrômico está inserido,

provocando a resposta termocrômica. Esse fenômeno pode ocorrer em compostos inorgânicos por causas como transições de fase, *spin crossover* induzido, diminuição do *band gap* em sólidos condutores, variações na esfera de coordenação e reações químicas reversíveis.<sup>1,4</sup> Já nos compostos orgânicos o termocromismo pode ocorrer, dentre outras possibilidades, devido a reações químicas reversíveis, rearranjos moleculares ou mudanças conformacionais.

O termocromismo apresenta-se especialmente interessante devido às suas aplicações científicas, tecnológicas e comerciais em geral. Exemplos das tecnologias desenvolvidas são sistemas de cristal líquido e os chamados corantes leuco.<sup>5</sup> Os primeiros são sistemas nos quais o alinhamento das moléculas que formam o cristal líquido muda conforme a variação da temperatura, interferindo assim na refração da luz e, portanto, na percepção visual do sistema. Geralmente, as moléculas do cristal líquido apresentam-se encapsuladas em outro material que isola suas partículas e as aloja em uma matriz. O cristal líquido assim obtido é um material de alta qualidade e durabilidade, utilizado para aplicações que requerem um melhor desempenho e apresentam, em geral, um custo maior. Os corantes leuco, por sua vez, são compostos termocrômicos de qualidade inferior, utilizados para aplicações decorativas em geral, e que não exigem uma vida útil tão longa quanto a do cristal líquido.

As aplicações dos compostos termocrômicos são várias, indo desde a confecção de brindes e brinquedos até o acompanhamento de mudanças metabólicas em doenças como o câncer de mama.<sup>5</sup> Algumas aplicações tecnológicas são na área de segurança. Nestes casos, o efeito da cor pode ser aplicado em lugares em que se trabalha com temperaturas extremas, como em laboratórios, indústrias ou oficinas, incluindo a sinalização de máquinas ou motores. Desta forma, o aparecimento de uma cor diferente em um objeto pode alertar sobre a sua temperatura, como em um cadinho ou uma vidraria de laboratório, ou mesmo em uma tampa de radiador de automóvel, evitando assim acidentes com queimaduras. Outra aplicação bastante comentada é das assim chamadas janelas inteligentes.<sup>6</sup> Trata-se de um gel contendo um composto termocrômico contido entre duas lâminas de vidro, ou da aplicação de um filme contendo o material sobre a janela. Quando o ambiente está frio, as janelas mantêm-se transparentes e permitem uma maior incidência de raios solares no interior da construção. Com o aumento da temperatura, as janelas tornam-se

gradativamente mais escuras, protegendo as pessoas e os objetos no interior do prédio e mantendo a temperatura no interior.

Os corantes leuco também apresentam variadas possibilidades de aplicação. Como são materiais de custo relativamente baixo, podem ter aplicações em produtos comerciais mais acessíveis, como em canecas, camisetas, brindes, brinquedos e rótulos de produtos. Podem ser inseridos em termoplásticos, ou mesmo em polímeros cruzados,<sup>7</sup> ou podem ser simplesmente misturados com determinadas tintas e utilizados para pintar paredes ou outras superfícies.

Existem relatos do termocromismo já em publicações científicas do século XIX.<sup>8</sup> Contudo, o que se sabe sobre compostos termocrômicos é relativamente pouco. Os primeiros trabalhos mais detalhados dirigidos ao estudo do termocromismo são os artigos de Day,<sup>9,10</sup> em que são apresentados ensaios simples, como testes de exposição a chamas, para a verificação do termocromismo. Hoje, devido à possibilidade de aplicações tecnológicas, à descoberta de novos sistemas apresentando resposta termocrômica e ao desenvolvimento de técnicas analíticas e teorias sobre a estrutura molecular e eletrônica dos compostos, o número de trabalhos sobre o termocromismo vem aumentando. Os estudos sobre estes compostos tem sido impulsionado pela aplicação de técnicas físico-químicas, espectroscópicas e de modelagem molecular, dentre outras, objetivando a elucidação dos mecanismos geradores da resposta termocrômica, bem como a ampliação das aplicações potenciais do termocromismo.

Nosso grupo de pesquisa, na Universidade Federal do Paraná, possui experiência na síntese e caracterização de alcóxidos de vanádio, ferro, titânio e nióbio.<sup>11</sup> Recentemente foi observado em nossos laboratórios o fenômeno do termocromismo em solução de alcóxidos de vanádio (IV). Nunes *et al.* descreveram, em 2005,<sup>12</sup> o termocromismo em solução do complexo binuclear  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  (ver estrutura de raios X na Figura 1). Quando este complexo é solubilizado em tolueno à temperatura ambiente, produz-se uma solução azul-cobalto. Quando esta solução é resfriada, sua coloração altera-se gradativamente do azul para o amarelo ouro, passando pelo verde. Os espectros eletrônicos deste sistema em diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 2.

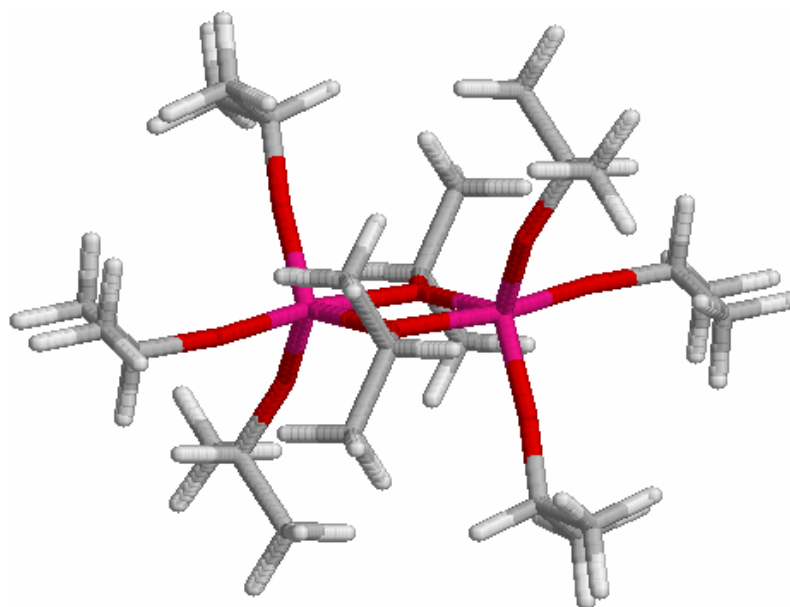


Figura 1: Representação da estrutura molecular do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  elucidada por difratometria de raios X.<sup>12</sup> Os centros de vanádio(IV) estão indicados em rosa e os de oxigênio em vermelho.

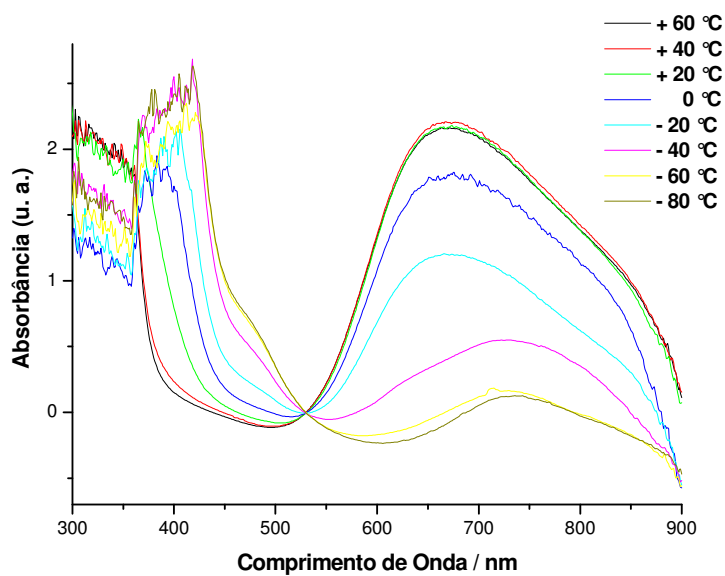


Figura 2: Espectros eletrônicos do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  em diversas temperaturas. O solvente utilizado foi o hexano. Concentração da solução:  $1,84 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  (Colaboração de Nunes, G. G. e Westrup, K. M.).

Observa-se, na Figura 2, que o abaixamento gradual da temperatura leva ao desaparecimento da banda de absorção centrada em 674 nm, característica da espécie química de alta temperatura (azul) e ao aparecimento de duas novas absorções, uma em torno de 735 nm e outra (ombro) em 470 nm, relativas à espécie amarela. Acredita-se que este fenômeno de resposta termocrômica esteja associado a um equilíbrio de agregação que ocorre com o composto quando é dissolvido. Segundo esta proposta, em baixas temperaturas, o complexo de vanádio seria binuclear, ou seja, conteria dois centros de vanádio(IV), e existiria em solução numa forma similar à apresentada na Figura 1. Em temperaturas mais altas, próximas da ambiente, esta espécie se desagregaria, gerando dois complexos mononucleares, num equilíbrio reacional, como apresentado na Figura 3.

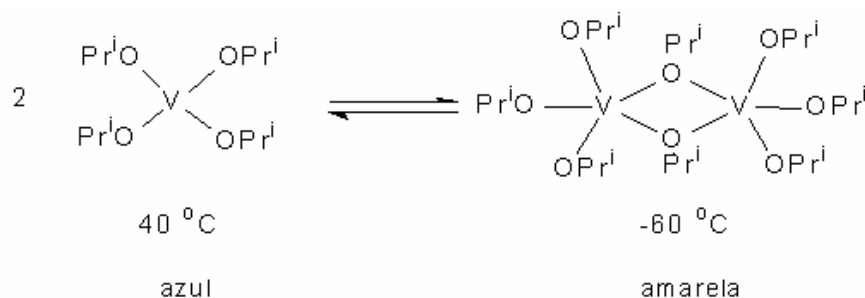


Figura 3: Mecanismo proposto para o equilíbrio que gera a resposta termocrômica no complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  em solução.<sup>12</sup> A indicação “Pr<sup>i</sup>” representa o radical isopropila.

No ano seguinte, foi relatado pelo nosso grupo de pesquisa um sistema<sup>13</sup> parecido com o descrito acima, com a diferença que o novo complexo apresenta ligantes neopentóxido (Figura 4), ao invés de isopropóxido (Figura 1).

O presente estudo visa ampliar a nossa compreensão do fenômeno termocrômico nesses sistemas, para que se possa avaliar posteriormente aplicações científicas e tecnológicas dos compostos em questão. Tendo esta proposta como ponto de partida, faz-se necessário agregar o maior número possível de evidências e dados sobre as estruturas moleculares e eletrônicas dos

complexos, para que se possa confirmar o mecanismo proposto ou sugerir uma nova interpretação para o comportamento destes complexos em solução.

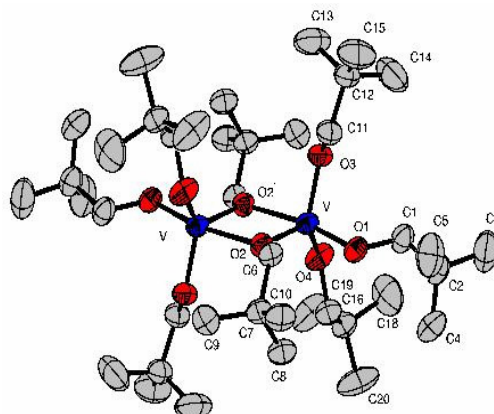


Figura 4: Representação ORTEP<sup>(14)</sup> da Estrutura Molecular do Complexo Binuclear Neopentóxido de Vanádio,  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]^{13}$

## 1.2 MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR

Métodos de modelagem molecular fornecem dados que servem como base para a discussão de problemas experimentais<sup>15</sup> e visam fornecer modelos consistentes do sistema em estudo através da aplicação de teorias físicas em diferentes níveis. Esses modelos ajudam (i) a inferir sobre a estrutura atômica e eletrônica de sistemas físico-químicos, (ii) a sugerir, desenvolver e aperfeiçoar métodos experimentais e (iii) a solucionar problemas que não podem ser resolvidos pela simples experimentação. É possível também, através da química teórica, fazer previsões a respeito de estruturas propostas, porém não confirmadas experimentalmente. Assim pode-se prever o comportamento de moléculas hipotéticas, confirmar ou descartar proposições ou estimar propriedades de moléculas antes mesmo de sua síntese. Os diversos métodos de modelagem molecular podem fornecer dados sobre estruturas eletrônicas, superfícies de potencial, superfícies de isodensidade, potencial químico e outras propriedades termodinâmicas, eletronegatividade, cargas parciais, dentre outros.

Os métodos de modelagem molecular podem ser classificados, de maneira geral, em dois tipos principais<sup>15,16</sup>:

1) Os que utilizam teorias vindas da física clássica, como a mecânica newtoniana e a teoria clássica do eletromagnetismo. Estes são chamados genericamente de mecânica molecular<sup>15</sup>, e servem principalmente para descrever moléculas grandes, como polímeros e certas moléculas com atividade biológica, devido à rapidez com que geram resultados. São usados nos casos em que não se requer um conhecimento aprofundado da estrutura eletrônica, que pode ser sacrificado em prol da redução do tempo gasto para se efetuar os cálculos (custo computacional).

2) Os que utilizam a mecânica quântica.<sup>16,17</sup> Os métodos de mecânica quântica mais conhecidos e amplamente utilizados são três: os chamados *ab initio*, os métodos semi-empíricos e os que utilizam funcionais de densidade para gerar valores de propriedades moleculares.

Os métodos *ab initio* são os mais convencionais, em que se gera uma função de onda para o sistema e, a partir de funcionais da equação de onda,<sup>18,19</sup> se obtêm as propriedades químicas das moléculas. Dentre eles, o mais tradicional é o chamado método de Hartree-Fock (HF), mas há também outros que se baseiam nos mesmos princípios, porém visam corrigir deficiências do modelo de HF e usam algoritmos mais elaborados. São os métodos pós-Hartree-Fock como, por exemplo, os que fazem uso da teoria das perturbações de Møller Plesset, chamados genericamente de MP# (MP1, MP2, MP3,...). Eles produzem resultados mais refinados, mas levam a um custo computacional bastante elevado e seu uso é feito geralmente em casos em que se exige especial acurácia.

Os métodos semi-empíricos<sup>16</sup>, por sua vez, são mais simplificados que os *ab initio*, devido à maior utilização de aproximações. Estes métodos utilizam parâmetros experimentais ou pré-calculados para cada átomo em substituição a determinadas integrais calculadas pelos métodos *ab initio*. Uma menor parte do sistema é tratada através da resolução particular da função de onda para aquela estrutura em especial. No caso de uma molécula, apenas os orbitais de valência são calculados de maneira a se adequarem à estrutura estudada, sendo que os elétrons de caroço são estudados através de parâmetros fixos que se baseiam em dados experimentais e em cálculos realizados previamente por níveis de teoria mais elaborados.

Os métodos que utilizam funcionais da densidade para o estudo da estrutura eletrônica são chamados de métodos DFT (do inglês *Density Functional*

*Theory*, Teoria do Funcional da Densidade). Nestes casos, a partir de um funcional que descreve a densidade eletrônica do sistema são aplicados outros funcionais para a obtenção de propriedades químicas.

Nas próximas seções serão apresentados detalhes sobre os métodos utilizados neste trabalho.

### 1.2.1 O Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock parte do princípio de que a função de onda que descreve o sistema molecular pode ser representada por uma expressão matemática denominada *Determinante de Slater*,<sup>16</sup> apresentado na equação abaixo,

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

onde  $N$  representa o número de elétrons do sistema e  $\chi_N$  representam as funções relativas a cada um dos elétrons. Essas funções são chamadas de spin-orbitais e são funções das coordenadas espaciais e de spin de cada elétron.

O problema encontrado no uso do determinante de Slater é que não se consegue resolver uma expressão que descreva de maneira exata um sistema em que há mais de três corpos em movimento interagindo entre si, gerando um problema na resolução da função de onda para átomos multieletrônicos. Ainda que se considere que os núcleos estão fixos no espaço, temos ainda os elétrons em movimento e repelindo-se mutuamente. Um elétron em movimento interfere no deslocamento de um segundo elétron que, por sua vez, interfere na movimentação do primeiro. Considerando que em uma molécula há vários elétrons, temos um caso que não pode ser solucionado algebricamente e a resolução de um problema nesses termos, portanto, deve ser obtida mediante aproximações. Assim, o método de Hartree-Fock consiste em partir de uma função de onda tentativa, submetê-la ao operador de Fock, comparar a função de onda emergente com a anterior e testar a convergência da resposta. Essa função

de onda tentativa consiste em um determinante de Slater composto por funções monoelétrônicas.

A abordagem matemática utilizada pela teoria de Hartree-Fock para as sucessivas aproximações baseia-se no princípio variacional.<sup>17</sup> Esse método afirma que o valor médio do operador hamiltoniano (a energia) para uma função que não seja a real será sempre maior ou igual ao valor da energia real (obtida somente através da função de onda real do sistema). Então, uma função de onda tentativa nunca terá um valor de energia abaixo do exato, ou seja:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{\text{exata}} \quad (2)$$

A construção dos spin-orbitais que representam o sistema mecânico-quântico em questão é feita por uma combinação linear de funções de base.<sup>15</sup> Cada função de base é multiplicada por um coeficiente que representa a sua participação no spin-orbital, e a energia calculada para o sistema depende diretamente do acerto destes coeficientes. Tendo em mãos estas funções de base, um valor é arbitrado para cada um de seus coeficientes de maneira tentativa, no que é comumente chamado de “chute inicial”. Um valor gerado por uma tentativa deste tipo dificilmente estará próximo o suficiente da solução final. Sistemáticamente são realizadas, então, variações nos coeficientes das funções de base, sempre obedecendo às restrições impostas pela mecânica quântica.<sup>18</sup> Essas variações visam minimizar o valor médio do operador Hamiltoniano (energia total).

As aproximações do método de Hartree-Fock ocorrem através de um processo chamado de ciclo SCF (*Self consistent field*, expressão inglesa para campo autoconsistente). Neste processo, o primeiro passo para a resolução da estrutura eletrônica de um sistema (uma molécula, por exemplo), consiste na escolha do conjunto de funções de base (existem vários conjuntos de funções de base que diferem entre si no tamanho das funções e na qualidade dos resultados obtidos). Escolhidas as funções de base a serem utilizadas, o próximo passo é sugerir os coeficientes iniciais para cada função, o que pode ser feito através de algum cálculo rápido, como o método de Hückel.<sup>19</sup> Sugeridos os coeficientes iniciais, é feito então o cálculo da energia. Através da racionalização da energia da molécula em função da composição dos orbitais moleculares, faz-se então uma variação nos coeficientes das funções de base buscando-se diminuir a

energia do sistema. Havendo sucesso na redução da energia, o cálculo prossegue fazendo alterações até o momento em que ocorre a convergência, ou seja, quando as operações para redução da energia do sistema deixam de produzir alterações significativas dentro de uma faixa pré-estabelecida. A função de onda alcançada é tida então como a descrição mais próxima possível da molécula no seu estado fundamental para aquele conjunto de bases, e que pode ser utilizada para o cálculo das propriedades químicas desta molécula.

Historicamente, o método de Hartree-Fock representou uma grande evolução da química teórica,<sup>20</sup> tendo possibilitado, através de sua implantação em computadores, o cálculo eficiente de propriedades químicas através da teoria quântica.

### 1.2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos DFT são uma alternativa aos métodos *ab initio* HF e pós-HF. A grande vantagem da abordagem DFT é o fato de que ela apresenta resultados comparáveis a alguns cálculos pós-HF em termos de qualidade de resultados, porém com um custo computacional reduzido. A qualidade dos resultados deve-se à possibilidade de serem incluídas parcelas referentes a efeitos que não são levados em conta pelo método de Hartree-Fock. O baixo custo computacional, por sua vez, deve-se a uma diminuição do número de integrais a serem resolvidas em relação aos cálculos pós-HF.<sup>21</sup>

A proposta de se empregar a densidade eletrônica remonta aos trabalhos de Drude, que propôs o estudo da condução térmica e elétrica em sólidos tratando os elétrons como se fossem um gás. Já o conceito de funcional da densidade foi utilizado pela primeira vez nos artigos de Thomas e Fermi, que posteriormente foi aperfeiçoado por Dirac. No entanto, este trabalho pioneiro para a descrição de propriedades físicas através de funcionais da densidade falha quando trata a ligação química ou a estrutura eletrônica em camada dos átomos. O trabalho de Thomas e Fermi, posteriormente aperfeiçoado por Dirac,<sup>22</sup> não utilizava funções de onda para a geração da densidade eletrônica, e sim distribuições estatísticas provenientes da teoria cinética dos gases. Uma perspectiva histórica mais detalhada a respeito dos precedentes da atual teoria do

funcional de densidade, com respeito aos trabalhos de Drude, Thomas, Fermi e Dirac pode ser encontrado nos trabalhos de Morgon e Coutinho<sup>16</sup> e de Vianna, Fazio e Canuto.<sup>22</sup>

A moderna Teoria do Funcional da Densidade surge com os teoremas de Hohenberg-Kohn.<sup>23</sup> Estes pesquisadores demonstram em seu artigo que, assim como a função de onda do estado fundamental é unívoca, a densidade eletrônica do estado fundamental também é única para um determinado potencial externo. O segundo teorema afirma que a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser obtida variacionalmente, ou seja, a partir de uma densidade eletrônica tentativa pode-se variar a função densidade sucessivamente e de forma sistemática até que ela atinja um valor mínimo de energia. Esta seria a densidade eletrônica do estado fundamental.

Um ano após a publicação do artigo contendo os teoremas de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham mostraram como aplicar as equações variacionais para se chegar à densidade eletrônica do estado fundamental de forma autoconsistente.<sup>24</sup> Para tanto, são usados orbitais monoelétrônicos de modo análogo ao método de Hartree-Fock, mas trabalhando-se com a densidade eletrônica. A partir daí vieram os sucessivos aperfeiçoamentos e a utilização de aproximações cada vez mais elaboradas, até que se chegou aos métodos utilizados hoje.

Os funcionais a serem aplicados sobre a função densidade para a obtenção de propriedades químicas baseiam-se em diferentes aproximações. Todos eles, no entanto, apresentam-se sob a forma geral da equação abaixo:<sup>25</sup>

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]. \quad (3)$$

Na equação acima,  $F[\rho(r)]$  é o funcional universal da densidade eletrônica e pode ser dividido em:  $T_s[\rho(r)]$ , que é o termo que se relaciona com a energia cinética dos elétrons sem levar em conta as interações entre eles;  $J[\rho(r)]$ , que se relaciona com a interação coulômbica entre os elétrons; e  $E_{xc}[\rho(r)]$ , que é o chamado funcional de troca e correlação. Os dois primeiros termos apresentam parcelas que podem ser descritas de forma exata, porém partem de pressupostos imprecisos, como a não interatividade entre os elétrons. O termo de troca e correlação, por sua vez, engloba correções para  $T_s[\rho(r)]$  e  $J[\rho(r)]$  e outras expressões para acrescentar efeitos tratados por aproximações.

Existem diferentes formulações para a DFT, cada uma apresentando aproximações baseadas em diferentes propostas, sendo que estas diferenças estão contidas principalmente no termo de troca e correlação. A DFT, em suas diferentes formulações, apresenta funcionais distintos para gerar as propriedades químicas a partir da densidade eletrônica, e todos eles tratam da densidade eletrônica do estado fundamental. Para o estudo de moléculas em estados excitados, como é o caso dos estudos em que são descritas transições eletrônicas, são utilizados recursos adicionais, como a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, a TDDFT<sup>26</sup> (do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*). Esta se baseia em princípios da mecânica quântica dependente do tempo, aplicada através de métodos que utilizam funcionais da densidade.

### 1.3 O MÉTODO PCM

Os sistemas em equilíbrio químico estudados neste trabalho, nos quais se verifica o termocromismo, apresentam-se em solução. Ao se propor uma metodologia para o estudo de um sistema físico-químico, procura-se ao máximo modelar os fatores que compõem o meio, e isto inclui considerar se a molécula está inserida em uma fase condensada, como uma solução, e a natureza das interações que ela sofrerá nesse meio. Dentre as diferentes maneiras de se considerar os efeitos do solvente sobre o cálculo de propriedades químicas, o modelo do contínuo polarizável (PCM, *Polarizable Continuum Model*)<sup>27</sup> é um dos mais utilizados, por apresentar um custo computacional relativamente baixo e ser bem estabelecido, o que pode ser demonstrado por sua utilização em várias publicações.<sup>28</sup> O método PCM parte do pressuposto de que o meio (solvente) no qual a molécula está inserida pode ser considerado como sendo contínuo para todos os efeitos. Esse meio apresenta uma constante dielétrica que pode ser determinada experimentalmente. A partir desta aproximação, sugere-se que a molécula esteja no interior de uma cavidade formada no meio da fase condensada e interaja com a superfície desta cavidade.

Para gerar a cavidade, o PCM calcula a superfície acessível do solvente. A superfície da molécula é tida como sendo composta pela sobreposição das

esferas de van der Waals de cada átomo, e o diâmetro médio de uma molécula de solvente (probe) é considerado como base para estimar os lugares a que o solvente pode ter acesso (Figura 5), onde existirá o contato efetivo com a molécula estudada.

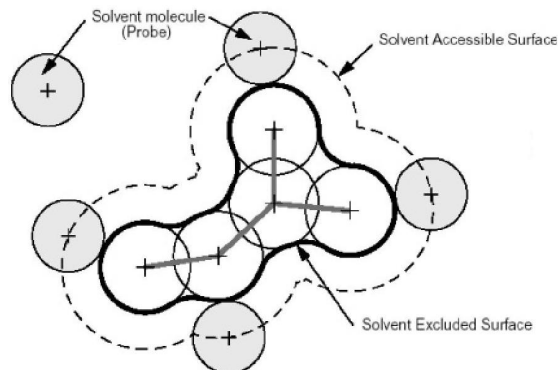


Figura 5: Geração da superfície acessível ao solvente<sup>28</sup>

Tomando como base a superfície acessível ao solvente, o cálculo PCM transforma estas superfícies formadas por esferas sobrepostas em poliedros de pequenas faces triangulares (Figura 6), que são chamados *tesserae*. A interação entre a molécula e o solvente é então simulada através de cargas elétricas pontuais colocadas no centro desses *tesserae*.

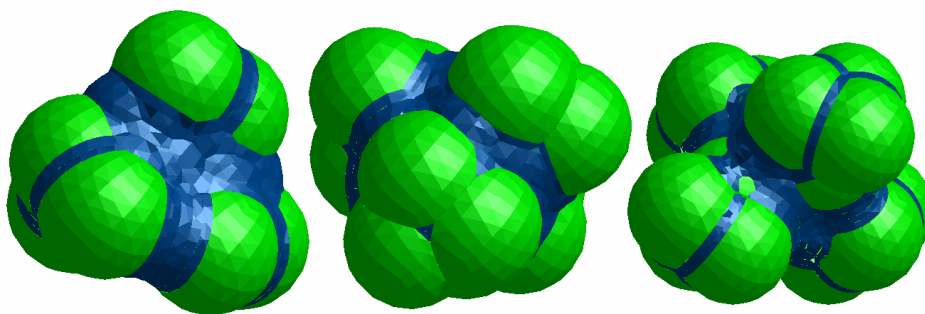


Figura 6: Os *tesserae*, pequenos triângulos que contêm cargas elétricas que interagem com a molécula estudada, simulando a interação com o solvente. As moléculas representadas são respectivamente os complexos  $[V(OPr^i)_4]$ , o  $[V(OBu^t)_4]$  e o  $[V(ONep)_4]$ . Imagens geradas pelo programa GDIS<sup>29</sup>

## 2 OBJETIVOS

Nosso grupo de pesquisa, na Universidade Federal do Paraná, tem tido sucesso na síntese e caracterização de alcóxidos metálicos contendo vanádio, ferro, titânio e nióbio, dominando há anos estas técnicas, tendo também vários artigos já publicados.<sup>11</sup> Dentre os resultados obtidos encontram-se descobertas inéditas relatadas recentemente, como a observação do termocromismo em alcóxidos de vanádio(IV) em solução.<sup>12,14</sup>

Embora este fenômeno do termocromismo em solução venha sendo estudado pelo nosso grupo desde a sua observação pela primeira vez, ele ainda não foi elucidado completamente. Há ainda questões a serem desvendadas com respeito ao mecanismo que leva à observação da resposta termocrômica.

Contamos com a utilização de várias técnicas para o estudo destes sistemas, às quais se somam os métodos de modelagem molecular utilizados na Universidade Federal do Paraná. Estes últimos servem para inferir sobre a estrutura dos complexos em solução, a qual não foi elucidada pelos métodos experimentais, havendo necessidade de suporte na química teórica. Isso se faz através da simulação das estruturas propostas e do cálculo de suas propriedades.

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Propor uma metodologia para o estudo teórico do comportamento espectroscópico de alcóxidos de vanádio em solução;
- Estudar o termocromismo dos sistemas  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  e  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ , propor estruturas e calcular propriedades de espécies químicas mono-, bi- e tetranucleares hipotéticas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar otimizações de geometria e análise vibracional dos modelos estruturais;
- Calcular transições e simular espectros eletrônicos e vibracionais dos sistemas;
- Correlacionar as variações espectrais eletrônicas e vibracionais calculadas com os resultados experimentais;

- Comparar os resultados gerados pelos diferentes métodos utilizados nos cálculos.

### 3 METODOLOGIA

A primeira etapa do trabalho consistiu na aplicação de métodos de química teórica ao estudo do complexo mononuclear  $[V(OBu^t)_4]$ .<sup>30</sup> Os métodos utilizados nesta etapa são os métodos que foram utilizados posteriormente para o restante das moléculas. Estes cálculos demonstraram a qualidade dos métodos aplicados a um alcóxido de vanádio. A estrutura foi otimizada em dois níveis de teoria (HF/6-31G<sup>31</sup> e B3LYP/LANL2DZ<sup>25,32</sup>) a partir da estrutura gerada experimentalmente por difração de elétrons em fase gasosa (GED), tendo sido realizados os cálculos das frequências vibracionais em seguida. As estruturas HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ serviram de ponto de partida para a aplicação dos métodos INDO/S<sup>33</sup> e TDDFT(B3LYP/LANL2DZ)<sup>26</sup> respectivamente. O nível de teoria HF/6-31G foi aplicado pela utilização do pacote de programas computacionais GAMESS,<sup>34</sup> e o nível de teoria B3LYP/LANL2DZ, o programa INDO/S e o método TDDFT foram aplicados com o pacote Gaussian 03.<sup>35</sup>

A resposta termocrômica verificada experimentalmente ocorre em soluções de tolueno e hexano. Como em modelagem molecular procura-se mimetizar ao máximo o ambiente químico real da molécula, levantou-se a possibilidade de se utilizar um método de simulação do efeito do solvente, juntamente com os cálculos de espectroscopia eletrônica. Os testes com relação à possibilidade da utilização de efeitos do solvente são apresentados na seção 4.2.

O presente trabalho utilizou métodos que apresentam um custo computacional relativamente elevado, devido tanto a características intrínsecas dos próprios métodos, como quanto à natureza e ao tamanho das moléculas. Para a realização dos cálculos, portanto, levando-se em conta a infra-estrutura disponível nos nossos laboratórios no início do mestrado, foi necessário reduzir ao máximo o custo computacional. Neste sentido, o primeiro passo foi verificar a relação custo-benefício da utilização de um método de simulação do solvente com relação ao seu efeito nos resultados espectroscópicos finais. Para tanto, empregou-se o método PCM,<sup>27</sup> já descrito anteriormente. O PCM foi testado em conjunto com o método TDDFT e, com base no resultado deste teste, prosseguiu-se com todas as moléculas utilizando a TDDFT e o INDO/S sem o uso do PCM.

A etapa seguinte consistiu em realizar otimizações de geometria das estruturas que, por hipótese, estariam associadas com o fenômeno do termocromismo, a saber, o  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ,<sup>11</sup> o  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ <sup>14</sup> e as espécies mononucleares que seriam provenientes da dissociação desses complexos, o  $[V(\text{OPr}^i)_4]$  e o  $[V(\text{ONep})_4]$ . A metodologia aplicada para o complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  e para o  $[V(\text{OPr}^i)_4]$  foi a mesma aplicada para o  $[V(\text{O}Bu^i)_4]$ . Para o complexo  $[V(\text{ONep})_4]$  foi aplicada a mesma metodologia mas, para para a espécie  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  a geometria e cálculo das frequências apresentados são somente aqueles obtidos com o nível HF/6-31G. A estrutura HF/6-31G foi utilizada para o cálculo TDDFT (B3LYP/LANL2DZ).

Foram realizados cálculos para um complexo tetranuclear de vanádio com ligantes neopentóxido. Para o cálculo da geometria partiu-se de uma estrutura arbitrária e realizaram-se cálculos com o método PM6,<sup>36</sup> contido no programa MOPAC 2007<sup>37</sup>, e no nível HF/STO-3G,<sup>31</sup> com o programa GAMESS. Somente os cálculos HF/STO-3G são apresentados aqui. Os cálculos HF/STO-3G, contudo, não chegaram a apresentar uma estrutura que fosse um ponto de mínimo da energia. A estrutura obtida, apesar de não representar uma geometria estável, foi usada somente para estimativas das transições eletrônicas pelo programa INDO/S.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Dados experimentais

Os dados experimentais apresentados nesta discussão, bem como os já apresentados nos capítulos anteriores, encontram-se nas referências citadas e são provenientes dos trabalhos de Haaland,<sup>32</sup> Nunes,<sup>38</sup> e Nunes *et al.*<sup>11,12</sup> e Westrup<sup>48</sup> e Westrup *et al.*<sup>13</sup> Os dados experimentais não referenciados foram obtidos recentemente por Giovana Gioppo Nunes (complexos de vanádio com ligantes isopropóxido) e Katia Molgero Westrup (complexos de vanádio com ligantes neopentóxido) sob a orientação da professora Jaísa Fernandes Soares em nossos laboratórios.

### 4.1 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA AO TETRA-TERC-BUTÓXIDO DE VANÁDIO

#### 4.1.1 Otimizações de geometria

Dentre os alcóxidos de vanádio descritos na literatura, encontra-se o complexo mononuclear tetra-*terc*-butóxido de vanádio (Figura 7), que teve a sua estrutura elucidada por Haaland *et al.*<sup>30</sup> através de difração de elétrons em fase gasosa (GED, do inglês *Gas-phase Electron Diffraction*) e foi estudado na tese de doutorado de Nunes,<sup>38</sup> em nosso grupo de pesquisa. A geometria descrita por Haaland serviu de ponto de partida para a aplicação das metodologias propostas neste trabalho e para uma avaliação da qualidade dos resultados gerados pelos métodos de cálculo.

A Tabela 1 apresenta a comparação entre a estrutura elucidada por GED e as estruturas otimizadas HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ.

**MOLDEN**

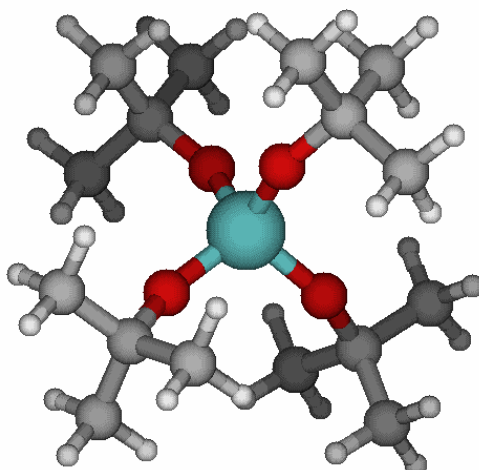


Figura 7: Representação da estrutura molecular do complexo mononuclear *tert*-butóxido de vanádio, resolvida por difração de elétrons em fase gasosa (GED). Imagem gerada pelo programa MOLDEN.<sup>39</sup>

Tabela 1: Comparação entre geometrias GED, HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ. Os valores experimentais referem-se à estrutura representada na Figura 7.

Comprimentos de ligação (Å)	Experimental <sup>30</sup>	HF/6-31G	B3LYP/LANL2DZ
V-O	1,779	1,767	1,781
O-C	1,433	1,434	1,474
C-C	1,528	1,529	1,543
C-H	1,104	1,083	1,097
Ângulos de ligação (graus)			
V-O-C	138,6	150,9	138,2
O-C-C	113,1	108,9	108,0
C-C-H	109,7	110,5	110,4
O-V-O'	115,1	110,3	110,4
O-V-O''	107,7	107,4	107,9
Ângulos Diédricos (graus)			
O'-V-O-V	50	47	42
V-O-C-C	37	31	40

A partir dos dados da Tabela 1, pode-se perceber que os resultados de ambas as teorias aproximam-se significativamente dos dados relatados para a estrutura em fase gasosa, indicando que o cálculo fornece o ponto mínimo da energia (com relação às coordenadas dos átomos) como sendo bastante próximo do que é observado experimentalmente. A maioria dos comprimentos de ligação calculados apresenta um erro menor que 0,02Å, algo aceitável dentro da acurácia esperada para cálculos *ab initio* e DFT.<sup>40</sup> Quanto aos ângulos de ligação, o método DFT apresentou uma descrição mais precisa do ângulo de ligação VOC do que o método HF, em relação ao valor experimental. Para ângulos diédricos a descrição também está adequada, principalmente se for levada em conta a livre rotação dos alcóxidos.

#### 4.1.2 Análises dos Espectros Vibracionais

A partir da geometria otimizada, da forma descrita acima, foram realizadas as análises dos espectros vibracionais pelos métodos DFT e HF com a molécula no vácuo. O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [V(OBu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>] em solução de hexano é mostrado na Figura 8. Os espectros simulados são apresentados nas Figuras 9 (HF/6-31G) e 10 (B3LYP/LANL2DZ) e as frequências vibracionais e atribuições correspondentes são colocadas lado a lado com os valores experimentais e as respectivas atribuições tentativas na Tabela 2. Pode-se observar uma boa correlação entre os valores experimentais e a estrutura HF/6-31G e uma correlação ainda melhor com a estrutura B3LYP/LANL2DZ. Quanto à atribuição das bandas, o método HF parece apresentar uma inversão entre as bandas em 1165 e 1232 com relação ao método DFT. Nesse caso o método DFT corresponde melhor ao sugerido experimentalmente.

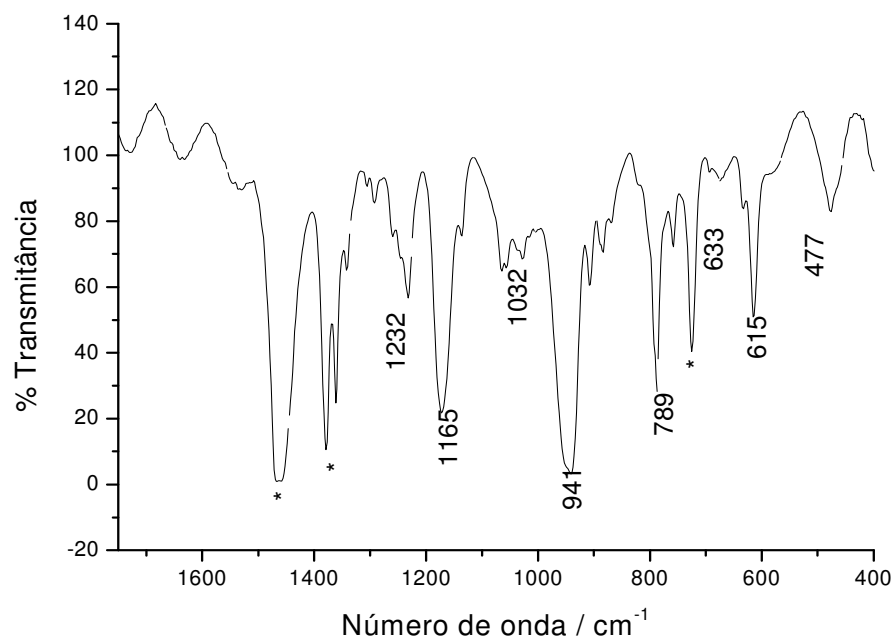


Figura 8: O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[V(OBu^t)_4]$  em solução com hexano obtido por Nunes, G. G..<sup>12</sup> Os picos marcados com “\*” são atribuídos ao solvente.

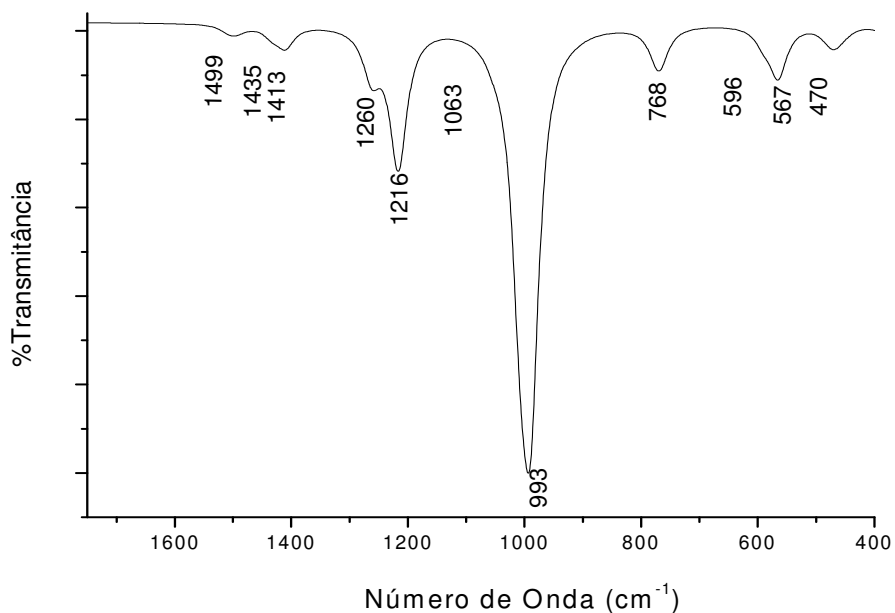


Figura 9: Espectro vibracional simulado do  $[V(OBu^t)_4]$  no nível HF/6-31G. As bandas foram plotadas na forma de curvas lorentzianas, usando o programa MOLDEN<sup>39</sup>

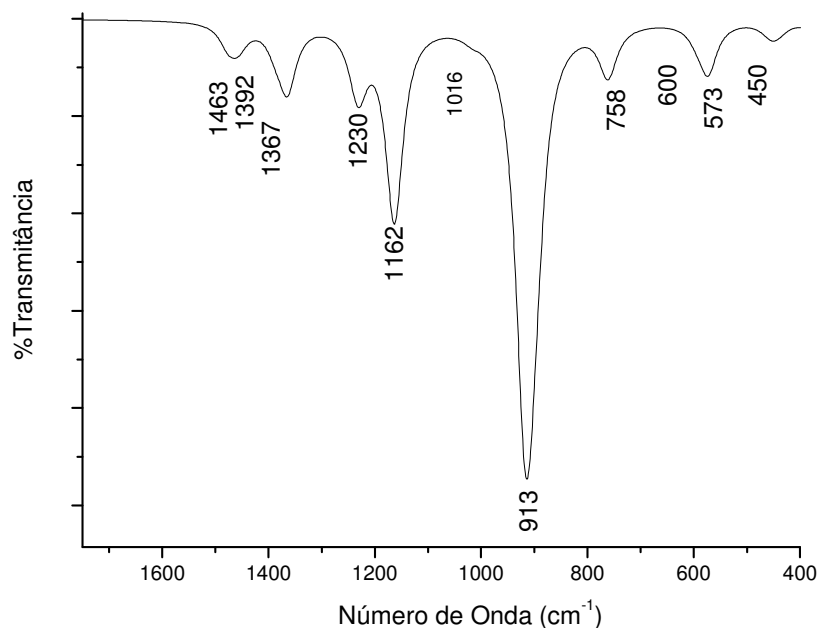


Figura 10: Espectro vibracional simulado do  $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$  no nível B3LYP/LANL2DZ. As bandas foram plotadas na forma de curvas lorentzianas, utilizando o programa MOLDEN<sup>39</sup>

Tabela 2: Principais bandas de absorção do espectro experimental do  $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$  (Exp.), suas atribuições tentativas (Atrib.) e as posições de absorção calculadas pelas análises vibracionais das geometrias HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ. Valores expressos em  $\text{cm}^{-1}$ .

Exp.	Atrib.	HF/ 6-31G	Atrib.	B3LYP/ LANL2DZ	Atrib.
1232	v(C-O)	1260	v(C-C)	1230	v(C-O)
1165	v(C-O)	1216	v(C-O)	1162	v(C-O)
1032	(C-C)	1063	Vibrações do But	1016	Vibrações do But
941 e 789	Vibrações do But	993 e 768	v(V-O) v(C-O)	913 e 758	v(V-O) v(C-O)
615	v(V-O)	567	v(V-O)	573	v(V-O)

### 4.1.3 Cálculo das Transições Eletrônicas

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento termocrômico de alcóxidos de vanádio em solução. Por esse motivo, o maior interesse em nosso estudo de transições eletrônicas foi o de verificar as transições de baixa energia que envolvem os orbitais de fronteira dos complexos. Estas transições ocorrem na região do espectro visível, onde são observadas as cores e, conseqüentemente, o efeito termocrômico. Assim sendo, serão destacadas aqui somente as transições que ocorrem na região de 400nm a 800nm e imediações.

#### 4.1.3.1 Desdobramentos de níveis de energia

Os sinais gerados no espectro UV-Vis são devidos a transições de elétrons entre diferentes níveis de energia nos átomos e moléculas.

Quando um átomo está em seu estado fundamental, seus elétrons estão distribuídos nos níveis quânticos de menor energia, conforme descrito pelo diagrama de Linus Pauling para espécies polieletrônicas.<sup>41,42,43</sup> No íon vanádio(IV), presente nas moléculas deste trabalho, a distribuição eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$  e orbitais pertencentes a um mesmo nível e subnível quânticos apresentam energias semelhantes, como é o caso dos orbitais 3d. Neste caso diz-se que os orbitais estão degenerados. Quando, porém, o íon interage com outros átomos formando ligações químicas, a energia relativa desses orbitais é alterada. Devido às diferentes formas e disposições espaciais dos orbitais, os mesmos passam a interagir de maneiras diferentes com o ambiente químico que cerca o íon.

De acordo com a Teoria do Campo Ligante, que descreve de forma aproximada a formação de ligações químicas em compostos de coordenação, quando os ligantes formam um arranjo octaédrico ao redor do metal, eles se aproximam diretamente sobre os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ . Com isso a energia relativa destes orbitais aumenta com relação aos demais orbitais d, conforme ilustrado na Figura 11, dando origem ao chamado *desdobramento do campo ligante*,<sup>41,44</sup> que

ocorre devido a interações eletrostáticas e covalentes entre os ligantes e os orbitais d, de acordo com a simetria dessas interações<sup>42,45</sup>. Este desdobramento gera a possibilidade de transições eletrônicas entre os orbitais d que requerem absorção de energia, gerando bandas de absorção no espectro UV-Vis.

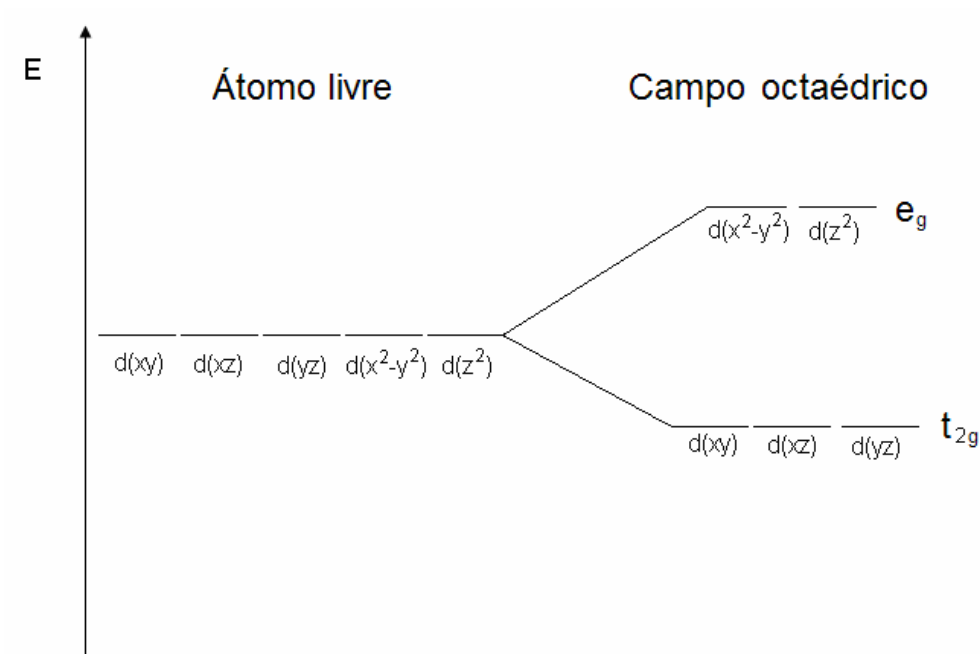


Figura 11: Desdobramento dos orbitais d de um metal em um campo ligante octaédrico. O parâmetro de desdobramento de campo ligante,  $\Delta_o$ , corresponde à diferença de energia entre os conjuntos de orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ , gerada pela interação diferencial destes orbitais com os ligantes no campo  $O_h$ .

No caso de um complexo tetraédrico, há uma diminuição relativa de energia nos orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  e um aumento da energia dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  em relação às suas energias médias na ausência de campo ligante, formando respectivamente os conjuntos  $e$  e  $t_2$  (Figura 12).<sup>45</sup>

Quando da formação de complexos, em geral os orbitais d dos centros metálicos são os principais formadores, em termos de participação, dos orbitais moleculares de fronteira. Em outras palavras, os orbitais d influem grandemente na composição dos orbitais preenchidos de maior energia (HOMO, *Highest occupied molecular orbital*), dos orbitais não preenchidos de menor energia

(LUMO, *Lowest unoccupied molecular orbital*) e dos imediatamente superiores e inferiores ao HOMO e ao LUMO.

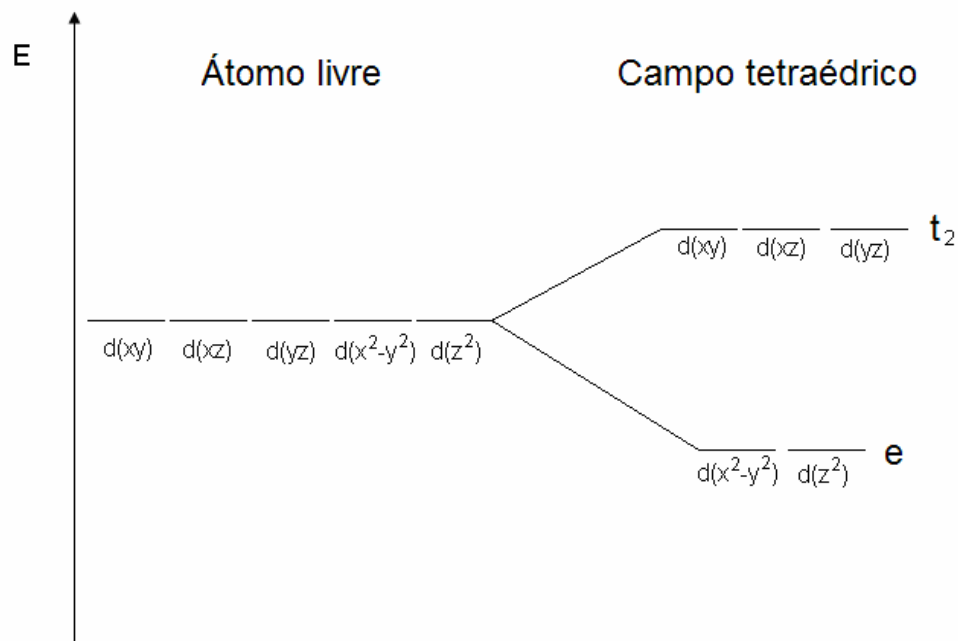


Figura 12: Desdobramento dos orbitais d de um metal em um campo ligante tetraédrico.

O espectro eletrônico experimental do  $[V(\text{O}Bu^t)_4]$  em solução<sup>30</sup> apresenta uma banda assimétrica no visível/infravermelho próximo composta por duas absorções, uma em torno de 850nm e outra em torno de 730nm (Figura 13). Estas bandas são atribuídas a transições do tipo d-d.

O complexo em questão apresenta uma geometria próxima da tetraédrica. Em complexos tetraédricos de metais em configuração  $d^1$ , como no caso do vanádio(IV), espera-se a ocorrência de uma transição eletrônica apenas, entre os termos espectroscópicos  ${}^2E$  e  ${}^2T_2$  gerados pelo preenchimento dos orbitais de simetria  $e$  e  $t_2$  (Figura 14). O complexo  $[V(\text{O}Bu^t)_4]$ , contudo, apresenta uma pequena distorção em relação ao tetraedro, gerada pela acomodação dos ligantes ao redor do centro metálico, que diminui a simetria do complexo<sup>40</sup> e leva a desdobramentos adicionais das energias dos orbitais de fronteira. Conforme ilustrado na Figura 14, um complexo tetraédrico regular apresenta apenas uma transição possível entre orbitais d. A diminuição de simetria, no entanto, gera mais possibilidades de transições d-d, sendo que as duas transições de energia mais

alta,  ${}^2B ({}^2E) \rightarrow {}^2B ({}^2T_2)$  e  ${}^2B ({}^2E) \rightarrow {}^2E ({}^2T_2)$ , são as observadas no espectro da Figura 13.

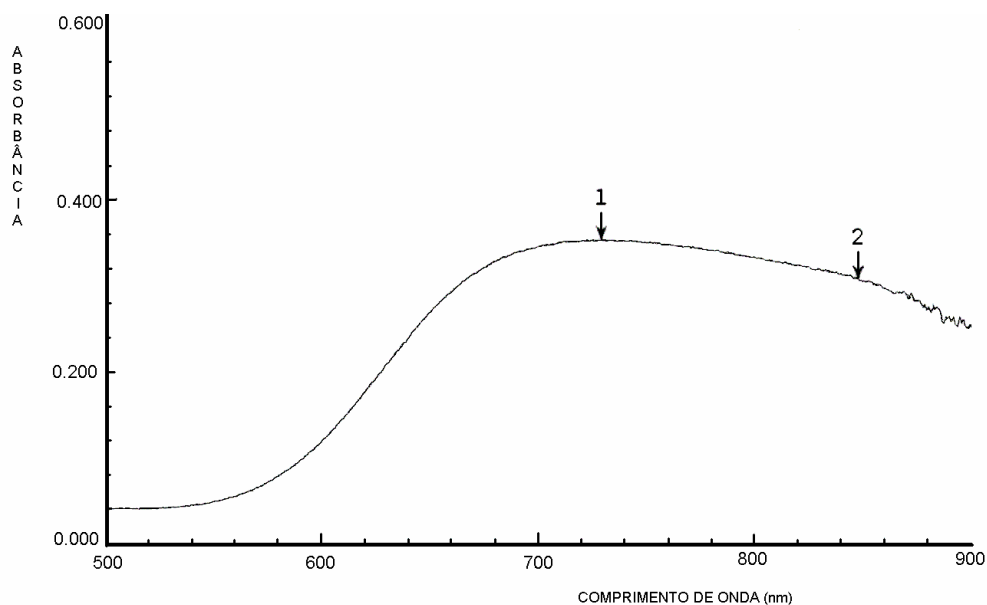


Figura 13: Espectro Eletrônico do  $[V(OBu)_4]$  em solução de hexano obtido por Nunes, G.G..<sup>38</sup>

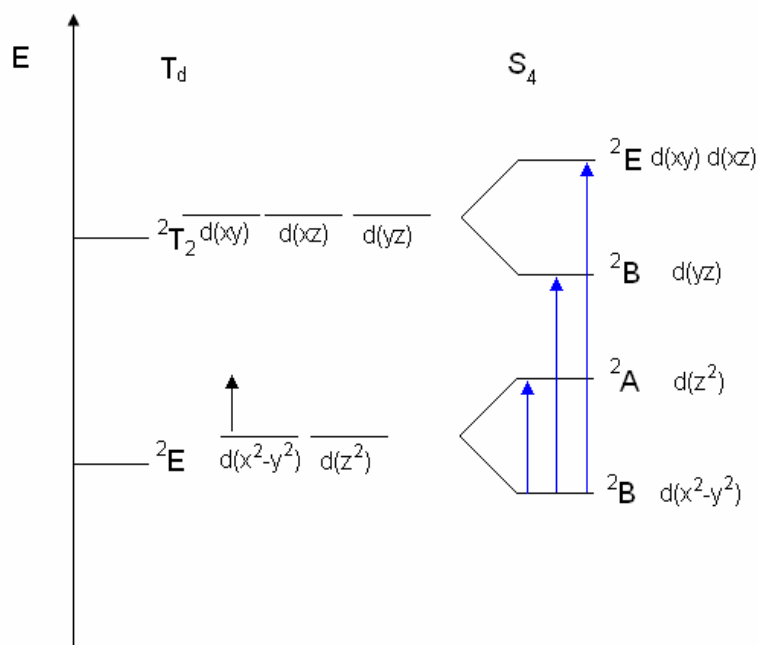


Figura 14: Desdobramento previsto dos termos espectroscópicos  ${}^2E$  e  ${}^2T_2$  (de complexos de simetria  $T_d$ ), devido à diminuição de simetria em espécies químicas tetracoordenadas de simetria  $S_4$ .

Como já mencionado anteriormente, para o estudo das transições eletrônicas no  $[V(OBu^t)_4]$  foram realizados cálculos tanto em nível TDDFT (B3LYP/LANL2DZ) quanto utilizando o método INDO/S, sendo que, em ambos os casos, foram calculadas as 30 transições de menor energia. Os resultados permitem a determinação da ordenação relativa dos orbitais moleculares e das energias das transições eletrônicas. Os espectros simulados são apresentados nas Figuras 15 e 16.

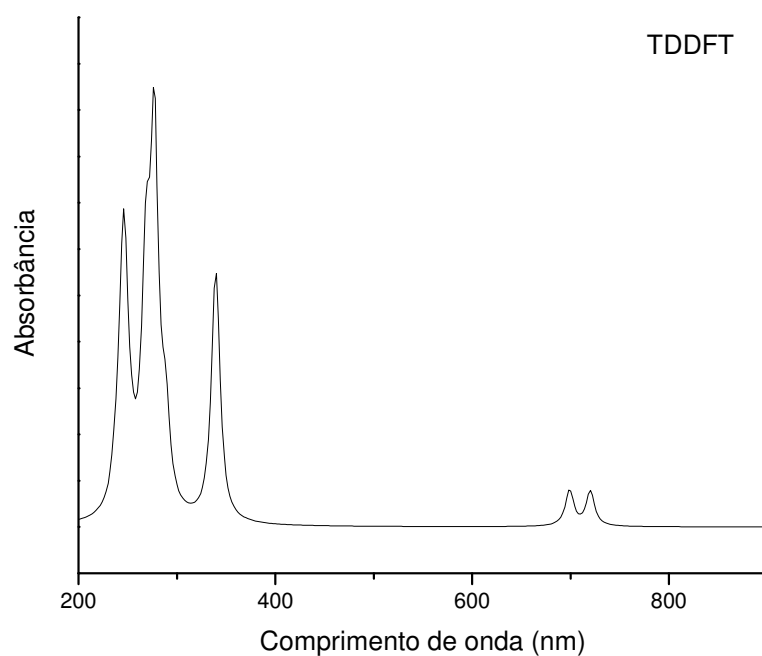


Figura 15: Espectro do  $[V(OBu^t)_4]$  simulado por TDDFT (B3LYP/LANL2DZ)

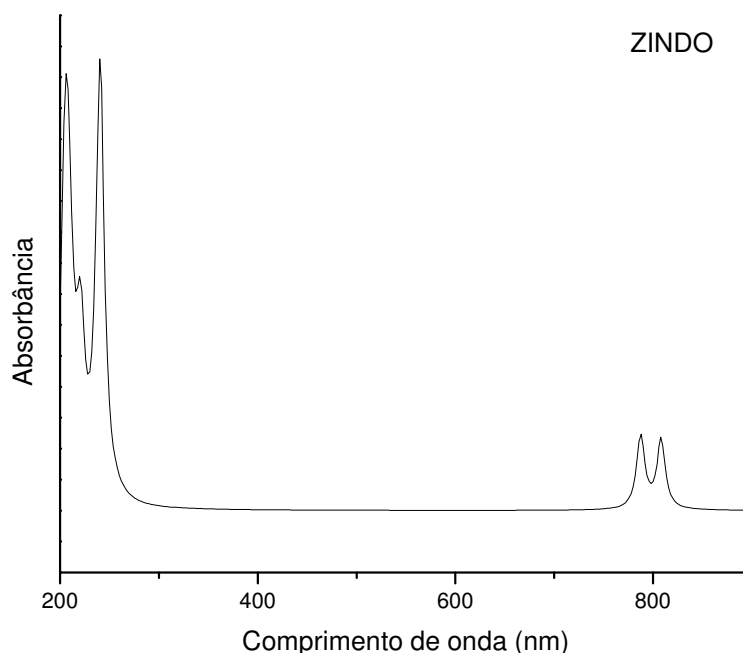


Figura 16: Espectro do  $[V(OBu)_4]$  simulado pelo programa INDO/S

Os resultados das transições calculadas para a região do visível são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Principais transições na região dos orbitais de fronteira do  $[V(OBu)_4]$

Experimental (nm)		TD-DFT		INDO/S	
850	$dx^2-y^2 \rightarrow dyz$	720	$dx^2-y^2 \rightarrow dyz$	808	$dx^2-y^2 \rightarrow dyz$
730	$dx^2-y^2 \rightarrow dxz$	699	$Dx^2-y^2 \rightarrow dxz$	788	$dx^2-y^2 \rightarrow dxz$

A composição básica e o ordenamento dos orbitais moleculares de fronteira descritos pelas duas teorias é bastante parecida (Figura 17). As atribuições das duas transições calculadas são do orbital  $dx^2-y^2$  para os orbitais  $dxz$  e  $dyz$ . A transição entre o orbital  $dx^2-y^2$  e o imediatamente superior em energia,  $dz^2$ , é prevista para 1410 nm pela TDDFT e 1464 nm pelo método INDO/S, portanto na região do infravermelho. Além disso, em ambos os casos a força de oscilador é igual a zero, indicando que esta transição é improvável quanticamente.

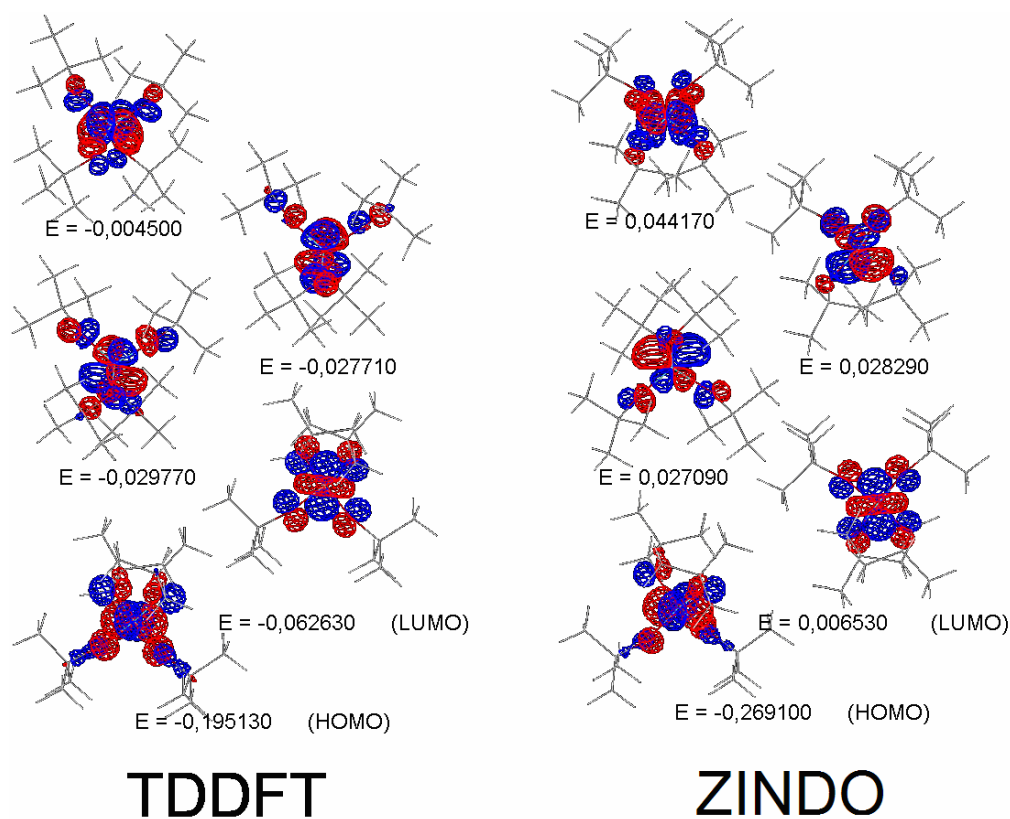


Figura 17: Composição dos orbitais de fronteira do  $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$  calculados pelos métodos TDDFT e INDO/S. As energias estão em unidades atômicas (1 hartree = 27,2114 eV).

Tabela 4: Composição dos orbitais moleculares calculados pelo INDO/S para o  $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ . Energia em unidades atômicas (1 hartree = 27,2114 eV).

Orbital	Natureza	Energia
HOMO - 4	$p(\text{O}) + dz^2$	-0,39664
HOMO - 3	$p(\text{O})$	-0,37662
HOMO - 2	$p(\text{O})$	-0,36995
HOMO - 1	$p(\text{O})$	-0,36833
HOMO	$dx^2 - y^2 + p(\text{O})$	-0,26910
LUMO	$dz_2 + p(\text{O})$	0,006530
LUMO+1	$d_{yz} + p(\text{O})$	0,027090
LUMO+2	$d_{xz} + p(\text{O})$	0,028290
LUMO+3	$d_{xy} + 1s(\text{O})$	0,044170
LUMO+4	$3s(\text{V})$	0,10083

Tabela 5: Composição dos orbitais moleculares calculados pelo TDDFT para o  $[V(OBu^t)_4]$

Orbital	Natureza	Energia
HOMO – 4	$p(O)+dz^2$	-0,278460
HOMO – 3	$p(O)$	-0,261520
HOMO – 2	$p(O)$	-0,250540
HOMO – 1	$p(O)$	-0,249940
HOMO	$dx^2-y^2+p(O)$	-0,195130
LUMO	$dz_2+p(O)$	-0,062630
LUMO+1	$d_{yz}+p(O)$	-0,029770
LUMO+2	$d_{xz}+p(O)$	-0,027710
LUMO+3	$d_{xy}+1s(O)$	-0,004500
LUMO+4	$3s(V)$	+0,014070

As Tabelas 4 e 5 apresentam a composição dos orbitais moleculares gerados pelo INDO/S e pelo TDDFT. Nota-se a formação dos orbitais de fronteira nos quais acontecem as transições no visível essencialmente pelos orbitais d do metal.

É interessante notar a boa previsão feita pelos dois métodos e até mesmo a maior proximidade dos resultados semi-empíricos em relação aos valores experimentais. Apesar de o INDO/S ser um método semi-empírico e que, portanto, usa mais aproximações, neste caso apresenta uma boa qualidade de resultados, em comparação com os valores experimentais.

Uma vez que a metodologia proposta foi aparentemente aplicada com sucesso ao tetra-*terc*-butóxido de vanádio, prosseguiu-se para as próximas etapas do trabalho.

#### 4.2 EMPREGO DO MÉTODO PCM

Apesar de o método PCM ser amplamente utilizado e apresentar um custo computacional relativamente baixo, como todo acréscimo ao cálculo ele aumenta o tempo necessário para a obtenção de resultados. Foi realizada então uma

comparação entre os espectros eletrônicos calculados pelo método TDDFT com e sem a utilização do PCM. Os resultados apresentam as principais transições na região do visível para três complexos mononucleares de vanádio(IV) otimizados em nível B3LYP/LANL2DZ. O solvente escolhido foi o tolueno, uma vez que ele é frequentemente empregado pelo nosso grupo de pesquisa para a obtenção de espectros eletrônicos experimentais.

Pela análise da Tabela 6, pode-se observar-se que as diferenças nos resultados calculados são muito pouco significativas, chegando a zero para o  $[V(OBu^t)_4]$ . O fato de não se alterarem as transições com a presença de solvente é coerente, uma vez que o solvente não apresenta uma polaridade alta e, portanto, não influi significativamente na estrutura eletrônica da molécula, esteja ela em seu estado fundamental ou excitado. Esse dado também é coerente com o fato de que os sistemas termocrômicos estudados neste trabalho não apresentam solvatocromismo<sup>12,13,38,49</sup>, ou seja, a troca do solvente não influi nas posições das bandas nos espectros eletrônicos. Conclui-se então que a utilização do método PCM não influi significativamente nos resultados. Com isso, os cálculos subseqüentes foram realizados sem a simulação do solvente.

Tabela 6: Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e forças de oscilador TDDFT (f) para as principais transições eletrônicas, com e sem o método PCM, em três complexos mononucleares de vanádio(IV).

Molécula	TDDFT c/PCM	TDDFT s/PCM
	$\lambda(\text{nm})/f$	$\lambda(\text{nm})/f$
$[V(OPr^i)_4]$	677/0,001	678/0,001
	654/0,002	655/0,002
	623/0,001	623/0,001
$[V(OBu^t)_4]$	720/0,003	720/0,003
	699/0,003	699/0,003
	646/0,00	646/0,00
$[V(ONep)_4]$	732/0,00	732/0,00
	728/0,00	728/0,00
	616/0,003	616/0,004

#### 4.3 ESTUDO DO TERMOCROMISMO DO $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ EM SOLUÇÃO

Quando solubilizado, o complexo  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  apresenta resposta termocrômica.<sup>12</sup> Em altas temperaturas (pouco acima da temperatura ambiente e superiores), sua solução apresenta coloração azul cobalto. Com o abaixamento da temperatura, esta coloração apresenta uma mudança gradual até o amarelo, a 210 K, passando pelo verde, a aproximadamente 270 K (Figura 18).



Figura 18: Efeito termocrômico do complexo  $[V_2(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_6]$  em solução.<sup>38</sup>

O espectro eletrônico apresenta uma nítida mudança reversível em seu padrão à medida que a temperatura muda (Figura 19). A temperaturas altas, há a predominância de uma banda na região do espectro visível, em 674nm. Com o abaixamento da temperatura, há a diminuição da intensidade desta banda, à medida que surge uma banda em 470nm. A presença de um ponto isobéstico em 530nm sugere a presença de apenas duas espécies em equilíbrio em solução. A espécie a altas temperaturas é tida<sup>46</sup> como sendo o complexo mononuclear  $[V(OPr^i)_4]$ , a partir do qual cristalizaria o  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ .<sup>38</sup> A proposta para o mecanismo que gera o efeito termocrômico é de uma agregação monômero-dímero, sendo que a espécie de baixa temperatura seria uma molécula binuclear, como na estrutura cristalina (Figuras 3 e 20).

Bradley e Mehta,<sup>46</sup> em 1962, descreveram a síntese e a caracterização parcial do composto que eles formularam como “ $V(OPr^i)_4$ ”, com base na determinação de massas moleculares por crioscopia. Nesse trabalho não foi feita a análise estrutural do produto por difratometria de raios X, mas os dados experimentais obtidos em solução suportam a idéia de que, com o abaixamento da temperatura, poderia haver um certo grau de agregação entre as espécies dissolvidas. Não houve, contudo, estudos que trouxessem um avanço significativo a esse respeito na ocasião.

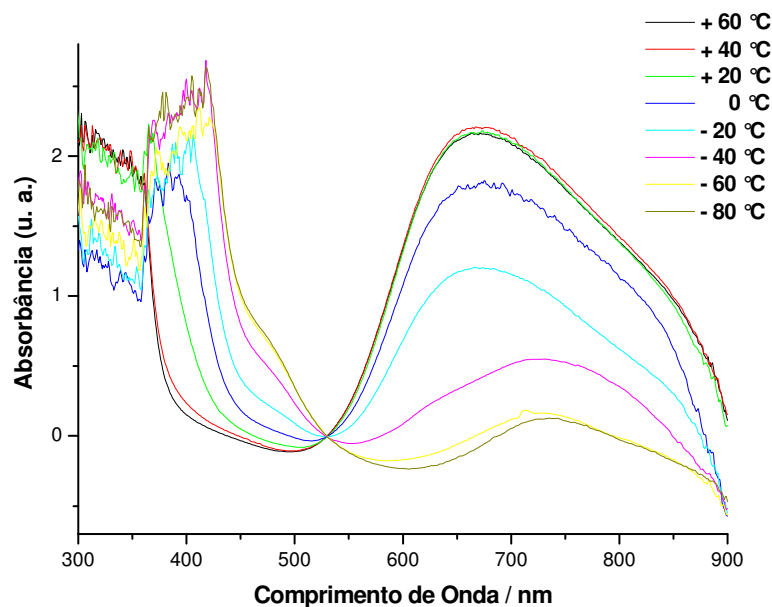


Figura 19: Espectros eletrônicos do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  em solução com tolueno em diversas temperaturas. Concentração da solução:  $1,84 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ . (Colaboração de Nunes, G. G. e Westrup, K. M.).

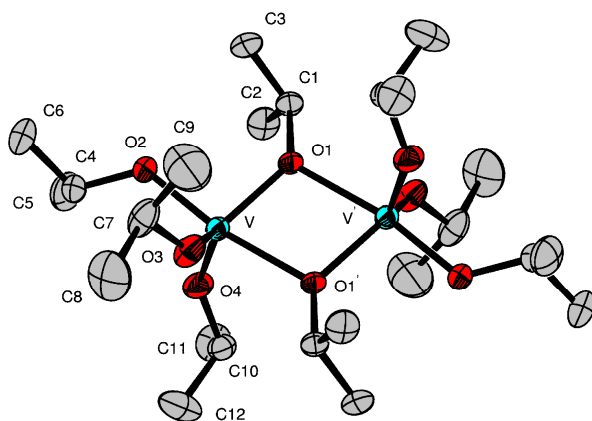


Figura 20: Representação ORTEP<sup>13</sup> da estrutura molecular do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ , determinada por difratometria de raios X.<sup>12</sup>

Os estudos de Nunes<sup>12,38</sup> apresentaram a estrutura de raios X do complexo (Figura 20), demonstrando sua estrutura binuclear. O conhecimento da

estrutura no estado sólido, somada à possível agregação em solução com o abaixamento da temperatura, conduziram à proposta de que o que ocorre em solução seja um equilíbrio de agregação, conforme ilustrado pela Figura 21. Neste caso, o complexo só predominaria sob a forma mononuclear em temperaturas altas. Com o resfriamento da solução, as espécies mononucleares dissolvidas gradativamente se agregariam formando moléculas binucleares, que predominariam em baixas temperaturas.

Estudos termodinâmicos mais detalhados podem ser encontrados nos trabalhos de Nunes.<sup>12,38</sup> Esses estudos demonstram que a agregação binuclear é favorecida no sentido do abaixamento da temperatura, sendo, portanto, exotérmica. Isso é coerente com o esperado num processo de agregação, pois ocorreria a liberação de energia resultante da formação de ligações químicas (a formação dos grupos isopropóxidos “em ponte” entre dois centros de vanádio(IV)). A variação de entalpia da reação foi estimada em  $-54,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>12,38</sup>

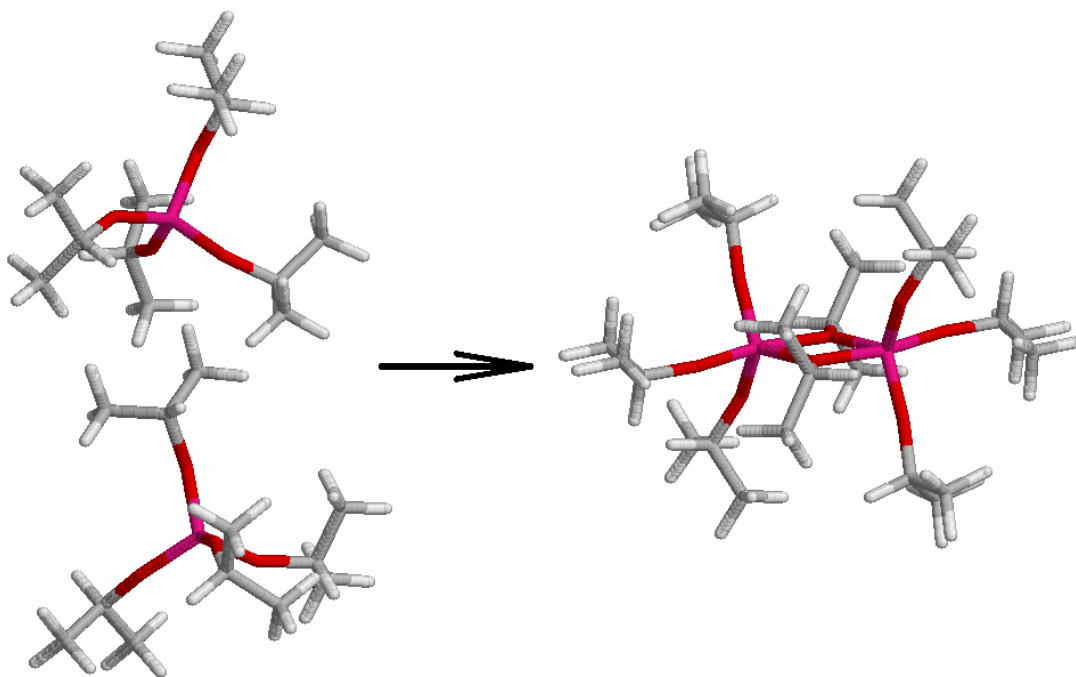


Figura 21: Suposto equilíbrio que geraria o efeito termocrômico nas soluções do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_6]$ .

Para a obtenção de dados que permitissem inferir sobre a ocorrência do equilíbrio sugerido na Figura 21, as moléculas de produtos e reagentes foram

modeladas computacionalmente e os seus espectros eletrônicos e vibracionais foram calculados, para a comparação com valores experimentais. Os resultados são descritos a seguir.

#### 4.3.1 Otimização de Geometria e Análise Vibracional

Da mesma forma que ocorre uma mudança no padrão do espectro eletrônico do sistema com a mudança de temperatura, ocorre uma variação também nos espectros vibracionais. A Figura 22 mostra o espectro do composto termocrômico,  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ , no estado sólido, e na Figura 23 são apresentados os espectros em solução de hexano em diferentes temperaturas, além do complexo no estado sólido. Comparando-se os espectros do sólido e da solução a baixa temperatura, nota-se a coincidência com relação às principais bandas, por exemplo em 584, 613, 640, 823, 850, 938, 966, e 1260  $\text{cm}^{-1}$ , que inclusive não estão presentes na solução a temperatura alta.

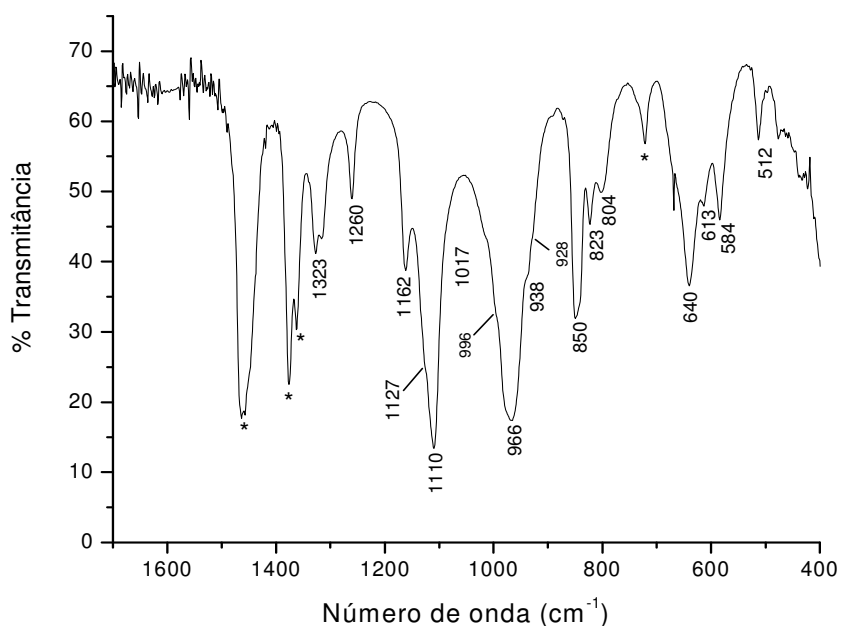


Figura 22: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  no estado sólido, em emulsão com óleo mineral, (Nujol) obtido por Nunes, G. G..<sup>38</sup>

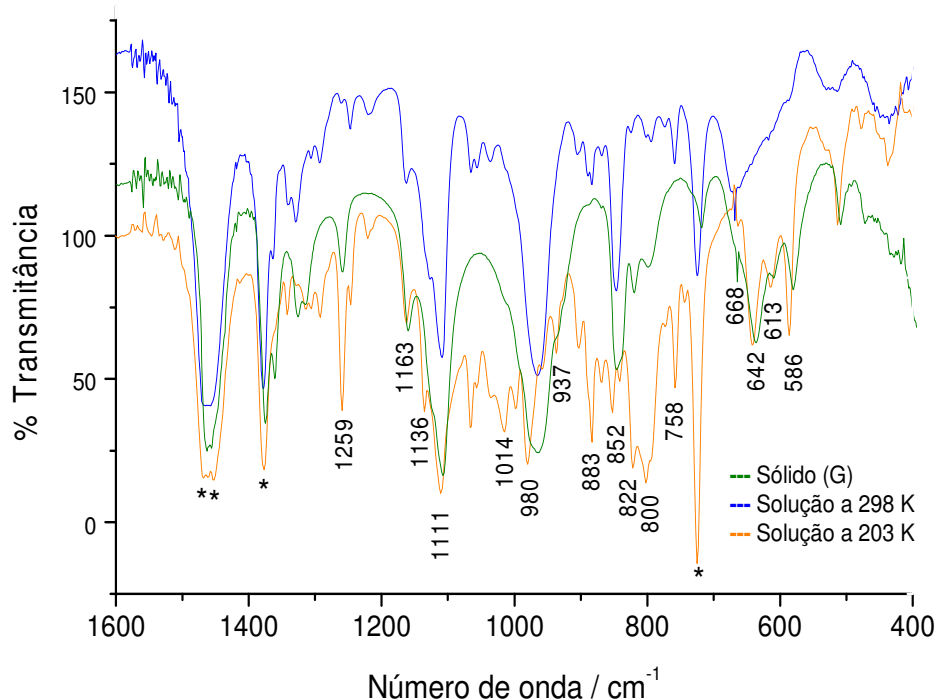


Figura 23: Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  em solução de hexano a 298 K e 203 K, obtidos por Nunes, G.G..<sup>38</sup> Os “\*” indicam as bandas originadas pelo solvente,

A concordância entre o espectro no estado sólido e o da solução a baixa temperatura reforça a idéia de que a espécie existente em solução possui a mesma estrutura que o complexo binuclear no estado sólido.

Para acrescentar dados à discussão sobre o equilíbrio de agregação proposto, foram obtidos também resultados de modelagem molecular. Para gerar a estrutura do complexo mononuclear, foi criado um modelo arbitrário, com base nas distâncias de ligação do  $[V(\text{OBU}^t)_4]$ , a partir do qual foi realizada a otimização da geometria para uma simetria  $S_4$ . No caso do complexo binuclear, o  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ , o ponto de partida para a otimização foram as dimensões moleculares (distâncias e ângulos de ligação) obtidas para o complexo sólido por difratometria de raios X. Os níveis de teoria utilizados para as duas moléculas foi o método de Hartree-Fock com o conjunto de base 6-31G e o funcional da densidade B3LYP com o conjunto de base LANL2DZ. Para a molécula mononuclear, a multiplicidade do estado fundamental utilizada foi dubleto. Para o

complexo binuclear, a multiplicidade de spin utilizada foi três. Estes dados de multiplicidade se baseiam em evidências experimentais de EPR.<sup>12</sup>

A geometria otimizada em torno do íon metálico do complexo mononuclear chegou a um tetraedro ligeiramente alongado, conforme ilustra a Figura 24. Já o complexo binuclear teve poucas alterações em sua geometria com relação à estrutura inicial, mantendo-se a presença de um centro de inversão ao longo do processo.

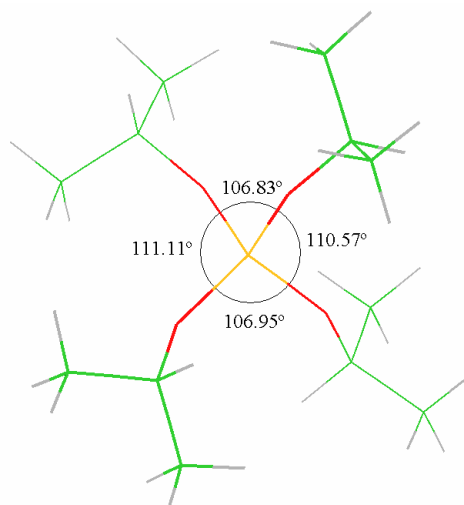


Figura 24: Geometria final do  $[V(OPr^i)_4]$  em HF/6-31G. Neste caso, o íon metálico apresenta-se no centro de um tetraedro ligeiramente alongado.

Depois de concluídas as otimizações de geometria, foi realizado o cálculo das freqüências de vibração molecular. Nos casos em que foram observadas freqüências imaginárias,<sup>47</sup> a otimização foi realizada novamente, refinando-se o cálculo.<sup>48</sup> O processo foi repetido até ser obtida uma geometria sem a presença deste tipo de freqüências.

Os resultados dos cálculos das freqüências de vibração do complexo mononuclear geraram os espectros das Figuras 25 e 26.

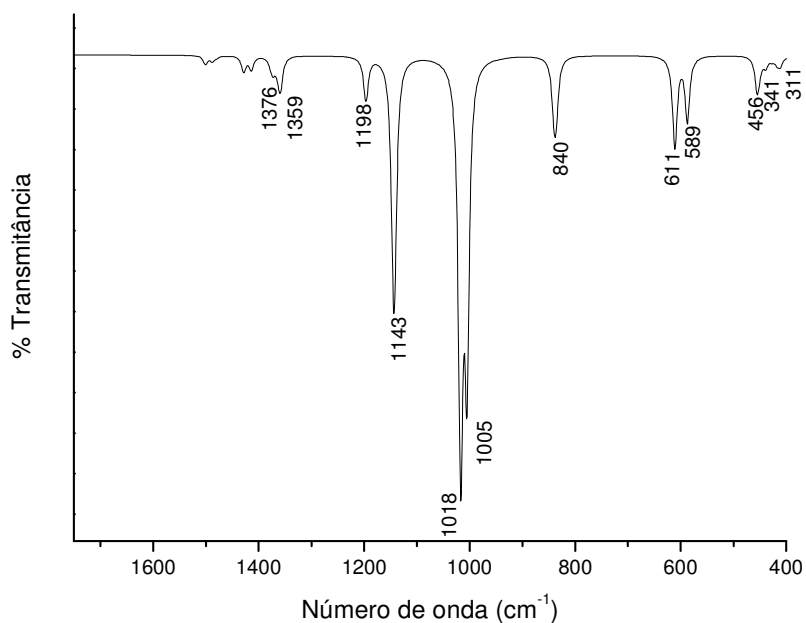


Figura 25: Espectro simulado a partir do cálculo das freqüências vibracionais do complexo [V(OPr)<sub>4</sub>] no nível de teoria HF/6-31G.

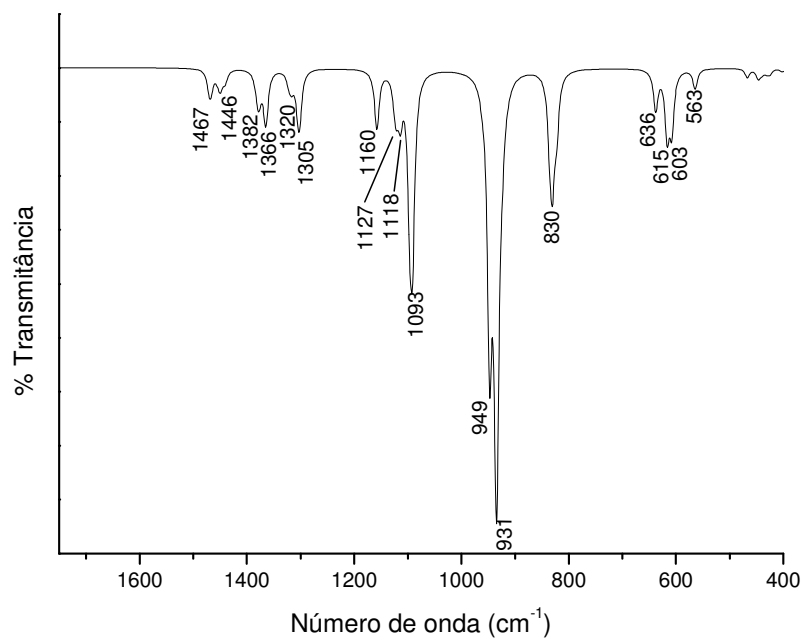


Figura 26: Espectro simulado a partir do cálculo das freqüências vibracionais do complexo [V(OPr)<sub>4</sub>] no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

Comparando-se os espectros gerados pelos cálculos com o espectro da solução do complexo em altas temperaturas (Figura 27), pode-se perceber uma concordância razoável entre as principais bandas, conforme ilustrado pela Tabela 7. Isso reforça a hipótese de que a espécie química predominante a altas temperaturas seja realmente o  $[V(OPr^i)_4]$ .

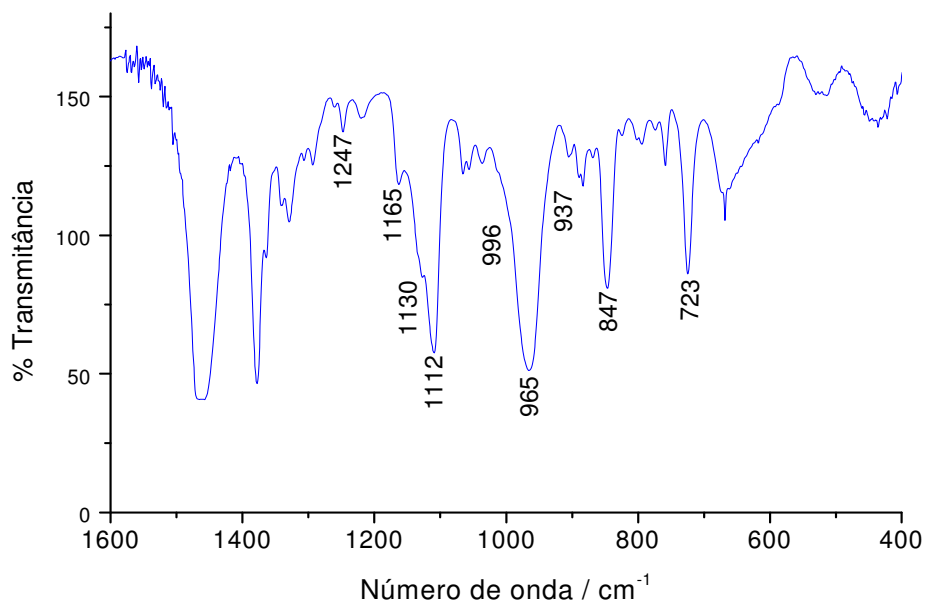


Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  em solução com hexano a 298 K.<sup>38</sup>

Tabela 7: Principais frequências vibracionais calculadas para o complexo  $[V(OPr^i)_4]$  nos níveis HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ e posições das principais bandas de absorção do espectro experimental da Figura 26.

Experimental	B3LYP/LANL2DZ	HF/6-31G
847 cm <sup>-1</sup>	830 cm <sup>-1</sup>	840 cm <sup>-1</sup>
965 cm <sup>-1</sup>	931 cm <sup>-1</sup>	1005 cm <sup>-1</sup>
996 cm <sup>-1</sup>	949 cm <sup>-1</sup>	1018 cm <sup>-1</sup>
1112 cm <sup>-1</sup>	1118 cm <sup>-1</sup>	-
1130 cm <sup>-1</sup>	1127 cm <sup>-1</sup>	1198 cm <sup>-1</sup>
1247 cm <sup>-1</sup>	1305 cm <sup>-1</sup>	1359 cm <sup>-1</sup>
847 cm <sup>-1</sup>	830 cm <sup>-1</sup>	840 cm <sup>-1</sup>

Quanto à espécie binuclear, pode-se perceber uma boa correspondência entre os espectros gerados por modelagem molecular (HF/6-31G, Figura 28 e B3LYP/LANL2DZ, Figura 29) e o espectro experimental no estado sólido (Figura 22). É interessante notar principalmente a correspondência entre o espectro teórico e o espectro em solução a baixas temperaturas (Figura 30).

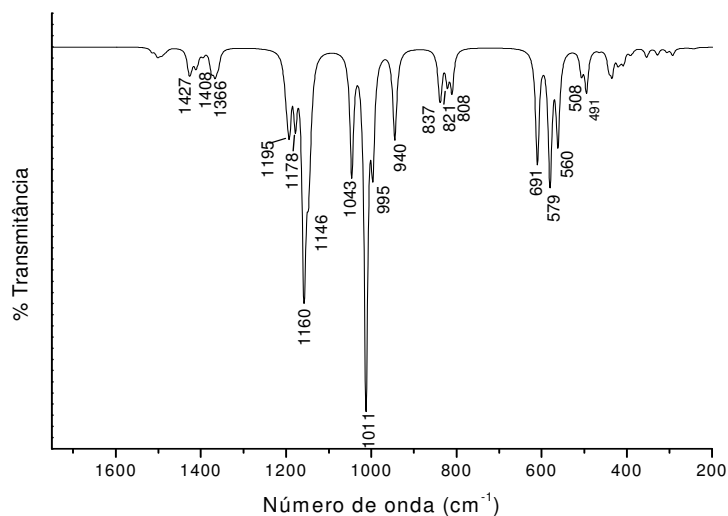


Figura 28: Espectro simulado a partir do cálculo das freqüências vibracionais do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$  no nível de teoria HF/6-31G.

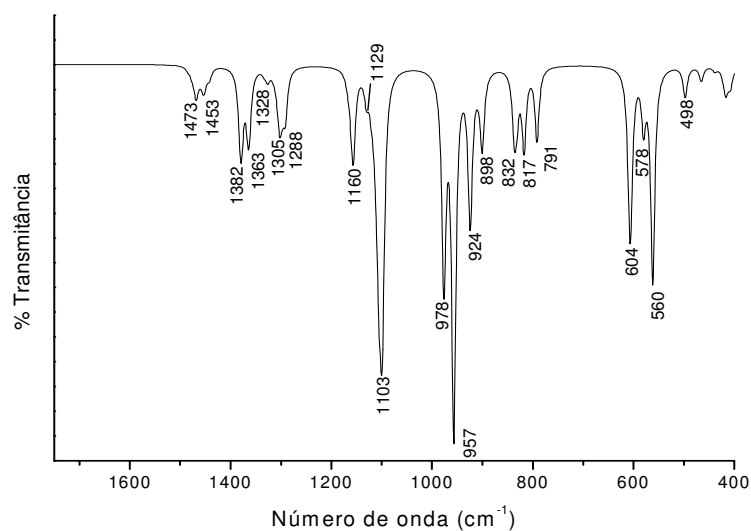


Figura 29: Espectro simulado a partir do cálculo das freqüências vibracionais do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$  no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

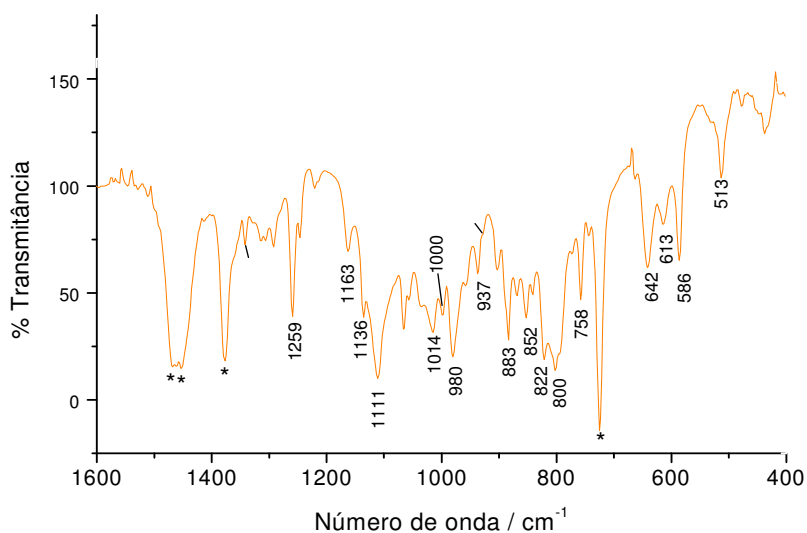


Figura 30: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  solubilizado em hexano a 203 K.<sup>38</sup>

Analisando-se a Tabela 8 e comparando-se os espectros experimentais sólido e em solução a 203 K, nota-se uma grande semelhança tanto no aspecto visual dos espectros como na posição das bandas. Isto sustenta a hipótese de que em todos os casos trata-se do mesmo composto. Desta forma, os resultados dos cálculos teóricos sustentam a proposta, baseada nos resultados experimentais, da existência do equilíbrio de agregação apresentado na Figura 20.

Tabela 8: Principais bandas dos espectros vibracionais experimentais no estado sólido e em baixas temperaturas, e principais picos dos espectros calculados HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ para o complexo binuclear. Freqüências expressas em  $\text{cm}^{-1}$ .

Experimental no estado sólido <sup>38</sup>	Experimental em solução a 203 K <sup>38</sup>	HF/6-31G	B3LYP/LANL2DZ
512	513	491 / 508	498
584	586	560	560
613	613	579	578
640	642	691	604
804	800	808	791
823	822	821	817
850	852	837	832
928	930	940	898
938	937	995	924
966	980	1011	957
996	1000	1043	978
1017	1014	–	–
–	–	1146	–
1110	1111	1160	1103
1127	1136	1178	1129
1162	1163	1195	1160
1260	1259	1366	1288
1323	1345	1366	1305

### 4.3.2 Espectroscopia eletrônica

A partir das estruturas otimizadas, foram utilizados dois métodos teóricos para a simulação dos espectros eletrônicos dos complexos mono e binuclear de vanádio(IV) com ligantes isopropóxidos. Os espectros do complexo mononuclear foram obtidos pela utilização tanto do método TDDFT (B3LYP/LANL2DZ) quanto do método semi-empírico INDO/S (Figuras 31 e 32). A estrutura de partida para o cálculo TDDFT foi a estrutura gerada pelo método DFT (B3LYP/LANL2DZ) e a estrutura de partida para o cálculo INDO/S foi a estrutura HF/6-31G. Para comparação, o espectro experimental do complexo a 293 K é apresentado na Figura 33.

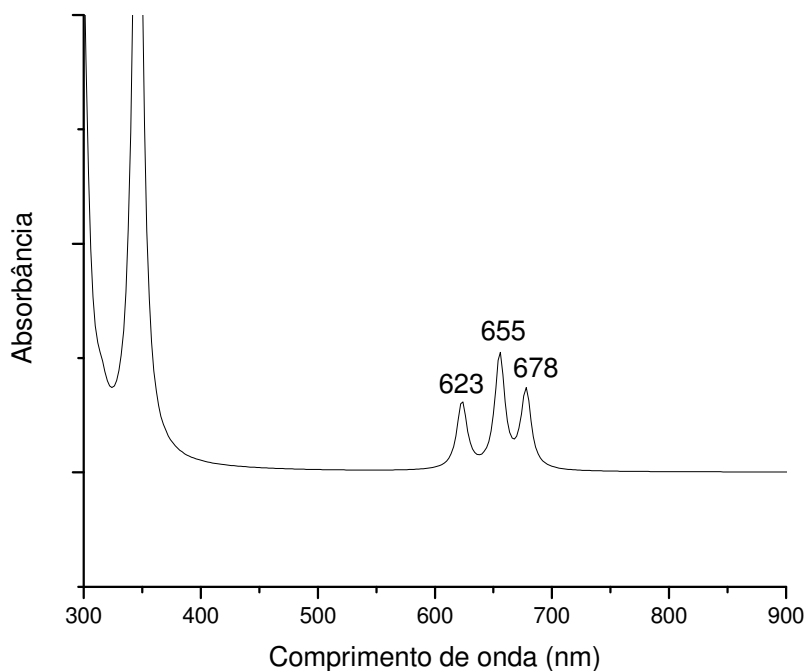


Figura 31: Simulação do espectro eletrônico do complexo  $[V(OPr^i)_4]$  com base no cálculo das 30 transições de menor energia pelo método TDDFT (B3LYP/LANL2DZ). Os picos de maior energia (<400 nm) se referem a transferência de carga,<sup>43</sup> geram sinais na região do ultravioleta e não serão discutidos a fundo neste trabalho.

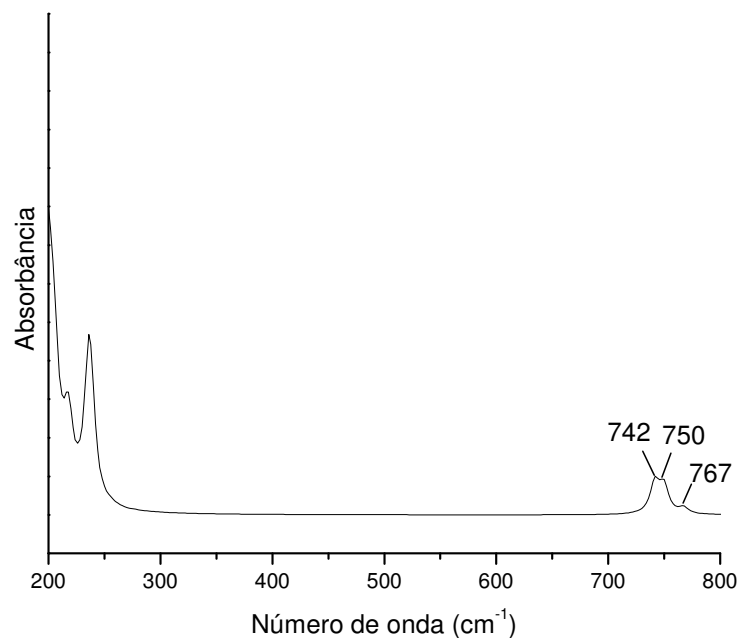


Figura 32: Simulação do espectro eletrônico do complexo  $[V(OPr^i)_4]$  com base no cálculo das 30 transições de menor energia pelo método INDO/S. Os picos na região do ultravioleta são referentes a transferência de carga

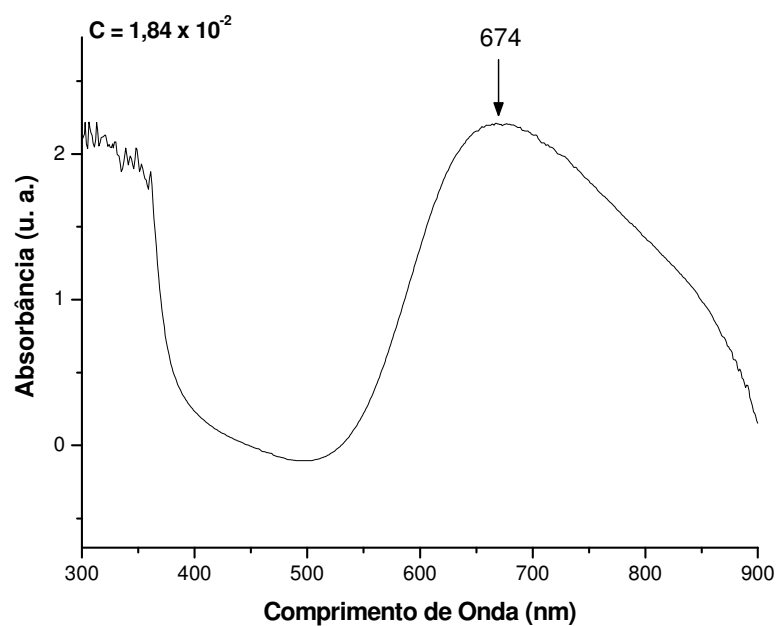


Figura 33: Espectro da solução do  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  a 293 K. Solvente: hexano. Concentração da solução:  $1,84 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>38</sup>

Na Tabela 9 são feitas as comparações entre as transições eletrônicas na região de baixa energia dos espectros teóricos da espécie mononuclear e do espectro da solução a temperatura alta.

Tabela 9: Comparação entre as transições de baixa energia calculadas pelos métodos teóricos para o  $[V(OPr^i)_4]$  e o espectro da solução do  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  solubilizado em hexano a 293 K.

Metodologia	$\lambda$ (nm)
Experimental	674
TDDFT(B3LYP/LANL2DZ//B3LYP/LANL2DZ)	678,655,623
INDO/S(Geom. HF/6-31G)	767,750,742

Tabela 10: Transições do  $[V(OPr^i)_4]$  na região do visível calculadas pelo TDDFT

Energia da transição (nm)	Atribuição
678	73→75
655	73→76
623	73→77

Tabela 11: Composição dos orbitais moleculares calculados pelo TDDFT para o  $[V(OPr^i)_4]$ . Energia em unidades atômicas (1 hartree = 27,2114 eV).

Orbital	Natureza	Energia (u. a.)
69 (HOMO – 4)	p(O)	-0,283780
70 (HOMO – 3)	p(O)	-0,273750
71 (HOMO – 2)	p(O)	-0,261050
72 (HOMO – 1)	p(O)	-0,258720
73 (HOMO)	$dx^2-y^2+p(O)$	-0,209370
74 (LUMO)	$dz_2+p(O)$	0,009810
75 (LUMO+1)	$d_{yz}+p(O)$	0,012190
76 (LUMO+2)	$d_{xz}+p(O)$	0,013430
77 (LUMO+3)	$d_{xy}+p(O)$	0,050440
78 (LUMO+4)	p(C)+s(C)	0,113650

Tabela 12: As transições do  $[V(OPr^i)_4]$  calculadas pelo INDO/S

Energia da transição (nm)	Atribuição
767	53→55
750	53→56
742	53→57

Tabela 13: Composição dos orbitais moleculares calculados pelo INDO/S para o  $[V(OPr^i)_4]$ 

Orbital	Natureza	Energia (u. a.)
49 (HOMO – 4)	p(O)	-0,401570
50 (HOMO – 3)	p(O)	-0,385660
51 (HOMO – 2)	p(O)	-0,378680
52 (HOMO – 1)	p(O)	-0,377240
53 (HOMO)	$dx^2-y^2+p(O)$	-0,277310
54 (LUMO)	$dz_2+p(O)$	0,002500
55 (LUMO+1)	$d_{yz}+p(O)$	0,024130
56 (LUMO+2)	$d_{xz}+p(O)$	0,025210
57 (LUMO+3)	$d_{xy}+p(O)$	0,041010
58 (LUMO+4)	p(C)+s(C)	0,098250

As Tabelas 10 e 11 apresentam, respectivamente, as transições na região do visível e sua atribuição calculada por TDDFT e a composição dos orbitais de fronteira do  $[V(OPr^i)_4]$  calculada pelo mesmo método. As Tabelas 12 e 13 apresentam trazem as mesmas informações, porém com valores provenientes do método INDO/S. Como no complexo mononuclear anterior, nota-se a predominância dos orbitais d do metal nos orbitais de fronteira dos complexos. Percebe-se novamente uma boa concordância entre o proposto com base no trabalho experimental e o calculado. O complexo monomérico apresenta, nos espectros calculados pelos dois métodos teóricos, três bandas, da mesma maneira que aconteceu com o espectro do  $[V(OBu^t)_4]$ . As transições são de baixa energia, do tipo d-d, e a presença de três bandas se deve ao desdobramento

causado pela quebra de simetria da molécula, uma vez que o ambiente químico ao redor do vanádio se configura como um tetraedro distorcido. Assim, ao invés de ser observada uma banda, como no caso da simetria  $T_d$ , ou duas, como na simetria  $S_4$ , aparecem três bandas devidas ao abaixamento de simetria. Isso também é coerente com o espectro experimental, uma vez que a banda alargada observada pode ser resultante da coalescência de outros sinais, também alargados e de energia próxima, sobrepondo-se. Ambos os métodos apresentam resultados compatíveis entre si e com os dados experimentais, havendo uma compatibilidade maior entre o espectro experimental e o obtido por TDDFT.

Foram realizados também os cálculos das transições eletrônicas para as estruturas otimizadas da espécie binuclear. Os espectros gerados pelos cálculos encontram-se nas Figuras 34 e 35, enquanto o espectro eletrônico da solução a baixa temperatura pode ser observado na Figura 36.

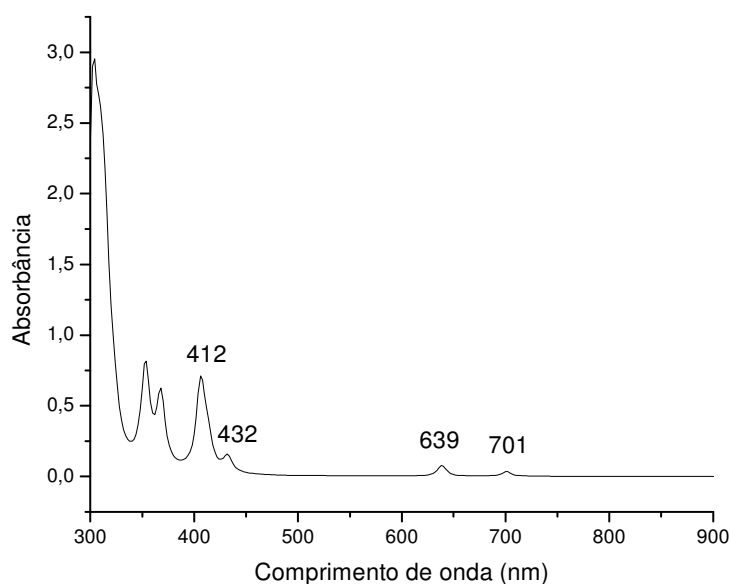


Figura 34: Espectro eletrônico do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  calculado pelo método TDDFT (B3LYP/LANL2DZ).

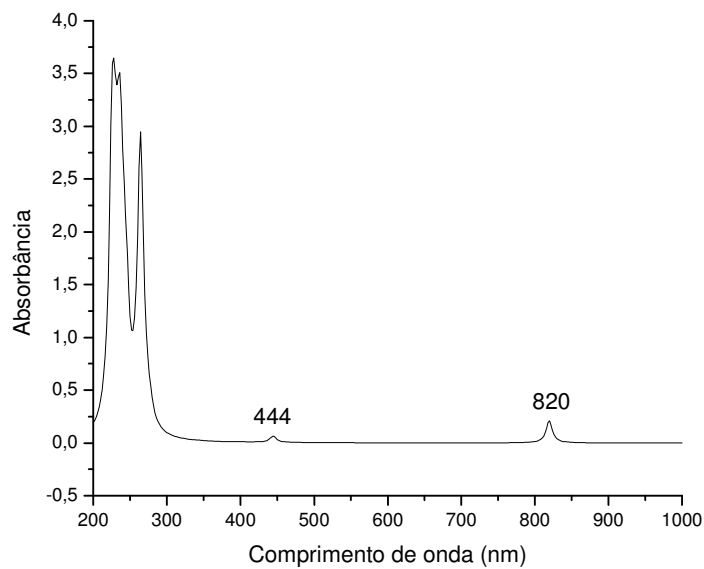


Figura 35: Espectro eletrônico do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  calculado pelo método INDO/S.

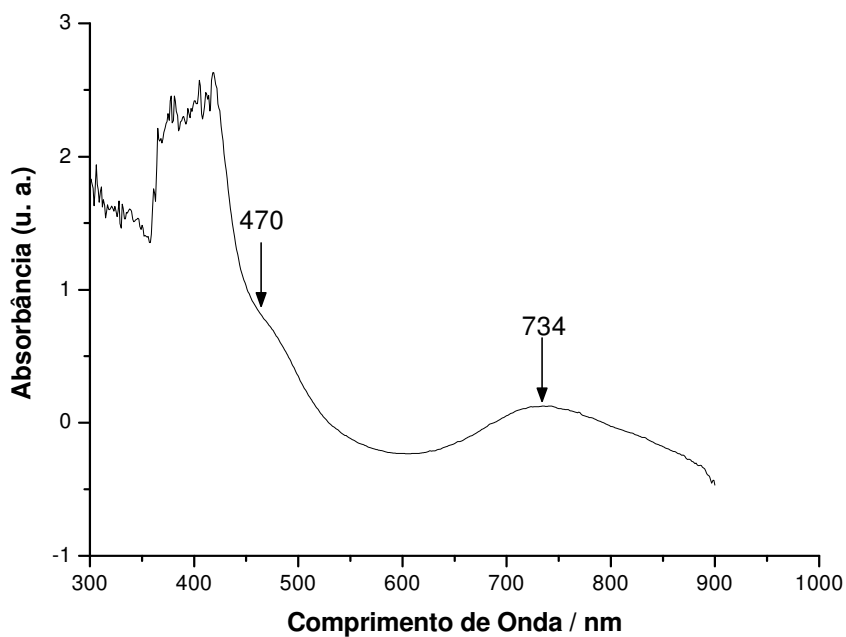


Figura 36: Espectro da solução de  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  a 193 K.<sup>38</sup>

Para a espécie de baixa temperatura, pode-se observar também uma boa concordância entre os resultados experimentais e dos cálculos teóricos (Tabela 14. Tanto o TDDFT quanto o INDO/S prevêem bandas em torno de 400nm e de 700nm, sendo que as absorções acima de 400nm na Figura 34 provavelmente sobrepõem-se para gerar a banda em 470nm do espectro experimental.

Tabela 14: Comparação entre as transições de baixa energia calculadas pelos métodos teóricos e o espectro da solução do  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  em hexano a 293 K

Metodologia	$\lambda$ (nm)
Experimental <sup>38</sup>	734, 470
TDDFT(B3LYP/LANL2DZ//B3LYP/LANL2DZ)	701, 639, 432, 412
INDO/S(Geom. HF/6-31G)	820, 444

Tabela 15: Principais transições eletrônicas do  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  calculadas por TDDFT

Energia da transição (nm)	Atribuição
701	145→151
	146→150
639	145→149
	146→152
432	145→147
	146→148
	146→153
412	146→148
	146→153

Tabela 16: Composição dos orbitais de fronteira do  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  calculados pelo TDDFT. Energia expressa em unidades atômicas.

Orbital	Natureza	Energia
144 (HOMO-2)	p(O-ponte)	-0,244900
145 (HOMO-1)	$d_{xz}(V_1)-d_{xz}(V_2)$	-0,212390
146 (HOMO)	$d_{xz}(V_1)+d_{xz}(V_2)$	-0,210950
147 (LUMO)	$d_{yz}(V_1)+d_{xz}(V_2)$	-0,077100
148 (LUMO+1)	$d_{yz}(V_1)-d_{yz}(V_2)$	-0,071780
149 (LUMO+2)	$dx^2-y^2(V_1)+dx^2-y^2(V_2)$	-0,038680
150 (LUMO+3)	$d_{xy}(V_1)-d_{xy}(V_2)$	-0,038350
151 (LUMO+4)	$d_{xy}(V_1)+d_{xy}(V_2)$	-0,037650
152 (LUMO+5)	$dz_2(V_1)-dz_2(V_2)$	-0,032340
153 (LUMO+6)	$dx^2-y^2(V_1)+dx^2-y^2(V_2)$	0,004580

As Tabelas 15 e 16 apresentam resultados de cálculos TDDFT para o complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ . Mesmo no caso do complexo binuclear, percebe-se a predominância das transições entre orbitais d do centro metálico na região visível do espectro. As Tabelas 17 e 18 apresentam os resultados dos cálculos realizados com o programa INDO/S.

Tabela 17: Principais transições eletrônicas do  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  calculadas pelo INDO/S

Energia da transição (nm)	Atribuição
820	105→112
	106→111
444	105→115
	106→113

Tabela 18: Composição dos orbitais de fronteira do  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  calculados pelo INDO/S. Energia expressa em unidades atômicas.

Orbital	Natureza	Energia
105 (HOMO+1)	$d_{xz}(V_1) - d_{xz}(V_2)$	-0,267860
106 (HOMO)	$d_{xz}(V_1) + d_{xz}(V_2)$	-0,264320
107 (LUMO)	$d_{xy}(V_1) + d_{xy}(V_2)$	0,016430
108 (LUMO+1)	$d_{yz}(V_1) - d_{yz}(V_2)$	0,016430
109 (LUMO+2)	$dz^2+dz^2$	0,024590
110 (LUMO+3)	$dx^2-y^2(V_1) + dx^2-y^2(V_2)$	0,026670
111 (LUMO+4)	$dz^2-dz^2$	0,032100
112 (LUMO+5)	$dx^2-y^2(V_1) - dx^2-y^2(V_2)$	0,035250
113 (LUMO+6)	$dz^2-dz^2$	0,070500
114 (LUMO+7)	$p(O_{\text{ponte}})$	0,090620
115 (LUMO+8)	$dz^2+dz^2$	0,102200

Mais uma vez, o INDO/S prevê um maior deslocamento da banda de menor energia (para comprimentos de onda maiores) que o resultado obtido por TDDFT. Este último, por sua vez, prevê mais bandas que o INDO/S, pois calcula uma absorção adicional em 639 nm, que não banda correspondente com intensidade apreciável no espectro experimental. Apesar disso, os demais dados dão suporte à hipótese da presença da espécie binuclear na solução a baixa temperatura (Tabela 14).

De um modo geral, os resultados de modelagem molecular apresentados nesta seção, como por exemplo as frequências vibracionais e de transições eletrônicas, bem como os dados obtidos experimentalmente, suportam a correspondência entre a estrutura da espécie química presente em solução a baixa temperatura e a do sólido, obtida por difratometria de raios X. Isso corrobora com o mecanismo de agregação proposto. O ponto que ainda abre margem para discussões é a existência da banda em 639nm, calculada pelo método TDDFT para a estrutura binuclear (Tabela 14). Isso pode ser confrontado com o fato de que o outro método teórico empregado para a simulação de transições eletrônicas, o INDO/S, gerou um padrão diferente de bandas de absorção. Esta banda em 639 nm pode ser proveniente de alguma discrepância entre os

métodos, como algum critério de simetria ou de formação dos orbitais ao se gerar a estrutura eletrônica, o que gera uma transição que não é verificada por outros métodos. Serão necessários estudos adicionais para esclarecer esta questão.

#### 4.4 ESTUDO DO TERMOCROMISMO EM SOLUÇÃO DO COMPLEXO $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$

Pouco tempo depois da descrição do comportamento termocrômico do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  por Nunes et. al.<sup>12</sup>, Westrup et. al. relatou um fenômeno similar com outro alcóxido de vanádio em solução<sup>14,49</sup>, o  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  (Figuras 37 e 38).

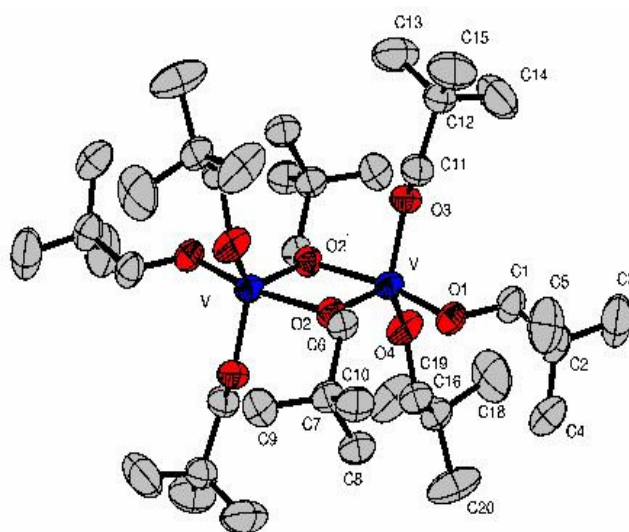


Figura 37: Diagrama ORTEP<sup>14</sup> da estrutura molecular do complexo binuclear octaneopentóxido de divanádio(IV),  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ <sup>13</sup>

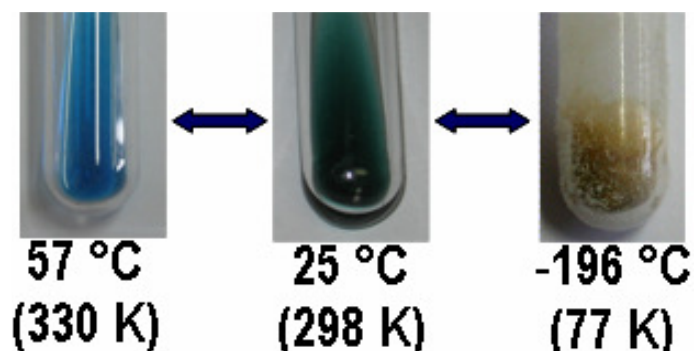


Figura 38: Comportamento termocrômico do complexo  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ , demonstrado pelo aspecto da solução em hexano em diferentes temperaturas.<sup>13</sup>

Também neste caso foram registrados espectros UV-Vis para a solução em várias temperaturas (Figura 39).

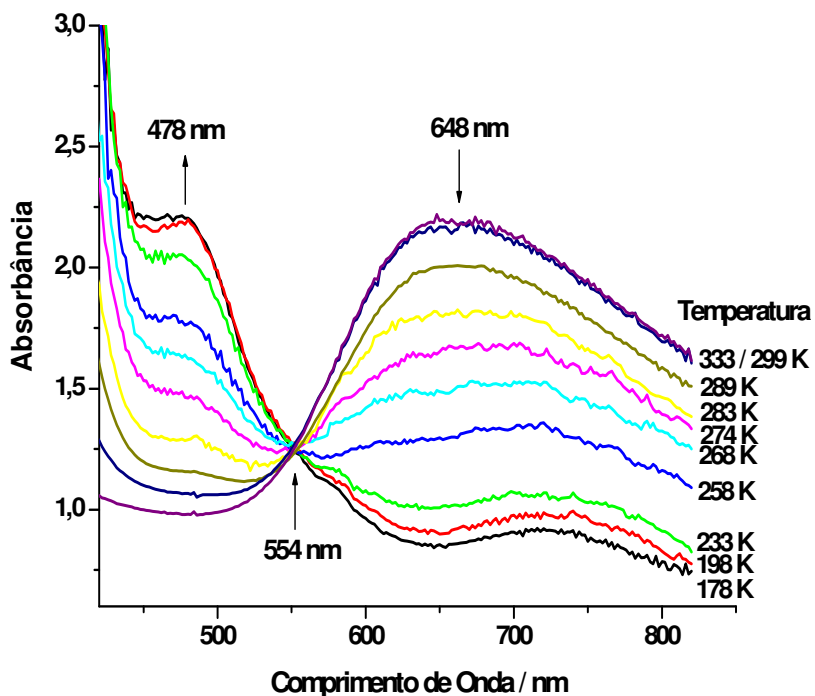


Figura 39: Espectro UV-Vis do complexo  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  em solução em várias temperaturas. Solvente: tolueno. Concentração da solução:  $9,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>13</sup>

Como no caso anterior, do complexo análogo com isopropóxidos como ligantes, são observados dois padrões de absorção nos espectros. Em altas temperaturas nota-se a predominância de uma banda com máximo em 648 nm, que desaparece gradativamente com o abaixamento da temperatura, verificando-se então o surgimento de outras duas bandas, uma em 478 nm e outra com máximo em ~720 nm.

A proposta inicial para o entendimento deste sistema em equilíbrio seria a ocorrência de agregações reversíveis de moléculas com o abaixamento da temperatura.

#### 4.4.1 Análise vibracional

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  no estado sólido é apresentado na Figura 40.

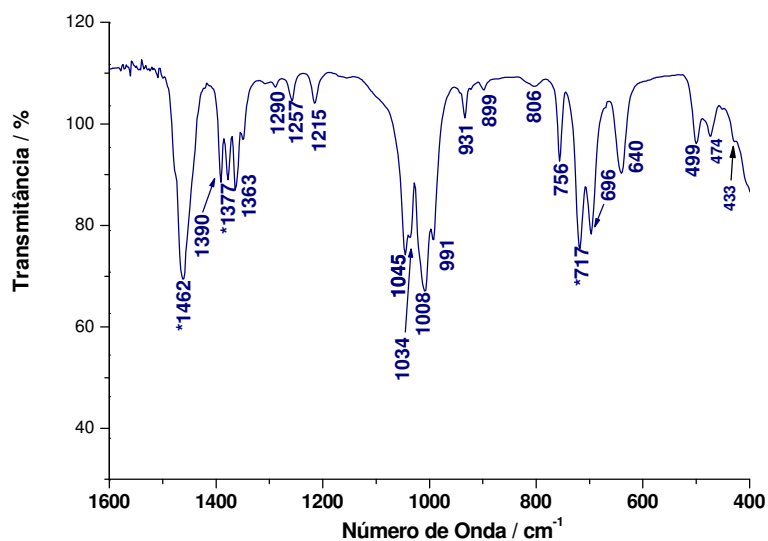


Figura 40: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  no estado sólido<sup>49</sup>, registrado em emulsão com Nujol.

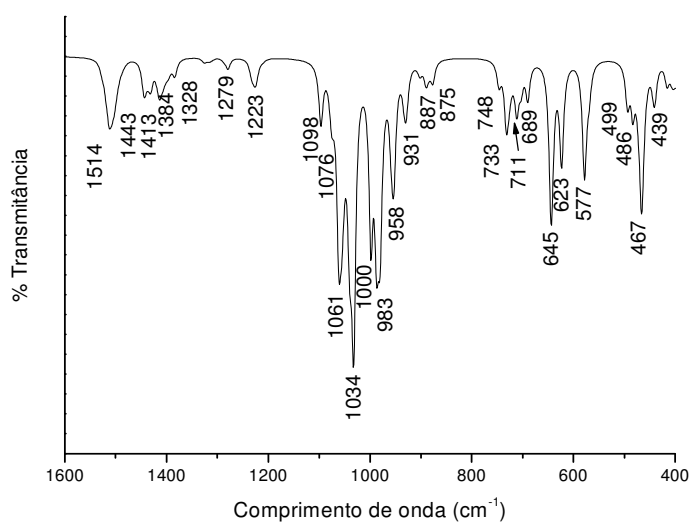


Figura 41: Espectro vibracional do complexo  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ , calculado por HF/6-31G a partir dos dados estruturais obtidos por difratometria de raios X.

A partir dos dados estruturais obtidos para o referido complexo por difratometria de raios X (Figura 37), foi realizada a otimização de geometria e, posteriormente, o cálculo das freqüências vibracionais utilizando-se o nível de teoria HF/6-31G. A simulação do espectro vibracional resultante deste cálculo é apresentada na Figura 41.

Assim como no caso do complexo análogo com isopropóxidos, percebe-se uma nítida correspondência entre as bandas obtidas experimentalmente e as calculadas por HF/6-31G. A Tabela 19 apresenta as principais bandas experimentais com suas atribuições tentativas<sup>49</sup> e as freqüências HF/6-31G correspondentes e respectivas atribuições.

O espectro no estado sólido encontra boa correspondência no espectro calculado, demonstrando a qualidade do cálculo no nível de teoria HF/6-31G. O que chama a atenção, neste caso, é a diferença entre os espectros experimentais registrados no estado sólido (Figura 40) e em solução (Figura 42).

Tabela 19: Atribuições tentativas das principais bandas do espectro vibracional no estado sólido<sup>49</sup> e estimativas teóricas HF/6-31G para o complexo  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$

Banda experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição tentativa	Freqüência HF/6-31G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração atribuída
1045	$\nu(\text{C-O})$ de ONep terminal	1034	$\nu(\text{C-O})$ de ONep terminal
1008	$\nu(\text{C-O})$ de $\mu_2\text{-ONep}$	983	$\nu(\text{C-O})$ de $\mu_2\text{-ONep}$
696, 640	$\nu(\text{V-OR})$ de ONep terminal	733, 645	C-C/V-O-C, V-O terminal e ponte
499, 474	$\nu(\text{V-OR})$ de ONep em ponte	577, 467	VO terminal e ponte

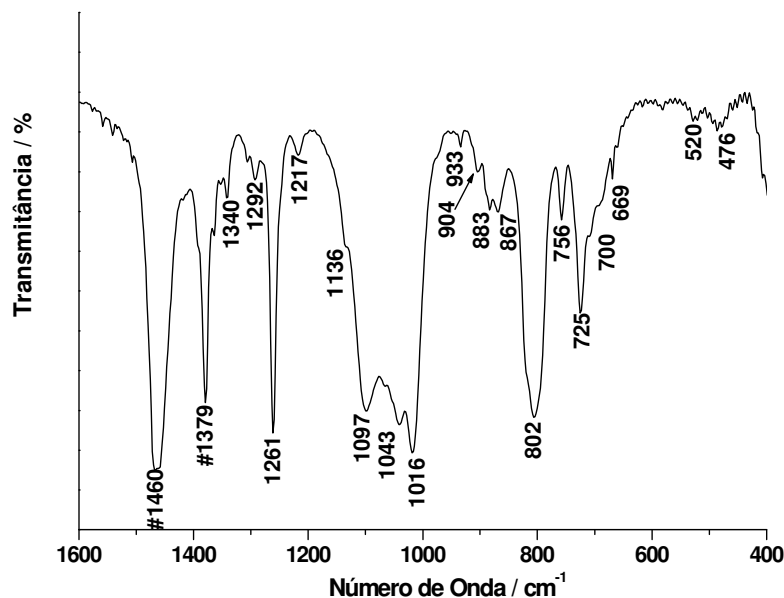


Figura 42: Espectro do complexo  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  em solução com hexano a 298 K (alta temperatura). As bandas assinaladas com # provêm do hexano.<sup>13</sup>

A existência de diferenças entre os espectros em solução e no estado sólido é claramente visível. No caso do complexo com ligantes isopropóxidos,  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ , as principais bandas observadas no espectro experimental no estado sólido aparecem na solução a baixas temperaturas, e ambos os espectros apresentam correspondência com o espectro teórico. Já no caso do composto análogo com neopentóxidos, no espectro em solução surgem novas absorções, bastante intrigantes, como uma banda bastante proeminente em  $802\text{ cm}^{-1}$ . O registro desta banda é uma observação bastante importante, pois ao se buscar trabalhos de espectroscopia na região do infravermelho para alcóxidos de metais de transição, observa-se que a região entre  $800$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a formação de pontes entre núcleos metálicos.<sup>50,51</sup> Assim, o surgimento de novas bandas nesta região pode estar associado com a formação de novas pontes de alcóxidos entre os átomos de vanádio, além das já existentes no complexo binuclear. Também surgem mais bandas em outras regiões do espectro, como a região entre  $1000$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , característica de alcóxidos terminais, sugerindo que há um aumento no número de diferentes ambientes

químicos para os átomos da molécula. Possivelmente isto esteja relacionado com uma forma de agregação diferente entre os complexos, talvez formando uma espécie química em um estado de agregação de maior nuclearidade, dando origem a uma estrutura maior.

Com base nestes e outros resultados,<sup>47</sup> como de análises por espectroscopias de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), torna-se difícil sustentar a hipótese de que em solução exista simplesmente uma espécie binuclear em solução com uma estrutura como a do complexo no estado sólido. Estes dados, portanto, abrem margem para novas possibilidades.

Foram já relatados na literatura complexos que apresentam certa semelhança com os compostos aqui estudados que apresentam nuclearidades diferentes das aqui apresentadas. Um exemplo é um alcóxido tetranuclear de titânio, relatado por Schubert,<sup>52</sup> em 2005, que tem sua estrutura atômica apresentada na Figura 43.

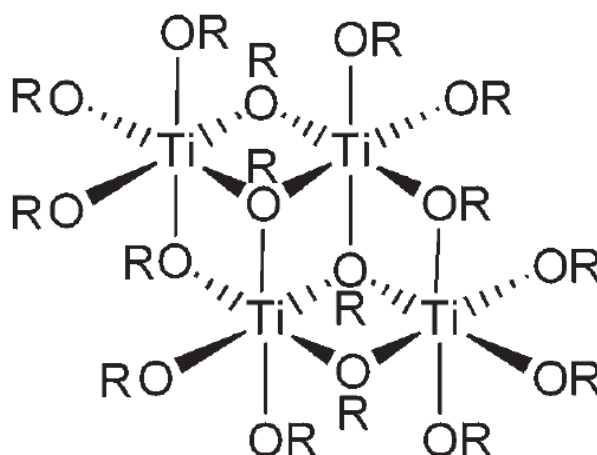


Figura 43: Estrutura tetranuclear apresentada por Schubert para um complexo tetranuclear de titânio(IV). Figura retirada da referência 52.

Um outro exemplo de complexo tetranuclear é apresentado por Plass,<sup>53</sup> em 1997 (Figura 44). Plass apresenta um complexo tetranuclear de vanádio com oxigênios em ponte.

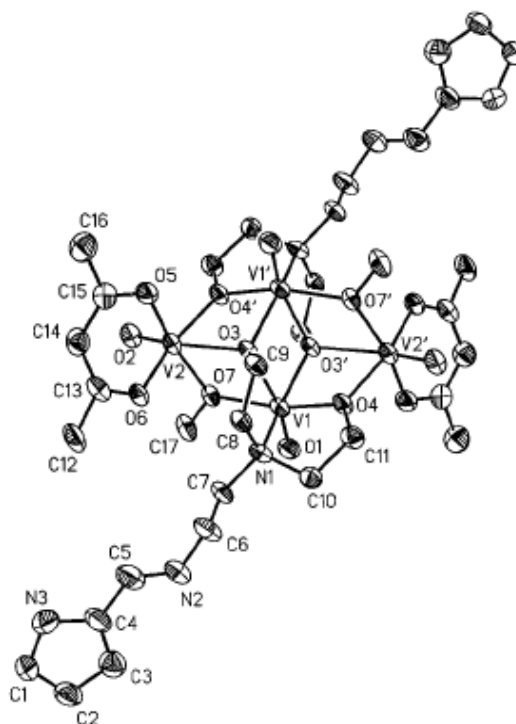


Figura 44: Estrutura de um complexo tetranuclear de Vanádio(IV) com oxigênios em ponte. Figura retirada da Referência 53.

Frente aos dados experimentais somados aos apresentados por este trabalho, surge a proposta de que, ao invés da presença de um complexo binuclear em solução, possa haver uma espécie tetranuclear, resultante da agregação de complexos mononucleares, como ilustrado pela Figura 45. Os cálculos relativos a esta molécula com maior grau de agregação são apresentados na seção a seguir.

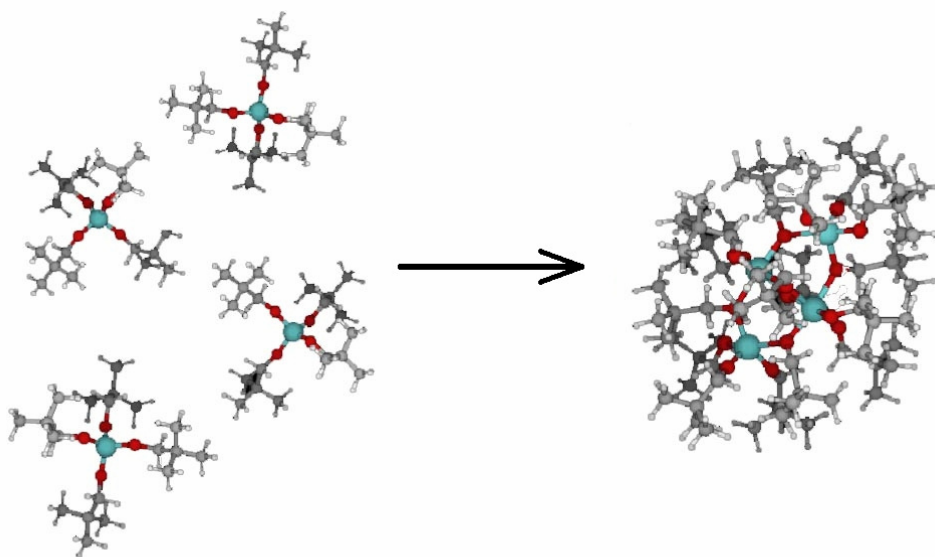


Figura 45: Proposta de mecanismo para ocorrência do termocromismo no sistema neopentóxido de vanádio(IV).

#### 4.4.2 Molécula tetranuclear

Para se realizar a modelagem da molécula tetranuclear acima, a proposta inicial foi trabalhar com métodos semi-empíricos. A aplicação de métodos semi-empíricos seria justificável neste caso, uma vez que um complexo tetranuclear de vanádio é muito oneroso computacionalmente para ser calculado utilizando-se HF e DFT. Os métodos a serem utilizados seriam o método PM6, contido no programa MOPAC 2007<sup>32</sup>, e o INDO/S para a simulação da espectroscopia eletrônica. O método PM6, entretanto, não chegou a ser útil para este trabalho, uma vez que a parametrização disponível para este método superestima o efeito estérico da ligação V-O<sup>31</sup>. Esta parametrização não forneceu resultados coerentes e foi, portanto, abandonada neste trabalho. A alternativa foi a utilização de um conjunto de base menor, STO-3G<sup>25</sup>, com o método de Hartree-Fock. Apesar desta ser uma base pobre, empregá-la foi um meio de contornar a demora excessiva ao se realizar um cálculo de uma estrutura deste porte. Entretanto, mesmo neste caso os gradientes de otimização não foram encontrados até a finalização desta dissertação. Por isso, a estrutura apresentada neste trabalho ainda não

corresponde a um mínimo de energia e foi utilizada apenas para gerar estimativas qualitativas.

#### 4.4.3 Espectroscopia Eletrônica

A molécula mononuclear “V(ONep)<sub>4</sub>” teve seu espectro eletrônico simulado, gerando resultados semelhantes aos das demais espécies mononucleares. A transição observada experimentalmente em 648 nm foi prevista em 616 e 681 nm pelo TDDFT e pelo INDO/S (embutido no pacote Gaussian), respectivamente. Em ambos os casos aparece uma transição na região do infravermelho com força de oscilador igual a zero, e a transição que gera sinal é do orbital HOMO para o LUMO+1, como ocorreu com seu análogo isopropóxido na seção 4.3.2. As demais transições entre orbitais de fronteira não apresentam força de oscilador significativa. Para a molécula binuclear, as transições calculadas pelo TDDFT ocorrem em 397, 611 e 778 nm, respectivamente. Já para a molécula tetranuclear, as transições apresentadas foram calculadas pelo método INDO/S, e as principais estão em 428, 778 e 783 nm. Os espectros para ambas as espécies apresentam-se simulados nas Figuras 46 e 47.

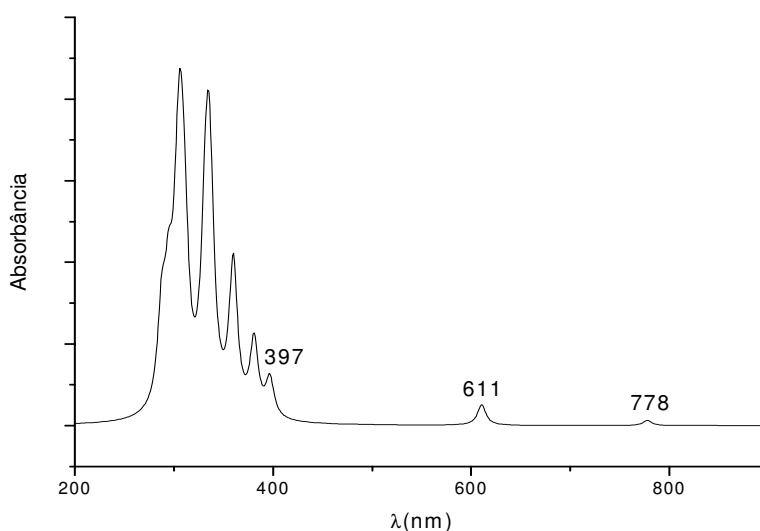


Figura 46: Espectro eletrônico do neopentóxido binuclear de vanádio(IV), simulado com TDDFT B3LYP/LANL2DZ no estado tripleto.

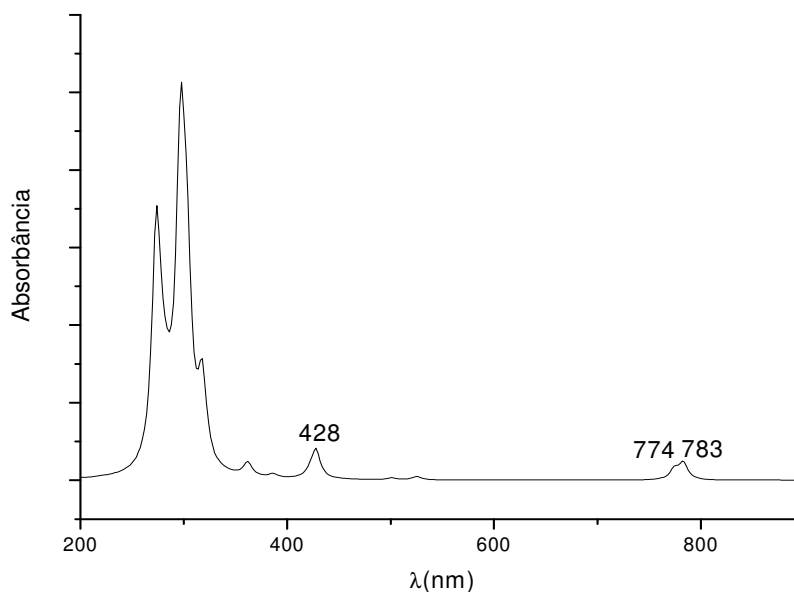


Figura 47: Espectro eletrônico do neopentóxido tetranuclear de vanádio(IV), simulado usando o método INDO/S no estado quinteto.

Tabela 20: Composição dos orbitais de fronteira do  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ , calculados por TDDFT

Orbital	Natureza	Energia
208 (HOMO-2)	p(O)	-0,249830
209 (HOMO-1)	$d_{xz}(V_1)-d_{xz}(V_2)$	-0,219040
210 (HOMO)	$d_{xz}(V_1)+d_{xz}(V_2)$	-0,213360
211 (LUMO)	$d_{yz}(V_1)+d_{xz}(V_2)$	-0,071130
212 (LUMO+1)	$d_{yz}(V_1)-d_{yz}(V_2)$	-0,068080
213 (LUMO+2)	$d_{xy}(V_1)-d_{xy}(V_2)$	-0,048500
214 (LUMO+3)	$d_{xy}(V_1)+d_{xy}(V_2)$	-0,046690
215 (LUMO+4)	$dx^2-y^2(V_1)+dx^2-y^2(V_2)$	-0,039310
216 (LUMO+5)	$dx^2-y^2(V_1)-dx^2-y^2(V_2)$	-0,032570
217 (LUMO+6)	$dz^2(V_1)- dz^2(V_2)$	0,011190

Tabela 21: Principais transições eletrônicas do  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  calculadas por TDDFT

Energia da transição (nm)	Atribuição
778	209→213
	210→214
611	209→215
	210→216
297	209→215
	210→212

As Tabelas 20 e 21 apresentam, respectivamente, a composição dos orbitais moleculares e as principais transições eletrônicas do  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ . Novamente percebe-se a predominância de transições eletrônicas entre orbitais d.

O espectro simulado para a espécie tetranuclear apresenta-se mais coerente com a descrição experimental, uma vez que prevê uma banda acima de 400 nm e outras acima de 700 nm, como no espectro experimental. O pequeno sinal em torno de 520 nm para a espécie tetranuclear provavelmente não apareceria no espectro experimental, pois tem uma força de oscilador extremamente pequena, podendo ser considerada como um resíduo numérico. As transições eletrônicas calculadas para esta molécula também são todas do tipo d-d. O espectro da espécie binuclear, apesar de apresentar um nível de teoria maior e se parecer com o do binuclear anterior, não é tão condizente com o experimental. A banda mais próxima de 400 nm está mais de 70 nm deslocada para a região do UV, e a banda em 611 nm não apresenta nenhuma transição correspondente no espectro experimental.

A existência de uma molécula tetranuclear em solução não pode ser totalmente descartada pelos resultados apresentados aqui, uma vez que a estrutura utilizada para o cálculo INDO/S não é um mínimo de energia. Além disso, os resultados apresentados acima dizem respeito a uma molécula no estado quinteto, sendo que a multiplicidade de spin da molécula existente a baixas temperaturas não seria necessariamente esta. O estudo da molécula tetranuclear neste trabalho consiste apenas em um primeiro ensaio, não sendo

possível ainda fazer afirmações quanto a resultados de mecânica quântica. A hipótese de que a espécie existente a baixas temperaturas seja binuclear, como no caso do complexo com isopropóxidos, também não está totalmente esclarecida, mas acredita-se que não seja o que ocorre, sendo um assunto para estudos futuros. Os resultados de cálculos para a molécula mononuclear são bastante condizentes com os resultados experimentais.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### Conclusões:

A metodologia escolhida obteve sucesso quando aplicada sobre o complexo  $[V(OBu^t)_4]$ , conseguindo reproduzir bem os resultados experimentais.

As geometrias otimizadas com o nível de teoria HF/6-31G apresentaram bons resultados, e as análises vibracionais demonstram concordância com as principais bandas observadas experimentalmente. A geometria B3LYP/LANL2DZ, do  $[V(OBu^t)_4]$ , também demonstrou bons resultados quando comparados com a geometria gerada por GED.

O método PCM não altera de forma significativa os resultados dos cálculos TDDFT e não foi usado para os complexos com mais de um núcleo metálico.

A parametrização semi-empírica PM6 não apresentou resultados coerentes quando aplicada em otimizações de geometria, subestimando o efeito estérico da ligação VO e, portanto, não gerou resultados a serem apresentados neste trabalho.

Os resultados de modelagem molecular não discordam da proposta de o mecanismo de reação termocrômica do  $[V_2(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_6]$  ser uma agregação mono-binuclear, havendo uma boa concordância com os dados experimentais. Para o complexo mononuclear há uma boa concordância dos espectros simulados em relação aos complexos IR e UV-Vis em altas temperaturas. Para o complexo binuclear, há concordância também entre o espectro IR no estado sólido, o espectro em solução a baixas temperaturas e os espectros teóricos HF/6-31G e B3LYP/LANL2DZ da estrutura binuclear, o que sugere que a espécie em solução é realmente uma forma dimérica do  $[V(OPr^i)_4]$ . O espectro eletrônico gerado por TDDFT para esta espécie dimérica demonstra uma banda em 639 nm, para a qual parece não haver correspondente experimental. O espectro gerado pelo método INDO/S, contudo, aponta para uma confirmação da proposta de agregação mono-binuclear.

Os resultados gerados para o termocromismo do  $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$  não são conclusivos quanto à possibilidade de um equilíbrio de agregação. Os resultados da análise vibracional HF/6-31G demonstram uma concordância muito

boa com as bandas experimentais geradas para o complexo no estado sólido. O espectro em solução, contudo, difere bastante tanto do espectro no estado sólido e também apresenta discrepâncias com relação ao modelado no nível HF/6-31G, sugerindo outra espécie em solução a baixas temperaturas que não o complexo binuclear.

O espectro eletrônico simulado para uma possível espécie mononuclear concorda bem com o espectro UV-Vis em altas temperaturas. O espectro eletrônico simulado por TDDFT (B3LYP/LANL2DZ) para o  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  não confirma o resultado experimental, juntando-se aos resultados de espectroscopia vibracional em sugerir que a espécie em baixas temperaturas provavelmente não é um complexo binuclear.

O cálculo de otimização de geometria da espécie tetranuclear com neopentóxidos proposta não chegou a fornecer uma estrutura de equilíbrio. A molécula não otimizada serviu apenas de base para realizar cálculos INDO/S. O cálculo INDO/S apresenta uma certa semelhança com o experimental somente quando é realizado para o estado quinteto. Estes resultados, contudo, não confirmam a existência da espécie tetranuclear em solução.

### **Próximas etapas**

As próximas etapas em um trabalho de modelagem molecular dos complexos apresentados nesta dissertação são:

- (i) A realização da otimização de geometria de um complexo tetranuclear com neopentóxidos de vanádio;
- (ii) A partir da geometria otimizada realizar cálculos de parâmetros espectroscópicos eletrônicos, vibracionais, de NMR e outras propriedades químicas;
- (iii) Realizar cálculos das propriedades termodinâmicas dos equilíbrios propostos;
- (iv) Realizar cálculos de NMR para todos os compostos apresentados neste trabalho.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BAMFIELD, P. **Chromic Phenomena – The Technological Applications of Colour Chemistry** – The Royal Society of Chemistry, 2001.
- 2 PAULO, Michela de. Novidade no setor são as lentes fotocromáticas. *Inovação Uniemp*, Mar./Apr. 2007, vol.3, no.2, p.38-39.
- 3 LAMPERT, C.M. Chromogenic smart materials. **Materials Today**, p. 28-35, 2004.
- 4 EL-AYAAN, U; MURATA, F.; FUKUDA, Y. Thermochromism and Solvatochromism in Solution **Monatshefte für Chemie Chemical Monthly**, Cidade v. 132, n.11, p,1279-1294, 2001
- 5 WHITE, M. A; LEBLANC, M. Thermochromism in Commercial Products. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n.9, p. 1201-1205, 1999.
- 6 SEEBOTH, A.; SCHNEIDER, J.; PATZAK, A. Materials for intelligent sun protecting glazing. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n.60, p.263-2000
- 7 THERMOCHROMIC polymers. Disponível em: <[www.thermochromic-polymers.com](http://www.thermochromic-polymers.com)>. Acesso em 10/7/2008
- 8 HOUSTON, E. J., **Chemical News**, v.24, n.171, p.158, 1871.
- 9 DAY, J. H. Thermochromism. **Chemical Reviews**, v. 63, p. 65-69, 1963
- 10 DAY, J. H. Thermochromism of inorganic compounds. **Chemical Reviews**, v. 68, p. 649-661, 1968
- 11 (a) NUNES, G. G; REIS, D. M.; AMORIM, P. T.; SÁ, E. L.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S; SOARES, J. F. Novel double alkoxides of titanium(IV) and iron(II)/(III): synthetic, structural and spectroscopic studies. *New J. Chem.*, v. 26, n. 5, p. 519-522, 2002. (b) CAMARGO, P. H. C.; NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; EVANS, D. J.; LEIGH, G. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; SÁ, E. L.; ZARBIN, A. J. G.; SOARES, J. F. Titanium and iron oxides produced by sol-gel processing of [FeCl{Ti<sub>2</sub>(OPri)<sub>9</sub>}] : structural, spectroscopic and morphological features. *Mater. Res. Bull.*, v. 38, n. 15, p. 1915-1928, 2003. (c) NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HÖRNER, M.; LEIGH, G. J.; MATOS, R. M.; SÁ, E. L.; NUNES, F. S.;

- SOARES, J. F. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: Synthetic route and structural characterisation. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 14, n. 6, p. 922-929, 2003. (d) NUNES, G. G.; BOTTINI, R. C. R.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F. New Fell starting materials: preparation, characterisation and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands. *Inorg. Chim. Acta*, v. 357, n. 4, p. 1219-1228, 2004. (e) REIS, D. M.; NUNES, G. G.; SÁ, E. L.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F. Iron(III) and titanium(IV) oxoalkoxide chemistry: synthetic, structural, magnetochemical and spectroscopic studies of  $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPri})_2(\mu\text{-OPri})_3(\text{OPri})_6][\text{FeCl}_4]$  and  $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPri})_8\text{Cl}_5]$ . *New J. Chem.*, v. 28, n. 9, p. 1168-1176, 2004. (f) CAMARGO, P. H. C.; NUNES, G. G.; EVANS, D. J.; LEIGH, G. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; SÁ, E. L.; ZARBIN, A. J. G.; SOARES, J. F. Single-source precursor and homometal approaches to the sol-gel synthesis of iron and titanium oxides. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, v. 128, p. 221-226, 2004. (g) NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HITCHCOCK, P. B.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F. A linear potassium metalated vanadium(IV) polymeric alkoxide: Structural and spectroscopic studies. *Inorg. Chim. Acta*, v. 359, n. 5, p. 1435-1441, 2006.
- 12 NUNES, G. G., *et al.* The first thermochromic vanadium(IV) alkoxide system. ***Inorganic Chemistry Communications***, v. 8, n. 1, p. 83-88, 2005
- 13 WESTRUP, K. C. M. *et al.* Synthetic, structural and spectroscopic studies of a thermochromic divanadium(IV) alkoxide. In BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 13., 2006. **Book of Abstracts of the XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, Fortaleza, CE, p. 90, 2006.
- 14 FARRUGIA, L. J. ORTEP-3 for Windows – a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). ***J. Appl. Crystallogr.***, v. 30, p. 565-566, 1997.
- 15 LEACH, A. ***Molecular Modelling: Concepts and Applications***. Prentice Hall, 2000.
- 16 MORGON, N. H., COUTINHO, K. (Eds), ***Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular***. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007

- 17 SZABO, A., OSTLUND, N. S. **Modern Quantum chemistry**. Mineola: Dover Publications Inc., 1996
- 18 LEVINE, I. N., **Quantum Chemistry**. 3<sup>th</sup> Ed. New Jersey: Prentice Hall, 1991
- 19 COTTON, F. A. **Chemical Applications of Group Theory**. 3<sup>th</sup> Ed. New York: Wiley-Interscience, 1990.
- 20 FREITAS, L. C. G. Prêmio Nobel 1998. **Química Nova na Escola**, n.8, p.3, 1998.
- 21 MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, n. 18, p.44, 1995.
- 22 VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- 23 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B846, 1964.
- 24 KOHN, W.; SHAM, L. J.; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev A** v.140, A 1133, 1965
- 25 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. A. **Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2<sup>th</sup> Ed. Weinheim: Willey-VCH, 2001.
- 26 RUNGE, E.; GROSS, E.K.U.; Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Reviews Letters**, v. 52, n.12, 1984.
- 27 TOMASI, J.; PERSICO, M; Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 2027, 1994.
- 28 The PCM Group. Disponível em <<http://pcm.dcci.unipi.it/>>. Acesso em 20/7/2008
- 29 GDIS. Disponível em <[www.gdis.seul.org/](http://www.gdis.seul.org/)>. Acesso em 20/6/2008
- 30 HEHRE, W. J. *et al.* **Ab Initio Molecular Orbital Theory**, New York: Wiley, 1986.
- 31 DUNNING JR., T. H.; HAY, P. J. **Modern Theoretical Chemistry**, Plenum Press, New York, 1976
- 32 HAALAND, A., *et al.* Molecular Structures of Titanium(IV) and Vanadium(IV) Amides and Alkoxides **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 5, p. 891, 1992

- 33 BACON, A. D.; ZERNER, M. C.; An intermediate neglect of differential overlap theory for transition metal complexes: Fe, Co and Cu chlorides *Theo. Chim. Acta*, n. 53, v.21, 1979
- 34 "General Atomic and Molecular Electronic Structure System" M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery *J. Comput. Chem.*, 14, 1347-1363(1993).
- 35 Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
- 36 STEWART J. J. P., *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements* *J. Mol. Modeling* 13, 1173-1213 (2007)
- 37 MOPAC2007. Disponível em <<http://openmopac.net>>. Acesso em 20/7/2008.
- 38 NUNES, G. G., *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, 2004
- 39 G.Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14 (2000) 123-134
- 40 FITZGERALD, G.; ANDZELM, J.; *Chemical applications of density*

- functional theory: comparison to experiment, Hartree-Fock, and perturbation theory* J. Phys. Chem., v. 95, p. 10531, 1991
- 41 SHRIVER, D. F.; *et al*, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed., Oxford University Press, Oxford, 2006
- 42 LEE, J. D. ***Química Inorgânica não tão Concisa***, 4<sup>a</sup> Ed. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2006
- 43 HUHEEY, J. E., *et al*, ***Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity***, 4<sup>th</sup> Ed., Harper Collins, New York, 1993
- 44 GIL, V. M. S., ***Orbitais em Átomos e Moléculas***, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996
- 45 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D., ***Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy***, Dover Publications, Inc., Mineola, N. Y., 1989
- 46 BRADLEY D. C.; MEHTA, M. L. Alkoxides of vanadium(IV). **Can. J. Chem.**, v. 40, p. 1183-1188, 1962.
- 47 LEWARS, E. G., ***Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics***, Kindle Book, Toronto, 2003
- 48 FORESMAN, J. B; FRISCH, AE, ***Exploring CHemistry with Electronic Structure Methods***, 2<sup>nd</sup> Ed., Gaussian Inc., Pittsburg, 1996
- 49 WESTRUP, K. C. M., ***Livro de resumos do XV Evento de Iniciação Científica da Universidade Federal do Paraná (XV EVINCI)***, Curitiba, PR, 2007
- 50 MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; SOGANI, S.. Recent advances in the chemistry of homo- and heterometallic alkoxides of p-block metal(loid)s. ***Chemical Reviews***, v. 94, p. 1643-1660, 1994.
- 51 BOYLE, T. J.; ALAM, T. M.; PETERS, K. P.; RODRIGUEZ, M. A. Structural diversity of lithium neopentoxide compounds. ***Inorganic Chemistry***, v. 40, p. 6281-6286, 2001.
- 52 SCHUBERT, U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing ***J. Mat. Chem.*** 15, p. 3701 – 3715, 2005.
- 53 PLASS, W. Competing Magnetic Exchange Interactions in Tetranuclear d1 Systems: Synthesis, Structure, and Magnetochemistry of a Neutral Vanadium(IV) Complex with a  $\{(VO)_4(i^3-OR)_2(i^2-OR)_4\}^{2+}$  Core, ***Inorganic Chemistry***, 36, p. 2200 – 2205, 1997