

DAYANE MEY REIS

**PRECURSORES HOMO- E HETEROMETÁLICOS PARA ÓXIDOS
BASEADOS EM VANÁDIO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO,
PROCESSAMENTO E APLICAÇÕES**

**Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química – Área
de Concentração: Química Inorgânica. Curso de
Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná.**

Orientadora: Prof^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares

Co-orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2008

*Ao meu esposo, Anderson, e à minha
filha, Aline, com amor.*

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, pela sua co-orientação, por sempre estar disponível, pela paciência e dedicação.

Às colegas Giovana Gioppo Nunes e Kátia Cristina Molgero Westrup, pelo inestimável auxílio na elaboração deste trabalho, minha inesgotável gratidão.

A todos os colegas do grupo de pesquisa que convivem ou conviveram comigo durante estes quatro anos do curso de doutorado: Aline Catarina Dalto Pinto, Cesar de Oliveira Cavalcanti, Darlene Tomaselli, Franciele Cristine Pereira, Franciele de Oliveira, José Luiz Borges dos Santos, Márcia Dias Ramos, Pedro Henrique Cury Camargo e Rúbia Camila Ronqui Bottini, pelo companheirismo e amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar, proporcionando muitas vezes condições essenciais para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. G. Jeffery Leigh (University of Sussex, Brighton – UK), pela colaboração fundamental na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá, do DQUI/UFPR, pela colaboração e apoio sempre que necessário e também pela amizade.

Aos doutores Peter B. Hitchcock (University of Sussex, Brighton – UK), Ernesto S. Lang (Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria) e David L. Hughes (School of Chemical Sciences & Pharmacy, University of East Anglia, Norwich – UK), bem como ao doutorando Davi Back (UFSM), pelas análises por difratometria de raios X de monocristal.

Ao Prof. Dr. André V. Chaves de Andrade, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo refinamento dos dados de difratometria de raios X pelo método de Rietveld.

Ao Prof. Dr. Andersson Barison, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do DQUI/UFPR, pelas análises por ^{29}Si -RMN.

À Prof^a Dr^a Regina Maria Queiroz de Mello e à MSc. Daiane Fossatti, do Laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEAP – do DQUI/UFPR, pelo auxílio nas análises e interpretação dos dados de voltametria cíclica. Meu muito obrigada à professora Regina também pelo auxílio na correção dos capítulos sobre a caracterização dos filmes descritos nesta Tese.

Ao Dr. Geraldo Roberto Friedermann pela realização de algumas análises por ressonância paramagnética eletrônica. Obrigada também por ter me ensinado a operar o equipamento de RPE e pelo apoio durante as primeiras análises que realizei.

Ao Dr. Ronny R. Ribeiro, do Laboratório de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica do DQUI/UFPR, pelas discussões e pelas simulações dos espectros de RPE.

À Dra. Michelle Sostag Meruvia, do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, pelas medidas de espessura realizadas nos filmes.

Aos professores doutores Fernando Wypych, Flávio Massao Matsumoto, Herbert Winnischofer e Márcio Peres de Araújo, pelas sugestões e correções feitas durante a minha qualificação.

Aos professores doutores Celso Valentim Santilli (UNESP / Araraquara), Ernesto Schulz Lang (UFSM), Fernando Wypych (DQUI/UFPR), Márcio Peres de

Araujo (DQUI/UFPR) e Herbert Winnischofer (DQUI/UFPR), pelas contribuições, sugestões e correções feitas durante a defesa da Tese.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, pela análise do meu projeto de doutorado e pelas avaliações dos relatórios anuais.

Aos professores doutores do Laboratório de química Bioinorgânica: Fábio Souza Nunes, Shirley Nakagaki Bastos e Sueli Maria Drechsel e a todos os seus alunos, pelo convívio, companheirismo, amizade e pelo empréstimo de materiais e equipamentos.

Aos professores e alunos do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LABQAM), do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAP) e do Laboratório de Ecologia Química e Síntese Orgânica (LEQSO) pela ajuda e empréstimo de materiais e equipamentos.

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

A todos os funcionários técnico-administrativos do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, em especial ao técnico da oficina de vidraria, Sr. Paulo Andrade, e ao secretário da pós-graduação, Marcelino Câmara, por estarem sempre dispostos a ajudar.

A todos os funcionários e servidores técnico-administrativos da UFPR, em especial aos funcionários da Biblioteca Central de Ciência e Tecnologia, que sempre me atenderam com atenção e disposição e ao técnico da oficina mecânica, Sr. Joelson Wambier Fialla, por me ajudar em momentos de urgência, sempre com paciência e atenção.

Aos meus pais, Armando e Elza, por tudo aquilo que sempre fizeram para que hoje eu pudesse estar aqui e também por cuidarem com tanto amor e carinho da minha filha, Aline, para que eu pudesse escrever a Tese, minha inesgotável

gratidão. *“Seria impossível a um filho retribuir a seus pais toda a afável bondade, mesmo que pudesse, durante cem longos anos, carregar seu pai no ombro direito e sua mãe no esquerdo. (S. Gautama)”*.

Ao meu irmão, Antonio Alexandre Mey Reis, e à minha cunhada, Mariara Veiga, pelo carinho e amizade.

À minha amiga, Vera Lúcia Davanzo Máximo, pelo apoio, pela amizade, compreensão e por disponibilizar o ombro amigo sempre que precisei.

As amigas: Arizana Kuka, Camila de Castro Roma Pilan, Carla Alessandra Claudino, Carla dos Reis Ferraz, Claudia Beatriz Berti, Cláudia de Jesus Neves Viana, Daniela Seixas Ferrari, Edi Aranha, Elisangela Borba da Silva, Erika Mattes Bittencourt, Etiane Simão Jardim Brasil e Vânia Rombauer, por tudo que sempre fizeram por mim, pelas palavras de carinho e apoio, pela amizade, meu muito obrigada.

Aos amigos do Programa de Pós-graduação em Química da UFPR, em especial a Matilte Halma, Silvana Teresinha Castaman, Elaine Regina Lopes Tiburtius, Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro, Heron Vrubel, Guilherme Sippel Machado, Angela Cristina Raimondi, Fabiana Hitomi Ono Ishrujii, Juliana Regina Kloss, Mariane Cristina Schnitzler, Marcela Mohallem Oliveira, Willian Gonçalves Menezes, Eriza Guimarães de Castro, Aline Tiboni (também pela sua ajuda em algumas das análises por espectroscopia Raman, meu muito obrigada) e Giselle Giovanna do Couto (também pelo auxílio nas primeiras análises por difratometria de raios X de pó no modo “step”, meu muito obrigada), pelas sugestões, convívio, companheirismo e amizade.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Aos órgãos de fomento: CNPq, CAPES, UFPR, FUNPAR, Fundação Araucária e FINEP/CT-INFRA, pelos investimentos no projeto.

À Universidade Federal do Paraná, pelo acolhimento e suporte para a realização deste trabalho.

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

**A fé é universal. Nossos métodos específicos para
compreendê-la são arbitrários. Algumas pessoas
rezam para Jesus, outras vão à Meca, outras
estudam partículas subatômicas. No final,
estamos todos apenas buscando a verdade,
aquela que é maior do que nós mesmos.**

Dan Brown

RESUMO

Nosso interesse na preparação de complexos (alcóxidos e carboxilatos) homo- e heterometálicos baseados em vanádio deve-se ao seu potencial de aplicação como precursores de óxidos de interesse industrial, principalmente aqueles contendo vanádio nos estados de oxidação +IV e/ou +V. Neste trabalho, todas as operações experimentais foram realizadas utilizando técnicas de Schlenk e “glove-box”. Os produtos foram caracterizados por análise elementar, difratometria de raios X de monocristal e de pó, análise quantitativa de fases cristalinas pelo método de Rietveld, técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, RPE, ^{29}Si RMN), voltametria cíclica e determinação de susceptibilidade magnética. O complexo $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ foi submetido ao processamento sol-gel por três metodologias distintas, que levaram à formação de óxidos de valência mista ($\text{V}_{10}\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), de vanádio(IV) ($\text{V}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de vanádio(V) (V_2O_5), sendo que a formação destas espécies é altamente dependente da metodologia empregada. A hidrólise ao ar de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ levou à formação de novos produtos, provavelmente oxoalcóxidos e óxidos de valência mista. Este precursor também foi empregado na preparação de filmes transparentes e incolores com características eletroquímicas promissoras. A reação entre $[\text{V}(\text{acac})_3]$ e $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ gerou os produtos heterometálicos **A** e **B**; o produto **A** foi submetido ao processamento sol-gel por duas metodologias distintas, que levaram à formação de soluções sólidas do tipo $\alpha\text{-Na}_{1+x+y}\text{V}_{1-x}(\text{Ti})_x\text{O}_{3-y}$ (**1P150-600** e **2P55-600**), da mistura das fases $\text{Na}_{1,292}\text{V}_{6-x}(\text{Ti})_x\text{O}_{15}$ e $\text{Na}_{1,484}\text{V}_{3-x}(\text{Ti})_x\text{O}_8$ (**1S600** e **1S450**), e de $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{3-x}(\text{Ti})_x\text{O}_{8-y}$ (**2S450**). A reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ e CH_3COOH levou à formação de $[\text{V}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{thf})_3]$ $[\text{TiCl}_2(\text{OH})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**C**), enquanto a reação entre $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ e MOR (R = neopentila e M = Li^+) produziu os cristais **D** e **E**, que apresentam características estruturais admiravelmente distintivas. O oxoalcóxido molecular **D** contém unidades $\{\text{OSi}(\text{Me}_2)(\text{ONep})\}^-$ que foram produzidas por ataque nucleofílico de grupos neopentóxidos a ligações Si-O do polímero de silicone dissolvido acidentalmente no meio de reação. Já a reação entre $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ e MOR (R = isopropila e M = K^+) produziu **F** (“ $\text{KV}(\text{OPr}^i)_5$ ”) e **G** ($[\{\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)_2\}_\infty]$). As rotas sintéticas empregadas na preparação de **C-G** geram estes materiais em bons rendimentos, o que contribui para que eles sejam candidatos promissores para a preparação de óxidos mistos baseados em vanádio.

Palavras-chave: 1. alcóxidos heterometálicos; 2. vanádio(IV/V); 3. óxidos mistos.

ABSTRACT

Our interest in homo- and heterometal vanadium complexes (alkoxides and carboxylates) is due to their potential use as precursors of industrially relevant metal oxides, mainly those containing vanadium in the oxidation states +IV and/or +V. In this work, all experimental operations were carried out with the use of Schlenk and glove-box techniques. Products were characterised by elemental analysis, single-crystal and powder X-ray diffractometry, quantitative analysis of crystalline phases by the Rietveld method, FTIR, Raman, EPR and ^{29}Si NMR/ ^1H spectroscopies, cyclic voltammetry and magnetic susceptibility measurements. The complex $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ was submitted to sol-gel processing by three different procedures, that produced mixed-valence vanadium ($\text{V}_{10}\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), vanadium(IV) ($\text{V}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and vanadium(V) (V_2O_5) oxides. The hydrolysis of $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ in air gave new products, probably mixed-valence vanadium oxoalkoxides and oxides. This binuclear precursor was also employed in the preparation of transparent and colourless films with promising electrochemical behaviour. The reaction between $[\text{V}(\text{acac})_3]$ and $[\{\text{NaTi}(\text{OPr})_5\}_\infty]$ gave two heterometallic products, **A** and **B**; product **A** was also submitted to sol-gel processing by two distinct routes, producing the solid solutions $\alpha\text{-Na}_{1+x+y}\text{V}_{1-x}(\text{Ti})_x\text{O}_{3-y}$ (**1P150-600** and **2P55-600**), the phase mixture $\text{Na}_{1,292}\text{V}_{6-x}(\text{Ti})_x\text{O}_{15}$ and $\text{Na}_{1,484}\text{V}_{3-x}(\text{Ti})_x\text{O}_8$ (**1S600** and **1S450**), and also $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{3-x}(\text{Ti})_x\text{O}_{8-y}$ (**2S450**). The reaction of $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ with $[\{\text{NaTi}(\text{OPr})_5\}_\infty]$ and CH_3COOH gave $[\text{V}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{thf})_3][\text{TiCl}_2(\text{OH})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**C**), while the reaction between $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ and MOR ($\text{R} = \text{neopentyl}$ and $\text{M} = \text{Li}^+$) gave the crystalline products **D** and **E**, which show very distinctive structural features. The large molecular oxoalkoxide **D** contains $\{\text{OSi}(\text{Me}_2)(\text{ONep})\}$ units, produced by nucleophilic attack of neopentoxide groups to Si-O bonds of silicone grease accidentally dissolved in the reaction media. Finally, **F** ($[\text{KV}(\text{OPr})_5]$) and **G** ($[\{\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_4(\text{HOPr})_2\}_\infty]$) were obtained from the reaction between $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ and MOR ($\text{R} = \text{isopropyl}$ and $\text{M} = \text{K}^+$). The synthetic routes described in this work gave high yields for the preparation of **C-G** and these complexes are promising candidates for the preparation of vanadium-containing mixed-metal oxides.

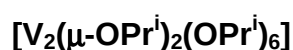
Keywords: 1. heterometallic alkoxides; 2. vanadium(IV/V); 3. mixed-metal oxides.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
SUMÁRIO	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 O PROCESSO SOL-GEL	01
1.2 PRECURSORES PARA O PROCESSO SOL-GEL	05
1.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE VANÁDIO	07
1.4 PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO	12
1.5 PRECURSORES PARA A PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS CONTENDO VANÁDIO E O INTERESSE NOS COMPLEXOS BINUCLEARES DE VANÁDIO(IV) DE FÓRMULA GERAL $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ (R = ALQUILA)	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	19
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	27
2.1 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE	27
2.2 DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS	

EXPERIMENTAIS	27
2.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR – DOSAGEM DOS TEORES DE CARBONO, HIDROGÊNIO, TITÂNIO, VANÁDIO, SÓDIO E SILÍCIO	27
2.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE MONOCRISTAL	28
2.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ	29
2.2.4 REFINAMENTO E ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD	29
2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	30
2.2.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	30
2.2.7 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	31
2.2.8 MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	31
2.2.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA	31
2.2.10 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN DE $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$	32
2.3 SOLVENTES	33
2.3.1 PURIFICAÇÃO DO TOLUENO	33
2.3.2 PURIFICAÇÃO DO HEXANO	33
2.3.3 PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO – thf	34
2.3.4 PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL – HOPr ⁱ	34
2.3.5 PURIFICAÇÃO DO <i>terc</i> -BUTANOL– HOBu ^t	35
2.4 REAGENTES	35
2.5 MATERIAIS DE PARTIDA	35
2.5.1 PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE SÓDIO E POTÁSSIO	35
2.5.2 PREPARAÇÃO DO <i>terc</i> -BUTÓXIDO DE LÍTIO	36
2.5.3 PREPARAÇÃO DO PENTAIISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO E SÓDIO	37
2.5.4 PREPARAÇÃO DO $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$	38
2.5.5 PREPARAÇÃO DO TETRA- <i>terc</i> -BUTÓXIDO DE VANÁDIO(IV)	38
2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	39

CAPÍTULO 3 – PROCESSAMENTOS SOL-GEL DO COMPLEXO



3.1	EXPERIMENTAL	41
	<u>MÉTODO 1</u> – HIDRÓLISE E TRATAMENTO TÉRMICO AO AR	41
	<u>MÉTODO 2</u> – HIDRÓLISE E TRATAMENTO TÉRMICO CONDUZIDOS SOB ATMOSFERA INERTE (NITROGÊNIO E ARGÔNIO)	42
	<u>MÉTODO 3</u> – HIDRÓLISE CONDUZIDA SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO E TRATAMENTO TÉRMICO SOB VÁCUO	44
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO	74
3.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	76

CAPÍTULO 4 – MICROIDRÓLISE AO AR E PREPARAÇÃO DE FILMES EMPREGANDO O COMPLEXO $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$

4.1	EXPERIMENTAL	80
4.1.1	MICROIDRÓLISE AO AR DO PRECURSOR $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$	80
4.1.2	PREPARAÇÃO DE FILMES ATRAVÉS DA TÉCNICA DE “SPIN-COATING” EMPREGANDO O PRECURSOR $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$	81
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS HA55 E HA150 POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X E POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	82
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES OBTIDOS APÓS A MICROIDRÓLISE DO PRECURSOR $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ AO AR	87
4.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO	99
4.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	101

CAPÍTULO 5 – REAÇÕES ENTRE MATERIAIS DE PARTIDA DE VANÁDIO(III) E TITÂNIO(IV)

5.1	EXPERIMENTAL	106
5.1.1	REAÇÃO ENTRE $[V(\text{acac})_3]$ E $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$	106

5.1.2	REAÇÃO ENTRE $[VCl_3(thf)_3]$, $[NaTi(OPr^i)_5]_\infty$ E CH_3COOH	108
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
5.2.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS A E B	110
5.2.2	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO C	120
5.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO	130
5.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	131

CAPÍTULO 6 – PROCESSAMENTOS SOL-GEL DO PRODUTO A – SÓLIDO ALARANJADO

6.1	EXPERIMENTAL	136
	<u>MÉTODO 1</u> – PROCESSAMENTO SOL-GEL DO SÓLIDO ALARANJADO, PRODUTO A, NA PRESENÇA DE ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL	136
	<u>MÉTODO 2</u> – PROCESSAMENTO SOL-GEL DO SÓLIDO ALARANJADO, PRODUTO A, SEM ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL	138
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	141
6.2.1	ANÁLISES DOS PRODUTOS DO PROCESSAMENTO SOL-GEL DO PRECURSOR A POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (PÓ)	142
6.2.2	ANÁLISES DOS PRODUTOS DO PROCESSAMENTO SOL-GEL DO PRECURSOR A POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	155
6.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO	171
6.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	173

CAPÍTULO 7 – REAÇÕES ENTRE $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ E MOR (R = NEOPENTILA OU ISOPROPILA E M = Li^+ ou K^+)

7.1	EXPERIMENTAL	177
7.1.1	REAÇÕES ENVOLVENDO $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ e $LiONep$	177
	<u>MÉTODO 1</u> – REAÇÃO ENTRE $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ e $LiONep$ NA	

	PRESENÇA DE GRAXA DE SILICONE	177
	<u>MÉTODO 2</u> – REAÇÃO ENTRE $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ e LiONep SEM O EMPREGO DE GRAXA DE SILICONE	178
7.1.2	REAÇÃO ENTRE $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ e KOPr ⁱ	180
7.1.3	REAÇÃO DO PRODUTO F (SÓLIDO CINZA-ROSADO) COM ISOPROPANOL	181
7.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	183
7.2.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS D E E	183
7.2.1.1	COMPLEXO D	183
7.2.1.2	COMPLEXO E	196
7.2.2	CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DOS PRODUTOS D E E	200
7.2.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS F E G	208
7.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO	216
7.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	218

CAPÍTULO 8 – PREPARAÇÃO DE FILMES EMPREGANDO O COMPLEXO $[V(\text{ONep})_3(\mu\text{-ONep})_2\text{Li}(\text{thf})_2]\cdot\text{HONep}$

8.1	EXPERIMENTAL	225
8.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	226
8.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO	236
8.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO	237

CAPÍTULO 9 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

ANEXOS

ANEXO 1	DETALHES DO PROCEDIMENTO EMPREGADO NO REFINAMENTO E NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES CRISTALINAS UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD	245

ANEXO 2	COMPARAÇÃO ENTRE OS PICOS DE DIFRAÇÃO OBSERVADOS PARA OS SÓLIDOS DESCRITOS NO CAPÍTULO 3 E OS DADOS DO JCPDF (JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION FILES) PARA OS ÓXIDOS CORRESPONDENTES	249
ANEXO 3	COMPARAÇÃO ENTRE OS PICOS DE DIFRAÇÃO OBSERVADOS PARA OS SÓLIDOS DESCRITOS NO CAPÍTULO 6 E OS DADOS DO JCPDF (JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION FILES) PARA OS ÓXIDOS CORRESPONDENTES	252
ANEXO 4	DADOS CRISTALOGRÁFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[\{ M(acac)(\mu-OPri)_2Na(\mu-OPri)_2 \}_\infty]$ (M = Ti e/ou V) (PRODUTO B, CAPÍTULO 5)	254
ANEXO 5	DADOS CRISTALOGRÁFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$ (PRODUTO C, CAPÍTULO 5)	261
ANEXO 6	DADOS CRISTALOGRÁFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$ (PRODUTO D, CAPÍTULO 7)	264
ANEXO 7	DADOS CRISTALOGRÁFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$ (PRODUTO E, CAPÍTULO 7)	276

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS		01
ESQUEMA 1.1	Reações envolvidas no processo sol-gel.	02
ESQUEMA 1.2	Possibilidades de processamento do material produzido através do processo sol-gel.	04
FIGURA 1.1	Representação esquemática da estrutura cristalina dos polimorfos (B) VO ₂ (a) e (A) VO ₂ (b).	09
FIGURA 1.2	Representação esquemática da estrutura cristalina de V ₂ O ₄ ·2H ₂ O.	09
FIGURA 1.3	Representação esquemática da estrutura cristalina dos polimorfos α-V ₂ O ₅ (a) e β-V ₂ O ₅ (b).	11
FIGURA 1.4	“Design” básico de um dispositivo eletrocromico. O transporte de íons positivos e de elétrons para o eletrodo de trabalho é indicado pela direção das flechas na figura.	13
FIGURA 1.5	Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos (a) [V ₂ (μ-OPr ⁱ) ₂ (OPr ⁱ) ₆] e (b) [V ₂ (μ-ONep) ₂ (ONep) ₆].	17
TABELA 1.1	Comparação ente as propriedades dos precursores normalmente empregados no processo sol-gel.	05
CAPÍTULO 3 – PROCESSAMENTOS SOL-GEL DO COMPLEXO [V₂(μ-OPrⁱ)₂(OPrⁱ)₆]		41
FLUXOGRAMA 3.1	Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do complexo [V ₂ (μ-OPr ⁱ) ₂ (OPr ⁱ) ₆] ao ar.	42
FLUXOGRAMA 3.2	Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do complexo [V ₂ (μ-OPr ⁱ) ₂ (OPr ⁱ) ₆] sob atmosfera inerte.	43
FLUXOGRAMA 3.3	Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do complexo [V ₂ (μ-OPr ⁱ) ₂ (OPr ⁱ) ₆] sob atmosfera de nitrogênio, seguido de tratamento térmico sob vácuo.	45
FIGURA 3.1	Difratogramas de raios X obtidos para os sólidos A55-600 . Velocidades de varredura (°/min): A55-300 = 0,30; A450-600 = 1.	48
FIGURA 3.2	Difratogramas de raios X obtidos para o sólido A55 . a) t = zero refere-se à amostra recém preparada; b) t = 9 refere-se à amostra armazenada ao ar durante um	

	período de 9 meses. Velocidade de varredura: 0,30 °/min.	48
FIGURA 3.3	Sobreposição dos difratogramas experimental (em preto) registrado para A55 e calculado (em vermelho) empregando o refinamento de Rietveld-LeBail. Velocidade de varredura empregada no difratograma experimental: 0,30 °/min.	49
FIGURA 3.4	Espectro de RPE registrado a 77 K para a amostra A55 (sólido pulverizado).	51
FIGURA 3.5	Difratogramas de raios X obtidos para os sólidos I55-600 . Velocidades de varredura (°/min): I55 = 0,30; I300-600 = 1.	52
FIGURA 3.6	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras I55-300 (sólidos pulverizados).	54
FIGURA 3.7	Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos A55-600 .	55
FIGURA 3.8	Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos I55-600 .	56
FIGURA 3.9	Espectros Raman registrados para A55-600	58
FIGURA 3.10	Espectros Raman registrados para I55-600 .	59
FIGURA 3.11	Arranjo espacial dos poliedros de coordenação da estrutura cristalina do V_2O_5 nos planos (a) <i>ac</i> ; (b) <i>ab</i> e (c) o ambiente de coordenação dos centros de vanádio ao longo da rede cristalina. Os átomos de oxigênio são diferenciados de acordo com suas participações em pontes (B); nas cadeias $(V_2O_4)_n$ (C); em grupos vanadila (V). As distâncias de ligação são dadas em nanômetros.	61
FIGURA 3.12	Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos N55-450 . Velocidades de varredura (°/min): N55 = 0,65; N150-450 = 1.	65
FIGURA 3.13	Comparação entre o difratograma registrado para N55 e os dados disponíveis para $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDF 13-0346).	65
FIGURA 3.14	Difratogramas de raios X de pó retirados da referência 4. Produtos sintetizados a partir de uma solução aquosa contendo NH_4VO_3 e $N_2H_4 \cdot H_2O$ com pH = 3,5. a) 95 °C, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$; b) 150 °C, $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ e c) 200 °C, V_2O_5 .	66
FIGURA 3.15	Difratogramas de raios X de pó obtidos para o sólido N55 exposto ao ar por um período de 60 dias. Velocidade de varredura: 0,65 °/min.	68
FIGURA 3.16	Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos N55-450 .	69
FIGURA 3.17	Espectros Raman registrados para N55-450 .	72
FIGURA 3.18	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras N55-450 (sólidos pulverizados).	73

TABELA 3.1 Códigos das amostras obtidas através do processamento sol-gel do complexo

	$[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$.	46
TABELA 3.2	Resultados do refinamento de Rietveld-LeBail para A55 .	50
TABELA 3.3	Comparação entre as frequências de absorção (cm^{-1}) na região do infravermelho relatadas para o V_2O_5 e os resultados observados para A450-600 e I500-600	57
TABELA 3.4	Comparação entre frequências de espalhamento Raman (cm^{-1}) relatadas para o V_2O_5 e os resultados observados para A450-600 e I300-600 .	62
TABELA 3.5	Comparação entre as frequências de absorção (cm^{-1}) na região do infravermelho relatadas para o V_2O_5 e os resultados obtidos para N150-450 .	71

CAPÍTULO 4 – MICRODRÓLISE AO AR E PREPARAÇÃO DE FILMES EMPREGANDO O COMPLEXO $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$		80
FIGURA 4.1	Difratogramas de raios X obtidos para os sólidos HA55-150 . Velocidade de varredura: 0,30 °/min.	83
FIGURA 4.2	Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos HA55-150 , em comparação com o obtido, em emulsão com Nujol, para o precursor $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$. As bandas do óleo mineral estão indicadas com asteriscos.	84
FIGURA 4.3	Espectros Raman registrados para os sólidos HA55-150 .	85
FIGURA 4.4	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras HA55-150 (sólidos pulverizados).	87
FIGURA 4.5	Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes V1-55 (a) e V2-55 (b). Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	88
FIGURA 4.6	Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme V2-55 , ciclos 2 e múltiplos de 10, de 10 a 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	89
FIGURA 4.7	Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme V2-150 , ciclos 2 e múltiplos de 10, de 10 a 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	89
FIGURA 4.8	Voltamogramas cíclicos para o filme V2-55 , (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	89
FIGURA 4.9	Voltamogramas cíclicos para o filme V2-150 , (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	90
FIGURA 4.10	Densidade de carga medida por voltametria cíclica para os filmes V2-55 e V2-150 em função do número de ciclos.	92
FIGURA 4.11	Razão $ Q_{\text{red}} /Q_{\text{ox}}$ versus o número de ciclos eletroquímicos para os filmes V2-55 e V2-150 .	94
FIGURA 4.12	Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme V2-300 , ciclos 2 e múltiplos de 10, de 10 a 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	95
FIGURA 4.13	Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme V2-300 : (a) ciclo 2, (b) ciclo 40, (c) ciclo 80 e (d) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	96

FIGURA 4.14	Densidade de carga medida para o filme V2-300 em função do número de ciclos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .	98
FIGURA 4.15	Razão $ Q_{\text{red}} /Q_{\text{ox}}$ versus o número de ciclos eletroquímicos para o filme V2-300 .	99
TABELA 4.1	Atribuições tentativas das bandas de espalhamento Raman (cm^{-1}) observadas para os produtos HA55-150 .	86
TABELA 4.2	Potenciais dos picos catódicos e anódicos (V vs Ag) registrados para os filmes V2-55 e V2-150 .	91
CAPÍTULO 5 – REAÇÕES ENTRE MATERIAIS DE PARTIDA VANÁDIO(III) E TITÂNIO(IV)		105
FLUXOGRAMA 5.1	Procedimento experimental para a obtenção do sólido alaranjado (produto A) e dos cristais alaranjados (produto B).	107
FLUXOGRAMA 5.2	Procedimento experimental para a obtenção dos cristais verde-escuros, produto C .	109
FIGURA 5.1	Representação de porção da estrutura molecular polimérica de B , $[\{M(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_\infty]$ ($M = \text{Ti}$ e/ou V), com o esquema de numeração dos átomos.	111
FIGURA 5.2	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos alaranjados, A (pó) e B (cristais), em emulsão com Nujol. As bandas do óleo mineral estão indicadas com asteriscos.	117
FIGURA 5.3	O desdobramento dos níveis de energia dos íons livres: (A) Co^{II} e (B) V^{III} pelo campo cristalino, pelo acoplamento spin órbita e por um campo magnético externo.	120
FIGURA 5.4	Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{V}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{thf})_3][\text{TiCl}_2(\text{OH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nos cristais verde-escuros (C).	121
FIGURA 5.5	Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto C (cristais verde-escuros), em emulsão com Nujol.	125
TABELA 5.1	Dados de coleta e refinamento da estrutura dos cristais B , $[\{\text{Ti}(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_\infty]$.	111
TABELA 5.2	Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\{\text{Ti}(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_\infty]$.	112
TABELA 5.3	Resultado das dosagens de metais para os produtos A e B .	114
TABELA 5.4	Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho (cm^{-1}) registrados para os produtos A e B e para os materiais de partida	

TABELA 5.5	[V(acac) ₃] e [{NaTi(OPr ⁱ) ₅ } _∞]. Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo	118
TABELA 5.6	[V ₃ (μ ₃ -O)(μ-CH ₃ COO) ₆ (thf) ₃][TiCl ₂ (OH) ₃]·2H ₂ O, produto C . Parâmetros geométricos selecionados para o complexo	122
TABELA 5.7	[V ₃ (μ ₃ -O)(μ-CH ₃ COO) ₆ (thf) ₃][TiCl ₂ (OH) ₃]·2H ₂ O, produto C . Atribuições tentativas das bandas de absorção na região do infravermelho (cm ⁻¹) registradas para o produto C (cristais verde-escuros).	123 126
CAPÍTULO 6 – PROCESSAMENTOS SOL-GEL DO PRODUTO A – SÓLIDO ALARANJADO		136
FLUXOGRAMA 6.1	Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do sólido alaranjado A na presença de ácido acético.	138
FLUXOGRAMA 6.2	Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do sólido alaranjado A sem a presença de ácido acético.	140
FIGURA 6.1	Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos 1P55-600 . Velocidades de varreduras (°/min): 1P55-300 = 0,75; 1P450-600 = 0,60.	142
FIGURA 6.2	Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos 2P55-600 . Velocidades de varredura (°/min): 2P55 = 0,30; 2P150 = 0,43; 2P300-600 = 1,12.	143
FIGURA 6.3	Comparação entre os difratogramas registrados para 1P600 , 2P600 e α-NaVO ₃ (JCPDF 32-1197).	143
FIGURA 6.4	Representação da estrutura espacial de bronzes do tipo perovskita, ABO ₃ .	144
FIGURA 6.5	Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos 2S110-450 . Velocidades de varredura (°/min): 2S110-300 = 0,92; 2S450 = 1,12.	145
FIGURA 6.6	Comparação entre o difratograma registrado para 2S450 e o observado para a espécie Na _{1+x} V ₃ O _{8-y} (JCPDF 45-0498).	145
FIGURA 6.7	Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos 1S55-600 . Velocidade de varredura: 0,60 °/min.	146
FIGURA 6.8	Representação esquemática da estrutura espacial do óxido Na _{0,76} V ₆ O ₁₅ (mineral bannermanita), ficha ICSD 31208.	147
FIGURA 6.9	Representação esquemática da estrutura espacial do óxido Na _{1,2} V ₃ O ₈ , ficha ICSD 245255.	148
FIGURA 6.10	Difratogramas de DRX-pó experimental e teórico obtidos para a amostra 1S600 . Velocidade de varredura do difratograma experimental: 0,20 °/min.	148
FIGURA 6.11	Representação esquemática da estrutura cristalina da	

	fase $\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$ (bannermanita), presente na amostra 1S600 , após o refinamento de Rietveld.	151
FIGURA 6.12	Representação esquemática da estrutura cristalina da fase $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$, presente na amostra 1S600 , após o refinamento de Rietveld.	151
FIGURA 6.13	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os sólidos 1P55-600 em pastilhas de KBr.	156
FIGURA 6.14	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para 2P55-600 em pastilhas de KBr.	157
FIGURA 6.15	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os sólidos 1S55-600 em pastilhas de KBr.	160
FIGURA 6.16	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para 2S300-450 em pastilhas de KBr.	162
FIGURA 6.17	Espectros Raman registrados para 1P150-600 .	164
FIGURA 6.18	Espectros Raman registrados para 2P55-600 .	164
FIGURA 6.19	Espectros Raman registrados para 1S300-600 .	166
FIGURA 6.20	Espectros Raman registrados para 2S300-450 .	166
FIGURA 6.21	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras 1P55-600 (sólidos pulverizados).	168
FIGURA 6.22	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras 2P55-600 (sólidos pulverizados).	168
FIGURA 6.23	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras 1S55-600 (sólidos pulverizados).	170
FIGURA 6.24	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras 2S300-450 (sólidos pulverizados).	170
TABELA 6.1	Códigos das amostras obtidas através dos processamentos sol-gel do sólido alaranjado (produto A) na presença ou ausência de ácido acético.	141
TABELA 6.2	Dados do modelo estrutural adotado para a fase $\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ (bannermanita), ficha ICSD 31208. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.	149
TABELA 6.3	Dados do modelo estrutural adotado para a fase $\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$, ficha ICSD 245255. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.	150
TABELA 6.4	Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento de Rietveld para a fase bannermanita, $\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.	152
TABELA 6.5	Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento de Rietveld para a fase $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.	153
TABELA 6.6	Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho (cm^{-1}) registrados para 1P55-600 e para 2P55-600 em comparação com o	

	relatado para a espécie α -NaVO ₃ .	159
TABELA 6.7	Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho (cm ⁻¹) registrados para 1S55-600 e para 2S300-450 .	161
TABELA 6.8	Atribuições tentativas dos estiramentos Raman (cm ⁻¹) registrados para os sólidos 1P150-600 e 2P55-600 , comparados com dados de literatura para a espécie α -NaVO ₃ .	165
TABELA 6.9	Atribuições tentativas dos estiramentos Raman (cm ⁻¹) registrados para 1S300-600 e para 2S300-450 .	167
CAPÍTULO 7 – REAÇÕES ENTRE [V₂(μ-OR)₂(OR)₆] E MOR (R = NEOPENTILA OU ISOPROPILA E M = Li⁺ ou K⁺)		176
FLUXOGRAMA 7.1	Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras 2S300-450 (sólidos pulverizados).	178
FLUXOGRAMA 7.2	Procedimento experimental para a preparação dos cristais verde-claros, produto E .	180
FLUXOGRAMA 7.3	Procedimento experimental empregado na preparação dos produtos F e G .	182
ESQUEMA 7.1	Ataque às ligações Si-O do polímero presente na graxa de silicone pelo reagente de lítio empregado na preparação de D .	194
ESQUEMA 7.2	Eliminação de éter na ausência de metal alcalino (M = metal de transição).	195
ESQUEMA 7.3	Formação de oxo-complexos em sistemas contendo vanádio(IV), metal alcalino e excesso de alcóxidos no meio reacional. Unidades {M(VO)(OR) _n } podem ser observadas na estrutura de D (Figuras 7.1 e 7.2)	195
ESQUEMA 7.4	Reações envolvidas na preparação dos produtos F e G .	215
ESQUEMA 7.5	Unidades {K(VO)(OPr ⁱ) ₄ } como blocos construtores do complexo heterometálico [K ₂ (VO) ₂ (μ -OPr ⁱ) ₂ (OPr ⁱ) ₄ (HOPr ⁱ) ₂] _∞].	216
FIGURA 7.1	Representação esquemática do arcabouço molecular do complexo D , [V ₆ Li ₁₀ O ₈ (ONep) ₁₄ {OSi(Me) ₂ (ONep)} ₂].C ₆ H ₁₄ . Todos os átomos de carbono e hidrogênio foram removidos para melhor clareza. Os elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides englobam 50 % da probabilidade de deslocamento.	184
FIGURA 7.2	Representação esquemática detalhada de metade do agregado molecular em D . Os elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides englobam 50 % da probabilidade de deslocamento.	185
FIGURA 7.3	Representação esquemática do complexo molecular E ,	

	$[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza. Os elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides englobam 50 % da probabilidade de deslocamento.	196
FIGURA 7.4	Representação esquemática da unidade assimétrica de $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$ (E). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza. Os elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides englobam 50 % da probabilidade de deslocamento.	197
FIGURA 7.5	Espectros de $^{29}Si\{^1H\}$ NMR em thf não deuterado com a adição de d_8 -tolueno (lock signal) e tetrametilsilano (referência em 0,0 ppm): (a) mistura de solventes + graxa de silicone; (b) solução saturada do complexo D ; (c) solução saturada do complexo D com a adição da graxa de silicone.	201
FIGURA 7.6	Espectro de RPE registrado a 77 K para o complexo D (sólido pulverizado).	202
FIGURA 7.7	Espectros de RPE experimental (linha grossa, sólido pulverizado, 77 K) e simulado para o complexo E .	204
FIGURA 7.8	Espectros de RPE experimental (linha grossa, solução com thf, 77 K) e simulado para o complexo E .	204
FIGURA 7.9	Espectros de RPE experimental (linha grossa, solução com thf, temperatura ambiente) e simulado para o complexo E .	206
FIGURA 7.10	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos D e E em comparação com o obtido para o material de partida, $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$.	207
FIGURA 7.11	Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o sólido cinza-rosado, produto F , em emulsão com Nujol.	209
FIGURA 7.12	Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para os cristais verdes, produto G , em emulsão com Nujol.	210
FIGURA 7.13	Representação ORTEP de porção da estrutura polimérica de G , $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$, com o esquema de numeração dos átomos.	211
FIGURA 7.14	Espectro de RPE (banda X) registrado para o produto F em solução com thf à temperatura ambiente.	212
FIGURA 7.15	Espectro de RPE (banda X) registrado para os cristais verdes (G) em solução com tolueno/ $HOPr^i$ (1:1) à temperatura ambiente.	213
FIGURA 7.16	Espectros de RPE (banda X) registrados para os cristais verdes (G) em solução com tolueno/ $HOPr^i$ (1:1) a 77 K. No canto superior esquerdo é apresentada uma ampliação do sinal na região da transição proibida ($\Delta M_S = 2$).	214

TABELA 7.1

Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$,

	produto D .	185
TABELA 7.2	Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$, produto D . Distâncias são expressas em Å; ângulos em graus. Desvios-padrão têm seus valores entre parênteses.	186
TABELA 7.3	Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$, produto E .	198
TABELA 7.4	Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$, produto E . Distâncias são expressas em Å; ângulos em graus. Desvios-padrão têm seus valores entre parênteses.	199
TABELA 7.5	Constantes de acoplamento giromagnético e hiperfino simuladas para o complexo E a 77 K.	205
TABELA 7.6	Constantes de acoplamento giromagnético e hiperfino simuladas (regime de movimento molecular rápido) para o complexo E em solução com thf à temperatura ambiente.	206
TABELA 7.7	Atribuições tentativas das bandas de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os produtos E e F e para o complexo $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_{\infty}$.	210

CAPÍTULO 8 – PREPARAÇÃO DE FILMES EMPREGANDO O COMPLEXO [V(ONep)₃(μ-ONep)₂Li(thf)₂]·HONep	225	
FIGURA 8.1	Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes (a) VLi-55 (ciclos 2 e múltiplos de 10, de 20 a 120); (b) VLi-150 (ciclos 2 e múltiplos de 5, de 5 a 120); (c) VLi-300 (ciclos 2 e múltiplos de 5, de 5 a 120) Velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹ .	227
FIGURA 8.2	Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme VLi-55 , (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹ .	228
FIGURA 8.3	Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme VLi-150 , (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹ .	229
FIGURA 8.4	Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme VLi-300 , (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹ .	230
FIGURA 8.5	Densidades de carga medidas para o filme VLi-55 em função do número de ciclos durante os processos voltamétricos.	231
FIGURA 8.6	Densidades de carga medidas para o filme VLi-150 em função do número de ciclos durante os processos voltamétricos.	232
FIGURA 8.7	Densidades de carga medidas para o filme VLi-300 em função do número de ciclos durante os processos voltamétricos.	233

FIGURA 8.8	Razão $ Q_{red} /Q_{ox}$ versus o número de ciclos eletroquímicos para os filmes VLi-55 , VLi-150 e VLi-300 .	236
TABELA 8.1	Potenciais dos picos catódicos e anódicos (V vs Ag) registrados para o filme VLi-150 .	229
ANEXOS		245
TABELA A.2.1	Comparação entre os picos de difração observados para A450-600 , I300-600 , N150-450 e os relatados para o óxido V_2O_5 , JCPDF 41-1426 (os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração).	249
TABELA A.2.2	Comparação entre os picos de difração observados para A55 e N55 e aqueles relatados para o mineral bariandita ($V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$, JCPDF 25-1006) e para o óxido $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDF 13-0346), respectivamente. Os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração.	250
TABELA A.3.1	Comparação entre os picos de difração observados para 1P150-600 , 2P55-600 e os relatados para a espécie $\alpha\text{-NaVO}_3$, JCPDF 32-1197 (os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração).	252
TABELA A.3.2	Comparação entre os picos de difração observados para 2S450 e aqueles relatados para a espécie $Na_{1.1}V_3O_{7.9}$, JCPDF 45-0498 (os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração).	253
TABELA A.4.1	Crystal and structure refinement data for $[Ti(acac)Na(O^iPr)_4]_n$.	254
TABELA A.4.2	Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. E.s.ds are in parentheses.	255
TABELA A.4.3	Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.	256
TABELA A.4.4	Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the expression: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. E.s.ds are in parentheses.	258
TABELA A.4.5	Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). All hydrogen atoms were included in idealized positions with U(iso)'s set at $1.2 \cdot U(eq)$ or, for the methyl groups, $1.5 \cdot U(eq)$ of the parent carbon atom.	259
TABELA A.5.1	Crystal data and structure refinement data for $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$ molecule.	261

TABELA A.5.2	Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for r32novo. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.	262
TABELA A.5.3	Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [deg] for r32novo.	262
TABELA A.5.4	Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for r32novo. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.	263
TABELA A.6.1	Crystal and structure refinement data for a $V_6Li_{10}Si_2$ cluster molecule.	264
TABELA A.6.2	Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. E.s.ds are in parentheses.	265
TABELA A.6.3	Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the expression: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. E.s.ds are in parentheses.	266
TABELA A.6.4	Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). All hydrogen atoms were included in idealized positions with U(iso)'s set at $1.2 \times U(\text{eq})$ or, for the methyl groups, $1.5 \times U(\text{eq})$ of the parent carbon atom.	267
TABELA A.6.5	Torsion angles, in degrees. E.s.ds are in parentheses.	269
TABELA A.6.6	Molecular dimensions. Bond lengths are in $\text{\AA}$ ngstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.	271
TABELA A.7.1	Crystal and structure refinement data for $[V(\text{ONp})_3(\mu\text{-ONp})_2\text{Li}(\text{thf})_2] \cdot \text{NpOH}$ cluster molecule.	276
TABELA A.7.2	Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. E.s.ds are in parentheses.	277
TABELA A.7.3	Molecular dimensions. Bond lengths are in $\text{\AA}$ ngstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.	279
TABELA A.7.4	Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the expression: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. E.s.ds are in parentheses.	282
TABELA A.7.5	Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). All hydrogen atoms were included in idealised positions with U(iso)'s set at $1.2 \times U(\text{eq})$ or, for the methyl groups, $1.5 \times U(\text{eq})$ of the parent carbon atom.	285
TABELA A.7.6	Torsion angles, in degrees. E.s.ds are in parentheses.	288

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

1.1 O PROCESSO SOL-GEL

A síntese de materiais através do processo sol-gel envolve a hidrólise e a policondensação de um precursor molecular e pode ser empregada na obtenção de uma grande variedade de materiais inorgânicos.¹⁻³ Embora este processo tenha sido desenvolvido no século 19, somente durante as últimas 30 décadas ele alcançou um crescimento significativo no que diz respeito à sua sofisticação e suas aplicações.⁴

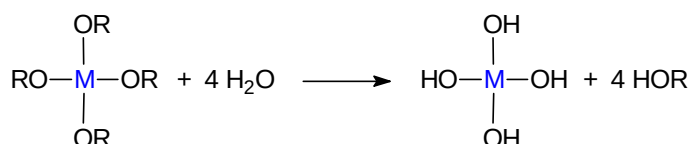
Boa parte do desenvolvimento da química do processo sol-gel deveu-se ao interesse na síntese de materiais vítreos. No início da década de 70, observou-se que o método poderia produzir cerâmicas e vidros em temperaturas brandas, além de gerar materiais cujas composições e formas de apresentação diferenciadas (fibras e filmes, por exemplo) não poderiam ser obtidas através dos métodos tradicionais, que envolviam a fusão dos materiais de partida. Isso representou uma extraordinária combinação de potenciais e oportunidades.⁴

Dois processos químicos são freqüentemente utilizados no processamento sol-gel de um precursor molecular, dependendo de sua natureza:

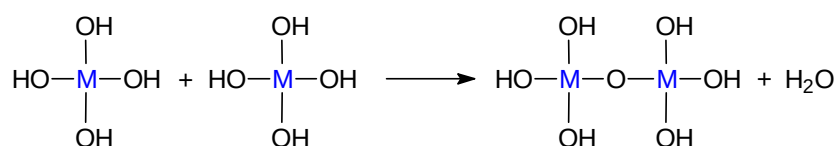
- (i) via inorgânica: emprega sais dos metais de interesse em soluções aquosas e
- (ii) via metalorgânica: utiliza alcóxidos, carboxilatos e/ou β -dicetonatos de diversos metais em solventes orgânicos.⁵

Em ambos os casos, a reação é iniciada pela hidrólise do precursor, com o objetivo de formar grupos M-OH. Esta reação pode ser provocada pela adição de água ao precursor metalorgânico ou pela mudança do pH da solução aquosa. Em um segundo passo, há a condensação desses grupos M-OH, levando à formação de ligações M-O-M. A terceira etapa do processo envolve a policondensação das espécies M-O-M formadas, originando oligômeros e polímeros tridimensionais (Esquema 1.1).^{5,6}

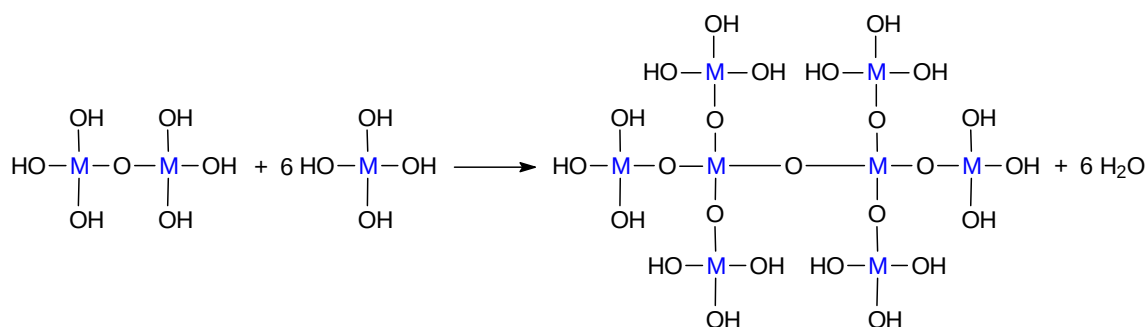
(i) Hidrólise:



(ii) Condensação:



(iii) Policondensação:



ESQUEMA 1.1: Reações envolvidas no processamento sol-gel.

Um sol é definido como uma dispersão de partículas coloidais, ou seja, partículas sólidas com tamanho entre 1-100 nm.⁷ Portanto, um sol pode ser formado após a hidrólise, condensação e/ou policondensação do precursor molecular, dependendo do tamanho das redes poliméricas geradas. Quando

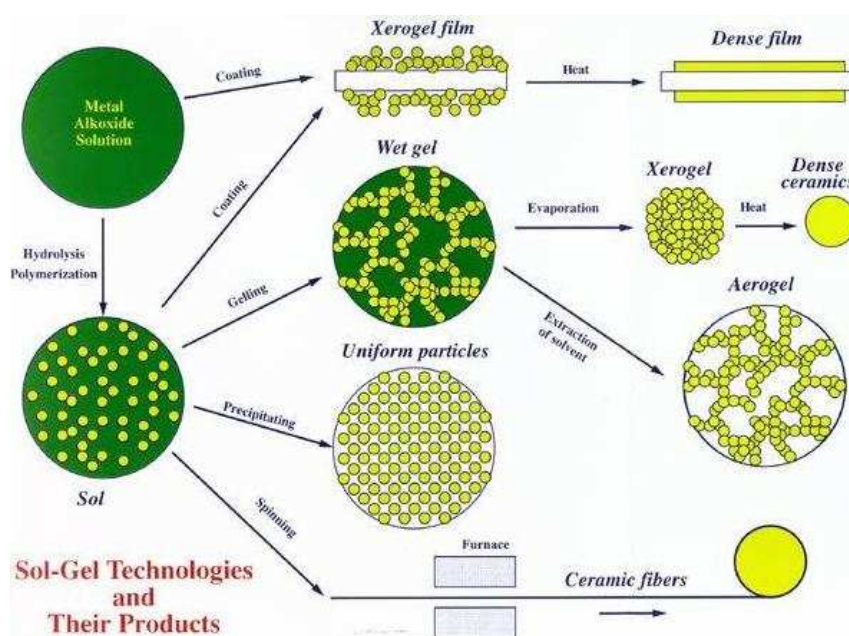
essas redes poliméricas atingem um tamanho macroscópico, forma-se o gel,⁷ que é uma rede interconectada, com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas de tamanho médio maior que 1 μm .

O processo sol-gel foi desenvolvido inicialmente com precursores contendo silício, com os quais é freqüente a formação de géis após as etapas de hidrólise e condensação. Isso se deve à estrutura e à morfologia das redes macromoleculares silício-oxigênio, que são dependentes da velocidade das reações que ocorrem durante o processo. Certos elementos não apresentam reatividade compatível com o prosseguimento das reações de policondensação até a formação do gel. Muitos metais de transição, por exemplo, apresentam eletronegatividades menores do que a do silício, o que enfraquece menos a ligação O-H e desfavorece a ocorrência das reações de policondensação.⁸ Como as velocidades de hidrólise e policondensação podem ser ajustadas conforme o precursor e as condições experimentais empregadas, o processo torna-se muito versátil, com a possibilidade de produção de outros tipos de materiais além do gel, tais como suspensões coloidais e precipitados.⁹

Em resumo, o processo sol-gel envolve a conversão, através de reações químicas, de uma solução de um precursor molecular num sol ou gel, que é subsequente transformado num sólido pela secagem, densificação ou calcinação.¹¹ Desta forma, óxidos inorgânicos são obtidos à temperatura ambiente (ou relativamente baixa) com propriedades de dureza, transparência óptica, durabilidade química, porosidade controlada, microestrutura e resistência térmica que podem levá-los a aplicações industriais.⁹

O material coloidal obtido através do processo sol-gel pode ser empregado na produção de filmes, fibras, pós, monolitos e partículas de vários tamanhos e formas (Esquema 1.2).¹⁰ Além disso, como o processamento do

precursor é baseado em reações em solução, podem ser gerados materiais multifásicos e (nano)compósitos com grande superfície de contato entre as fases e, conseqüentemente, com propriedades potencializadas.¹¹ Outra característica única deste processo reside na possibilidade de controle da arquitetura porosa dos sólidos obtidos, não só no que diz respeito ao tamanho dos poros (de 2 a 50 nm) mas também aos seus arranjos em matrizes inorgânicas ou orgânico-inorgânicas. A arquitetura destes materiais torna-os promissores para a aplicação, por exemplo, no desenvolvimento de mecanismos de liberação controlada de medicamentos em organismos vivos.⁴



ESQUEMA 1.2: Possibilidades de processamento do material produzido através do processo sol-gel. Fonte: <http://www.chemat.com/html/solgel.html>, acessada em 11/11/2008.

1.2 PRECURSORES PARA O PROCESSO SOL-GEL

As características básicas de precursor metalorgânico para o processo sol-gel são a solubilidade em solventes orgânicos e a susceptibilidade à hidrólise. Alta pureza, fácil manuseio (e estocagem) e ausência de toxicidade também são importantes. Os principais precursores empregados são: (i) alcóxidos; (ii) carboxilatos (principalmente acetatos) e (iii) β -dicetonatos de metais variados.¹² Devido ao seu melhor desempenho relativo (Tabela 1.1), os alcóxidos são os precursores mais empregados na preparação de diferentes materiais através do processo sol-gel.¹³

Tabela 1.1: Comparação geral entre as propriedades dos precursores normalmente empregados no processo sol-gel.

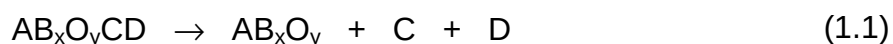
Propriedade	Desempenho relativo
Solubilidade em solventes orgânicos	$M(OR)_n > M(\beta\text{-dicet})_n > M(O_2CR)_n$
Adequação à síntese planejada	$M(OR)_n \gg M(\beta\text{-dicet})_n \gg M(O_2CR)_n$
Facilidade para a formação de espécies heterometálicas	$M(OR)_n > M(O_2CR)_n > M(\beta\text{-dicet})_n$
Susceptibilidade à hidrólise	$M(OR)_n \gg M(O_2CR)_n \gg M(\beta\text{-dicet})_n$

As informações da Tabela 1.1 sugerem também que precursores heterolépticos podem apresentar propriedades diferenciadas, o que levaria à formação de produtos de hidrólise e policondensação únicos.³

A síntese de alcóxidos heterometálicos tem sido vista como uma alternativa viável para a obtenção de óxidos mistos com elevado grau de pureza, não só através do processo sol-gel, mas também por deposição química (CVD) ou física (PVD) de vapor. Grande parte do desenvolvimento inicial da química

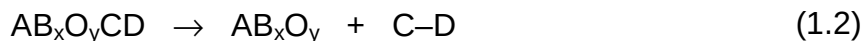
destes complexos heterometálicos deve-se à tentativa de preparar precursores contendo os metais na mesma proporção estequiométrica em que estão presentes em cerâmicas supercondutoras.¹⁴ Com a percepção das suas potencialidades de aplicação, a química de alcóxidos evoluiu rapidamente para o estabelecimento de padrões estruturais e para o desenvolvimento de rotas sintéticas que visam a síntese racional de “precursores planejados”, ou “precursores de fonte única”, de uma grande variedade de óxidos. Os precursores de fonte única são compostos moleculares que contêm, na sua estrutura, todos os metais necessários para a produção do óxido final, na proporção estequiométrica adequada. Este termo também pode ser utilizado para definir agregados iônicos de estequiometria definida.¹⁴

Os precursores de fonte única têm sido enquadrados em três classes, com relação à proporção estequiométrica dos metais e ao controle das reações de hidrólise e policondensação.^{14,15} Na Classe I, o precursor contém os metais na mesma proporção estequiométrica em que estão presentes no óxido de interesse. A Equação 1.1 exemplifica a formação de um óxido a partir de um precursor desta classe, onde A e B são os diferentes metais e C e D são ligantes.



Na Classe II, os precursores também apresentam uma estequiometria adequada à formação do(s) óxido(s) de interesse, e contêm ligantes escolhidos de forma a minimizar a ocorrência de reações paralelas e/ou evitar a permanência, no meio reacional, de qualquer espécie química que não seja o óxido desejado. Na Equação 1.2 é ilustrada, por exemplo, a combinação de C e D

para formar um composto volátil (ou mesmo gasoso) ou solúvel, que pode ser facilmente separado do óxido por evaporação, filtração ou decantação.



A Classe III representa uma situação mais complexa. Neste tipo de precursor, a proporção molar dos metais é diferente daquela em um único óxido heterometálico estável. Neste caso, um sistema multifásico é geralmente obtido como produto do processamento sol-gel, com uma proporção entre fases definida. A utilização destes precursores é de interesse porque as fases formadas podem se interpenetrar em nível submicrométrico durante as reações, formando (nano)compósitos óxido-óxido.^{16,17}

1.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE VANÁDIO

Os óxidos de metais do grupo V são utilizados em várias aplicações tecnológicas, tais como em dispositivos ópticos e elétricos e catalisadores heterogêneos.^{18,19} Os principais óxidos de vanádio são os que apresentam o metal em um único estado de oxidação, como VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₄ e V₂O₅. As diversas propriedades desses óxidos estão baseadas em dois fatores: a variedade de estados de oxidação que o metal pode apresentar, numa faixa de vai de V^{II} a V^V, e a variabilidade de geometrias de coordenação com os átomos de oxigênio.¹⁹⁻²¹

Entre os óxidos de vanádio de interesse industrial, pode-se citar o VO₂, geralmente produzido por hidrólise e tratamento térmico de alcóxidos de vanádio(V) em atmosfera redutora, por redução branda do V₂O₅ ou por reação, no

estado sólido, de uma mistura de V_2O_5 e V_2O_3 .^{22,23} Este óxido sofre transição do estado metálico para o estado isolante na temperatura de $\sim 68^\circ\text{C}$, acompanhada pela transição cristalográfica do sistema monoclinico [(M1) VO_2], grupo espacial $P2_1/c$ ²⁴ (baixas temperaturas – estável à temperatura ambiente), para o sistema tetragonal [(R) VO_2], grupo espacial $P4_2/mnm$ ²⁵ (altas temperaturas).^{23,26} Além destas, o VO_2 possui ainda outros dois polimorfos, (B) VO_2 (monoclinico, grupo espacial $C2/m$) e (A) VO_2 (tetragonal, grupo espacial $P4_2/ncm$), sendo que este último pode apresentar duas formas alotrópicas, (A_L) VO_2 (tetragonal, grupo espacial $P4/ncc$) e (A_H) VO_2 (tetragonal, grupo espacial $I4/m$). Todos estes polimorfos são formados por unidades octaédricas VO_6 , sendo que diferenças no arranjo espacial destes octaedros levam à formação das diferentes fases.²³ A Figura 1.1 traz a representação esquemática da estrutura cristalina dos polimorfos (B) VO_2 e (A) VO_2 . A transição entre as fases (M1) $VO_2 \rightarrow$ (R) VO_2 em $T_c \sim 68^\circ\text{C}$, acompanhada da mudança do estado metálico para o isolante e de alterações ópticas, faz do VO_2 um material termocrômico muito atrativo. Como a sua temperatura de transição de fase (T_c) é relativamente próxima da temperatura ambiente, o VO_2 tem sido considerado para aplicações em sensores e no revestimento de janelas termocrômicas, com o auxílio das quais a transmissão de energia solar pode ser controlada, em particular no infravermelho.^{27,28}

O estado de oxidação +IV do vanádio também ocorre no $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, ou $VO(OH)_2$, que foi primeiramente relatado como constituinte do mineral duttonita (*duttonite*).²⁹ Este óxido-hidróxido, que cristaliza no sistema monoclinico (grupo espacial $I12/c1$, Figura 1.2),³⁰ pode ser empregado como catalisador em algumas reações orgânicas.¹⁸ Recentemente, Bai e colaboradores relataram a formação de $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ pela redução de NH_4VO_3 em soluções aquosas.³¹

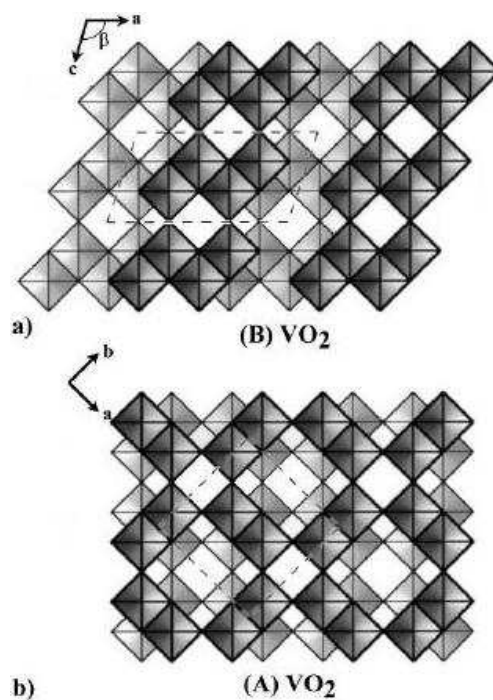


FIGURA 1.1: Representação esquemática da estrutura cristalina dos polimorfos (B) VO₂ (a) e (A) VO₂ (b).²³

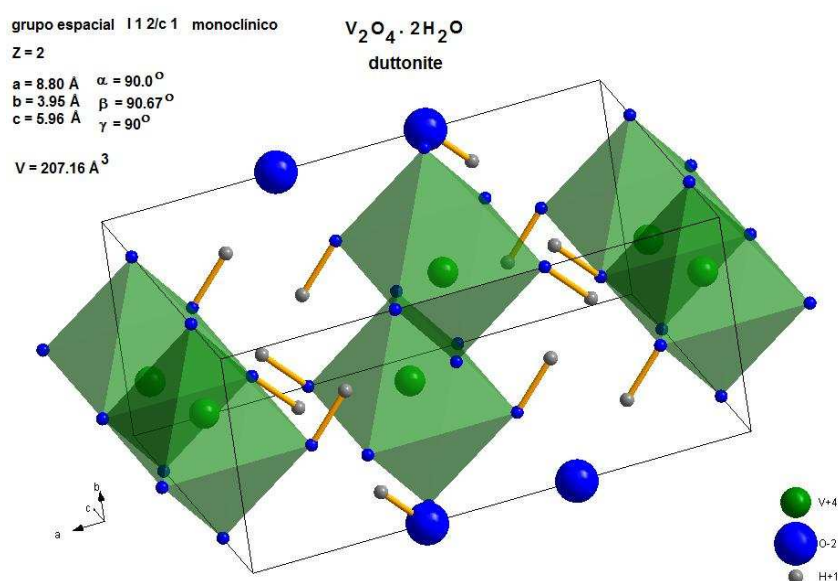


FIGURA 1.2: Representação esquemática da estrutura cristalina de V₂O₄·2H₂O.³⁰

Estudos mostram que o V₂O₄·2H₂O, assim como o VO₂, sofre uma transição do estado metálico para o isolante a 340 K. Esta transição é causada por mudanças nos comprimentos de ligação V-O (de 2,88 Å para $T > 340 \text{ K}$ e

distâncias alternadas de 3,12 e 2,65 Å para $T < 340$ K), que resultam num aumento no *gap* de energia do nível de Fermi.³²

Óxidos de vanádio(V), por sua vez, cristalizam freqüentemente em estruturas lamelares que permitem a ocorrência de reações rápidas e reversíveis de inserção/extração de íons. O V_2O_5 , em particular, está entre os materiais mais estudados como eletrodo positivo em baterias de lítio devido a sua alta capacidade de inserção de carga.^{19,33,34} Este é um óxido ácido, de coloração laranja-avermelhada, que ocorre como dois polimorfos, as fases α - e β - V_2O_5 . O α - V_2O_5 ($d = 3,36$ g cm⁻³) é obtido à temperatura ambiente e sua estrutura é constituída por lamelas de unidades VO_5 (pirâmides de base quadrada) que compartilham vértices e arestas (Figura 1.3a).^{20,22,34} A fase α - V_2O_5 , quando submetida a uma pressão de 3,3 GPa, transforma-se em β - V_2O_5 ($d = 3,76$ g cm⁻³), cuja estrutura é formada por arranjos de quatro unidades VO_6 ligadas entre si pelas arestas e conectadas a outros grupos de octaedros pelos seus vértices (Figura 1.3b).³⁴ Filmes finos deste óxido estão sendo extensivamente estudados para uso em microbaterias recarregáveis de lítio e também em dispositivos eletrocromicos, como eletrodos ativos ou reservatórios passivos de lítio.^{35,36}

Bronzes de vanádio, por sua vez, são fases de composição variável resultantes da incorporação de átomos de outros elementos em posições intersticiais de óxidos de vanádio. Estes materiais encontram aplicações em dispositivos eletrocromicos, catalisadores e materiais supercondutores. Os principais bronzes de vanádio são óxidos de valência mista do tipo $M_xV_2O_5$, $M_xV_3O_7$, $M_xV_6O_{13}$, M_xVO_2 , $M_xV_5O_{13}$, $M_xV_6O_{16}$, $M_xV_6O_{15}$ e $M_xV_4O_{11}$, onde M é um metal mono-, di- ou trivalente e x é variável.^{37,38} As propriedades magnéticas e eletrônicas desses bronzes são dependentes da concentração de M e de sua natureza.³⁹

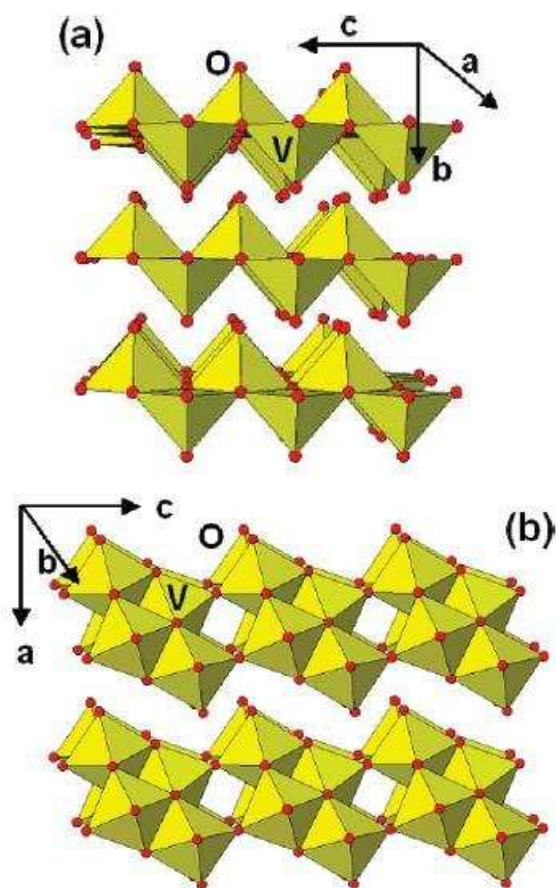


FIGURA 1.3: Representação esquemática da estrutura cristalina dos polimorfos α -V₂O₅ (a) e β -V₂O₅ (b).³⁴

Com o objetivo de melhorar a velocidade de intercalação de cátions, a capacidade específica e também o desempenho no processo de ciclagem em relação ao do V₂O₅, bronzes de vanádio do tipo $M_xV_2O_5$ ($M = Na^+, Ag^+, Cu^+$, etc) foram testados como materiais catódicos em baterias de lítio. Outros óxidos mistos de vanádio investigados como cátodos nestas baterias são Fe₂V₄O₁₃, Fe₄(V₂O₇)·3H₂O, Cu_xV₂O₅ e β -Cu₃Fe₄(VO₄)₆, todos com bons resultados de ciclagem, densidade de carga e desempenho eletroquímico.^{40,41}

1.4 PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO

O fenômeno do eletrocromismo ocorre quando a coloração de um material é modulada pela aplicação de certa diferença de potencial, e é acompanhado freqüentemente pela inserção/extração de certos íons monovalentes (Li^+ , H^+).³⁵ O eletrocromismo dos filmes de pentóxido de vanádio pode ser considerado um processo de oxidação/redução reversível acompanhado da injeção e extração de íons lítio e elétrons (Equação 1.3).⁴²



Como um material eletrocromico, os filmes de V_2O_5 mostram mudanças de coloração que são dependentes da metodologia empregada na obtenção do filme, bem como de sua espessura, grau de intercalação de íons, microestrutura e composição.^{35,43,44} A natureza do precursor empregado na preparação do óxido também é decisiva nas suas características finais. Filmes de V_2O_5 obtidos a partir de alcóxidos de vanádio, por exemplo, mostraram um comportamento eletrocromico totalmente distinto daqueles sintetizados a partir do ácido vanádico, devido a diferenças estruturais dos óxidos formados. Neste último caso, os voltamogramas cíclicos apresentaram duas ondas de redução e oxidação, enquanto os filmes obtidos a partir de $[\text{VO}(\text{OPr}^i)_3]$ apresentaram apenas uma, juntamente com mudanças de coloração mais pronunciadas. Os filmes obtidos a partir do ácido vanádico possuem um comportamento eletroquímico semelhante ao do V_2O_5 cristalino, enquanto os preparados a partir de $[\text{VO}(\text{OPr}^i)_3]$ são amorfos. A utilização de precursores alcóxidos acarreta na obtenção de óxidos contendo uma grande quantidade de resíduos orgânicos (devido à hidrólise

incompleta), que permanecem incorporados na sua estrutura. Estes resíduos orgânicos também atuam como agentes redutores, fazendo com que o V_2O_5 gerado por precursores alcóxidos apresente cerca de 10 % de íons vanádio(IV).⁵

A configuração mais apropriada de um dispositivo eletrocromico é similar àquela observada em baterias e consiste de cinco camadas ativas (Figura 1.4). O eletrodo de trabalho, a camada condutora de íons e o contra-eletrodo são colocados entre dois eletrodos condutores transparentes. Com a aplicação de uma voltagem, há a intercalação de íons simultaneamente à redução do metal no filme eletrocromico. A inserção de elétrons é responsável pela mudança nas propriedades ópticas do eletrodo de trabalho, enquanto a intercalação de íons Li^+ ou H^+ faz o balanço de cargas. O controle da transmitância do dispositivo é feito pela mudança da voltagem aplicada dentro de certa faixa permitida.^{45,46}

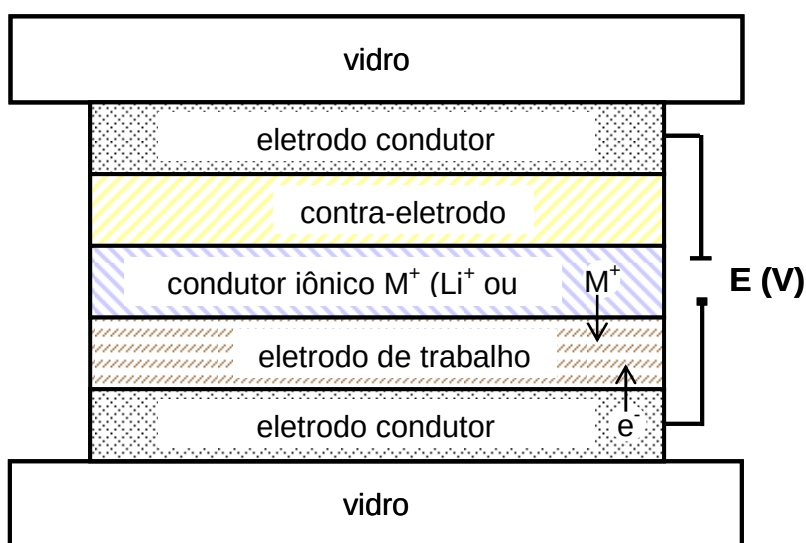


FIGURA 1.4: “Design” básico de um dispositivo eletrocromico. O transporte de íons positivos e de elétrons para o eletrodo de trabalho é indicado pela direção das flechas na figura.

Os eletrodos condutores transparentes empregados na construção desse tipo de dispositivo são usualmente o ITO (óxido de índio e estanho) ou o FTO (óxido de estanho dopado com flúor). O eletrodo de trabalho é geralmente o

trióxido de tungstênio.⁴⁵ Entre os óxidos de metais de transição, o WO_3 apresenta as vantagens de uma alta eficiência de coloração, uma estabilidade razoável e um custo relativamente baixo.⁴⁷ O contra-eletródo, por sua vez, deve sofrer reações de oxidação e redução em potenciais adequados para balancear a transferência de carga que ocorre no eletródo de trabalho durante as mudanças de coloração. Opticamente, o contra-eletródo deve permanecer transparente ou contribuir com a modulação óptica, em sincronia com o eletródo de trabalho.⁴⁸

O pentóxido de vanádio tem sido estudado como contra-eletródo para aplicação em dispositivos eletrocromicos, uma vez que apresenta uma alta capacidade de inserção de carga.^{44,49} Embora a reversibilidade na inserção e extração de íons lítio e a estabilidade química do V_2O_5 façam desse óxido um contra-eletródo promissor, suas propriedades ópticas são menos desejáveis. Os filmes de V_2O_5 geralmente escurecem durante o processo de extração de Li^+ (estado oxidado) no azul e ultravioleta próximo e possuem coloração fraca na inserção desses íons (estado reduzido) no vermelho e infravermelho,⁴⁸ o que limita a sua transmitância. A adição de um segundo metal de transição à estrutura do V_2O_5 tem contribuído para minimizar a coloração desses filmes.⁴⁹ O comportamento eletrocromico desses materiais é dependente de vários fatores, que podem ser estruturais ou até mesmo relativos ao processo de obtenção do óxido.^{5,35,43,44}

Óxidos mistos de vanádio com outros elementos dos blocos *p*, *d* e *f*, como bismuto, índio, tungstênio, nióbio,^{50,51} cromo, titânio,⁵²⁻⁵⁴ zircônio, níquel, ferro e cério, em proporções que variam amplamente desde a dopagem do V_2O_5 até a preparação de ortovanadatos ($\text{M}^{\text{III}}\text{VO}_4$), vêm sendo estudados desde o início da década de 1990 para uso como contra-eletródos em dispositivos eletrocromicos,

uma vez que apresentam propriedades ópticas e eletroquímicas melhoradas em relação às dos óxidos puros de vanádio.

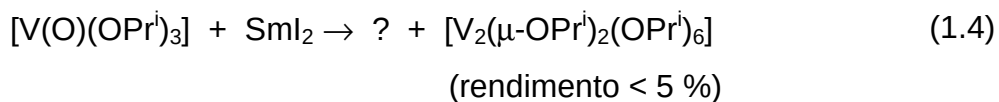
Filmes de óxidos de vanádio/titânio, por exemplo, apresentam uma melhora na reversibilidade da reação de inserção/extração de íons lítio em relação ao V_2O_5 puro.⁵⁵ Segundo Davies e colaboradores,⁵⁶ a atividade eletroquímica do Ti^{IV} leva à redução preferencial desses íons em relação à sobre-redução do V^{IV} a V^{III} . Espectros de absorção na região do infravermelho registrados durante as etapas de carga/descarga em óxidos de V/Ti confirmam a reversibilidade do processo.⁵⁷ Estes resultados também indicam a formação de ligações V-O-Ti em filmes desses óxidos submetidos a tratamento térmico a 300 °C. O desaparecimento dessas ligações no processo de inserção de íons lítio confirma a participação do titânio no processo redox.^{55,57}

1.5 PRECURSORES PARA A PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS CONTENDO VANÁDIO E O INTERESSE NOS COMPLEXOS BINUCLEARES DE VANÁDIO(IV) DE FÓRMULA GERAL $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ (R = ALQUILA)

Os únicos relatos sobre o emprego de alcóxidos heterometálicos processáveis em solução (*chimie douce*) para a preparação de óxidos mistos baseados em vanádio são os descritos por nosso grupo de pesquisa.^{58,60} Nessa área ainda há uma carência de precursores heterometálicos adequados, ou seja, bem caracterizados, solúveis em solventes orgânicos e obtidos em bons rendimentos através de rotas sintéticas reprodutíveis. Esse progresso depende do estabelecimento dos padrões de reatividade de compostos de vanádio frente a materiais de partida contendo outros metais.

Nosso grupo de pesquisa tem conseguido, nos últimos anos, bons resultados na síntese e caracterização de vários alcóxidos homo- e heterometálicos,⁵⁸⁻⁶⁵ o que nos levou à busca de análogos com vanádio. Dentro deste contexto, demos início ao estudo de espécies de vanádio(IV) pelo desenvolvimento de uma metodologia adequada para a preparação de compostos binucleares de fórmula geral $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ (R = alquila).

O complexo binuclear de vanádio(IV), $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (Pr^i = isopropila), por exemplo, foi relatado pela primeira vez por Kempe e Spannemberg em 1997,⁶⁶ tendo sido obtido como um subproduto da reação entre $[VO(OPr^i)_3]$ e Sml_2 em tetraidrofurano (Equação 1.4). Uma mistura de cristais foi isolada da solução-mãe e um deles foi submetido a análise por difratometria de raios X.



Através de métodos de síntese desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, já obtivemos agregados do tipo $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ (R = isopropila, Figura 1.5a ou neopentila, Figura 1.5b) com bons rendimentos de cristalização (40-60%). Esses complexos apresentam termocromismo reversível: azul-cobalto (315 K) $\Leftrightarrow$ verde (268 K) $\Leftrightarrow$ amarelo-ouro (210 K) para $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ ⁶⁵ e azul (330 K) $\Leftrightarrow$ verde (298 K) $\Leftrightarrow$ castanho (77 K) para $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ (Nep = neopentila).⁶⁷ Eles são promissores como materiais de partida para a preparação de agregados heterometálicos baseados em vanádio(IV) e também como precursores de óxidos de V^{IV} ou de valência mista ($V^{IV/V}$).

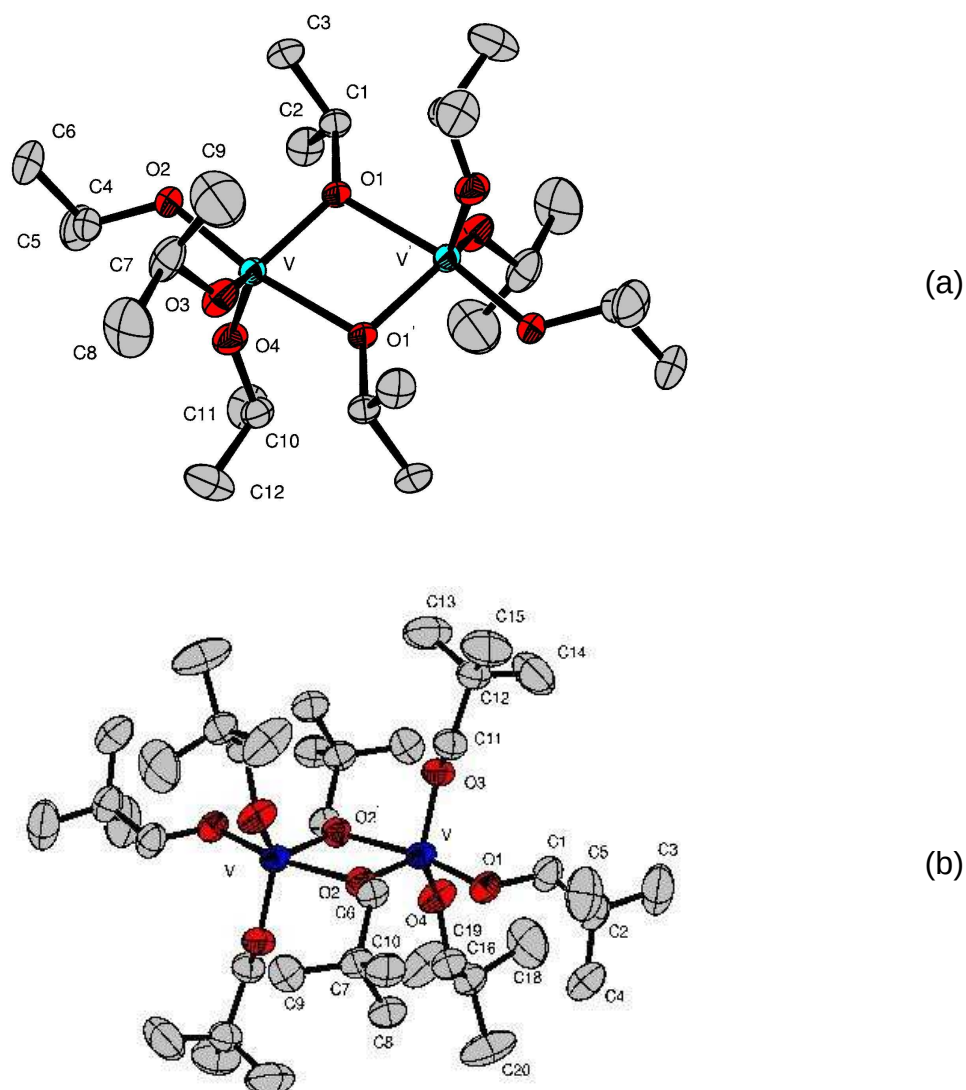


FIGURA 1.5: Representação ORTEP das estruturas moleculares dos complexos (a) $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]^{65}$ e (b) $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]^{67}$.

Uma vez que a química dos compostos de vanádio(IV) não-oxo (ou seja, sem o grupo vanadila) é pouco explorada, há um estudo completo de reatividade a ser realizado envolvendo estes complexos e haletos e/ou alcóxidos de outros metais de interesse (Fe, Ti, Li, K, por exemplo) para a obtenção de precursores de óxidos mistos de interesse tecnológico. Temos interesse também no emprego destes dois complexos binucleares como precursores de óxidos homometálicos de vanádio(IV) e de valência mista ($V^{IV/V}$), uma vez que esses óxidos são obtidos atualmente através da redução de materiais de partida de vanádio(V). Como nos

complexos de fórmula geral $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ o metal já se encontra no estado de oxidação +IV, esses óxidos poderão ser obtidos em condições mais brandas, por exemplo pelo uso do processo sol-gel em atmosfera inerte.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar complexos (alcóxidos e carboxilatos) homo- e heterometálicos contendo vanádio e empregá-los como precursores de óxidos de interesse tecnológico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Submeter o complexo binuclear de vanádio(IV), $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (Figura 1.3a), ao processo sol-gel como precursor de óxidos de vanádio;
- b. Efetuar alterações na metodologia empregada no processamento sol-gel de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ para verificar a influência das condições experimentais sobre a natureza do produto final;
- c. Preparar filmes de óxidos de vanádio(IV) e/ou vanádio(V) a partir de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ através da técnica de “spin-coating”;
- d. Desenvolver vias sintéticas para a preparação de alcóxidos heterometálicos contendo vanádio e um segundo metal (titânio, lítio, potássio);
- e. Caracterizar os complexos por análise elementar, difratometria de raios X (monocristal), técnicas espectroscópicas (FTIR e RPE) e magnetoquímicas;

- f. Empregar os alcóxidos heterometálicos como precursores no processo sol-gel, visando a obtenção de óxidos mistos;
- g. Caracterizar os produtos dos processamentos sol-gel em suas propriedades espectroscópicas e estruturais;
- h. Caracterizar os filmes obtidos por “spin-coating” em suas propriedades eletrocrômicas.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. ZARBIN, A. J. G.. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.
2. OSMAN, J. R.; CRAYSTON, J. A.; PRATT, A.; RICHENS, D. T.. Sol-gel processing of $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides based on an iridium acetate precursor. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, p. 126-132, 2008.
3. KURAJICA, S.; TKALCEC, E.; SIPUSIC, J.; MATIJASIC, G.; BRNARDIC, I.; SIMCIC, I.. Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel by sol-gel technique using modified alkoxide precursor. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, p. 152-160, 2008.
4. DUNN, B.; ZINK, J. I.. Sol-gel chemistry and materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p. 729, 2007.
5. LIVAGE, J.. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 935-942, 1996.
6. DANIELE, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.. Thermal condensation of trinuclear lanthanide butoxides. Molecular structure of $\text{La}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{O}^t\text{Bu})_5$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 3, p. 218-220, 2000.
7. CHEN, C.; ZHU, W.; YU, T.; CHEN, X.; YAO, X.; KRISHNAN, R. G.. FT-IR structure and dielectric property investigation of strontium zirconate thin films prepared by MOD technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 167, p. 245-248, 2003.

8. CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J.. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.
9. MILLER, J. B.; KO, E. I.. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. **Catalysis Today**, v. 35, p. 269-292, 1997.
10. SANCHEZ, C.; RIBOT, F.. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v. 18, p. 1007-1047, 1994.
11. VEITH, M.; MATHUR, S.; SHEN, H.; HUFNER, S.; JILAVI, M.. Structural and optical properties of NdAlO₃ nanocrystals embedded in an Al₂O₃ matrix. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 568-582, 2002.
12. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.. Toward molecular design of oxide precursors for advanced materials. <http://www.solgel.com/articles/jun02/preintro.asp>, acessado em 31/10/2008.
13. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.. Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, p. 102-120, 2003.
14. VEITH, M.. Molecular precursors for (nano) materials – a one step strategy. **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 2405-2412, 2002.
15. MATHUR, S.; VEITH, M.; HASS, M.; SHEN, A.; LECERF, N.; HUCH, V.; HUFNER, S.; HABERKORN, R.; BECK, H. P.; JILAVI, M.. Single-source sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and optical properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 1921-1928, 2001.
16. VEITH, M.; HAAS, M.; HUCH, V.. Single source precursors approach for the sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnFe₂O₄ and zinc-iron oxide composite. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 95-101, 2005.
17. MATHUR, S.; VEITH, M.; RUEGAMER, T.; HEMMER, E.; SHEN, H.. Chemical vapor deposition of MgAl₂O₄ thin films using different Mg-Al alkoxides: role of precursor chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1304-1312, 2004.
18. WUYTS, S.; WAHLEN, J.; JACOBS, P. A.; DE VOS, D. E.. Heterogeneous vanadium catalysts for racemization and chemoenzymatic dynamic kinetic resolution of benzylic alcohols. **Green Chemistry**, v. 9, p. 1104-1108, 2007.

19. CHENG, K-C.; CHEN, F-R.; KAI, J-J.. V₂O₅ nanowires as a functional material for electrochromic device. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 1156-1165, 2006.
20. OCCHIUZZI, M.; CORDISCHI, D.; DRAGONE, R.. Reactivity of some vanadium oxides: an EPR and XRD study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1551-1558, 2005.
21. VLAEV, L. T.; GEORGIEVA, V. G.; GENIEVA, S. D.. Products and kinetics of non-isothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88 (3), p. 805-812, 2007.
22. NETZER, P. F.; RAMSEY, G. M.; SURVEV, S.. Vanadium oxide surface studies. **Progress in Surface Science**, v. 73, p. 117-165, 2003.
23. GALY, J.. A proposal for (B) VO₂ → (A) VO₂ phase transition: a simple crystallography slip. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, p. 224-228, 1999.
24. ANDERSSON, G.. Studies on vanadium oxides. (II) The crystal structure of vanadium dioxide. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 10, p. 623-628, 1956.
25. WESTMAN, S.. Note on a phase transition in VO₂. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 15, p. 217, 1961.
26. RUZMETOV, D.; ZAWILSKI, K. T.; NARAYANAMURTI, V.; RAMANATHAN, S.. Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 113715/1-113715/7, 2007.
27. LIVAGE, J.. Optical and electrical properties of vanadium oxide films synthesized from alkoxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 190-192, p. 391-403, 1999.
28. WANG, B. S.; ZHOU, B. S.; HUANG, G.; YI, J. X.. VO_x thin films obtained by ion sputtering and oxidation process. **Surface & Coating Technology**, v. 191, p. 330-334, 2005.
29. THOMPSON, M. E.; ROACH, C. H.; MEYROWITZ, R.. Duttonite, a new quadrivalent vanadium from the peanut mine, Montrose Country, Colorado. **The American Mineralogist**, v. 42, p. 455-460, 1957.
30. Estrutura gerada a partir dos dados do arquivo cif obtidos através da página <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites> e alimentados nos programa *Diamond3*, cuja versão de demonstração pode ser baixada em

<http://www.crystalimpact.com/download/diamond/demo/dm3demo.exe>,
acessado em 01/11/2008.

31. BAI, L.; GAO, Y.; LI, W.; LUO, H.; JIN, P.. Synthesis and atmospheric instability of well crystallized rod-shaped $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ powders prepared in an aqueous solution. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116 (3), p. 395-399, 2008.
32. LEE, J-G.; GREENBLATT, M.. The metal-insulator transition in V_2O_4 . **Journal of Chemical Education**, v. 71, p. 375-380, 1994.
33. BENMOUSSA, M.; OUTZOURHIT, A.; BENNOUNA, A.; AMIZIANE, L. E.. Electrochromism in sputtered V_2O_5 thin films: structural and optical studies. **Thin Solid Films**, v. 405, p. 11-16, 2002.
34. GALLARDO-AMORES, J. M.; BISKUP, N.; AMADOR, U.; PERSSON, K.; CEDER, G.; MORÁN, E.; ARROYO Y DE DOMPABLO, M. E.. Computational and experimental investigation of the transformation of V_2O_5 under pressure. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 5262-5271, 2007.
35. CECCATO, R.; CARTURAN, G.; DECKER, F.; ARTUSO, F.. Sol-gel synthesis of vanadate-based thin films as counter electrodes in electrochromic devices. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 1071-1074, 2003.
36. OLIVETTI, E. A.; KIM, J. H.; SADOWAY, D. R.; ASATCKIN, A.; MAYES, A. M.. Sol-gel synthesis of vanadium oxide within a block copolymer matrix. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 2828-2833, 2006.
37. LAUBACH, S.; SCHMIDT, P. C.; TIBEN, A.; FERNANDEZ-MADRIGAL, F. J.; WU, Q-H.; JAEGERMANN, W.; KLEMM, M.; HORN, S.. Theoretical and experimental determination of the electronic structure of V_2O_5 , reduced V_2O_{5-x} and sodium intercalated NaV_2O_5 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 2564-2576, 2007.
38. VOLKOV, V. L.; KADYROVA, N. I.; ZAKHAROVA, G. S.; ZAINULIN, YU. G.. $Na_{0,25}Cu_{0,75}VO_3$: A new perovskite-like vanadium bronze. **Inorganic Materials**, v. 40, p. 184-187, 2004.
39. ITOH, M.; AKIMOTO, N.; YAMADA, H.; ISOBE, M.; UEDA, Y.. NMR study of local magnetic and electronic properties of vanadium bronzes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 351-354, 2001.

40. PATOUX, S.; RICHARDSON, T. J.. Lithium insertion chemistry of some iron vanadates. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 485-491, 2007.
41. SOUZA, E. A.; LOURENÇO, A.; GORENSTEIN, A.. Structural, chemical and electrochemical analyses of $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ bronzes thin films. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 381-385, 2007.
42. AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S.. Optical and electrochemical properties of $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Ta}$ sol-gel thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 444-451, 2006.
43. AVELLANEDA, C. O.. Electrochromic performance of sol-gel deposited $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Ta}$ films. **Materials Science and Engineering B**, v. 138, p. 118-122, 2007.
44. SAHANA, M. B.; SUDAKAR, C.; THAPA, C.; LAWES, G.; NAIK, V. M.; BAIRD, R. J.; AUNER, G. W.; NAIK, R.; PADMANABHAN, K. R.. Electrochemical properties of V_2O_5 thin films deposited by spin coating. **Materials Science and Engineering B**, v. 143, p. 42-50, 2007.
45. OREL, B.; VUK, S. A.; KRASOVEC, O. U.. Comparative studies of “all sol-gel” electrochromic windows employing various counter-electrodes. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 73, p. 21-37, 2002.
46. CHRISTMANN, T.; FELDE, B.; NIESSNER, W.; SCHALCH, D.; SCHARMANN, A.. Thermochromic VO_2 thin films studied by photoelectron spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 287, p. 134-138, 1996.
47. ÖZER, N.; LAMPERT, C. M.. Electrochromic performance of sol-gel deposited $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ films. **Thin Solid Films**, v. 349, p. 205-211, 1999.
48. ÖZER N.; SABUNCU, S.; CRONIN, J.. Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti-doped vanadium oxide film. **Thin Solid Films**, v. 338, p. 201-206, 1999.
49. WANG, G. J.; ZHAO, N. H.; YANG, L. C.; WU, Y. P.; WU, H. Q.; HOLZE, R.. Characteristics of an aqueous rechargeable lithium battery (ARLB). **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4911-4915, 2007.
50. MOGGI, P.; MORSELLI, S.; AMADE-SARZI, M.; MAIONE, A.; RUIZ, P.; DEVILLERS, M.. The effect of sol-gel promoters on the characteristics of mixed V-Nb oxides and their catalytic properties in propane oxidative dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 11-20, 2005.

51. AEGERTER, M. A.. Sol-gel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 401-422, 2001.
52. LEE, K.; CAO, G.. Enhancement of intercalation properties of V_2O_5 film by TiO_2 addition. **Journal of Physical Chemistry**, v. 109, p. 11880-11885, 2005.
53. SILVERSMIT, G.; POELMAN, H.; DEPLA, D.; BARRET, N.; MARIN, B. G.; GRYSSE, D. R.. A fully oxidized $V_2O_5/TiO_2(001)$ -anatase system studied with *in situ* synchrotron photoelectron spectroscopy. **Surface Science**, v. 584, p. 179-186, 2005.
54. TURHAN, I.; TEPEHAN, Z. F.; TEPEHAN, G. G.. Effect of V_2O_5 content on the optical, structural and electrochromic properties of TiO_2 and ZrO_2 thin films. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 1359-1362, 2005.
55. DEROO, D.; OREL, B.; VUK, S. A.; MAXIMOVITCH, S.; CHEMARIN, C.; BELLENGER, F.. Insertion of lithium in vanadium and mixed vanadium-titanium oxide films. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2263-2268, 2001.
56. DAVIES, A.; HOBSON, R. J.; HUDSON, M. J.; MACKLIN W. J.; NEAT, R. J.. Sol-gel derived vanadium and titanium oxides as cathode materials in high temperature lithium polymer electrolyte cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 49-56, 1996.
57. OREL, B.; PIHLAR, B.; BENCIC, S.; SURCA, A.. Spectroelectrochemical studies of V/Ti-, V/Ti/Zr- and V/Ti/Ce-oxide counter-electrode films. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3075-3084, 1999.
58. CAMARGO, P. H. C.. Síntese, Caracterização e Aplicações de Alcóxidos Heteronucleares de Fe/V/Ti como Precursores de Fonte Única para o Processo Sol-Gel. Curitiba, 2005. **Dissertação de Mestrado** (Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
59. REIS, D. M.; NUNES, G. G.; SÁ, E. L.; FRIEDERMANN, R. G.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S.; SOARES, J. F.. Iron(III) and titanium(IV) oxoalkoxide chemistry: synthetic, structural, magnetochemical and spectroscopic studies of $[Ti_3(\mu_3-OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_3(OPr^i)_6][FeCl_4]$ and $[Fe_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8Cl_5]$. **New Journal of Chemistry**, v. 28, p. 1168-1176, 2004.

60. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; EVANS, D. J.; SÁ, E. L.; CUNHA, C. J. da; TREMILIOSI-FILHO, G.; ZARBIN, A. J. G.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F.. Synthetic, structural and spectroscopic studies of heteronuclear (oxo) alkoxides as precursors for mixed-metal oxides. **Metals Materials and Processes**, v. 17 (3-4), p. 343-362, 2005.
61. 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. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 1435-1441, 2006.
62. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HERBST, M. H.; BARTHEM, R. B.; VUGMAN, N. V.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. The first heterobinuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6/9, p. 1278-1281, 2003.
63. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HÖRNER, M.; MATOS, R. M.; SÁ, E. L.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F.. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and structural characterisation. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 922-929, 2003.
64. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; AMORIN, 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 Journal of Chemistry**, v. 26, p. 519-522, 2002.
65. NUNES, G. G.. Alcóxidos Polinucleares Heterometálicos de Vanádio, Ferro e Titânio: Síntese, Caracterização e Aplicações. Curitiba, 2004. **Tese de Doutorado** (Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
66. KEMPE, R.; SPANNERBERG, A.. Crystal structure of tris(isopropoxi)bis(μ -isopropoxy)divanadium, $C_{12}H_{28}O_4V$. **Journal of Kristallography – New Crystal Structures**, v. 212, p. 485, 1997.
67. REIS, D. M.; WESTRUP, K. C. M.; NUNES, G. G.; BARISON, A.; RIBEIRO, R. R.; SÁ, E. L.; HUGHES, D. L.; SOARES, J. F.. Highly reactive

vanadium-lithium alkoxides: Synthesis, structure, spectroscopic characterisation and accidental degradation of silicone grease. Artigo submetido para publicação no Journal of Brazilian Chemical Society.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

Todas as operações experimentais foram realizadas sob atmosfera de N₂ (pureza 99,999 %, White Martins) ou sob vácuo de 10⁻³/10⁻⁴ Torr, utilizando técnicas de Schlenk ou “glove-box” (Vacuum Atmospheres Co., modelo Nexus 2000). O gás utilizado nas linhas de Schlenk foi resfriado a 77 K com N_{2(l)} para retirar traços de água ou de oxigênio molecular.

2.2 DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR – DOSAGEM DOS TEORES DE CARBONO, HIDROGÊNIO, TITÂNIO, VANÁDIO, SÓDIO E SILÍCIO

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

As análises dos teores de titânio, vanádio, sódio e silício foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Os metais Ti, V e Na foram dosados através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), empregando um equipamento Perkin Elmer – 3000 DV. As dosagens de silício, por sua vez, foram feitas por espectrometria de absorção atômica,

utilizando um equipamento Analytik Jena Nova 300. Como padrões, foram empregadas soluções dos elementos a serem analisados, da marca AccuTrace, na concentração de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$.

As análises dos teores de vanádio também foram realizadas no Departamento de Química da UFPR, utilizando uma técnica titulométrica que permite quantificar separadamente teores de V^{III} , V^{IV} e V^{V} .¹

2.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

As análises por difratometria de raios X de monocristal (DRX-monocristal) foram realizadas na Universidade de East Anglia (Norwich, Inglaterra), utilizando um difratômetro Oxford Xcalibur-3, ou na Universidade Federal de Santa Maria, com um equipamento Bruker APPEX II. Ambos os difratômetros são equipados com detector de área (CCD) e monocromador de grafite, e empregam radiação Mo-K_{α} ($0,7107 \text{ \AA}$).

Para a análise de cada amostra, um cristal (ou fragmento) foi selecionado, transferido para a ponta de uma fibra de vidro, congelado a 140 K sob fluxo de N_2 e montado no difratômetro. Os dados foram coletados a baixa temperatura, com o objetivo de reduzir a agitação térmica e evitar a decomposição do cristal.

A determinação dos parâmetros precisos da célula unitária foi baseada em todas as reflexões com $I > 2\sigma_I$. Na Universidade de East Anglia, os dados foram processados empregando os programas CrysAlis-CCD e –RED,² a estrutura foi resolvida por métodos diretos utilizando o pacote de programas WinGX³ e refinada pelo método dos mínimos quadrados (matriz completa) em F^2 , utilizando todas as reflexões independentes alimentadas no programa SHELXL-97.⁴ Os fatores de espalhamento para os átomos neutros foram retirados da referência 5. Na

UFSM, os pacotes de programas empregados foram SHELXS-97,⁴ para a resolução das estruturas, e SHELXL-97, para o refinamento.⁴ Parâmetros anisotrópicos de deslocamento térmico foram empregados para todos os átomos diferentes de hidrogênio, enquanto estes últimos foram incluídos em posições calculadas durante o refinamento.

2.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ

As análises por difratometria de raios X de pó (DRX-pó) foram realizadas no Departamento de Química da UFPR, utilizando um equipamento Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 20 mA. Os difratogramas foram obtidos com radiação Cu-K α , e pó de sílcio foi empregado como padrão interno. Foram empregadas diferentes velocidades de varredura e estas serão especificadas para cada difratograma obtido.

2.2.4 REFINAMENTO E ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD

O refinamento de Rietveld realizado para as amostras **A55** e **1S600** e a análise quantitativa das fases presentes na amostra **1S600** foram realizados no Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG/PR), a partir dos dados coletados na UFPR (conforme descrição no item 2.2.3 acima). Detalhes do procedimento empregado no refinamento das estruturas são descritos no Anexo 1.

2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na região de 400 – 4000 cm^{-1} foram obtidos em um instrumento BOMEM HARTMANN BRAUN (série MB) ou BIORAD FTS-3500GX no Departamento de Química da UFPR. Os espectros foram registrados em emulsões das amostras pulverizadas em óleo mineral (Nujol). O óleo foi tratado com sódio metálico antes do uso; as emulsões foram preparadas dentro da “glove-box” e espalhadas entre duas placas de KBr. O Nujol apresenta bandas de absorção (cm^{-1}) em 2960 e 2872 [$\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$]; 2853 e 2926 [$\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$]; 1465 [$\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$]; 1450 e 1355 [$\delta(\text{C-H}), \text{CH}_3$] e 720 [$\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$],^{6,7} que serão indicadas nos espectros por asteriscos (*). Os espectros dos óxidos foram registrados em pastilhas prensadas a partir de misturas com KBr seco em estufa a 100 °C por 2 dias.

2.2.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos no Departamento de Química da UFPR, utilizando um equipamento Renishaw Raman Image acoplado a um microscópio ótico Leica. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra (policristalina) de aproximadamente 1 μm^2 . O laser utilizado foi de Ar^+ (514 nm) com potência de 2, 10, 50 ou 100 mW, na região de 200 a 4000 cm^{-1} .

2.2.7 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram registrados no Laboratório Regional Sul de RPE do Departamento de Química da UFPR, a partir de amostras pulverizadas ou em solução, à temperatura ambiente ou a 77 K, empregando um espectrômetro de onda contínua Bruker ESP300-E operando em banda X (9,5 GHz). O tratamento dos dados de RPE e a simulação dos espectros foram realizados com o auxílio dos programas WIN-EPR[®] e Simphonia[®] (Bruker).

2.2.8 MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

As medidas de susceptibilidade magnética nos sólidos pulverizados à temperatura ambiente foram realizadas no Departamento de Química da UFPR, utilizando uma balança de susceptibilidade magnética MSB-AUTO modelo MKII da Johnson-Matthey, cuja construção é baseada numa modificação do método de Gouy.⁸ O diamagnetismo dos ligantes e dos elétrons pareados dos metais nos complexos foram corrigidos pelo uso de constantes de Pascal.⁹ Para isso foi empregado o programa Magneto-V1, disponível no endereço eletrônico <http://www.quimica.ufpr.br/cgi-bin/mag/mag.cgi>.

2.2.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os estudos eletroquímicos por voltametria cíclica foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros – LEAP do Departamento de Química da UFPR, empregando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30. Os

voltamogramas foram obtidos em solução 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em carbonato de propileno previamente purgada pela passagem de nitrogênio gasoso. A célula utilizada foi composta por três eletrodos: (i) trabalho: placas de vidro recobertas por óxido de estanho dopado com flúor (FTO) com área de 4 cm² e com a deposição de uma segunda camada do óxido de vanádio ou vanádio e lítio a ser estudado; (ii) referência: fio de prata; (iii) auxiliar (ou contra-eletrodo): fio de platina.

2.2.10 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN DE ²⁹Si{¹H}

Os experimentos de RMN de ²⁹Si{¹H} foram realizados a 295 K em thf não deuterado (contendo algumas gotas de tolueno-*d*₈ para *locking*), em um espectrômetro Bruker AVANCE 400 operando a 9,4 T e equipado com uma sonda multinuclear de detecção direta de 5 mm. Devido à baixa solubilidade do complexo **D** (Capítulo 7), a amostra foi preparada pelo aquecimento de uma solução saturada (com excesso de sólido) em banho de ultrassom. Este procedimento resultou em uma solução límpida, marrom clara com tom rosado, que não precipitou mesmo quando retornou à temperatura ambiente. Os espectros de ²⁹Si{¹H} (79,49 MHz) foram adquiridos com uma sequência de pulsos *inverse gated-decoupling* (¹H desacoplado somente durante a aquisição) e pulsos de excitação de 30 graus. A janela espectral empregada foi de 500 ppm e o intervalo de relaxação foi de 10 s. Tetrametilsilano (tms) foi utilizado como referência interna.

2.3 SOLVENTES

Os solventes tolueno (Carlo Erba), hexano (Mallinckrodt), tetraidrofurano (Carlo Erba), *terc*-butanol (Aldrich) e isopropanol (Mallinckrodt) foram purificados por métodos padronizados,¹⁰ secados exaustivamente e destilados sob N₂ imediatamente antes do uso. Para a purificação dos solventes foram utilizados os reagentes sódio metálico (Vetec), CaH₂ (Aldrich), KOH (Vetec), FeSO₄ (Vetec), éter dimetílico de tetraetilenoglicol (Acros Organics) e o indicador benzofenona (Vetec), conforme descrições a seguir.

2.3.1 PURIFICAÇÃO DO TOLUENO

Em uma garrafa de vidro contendo 1000 mL de tolueno, foram adicionados aproximadamente 2 g de fios de sódio metálico. Após 3 dias, o procedimento foi repetido. Finalmente, o solvente foi transferido para um balão de fundo redondo de 1000 mL, submetido a refluxo sobre sódio metálico (utilizando benzofenona como indicador) por 3 h e destilado para uso imediato.

2.3.2 PURIFICAÇÃO DO HEXANO

Em uma garrafa de vidro contendo 1000 mL de hexano foram adicionados cerca de 5 g de CaH₂. Depois de 2 dias, o solvente foi transferido para outra garrafa e a adição de CaH₂ foi repetida. Na etapa seguinte o solvente foi filtrado, recebeu a adição de aproximadamente 2 g de fios de sódio metálico e foi deixado em repouso por mais 2 dias, sendo que depois deste período o procedimento de adição de fios de sódio foi repetido. Em seguida, o solvente foi transferido para

um balão de fundo redondo de 500 mL e recebeu a adição de cerca de 2 g de fios de sódio metálico, 10 mL de éter dimetílico de tetraetilenoglicol e indicador benzofenona. A partir desta mistura, o hexano foi aquecido sob refluxo por 30-60 min e em seguida destilado para uso.

2.3.3 PURIFICAÇÃO DO TETRAIDROFURANO – thf

Em uma garrafa de vidro contendo 1000 mL de thf foram adicionados 10 g de FeSO_4 para a redução de peróxidos. Após 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de KOH, onde permaneceu em repouso por 3 dias. O solvente foi então novamente filtrado e transferido para uma garrafa de vidro à qual foram adicionados 4 g de fios de sódio metálico, sobre os quais permaneceu por mais 4 dias. Em seguida, o thf foi transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL, submetido a um refluxo por cerca de 3 h com sódio metálico e benzofenona e destilado imediatamente antes do uso.

2.3.4 PURIFICAÇÃO DO ISOPROPANOL – HOPrⁱ

Aproximadamente 700 mL de HOPrⁱ foram transferidos para um balão de Schlenk de 1000 mL, ao qual adicionou-se cerca de 2 g de fios de sódio metálico. O solvente foi submetido a 4 h de refluxo e destilado logo em seguida. O destilado foi coletado em um balão de Schlenk de 500 mL contendo 5 g de CaH_2 , de onde foi redestilado após 7 h de refluxo.

2.3.5 PURIFICAÇÃO DO *terc*-BUTANOL–HOBu^t

Cerca de 600 mL de *terc*-butanol foram transferidos para um balão de Schlenk de 1000 mL ao qual foram adicionados 10 g de hidreto de cálcio. Após 5 h de refluxo o solvente foi destilado, para ser redistilado em seguida sobre 2 g de fios de sódio.

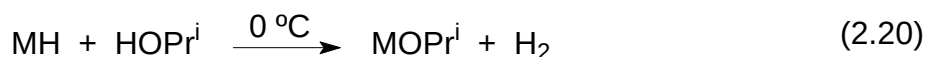
2.4 REAGENTES

Os reagentes tris(acetilacetato)vanádio(III), lítio metálico, neopentanol e tetracloreto de titânio (Aldrich), bem como cloreto de vanádio(III) (Acros Organics) foram utilizados sem tratamento prévio. O tetraisopropóxido de titânio (Eastmann Kodak) foi previamente destilado sob pressão reduzida. O *terc*-butanol (Aldrich) e o isopropanol (Mallinckrodt) foram bidestilados sob N₂. O ácido acético glacial (Vetec) teve sua fase gasosa trocada exaustivamente por N₂ antes do uso. A purificação dos hidretos de sódio e de potássio foi realizada conforme métodos padronizados.¹¹

2.5 MATERIAIS DE PARTIDA

2.5.1 PREPARAÇÃO DOS ISOPROPÓXIDOS DE SÓDIO E POTÁSSIO

Os alcóxidos MOPrⁱ (M = Na⁺ ou K⁺) foram preparados pela alcóólise dos respectivos hidretos, previamente purificados, com isopropanol (Equação 2.20).¹¹



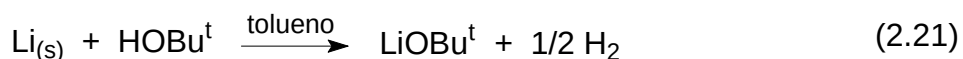
Procedimento Geral

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

Rendimentos Médios das Preparações: NaOPrⁱ → 90 %; KOPrⁱ → 95 %.

FTIR (emulsão com Nujol, cm⁻¹): NaOPrⁱ → 1378(F), 1374(F), 1153(F), 961(F), 715(F), 502(m); KOPrⁱ → 1378(F), 1370(F), 1155(F), 960(F), 709(F), 501(m).

2.5.2 PREPARAÇÃO DO *terc*-BUTÓXIDO DE LÍTIO¹²



A um balão de Schlenk de 250 mL contendo 150 mL de tolueno e 1,28 g (184 mmol) de lítio metálico, foram adicionados 42 mL de *terc*-butanol. A mistura resultante foi mantida sob aquecimento a 50 °C por 19 h, originando uma solução amarela-pálida, que foi resfriada a -20 °C. Esse procedimento levou à formação de um sólido branco, que foi isolado por filtração e secado sob vácuo por 30 min.

Rendimento: 11,0 g, 74,7%.

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

2.5.3 PREPARAÇÃO DO PENTAIISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO E SÓDIO¹¹

O pentaisopropóxido de titânio e sódio, $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$, foi preparado pela reação entre quantidades estequiométricas de NaOPr^i e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$, conforme descrito por Hampden-Smith (Equação 2.22). O composto é dimérico em soluções com benzeno. No estado sólido, dados de difratometria de raios X de monocristal revelaram sua natureza polimérica.¹¹



Inicialmente preparou-se uma suspensão de 5,65 g (68 mmol) de NaOPr^i em 115 mL de tolueno, que foi submetida a agitação magnética por 20 min. Logo em seguida, 19,5 g (68 mmol) de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ foram adicionados lentamente à mistura. A suspensão leitosa resultante permaneceu em agitação magnética, à temperatura ambiente, por 20 h. Após este período, o volume da mistura de reação foi reduzido sob vácuo até cerca de 70 mL e o sólido branco em suspensão ($[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$) foi filtrado e secado sob vácuo por 6 h.

Rendimento: 23,5 g, 93,4 %.

FTIR (emulsão com Nujol, cm⁻¹): 1375(F), 1370(F), 1161(F), 966(F).

2.5.4 PREPARAÇÃO DO $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ ¹³

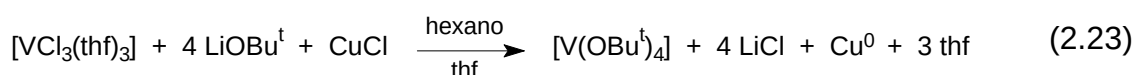
Uma suspensão contendo 4,67 g (29,6 mmol) de VCl_3 em 120 mL de thf foi aquecida sob refluxo a 80 °C por 14 h e em seguida filtrada a quente, produzindo uma solução vermelha-escura e uma pequena quantidade de um pó marrom-escuro, que foi descartado. O filtrado foi deixado em repouso sobre a bancada, formando cristais vermelhos que foram filtrados e secados sob vácuo. O filtrado foi então resfriado a -20 °C, gerando um segundo lote de cristais vermelhos que foram filtrados e secados sob vácuo.

Rendimento: 9,3 g, 84 %.

FTIR (emulsão com Nujol, cm^{-1}): 1456(F), 1377(F), 1342(m), 1007(F), 924(m), 838(F), 687(m), 441(m).

2.5.5 PREPARAÇÃO DO TETRA-*tert*-BUTÓXIDO DE VANÁDIO(IV)

O alcóxido de vanádio(IV), $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$, foi preparado pelo método de Haaland,¹⁴ através da reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ e LiOBu^t , com posterior oxidação do vanádio(III) por CuCl (Equação 2.23).



Em um balão de Schlenk de 250 mL contendo 5,74 g (72 mmol) de LiOBu^t , foram adicionados 120 mL de hexano e 40 mL de thf, o que levou à formação de uma suspensão branca. O balão contendo essa suspensão foi conectado na parte inferior de um filtro de Schlenk com equalizador de pressão,

contendo 6,77 g (18 mmol) de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$. Na parte superior do filtro foi adaptado um condensador de refluxo. O sistema foi aquecido sob refluxo a 100 °C por 15 h para a solubilização e a adição lenta do $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ à solução de LiOBu^t , o que levou à formação de uma solução de coloração azul-escura no balão de Schlenk. Após o consumo de todo o reagente de vanádio(III), a solução azul-escura recebeu a adição de 1,80 g (18 mmol) de CuCl , levando ao aparecimento de uma coloração vermelho-metálica na parede do balão, devido à formação de Cu^0 , e de um pó branco em suspensão (LiCl). A mistura resultante foi mantida sob refluxo por 5 h, filtrada por Celite e em seguida teve seu volume reduzido sob vácuo até cerca de 5 mL, gerando um líquido viscoso azul-escuro. Finalmente, o produto azul-escuro foi destilado sob pressão reduzida, rendendo um líquido azul-brilhante.

Rendimento: 3,46 g, 56 %.

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. WANG, D.; KUNG, H. H.; BARTEAU, M. A.. Identification of vanadium species involved in sequential redox operation of VPO catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, p. 203-213, 2000.
2. Programs CrysAlis-CCD and -RED, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK, 2005.
3. FARRUGIA, L. J.. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 837-838, 1999.
4. SHELDRICK, G. M.. SHELX-97 – Programs for crystal structure determination (SHELXS) and refinement (SHELXL), University of Göttingen, Germany, 1997.

5. **International Tables for X-ray Crystallography.** Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, v. C, p. 193, 219 e 500, 1992.
6. NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
7. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
8. WOOLCOCK, J.; ZAFAR, A.. Microscale techniques for determination of magnetic susceptibility. **Journal of the Chemical Education**, v. 69, p. A176-A178, 1992.
9. O'CONNOR, C. J.. Magnetochemistry – Advances in theory and experimentation. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 203-283, 1982.
10. PERRIN, P. D.; ARMAREGO, W. L. F.. **Purification of Laboratory Chemicals**, 3rd ed. New York: Pergamon Press, 1998.
11. HAMPDEN-SMITH, M. J.; WILLIAMS, D. S.; RHEINGOLD, A. L.. Synthesis and characterization of alkali-metal titanium alkoxide compounds MTi(O-*i*-Pr)₅ (M = Li, Na, K): Single-crystal X-ray diffraction structure of [LiTi(O-*i*-Pr)₅]₂. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 4076-4081, 1990.
12. VOGEL, A. I.; FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G.. **Textbook of Practical Organic Chemistry**, 5th ed. New York: Pearson Higher Education, 1989.
13. MANZER, L. E.. Tetrahydrofuran complexes of selected early transition-metals. **Inorganic Syntheses**, v. 21, p. 135-140, 1982.
14. HAALAND, A.; RYPDAL, K.; VOLDEN, H. V.; ANDERSEN, A. R.. Molecular structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides. **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 891-895, 1992.

CAPÍTULO 3

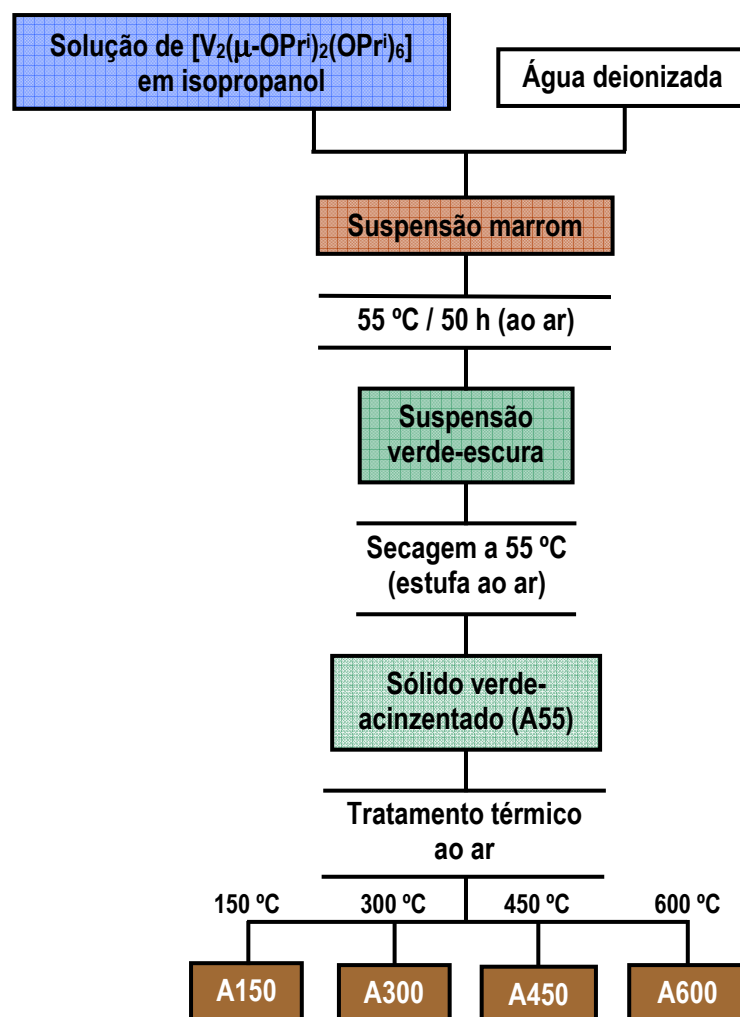
PROCESSAMENTOS SOL-GEL DO COMPLEXO $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$

O precursor de vanádio(IV) $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]^1$ (Figura 1.5a – Capítulo 1) foi submetido ao processamento sol-gel sob três condições experimentais distintas, para a obtenção de óxidos de vanádio(IV), vanádio(V) ou de valência mista. Os três métodos empregados são descritos a seguir.

3.1 EXPERIMENTAL

MÉTODO 1 – HIDRÓLISE E TRATAMENTO TÉRMICO AO AR (FLUXOGRAMA 3.1)

Primeiramente preparou-se uma solução azul contendo 1,20 g (2,1 mmol) de $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ em 32 mL de isopropanol tratado. Paralelamente, 30 mL de água deionizada foram desaerados pela passagem de $N_{2(g)}$ por 1 h. Em seguida, a solução azul recebeu a adição da água desaerada, o que levou à formação imediata de uma suspensão de coloração marrom-escura, que foi aquecida a 55 °C ao ar. Após cerca de 12 h, esta suspensão adquiriu uma coloração verde-escura que se manteve até o término da reação (total de 50 h). A mistura foi então secada em estufa a 55 °C por 12 h, originando um sólido verde-acinzentado (**A55**). Alíquotas desse sólido foram submetidas a tratamento térmico por 2h a 150 (**A150**, sólido marrom), 300 (**A300**, sólido marrom), 450 (**A450**, sólido alaranjado) e 600 °C (**A600**, sólido alaranjado). A letra “A” no código das amostras indica que o processamento sol-gel e o tratamento térmico foram conduzidos ao ar; os números correspondem às temperaturas de secagem ou de tratamento térmico.

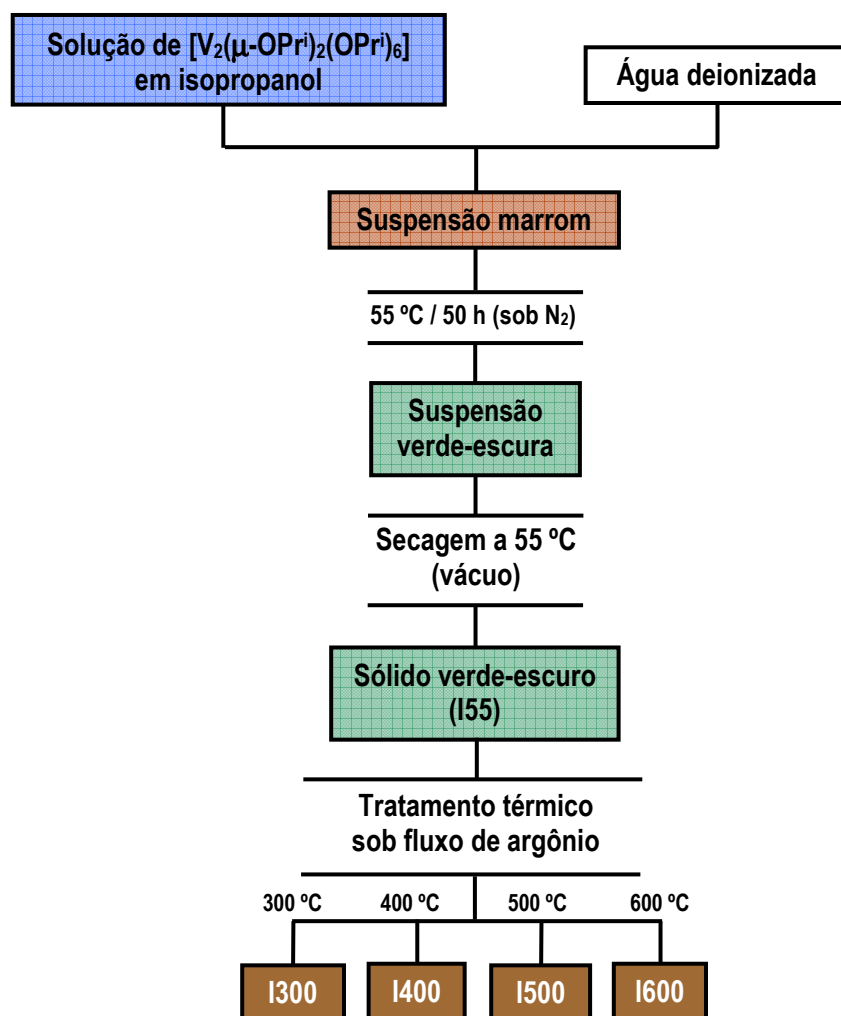


FLUXOGRAMA 3.1: Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]^1$ ao ar.

MÉTODO 2 – HIDRÓLISE E TRATAMENTO TÉRMICO CONDUZIDOS SOB ATMOSFERA INERTE (NITROGÊNIO E ARGÔNIO) (FLUXOGRAMA 3.2)

Uma solução azul contendo 1,16 g (2,02 mmol) de $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ foi preparada com 35 mL de isopropanol tratado. Paralelamente, 29 mL de água deionizada foram desaerados pela passagem de $N_{2(g)}$ por 1 h. Em seguida, a solução azul recebeu a adição da água desaerada sob atmosfera inerte, levando à formação imediata de uma suspensão marrom-escura que foi mantida em agitação a 55 °C. Após 42 h, a mistura adquiriu uma coloração verde-escura, que

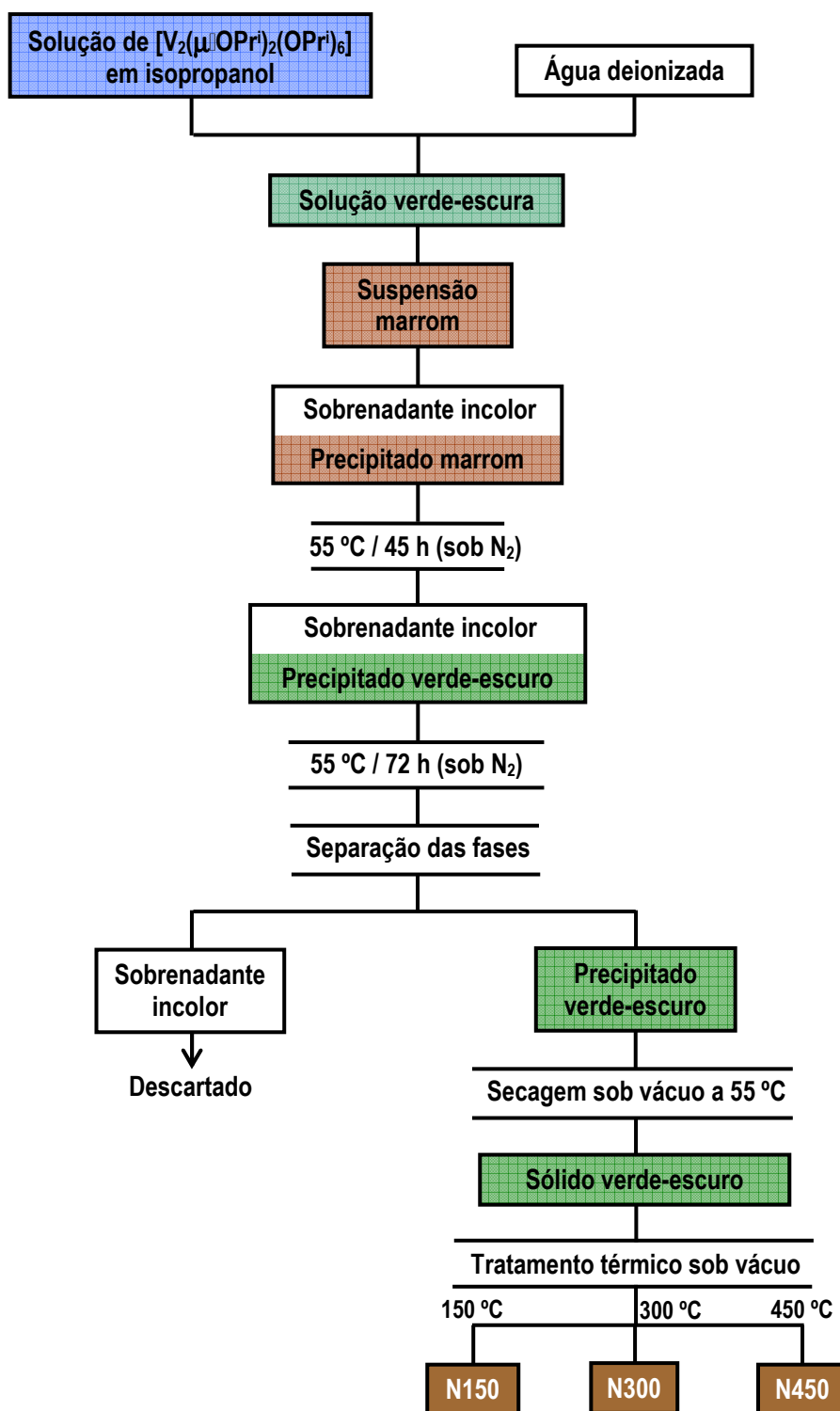
se manteve até que fossem completadas as 50 h de reação sob N_2 . A suspensão foi então secada sob vácuo a 55 °C por 12 h, formando um sólido verde-escuro (I55). Diferentes alíquotas desse sólido foram submetidas a tratamento térmico por 2 h a 300 (I300, sólido alaranjado-claro), 400 (I400, sólido alaranjado), 500 (I500, sólido alaranjado) e 600 °C (I600, sólido alaranjado) em forno tubular com fluxo de argônio. A letra “I” nos códigos das amostras indica que o processo sol-gel e os tratamentos térmicos foram conduzidos sob atmosfera inerte e os números correspondem às temperaturas de secagem ou de tratamento térmico.



FLUXOGRAMA 3.2: Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ¹ sob atmosfera inerte.

MÉTODO 3 – HIDRÓLISE CONDUZIDA SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO E TRATAMENTO TÉRMICO SOB VÁCUO (FLUXOGRAMA 3.3)

Uma solução azul contendo 1,64 g (2,86 mmol) de $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ foi preparada com 35 mL de isopropanol tratado. Paralelamente, 10 mL de água deionizada foram desaerados pela passagem de $N_{2(g)}$ por 40 min. Em seguida, a solução azul recebeu a adição da água desaerada sob atmosfera inerte, levando à formação imediata de uma solução verde-escura, que se converteu rapidamente em uma suspensão marrom-escura e logo depois se tornou um sistema de duas fases, com um precipitado marrom e um sobrenadante incolor. A mistura foi mantida em agitação a 55 °C sob N_2 . Após 45 h, a fase precipitada adquiriu coloração verde-escura e o sobrenadante continuou incolor, o que se manteve até o final do processo, que foi conduzido por um total de 117 h. Depois disso, o sobrenadante incolor foi separado do precipitado e descartado. O precipitado verde-escuro foi secado sob vácuo a 55 °C por 2 h, formando um sólido de mesma coloração (**N55**). Diferentes alíquotas desse sólido foram submetidas a tratamento térmico por 2 h a 150 (**N150**), 300 (**N300**) e 450 °C (**N450**) sob vácuo, com o auxílio de um banho de areia. Depois de encerrado o tratamento térmico e antes de serem abertos ao ar, os sólidos **N150**, **N300** e **N450** possuíam as seguintes colorações: verde, verde-alaranjado e verde-alaranjado, respectivamente, tornando-se todos alaranjados depois da exposição ao ar. A letra “N” nos códigos das amostras indica que o processo sol-gel foi realizado sob atmosfera de nitrogênio e o tratamento térmico sob vácuo. Os números correspondem às temperaturas de secagem ou de tratamento térmico.



FLUXOGRAMA 3.3: Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ¹ sob atmosfera de nitrogênio, seguido de tratamento térmico sob vácuo.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3.1 contém a relação das amostras que serão discutidas a seguir, conforme relatado na seção experimental deste capítulo.

TABELA 3.1: Códigos das amostras obtidas através do processamento sol-gel do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$.

Condição	Temperatura de secagem ou de tratamento térmico	Código da amostra
Hidrólise e tratamento térmico ao ar (série A)	55 °C	A55
	150 °C	A150
	300 °C	A300
	450 °C	A450
	600 °C	A600
Hidrólise conduzida sob atmosfera de N ₂ e tratamento térmico sob atmosfera de argônio (série I)	55 °C	I55
	300 °C	I300
	400 °C	I400
	500 °C	I500
	600 °C	I600
Hidrólise conduzida sob atmosfera de N ₂ e tratamento térmico sob vácuo (série N)	55 °C	N55
	150 °C	N150
	300 °C	N300
	450 °C	N450

Todas as amostras listadas na Tabela 3.1 foram submetidas a análise por difratometria de raios X de pó e pelas espectroscopias de absorção na região do infravermelho (FTIR), espalhamento Raman e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). As Tabelas A2.1 e A2.2 do Anexo 2 trazem as comparações entre os picos de difração observados para os sólidos descritos neste capítulo e os dados do JCPDF (Joint Committee for Powder Diffraction Files) para os óxidos correspondentes.

Os difratogramas registrados para **A55-600** são apresentados na Figura 3.1. Para o sólido **A55**, os picos de difração evidenciam a formação de um produto cristalino com uma estrutura lamelar, caracterizada pelo pico intenso em $d = 14,2 \text{ \AA}$ ($6,18^\circ$ em 2θ). O conjunto de picos obtido é concordante com a formação do mineral bariandita, $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ (JCPDF, carta 25-1006), que é um óxido lamelar hidratado de valência mista (V^{IV}/V^V). Uma estimativa da quantidade de água de hidratação no óxido presente em **A55**, feita por análise termogravimétrica, indicou a formulação $V_{10}O_{24} \cdot 9H_2O$.² Este óxido, $V_{10}O_{24}$, já foi obtido como produto da oxidação lenta de VO_2 e V_2O_3 .³ Recentemente, Bai e colaboradores⁴ observaram que variações de pH na mistura de reação entre NH_4VO_3 e $N_2H_4 \cdot H_2O$ em água levaram à obtenção de $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ ou de $V_2O_4 \cdot 2H_2O$. Eles também relataram a formação de $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ a partir de $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, indicando uma maior estabilidade da bariandita nas condições empregadas.⁴

A estabilidade ao ar do óxido $V_{10}O_{24}$ também foi verificada no presente trabalho através do acompanhamento de **A55** por DRX de pó. Duas análises foram realizadas, a primeira com a amostra **A55** recém-preparada e a segunda após nove meses de seu armazenamento ao ar. Os difratogramas (Figura 3.2) indicam que não ocorreram mudanças estruturais no sólido durante este período.

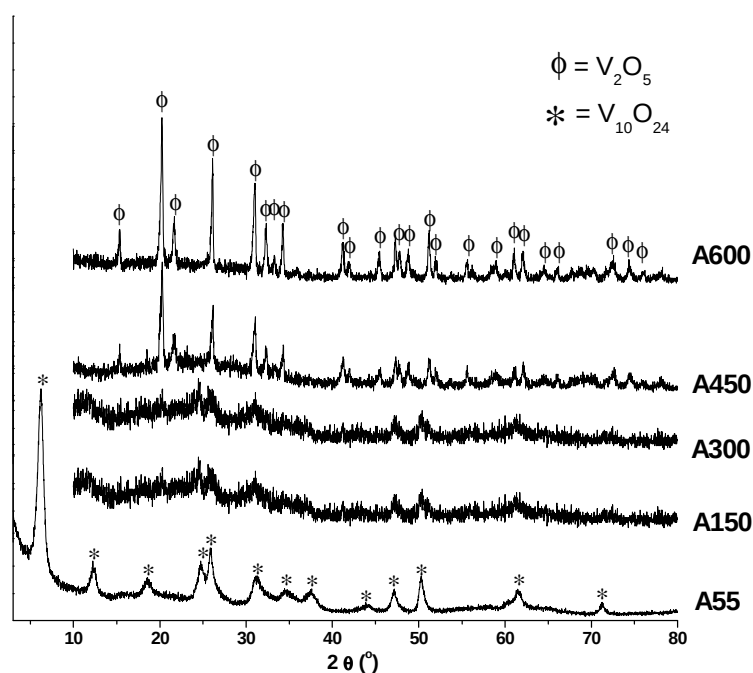


FIGURA 3.1: Difratomogramas de raios X obtidos para os sólidos **A55-600**. Velocidades de varredura ($^{\circ}/\text{min}$): **A55-300** = 0,30; **A450-600** = 1.

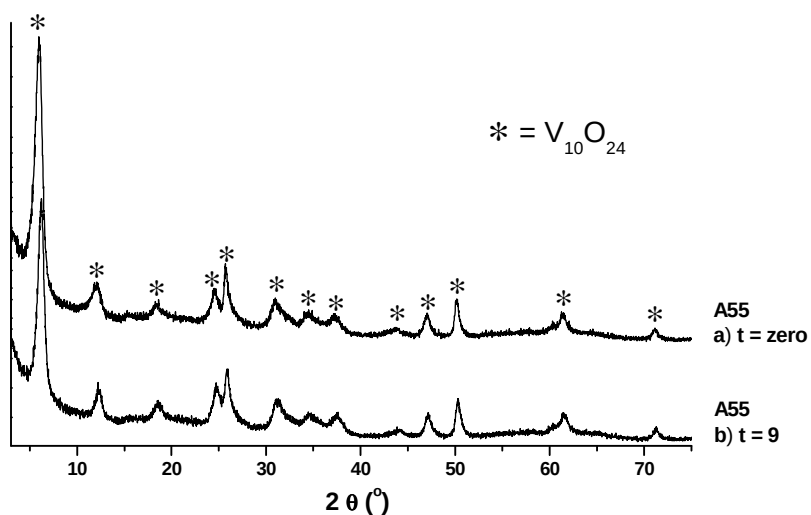


FIGURA 3.2: Difratomogramas de raios X obtidos para o sólido **A55**. a) t = zero refere-se à amostra recém preparada; b) t = 9 refere-se à amostra armazenada ao ar durante um período de 9 meses. Velocidade de varredura: 0,30 $^{\circ}/\text{min}$.

Com o objetivo de confirmar a natureza cristalográfica da amostra **A55**, os dados de DRX de pó coletados para este produto foram submetidos a um refinamento pelo método de Rietveld-LeBail. Este procedimento ajusta os picos calculados forçando-os ao grupo espacial e aos parâmetros da cela unitária. O resultado é apresentado na Figura 3.3 e na Tabela 3.2.

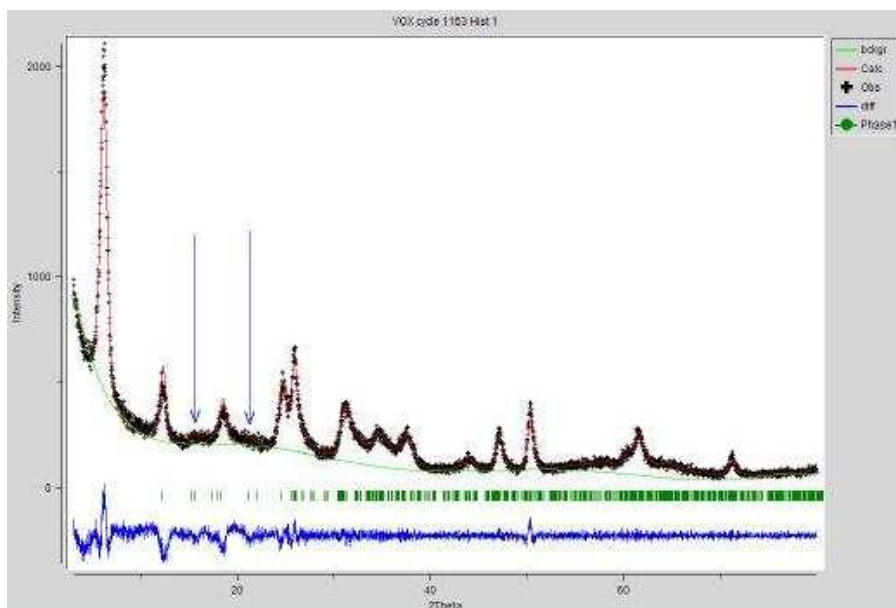


FIGURA 3.3: Sobreposição dos difratogramas experimental (em preto) registrado para **A55** e calculado (em vermelho) empregando o refinamento de Rietveld-LeBail. Velocidade de varredura empregada no difratograma experimental: 0,30 °/min.

Os resultados indicam que a estrutura em **A55** é muito semelhante à da bariandita ($V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$). A principal diferença entre os difratogramas experimental e calculado é a presença de dois picos de difração, pouco intensos, assinalados pelas setas azuis no difratograma calculado (Figura 3.3). Estes dois picos podem estar encobertos devido à baixa relação sinal/ruído do difratograma experimental. Os dados gerados através do refinamento pelo método de Rietveld-LeBail são resumidos na Tabela 3.2.

TABELA 3.2: Resultados do refinamento de Rietveld-LeBail para **A55** (bariandita, $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$).

Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Parâmetros reticulares	$a = 11,755 \text{ \AA}$	$\alpha = 90,000^\circ$
	$b = 3,651 \text{ \AA}$	$\beta = 99,175^\circ$
	$c = 29,444 \text{ \AA}$	$\gamma = 90,000^\circ$
Volume da cela unitária ($\text{\AA}^3$)	1247,488	
$R_{wp}^{(1)}$	9,09 %	
$R_e^{(2)}$	6,73 %	
$S^{(3)}$	1,35	

⁽¹⁾ Erro ponderado entre as intensidades observada e calculada

⁽²⁾ Erro estatisticamente esperado

⁽³⁾ $S = R_{wp}/R_e$

Ainda com relação à Figura 3.1, para os sólidos **A150** e **A300** observa-se picos de difração pouco intensos, cujas posições (em 2θ) são similares às aquelas observadas para **A55**. Isso sugere que **A55**, ao ser aquecido ao ar a 150 e 300 °C, sofra uma diminuição da sua cristalinidade em decorrência de perda de água e oxidação do vanádio(IV). Já entre 300 e 450 °C, os difratogramas revelam a ocorrência de uma transição de fase. A espécie cristalina em **A450** e **A600** apresenta picos de difração característicos da formação do óxido de vanádio(V) V_2O_5 (JCPDF, carta 41-1426, fase cristalográfica *Shcherbinaita*). Estas transformações ocorridas no estado sólido, relacionadas com a diminuição da cristalinidade de **A150** e **A300** em relação a **A55**, a oxidação dos centros de vanádio(IV) e a perda de água, têm suporte nas análises espectroscópicas realizadas para todas estas amostras e cujos resultados serão discutidos no decorrer deste capítulo.

Foram registrados espectros de RPE para os sólidos **A55-600** à temperatura ambiente e a 77 K. Não houve alterações significativas nos resultados em função da temperatura de análise. O espectro obtido para **A55** a 77 K é apresentado na Figura 3.4 e mostra-se característico de sistemas VO^{2+} , onde se observa a interação hiperfina do momento magnético de spin do elétron desemparelhado dos centros de vanádio(IV) ($3d^1$, $S = 1/2$) com o spin nuclear do ^{51}V ($I = 7/2$, abundância natural = 99,8%).

Para as outras amostras desta série, **A150-600**, não foram registradas linhas de ressonância nas medidas por RPE. Isto está de acordo com os resultados das análises de **A55-600** por DRX de pó, ou seja, a 150 °C (ou temperatura mais alta) já não há vanádio(IV) na amostra, ou sua quantidade é insuficiente para ser detectada por RPE. Assim, realmente há um processo de oxidação dos centros de vanádio(IV) na amostra **A55** quando submetida ao tratamento térmico ao ar, o que poderia estar contribuindo para a diminuição da cristalinidade do produto.

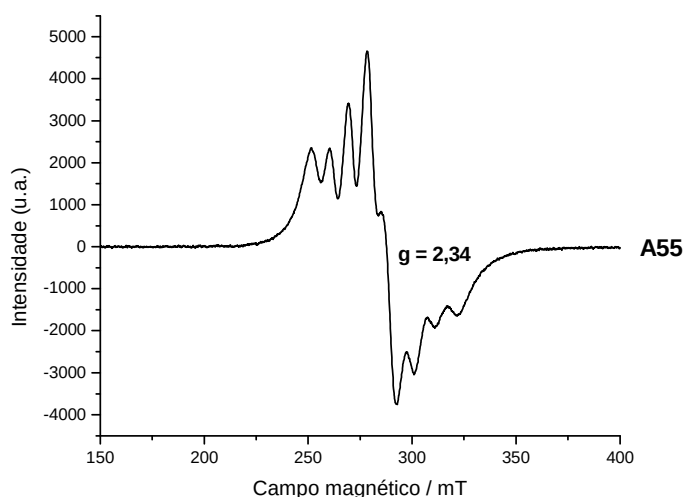


FIGURA 3.4: Espectro de RPE registrado a 77 K para a amostra **A55** (sólido pulverizado).

Os resultados das análises dos sólidos **A55-600** e **I55-600** por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por espectroscopia Raman serão discutidos em conjunto. Antes disso, será apresentada a caracterização de **I55-600** por DRX de pó e por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Os difratogramas registrados para **I55-600** são apresentados na Figura 3.5. A comparação das posições dos picos de difração observados para **I55** com os dados disponíveis na base de dados do JCPDF para vários óxidos de V^{IV} , V^V e de valência mista não foram suficientes para a determinação da natureza deste produto.

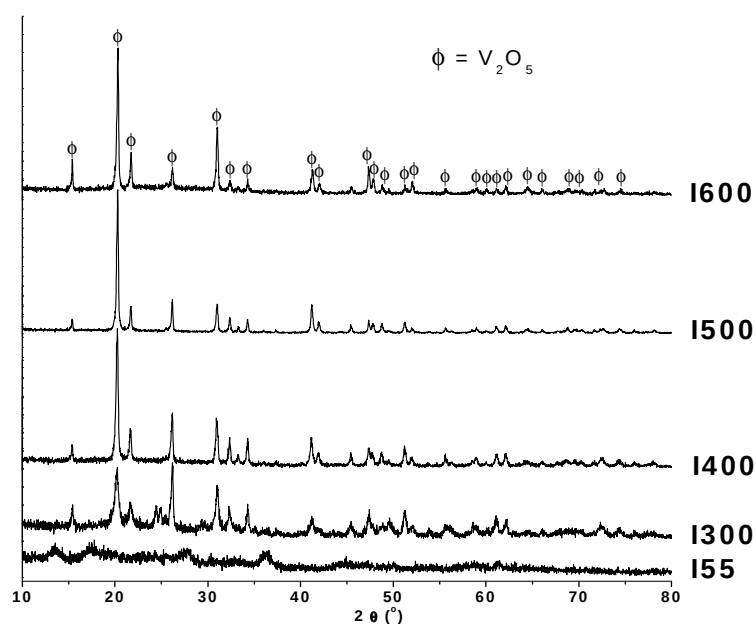


FIGURA 3.5: Difratogramas de raios X obtidos para os sólidos **I55-600**. Velocidades de varredura ($^{\circ}/\text{min}$): **I55** = 0,30; **I300-600** = 1.

As condições experimentais de obtenção da amostra **I55** provavelmente levaram à formação de uma espécie de valência mista ($V^{IV/V}$), ainda não relatada e distinta daquela observada em **A55**. Os picos de difração alargados e pouco intensos indicam que o grau de cristalinidade de **I55** seja menor do que o

observado em **A55**, uma vez que a mesma velocidade de varredura foi empregada na obtenção dos difratogramas das duas amostras (0,30 °/min).

O tratamento térmico da série **I** foi realizado em forno tubular sob fluxo de argônio comercial, ou seja, com um teor de oxigênio significativamente mais baixo do que o atmosférico; este último, por sua vez, foi empregado no tratamento térmico da série **A**. Neste contexto, a formação de V_2O_5 na série **I** em uma temperatura inferior àquela observada para a série **A** deve-se provavelmente à natureza de **I55** e não somente à disponibilidade de O_2 para promover a oxidação do vanádio(IV) necessária para a formação de V_2O_5 . Para a série **I**, observou-se a formação de V_2O_5 (JCPDF, carta 41-1426, fase cristalográfica *Shcherbinaita*) já a 300 °C (Figura 3.5). Além das diferentes condições de processamento sol-gel, a secagem de **I55** sob alto vácuo deve ter levado à formação de uma espécie com um menor teor de água do que a bariandita (formada em **A55**). Esta diferença em composição pode ter desestabilizado **I55** em relação a **A55** no que diz respeito à formação de V_2O_5 .

Todas as amostras da série **I** também foram submetidas a análise por RPE no estado sólido (sólido pulverizado), à temperatura ambiente e a 77 K. Como os resultados, para cada amostra, foram muito semelhantes nas duas temperaturas empregadas nas análises, os espectros e a discussão apresentados a seguir são baseados nos dados obtidos a 77 K. Os espectros registrados para **I55-300** (Figura 3.6) mostram uma linha alargada que é compatível com sistemas onde há interação magnética entre os sítios de vanádio(IV).

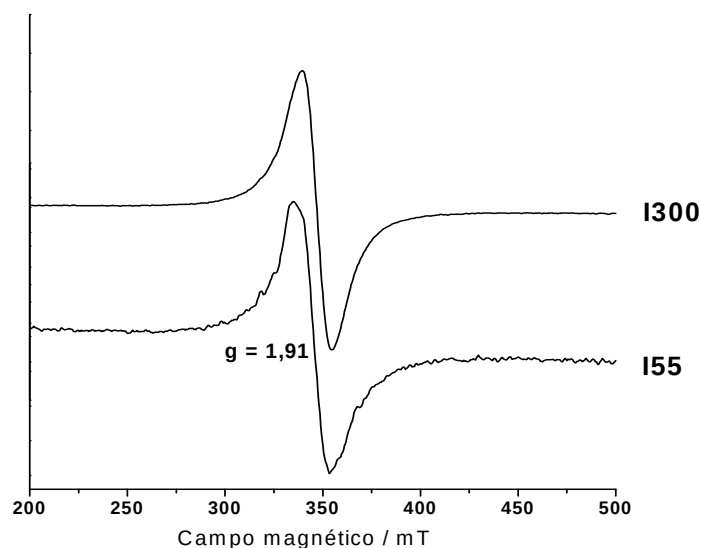


FIGURA 3.6: Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **I55-300** (sólidos pulverizados).

Para **I300**, cujos dados de DRX-pó mostram já se tratar de V_2O_5 , a análise por RPE revela que ainda há vanádio(IV) suficiente nesta estrutura para que haja interação magnética entre estas espécies. As outras amostras, **I400-600**, não apresentaram sinal de RPE, indicando a oxidação praticamente completa dos sítios paramagnéticos de V^{IV} a vanádio(V), nas temperaturas mais altas de tratamento térmico.

Os resultados das análises dos sólidos **A55-600** e **I55-600** por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) estão ilustrados nas Figuras 3.7 e 3.8, respectivamente. Os padrões espectrais para **A55** e **I55** reforçam o que já foi discutido sobre a natureza diferenciada destes dois materiais. Para **A55**, observa-se três bandas de absorção na região entre $3598 - 3223\text{ cm}^{-1}$, características dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação O-H [$\nu(O-H)$] de moléculas de água e/ou de álcool (gerado durante o processamento sol-gel).⁵ A aparência alargada destas bandas indica que, na estrutura de **A55**, grupos OH estão participando de ligações intra- e

intermoleculares em sítios ligeiramente diferentes, o que produz absorções semelhantes mas com energias distintas. Já a banda de absorção registrada em 1618 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação angular das ligações O-H $[\delta(\text{H-O-H})]$ nas moléculas de água,⁶ cuja presença no produto está de acordo com a composição da bariandita, um óxido de estrutura lamelar que contém água de hidratação. Para **I55**, por sua vez, somente uma banda de absorção, pouco intensa, foi observada na região de estiramento simétrico e assimétrico da ligação O-H, em 3232 cm^{-1} ,⁶ enquanto a banda referente à deformação angular das ligações O-H não é observada no espectro, o que pode ser uma indicação de um menor teor de água remanescente da secagem de **I55** sob vácuo.

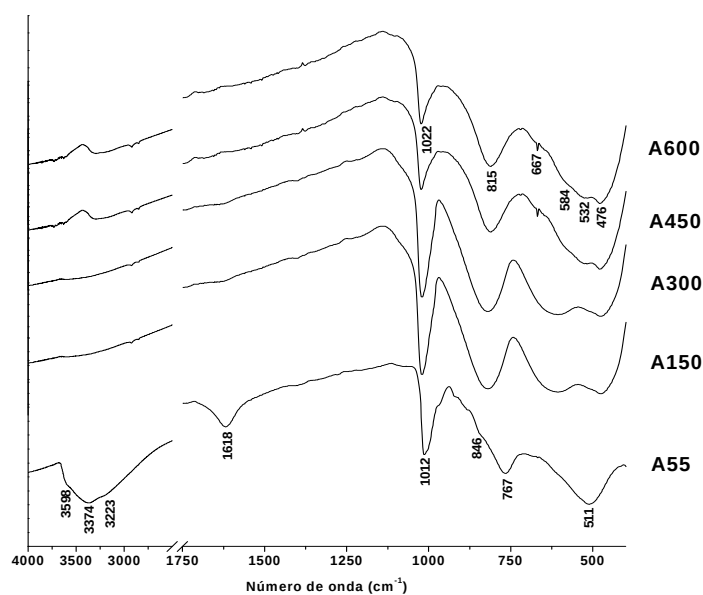


FIGURA 3.7: Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos **A55-600**.

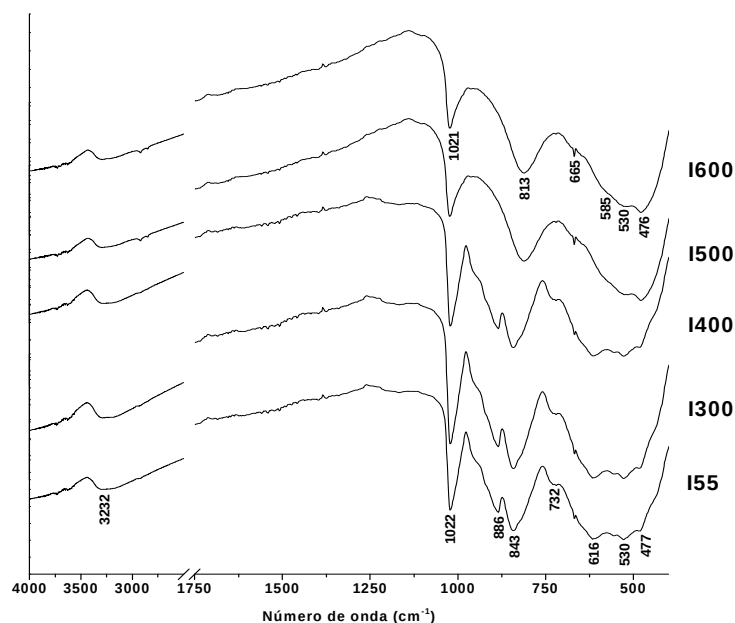


FIGURA 3.8: Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos **I55-600**.

Os espectros de FTIR obtidos para **A150-300** (Figura 3.7) são muito semelhantes entre si. A análise conjunta dos dados de DRX-pó, RPE e FTIR sugere que os sólidos **A150** e **A300** contenham o mesmo produto e que este apresente baixo teor de vanádio(IV).

As amostras **I55-400** também mostraram padrões de FTIR semelhantes (Figura 3.8). A principal diferença entre os espectros registrados para estas amostras e aqueles obtidos para **I500-600**, além de deslocamentos nas posições das bandas de absorção, é o desaparecimento das bandas em 886 e 732 cm^{-1} . Apesar dos resultados de DRX-pó indicarem que em **I300** já há formação de V_2O_5 , os dados de RPE e os espectros de FTIR revelam que ainda ocorrem mudanças estruturais na série **I** acima de 300 °C. Dessa forma, as bandas em 886 e 732 cm^{-1} podem estar relacionadas com mudanças de conectividade envolvendo centros de vanádio e oxigênio.² A oxidação gradual dos centros de vanádio(IV) pode levar a rearranjos estruturais que resultam no desaparecimento ou deslocamento destas

bandas de absorção, uma vez que o centro de vanádio(V) é um ácido mais duro e portanto capaz de estabelecer interações mais fortes com íons óxido.

Todas as absorções registradas no infravermelho para as amostras discutidas acima (**A55-300** e **I55-400**) estão dentro da faixa esperada (entre 1100 e 400 cm^{-1}) para vibrações de ligações V-O.² Bandas de absorção típicas do V_2O_5 (modos de estiramento V-O, deformação angular V-O-V e modos translacionais)⁷⁻⁹ são observadas nos espectros de **A450-600** e de **I500-600**, resultados que estão de acordo com a natureza destas amostras revelada pelas análises por DRX-pó. A Tabela 3.3 traz uma comparação entre os modos vibracionais do V_2O_5 relatados na literatura e os observados para as amostras produzidas neste trabalho. As atribuições da literatura são baseadas em dados experimentais e em cálculos teóricos feitos para o V_2O_5 puro.⁸

TABELA 3.3: Comparação entre as frequências de absorção (cm^{-1}) na região do infravermelho relatadas para o V_2O_5 ^{7,8} e os resultados observados para **A450-600** e **I500-600**.

Atribuição tentativa / Modos vibracionais relatados para o V_2O_5		Números de onda, V_2O_5		Números de onda, este trabalho	
		Referência 7	Referência 8	A450-600	I500-600
$\nu(V=O)$	B_{2u}	1021	1020	1022	1021
$\nu(V-O-V)$	B_{3u}	825 e 673	820	815 e 667	813 e 665
$\nu(V-O-V)$	B_{2u}	602	600	584	585
$\delta(V-O)$	B_{3u}	517	510	532	530
$\delta(V-O-V)$	B_{2u}	473 e 465	475	476	476

Os espectros de espalhamento Raman obtidos para **A55-600** e **I55-600** são apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente. Uma vez que o

equipamento Renishaw (acoplado ao microscópio Leica) disponível no DQUI/UFPR permite análises com resolução espacial, foram registrados vários espectros Raman em regiões distintas de todas as amostras. Todos os espectros obtidos para uma mesma amostra mostraram-se muito semelhantes entre si, indicando a homogeneidade dos produtos formados.

Em óxidos de metais de transição, os modos de vibração observados no espectro Raman podem ser correlacionados com as distâncias de ligação metal-oxigênio.¹⁰ De acordo com o reportado para uma série de óxidos de vanádio, as frequências de vibração V-O podem ser divididas em estiramentos V-O e V=O (entre $1100 - 800 \text{ cm}^{-1}$), estiramentos V-O-V (entre $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e deformações V-O, V-O-V e deformações da cadeia (abaixo de 400 cm^{-1}).¹⁰⁻¹²

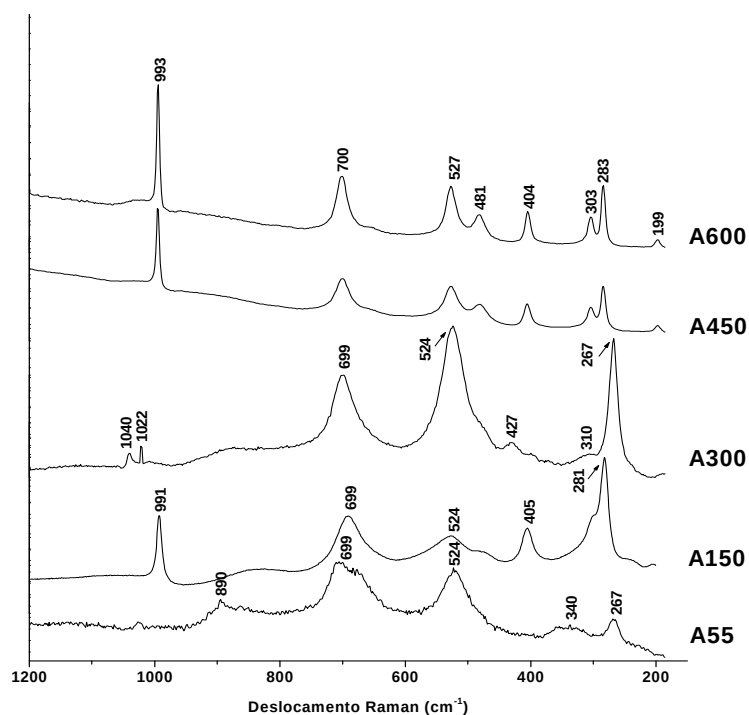


FIGURA 3.9: Espectros Raman registrados para A55-600.

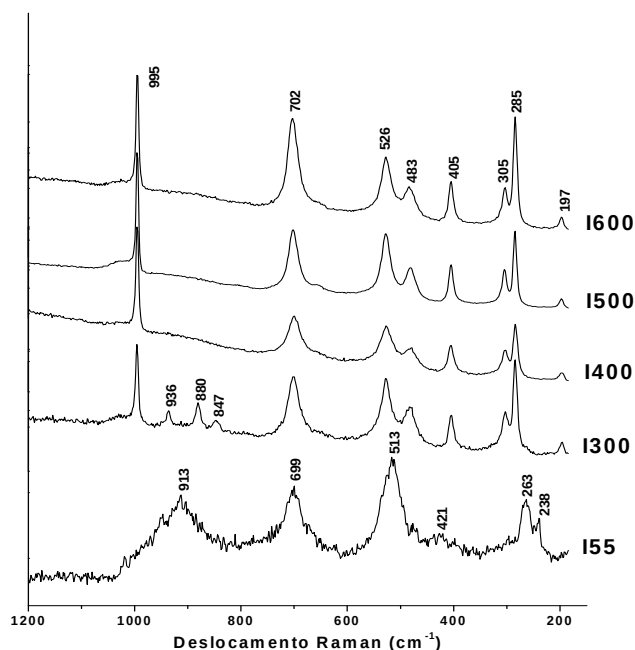


FIGURA 3.10: Espectros Raman registrados para **I55-600**.

Coerentemente com o observado nas análises por FTIR, os sólidos obtidos nas temperaturas mais baixas (**A55-300**, **I55**) possuem bandas de espalhamento Raman que estão dentro da faixa esperada para estiramentos da ligação V-O em óxidos ou oxoalcóxidos de vanádio(IV/V).^{2,7,8,11} Já as bandas registradas para **A450-600** e para **I300-600** (Figura 3.9 e 3.10, respectivamente) são características do V_2O_5 e confirmam a sua presença nas amostras.^{7,8,10} Os modos de espalhamento Raman do V_2O_5 podem ser classificados em vibrações internas e externas em relação à unidade estrutural do óxido.¹³

A estrutura tridimensional do pentóxido de vanádio pode ser descrita como um empacotamento de lamelas dispostas ao longo do eixo *c* da cela unitária, sendo que cada lamela é constituída de pirâmides de base quadrada (VO_5) que compartilham arestas para a formação de unidades $(V_2O_4)_n$. Estas, por sua vez, formam cadeias duplas em *zig-zag* ao longo da direção $[1\ 0\ 1]$ e são

conectadas umas às outras através dos seus vértices ao longo da direção $[1\ 0\ 0]$ (Figura 3.11a e b). Assim, em cada lamela, os centros de vanádio são pentacoordenados, com ligações classificadas da seguinte forma: (i) três ligações V-O envolvendo oxigênios em ponte tripla (O_C) pertencentes às cadeias $(V_2O_4)_n$; (ii) uma ligação V-O envolvendo um oxigênio em ponte (O_B) que faz ponte entre duas cadeias $(V_2O_4)_n$ e (iii) uma ligação do tipo vanadila ($V=O_V$). A unidade estrutural elementar do óxido é mostrada na Figura 3.11c, que diferencia os vários tipos de centros de oxigênio e mostra as distâncias de ligação V-O.¹³

Os modos externos são relativos aos movimentos das lamelas de V_2O_5 umas em relação às outras, isto é, translações e vibrações. Estes modos de espalhamento Raman aparecem na região de baixa frequência, em 104, 142 e 198 cm^{-1} . A intensidade do pico em 104 cm^{-1} é muito baixa quando comparada à daquele em 144 cm^{-1} e, por isto, esse sinal é geralmente encoberto pela base alargada do pico em 144 cm^{-1} . As duas bandas em 144 e 194 cm^{-1} estão fortemente associadas à estrutura em lamela deste óxido e aparecem somente quando existe uma ordem estrutural a longa distância.¹³ Para as amostras **A450-600** e **I300-600**, foram observadas bandas de espalhamento em 199 e 197 cm^{-1} , respectivamente (Figuras 3.9 e 3.10), que sugerem que estes materiais possuam a estrutura lamelar cristalina esperada para o V_2O_5 . Os dois outros sinais (104 e 142 cm^{-1}) estão fora da faixa de detecção do espectrofotômetro Raman disponível no DQUI/UFPR.

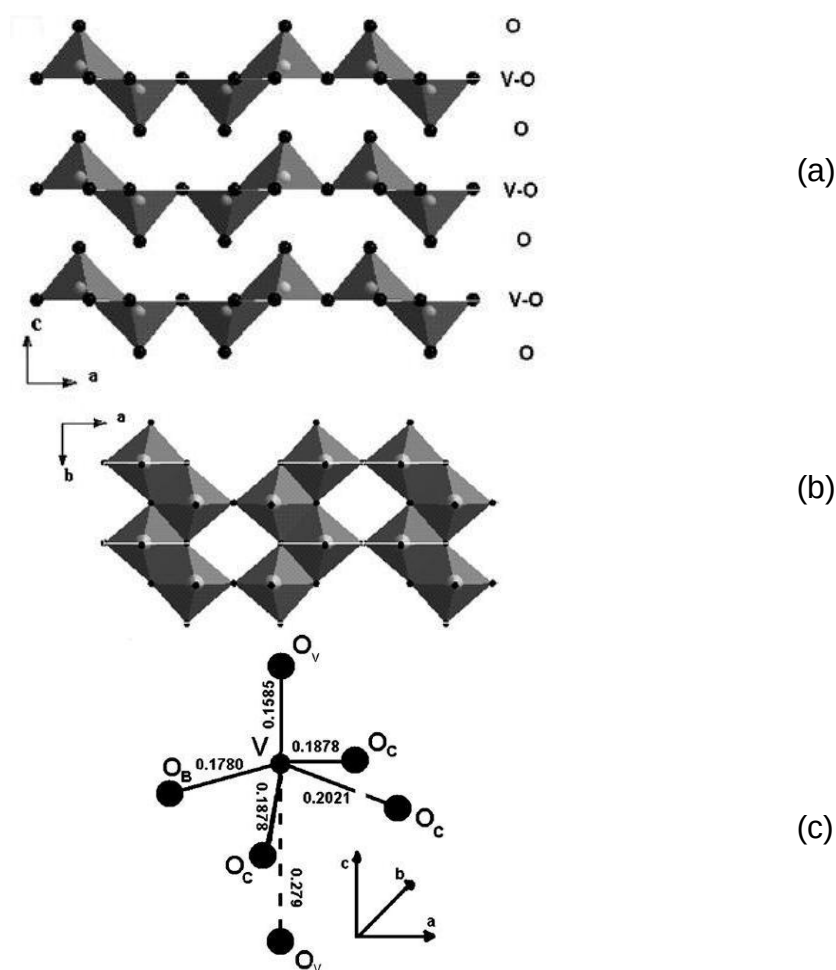


FIGURA 3.11: Arranjo espacial dos poliedros de coordenação da estrutura cristalina do V_2O_5 nos planos (a) ac ; (b) ab e (c) o ambiente de coordenação dos centros de vanádio ao longo da rede cristalina. Os átomos de oxigênio são diferenciados de acordo com suas participações em pontes (B); nas cadeias $(V_2O_4)_n$ (C); em grupos vanadila (V). As distâncias de ligação são dadas em nanômetros.¹³

Os modos de vibração internos, que são observados em regiões de frequência mais alta, são atribuídos a estiramentos e deformações das ligações V-O. A banda localizada por volta de 1000 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da ligação vanadila ($V=O_V$). O segundo pico, em torno de 700 cm^{-1} , é atribuído ao estiramento da ligação envolvendo os oxigênios em ponte ($V-\mu-O_B$), enquanto o terceiro, a 530 cm^{-1} , é gerado pelo estiramento da ligação que envolve

centros de oxigênio em ponte tripla ($V\text{-}\mu_3\text{-O}_C$). As duas bandas localizadas em ~ 406 e $\sim 283\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à vibração de deformação das ligações $V=O_V$, enquanto aquelas registradas em ~ 480 e $\sim 303\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às deformações da ligação em ponte $V\text{-O}_B\text{-V}$ (oxigênio em ponte) e da ligação $V\text{-}\mu_3\text{-O}_C$ (oxigênio em ponte tripla), respectivamente.¹³ A Tabela 3.4 traz uma comparação entre os deslocamentos Raman das bandas registradas para os sólidos **A450-600**, **I300-600**, os dados de literatura discutidos acima e também aqueles relativos a cálculos teóricos realizados para o V_2O_5 .^{7,8,13}

TABELA 3.4: Comparação entre frequências de espalhamento Raman (cm^{-1}) relatadas para o V_2O_5 ^{7,8,13} e os resultados observados para **A450-600** e **I300-600**.

Atribuição tentativa / Modos vibracionais relatados para o V_2O_5	Números de onda, V_2O_5			Números de onda, este trabalho	
	Referên- cia 7	Referên- cia 8	Referên- cia 13	A450-600	I300-600
$\nu(V^{5+}=O_V)$ A_g	994	994	1000	993	995
$\nu(V^{4+}=O_V)$ -	-	-	932	-	936 ^a
$\nu(V\text{-O-V})$ A_g e A_g	404 e 526	404 e 527		404 e 527	405 e 526
$\nu(V\text{-O}_B)$ -	-	-	700	700	702
$\nu(V\text{-O}_C)$ -	-	-	530	527	526
$\nu(V\text{-O})$ B_{2g} , B_{3g} e A_g	701 e 481	701 e 480	-	700 e 481	702 e 483
$\delta(V\text{-O}_B\text{-V})$ -	-	-	480	481	483
$\delta(V=O_V)$ -	-	-	406 e 283	404 e 283	405 e 285
$\delta(V\text{-O}_C)$ -	-	-	303	303	305
$\delta(V\text{-O-V})$ B_{3g}	283	280	-	283	285
Modos externos A_g e A_g	304 e 198	304 e 198	104, 142 e 198	303 e 199	305 e 197

O_V = oxigênio em dupla ligação; O_B = oxigênio em ponte; O_C = oxigênio em ponte tripla; ^a = banda de espalhamento observada somente no espectro da amostra **I300**.

Os principais defeitos estruturais pontuais do V_2O_5 estão relacionados a vacâncias de oxigênio na rede cristalina deste óxido. Estas vacâncias são criadas pela remoção de alguns oxigênios do tipo O_V (oxigênios que participam de ligação vanadila), devido à presença de centros de vanádio reduzidos (V^{IV}) na rede cristalina. A distância de ligação $V^{5+}=O$ depende da estequiometria do óxido formado e, desta forma, a frequência de estiramento da ligação $V^{5+}=O$, localizada em 1000 cm^{-1} para um cristal estequiométrico, pode ser usada para determinar pequenos desvios da estequiometria de amostras de V_2O_5 . Deslocamentos desta banda de espalhamento para frequências mais baixas devem-se à presença de centros de vanádio reduzidos na estrutura do óxido.¹³ Para as amostras **A450-600** e **I300-600**, esta banda de espalhamento está localizada em 993 e 995 cm^{-1} , respectivamente (Figuras 3.9 e 3.10). No entanto, apesar destes dados sugerirem a presença de vanádio(IV) nestas amostras, esta quantidade deve ser muito pequena, uma vez que, para as séries de sólidos **A** e **I**, somente as amostras **A55** e **I55-300** mostraram sinal de RPE característico da presença de vanádio(IV) (Figuras 3.4 e 3.6).

No espectro da amostra **I300** (Figura 3.10), além das bandas de espalhamento Raman características do V_2O_5 , observa-se três bandas adicionais localizadas em 936 , 880 e 847 cm^{-1} . Dados de literatura sugerem que a banda em torno de 936 cm^{-1} esteja relacionada à presença de ligações do tipo $V^{4+}=O$ [$v(V^{4+}=O)$] na amostra.¹³ Outra “sonda” empregada para avaliar o grau de defeitos em estruturas de V_2O_5 é o sinal entre $830 - 840\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a um modo de vibração ativo no infravermelho. Esta vibração é geralmente inativa no espectro Raman devido à simetria da estrutura do V_2O_5 , porém se torna ativa se o óxido estiver estruturalmente desordenado ou for não-estequiométrico. Para **I300**, é observada uma banda de espalhamento próxima a esta região (847 cm^{-1} , Figura

3.10) que pode estar relacionada à não-estequiometria deste material, ou seja, à presença de centros de vanádio(IV) que criariam vacâncias de oxigênio na rede do óxido. A terceira banda de espalhamento adicional no espectro de **I300**, localizada em 880 cm^{-1} , também pode estar relacionada a ligações V-O envolvendo centros de vanádio(IV) ou ainda à presença de resíduos orgânicos na estrutura deste óxido.

Em resumo, é possível afirmar que os resultados das análises espectroscópicas (RPE, FTIR e Raman) das amostras das séries **A** e **I** estão de acordo com os dados obtidos por DRX-pó (Figura 3.5) e sugerem que o sólido **I300** é o que apresenta o maior número de defeitos pontuais (vacâncias de oxigênio) ao longo da rede polimérica do V_2O_5 .

Os resultados discutidos a seguir são relativos à caracterização do conjunto de amostras obtidas pelo Método 3 – hidrólise de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ sob N_2 e tratamento térmico conduzido sob vácuo (Fluxograma 3.3 e Tabela 3.1).

Como observado anteriormente, mudanças nas condições de hidrólise do precursor e de secagem dos sólidos resultantes do processamento sol-gel levam à formação de produtos diferenciados, principalmente aqueles gerados nas temperaturas mais baixas. A caracterização dos produtos da série **N** também segue esta tendência.

Na Figura 3.12 são apresentados os difratogramas de raios X de pó obtidos para **N55-450**. Pode-se notar claramente, pelo padrão dos picos de difração de **N55**, que este é um produto distinto de todos os já discutidos neste capítulo. A comparação das posições (em 2θ) destes picos de difração com os dados disponíveis na base do JCPDF (carta 13-0346) indica que, em **N55**, houve a formação do óxido de vanádio(IV) V_2O_4 (Figuras 3.13 e 1.2 - Capítulo 1). Os

difratogramas registrados para todos os outros sólidos, **N150-450**, revelam a formação de V_2O_5 (JCPDF, carta 41-1426, fase cristalográfica *Shcherbinaita*).

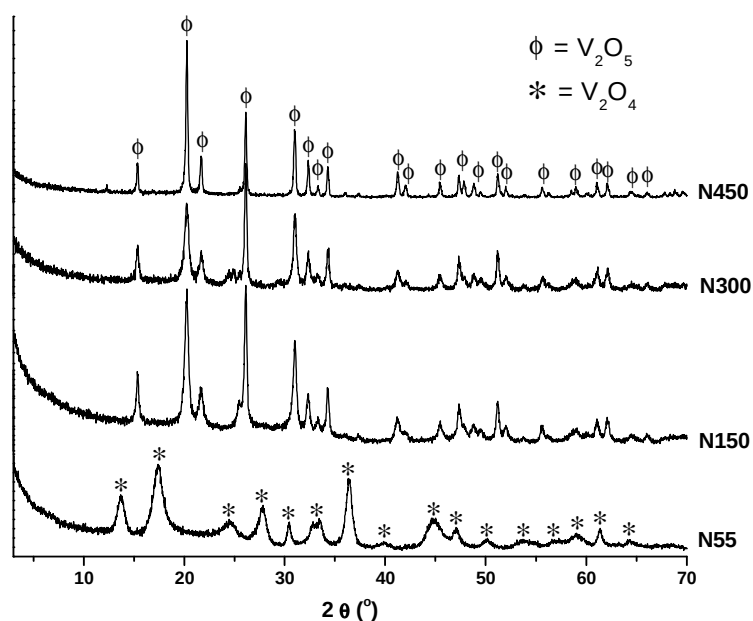


FIGURA 3.12: Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos **N55-450**. Velocidades de varredura ($^{\circ}/\text{min}$): **N55** = 0,65; **N150-450** = 1.

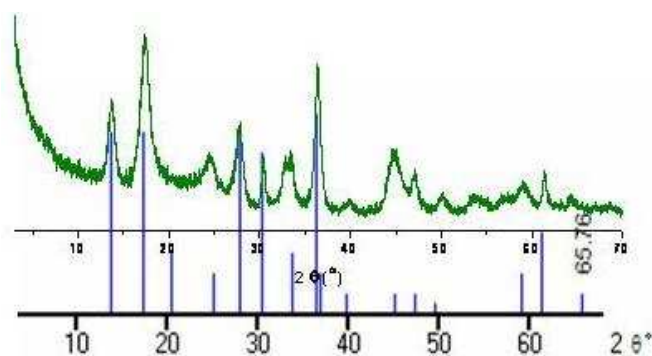


FIGURA 3.13: Comparação entre o difratograma registrado para **N55** e os dados disponíveis para $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDF, carta 13-0346).

Uma observação importante foi feita durante a etapa de tratamento térmico das amostras **N150-450** (ver seção experimental deste capítulo – Método 3). Quando estes três produtos foram expostos ao ar, logo após o tratamento térmico, observou-se mudança nas suas colorações. Aparentemente, o

aquecimento do óxido V_2O_4 (**N55**), mesmo a $150\text{ }^\circ\text{C}$, levou à formação de uma espécie pouco estável, que, ao ser colocada em contato com o ar, sofreu oxidação dos centros de vanádio(IV) e gerou V_2O_5 . Uma vez que **N55** não teve contato com oxigênio nem antes nem durante o tratamento térmico, a oxidação do vanádio(IV), indicada pela mudança de coloração destes materiais, só pode ter ocorrido após a exposição dos produtos **N150-450** ao ar. Esta mudança de coloração foi imediata, não havendo tempo suficiente para que se pudesse analisar esta possível espécie instável formada após o tratamento térmico de **N55**.

Durante estudos sobre a possibilidade de transformar $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ em VO_2 , Bai e colaboradores⁴ observaram que o óxido de vanádio(IV) $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, produzido através da reação entre NH_4VO_3 e $N_2H_4 \cdot H_2O$ em solução aquosa, é instável quando submetido a aquecimento térmico, transformando-se em $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ (bariandita) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e em V_2O_5 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.14).⁴

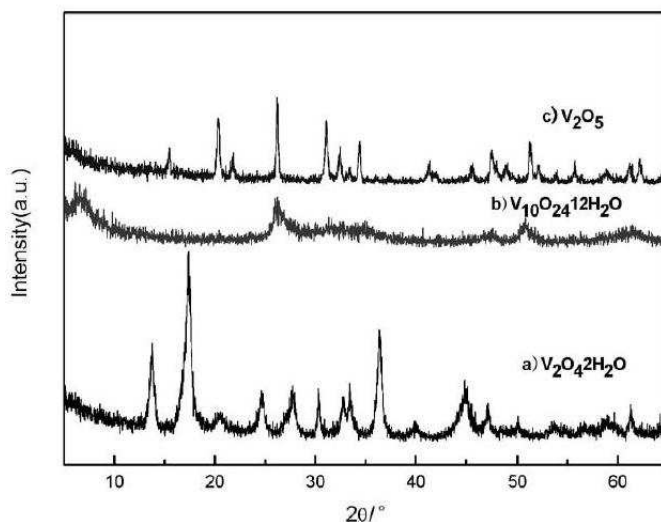


FIGURA 3.14: Difratomogramas de raios X de pó retirados da referência 4. Produtos sintetizados a partir de uma solução aquosa contendo NH_4VO_3 e $N_2H_4 \cdot H_2O$ com $pH = 3,5$. a) $95\text{ }^\circ\text{C}$, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$; b) $150\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ e c) $200\text{ }^\circ\text{C}$, V_2O_5 .

Nos óxidos da série **N**, diferentemente do descrito por Bai e colaboradores,⁴ a formação de V_2O_5 foi observada a 150 °C. Isso mostra, mais uma vez, que a metodologia empregada para a obtenção de óxidos de vanádio(IV) é determinante da natureza do produto final. Não há qualquer relação entre a metodologia empregada por Bai e colaboradores para a obtenção destes óxidos e a empregada neste trabalho. Naquele caso, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ foi preparado a partir de uma solução aquosa e o tratamento térmico foi conduzido ao ar a 150 °C, gerando $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$.⁴ Já para a série **N**, além do processamento sol-gel ter sido realizado na presença de uma quantidade bem menor de água, o tratamento térmico de **N55** a 150 °C foi realizado sob vácuo e, desse forma, não havia água suficiente para que a bariandita pudesse ser formada.

O trabalho de Bai e colaboradores também evidencia que o óxido $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ foi parcialmente oxidado para a formação de $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ após alguns dias de exposição ao ar (o período preciso de tempo não foi relatado).⁴ Aqueles pesquisadores sugerem que a instabilidade do $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ quando comparado ao VO_2 (que é estável ao ar por cerca de dois anos)³ deva-se à sua estrutura lamelar, que permitiria a inserção de moléculas de O_2 e H_2O e poderia levar à formação de um óxido mais estável, de valência mista, o $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$.⁴

O sólido **N55**, no qual foi observada a presença de V_2O_4 (Figura 3.12), teve sua estabilidade ao ar testada por um período de 60 dias; possíveis mudanças estruturais foram acompanhadas por DRX-pó. Os difratogramas obtidos durante o teste são apresentados na Figura 3.15 e evidenciam a ausência de mudanças no padrão de difração do produto.

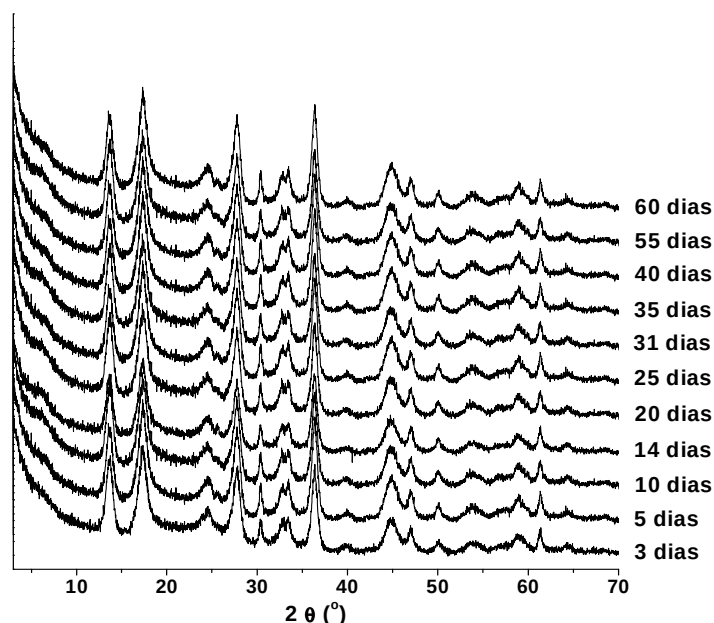


FIGURA 3.15: Difratogramas de raios X de pó obtidos para o sólido **N55** exposto ao ar por um período de 60 dias. Velocidade de varredura: 0,65 °/min.

Estes resultados revelam que, diferentemente do observado por Bai e colaboradores,⁴ o V_2O_4 gerado através do processamento sol-gel do precursor $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ em atmosfera inerte não se transforma em bariandita ($V_{10}O_{24}\cdot 12H_2O$) ou em outro óxido de vanádio quando exposto ao ar pelo período de 60 dias. Esta diferença de estabilidade deve-se provavelmente à menor disponibilidade de água no sistema para a formação de bariandita. A presença de resíduos orgânicos provenientes do alcóxido precursor em **N55** também pode ter afetado a reatividade do produto.

Os espectros de FTIR registrados para **N55-450** são mostrados na Figura 3.16. O espectro de **N55** é diferente dos demais, reforçando a formação de um produto distinto nesta temperatura. Ele também difere daqueles obtidos para **A55** (Figura 3.7) e **I55** (Figura 3.8), mostrando que **N55** só é formado nas condições empregadas no Método 3 (Fluxograma 3.3).

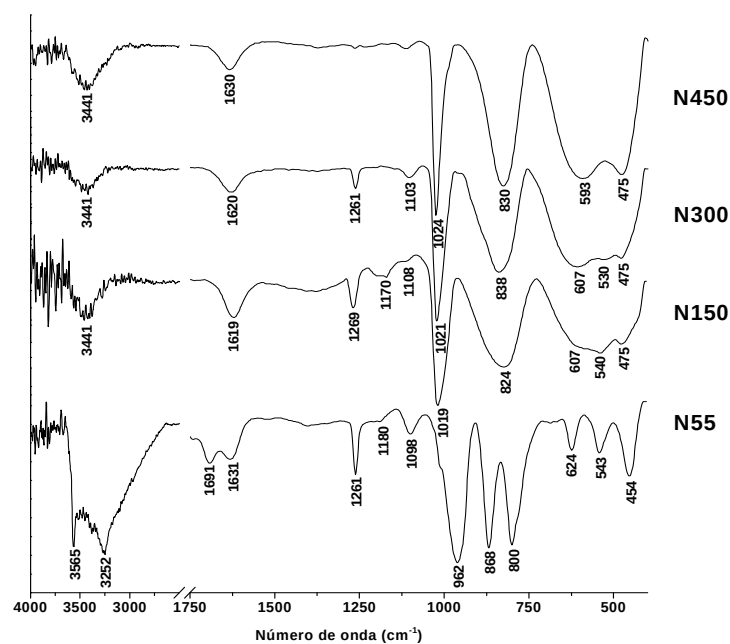


FIGURA 3.16: Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos **N55-450**.

O espectro de FTIR registrado para **N55** mostra duas bandas de absorção na região de estiramentos da ligação O-H em 3565 e 3252 cm^{-1} . Segundo dados de literatura,⁶ o íon hidróxido é caracterizado por uma banda estreita e aguda de estiramento O-H na região de 3700-3500 cm^{-1} e em **N55** esta banda foi registrada em 3565 cm^{-1} . Também é relatado que o grupo hidróxido pode ser distinguido do grupo aquo porque hidroxocomplexos não apresentam a vibração de deformação angular no plano $[\delta(\text{H-O-H})]$ próxima a 1600 cm^{-1} .⁶ Diante disto, pode-se afirmar que o óxido (ou oxo-hidróxido) em **N55** contém moléculas de água de hidratação, uma vez que seu espectro de FTIR mostra bandas em 3252 cm^{-1} $[\nu(\text{O-H})]$ e em 1691 e 1631 cm^{-1} $[\delta(\text{H-O-H})]$, características de absorções de ligações OH de moléculas de H_2O . Portanto, estas absorções devem ser provenientes de água capturada na rede cristalina, que estabelece ligação de hidrogênio com ânions na rede ou interações íon-dipolo com o metal. Este resultado está de acordo com os

dados de DRX-pó, pois, de acordo com a carta JCPDF 13-0346, o $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ é um óxido hidratado, ou um oxo-hidróxido também representado por $VO(OH)_2$ ¹⁴ (Figura 1.2, Capítulo 1).

Para as outras amostras desta série, já não há o registro da banda de absorção característica do íon hidróxido e somente uma banda de absorção foi registrada na região característica dos estiramentos $\nu(\text{O-H})$, em 3441 cm^{-1} , e uma banda foi atribuída à vibração de deformação angular destas ligações $[\delta(\text{H-O-H})]$ em cada produto: 1619 cm^{-1} (**N150**), 1620 cm^{-1} (**N300**) e 1630 cm^{-1} (**N450**),⁶ o que concorda com os dados de DRX-pó, que apontam a formação de V_2O_5 como única fase cristalina nestes materiais.

Os espectros de FTIR registrados para **N55-300** (Figura 3.16) também contêm bandas atribuíveis a vibrações de moléculas ou resíduos orgânicos na região entre $1269 - 1170\text{ cm}^{-1}$.⁶ Estas absorções não foram observadas nos espectros das séries **A** e **I** (Figuras 3.7 e 3.8), o que torna os sólidos da série **N** muito atrativos. Como já explicitado anteriormente, moléculas orgânicas presentes nas estruturas de óxidos podem agir como agentes redutores^{13,15} e gerar defeitos ou alterações estruturais que levem a propriedades diferenciadas.

As demais absorções registradas para **N55-450**, na faixa entre 1100 e 400 cm^{-1} , estão de acordo com o esperado para vibrações de ligações V-O. Para **N55**, as bandas de absorção nesta região podem ser atribuídas a $\nu(\text{V-O})$, 962 , 868 e 800 cm^{-1} ; $\nu(\text{V-O-V})$, 624 cm^{-1} ; $\delta(\text{V-O})$, 543 cm^{-1} e $\delta(\text{V-O-V})$, 454 cm^{-1} .² Para os sólidos **N150-450**, cujas bandas de absorção nesta região são características da formação de V_2O_5 ⁷⁻⁹, a Tabela 3.5 traz uma comparação entre o registrado para estes sólidos e o relatado para o V_2O_5 .⁷

TABELA 3.5: Comparação entre as frequências de absorção (cm^{-1}) na região do infravermelho relatadas para o V_2O_5 ^{7,8} e os resultados obtidos para **N150-450**.

Atribuição tentativa / Modos vibracionais relatados para o V_2O_5	Números de onda, V_2O_5		Números de onda, este trabalho		
	Referência 7	Referência 8	N150	N300	N450
$\nu(V=O)$ B_{2u}	1021	1020	1019	1021	1024
$\nu(V-O-V)$ B_{3u}	825 e 673	820	824	838	830
$\nu(V-O-V)$ B_{2u}	602	600	607	607	593
$\delta(V-O)$ B_{3u}	517	510	540	530	-
$\delta(V-O-V)$ B_{2u}	473 e 465	475	475	475	475

Os espectros de espalhamento Raman obtidos para **N55-450** são apresentados na Figura 3.17. Há dois padrões espectrais distintos, o primeiro deles registrado para **N55**, que novamente difere de **A55** (Figura 3.9) e de **I55** (Figura 3.10), reforçando os demais resultados já discutidos. Em **N55**, as bandas de espalhamento podem ser atribuídas a $\nu(V-O)$, 951 e 914 cm^{-1} ; $\nu(V-O-V)$, 785, 702, 535, 471, 439 e 417 cm^{-1} ; $\delta(V-O)$, $\delta(V-O-V)$ e deformações da cadeia, 301 e 240 cm^{-1} .^{10,11,12}

O segundo padrão espectral observado na Figura 3.17, que é característico da formação de V_2O_5 , é aquele obtido para os produtos **N150-450**.^{7,8,10} Desta forma, as atribuições das bandas para **N150-450** são as mesmas que já foram realizadas para **A450-600** e **I300-600**.

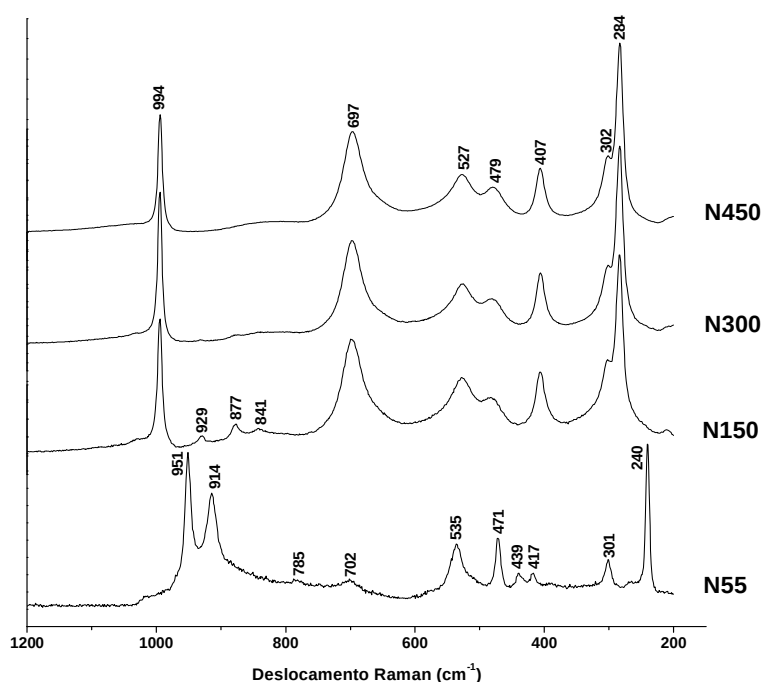


FIGURA 3.17: Espectros Raman registrados para N55-450.

Assim como para **I300** (Figura 3.10), a amostra **N150** (Figura 3.17) apresentou três bandas de espalhamento adicionais - em 929, 877 e 841 cm^{-1} - em relação àquelas esperadas para o V_2O_5 . As bandas localizadas em 929 e 841 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de grupamentos $V^{4+}=\text{O}$ no produto, o que indica uma estrutura menos ordenada ou um sólido não-estequiométrico.¹³ A terceira banda adicional, localizada em 877 cm^{-1} , também pode estar relacionada à presença de ligações V-O envolvendo centros de vanádio(IV) ou ainda à presença de moléculas orgânicas na estrutura deste óxido.

As amostras **N55-450** também foram analisadas por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica; os espectros registrados a 77 K são mostrados na Figura 3.18. Os resultados obtidos nas análises por RPE à temperatura ambiente foram muito semelhantes aos obtidos a 77 K e, por isso, somente estes últimos são apresentados.

Assim como no caso de **I55** e **I300** (Figura 3.6), os espectros de RPE registrados para **N55-450** (Figura 3.18) mostram uma linha alargada, centrada em torno de 346 mT, que é compatível com sistemas onde há forte interação magnética entre sítios de vanádio(IV) ($I = 7/2$). Estes resultados concordam com os demais dados espectroscópicos já discutidos para estes sólidos, ou seja, indicam que o vanádio(IV) do precursor $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ não foi totalmente oxidado no decorrer do processamento que levou à obtenção dos óxidos V_2O_4 (em **N55**) e V_2O_5 (em **N150-450**).

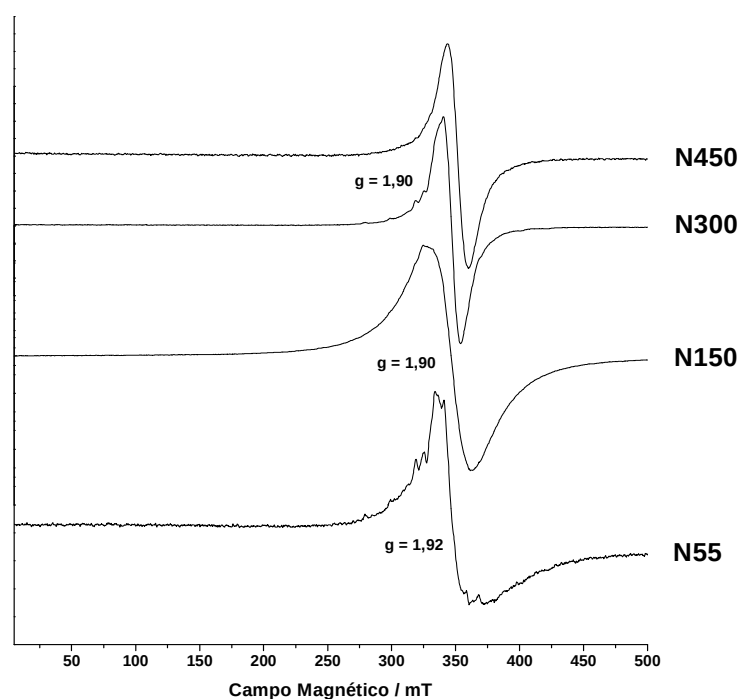


FIGURA 3.18: Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **N55-450** (sólidos pulverizados).

3.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

O processamento sol-gel do precursor $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ (Figura 1.5a – Capítulo 1) através de três metodologias diferentes, sendo elas: Método 1 – Hidrólise e Tratamento Térmico Conduzido ao Ar; Método 2 – Hidrólise e Tratamento Térmico Conduzido sob Atmosfera Inerte (Nitrogênio e Argônio) e Método 3 – Hidrólise Conduzida sob N_2 e Tratamento Térmico sob Vácuo, levou ao isolamento dos conjuntos de amostras **A55-600**, **I55-600** e **N55-450**, respectivamente. A caracterização destes produtos (séries **A**, **I** e **N**) evidenciou que é possível ajustar as condições experimentais às quais o precursor $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ é submetido e obter, em decorrência disso, óxidos de vanádio(IV), valência mista ($V^{IV/V}$) ou vanádio(V).

Os produtos das séries **A**, **I** e **N** foram preparados de uma forma distinta das já relatadas, na literatura, para a obtenção de óxidos de vanádio(IV) ou vanádio(IV)/(V). Estes são convencionalmente sintetizados em meio redutor, a partir de oxoalcóxidos de vanádio(V) comerciais (tais como o $[VO(OPr^i)_3]$), algumas vezes em temperaturas acima de 450 °C por 3 h ou mais,¹⁶ ou do processamento sol-gel de vanadatos, ácido vanádico ou $VOCl_3$.¹⁷⁻²⁰ Estes óxidos também podem ser obtidos através de reações em fase aquosa empregando NH_4VO_3 em meio redutor.^{4,12}

A partir do alcóxido empregado como precursor neste trabalho, $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$, em que o metal já se encontra no estado de oxidação +IV, não foi necessário o emprego de condições redutoras. Portanto, a metodologia e a natureza do precursor empregado foram decisivas para a definição dos resultados, especialmente no que diz respeito aos produtos isolados nas

temperaturas baixas (**A55-300**, **I55** e **N55**), que não são obtidos pelas vias já descritas. Além disso, a presença de resíduos orgânicos nos produtos parece contribuir para a manutenção do estado de oxidação +IV do metal nestes sistemas.

Existem muitos estudos que testam a viabilidade e a aplicação de óxidos de vanádio(IV) em dispositivos eletrocromicos ou termocromicos,^{1,21-23} sendo que a metodologia empregada na preparação destes óxidos é um fator determinante do seu desempenho.^{15,24} Uma vez que o procedimento utilizado neste trabalho para a obtenção do V_2O_4 (**N55**) é inédito, o produto é um candidato promissor para testes em relação a estas propriedades.

Uma das aplicações mais atrativas para os óxidos de vanádio que possuem estrutura lamelar, como a bariandita formada em **A55** ($V_{10}O_{24}$), está no seu emprego como cátodos em baterias de íons lítio. A literatura mostra que VO_2 , V_6O_{13} , V_2O_5 e V_3O_8 têm sido empregados neste contexto devido às suas altas densidades de energia e boas capacidades de ciclagem.²⁵⁻²⁸ Estudos preliminares de voltametria cíclica envolvendo filmes do óxido lamelar $V_{10}O_{24}$ (**A55**) depositado sobre um substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) revelaram apenas uma pequena perda na capacidade de inserção/extração de íons lítio mesmo após 120 ciclagens.² Isto sugere a possibilidade de emprego da bariandita neste tipo de aplicação.

Outra característica interessante do processamento de $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ é a formação de V_2O_5 em diferentes temperaturas de tratamento térmico (450 °C na série **A**, 300 °C na série **I** e 150 °C na série **N**). Aparentemente, é possível “atrasar” a formação dessa espécie através do processamento sol-gel de $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ao ar, e a formação de bariandita na série **A** pode estar relacionada com este “atraso”. A estrutura da bariandita é descrita como mais

estável^{4,12} do que as de outros óxidos que possuem vanádio(IV). Desta forma, os produtos obtidos nas temperaturas mais baixas (séries **I** e **N**), por possuírem estruturas menos estáveis, se transformariam espontaneamente em V_2O_5 com elevações menores de temperatura.

A formação de V_2O_5 contendo ainda quantidades significativas de vanádio(IV) - suficientes para a observação de interação entre estes centros paramagnéticos nas análises por RPE - foi observada somente nas séries **I** e **N**. Este fato pode estar relacionado ao menor teor de oxigênio, bem como à presença de resíduos orgânicos que contribuiriam para a manutenção do estado de oxidação +IV do metal nestes sólidos. Estes produtos de valência mista (**I300** e **N150-450**) podem apresentar propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas dignas de estudo, o que poderá ocorrer na continuidade deste trabalho.^{2,26-32}

3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; SANTOS, J. L. B.; HERBST, M. H.; VUGMAN, N. V.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; CUNHA, C. J.; SOARES, J. F.. The first thermochromic vanadium(IV) alkoxide system. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p. 83-88, 2005.
2. MENEZES, W. G.; REIS, D. M.; OLIVEIRA, M. M.; SOARES, J. F.; ZARBIN, A. J. G.. Vanadium oxide nanostructures derived from a novel vanadium(IV) alkoxide precursor. **Chemical Physics Letters**, v. 445, p. 293-296, 2007.
3. OCCHIUZZI, M.; CORDISCHI, D.; DRAGONE, R.. Reactivity of some vanadium oxides: an EPR and XRD study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1551-1558, 2005.
4. BAI, L.; GAO, Y.; LI, W.; LUO, H.; JIN, P.. Synthesis and atmospheric instability of well crystallized rod-shaped $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ powders prepared in an aqueous solution. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, p. 395-399, 2008.

5. <http://www.solgel.com/educational/educframe.htm>, acessada em 11/11/2008.
6. NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
7. FRECH, R.; ZHANG, X.. Vibrational spectroscopic study of lithium vanadium pentoxides. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 475-482, 1997.
8. ABELLO, L.; HUSSON, E.; REPELIN, Y.; LUCAZEAU, G.. Vibrational spectra and valence force-field of crystalline V_2O_5 . **Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 39, p. 641-651, 1983.
9. IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A.. Electrochromic investigation of sol-gel derived thin films of TiO_2 - V_2O_5 . **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 411-419, 2005.
10. HARDCASTLE, D. F.; WACHS, E. I.. Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5031-5041, 1991.
11. TWU, J.; SHIH, C-F.; GUO, T-H.; CHEN, K-H.. Raman spectroscopic studies of the thermal decomposition mechanism of ammonium metavanadate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 2273-2277, 1997.
12. TWU, J.; DUTTA, P. K.. Structure and reactivity of oxovanadate anions in layered lithium aluminate materials. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 7863-7868, 1989.
13. SAHANA, M. B.; SUDAKAR, C.; THAPA, C.; LAWES, G.; NAIK, V. M.; BAIRD, R. J.; AUNER, G. W.; NAIK, R.; PADMANABHAN, K. R.. Electrochemical properties of V_2O_5 thin films deposited by spin coating. **Materials Science and Engineering B**, v. 143, p. 42-50, 2007.
14. THOMPSON, M. E.; ROACH, C. H.; MEYROWITZ, R.. Duttonite, a new quadrivalent vanadium from the peanut mine, Montrose Country, Colorado. **The American Mineralogist**, v. 42, p. 455-460, 1957.
15. LIVAGE, J.. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 935-942, 1996.
16. LI-BIN, L.; TIE-CHENG, L.; YONG, L.; QIANG, L.. Variation of morphology and color of VO_2 thin films induced by excimer laser. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 191, p. 102-105, 2002.
17. LIVAGE, J.. Vanadium pentoxide gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 578-593, 1991.

18. LIVAGE, J.. Synthesis of polyoxovanadates via chimie douce. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178-180, p. 999-1018, 1998.
19. DURUPHTY, O.; STEUNOU, N.; CORADIN, T.; MAQUET, J.; BONHOMME, C.; LIVAGE, J.. Influence of pH and ionic strength on vanadium(V) oxides formation. From $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gels to crystalline $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1090-1098, 2005.
20. DESAI, S. D.; CUSSLER, E. L.. Microporous vanadium pentaoxide. 2. Making solids from colloidal microemulsions. **Langmuir**, v. 14, p. 277-282, 1998.
21. AVELLANEDA, C. O.. Electrochromic performance of sol-gel deposited V_2O_5 :Ta films. **Materials Science and Engineering B**, v. 138, p. 118-122, 2007.
22. OTTAVIANO, L.; PENNISI, A.; SIMONE, F.; SALVI, A. M.. RF sputtered electrochromic V_2O_5 films. **Optical Materials**, v. 27, p. 307-313, 2004.
23. SINGHAL, A.; SKANDAN, G.; AMATUCCI, G.; BADWAY, F.; YE, N.; MANTHIRAM, A.; YE, H.; XU, J. J.. Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 38-44, 2004.
24. CECCATO, R.; CARTURAN, G.; DECKER, F.; ARTUSO, F.. Sol-gel synthesis of vanadate-based thin films as counter electrodes in electrochromic devices. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 1071-1074, 2003.
25. JOUANNEAU, S.; SALLE, A. L. G. L.; VERBAERE, A.; DESCHAMPS, M.; LASCAUD, S.; GUYOMARD, D.. Influence of the morphology on the Li insertion properties of $Li_{1.1}V_3O_8$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 921-927, 2003.
26. WANG, Y.; CAO, G.. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 2787-2804, 2006.
27. BAZITO, F. F. C.; TORRESI, R. M.. Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 627-642, 2006.

28. LEGER, C.; BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J. –P.. The sol-gel chromium-modified V_6O_{13} as a cathodic material for lithium batteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 71-76, 2007.
29. KARUNAKARANAND, C.; SENTHILVELAN, S.. Vanadia-catalyzed solar photooxidation of aniline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 466-471, 2005.
30. CHARY, K. V. R.; KISHAN, G.; BHASKAR, T.. Dispersion and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on niobia. **Chemical Communications**, v. 15, p. 1399-1400, 1999.
31. STEFANOVICH, G.; PERGAMENT, A.; STEFANOVICH, D.. Electrical switching and Mott transition in VO_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p. 8837-8845, 2000.
32. SURNEV, S.; RAMSEY, M. G.; NETZER, F. P.. Vanadium oxide surface studies. **Progress in Surface Science**, v. 73, p. 117-165, 2003.

CAPÍTULO 4

MICROIDRÓLISE AO AR E PREPARAÇÃO DE FILMES EMPREGANDO O

COMPLEXO $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$

Soluções do precursor de vanádio(IV) $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (Figura 1.5a – Capítulo 1)¹ em tolueno foram submetidas a microidrólise ao ar à temperatura ambiente, para que se pudesse avaliar as diferenças entre os produtos deste tratamento e os do processamento sol-gel ao ar descrito no capítulo anterior. As soluções resultantes desta hidrólise branda também foram empregadas na preparação de filmes através da técnica de “spin-coating”. O procedimento empregado na microidrólise ao ar e na preparação dos filmes, bem como o resultado da caracterização eletroquímica e espectroscópica dos produtos, são descritos a seguir.

4.1 EXPERIMENTAL

4.1.1 MICROIDRÓLISE AO AR DO PRECURSOR $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$

Primeiramente preparou-se uma solução azul contendo 0,80 g (1,39 mmol) do precursor molecular $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ em 20 mL de isopropanol tratado. Em seguida, esta solução foi exposta ao ar, o que fez com que se tornasse verde-escura após cerca de 2 min e, na sequência, assumisse as colorações castanha, castanha-clara e finalmente incolor, depois de 3 h de exposição ao ar. Esta solução incolor foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 24 h, sem que se observasse mudança de coloração e, em seguida,

foi secada em estufa a 55 °C, produzindo um sólido verde-escuro que recebeu o código **HA55**. Uma alíquota deste sólido foi submetida a tratamento térmico em estufa a 150 °C, tendo sido denominada **HA150**. As letras “**HA**” indicam *Hidrólise ao Ar* e os números correspondem às temperaturas de secagem ou de tratamento térmico.

4.1.2 PREPARAÇÃO DE FILMES ATRAVÉS DA TÉCNICA DE “SPIN-COATING” EMPREGANDO O PRECURSOR $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$

Uma solução azul contendo 160 mg (0,28 mmol) do precursor molecular $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ em 11 mL de isopropanol (tratado) foi preparada e submetida a microidrólise ao ar nas condições descritas na seção anterior, apresentando as mesmas mudanças de coloração. A solução incolor não mudou mais de aparência, mesmo depois de ser mantida por 35 dias ao ar à temperatura ambiente.

A partir desta solução incolor, filmes de diferentes espessuras foram preparados através da técnica de “spin-coating”. Estes filmes foram depositados sobre placas de vidro recobertas com uma camada condutora de FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Foram obtidos dois tipos de filmes, a partir do uso de diferentes volumes da solução incolor, adicionados em alíquotas de 150 μL : filme **V1**: 600 μL (uma amostra); filme **V2**: 750 μL (três amostras). A cada adição de 150 μL , as placas de vidro foram mantidas em rotação por 5 min no aparelho de “spin-coating”.

Os filmes possuíam aspecto bastante homogêneo e apresentaram-se transparentes com leve tom amarelado, tonalidade que se tornava mais forte com o aumento do volume da solução empregada em sua preparação. Depois de

depositados, os filmes foram mantidos em estufa por 2 h em diferentes temperaturas, conforme segue:

- filme **V1-55**: adição de 600 μL e tratamento térmico a 55 °C;
- filmes **V2-55**, **V2-150** e **V2-300**: adição de 750 μL e tratamento térmico a 55, 150 e 300 °C, respectivamente.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS **HA55 E **HA150** POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X E POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

Os difratogramas de DRX-pó registrados para **HA55-150** são apresentados na Figura 4.1. Os dois difratogramas são muito semelhantes entre si, indicando que **HA55** e **HA150** possuem natureza cristalográfica semelhante. A comparação entre as posições dos picos de difração observados para estes sólidos com os dados disponíveis na base do JCPDF para vários óxidos de V^{IV} , V^V e $V^{IV/V}$ não foi suficiente para a identificação, mesmo preliminar, dos produtos. A baixa intensidade dos picos de difração observados para estes materiais indica um baixo grau de cristalinidade. A presença do pico de difração em 6,4 ° (em 2 θ) sugere que as estruturas de **HA55-150** sejam lamelares.

Apesar de não ter sido possível identificar o(s) óxido(s) ou oxoalcóxido(s) de vanádio formado(s) nas amostras **HA55-150**, a comparação do padrão de difração registrado para estes materiais com os dos sólidos das séries **A**, **I** e **N** (Capítulo 3, Figuras 3.1, 3.5 e 3.12) deixa claro que um novo material foi formado em **HA55-150**. Este fato reforça o que já foi exposto no Capítulo 3, ou seja, as

condições de microidrólise às quais o precursor de vanádio(IV) é submetido estão relacionadas diretamente com a natureza dos óxidos (ou oxoalcóxidos) que podem ser gerados.

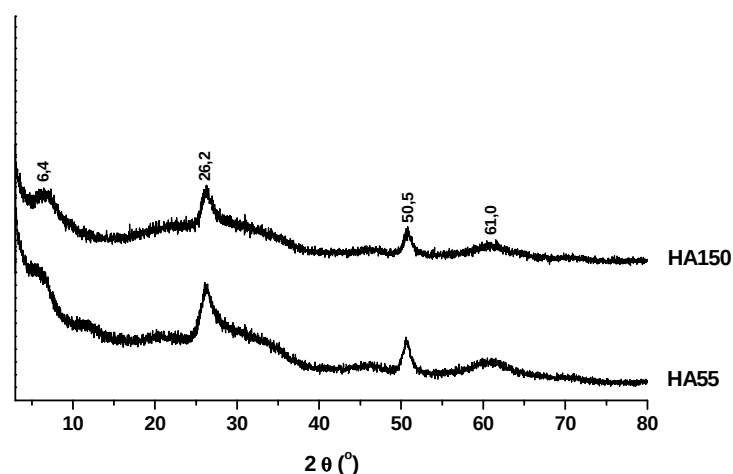


FIGURA 4.1: Difratomogramas de raios X obtidos para os sólidos **HA55-150**. Velocidade de varredura: 0,30 °/min.

Os espectros de FTIR registrados para os sólidos **HA55-150** são apresentados na Figura 4.2 em comparação com o obtido para o precursor de vanádio(IV).¹ Para os dois produtos de microidrólise observa-se uma banda de absorção alargada, centrada em 3435 cm^{-1} , característica dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação O-H [$\nu(\text{O-H})$] de moléculas de água e/ou de álcool, provavelmente envolvidas em ligação de hidrogênio. A banda de absorção relativa à deformação angular no plano das ligações O-H [$\delta(\text{H-O-H})$], registrada frequentemente na região de 1600 cm^{-1} , não foi observada nestes espectros,² possivelmente devido à sua baixa intensidade em relação ao $\nu(\text{O-H})$. Estes fatos sugerem que os sólidos **HA55-150** contenham um teor baixo de água, o que está de acordo com o procedimento de hidrólise branda utilizado na sua preparação.

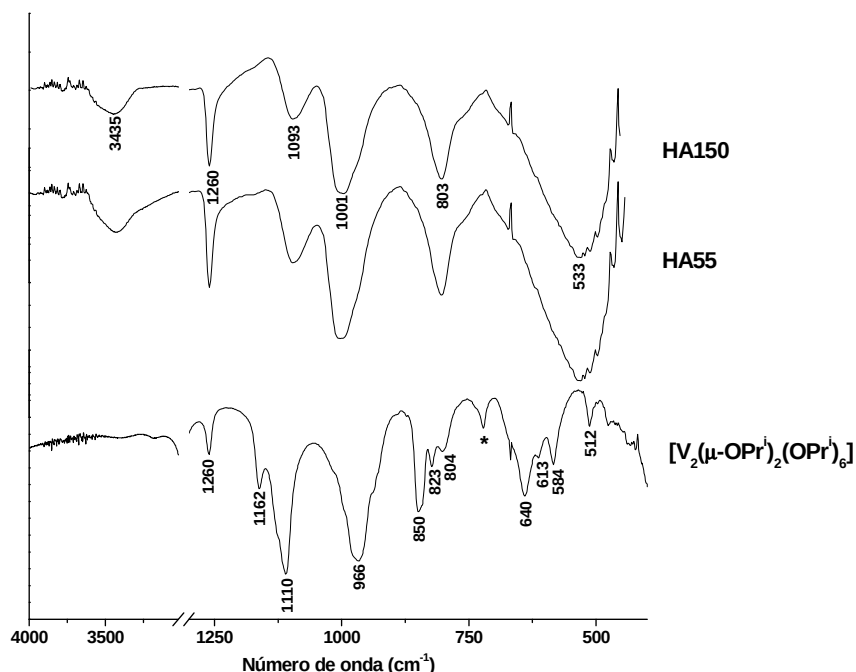


FIGURA 4.2: Espectros de FTIR registrados em pastilhas de KBr para os sólidos **HA55-150**, em comparação com o obtido, em emulsão com Nujol, para o precursor $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$.¹ As bandas do óleo mineral estão indicadas com asteriscos.

A comparação entre os padrões espectrais observados para **HA55-150** e para o precursor $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ¹ sugere que, após o processo de microidrólise ao ar, os produtos **HA55-150** contenham ainda uma grande quantidade de grupamentos orgânicos, o que é sugerido pelas bandas de absorção localizadas na região entre 1260–803 cm⁻¹. No espectro de FTIR do precursor $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$, estas bandas são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C-O})$ de grupos isopropóxidos terminais e em ponte.¹ No entanto, na região entre 1100 e 400 cm⁻¹ também são esperadas bandas de absorção para as ligações V-O.³ Como nos espectros registrados para os sólidos **HA55-150** todas as bandas são muito alargadas, é possível que elas sejam compostas de sobreposições

destas absorções, ou seja, $\nu(\text{C-O})$ de isopropóxidos e estiramentos e deformações de ligações V-O.

Os espectros de espalhamento Raman obtidos para **HA55-150** são apresentados na Figura 4.3. Os vários espectros registrados em diferentes regiões de cada amostra mostraram-se muito semelhantes entre si, indicando a homogeneidade dos produtos.

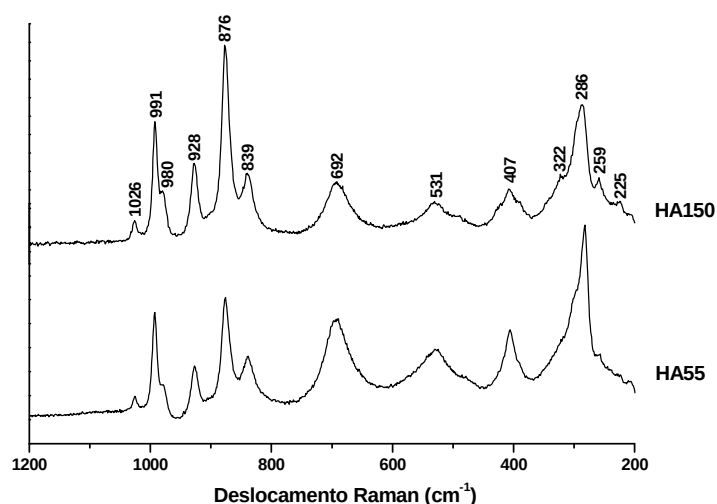


FIGURA 4.3: Espectros Raman registrados para os sólidos **HA55-150**.

Os dois espectros da Figura 4.3 são similares, reforçando a hipótese de que os sólidos **HA55** e **HA150** contenham o(s) mesmo(s) produto(s), possivelmente oxoalcóxido(s) com um teor significativo de vanádio(IV). Isto é indicado pelas bandas em 839, 876 e 928 cm^{-1} , que, nos espectros de **I300** (Figura 3.10) e **N150** (Figura 3.17), foram observadas como residuais e foram atribuídas à presença de grupamentos $V^{4+}=\text{O}$, $V^{4+}-\text{O}$ e grupamentos orgânicos. Neste contexto, Resini *et al.* relataram a detecção de diversas bandas de espalhamento Raman entre 600 e 1000 cm^{-1} em espectros de isopropanol adsorvido em vanadia-alumina,⁴ atribuídas ao estiramento C–O/C–C de

isopropóxidos na superfície do catalisador e a vibrações simétricas e assimétricas de ligações V-O-C entre isopropóxidos e sítios de vanádio superficiais. Isto reforça a proposição de que a região entre 800 e 1000 cm^{-1} seja relevante para o diagnóstico da presença de moléculas ou resíduos orgânicos nos sólidos obtidos por microidrólise no presente trabalho.

Além disso, como já discutido no Capítulo 3, alguns modos de vibração observados abaixo de 1100 cm^{-1} no espectro Raman de óxidos de metais de transição também podem ser correlacionados com as distâncias de ligação M-O.⁵⁻⁷ A Tabela 4.1 apresenta uma atribuição tentativa das bandas de espalhamento Raman registradas para os produtos **HA55-150**.

TABELA 4.1: Atribuições tentativas das bandas de espalhamento Raman (cm^{-1}) observadas para os produtos **HA55-150**.⁵⁻⁷

Atribuição tentativa	HA55-150
$\nu(\text{V}^{5+}=\text{O})$ e $\nu(\text{V}^{5+}-\text{O})$	1026, 991, 980
$\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	692, 531 e 407
$\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$, $\delta(\text{V}-\text{O})$ e deformações da cadeia	322, 286, 259 e 225

As amostras **HA55-150** também foram analisadas por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. A partir deste ponto da tese, para evitar repetições, sempre que os espectros de RPE registrados à temperatura ambiente e a 77 K forem muito semelhantes entre si (como neste caso), somente os espectros registrados a 77 K serão apresentados (Figura 4.4). Em concordância com a proposta de que os sólidos **HA55-150** contêm um teor significativo de vanádio(IV), os dois espectros de RPE mostram uma linha bastante alargada,

centrada em 355 mT, compatível com sistemas onde há interação magnética entre sítios de vanádio(IV) ($I = 7/2$).

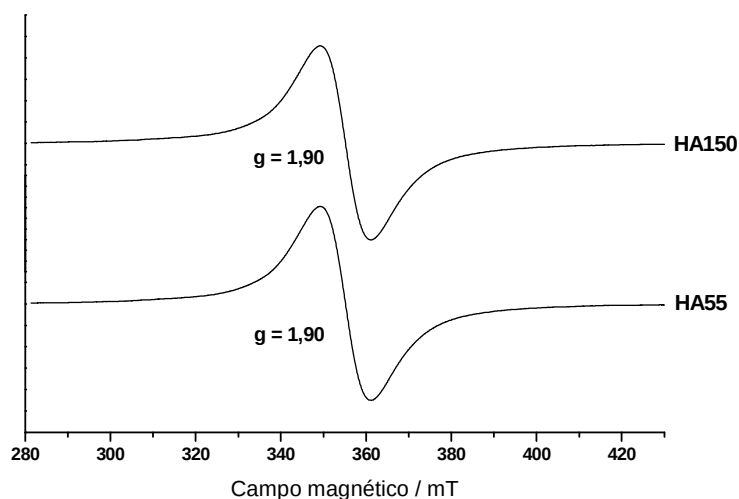


FIGURA 4.4: Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **HA55-150** (sólidos pulverizados).

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES OBTIDOS APÓS A MICROIDRÓLISE DO PRECURSOR $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ AO AR

Os filmes **V1** e **V2** foram analisados por voltametria cíclica conforme as condições experimentais descritas no Capítulo 2 – Materiais e Métodos. Esta técnica é útil para a determinação da capacidade de carga, da estabilidade eletroquímica e da reversibilidade do processo de inserção/extração de íons. Em testes preliminares, o filme **V2-55** (espessura média de 192 Å na região central) apresentou um voltamograma mais bem definido e com uma intensidade de corrente mais alta do que o filme **V1-55** (espessura média 148 Å), como pode ser observado na Figura 4.5. Por este motivo, o filme **V2** foi empregado nos ensaios subsequentes.

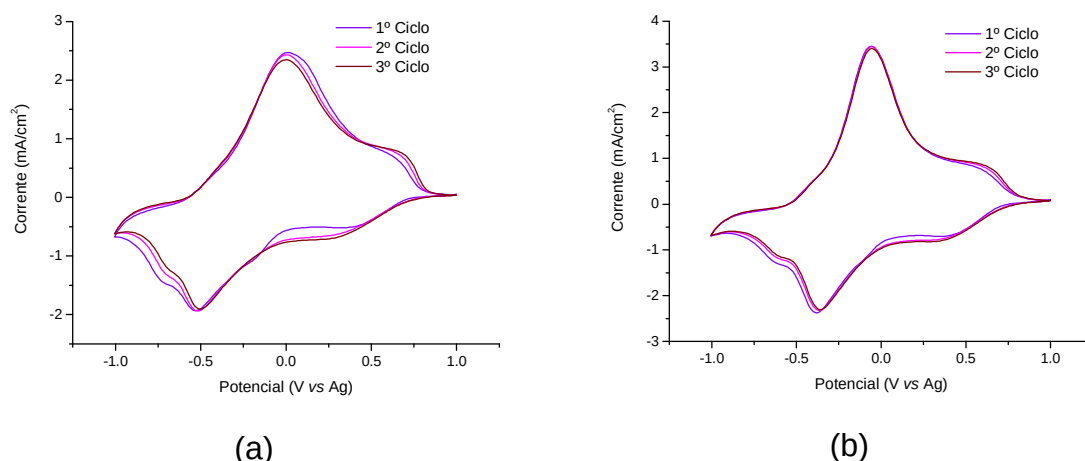


FIGURA 4.5: Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes **V1-55** (a) e **V2-55** (b). Velocidade de varredura 50 mV s⁻¹.

Conforme descrito na seção experimental deste capítulo, os três exemplares do filme **V2** foram submetidos a tratamento térmico em temperaturas distintas, produzindo os filmes de códigos **V2-55**, **V2-150** e **V2-300**. Cada um deles foi analisado por voltametria cíclica, tendo sido realizadas 120 varreduras sucessivas para verificar a estabilidade da resposta eletroquímica em cada caso. Os resultados obtidos para **V2-55** e **V2-150** são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente.

Os padrões das curvas voltamétricas obtidas para os dois filmes são consistentes com o esperado para um processo reversível de inserção/extração de íons lítio em filmes de óxidos de vanádio.⁸ Durante as ciclagens, são observados três picos na varredura catódica (marcados nos voltamogramas das Figuras 4.8 e 4.9 como pc1, pc2 e pc3) e três outros picos na varredura anódica (pa1, pa2 e pa3).

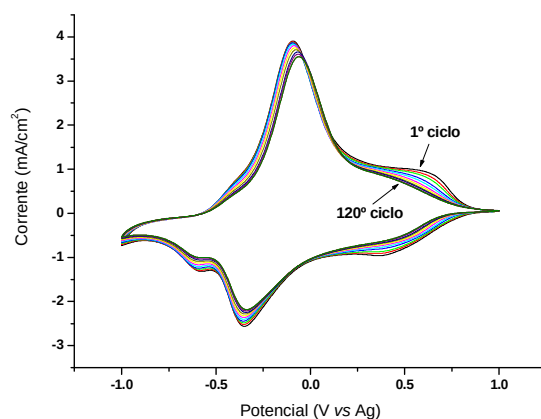


FIGURA 4.6: Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme **V2-55**, ciclos 2 e múltiplos de 10, de 10 a 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

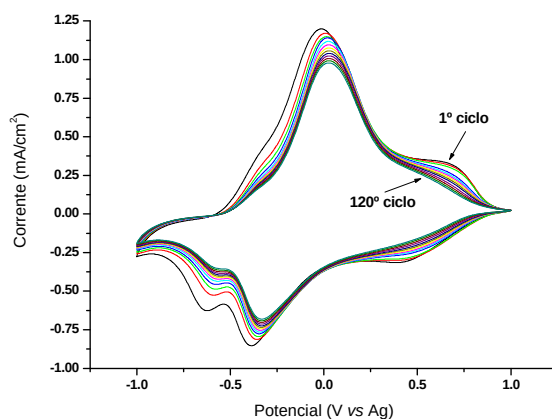
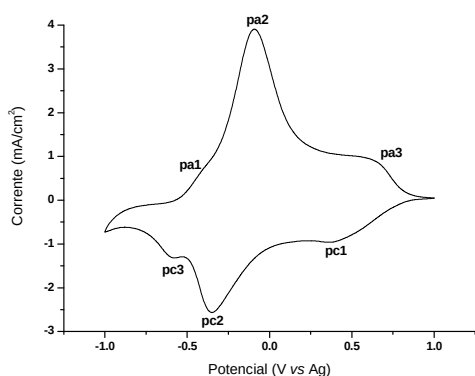
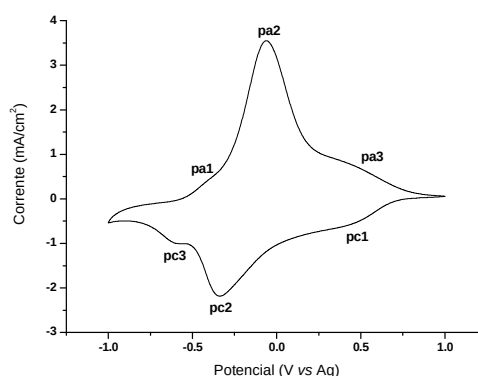


FIGURA 4.7: Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme **V2-150**, ciclos 2 e múltiplos de 10, de 10 a 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .



(a)



(b)

FIGURA 4.8: Voltamogramas cíclicos para o filme **V2-55**, (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

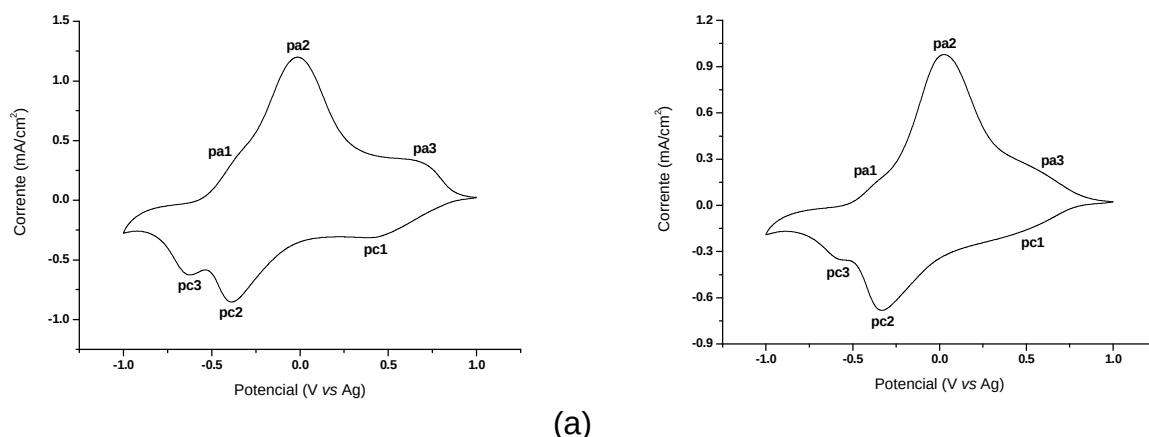


FIGURA 4.9: Voltamogramas cíclicos para o filme **V2-150**, (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Estes processos redox são atribuídos ao par $V^{IV}\text{-}V^V$ e estão provavelmente relacionados com transições de fase que ocorrem na estrutura dos filmes durante o processo de intercalação de íons lítio.⁸ A obtenção de voltamogramas semelhantes para os filmes **V2-55** e **V2-150** está de acordo com os resultados das análises realizadas nos sólidos **HA55** e **HA150**, que sugeriram a formação do mesmo produto nas duas amostras. Assim, os filmes **V2-55** e **V2-150** são provavelmente formados por óxido(s) ou oxoalcóxido(s) de vanádio em estado de valência mista ($V^{IV/V}$). Esta analogia é baseada nas informações dos espectros de RPE obtidos para **HA55** e **HA150**, que atestam a presença de V^{IV} , e nos três processos de redução ($V^V \rightarrow V^{IV}$) observados nos voltamogramas de **V2-55** e **V2-150** (Figuras 4.8 e 4.9), cuja ocorrência pode dever-se à presença de ambientes químicos distintos para o vanádio(IV) na estrutura dos filmes, seja inerentes à estrutura destes materiais ou gerados durante os processos redox.

As curvas voltamétricas obtidas para os filmes **V2-55** e **V2-150** sofrem apenas mudanças muito pequenas nos perfis voltamétricos, semelhantes para os dois filmes, no decorrer das 120 ciclagens (Figuras 4.6 a 4.9). Durante estas

medidas, foi possível também observar visualmente a ocorrência de um processo eletrocromico. Os filmes, que são transparentes com coloração levemente amarelada, passam a incolores no potencial do segundo pico catódico (E_{pc2}) e retornam à coloração amarelada no potencial do segundo pico anódico (E_{pa2} , Tabela 4.2), sendo este processo reversível durante as 120 ciclagens.

TABELA 4.2: Potenciais dos picos catódicos e anódicos (V vs Ag) registrados para os filmes **V2-55** e **V2-150**.

	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}	E_{pa1}	E_{pa2}	E_{pa3}
V2-55	0,39	-0,35	-0,60	-0,40	-0,09	0,62
V2-150	0,41	-0,37	-0,62	-0,33	-0,01	0,68

Em filmes de V_2O_5 , a capacidade de intercalação de carga é dependente da composição, da espessura e da orientação de cristalitos no filme e pode variar de 12 a 45 mC cm⁻², enquanto a estabilidade durante a ciclagem é dependente da morfologia do material.⁸⁻¹¹ Durante os 120 ciclos conduzidos para **V2-55** e **V2-150**, foram medidas as capacidades de carga total (densidades de carga total durante os processos de redução e oxidação); os resultados são apresentados na Figura 4.10. Nestas determinações, os resultados são muito melhores para o filme **V2-55** (maior densidade inicial de carga e menor diminuição no decorrer das ciclagens) do que para **V2-150**, que apresentou uma densidade inicial de carga 2,7 vezes inferior do que **V2-55** e uma redução maior (cerca de 30%) do primeiro ao 120º ciclo. Esta diferença de desempenho está provavelmente associada a mudanças estruturais ou cristalográficas no filme **V2-150** decorrentes do tratamento térmico

a 150 °C, que resultaram numa capacidade de inserção de carga diminuída em relação a **V2-55**.

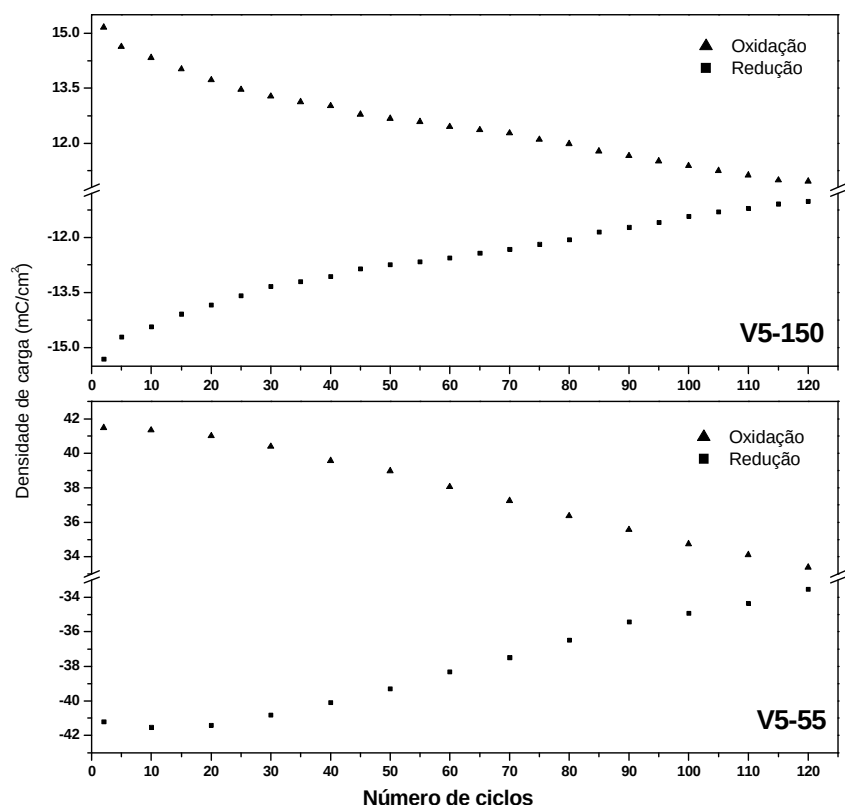


FIGURA 4.10: Densidade de carga medida por voltametria cíclica para os filmes **V2-55** e **V2-150** em função do número de ciclos.

As estruturas dos óxidos de vanádio geralmente são muito complexas, uma vez que estes materiais podem apresentar centros de vanádio em diferentes estados de oxidação, uma ampla faixa de defeitos estruturais e inserção de moléculas ou íons diversos, no caso de materiais lamelares. O comportamento eletroquímico dos filmes destes óxidos é diretamente dependente de todos estes fatores e também das condições sintéticas em que são obtidos, bem como de suas espessuras. Por isso, estes materiais são atrativos para diversas aplicações

tecnológicas; o estudo e o melhoramento das suas propriedades tem recebido atenção significativa.^{8,12}

A capacidade de inserção/extração de carga total (Q_{total}) medida para o filme **V2-55**, com valores iguais a Carga de Oxidação ($Q_{\text{ox}} = 41,5 \text{ mC cm}^{-2}$ e Carga de Redução ($Q_{\text{red}} = - 41,2 \text{ mC cm}^{-2}$ para o ciclo 2 (Figura 4.10), está dentro da melhor faixa relatada para filmes de V_2O_5 .⁸ Ela diminui com o aumento do número de ciclagens, chegando a $Q_{\text{ox}} = 33,4 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = - 33,5 \text{ mC cm}^{-2}$ no ciclo 120 (Figura 4.10). A partir destes valores, é possível chegar a uma porcentagem de perda da capacidade de inserção/extração de carga para **V2-55** de 19,0%. Para o filme **V2-150**, que varia entre $Q_{\text{ox}} = 15,2 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = - 15,3 \text{ mC cm}^{-2}$ para o ciclo 2 e $Q_{\text{ox}} = 11,0 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = - 11,0 \text{ mC cm}^{-2}$ no 120º ciclo, a perda da capacidade de inserção/extração de carga chega a 27,8% (Figura 4.10). De acordo com a literatura, em filmes preparados a partir de xerogéis de V_2O_5 , as perdas nas capacidades de inserção/extração de carga podem chegar a 75%, mesmo após um número muito menor de ciclos (30-60).^{12,13} Este efeito é atribuído a mudanças de volume, alterações nos parâmetros de rede e à ocorrência de *stress* mecânico nos filmes, que contribuem para a instabilidade eletroquímica no decorrer de ciclos consecutivos e, conseqüentemente, para uma diminuição na carga voltamétrica total. Mudanças estruturais pronunciadas, decorrentes, por exemplo, da formação de fases cristalinas estáveis do tipo $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, podem também tornar mais difícil o processo de liberação de íons lítio para o eletrólito suporte.¹²⁻¹⁵

Com base nestas informações e nos resultados obtidos no presente trabalho para **V2-55** e **V2-150**, é possível observar que estes filmes são promissores no que diz respeito à sua capacidade de armazenamento de carga -

mesmo após um número significativo de ciclos - quando comparados com outros materiais similares já descritos na literatura. Além disso, eles não apresentam diferenças significativas nas densidades de carga total dos processos de redução e oxidação durante os 120 ciclos, o que reflete a reversibilidade do sistema.⁸ Neste sentido, o desempenho eletroquímico destes filmes também pode ser avaliado através de gráficos da relação $|Q_{\text{red}}|/Q_{\text{ox}}$ versus o número de ciclos eletroquímicos (Figura 4.11). Para **V2-55**, a razão $|Q_{\text{red}}|/Q_{\text{ox}}$ está entre 0,995 e 1,010, sendo também excelente para **V2-150** (entre 1,003 e 1,009).

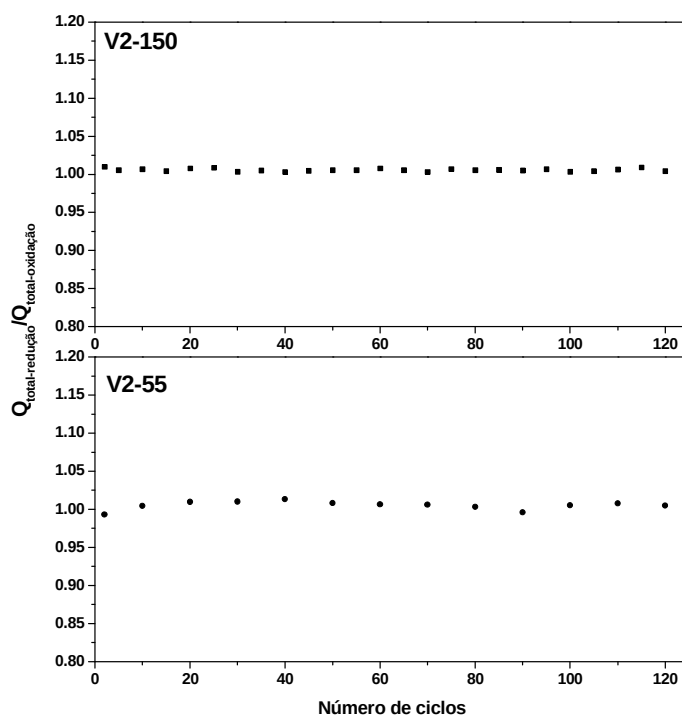


FIGURA 4.11: Razão $|Q_{\text{red}}|/Q_{\text{ox}}$ versus o número de ciclos eletroquímicos para os filmes **V2-55** e **V2-150**.

Uma amostra do filme **V2** foi submetida a um tratamento térmico adicional, a 300 °C, dando origem ao filme de código **V2-300** (ver seção experimental deste capítulo). Este procedimento foi conduzido com o intuito de se

observar a evolução do comportamento eletroquímico do material com o aumento da temperatura. O filme **V2-300** também foi submetido a 120 ciclagens e apresentou um desempenho diferenciado do obtido para **V2-55** e **V2-150** (Figuras 4.12 e 4.13).

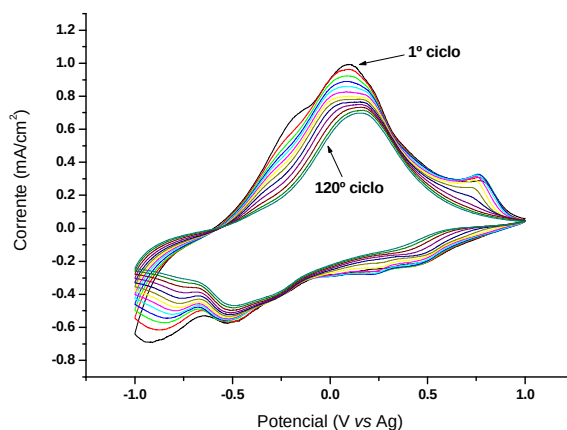


FIGURA 4.12: Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme **V2-300**, ciclos 2 e múltiplos de 10, de 10 a 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Aparentemente, a estrutura do filme **V2-300** sofre mudanças pronunciadas durante os processos eletroquímicos, como pode ser visto pela variação na quantidade de ondas catódicas e anódicas observadas durante os 120 ciclos, que estão provavelmente relacionadas com os diferentes sítios redox na estrutura do material. Dados de literatura mostram que o padrão assimétrico e alargado dos voltamogramas pode estar relacionado à heterogeneidade da superfície do filme e também à baixa velocidade de transferência eletrônica que é inerente a filmes de óxidos de vanádio do tipo $V_2O_5 \cdot nH_2O$.¹³

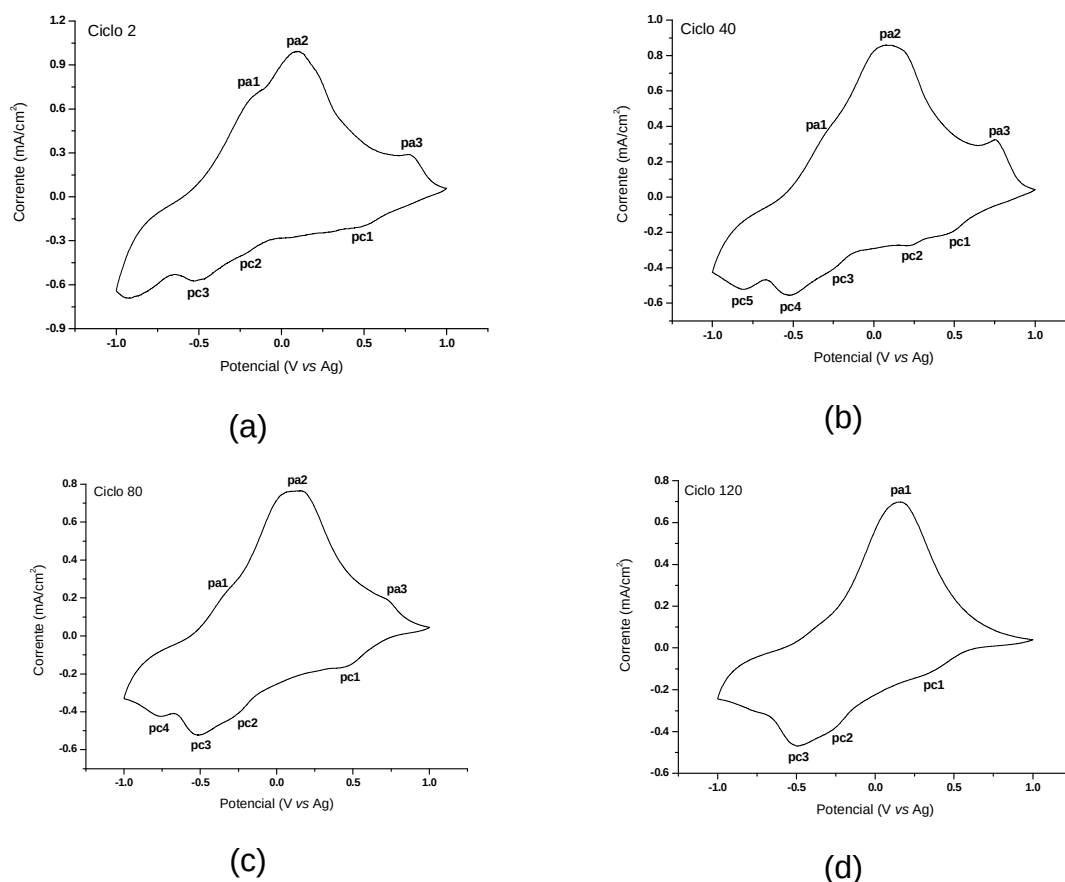


FIGURA 4.13: Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme **V2-300**: (a) ciclo 2, (b) ciclo 40, (c) ciclo 80 e (d) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV S⁻¹.

V2-300 também apresentou eletrocromismo suave durante as medidas realizadas. Este filme, assim como **V2-50** e **V2-150**, também é transparente com coloração levemente amarelada, tornando-se incolor no potencial do principal pico catódico ($E_{pc3} = -0,5$ V, voltamograma do ciclo 2, Figura 4.13) e retornando à coloração amarelada no potencial do principal pico anódico ($E_{pa2} = 0,09$ V). Este processo, que se mostrou reversível no decorrer dos 120 ciclos para todos os filmes produzidos neste trabalho, aliado à boa capacidade de inserção/extração de carga total (Q_{total}) do filme **V2-55**, pode ser de interesse para testes destes materiais como contra-eletrodos opticamente passivos em dispositivos

eletrocrômicos, como discutido na *Introdução* desta tese. Para isso, seria necessário realizar medidas espectroeletroquímicas dos filmes na região do UV-visível e do infravermelho próximo, para caracterizar a sua intensidade de absorção nestas faixas espectrais durante os processos de oxidação e redução, e assim avaliar a compatibilidade destes filmes com eletrodos de trabalho eletrocrômicos comumente utilizados, como os de trióxido de tungstênio.¹⁶

Nas medidas da capacidade de inserção/extração de carga total (densidade de carga, Q_{total}) realizadas para **V2-300**, os valores obtidos foram de $Q_{\text{ox}} = 15,1 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = -15,3 \text{ mC cm}^{-2}$ para o ciclo 2, diminuindo com o aumento do número de ciclagens e chegando a $Q_{\text{ox}} = 8,8 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{\text{red}} = -8,9 \text{ mC cm}^{-2}$ no ciclo 120 (Figura 4.14). No início das medidas, os valores de Q_{total} são similares para os filmes **V2-150** e **V2-300**; no último caso, no entanto, eles caem mais significativamente, o que leva a uma perda da capacidade de inserção/extração de carga de 41,7%, muito superior à observada para **V2-55** e **V2-150**. Assim, de forma concordante com outros resultados disponíveis na literatura, o aumento da temperatura de tratamento térmico leva à diminuição da eficiência dos filmes no processo de inserção/extração de carga. Tal mudança de desempenho já foi associada à remoção de água ou de outras moléculas intercaladas, o que contribuiria para a redução da distância interlamelar, e à emergência de fases cristalinas com menor capacidade de intercalação.¹⁷ Neste sentido, estruturas hospedeiras altamente amorfas apresentam alta reversibilidade eletroquímica e boa capacidade de difusão de espécies iônicas, sem apresentarem deformação permanente ou quebra mecânica durante o processo de inserção/extração eletroquímica de carga.¹⁸

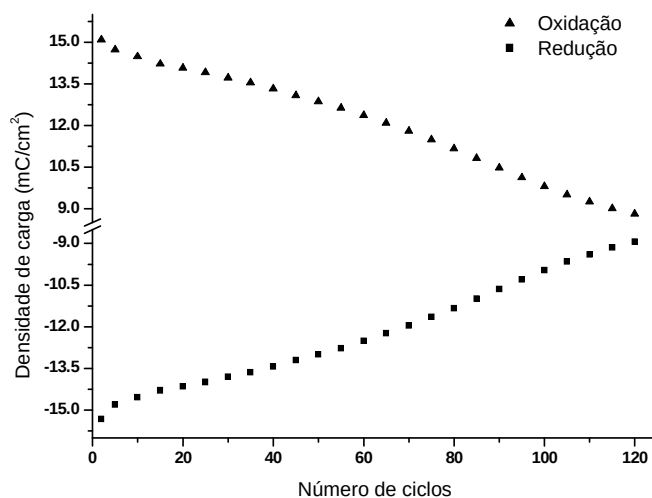


FIGURA 4.14: Densidade de carga medida para o filme **V2-300** em função do número de ciclos. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Apesar do filme **V2-300** mostrar uma maior perda na capacidade de inserção/extração de lítio do que **V2-55** e **V2-150**, não foram observadas diferenças significativas nos valores da densidade de carga total durante os processos de redução (Q_{red}) e oxidação (Q_{ox}) nas 120 ciclagens, mostrando que este sistema também é reversível.⁸ A razão $|Q_{\text{red}}|/Q_{\text{ox}}$ está na faixa de 1,004 a 1,010 para **V2-300** e o gráfico desta relação *versus* o número de ciclos eletroquímicos é apresentado na Figura 4.15.

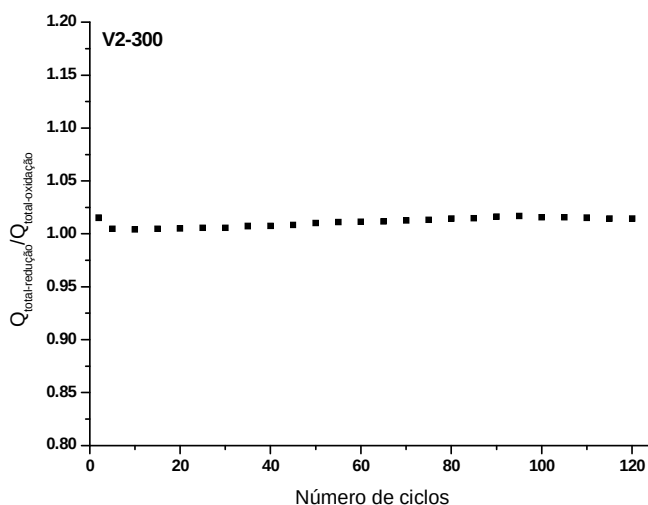


FIGURA 4.15: Razão $|Q_{\text{red}}|/Q_{\text{ox}}$ versus o número de ciclos eletroquímicos para o filme V2-300.

4.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

Neste capítulo foram discutidos os resultados da preparação e da caracterização dos sólidos **HA55-150** e dos filmes **V1-55**, **V2-55**, **V2-150** e **V2-300**, produzidos a partir da microidrólise ao ar do precursor molecular de vanádio(IV) $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$.

HA55-150 são provavelmente oxoalcóxidos ou óxidos de vanádio de valência mista, diferentes daqueles tradicionalmente obtidos através de rotas sintéticas já descritas.^{7,19-24} A presença de um teor significativo de resíduos ou moléculas orgânicas nestes sólidos é indicada pelas análises espectroscópicas por espalhamento Raman e absorção no infravermelho. Como discutido no Capítulo 3, estes resíduos ou ligantes orgânicos podem contribuir para a

manutenção do estado de oxidação do vanádio(IV) nos sólidos, levando à formação de produtos de valência mista.

A preparação de filmes transparentes a partir da solução incolor do complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (hidrolisado ao ar) parece ser uma abordagem experimental promissora, tanto pela sua simplicidade quanto pela homogeneidade e boa performance dos filmes nos ensaios eletroquímicos preliminares apresentados neste capítulo. Estes filmes, por sua vez, poderão ser testados, numa etapa subsequente deste trabalho, como contra-eletrodos opticamente passivos em dispositivos eletrocromicos. Para este tipo de aplicação, procura-se um material que mostre alta transparência (entre 70 e 85 %) em toda a região do visível durante os ciclos de inserção e extração de íons lítio.²⁵ Nenhuma mudança pronunciada de coloração foi observada para os filmes analisados neste capítulo, e em nenhum momento eles deixaram de ser altamente transparentes. Estas características deverão ser estudadas com maior profundidade através da análise posterior das propriedades ópticas destes filmes.

Na literatura, a busca por eletrodos opticamente passivos de óxidos de vanádio é geralmente baseada na adição de cátions de outros metais durante a preparação dos óxidos, uma vez que a oxidação/redução preferencial destes cátions em relação à do vanádio(IV)/(V) contribui para minimizar as mudanças de coloração durante o processo de inserção/extração de carga.^{25,26} No presente trabalho, filmes com características ópticas desejáveis foram preparados de forma bastante simples a partir de um precursor homometálico, o que sugere a conveniência de estudos adicionais visando uma melhor caracterização e uma utilização posterior destes materiais em dispositivos eletrocromicos.

Além das propriedades ópticas promissoras dos filmes estudados neste trabalho, o filme obtido a 55 °C, **V2-55**, também mostrou uma capacidade de inserção/extração de carga compatível com os melhores dados relatados para a espécie V_2O_5 .⁸ Isto pode torná-lo atrativo para a aplicação em baterias de íons lítio. A relação entre estas duas características (óptica e eletroquímica) e as propriedades estruturais e de composição química dos filmes ainda precisa ser elucidada, como relatado para outros materiais baseados em óxidos de vanádio.^{8,12} É possível que a presença de moléculas ou resíduos orgânicos na estrutura destes materiais esteja contribuindo para o seu bom desempenho eletroquímico,¹³ mas diversos outros estudos, cristalográficos, espectroscópicos, morfológicos e de análise química, são ainda necessários antes que se possa chegar a qualquer conclusão a este respeito.

10.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; SANTOS, J. L. B.; HERBST, M. H.; VUGMAN, N. V.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; CUNHA, C. J.; SOARES, J. F.. The first thermochromic vanadium(IV) alkoxide system. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p. 83-88, 2005.
2. NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
3. MENEZES, W. G.; REIS, D. M.; OLIVEIRA, M. M.; SOARES, J. F.; ZARBIN, A. J. G.. Vanadium oxide nanostructures derived from a novel vanadium(IV) alkoxide precursor. **Chemical Physics Letters**, v. 445, p. 293-296, 2007.
4. RESINI, C.; MONTANARI, T.; BUSCA, G.; JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E.. Comparison of alcohol and alkane oxidative dehydrogenation reactions over supported vanadium oxide catalysts: in situ infrared, Raman and UV-vis

spectroscopic studies of surface alkoxide intermediates and of their surface chemistry. **Catalysis Today**, v. 99, p. 105-114, 2005.

5. HARDCASTLE, D. F.; WACHS, E. I.. Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5031-5041, 1991.
6. TWU, J.; SHIH, C-F.; GUO, T-H.; CHEN, K-H.. Raman spectroscopic studies of the thermal decomposition mechanism of ammonium metavanadate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 2273-2277, 1997.
7. TWU, J.; DUTTA, P. K.. Structure and reactivity of oxovanadate anions in layered lithium aluminate materials. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 7863-7868, 1989.
8. SAHANA, M. B.; SUDAKAR, C.; THAPA, C.; LAWES, G.; NAIK, V. M.; BAIRD, R. J.; AUNER, G. W.; NAIK, R.; PADMANABHAN, K. R.. Electrochemical properties of V_2O_5 thin films deposited by spin coating. **Materials Science and Engineering B**, v. 143, p. 42-50, 2007.
9. WANG, Z.; CHEN, J.; HU, X.. Electrochromic properties of aqueous sol-gel derived vanadium oxide films with different thickness. **Thin Solid Films**, v. 375, p. 238-241, 2000.
10. ÖZER, N.. Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films. **Thin Solid Films**, v. 305, p. 80-87, 1997.
11. GIES, A.; PECQUENARD, B.; BENAYAD, A.; MARTINEZ, H.; GONBEAU, D.; FUESS, H.; LEVASSEUR, A.. Effect of total gas and oxygen partial pressure during deposition on the properties of sputtered V_2O_5 thin films. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 1627-1634, 2005.
12. BARBOSA, G. N.; GRAEFF, C. F. O.; OLIVEIRA, H. P.. Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films. **Eclética Química**, v. 30, p. 7-15, 2005.
13. OLIVEIRA, H. P.; GRAEFF, C. F. O.; ZANTA, C. L. P. S.; GALINA, A. C.; GONÇALVES, P. J.. Synthesis, characterization and properties of a melanin-like/vanadium pentoxide hybrid compound. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 371-375, 2000.

14. WEST, K.; ZACHAU-CHRISTIANSEN, B.; JACOBSEN, T.; SKAARUP, S.. Vanadium oxide xerogels as electrode for lithium batteries. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 1215-1220, 1993.
15. SCARMINIO, J.; TALLEDO, A.; ANDERSSON, A. A.; PASSERINI, S.; DECKER, F.. Stress and electrochromism induced by Li insertion in crystalline and amorphous V_2O_5 thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 1637-1642, 1993.
16. OREL, B.; VUK, S. A.; KRASOVEC, O. U.. Comparative studies of “all sol-gel” electrochromic windows employing various counter-electrodes. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 73, p. 21-37, 2002.
17. WANG, Y.; SHANG, H.; CHOU, T.; CAO, G.. Effects of Thermal Annealing on the Li^+ Intercalation Properties of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Films. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 11361-11366, 2005.
18. FU, L. J.; LIU, H.; LI, C.; WU, Y. P.; RAHM, E.; HOLZE, R.; WU, H. Q.. Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 881-928, 2005.
19. BAI, L.; GAO, Y.; LI, W.; LUO, H.; JIN, P.. Synthesis and atmospheric instability of well crystallized rod-shaped $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ powders prepared in an aqueous solution. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, p. 395-399, 2008.
20. LI-BIN, L.; TIE-CHENG, L.; YONG, L.; QIANG, L.. Variation of morphology and color of VO_2 thin films induced by excimer laser. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 191, p. 102-105, 2002.
21. LIVAGE, J.. Vanadium pentoxide gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 578-593, 1991.
22. LIVAGE, J.. Synthesis of polyoxovanadates via chimie douce. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178-180, p. 999-1018, 1998.
23. DURUPHTY, O.; STEUNOU, N.; CORADIN, T.; MAQUET, J.; BONHOMME, C.; LIVAGE, J.. Influence of pH and ionic strength on vanadium(V) oxides formation. From $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gels to crystalline $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1090-1098, 2005.

24. DESAI, S. D.; CUSSLER, E. L.. Microporous vanadium pentaoxide. 2. Making solids from colloidal microemulsions. **Langmuir**, v. 14, p. 277-282, 1998.
25. WANG, G. J.; ZHAO, N. H.; YANG, L. C.; WU, Y. P.; WU, H. Q.; HOLZE, R.. Characteristics of an aqueous rechargeable lithium battery (ARLB). **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4911-4915, 2007.
26. LIVAGE, J.. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 935-942, 1996.

CAPÍTULO 5

REAÇÕES ENTRE MATERIAIS DE PARTIDA DE VANÁDIO(III) E TITÂNIO(IV)

As sínteses descritas neste capítulo foram conduzidas com o objetivo de preparar complexos heterometálicos contendo vanádio e um segundo metal de transição, neste caso, o titânio no estado de oxidação +IV. De acordo com o descrito na *Introdução* desta tese, os produtos de hidrólise e policondensação desses precursores poderiam dar origem a filmes com propriedades ópticas e eletroquímicas melhoradas em relação aos produzidos por óxidos puros de vanádio.

Os materiais de partida de V e Ti foram escolhidos para permitir que as sínteses atingissem bons rendimentos em decorrência da precipitação de sal, especificamente Na(acac), acac = acetilacetato, e NaCl, das misturas de reação. No entanto, pelo menos em um dos casos (na reação envolvendo acetilacetato, como será visto na discussão dos resultados) esta precipitação não ocorreu, por razões que possivelmente envolvem a estabilidade dos complexos formados pelo acac como quelante e os íons de metais de transição. Neste contexto, os íons Na^+ também não foram removidos da mistura reacional, tendo sido incorporados nos produtos **A** e **B** por coordenação aos ligantes isopropóxidos.

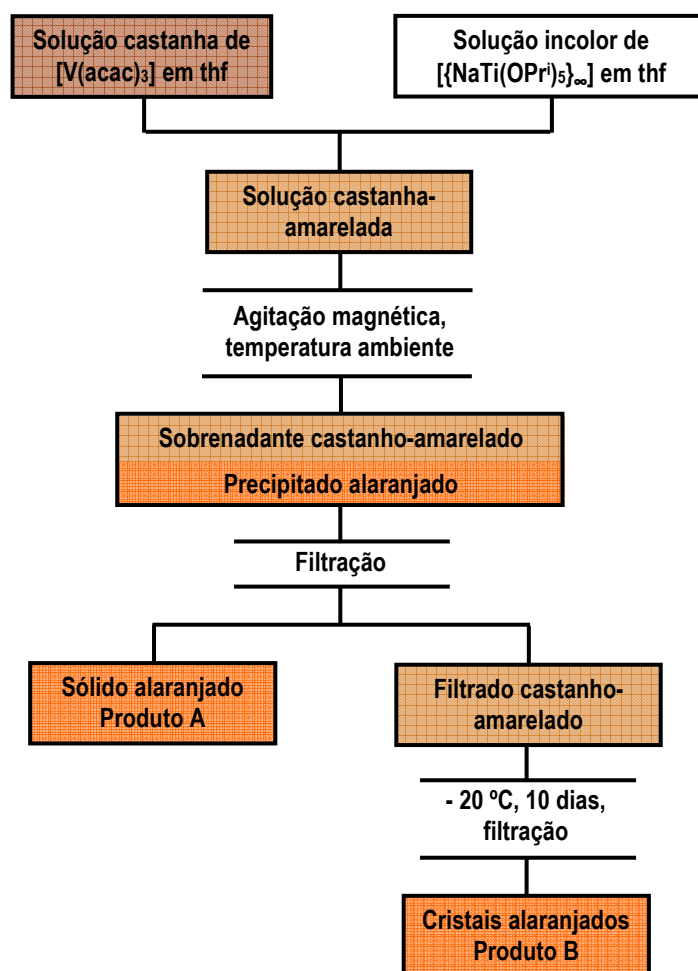
5.1 EXPERIMENTAL

5.1.1 REAÇÃO ENTRE $[V(acac)_3]$ E $[NaTi(OPr^i)_5]_{\infty}$ (FLUXOGRAMA 5.1)

Em um balão de Schlenk de 100 mL contendo 1,50 g (4,09 mmol) de $[NaTi(OPr^i)_5]_{\infty}$ adicionou-se 30 mL de thf, o que levou à formação de uma solução incolor. Paralelamente, preparou-se uma solução castanha contendo 1,43 g (4,10 mmol) de $[V(acac)_3]$ (acac = acetilacetato) em 45 mL de thf. Em seguida, a solução incolor foi incorporada lentamente à solução castanha, o que não mudou a aparência desta última, mesmo após a adição completa do reagente de titânio(IV). Após cerca de 40 min em agitação à temperatura ambiente, notou-se que já havia o aparecimento de um sólido alaranjado em suspensão. Depois de 24 h, a mistura de reação possuía uma tonalidade amarelada e havia uma grande quantidade do sólido alaranjado depositado no fundo do balão. Este sólido foi isolado por filtração e secado sob vácuo por 20 min (1,23 g, produto **A**). O filtrado (solução-mãe) foi resfriado a -20 °C e, após 10 dias, obteve-se cristais de coloração alaranjada, que foram secados rapidamente com fluxo de gás (0,20 g, produto **B**). A solução-mãe foi submetida a várias reduções de volume com subsequente isolamento de outros lotes (m = 0,30 g) dos cristais alaranjados (produto **B**).

Rendimentos: Pó alaranjado, produto **A** → 1,23 g, 57,4 % (baseado na quantidade de matéria de vanádio). Cristais alaranjados, produto **B** → 0,50 g, 28,2 % (baseado na quantidade de matéria de titânio).

Testes de Solubilidade: O produto **A** mostrou-se solúvel, com reação, somente em piridina e metanol. Os outros solventes testados foram thf, HOPr^i , tolueno, hexano e CH_2Cl_2 . Também foram realizados testes de solubilidade com aquecimento em tolueno e thf, porém, nestas condições, **A** foi somente parcialmente solúvel em thf. Os cristais alaranjados, produto **B**, mostraram-se solúveis em thf e HOPr^i e insolúveis em hexano, tolueno e metanol.



FLUXOGRAMA 5.1: Procedimento experimental para a obtenção do sólido alaranjado (produto **A**) e dos cristais alaranjados (produto **B**).

5.1.2 REAÇÃO ENTRE $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ E CH_3COOH (FLUXOGRAMA 5.2)

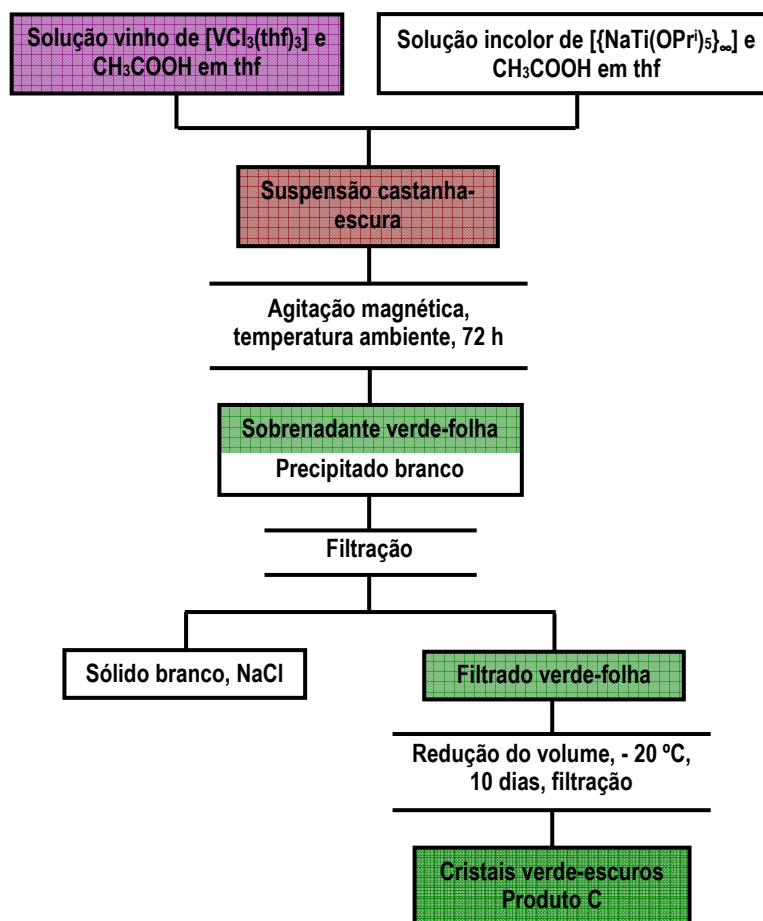
A um balão de Schlenk de 50 mL contendo uma solução incolor de 1,77 g (4,83 mmol) de $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ em 15 mL de thf adicionou-se 2 mL ($m = 2,10$ g; $n = 34,9$ mmol) de ácido acético glacial (o ácido acético glacial teve sua fase gasosa trocada exaustivamente por N_2 imediatamente antes do uso), sem que houvesse modificação na sua aparência. Em um outro balão de Schlenk contendo uma solução vermelha-escura de 1,81 g (4,83 mmol) de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ em 35 mL de thf adicionou-se 4 mL ($m = 4,2$ g; $n = 69,9$ mmol) de ácido acético glacial, produzindo uma solução de tonalidade vinho.

Em seguida, a solução vinho recebeu a adição lenta da solução incolor, o que levou à formação imediata de uma suspensão castanha-escura, que foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 72 h. Depois deste período, a mistura de reação adquiriu coloração verde-folha e havia um pó branco fino em suspensão, que foi filtrado e secado sob vácuo por 10 min (0,16 g de $\text{NaCl}^\#$). O filtrado teve seu volume reduzido sob vácuo até 20 mL e foi resfriado a -20 °C. Depois de 2 dias, isolou-se 0,14 g de cristais verde-escuros (produto **C**). A solução rendeu ainda outras alíquotas dos mesmos cristais, num total de 0,50 g.

Rendimento: Cristais verde-escuros, produto **C** $\rightarrow$ 65 % (baseado na quantidade de matéria de vanádio).

Testes de Solubilidade: Os cristais verde-escuros **C** mostraram-se solúveis em HOPr^i e thf, parcialmente solúveis em tolueno e insolúveis em hexano.

NaCl = A formação deste sal foi confirmada por difratometria de raios X de pó, de acordo com a observação dos seguintes picos de difração (d , em Å) → 3,269; 2,838 (100 %); 1,997; 1,544; 1,626; 1,411; 1,261 (JCPDF 75-0306).



FLUXOGRAMA 5.2: Procedimento experimental para a obtenção dos cristais verde-escuros, produto C.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS **A** E **B**

Os cristais alaranjados (**B**) foram submetidos a análise por difratometria de raios X de monocristal e o arcabouço polimérico revelado, de formulação mínima $[\{M(acac)(\mu-OPri)_2Na(\mu-OPri)_2\}_\infty]$ ($M = Ti$ e/ou V), é representado na Figura 5.1.

A estrutura não pôde ser completamente resolvida, pois a baixa qualidade dos cristais prejudicou a coleta dos dados e estes não foram suficientes para que o refinamento fosse completado. A dúvida que não pôde ser respondida com os dados coletados está relacionada à natureza dos centros de metais de transição, representados por M na Figura 5.1, ou seja, não foi possível fazer uma distinção entre os centros de vanádio e titânio no modelo estrutural. No entanto, todo o restante do arcabouço molecular pôde ser bem visualizado durante a análise. Os principais dados cristalográficos e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados são apresentados nas Tabelas 5.1 e Tabela 5.2, respectivamente. Os dados cristalográficos completos para **B** são listados no Anexo 4. Para gerar as tabelas, o metal de transição considerado foi o titânio.

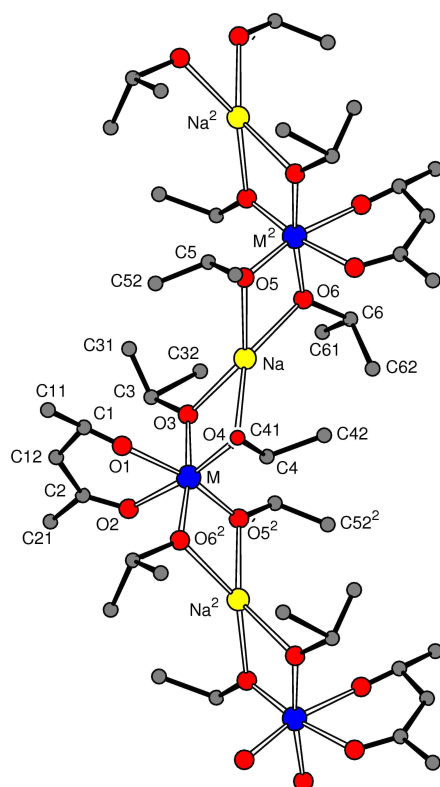


FIGURA 5.1: Representação de porção da estrutura molecular polimérica de **B**, $[\{M(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_\infty]$ ($M = \text{Ti}$ e/ou V), com o esquema de numeração dos átomos.

TABELA 5.1: Dados de coleta e refinamento da estrutura dos cristais **B**, $[\{\text{Ti}(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_\infty]$.

Fórmula unitária	$\text{n}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{NaTi})$
Massa molar (g mol^{-1})	406,3
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (equivalente ao nº 14)
Parâmetros reticulares	$a = 10,854(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,987(3) \text{ \AA}$ $\beta = 94,76(3)^\circ$ $c = 17,136(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume da cela unitária ($\text{\AA}^3$)	2221,8(12)
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	4
Densidade calculada (Mg m^{-3})	1,215
$F(000)$	872
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,430

Temperatura de coleta dos dados (K)	140(1)
Comprimento de onda da radiação (Å)	0,71073 (Mo K_{α})
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,9 a 23,5 °
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-10 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 19$
Número de reflexões coletadas	5846
Número de reflexões independentes	2063 [$R_{\text{int}} = 0,138$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	1002
Número de parâmetros refinados em F^2	226
“Goodness-of-fit” em F^2	1,267
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	1,32 e -0,56 e Å ⁻³
Índice R final,* para reflexões com $I > 2\sigma_I$	$R_1 = 0,188, wR_2 = 0,382$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,280, wR_2 = 0,426$

(*) $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]^{-1}$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Os programas empregados os cálculos e para a coleta dos dados, resolução e refinamento da estrutura são listados no Capítulo 2 – Materiais e Métodos.

TABELA 5.2: Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\{\text{Ti}(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_\infty]$.

ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°)		
$\text{O}_{\text{acac}}\text{-Ti-O}_{\text{acac}}$	O(1)–Ti–O(2)	81,2(8)
$\text{O}_{\text{acac}}\text{-Ti-O}_{\text{isopropóxido}}$	O(1)–Ti–O(3)	89,5(6)
	O(1)–Ti–O(4)	92,9(8)
	O(1)–Ti–O(5) ²	167,5(7)
	O(1)–Ti–O(6) ²	87,5(7)
	O(2)–Ti–O(3)	86,1(6)
	O(2)–Ti–O(4)	170,9(7)
	O(2)–Ti–O(5) ²	88,0(6)
	O(2)–Ti–O(6) ²	85,8(7)
$\text{O}_{\text{isopropóxido}}\text{-Ti-O}_{\text{isopropóxido}}$	O(3)–Ti–O(4)	86,9(6)
	O(3)–Ti–O(5) ²	96,0(5)
	O(3)–Ti–O(6) ²	171,7(7)
	O(4)–Ti–O(5) ²	98,5(6)

	O(4)–Ti–O(6) ²	101,0(7)
	O(5) ² –Ti–O(6) ²	85,5(5)
O–Na–O	O(3)–Na–O(4)	69,6(6)
	O(3)–Na–O(5)	140,0(6)
	O(3)–Na–O(6)	123,5(6)
	O(4)–Na–O(5)	124,3(5)
	O(4)–Na–O(6)	145,8(7)
	O(5)–Na–O(6)	68,7(5)
Na–O–Ti	Na–O(3)–Ti	99,0(7)
	Na–O(4)–Ti	104,5(8)
	Na–O(5)–Ti ²	103,4(6)
	Na–O(6)–Ti ²	102,5(6)
COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO (Å)		
Ti–O _{acac}	Ti–O(1)	2,083(17)
	Ti–O(2)	2,065(18)
Ti–O _{isopropóxido}	Ti–O(3)	1,981(13)
	Ti–O(4)	1,834(17)
	Ti–O(5) ²	1,901(12)
	Ti–O(6) ²	1,892(13)
Na–O	Na–O(3)	2,313(16)
	Na–O(4)	2,289(14)
	Na–O(5)	2,266(13)
	Na–O(6)	2,298(14)
Ti····Na	Ti····Na	3,272(8)
	Ti····Na ²	3,277(8)

Para um melhor entendimento da composição de **B**, e também de **A**, estes dois produtos foram submetidos a análise dos teores de Ti, V e Na. Os resultados, bem como os valores calculados pela formulação proposta para **B** por DRX-monocristal, são listados na Tabela 5.3.

TABELA 5.3: Resultado das dosagens de metais para os produtos **A** e **B**.

Teores (% m/m)	Na	Ti	V	M*
Obtidos para o produto A (pó alaranjado)	3,47	1,48	9,28	10,76
Obtidos para o produto B (cristais alaranjados)	5,85	10,99	0,98	11,97
Calculados para a formulação [$\{M(acac)(\mu-OPri)_2Na(\mu-OPri)_2\}_\infty$], indicada por DRX-monocristal	5,67	11,77	0	11,77

* M = Somatório das porcentagens de metais de transição para **A** e **B**.

Os teores de titânio e vanádio obtidos para **A** e **B** deixam claro que houve uma segregação parcial dos dois metais nestes sólidos. Em **A**, o metal de transição predominante é o vanádio, enquanto em **B** é o titânio. A Tabela 5.3 também traz, na última coluna, o somatório dos conteúdos de Ti e V determinados experimentalmente para cada um destes produtos (representado por M); pode-se observar a ótima correspondência entre este teor global (Ti+V) nos cristais alaranjados (**B**) e a porcentagem total de metal calculada para a formulação [$\{M(acac)(\mu-OPri)_2Na(\mu-OPri)_2\}_\infty$], obtida para **B** por DRX-monocristal. Este resultado sugere que, na estrutura molecular de **B**, alguns centros de titânio encontram-se substituídos por vanádio, o que inclusive confere a coloração observada nos cristais.

O arcabouço molecular cuja estrutura foi parcialmente resolvida (Figura 5.1) corresponde a um agregado polimérico heteroléptico que contém os ligantes acetilacetato e isopropóxido. A estrutura é constituída por centros de metal de transição (representados no modelo estrutural por M) em geometria octaédrica distorcida e centros de sódio em geometria tetraédrica distorcida. Cada átomo de M encontra-se ligado a um grupo acetilacetato bidentado, formando unidades que podem ser representadas por $\{M(acac)\}^{3+}$ (considerando $M = Ti^{IV}$). As

unidades $\{M(\text{acac})\}^{3+}$ conectam-se, através de duas pontes $\mu\text{-OPr}^i$, a um centro de sódio e este, por sua vez, faz ligação através de outras duas pontes $\mu\text{-OPr}^i$ a outra unidade $\{M(\text{acac})\}^{3+}$ da rede polimérica.

Como foi observado através das dosagens dos teores de metais nos cristais **B**, o metal de transição predominante neste produto é o titânio(IV). Dessa forma, as discussões relativas às distâncias e ângulos de ligação serão realizadas considerando $M = \text{Ti}^{\text{IV}}$ (Figura 5.1) na estrutura molecular deste produto.

Existe uma série de complexos heteroléticos de titânio(IV) descritos na literatura que contêm ligantes acetilacetato e alcóxido.¹⁻³ Dentre estes, alguns possuem estruturas heterometálicas que, além de titânio, apresentam estrôncio,³ bário,³ magnésio¹ ou cobalto.¹ Há relatos também de compostos heteroléticos de titânio(IV) contendo ligantes alcóxido, oxo e acetilacetato.⁴ Porém, não há relatos anteriores a este que tratam da preparação de um composto análogo a **B**, ou seja, que aparentemente contém vanádio, titânio e sódio.

Os valores médios das distâncias ($\text{Ti-O}_{\text{acac}}$) e ângulos ($\text{O}_{\text{acac}}\text{-Ti-O}_{\text{acac}}$) de ligação envolvendo a unidade $\{\text{Ti}(\text{acac})\}^{3+}$ em **B** são iguais a 2,074(18) Å e 81,2(8)°, respectivamente, e estão de acordo com o descrito para os complexos $[\{\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{acac})\}_2]$ [$\text{Ti-O}_{\text{acac}} = 2,052(4)$ Å e $\text{O}_{\text{acac}}\text{-Ti-O}_{\text{acac}} = 81,95(14)^\circ$]² e $[\{\text{TiO}_2(\text{acac})_2\}_2]$ [$\text{Ti-O}_{\text{acac}} = 2,022(3)$ Å e $\text{O}_{\text{acac}}\text{-Ti-O}_{\text{acac}} = 82,66(11)^\circ$].⁵

A formação de cadeias poliméricas contendo titânio(IV) e um cátion de metal alcalino já foi observada na formação dos compostos $[\{\text{ATi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ ($A = \text{K}^+$ ou Na^+).⁶ Nestes dois complexos, e também em $[\{\text{LiTi}(\text{OPr}^i)_5\}_2]$,⁷ os centros de titânio(IV) encontram-se ligados aos de metal alcalino através de pontes isopropóxido, como observado na estrutura de **B** (Figura 5.1). Para $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$,⁶ as pontes isopropóxido que unem os centros de sódio e de titânio(IV) são pontes simples ($\mu\text{-OPr}^i$), assim como observado em **B**. Os valores

médios das distâncias Ti–O_{isopropóxido}, Na–O e Ti...Na em **B** [1,902(14), 2,292(14) e 3,274(8) Å, respectivamente] estão de acordo com o descrito para $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_n]$ [1,899(8), 2,304(9) e 3,289 Å, respectivamente].⁶

Nos compostos pertencentes à série $[\{\text{ATi}(\text{OPr}^i)_5\}_n]$ descrita na literatura, há diferenças no grau de agregação polinuclear dos metais. Segundo Boyle e colaboradores,⁶ estas diferenças são determinadas pela razão entre os raios iônicos de A (metal alcalino) e de M (metal de transição). Para razões $A/M < 1,4$ há a formação de moléculas discretas com nuclearidade baixa, enquanto para $A/M > 1,4$ observa-se a formação de agregados poliméricos. Na série de complexos de titânio(IV) mencionada acima, o composto contendo lítio^{6,7} é dimérico ($A/M = 1,00$) e os que contêm sódio⁶ ($A/M = 1,42$) ou potássio⁶ ($A/M = 1,95$) são poliméricos. Para o produto **B** (os raios iônicos do sódio tetracoordenado e do titânio(IV) hexacoordenado são 113 e 74,5 pm, respectivamente),^{8,9} a razão A/M de 1,52 está de acordo com a natureza polimérica.

Os espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos **A** e **B**, em emulsão com Nujol, são apresentados na Figura 5.2. Eles são bastante semelhantes e contêm bandas características de grupos alcóxidos^{5,10-14} e acetilacetonatos,^{2,3,5,15-18} corroborando a formação de espécies heteroléticas. As bandas de absorção registradas entre 606 e 436 cm^{-1} estão dentro da faixa dos estiramentos característicos de ligações Ti-O e V-O, sugerindo também a formação de espécies heterometálicas.^{10,11,19}

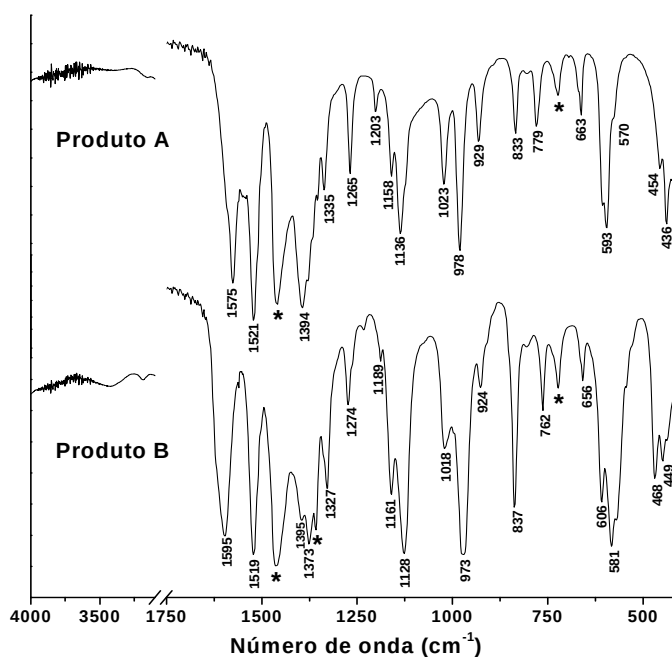


FIGURA 5.2: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos alaranjados, **A** (pó) e **B** (cristais), em emulsão com Nujol. As bandas do óleo mineral estão indicadas com asteriscos.

Para uma atribuição mais precisa das bandas de absorção registradas no infravermelho para **A** e **B**, estas foram comparadas com os espectros dos materiais de partida empregados nesta síntese, $[V(acac)_3]$ e $[NaTi(OPr^i)_5]_\infty$. As atribuições tentativas são apresentadas na Tabela 5.4. Não há evidências espectrais da formação de vanadila, $(V=O)^{2+}$, em **A** e **B**, o que sugere a manutenção do estado de oxidação +III do vanádio nos produtos.

TABELA 5.4: Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho (cm^{-1}) registrados para os produtos **A** e **B** e para os materiais de partida $[\text{V}(\text{acac})_3]$ e $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$.

Atribuições tentativas*	Pó Alaranjado (A)	Cristais alaranjados (B)	$[\text{V}(\text{acac})_3]$	$[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1575	1595	1567	
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1521	1519	1521	-
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1335	1327	1355	-
$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	1394	1395 e 1373	1419 e 1375	
$\nu_s(\text{C}=\text{C}=\text{C})$	1265	1274	1274	
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1203	1189	1187	-
$\nu(\text{C}-\text{O})$; OPr^i e $\rho(\text{CH}_3)$	1158	1161	-	1159
$\nu(\text{C}-\text{O})$; $\text{OPr}^i_{\text{terminal}}$	1136	1128	-	1124
$\nu(\text{C}-\text{O})$; $\mu\text{-OPr}^i$	1023 e 978	1018 e 973	-	1014, 987 e 964
$\pi(\text{CH}_3)$	1023	1018	1019	-
Vibrações do esqueleto OPr^i	833	837	-	827
$\pi(\text{C}-\text{H})$	779	762	769	-
$\nu(\text{V}-\text{O})$ e deformação do anel acac	663	656	667	-
$\nu(\text{M}-\text{O})$	593, 454 e 436	606, 468 e 449	486, 445 e 414	605, 471 e 436
$\nu(\text{C}-\text{O})$ e $\nu(\text{Ti}-\text{O})$	570	581	-	562

* ν , estiramento; ν_s , estiramento simétrico; δ , deformação angular no plano; π , deformação angular fora do plano; ρ , “rocking”.

A análise dos produtos **A** e **B** por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K, confirma que a maior parte do vanádio presente em **A** e **B** está no estado de oxidação +III (estado fundamental $^3T_{1g}$ em complexos octaédricos). Isso porque os espectros registrados para ambos os produtos apresentam apenas sinais de ressonância residuais, com uma relação sinal/ruído baixa, o que é compatível com a presença de vanádio(III) e de titânio(IV), que não dão origem a sinais de RPE em banda X em ambiente octaédrico distorcido. Traços de vanádio(IV), provavelmente

gerados durante a preparação das amostras, são provavelmente responsáveis pela absorção residual observada nas análises de **A** e **B** por RPE.

Para sistemas multieletrônicos com um número par de elétrons desemparelhados, como é o caso de complexos de vanádio(III) (d^2 , $S = 1$), a Regra de Kramers²⁰ prevê que a degenerescência dos níveis eletrônicos pode ser removida completamente por um campo cristalino de baixa simetria, o que é o caso do produto **B** (e possivelmente de **A**). Os níveis desdobrados resultantes são muitas vezes separados por energias tão grandes que uma transição de RPE não é observada na região das microondas. Esta situação é ilustrada pelo diagrama de níveis de energia na Figura 5.3, que diferencia sistemas com um número ímpar (Co^{II} , d^7) e um número par de elétrons desemparelhados (V^{III} , d^2). Concretamente, poucos exemplos são conhecidos de espectros de RPE de íons d^2 em complexos octaédricos, por causa do extensivo acoplamento spin-órbita no estado fundamental $^3\text{T}_{1g}$. Em função deste acoplamento, o estado fundamental resultante ($J = 0$) é não-degenerado e a energia da transição de $J = 0$ para $J = 1$ está freqüentemente fora da região das microondas (Figura 5.3B).²¹

Da mesma forma que em **B**, os ligantes isopropóxidos em **A** também podem estar envolvidos na formação de pontes, contribuindo para a formação de um polímero de coordenação. A baixa solubilidade de **A** nos diversos solventes testados é compatível com esta natureza polimérica, que seria decorrente da agregação dos centros metálicos através de pontes $(\text{OPr}^i)^-$.

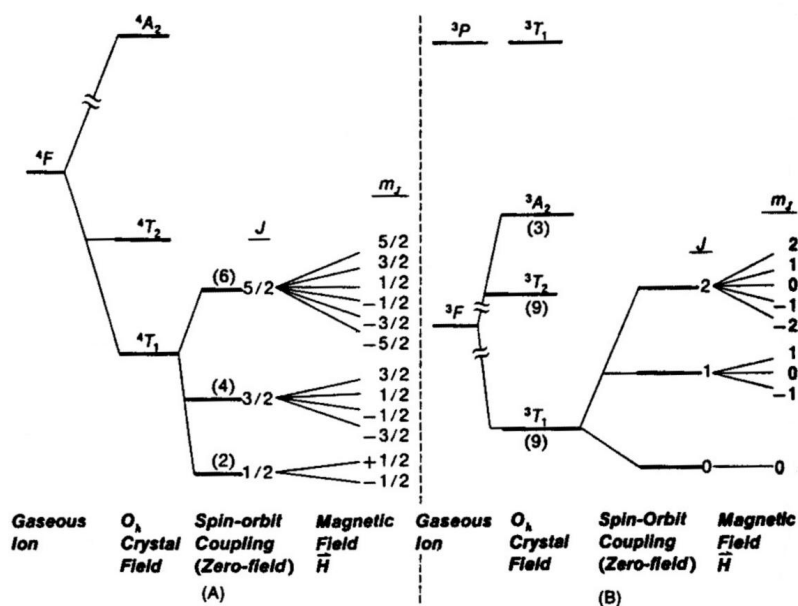


FIGURA 5.3: O desdobramento dos níveis de energia dos íons livres: (A) Co^{II} e (B) V^{III} pelo campo cristalino, pelo acoplamento spin órbita e por um campo magnético externo.²⁰ O estado T é considerado como possuindo um “*L efetivo*”, chamado L' , igual a 1; para um estado A, $L' = 0$. Assim, $J = L' + S, \dots, L' - S$. Só são mostrados os desdobramentos de campo zero e do campo magnético para o estado fundamental. No caso do Co^{II} , a transição de RPE entre os estados com $J = 1/2$, $m_J = \pm 1/2$ é comumente observada por RPE em banda X.

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO **C**

Com o objetivo de preparar novos complexos heterometálicos contendo titânio e vanádio para serem empregados como precursores no processo sol-gel, conduziu-se também a reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ e CH_3COOH , na qual foi obtido o produto cristalino verde-escuro (produto **C**). Esta reação gerou também NaCl (ver seção experimental deste capítulo). A precipitação de sal em meio pouco polar é a força motriz, nestes tipos de reação, para a formação de agregados heterometálicos em rendimentos significativos.¹⁴

Os cristais verde-escuros (produto **C**) foram submetidos a análise por difratometria de raios X de monocristal, que revelou a estrutura molecular representada na Figura 5.4. Os principais dados cristalográficos e os ângulos e comprimentos de ligação selecionados são apresentados nas Tabelas 5.5 e Tabela 5.6, respectivamente. Os dados cristalográficos completos para **C** são listados no Anexo 5.

O produto cristaliza no sistema trigonal, grupo espacial R32, apresentando alta simetria cristalográfica. Os valores finais dos índices *R* (Tabela 5.5) indicam uma boa correlação entre o modelo estrutural proposto e o mapa experimental de distribuição de densidade eletrônica na cela unitária.

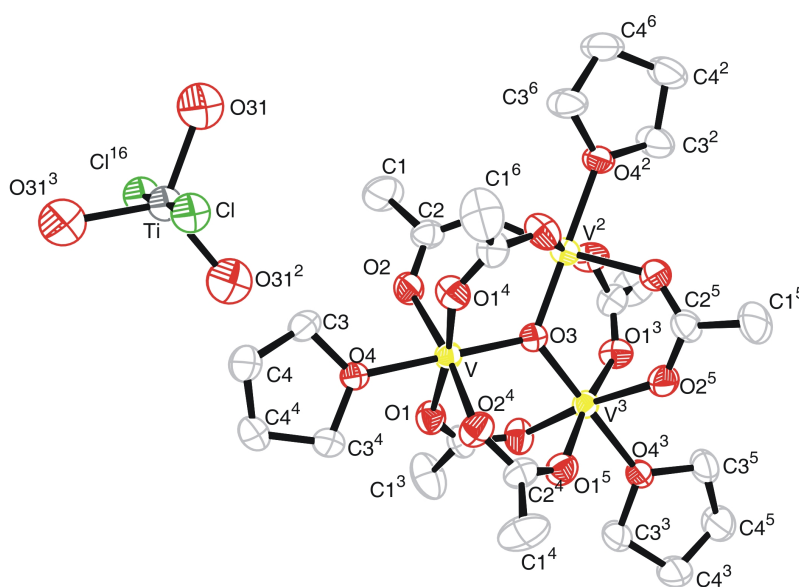


FIGURA 5.4: Representação da estrutura molecular do complexo $[V_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{thf})_3][\text{TiCl}_2(\text{OH})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nos cristais verde-escuros (**C**). Por simplicidade, as moléculas de água de cristalização não são mostradas na figura.

TABELA 5.5: Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$, produto **C**.

Fórmula unitária	$C_{24}H_{49}Cl_2O_{21}TiV_3$
Massa molar (g mol ⁻¹)	945,25
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$R\bar{3}2$
Parâmetros reticulares	$a = b = 12,429 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $c = 28,928 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volume da cela unitária (Å ³)	3870,1
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	3
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	1,217
$F(000)$	1458
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,838
Temperatura de coleta dos dados (K)	293(2)
Comprimento de onda da radiação (Å)	0,71073 (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	2,36 a 26,38 °
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 14, -36 \leq l \leq 36$
Número de reflexões coletadas	13767
Número de reflexões independentes	1724 [$R_{int} = 0,0426$]
Número de reflexões observadas	1724
Número de parâmetros refinados em F^2	78
“Goodness-of-fit” em F^2	1,115
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	1,541 e -0,865 e Å ⁻³
Índice R final*, para reflexões com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0835, wR_2 = 0,2263$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,0895, wR_2 = 0,2348$

(*) Os programas empregados os cálculos e para a coleta dos dados, resolução e refinamento da estrutura são listados no Capítulo 2 – Materiais e Métodos.

O produto **C** é iônico, sendo o cátion um complexo trinuclear de vanádio(III), $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3]^+$ e o ânion uma espécie mononuclear de titânio(IV), $[TiCl_2(OH)_3]^-$ (Figura 5.4). A estrutura do cátion complexo já foi relatada

anteriormente por Cotton e colaboradores, na preparação de $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][V_2O_2Cl_6] \cdot 5CH_2Cl_2$ através da reação entre NaO_2CCH_3 e $[VCl_3(thf)_3]$.²² O ânion complexo, no entanto, não está descrito na literatura.

A geometria octaédrica distorcida em torno dos centros de vanádio(III) é imposta principalmente pela formação das pontes acetato, como indicado, por exemplo, pelos ângulos de ligação $O(2^4)-V-O(2) = 171,7(3)^\circ$; $O(2)-V-O(1) = 88,8(2)^\circ$; $O(3)-V-O(2) = 94,15(15)^\circ$ e $O(1)-V-O(4) = 85,65(14)^\circ$ (Tabela 5.6). As distâncias de ligação observadas no complexo trinuclear em **C** são, por sua vez, muito semelhantes às relatadas para o mesmo cátion em $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][V_2O_2Cl_6] \cdot 5CH_2Cl_2$,²² por exemplo: $V-O_{oxo} = 1,9214(13) \text{ \AA}$ e $1,912(8) \text{ \AA}$; $V-O_{acetato} = 1,996(4) \text{ \AA}$ e $1,992(6) \text{ \AA}$ e $V-O_{thf} = 2,049(7) \text{ \AA}$ e $2,063(7) \text{ \AA}$, para **C** e o produto descrito por Cotton e colaboradores, respectivamente.²²

TABELA 5.6: Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$, produto **C**.

ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°)		
Cl – Ti – Cl	Cl – Ti – Cl(16)	179,999(1)
O – Ti – O	O(31) – Ti – O(31) ²	120,000(18)
O – Ti – Cl	O(31) ³ – Ti – Cl	90,000(1)
$O_{acetato} - V - O_{acetato}$	$O(2) - V - O(2)^4$	171,7(2)
	$O(1) - V - O(1)^4$	171,3(3)
	$O(1) - V - O(2)$	88,8(2)
	$O(1) - V - O(2)^4$	90,6(2)
$O_{acetato} - V - O_{thf}$	$O(2) - V - O(4)$	85,85(15)
	$O(1) - V - O(4)$	85,65(14)
$O_{acetato} - V - O_{oxo}$	$O(1) - V - O(3)$	94,35(14)
	$O(2) - V - O(3)$	94,15(15)

$O_{thf} - V - O_{oxo}$	$O(4) - V - O(3)$	180,000(6)
$V - O_{oxo} - V$	$V - O(3) - V^3$	120,0
COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO (Å)		
Ti – O	Ti – O(31)	2,254(13)
Ti – Cl	Ti – Cl	2,371(3)
V – O _{acetato}	V – O(1)	2,013(5)
	V – O(2)	1,996(4)
V – O _{oxo}	V – O(3)	1,9214(13)
V – O _{thf}	V – O(4)	2,049(7)

Estruturas trinucleares de fórmula geral “ $V_3O(RCO_2)_6L_3$ ”, como a observada em **C**, são relativamente comuns na química do vanádio(II/III) com ligantes carboxilatos.²²⁻²⁶ Já o ânion mononuclear de titânio(IV) observado em **C**, $[TiCl_2(OH)_3]^-$, possui uma estrutura mononuclear inédita, onde o metal de transição encontra-se coordenado a dois ligantes cloreto e três ligantes hidróxido, em uma geometria de bipirâmide trigonal praticamente perfeita.

Não há outros relatos na literatura de agregados iônicos estruturalmente caracterizados contendo tanto vanádio(III) quanto titânio(IV). Por isso, o complexo **C** pode vir a ser um material de partida promissor para a preparação de óxidos mistos de vanádio e titânio.

O produto **C** foi submetido a análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em emulsão com Nujol e o espectro obtido é apresentado na Figura 5.5. A Tabela 5.7 traz as atribuições tentativas para as bandas de absorção registradas.

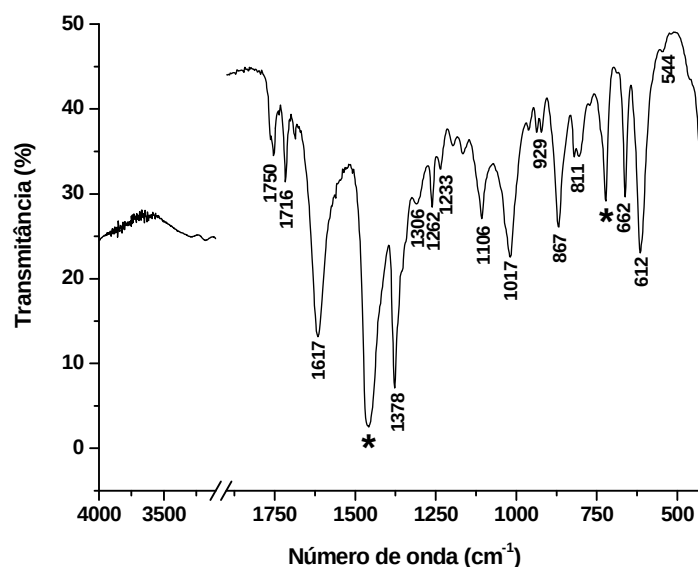


FIGURA 5.5: Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto **C** (cristais verde-escuros), em emulsão com Nujol. As absorções características do óleo mineral são indicadas por asteriscos.

O espectro da Figura 5.5 apresenta bandas de absorção entre 1700–1400 cm^{-1} que confirmam a incorporação de grupos acetato. Nesta região, são esperadas as vibrações referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações OCO dos ligantes carboxilatos.²⁷⁻²⁹ Para o cátion complexo em **C**, em analogia com o relatado para o análogo de cromo(III) $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, o estiramento assimétrico do grupo carboxilato, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, ocorre em 1617 cm^{-1} , enquanto a banda de estiramento simétrico estaria encoberta pela forte absorção do Nujol em 1458 cm^{-1} .²⁷ Esta atribuição gera um valor de Δ (diferença entre os números de onda dos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos COO^-) de $\approx 159 \text{ cm}^{-1}$, que é compatível com a observação experimental de que os acetatos formam pontes entre os centros de vanádio(III) em **C**. As absorções abaixo de 662 cm^{-1} , por sua vez, na região das vibrações das ligações M-O (M = metal de

transição), são compatíveis com a formação de um complexo heterometálico (Tabela 5.7).^{10,11,19}

TABELA 5.7: Atribuições tentativas das bandas de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para o produto **C** (cristais verde-escuros).

Atribuições tentativas*	Cristais Verde-escuros (D)
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1617
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1458 (ver texto)
$\delta(\text{CH}_3)$	1378
$\delta(\text{C-H})$	1233 e 1017
$\nu(\text{C-O})$ e $\rho(\text{CH}_3)$	1106
$\nu(\text{C-C})$	929
$\pi(\text{C-H})$	867 e 811
$\delta(\text{O-C-O})$	662
$\nu(\text{M-O})$, onde $\text{M} = \text{Ti}$ ou V	612
$\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{Ti-O})$	544

* ν , estiramento; ν_{s} , estiramento simétrico; ν_{as} , estiramento assimétrico; δ , deformação angular no plano; π , deformação angular fora do plano; ρ , “rocking”.

O momento magnético efetivo medido para **C** no estado sólido a 298 K, $2,18 \mu_{\text{B}}$, está abaixo do esperado para o momento magnético “spin-only” ($2,83 \mu_{\text{B}}$) do vanádio(III). Isso provavelmente se deve à ocorrência de interação antiferromagnética entre os íons metálicos no complexo, possivelmente através das pontes constituídas pelos ligantes acetato e oxo. Este resultado concorda com o descrito na literatura para vários complexos de fórmula geral $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCOO})_6\text{L}_3]$, com $\text{M} = \text{V}^{\text{III}}$, Cr^{III} , $\text{Mn}^{\text{II/III}}$, R = fenila ou metila, L = piridina ou H_2O .^{23,30,31} No complexo $[\text{V}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$, por exemplo,

descrito por Christou e colaboradores,²³ medidas magnetoquímicas na faixa de 5–280 K evidenciaram a presença de interação antiferromagnética no cátion.

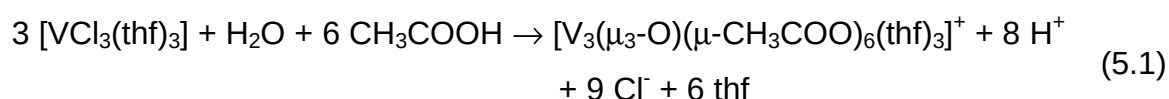
Os cristais **C** foram analisados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica no estado sólido e em solução com thf, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K. Não foram registradas linhas de ressonância em nenhuma das condições empregadas e esta ausência de sinal de RPE concorda com os dados magnetoquímicos e com o estado de oxidação +III dos centros de vanádio neste produto.

O sólido **C** também foi submetido a análise elementar e os resultados (C = 34,16 %, H = 5,58 %, Ti = 4,97 % e V = 15,03 %) estão razoavelmente de acordo com os esperados para a formulação $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$, revelada pela análise por DRX-monocristal (C = 30,50 %, H = 5,19 %, Ti = 5,06 % e V = 16,18 %). A maior discrepância encontra-se entre os teores obtidos e calculados para carbono, o que pode dever-se a diferenças nos teores de solvente de cristalização ou nos graus de secagem sob vácuo dos lotes de cristais utilizados nas duas análises. Assim, moléculas de solvente (thf) ou do reagente CH_3COOH poderiam ainda estar incorporadas ao material enviado para microanálise, aumentando o teor de carbono na amostra.

A presença dos ligantes oxo e hidroxio no produto **C**, $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$ (Figura 5.4), preparado a partir de materiais de partida que não contêm estes grupamentos ($[VCl_3(thf)_3]$, $[NaTi(OPr^i)_5]_{\infty}$ e CH_2COOH), requer algumas considerações adicionais.

O íon vanádio(III) possui um pequeno raio (78 pm para um número de coordenação igual a 6)^{8,9} e uma carga positiva relativamente alta, características diretamente relacionadas com a sua alta oxofilicidade, ou seja, afinidade por ligantes duros como o íon oxo. O ácido acético, por sua vez, empregado em largo

excesso nesta síntese, teve a sua fase gasosa trocada exaustivamente por N₂ antes do uso, mas não passou por secagem prévia. Dessa forma, é provável que a formação do arcabouço trinuclear $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3]^+$ presente em **C** decorra de uma reação de hidrólise entre o reagente de vanádio(III) e água contida no ácido acético usado como reagente.²²⁻²⁶ Aparentemente, estruturas trinucleares de fórmula geral ' $V_3O(RCO_2)_6L_3$ ', como a observada no cátion complexo em **C**, são caracterizadas por uma estabilidade termodinâmica alta e se formam à revelia da presença de um outro metal na mistura de reação. A Equação 5.1 representa a formação da espécie trinuclear observada em **C**, com base nesta proposta.



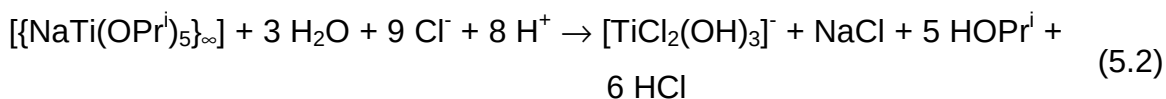
Assim, o reagente de vanádio(III), ao ser consumido na formação do cátion complexo em **C**, liberou cloretos em solução, além de íons H⁺ e moléculas de thf. Como a reação foi processada em thf, a liberação de moléculas deste solvente será desconsiderada e somente os outros dois subprodutos (Cl⁻ e H⁺) da formação de $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3]^+$ serão considerados daqui em diante.

A formação do ânion complexo $[TiCl_2(OH)_3]^-$ pode ser racionalizada a partir das espécies químicas presentes no meio reacional e dos dados de literatura sobre a reatividade do titânio(IV) em misturas contendo íons Cl⁻ livres. No presente trabalho, o íon Ti^{IV} atuou como receptor dos cloretos liberados na solução pelo reagente de vanádio(III). A afinidade do titânio(IV) por estes ânions está amplamente registrada na literatura e manifesta-se, por exemplo, na formação de $[TiCl(OPr^i)_2(HOPr^i)]_2(\mu-OPr^i)_2$ a partir de $[Ti(OPr^i)_4]$ e VCl₃,¹³ e na

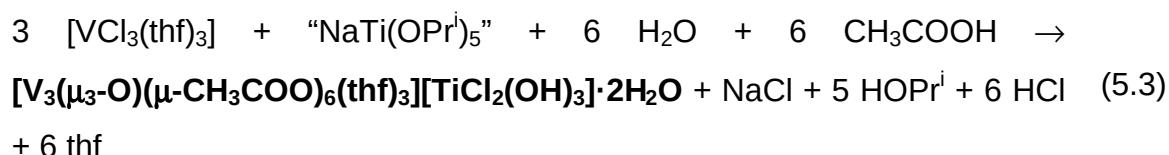
dificuldade da preparação de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ a partir de TiCl_4 .³² O tetralcóxido só pode ser sintetizado em bom rendimento se houver a precipitação dos cloretos na mistura de reação, freqüentemente na forma de NH_4Cl . Quando há cloretos livres, estes são recapturados pelo titânio(IV), formando produtos de substituição incompleta.³²

O titânio(IV) é um ácido duro típico segundo a classificação de Pearson, em vista do seu raio iônico pequeno (65 pm, para um número de coordenação igual a 5)^{8,9} e sua carga positiva alta. A natureza química do produto **C** sugere fortemente a ocorrência de protonação dos ligantes isopropóxidos e de hidrólise do titânio(IV) no meio reacional, esta última causada pela presença de água no ácido acético não-tratado e usado como reagente. Esta reação foi responsável pela formação do cloro-hidróxido de titânio(IV) que constitui o contra-íon do cátion trinuclear de vanádio(III) em **C**, liberando também íons H^+ em solução.

Em resumo, a formação do ânion complexo $[\text{TiCl}_2(\text{OH})_3]^-$ (Equação 5.2) é proposta a partir da reação entre $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$, H_2O , Cl^- e H^+ , os dois últimos gerados na formação do cátion complexo (Equação 5.1). A precipitação de NaCl nesta reação foi confirmada por difratometria de raios X de pó, como descrito na seção experimental deste capítulo.



Finalmente, a reação global proposta para a formação do complexo **C** é representada na Equação 5.3 a seguir.



A Equação 5.3 mostra que, para a formação de 1 mol do complexo **C**, há o consumo de 6 mols de moléculas de água. Como a quantidade deste reagente não foi controlada, não é possível saber se o rendimento de **C** foi prejudicado pela falta de H₂O no meio reacional. No entanto, com base nas discussões e reações propostas, a formação deste complexo só é possível na presença de H₂O e ela pode ter sido o reagente limitante.

5.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

Neste capítulo foram apresentados os resultados da síntese e caracterização dos produtos das reações entre $[\{\text{NaTi(OPr}^i\text{)}_5\}_\infty]$ e $[\text{V}(\text{acac})_3]$, e entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\{\text{NaTi(OPr}^i\text{)}_5\}_\infty]$ e CH_3COOH . Da primeira mistura de reação foram isolados os produtos **A** (pó alaranjado) e **B** (cristais alaranjados, $[\{\text{M}(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_\infty]$, onde M = Ti e/ou V), sendo **A** o produto obtido em maior rendimento (57,4 %). Na segunda reação foi obtido o produto **C** (cristais verde-escuros).

Em vista da distribuição diferenciada dos metais V e Ti em **A** e **B**, o pó alaranjado (**A**) mostrou-se mais adequado do que os cristais para a preparação de óxidos mistos baseados em vanádio e contendo também sódio e titânio. Dessa forma, **A** foi submetido ao processamento sol-gel em duas condições distintas,

dando origem a resultados interessantes que serão discutidos no Capítulo 6 desta tese.

Os cristais verde-escuros (**C**) foram formados através de reações de hidrólise entre os reagentes de vanádio(III) e titânio(IV) e a água presente no ácido acético utilizado na síntese. Recentemente, esta reação teve seu rendimento otimizado (65 % de **C**) pela aluna de iniciação científica Kátia C. M. Westrup e, com isto, o complexo poderá ser empregado, por outro membro do nosso grupo de pesquisa, como precursor na preparação de óxidos mistos de vanádio e titânio. Nenhum outro sólido foi isolado da mistura reacional, embora haja ainda uma quantidade significativa de titânio(IV) em solução, considerando-se a proporção 1V :1Ti utilizada nos reagentes e a proporção 3V : 1Ti no produto **C**. É possível que faltem ligantes adequados na mistura de reação para a formação de um produto sólido contendo o titânio(IV) remanescente; esta questão deverá ser analisada posteriormente.

5.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. SEISENBAEVA, G. A.; GOHIL, S.; KESSLER, V. G.. Molecular structure design approach to perspective single-source precursors of titanate materials. Synthesis, X-ray single crystal and mass-spectrometric study of $M_2Ti_2(acac)_4(OMe)_8$, $M = Mg, Co$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, p. 18-20, 2004.
2. ERRINGTON, R. J.; RIDLAND, J.; CLEGG, W.; COXALL, R. A.; SHERWOOD, J. M.. β -Diketonate derivatives of titanium alkoxides: X-ray crystal structures and solution dynamics of the binuclear complexes $[Ti(OR)_3(dik)]_2$. **Polyhedron**, v. 17, p. 659-674, 1998.
3. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DANIELE, S.; DECAMS, J. M.. The quest for single-source precursors for $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 49-53, 1997.

4. MORAN, P. D.; RICKARD, C. E. F.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.. X-ray structure and Raman spectrum of $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_8(\text{acac})_2]$: presence of a $\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2$ ladder-like core. **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 1417-1419, 1998.
5. PATHAK, M.; BOHRA, R.; MEHROTRA, R. C.; LORENZ, I-P.; PIOTROWSKI, H.. Synthetic studies and structural aspects of novel metallacyclic compounds of titanium(IV) incorporating nitrogen, oxygen and sulphur: 1. Reactions of *cis*-dialkoxy-bis(acetylacetonato)titanium(IV) with alkoxyalkanols and the crystal structure of a new modification: di- μ -oxo-bis[diacetylacetonato titanium(IV)]. **Transition Metal Chemistry**, v. 28, p. 187-192, 2003.
6. BOYLE, T. J.; BRADLEY, D. C.; HAMPDEN-SMITH, M. J.; PATEL, A.; ZILLER, J. W.. Metrical comparison and alkali metal NMR spectroscopic investigation of a congener set of alkali metalated titanium(IV) isopropoxides: X-ray structures of $[\text{NaTi}(\text{OCHMe}_2)_5]_\infty$ and $[\text{KTi}(\text{OCHMe}_2)_5]_\infty$. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 5893-5899, 1995.
7. HAMPDEN-SMITH, M. J.; WILLIAMS, D. S.; RHEINGOLD, A. L.. Synthesis and characterization of alkali-metal titanium alkoxide compounds $\text{MTi}(\text{OPr}^i)_5$ (M = Li, Na, K): single-crystal X-ray diffraction structures of $[\text{LiTi}(\text{OPr}^i)_5]_2$. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 4076-4081, 1990.
8. SHANON, R. D.. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751-767, 1976.
9. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.. **Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity**, 4th, New York, Harper Collins College Publishers, 1993.
10. REIS, D. M.; NUNES, G. G.; SÁ, E. L.; FRIEDERMANN, R. G.; 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 $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ and $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8\text{Cl}_5]$. **New Journal of Chemistry**, v. 28, p. 1168-1176, 2004.
11. 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. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 1435-1441, 2006.
12. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HERBST, M. H.; BARTHEM, R. B.; VUGMAN, N. V.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6/9, p. 1278-1281, 2003.
 13. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HÖRNER, M.; MATOS, R. M.; SÁ, E. L.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F.. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and structural characterisation. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 922-929, 2003.
 14. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; AMORIN, 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 Journal of Chemistry**, v. 26, p. 519-522, 2002.
 15. VOLPE, M.; BOMBIERI, G.; CLEMENTE, D. A.; FORESTI, E.; GRILLONE, M. D.. Synthesis and physico-chemical characterization of a new series of hydroxide ion acetylacetonate lanthanide(III) – ditungsten decacarbonyl hydride complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, p. 382-386, 2004.
 16. JIANG, F.; ANDERSON, O. P.; MILLER, S. M.; CHEN, J.; MAHROOF-TAHIR, M.; CRANS, D. C.. Stepwise cluster assembly using $\text{VO}_2(\text{acac})$ as a precursor: $\text{cis-}[\text{VO}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{acac})_2]$, $[\text{V}_2\text{O}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{acac})_2(\text{OCH}_3)_2]$, $[\text{V}_3\text{O}_3\{\mu,\mu\text{-(OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}_2(\text{acac})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)]$, and $[\text{V}_4\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\text{acac})_2(\text{OCH}_3)_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 5439-5451, 1998.
 17. DITTMAR, A.; KOSSLICK, H.; MÜLLER, J. -P.; POHL, M. -M.. Characterization of cobalt oxide supported on titania prepared by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, p. 35-42, 2004.

18. MOLINA, R.; CENTENO, M. A.; PONCELET, G.. α -Alumina-supported nickel catalysts prepared with nickel acetylacetonate. 1. Adsorption in the liquid phase. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 6036-6046, 1999.
19. NUNES, G. G.. Alcóxidos Polinucleares Heterometálicos de Vanádio, Ferro e Titânio: Síntese, Caracterização e Aplicações. Curitiba, 2004. **Tese de Doutorado** (Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
20. DRAGO, R. S.. Physical methods for chemists. 2nd ed. Philadelphia: Saunders College and Harcourt Brace, p. 559, 560, 579. 1992.
21. KRZYSZEK, J.; FIEDLER, A. T.; SOKOL, J. J.; OZAROWSKI, A.; ZVYAGIN, S. A.; BRUNOLD, T. C.; LONG, J. R.; BRUNEL, L-C.; TELSER, J.. Pseudooctahedral complexes of vanadium(III): electronic structure investigation by magnetic and electronic spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 5645-5658, 2004.
22. COTTON, F. A.; EXTINE, M. W.; FALVELLO, L. R.; LEWIS, D. B.; LEWIS, G. E.; MURILLO, C. A.; SCHWOTZER, W.; TOMAS, M.; TROUP, J. M.. Four compounds containing oxo-centered trivanadium cores surrounded by six μ, η^2 -carboxylato groups. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 3505-3512, 1986.
23. CASTRO, S. L.; STREIB, W. E.; SUN, J-S.; CHRISTOU, G.. Structural, spectroscopic, and magnetochemical characterization of the trinuclear vanadium(III) carboxylates $[V_3O(O_2CR)_6L_3](ClO_4)$ (R = various groups; L = pyridine, 4-picoline, 3,5-lutidine). **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 4462-4468, 1996.
24. COTTON, F. A.; LEWIS, G. E.; MOTT, G. N.. New trinuclear, oxo-centered, basic carboxylate compounds of transition metals. 3. Syntheses and X-ray studies of the trivanadium(III,III,III) and trivanadium(II,III,III) compounds $[V_3(\mu_3-O)(CH_3CO_2)_6(CH_3COOH)_2(thf)]^+[VCl_4(CH_3COOH)_2]^-$ and $V_3(\mu_3-O)(CF_3CO_2)_6(thf)_3$ with "classical" triangular structures. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 3316-3321, 1982.
25. FRY, F. H.; DOUGAN, B. A.; McCANN, N.; ZIEGLER, C. J.; BRASCH, N. E.. Characterization of novel vanadium(III)/acetate clusters formed in aqueous solution. **Inorganic Chemistry Communication**, v. 44, p. 5197-5199, 2005.
26. MUKHERJEE, R.; DOUGAN, B. A.; FRY, F. H.; BUNGE, S. D.; ZIEGLER, C. J.; BRASCH, N. E.. Structural and spectroscopic evidence for the formation

of trinuclear and tetranuclear vanadium(III)/carboxylate complexes of acetate and related derivatives in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, v. 46, p. 1575-1578, 2007.

27. NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th, New York: John Wiley & Sons, 1997.
28. RAPTOPOULOU, C. P.; PASCHALIDOU, S.; PANTAZAKI, A. A.; TERZIS, A.; PERLEPES, S. P.; LIALIARIS, Th.; BAKALBASSIS, E. G.; MROZINSKI, J.; KYRIAKIDIS, D. A.. Bis(acetate)bis(1-methyl-4,5-diphenylimidazole) copper(II): Preparation, characterization, crystal structure, DNA strand breakage and cytogenetic effect. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 71, p. 15-27, 1998.
29. NAUMOV, P.; RISTOVA, M.; SOPTRAJANOV, B.; ZUGIK, M.. Vibrational spectra of bis(acetato)tetrakis(imidazole)copper(II). **Journal of Molecular Structure**, v. 598, p. 235-243, 2001.
30. McCUSKER, J. K.; JANG, HO, G.; WANG, J. S.; CHRISTOU, G.; HENDRICKSON, D. N.. Ground-state variability in μ_3 -oxide trinuclear mixed-valence manganese complexes: spin frustration. **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 1874-1880, 1992.
31. JAYASOORIYA, U. A.; CANNON, R. D.; WHITE, R. P.; STRIDE, J. A.; GRINTER, R.; KEARLEY, G. J.. Exchange interactions in trinuclear basic chromium(III) clusters: Direct observation of the magnetic spectrum by inelastic neutron scattering. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 9303-9310, 1993.
32. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; SWANWICK, J. D.; WARDLAW, W.. Structural chemistry of the alkoxides, Part IV. Normal alkoxide of silicon, titanium and zirconium. **Journal of the Chemical Society**, p. 2025-2030, 1953.

CAPÍTULO 6

PROCESSAMENTOS SOL-GEL DO PRODUTO A – SÓLIDO ALARANJADO

O sólido alaranjado (produto A), obtido através da reação entre $[V(acac)_3]$ e $[NaTi(OPr^i)_5]_\infty$ (Capítulo 5), foi submetido ao processamento sol-gel em duas condições distintas, conforme as metodologias descritas a seguir. No Método 1, o processamento foi conduzido na presença de ácido acético. Este reagente foi adicionado para que atuasse como um ácido de Lewis, protonando os ligantes isopropóxido e liberando grupos acetato em solução. Estes últimos atuariam como ligantes formadores de pontes, favorecendo a formação de espécies heterometálicas entre os íons de metais de transição e Na^+ .

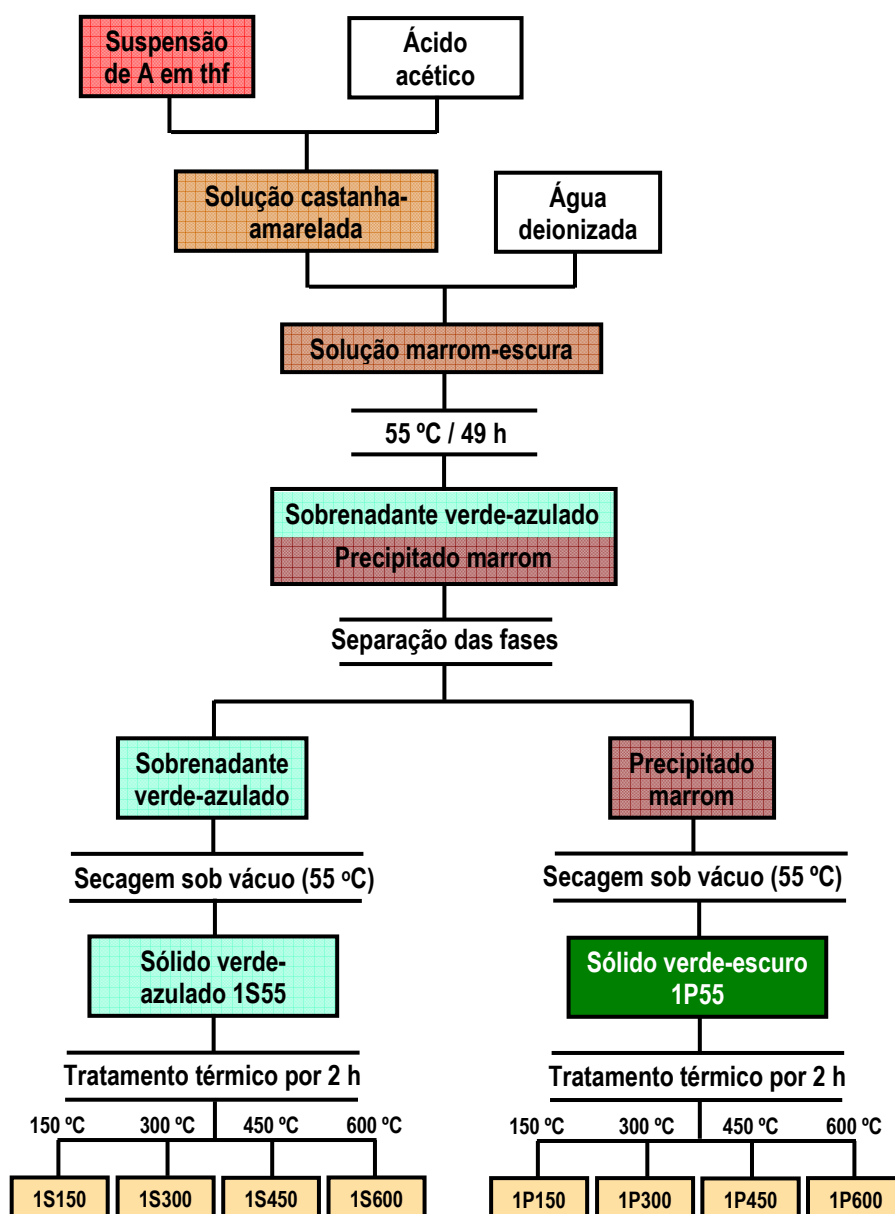
6.1 EXPERIMENTAL

MÉTODO 1 – PROCESSAMENTO SOL-GEL DO SÓLIDO ALARANJADO, PRODUTO A, NA PRESENÇA DE ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL (FLUXOGRAMA 6.1)

Primeiramente preparou-se uma suspensão vermelho-escura que continha 1,59 g do sólido alaranjado em 120 mL de thf. Depois disso, a suspensão recebeu a adição lenta de 1,5 mL ($m = 1,57$ g; $n = 26,2$ mmol) de ácido acético glacial, o que levou à formação de uma solução límpida castanha-amarelada. Esta, por sua vez, recebeu a adição, gota-a-gota, de 8 mL (0,44 mol) de água deionizada. O ácido acético e a água tiveram suas fases gasosas trocadas exaustivamente por N_2 imediatamente antes do uso. Depois da adição de água, a solução tornou-se marrom-escura e foi aquecida a 55 °C ao ar. Após 18 h de reação, a mistura era composta de uma fase sólida marrom e um sobrenadante

verde-escuro brilhante. Completadas 22 horas de reação, o sobrenadante adquiriu uma coloração verde-azulada e o precipitado continuou marrom. Depois disso, não foi observada mais nenhuma mudança visual na mistura, que foi mantida a 55 °C por um total de 49 h. Após este período, as duas fases da mistura reacional foram separadas e secadas individualmente. O sobrenadante verde-azulado foi secado sob vácuo a 55 °C por 2 h, o que rendeu um sólido de mesma coloração (m = 0,32 g; **1S55**). Alíquotas deste sólido foram submetidas a tratamentos térmicos por 2 h a 150 (**1S150**), 300 (**1S300**), 450 (**1S450**) e 600 °C (**1S600**). O sólido marrom (precipitado) também foi secado sob vácuo a 55 °C por 2 h, tornando-se verde-escuro (m = 0,44 g; **1P55**). Alíquotas do sólido **1P55** também foram submetidas a tratamentos térmicos nas mesmas condições empregadas para **1S55**, rendendo as amostras **1P150**, **1P300**, **1P450** e **1P600**.

O número “1” nos códigos das amostras indica o processamento sol-gel pelo *Método 1*, que é o que utiliza *ácido acético glacial*. As letras “S” ou “P” indicam a fase de onde os óxidos foram obtidos, *sobrenadante* ou *precipitado*, respectivamente, e os números seguintes a estas letras correspondem às temperaturas de secagem ou tratamento térmico.



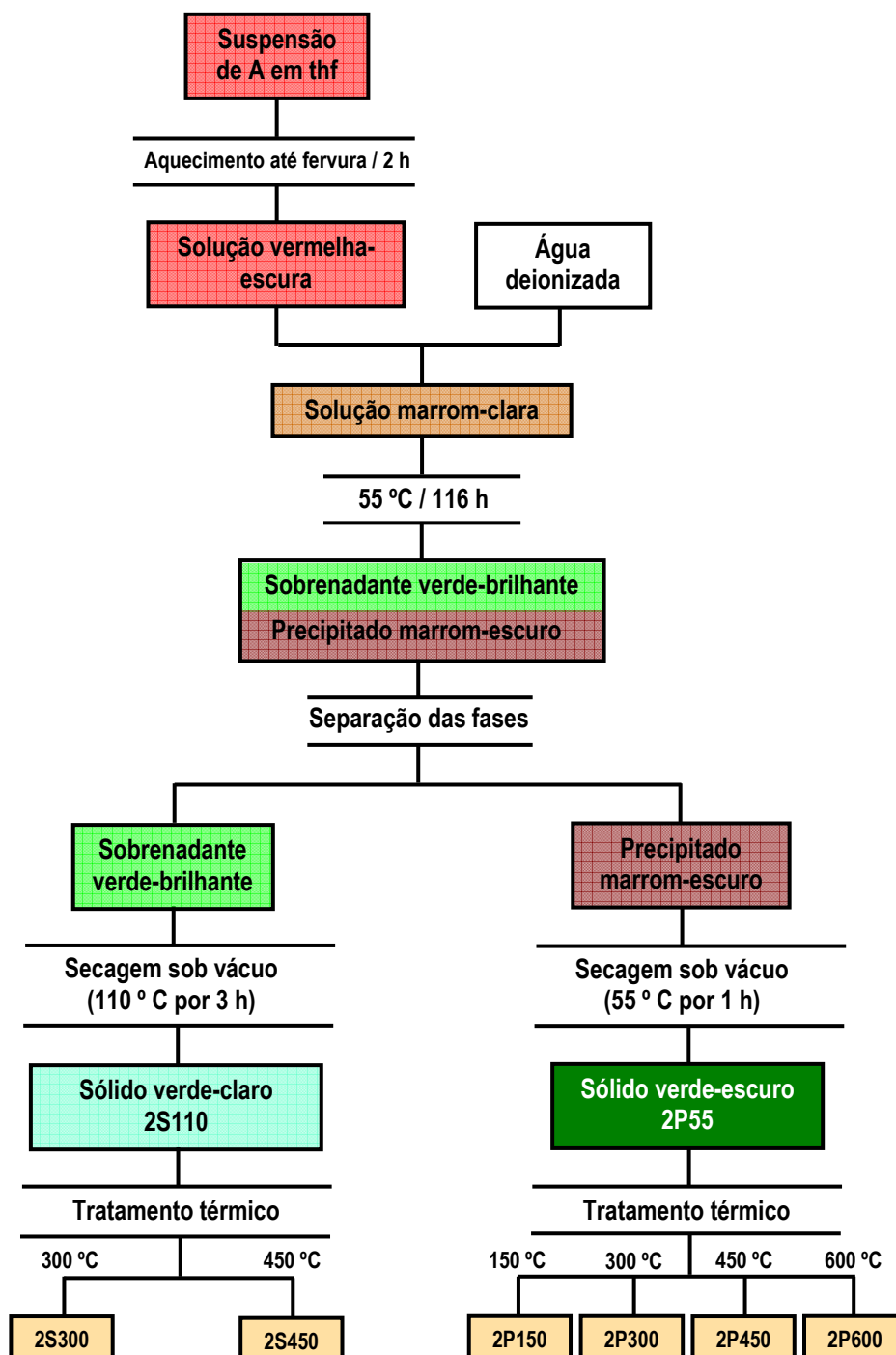
FLUXOGRAMA 6.1: Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do sólido alaranjado **A** na presença de ácido acético.

MÉTODO 2 – PROCESSAMENTO SOL-GEL DO SÓLIDO ALARANJADO, PRODUTO A, SEM ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL (FLUXOGRAMA 6.2)

Primeiramente preparou-se uma suspensão vermelha-escura que continha 1,38 g do sólido alaranjado **A** em 110 mL de thf. Esta suspensão foi aquecida até a fervura por 2 h, para facilitar a solubilização de **A**. Depois disso, a solução ainda quente recebeu a adição, gota-a-gota, de 7 mL (0,38 mol) de água

deionizada, que teve sua fase gasosa trocada exaustivamente por N₂ imediatamente antes do uso. Depois da adição das primeiras gotas de água à solução vermelha-escura, esta passou para uma coloração marrom-escura e, após adicionados os 7 mL de água, a uma coloração marrom-clara. Esta solução foi então aquecida a 55 °C ao ar por 18 h, dando origem a um sólido flocoso marrom-claro que se manteve suspenso num líquido-mãe amarelo-claro. Depois de 48 h de reação, havia uma menor quantidade de sólido, este de cor marrom-escura, e o sobrenadante tinha se tornado verde brilhante. A mistura foi mantida em reação por um total de 116 h, porém não foi observada mais nenhuma mudança visual. Transcorrido este período, as duas fases foram separadas e secadas individualmente. O sobrenadante foi secado sob vácuo a 110 °C por 3 h, originando um sólido verde-claro, produto **2S110** (massa não determinada por se tratar de pequena quantidade). Alíquotas deste sólido foram submetidas a tratamento térmico a 300 (**2S300**) e 450 °C (**2S450**). O sólido marrom-escuro (precipitado) foi secado sob vácuo a 55 °C por 2 h, mudando sua coloração depois de seco para verde-escuro, produto **2P55** (m = 0,50 g). Alíquotas do sólido **2P55** foram tratadas a 150 (**2P150**), 300 (**2P300**), 450 (**2P450**) e 600 °C (**2P600**).

O número “2” nos códigos das amostras indica o processamento sol-gel pelo *Método 2*, ou seja, sem a adição de *ácido acético*. As letras “S” ou “P” indicam a fase de onde os óxidos foram obtidos, sobrenadante ou precipitado, respectivamente, e os números seguintes a estas letras correspondem às temperaturas de secagem ou tratamento térmico.



FLUXOGRAMA 6.2: Procedimento experimental empregado no processamento sol-gel do sólido alaranjado **A** sem a presença de ácido acético.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 6.1 mostra uma relação das amostras que serão discutidas nesta seção, conforme relatado na parte experimental deste capítulo.

TABELA 6.1: Códigos das amostras obtidas através dos processamentos sol-gel do sólido alaranjado (produto **A**) na presença ou ausência de ácido acético.

Sólido alaranjado	Sobrenadante (série S)		Precipitado (série P)	
	Temperatura de secagem ou de tratamento térmico	Código da amostra	Temperatura de secagem ou de tratamento térmico	Código da amostra
Com Ácido Acético (série 1)	55 °C	1 S 55	55 °C	1 P 55
	150 °C	1 S 150	150 °C	1 P 150
	300 °C	1 S 300	300 °C	1 P 300
	450 °C	1 S 450	450 °C	1 P 450
	600 °C	1 S 600	600 °C	1 P 600
Sem Ácido Acético (série 2)	110 °C	2 S 110	55 °C	2 P 55
			150 °C	2 P 150
	300 °C	2 S 300	300 °C	2 P 300
			450 °C	2 P 450
	450 °C	2 S 450	600 °C	2 P 600

O primeiro tratamento térmico para o conjunto de amostras **2S** foi feito a 110 °C, pois não foi possível secar esta amostra em temperaturas mais baixas. O produto **2S110** foi analisado somente por DRX-pó, pois esta fração continha pouco sólido, que foi empregado em seguida para os tratamentos térmicos a 300 e 450 °C. Todas as demais amostras provenientes dos processamentos sol-gel de **A** (na presença e na ausência de ácido acético, Tabela 6.1) foram submetidas à análise por difratometria de raios X de pó, espectroscopia de absorção na região

do infravermelho, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

6.2.1 ANÁLISES DOS PRODUTOS DO PROCESSAMENTO SOL-GEL DO PRECURSOR **A** POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (PÓ)

Os difratogramas registrados para **1P55-600** e para **2P55-600** são apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2, respectivamente, e os resultados indicam a formação do bronze de vanádio e sódio α -NaVO₃ (JCPDF 32-1197). A comparação entre os difratogramas registrados para **1P600**, **2P600** e o relatado em JCPDF 32-1197 para α -NaVO₃ é apresentada na Figura 6.3, enquanto a Tabela A.3.1 (Anexos) compara as posições dos picos de difração observados para **1P150-600**, **2P55-600** e os relatados para o α -NaVO₃.

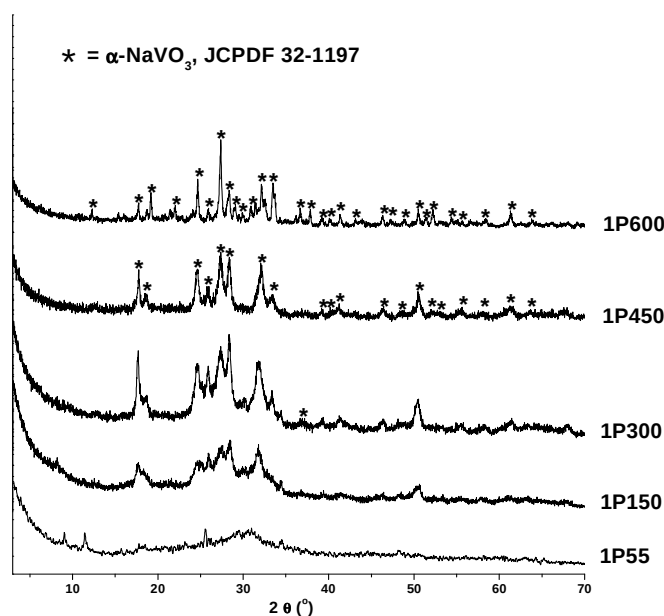


FIGURA 6.1: Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos **1P55-600**. Velocidades de varreduras (°/min): **1P55-300** = 0,75; **1P450-600** = 0,60.

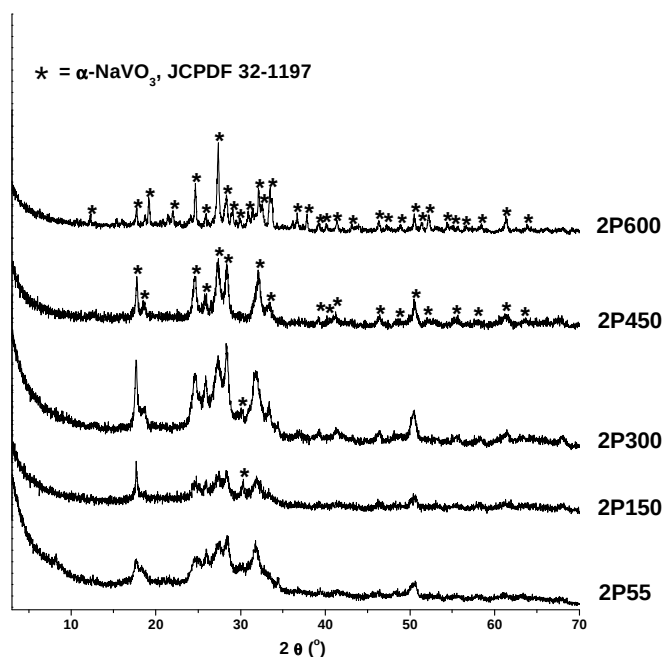


FIGURA 6.2: Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos **2P55-600**. Velocidades de varredura (°/min): **2P55** = 0,30; **2P150** = 0,43; **2P300-600** = 1,12.

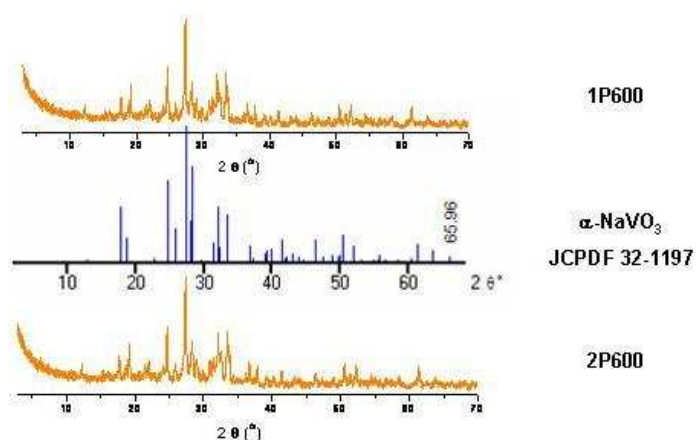


FIGURA 6.3: Comparação entre os difratogramas registrados para **1P600**, **2P600** e $\alpha\text{-NaVO}_3$ (JCPDF 32-1197).

Bronzes de vanádio são fases de composição variável, resultantes da incorporação de átomos de outros metais em posições intersticiais de óxidos de vanádio. Estes materiais encontram aplicações em dispositivos eletrocromicos, catalisadores e materiais supercondutores. Os principais bronzes de vanádio são óxidos de valência mista do tipo $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{M}_x\text{V}_3\text{O}_7$, $\text{M}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$, M_xVO_2 , $\text{M}_x\text{V}_5\text{O}_{13}$,

$M_xV_6O_{16}$, $M_xV_6O_{15}$ e $M_xV_4O_{11}$, onde M é um metal mono-, di- ou trivalente e x é variável.¹ As propriedades magnéticas e eletrônicas desses bronzes são dependentes da concentração de M e de sua natureza.² Os bronzes com estruturas do tipo perovskita (ABO_3 , Figura 6.4) têm atraído a atenção de pesquisadores devido às suas propriedades magnéticas e eletrônicas.

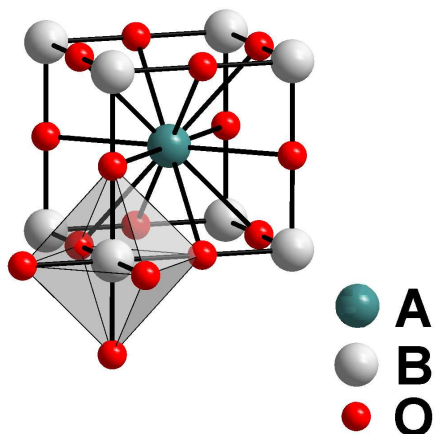


FIGURA 6.4: Representação da estrutura espacial de bronzes do tipo perovskita, ABO_3 .

Perovskitas com íons $3d^1$ ($B = Ti^{III}$ e V^{IV}) são particularmente interessantes, pois mesmo composições similares mostram propriedades eletrônicas muito diferentes.³ Um exemplo de óxido de vanádio que pertence a esta classe é o metavanadato de sódio, $NaVO_3$, cuja formação foi observada nas amostras **1P150-600** e **2P55-600**. A fase α - $NaVO_3$ é descrita como sendo ferroelétrica à temperatura ambiente, perdendo esta propriedade acima de 380 °C em virtude da ocorrência de pequenas mudanças estruturais.⁴ Este bronze é obtido geralmente em reação no estado sólido entre uma mistura 1:1 de Na_2CO_3 e V_2O_5 em altas temperaturas (803 K por 90 h).³⁻⁶ Nos dois processamentos sol-gel descritos neste trabalho, a fase α - $NaVO_3$ já apresenta início de cristalização a 150 °C, ou seja, é obtida em temperaturas inferiores às relatadas.

Na análise por DRX de pó, as amostras **2S110** e **2S300** apresentaram halos característicos de espécies amorfas ou picos de difração bastante alargados (Figura 6.5). Já para **2S450**, os resultados indicam a formação do bronze não estequiométrico $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_{8-y}$ (JCPDF 45-0498). A Figura 6.6 apresenta uma comparação entre os difratogramas registrados para **2S450** e para $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_{8-y}$ e a Tabela A.3.2 (Anexos) apresenta uma comparação entre os picos de difração observados para esta amostra e os relatados para o bronze.

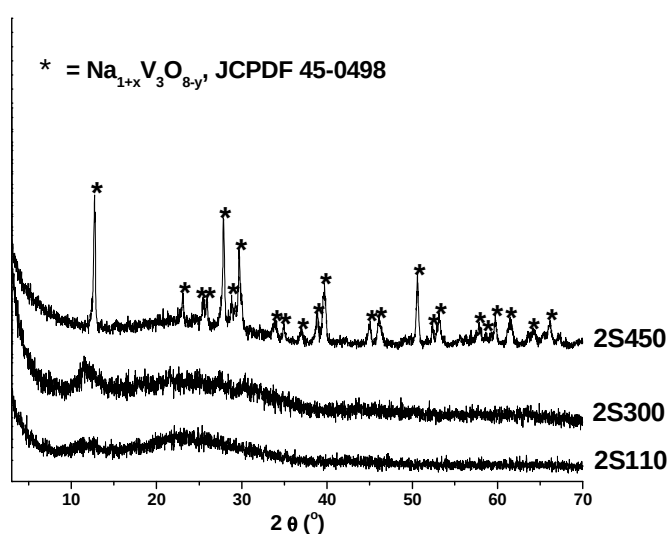


FIGURA 6.5: Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos **2S110-450**. Velocidades de varredura ($^{\circ}/\text{min}$): **2S110-300** = 0,92; **2S450** = 1,12.

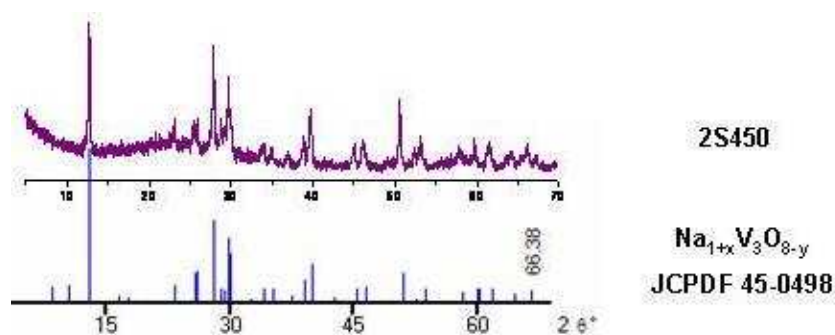


FIGURA 6.6: Comparação entre o difratograma registrado para **2S450** e o observado para a espécie $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_{8-y}$ (JCPDF 45-0498).

Para a amostra **1S55** (Figura 6.7), o difratograma é parecido com o observado para $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ (JCPDF 24-1155 e 19-1259), mas os picos de difração encontram-se um pouco deslocados das posições esperadas. Isto pode indicar a formação de uma espécie semelhante, talvez uma outra fase cristalina do mesmo óxido, ou mesmo um óxido misto de vanádio e sódio (e/ou titânio) ainda não descrito na literatura. É possível observar mudanças graduais nos perfis de difração entre 55 e 450 °C, que indicam a ocorrência de transições de fase (Figura 6.7); a natureza cristalográfica das fases obtidas ainda não pôde ser determinada com precisão.

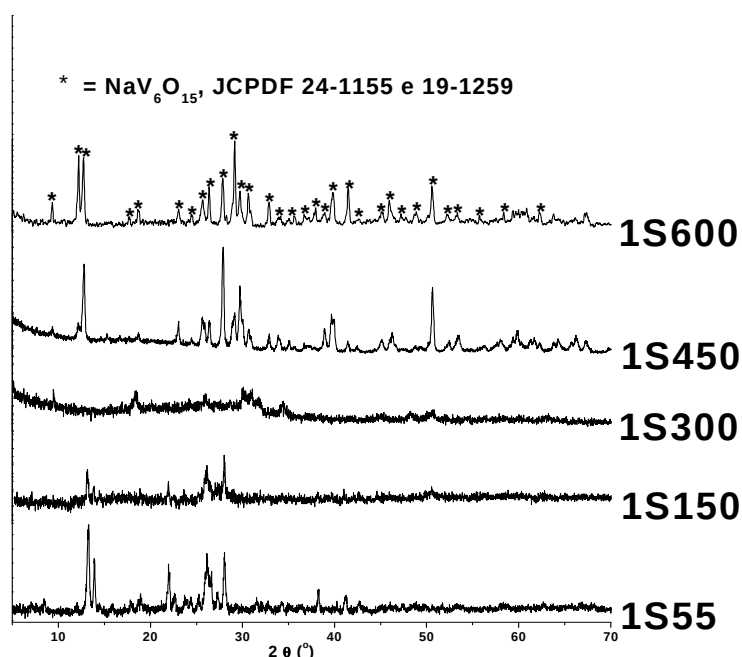


FIGURA 6.7: Difratogramas de raios X (pó) obtidos para os sólidos **1S55-600**. Velocidade de varredura: 0,60 °/min.

Uma análise preliminar das posições e das intensidades relativas dos picos de difração registrados para as amostras **1S450-600** sugeriu a formação de uma mistura de dois óxidos mistos de vanádio e sódio. Para confirmação, os dados de difração do sólido **1S600** foram submetidos a um refinamento pelo método de Rietveld. Inicialmente, foi realizada uma nova coleta de dados da

amostra, desta vez empregando uma velocidade de varredura de 0,20 °/min, para a obtenção de um difratograma de melhor resolução e com uma relação sinal/ruído mais alta. A quantidade muito pequena de sólido disponível para a análise fez com que este novo difratograma apresentasse um halo característico de espécies amorfas, atribuído ao vidro do porta amostras. A presença do halo, no entanto, não prejudicou a análise dos dados coletados para **1S600** pelo método de Rietveld.

No refinamento, foram identificadas duas fases cristalinas na amostra **1S600**, sendo estas $\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ e $\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$. Os modelos estruturais adotados nos refinamentos correspondem às fichas ICSD 31208 para a fase $\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ (mineral bannermanita, Figura 6.8) e ICSD 245255 para a fase $\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ (Figura 6.9). A Figura 6.10 traz os difratogramas de DRX-pó experimental e teórico obtidos para **1S600**. Os dois óxidos mistos identificados em **1S600** possuem valência mista ($\text{V}^{\text{IV/V}}$) e três sítios octaédricos distintos para o metal de transição, identificados com cores diferentes nas figuras. As Tabelas 6.2 e 6.3 apresentam os dados cristalográficos dos dois modelos estruturais adotados para o início do refinamento de Rietveld.

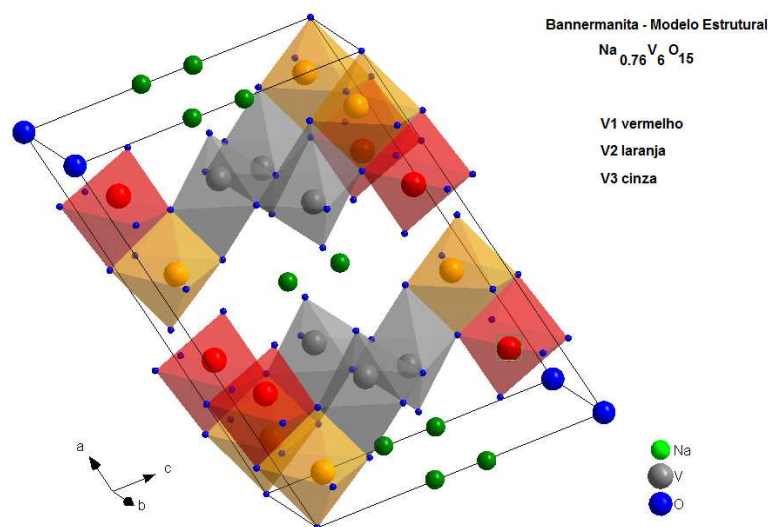


FIGURA 6.8: Representação esquemática da estrutura espacial do óxido $\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ (mineral bannermanita), ficha ICSD 31208.

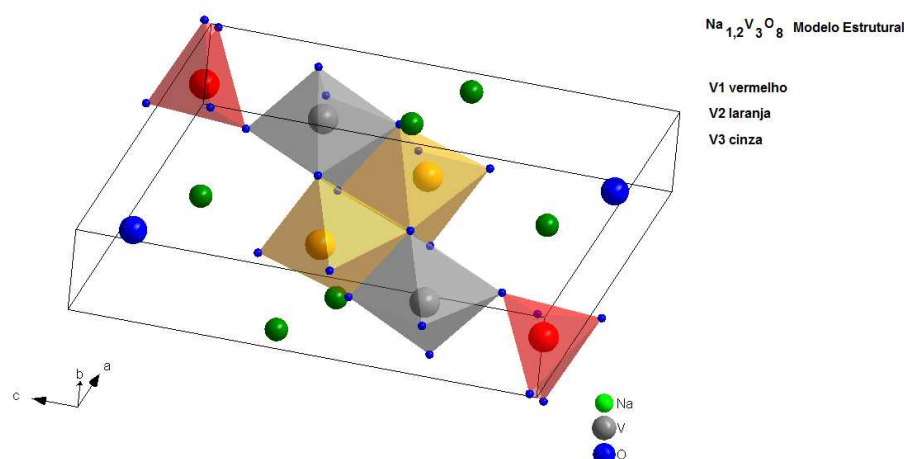


FIGURA 6.9: Representação esquemática da estrutura espacial do óxido $\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$, ficha ICSD 245255.

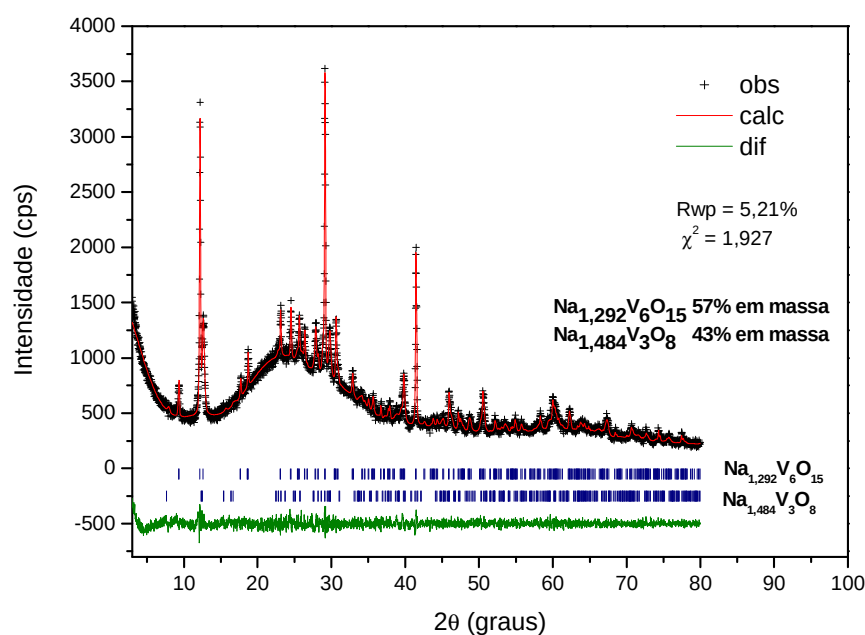


FIGURA 6.10: Difratomogramas de raios X experimental e teórico obtidos para a amostra **1S600**. Velocidade de varredura do difratograma experimental: 0,20 °/min.

TABELA 6.2: Dados do modelo estrutural adotado para a fase $\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ (bannermanita), ficha ICSD 31208. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.

Grupo espacial	C 1 2/m 1				
Sistema cristalino	monoclínico				
Parâmetros reticulares	$a = 15,413 (7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 3,615 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 109,29^\circ$ $c = 10,066 (8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$				
Volume da cela unitária ($\text{\AA}^3$)	529,37				
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	2				
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	sof
Na1	4i	0,02	0,0	0,411	0,38
V1	4i	0,337	0,0	0,1030	1,0
V2	4i	0,1163	0,0	0,1176	1,0
V3	4i	0,2873	0,0	0,4100	1,0
O1	2a	0,0	0,0	0,0	1,0
O2	4i	0,8171	0,0	0,058	1,0
O3	4i	0,6342	0,0	0,078	1,0
O4	4i	0,4354	0,0	0,218	1,0
O5	4i	0,2618	0,0	0,221	1,0
O6	4i	0,1070	0,0	0,272	1,0
O7	4i	0,7554	0,0	0,426	1,0
O8	4i	0,3952	0,0	0,469	1,0

TABELA 6.3: Dados do modelo estrutural adotado para a fase $\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$, ficha ICSD 245255. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.

Grupo espacial	P 1 2 ₁ /m 1				
Sistema cristalino	monoclínico				
Parâmetros reticulares	$a = 7,3316 (7) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$				
	$b = 3,6070 (4) \text{ \AA} \quad \beta = 107,368^\circ$				
	$c = 12,139 (1) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$				
Volume da cela unitária ($\text{\AA}^3$)	306,38				
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	2				
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	sof
Na1	2e	0,6657	0,25	0,1741	1,0
Na2	2e	0,995	0,25	0,558	0,21
V1	2e	0,1792	0,25	0,0409	1,0
V2	2e	0,6020	0,75	0,4195	1,0
V3	2e	0,2325	0,25	0,3102	1,0
O1	2e	-0,0987	0,25	-0,0391	1,0
O2	2e	0,0117	0,25	0,2360	1,0
O3	2e	0,3053	0,75	0,3284	1,0
O4	2e	0,3382	0,25	0,1757	1,0
O5	2e	0,8056	0,75	0,5382	1,0
O6	2e	0,5314	0,25	0,4274	1,0
O7	2e	0,6880	0,75	0,3111	1,0
O8	2e	0,995	0,25	0,558	1,0

O refinamento de Rietveld foi conduzido até que os indicadores de qualidade fossem os melhores possíveis. Após este procedimento, os índices de concordância finais foram $R_{wp} = 5,21 \%$, $\chi^2 = 1,927$ e $RF^2 = 4,71 \%$, que indicam um bom ajuste dos perfis calculado e experimental. Após o refinamento, determinou-se a proporção entre as fases, de 57 % em massa para a

bannermanita ($\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$, Figura 6.11) e 43 % em massa para a fase $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$ (Figura 6.12). As Tabelas 6.4 e 6.5 trazem os valores dos parâmetros estruturais refinados para os dois produtos.

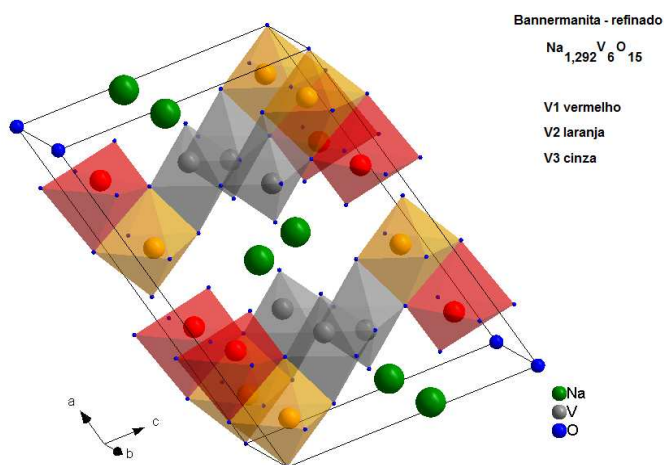


FIGURA 6.11: Representação esquemática da estrutura cristalina da fase $\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$ (bannermanita), presente na amostra **1S600**, após o refinamento de Rietveld.

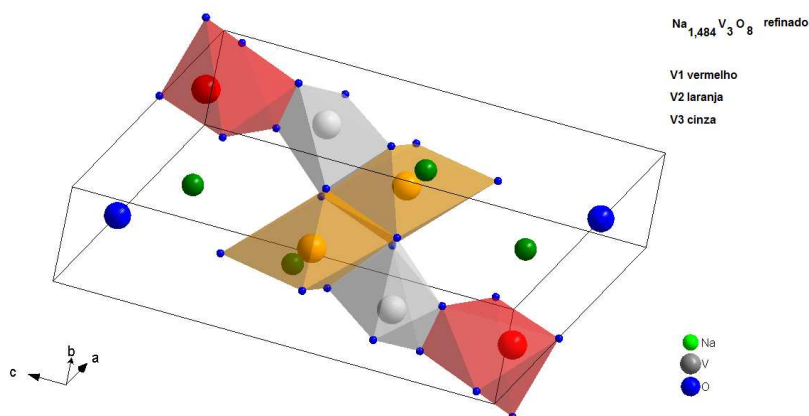


FIGURA 6.12: Representação esquemática da estrutura cristalina da fase $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$, presente na amostra **1S600**, após o refinamento de Rietveld.

TABELA 6.4: Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento de Rietveld para a fase bannermanita, $\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.

Grupo espacial	C 1 2/m 1					
Sistema cristalino	monoclínico					
Parâmetros reticulares	$a = 15,4266 (6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 3,6124 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 109,552^\circ$ $c = 10,0752 (7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$					
Volume da cela unitária ($\text{\AA}^3$)	529,08 (6)					
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	2					
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	sof	Uiso
Na1	4i	-0,016 (1)	0,0	0,412 (2)	0,65 (2)	1,692
V1	4i	0,3354 (3)	0,0	0,100 (9)	1,0	2,229
V2	4i	0,1173 (3)	0,0	0,1152 (9)	1,0	1,618
V3	4i	0,2927 (4)	0,0	0,4139 (9)	1,0	1,783
O1	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	1,731
O2	4i	0,8330 (9)	0,0	0,080 (3)	1,0	2,105
O3	4i	0,6244 (9)	0,0	0,102 (3)	1,0	1,968
O4	4i	0,4183 (9)	0,0	0,233 (3)	1,0	2,015
O5	4i	0,272 (1)	0,0	0,238 (3)	1,0	2,115
O6	4i	0,110 (1)	0,0	0,286 (3)	1,0	2,069
O7	4i	0,753 (1)	0,0	0,424 (3)	1,0	1,975
O8	4i	0,390 (1)	0,0	0,491 (3)	1,0	2,117

TABELA 6.5: Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento de Rietveld para a fase $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.

Grupo espacial	P 1 2 ₁ /m 1					
Sistema cristalino	monoclínico					
Parâmetros reticulares	$a = 7,497 \text{ (2) \AA}$		$\alpha = 90^\circ$			
	$b = 3,632 \text{ (1) \AA}$		$\beta = 108,90 \text{ (2) }^\circ$			
	$c = 12,162 \text{ (2) \AA}$		$\gamma = 90^\circ$			
Volume da cela unitária (Å ³)	313,3 (1)					
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	2					

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	sof	Uiso
Na1	2e	0,696 (5)	0,25	0,179 (2)	1,0	2,941
Na2	2e	0,95 (1)	0,25	0,494 (7)	0,48 (3)	2,500
V1	2e	0,197 (2)	0,25	0,038 (1)	1,0	2,203
V2	2e	0,598 (2)	0,75	0,437 (1)	1,0	1,814
V3	2e	0,206 (2)	0,25	0,3145 (9)	1,0	2,235
O1	2e	-0,164 (6)	0,25	-0,086 (3)	1,0	2,788
O2	2e	0,037 (5)	0,25	0,192 (3)	1,0	2,767
O3	2e	0,277 (7)	0,75	0,359 (3)	1,0	2,692
O4	2e	0,294 (6)	0,25	0,230 (4)	1,0	3,151
O5	2e	0,776 (5)	0,75	0,533 (3)	1,0	2,734
O6	2e	0,574 (6)	0,25	0,429 (3)	1,0	2,770
O7	2e	0,750 (7)	0,75	0,283 (3)	1,0	2,902
O8	2e	0,295 (5)	0,25	-0,034 (4)	1,0	2,664

Os resultados do refinamento mostram que os dois óxidos presentes em **1S600**, e em especial a espécie $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$, possuem estruturas cristalinas mais distorcidas do que as observadas nos modelos estruturais. Isto pode ser visualizado pela comparação das representações esquemáticas apresentadas nas Figuras 6.8 e 6.11 (para $\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ e $\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$, respectivamente) e

Figuras 6.9 e 6.12 (para $\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ e $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$, respectivamente), com atenção para os octaedros de coordenação dos centros de vanádio.

Adicionalmente, a fase $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$ foi a que apresentou a maior variação no volume da cela unitária quando comparada ao modelo estrutural ($306,38 \text{ \AA}^3$ descrito em ICSD 245255 *versus* $313,3(1) \text{ \AA}^3$ após o refinamento de Rietveld, Tabelas 6.3 e 6.5, respectivamente). Isto poderia ser atribuído à presença de uma quantidade maior de íons vanádio(IV) na amostra, que estariam substituindo o vanádio(V) do modelo estrutural. Os raios iônicos de V^{IV} e V^{V} , ambos em ambiente octaédrico, são iguais a 72 e 68 pm, respectivamente,^{7,8} o que poderia levar a uma expansão da cela unitária com a incorporação de V^{IV} .

A existência de uma quantidade maior de íons V^{IV} nos óxidos presentes em **1S600**, em relação ao teor previsto no modelo de valência mista, deve-se provavelmente à ação redutora de moléculas ou resíduos orgânicos no recorrer do processamento sol-gel ou do tratamento térmico que deu origem a **1S600**.⁹ A presença de uma maior quantidade de centros de vanádio(IV) no óxido acarreta em uma maior quantidade de íons Na^+ inseridos na estrutura cristalina, necessários para o balanceamento das cargas no óxido final, e isto também poderia levar à variação observada no volume da cela unitária. Isto parece estar ocorrendo efetivamente em **1S600**, como indicado pelas fórmulas mínimas do modelo estrutural ($\text{Na}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$) e do produto $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$ em **1S600**.

Portanto, a análise por DRX-pó dos quatro conjuntos de amostras discutidos neste capítulo: **1P55-600** e **1S55-600** (obtidos na presença de ácido acético), bem como **2P55-600** e **2S110-450** (preparados sem ácido acético), indica a formação de óxidos mistos contendo vanádio e sódio. No entanto, a dosagem dos teores de metais no precursor **A** (Capítulo 5) evidencia que este produto contém, além de sódio (3,47 %), também vanádio (9,28 %) e uma

quantidade menor de titânio (1,48 %). Dessa forma, esperava-se que os óxidos gerados a partir de **A** também contivessem estes metais. Uma vez que todas as fases geradas nos dois processamentos sol-gel foram caracterizadas (precipitados e sobrenadantes), pelo menos parte das amostras já discutidas deveriam conter óxidos heterometálicos de V, Ti e Na. Também não foram observados, nas amostras cristalinas caracterizadas por DRX-pó, halos indicativos de espécies amorfas adicionais, que pudessem ser geradas por fases contendo titânio.

Em vista disso, o aumento no volume da cela unitária de $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$ em relação ao modelo estrutural também pode estar relacionado à presença de centros de titânio(IV) substituindo o vanádio(V) em sítios octaédricos da rede, e levando à formação de soluções sólidas. Como o titânio(IV) possui um raio iônico maior do que o do vanádio(V) (74,5 e 68 pm, respectivamente, ambos hexacoordenados), sua presença na rede cristalina da fase $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$ também explicaria o aumento observado no volume da cela unitária.

6.2.2 ANÁLISES DOS PRODUTOS DO PROCESSAMENTO SOL-GEL DO PRECURSOR **A** POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros de FTIR registrados para os sólidos **1P55-600**, apresentados na Figura 6.13, apresentam quatro bandas de absorção sobrepostas na região entre $3550 - 3237 \text{ cm}^{-1}$, que podem ser bem visualizadas no espectro de **1P450** ($3550, 3476, 3415$ e 3237 cm^{-1}). Nesta região são esperadas bandas de absorção relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação O-H [$\nu(\text{O-H})$] de moléculas de água, álcool (gerado no processamento sol-gel do precursor **A**) e também de ácido acético,^{10,11} que

podem estar participando de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares. Já as bandas registradas em 1638 e 1617 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de deformação angular das ligações O-H [$\delta(\text{H-O-H})$] de água presente nas estruturas de **1P55-600**.

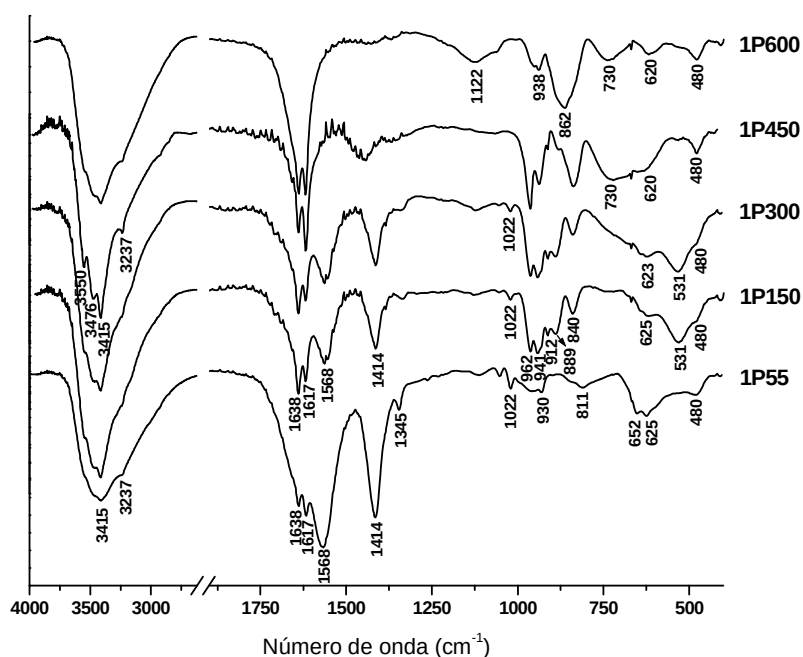


FIGURA 6.13: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os sólidos **1P55-600** em pastilhas de KBr.

As absorções na região entre 1568–1022 cm^{-1} , registradas para **1P55-300**, podem ser atribuídas à presença de moléculas orgânicas (alcóxidos, acetilacetatos e/ou carboxilatos) nas amostras. Estes resíduos orgânicos podem ser remanescentes da hidrólise do precursor **A** ou do ácido acético adicionado antes do processamento sol-gel, e são gradativamente eliminados com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Como já foi mencionado, não foi possível a identificação de nenhum óxido misto contendo os metais vanádio, titânio e sódio através das análises dos sólidos **1P55-600** por DRX-pó. No entanto, as análises por FTIR indicam que estes

materiais podem conter titânio. Bandas de absorção sugestivas da formação de um óxido misto contendo vanádio e titânio aparecem nas regiões entre 930 – 962 cm^{-1} [$\nu_s(\text{V-O})$], 811 – 912 cm^{-1} [$\nu_{as}(\text{V-O})$] e 652 – 480 cm^{-1} [$\nu(\text{Ti-O})$].^{5,12,13}

Para as alíquotas **2P55-600**, em que também foi registrada a formação de NaVO_3 (como na série **1P150-600**), observa-se espectros de FTIR muito semelhantes entre si (Figura 6.14). A análise por FTIR deste conjunto de amostras concorda com os resultados de DRX-pó, mas, diferentemente da série anterior, não foram observados registros de absorções intensas no infravermelho referentes a moléculas orgânicas em nenhum dos sólidos do conjunto **2P**. Este teor menor de resíduos orgânicos pode ter contribuído para a cristalinidade mais alta das amostras do conjunto **2P**, inclusive já a 55 °C, quando comparadas com os produtos da série **1P** (Figuras 6.1 e 6.2).

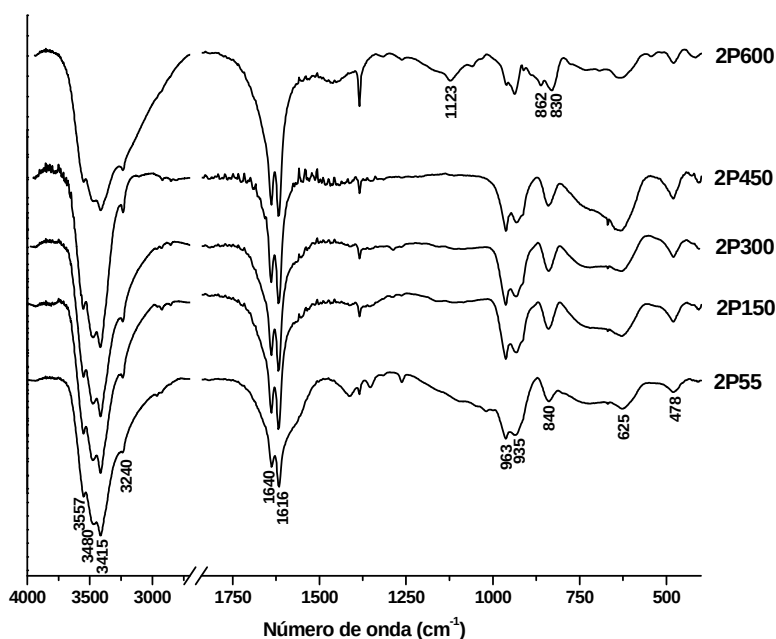


FIGURA 6.14: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para **2P55-600** em pastilhas de KBr.

Também de forma análoga ao discutido para a série anterior de amostras, as análises por FTIR indicam a formação, em **2P55-600**, de óxidos contendo titânio, além de vanádio e sódio. As absorções referentes aos estiramentos M-O são observadas em $963 - 935 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_s(\text{V-O})$], 840 cm^{-1} [$\nu_{as}(\text{V-O})$] e em 625 e 478 cm^{-1} [$\nu(\text{Ti-O})$].^{5,12,13} Este resultado é muito interessante e indica que a metodologia utilizada para obtenção das alíquotas **2P55-600** é eficiente para a obtenção de um óxido misto em temperatura muito inferior às dos métodos geralmente empregados para a obtenção desses materiais.¹⁴

As atribuições de todas as bandas de absorção referentes às ligações V-O registradas para **1P55-600** e para **2P55-600** estão de acordo com o relatado para a espécie $\alpha\text{-NaVO}_3$ (Tabela 6.6).⁴

Os espectros de FTIR registrados para o conjunto de amostras **1S55-600**, por sua vez, podem ser vistos na Figura 6.15. Os perfis de absorção destes produtos são semelhantes ao já discutido para as séries **1P** e **2P**, tendo sido observados os mesmos grupos de vibrações. Vale a pena enfatizar, no entanto, a interessante mudança de padrão espectral quando se compara **1S150** e **1S450**, com **1S300** apresentando um perfil intermediário. A perda das absorções referentes a grupamentos orgânicos, na região entre 1562 e 1200 cm^{-1} , parece estar intimamente ligada a estas transições. A ausência destas bandas de absorção nas temperaturas mais altas evidencia a conversão praticamente completa dos produtos contendo resíduos orgânicos no óxido misto final.

TABELA 6.6: Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho (cm^{-1}) registrados para **1P55-600** e para **2P55-600** em comparação com o relatado para a espécie $\alpha\text{-NaVO}_3$.⁴

Atribuições tentativas	1P55-600	2P55-600	Relatado para $\alpha\text{-NaVO}_3$ ⁴
$\nu(\text{O-H})$	3550, 3476, 3415 e 3237	3557, 3480, 3415 e 3240	—
$\delta(\text{H-O-H})$	1368 e 1617	1640 e 1616	—
$\nu(\text{C-O})$	1022	—	—
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1568	—	—
$\nu_{\text{a}}(\text{COO})$	1414	—	—
$\delta(\text{CH})$	1345	—	—
$\nu_{\text{s}}(\text{V-O})$	962, 941 e 930	963 e 935	961 e 962
$\nu_{\text{as}}(\text{V-O})$	912, 889, 840 e 811	862 e 840	916, 911, 836, 828
$\nu_{\text{as}}(\text{V-O-V})$	652	—	651
$\nu_{\text{a}}(\text{V-O-V})$	480	478	482 e 480
$\nu(\text{Ti-O})$	625, 623, 620 e 531	625	—

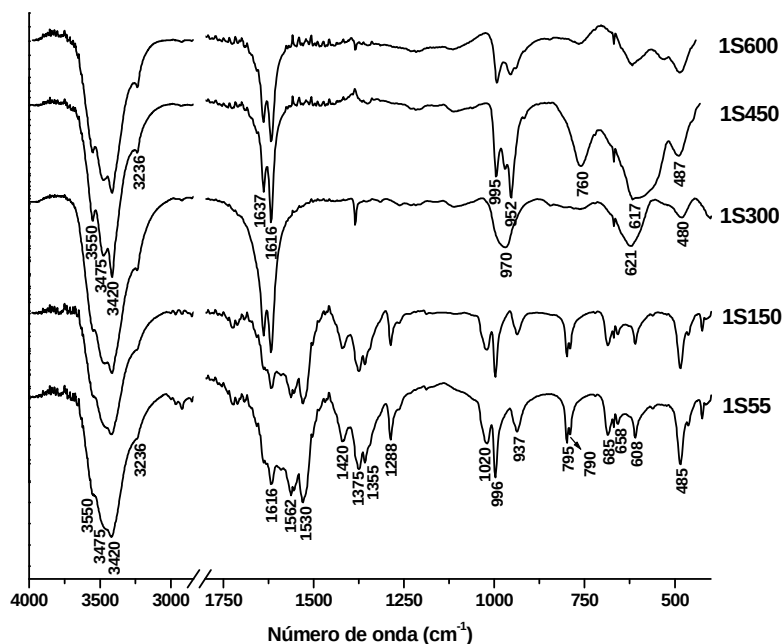


FIGURA 6.15: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os sólidos **1S55-600** em pastilhas de KBr.

A observação destes padrões espectrais distintos em **1S55-600** por FTIR concorda com o indicado anteriormente pelas análises por DRX-pó destes materiais (Figura 6.7). É possível notar que os espectros de FTIR dos sólidos **1S55-150** e **1S450-600** são, dois a dois, muito semelhantes entre si, e diferentes daquele registrado para **1S300**. Na discussão dos difratogramas da Figura 6.7, por sua vez, já tinha sido observada a ocorrência de transições de fase entre 150 e 450 °C, com uma espécie aparentemente intermediária sendo detectada após o tratamento térmico a 300 °C. Dessa forma, a análise conjunta dos dados de FTIR e DRX-pó indica que os sólidos **1S55-150** são compostos pela mesma espécie química, que ainda contém moléculas orgânicas ligadas ou associadas aos centros de vanádio e sódio (e possivelmente titânio). A 450 °C, por outro lado, obtém-se uma mistura de fases de alta cristalinidade, já sem resíduos orgânicos, bastante semelhante estruturalmente ao produto **1S600**, no qual o refinamento de

Rietveld revelou a formação de $\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$ e $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$. Neste conjunto de amostras (**1S55-600**) também há absorções que sugerem a formação de óxidos mistos contendo vanádio e titânio.^{5,12,13} A Tabela 6.7 traz a atribuição tentativa das bandas de absorção registradas para **1S55-600**.

TABELA 6.7: Atribuições tentativas dos estiramentos característicos na região do infravermelho (cm^{-1}) registrados para **1S55-600** e para **2S300-450**.^{5,12-13}

Atribuições tentativas	1S55-600	2S300-450
$\nu(\text{O-H})$	3550, 3475, 3420 e 3236	6552, 6477 e 3415 ^b 3518, 3441 e 3396 ^c
$\delta(\text{H-O-H})$	1637 e 1616	1637 e 1618 ^b 1632 ^c
$\delta(\text{CH})^a$	1288 e 1355	1261
$\nu(\text{C-O})^a$	1020 e 996	1110, 1095, 1020 e 988
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})^a$	1562	—
$\nu_{\text{a}}(\text{COO})^a$	1530, 1420	—
$\delta(\text{C-O})^a$	1375	—
$\nu(\text{V-O})$	970, 952 e 937	953 e 802
$\delta(\text{O-C-O})$	658	—
$\nu(\text{M-O})$, onde M = Ti ou V	795, 790, 760, 685, 621, 617, 608, 487, 485 e 480	766, 618, 614, 562, 483 e 448

^a = Para a série **1S55-600**, estas bandas de absorção são observadas apenas em **1S55-150**.

^b = Bandas de absorção referentes somente à amostra **2S300**.

^c = Bandas de absorção referentes somente à amostra **2S450**.

Já os espectros de FTIR registrados para os sólidos **2S300** e **2S450** revelam perfis bem diferentes entre si (Figura 6.16), observação esta concordante com os resultados da análise por DRX-pó (Figura 6.5). As bandas nas regiões de $\nu(\text{O-H})$ ($3552\text{--}3396\text{ cm}^{-1}$) e de $\delta(\text{H-O-H})$ ($1640\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$) revelam a existência de

ambientes distintos para grupos hidroxila (água e/ou álcool) nos dois sólidos. As amostras diferem também, significativamente, na região de absorção de moléculas ou resíduos orgânicos ($1261\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$), sendo que, de todas as quatro séries de produtos analisados por FTIR e discutidos até o momento, somente neste conjunto (**2S300-450**) observa-se a presença de bandas relativamente intensas, características de grupos orgânicos, em temperaturas superiores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes resultados sugerem uma interação forte entre estes grupos e o óxido não-estequiométrico $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_{8-y}$, formado em **2S450**. As absorções que sugerem a formação de um óxido misto de V/Ti em **2S300-450** aparecem nas regiões entre 988 cm^{-1} 802 cm^{-1} [$\nu(\text{V-O})$] e entre $766\text{--}448\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{Ti-O})$].^{5,12,13} Todas as atribuições tentativas podem ser vistas na Tabela 6.7.

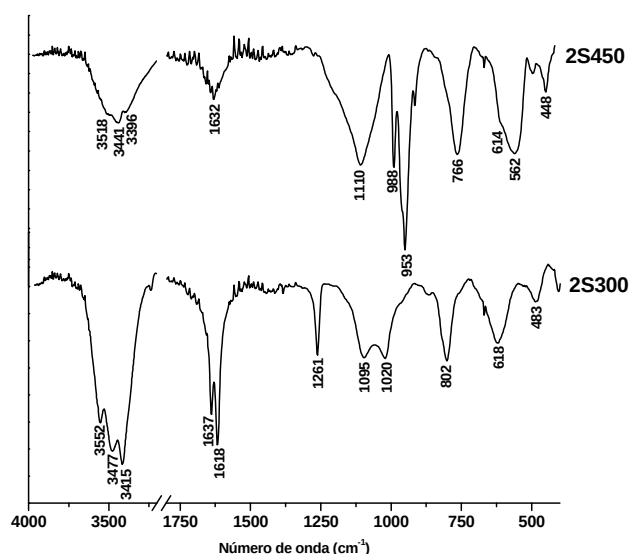


FIGURA 6.16: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para **2S300-450** em pastilhas de KBr.

A análise dos conjuntos de sólidos **1P150-600** e **2P55-600** por espectroscopia de espalhamento Raman (Figuras 6.17 e 6.18, respectivamente) revelou que as amostras possuem padrões espectrais comuns às duas séries, e, por isso, os resultados foram analisados em conjunto. Eles confirmam a formação

do bronze $\alpha\text{-NaVO}_3$,^{5,6,12,13} já sugerida pelas análises destas amostras por DRX-pó. O produto **1P55** não foi analisado por espectroscopia Raman, pois, mesmo na potência mais baixa do *laser* (5 %), ocorreu a queima do material. Isso corrobora as indicações anteriores da presença de um teor significativo de grupos orgânicos nesta amostra. A Tabela 6.8 traz as atribuições das bandas de espalhamento Raman observadas para **1P150-600** e **2P55-600**.

Os sólidos **1P450-600** apresentaram alguns picos de espalhamento, pouco intensos, não observados para o bronze $\alpha\text{-NaVO}_3$. Estas bandas estão localizadas em 989, 883, 851, 805 e 736 cm^{-1} , região indicativa de resíduos orgânicos, como já discutido no Capítulo 4 desta tese (Seção 4.2.1). A detecção destes picos, mesmo nos produtos obtidos a 600 °C, evidencia a dificuldade de eliminação destas espécies orgânicas nas amostras provenientes do Método 1 (processamento sol-gel empregando ácido acético). É interessante observar que estes picos não estão presentes na série **2P**, que foi preparada na ausência do ácido carboxílico (Figura 6.18).

A espectroscopia Raman, assim como a de absorção no infravermelho, indica a presença de ligações Ti-O nos sólidos formados. Para as amostras do conjunto **1P** estas bandas são observadas em **1P300** e **1P600** (448 e 610 cm^{-1}) e, para **2P600**, em 448 e 609 cm^{-1} .

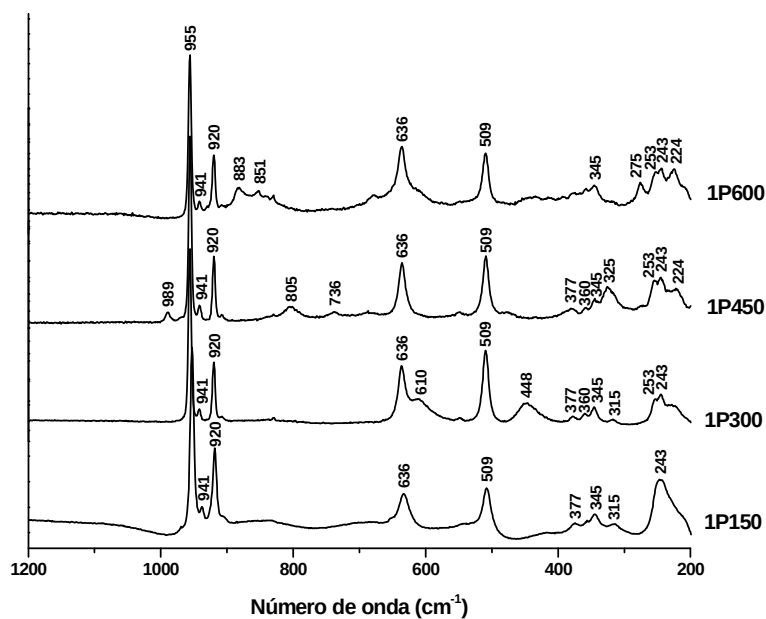


Figura 6.17: Espectros Raman registrados para **1P150-600**.

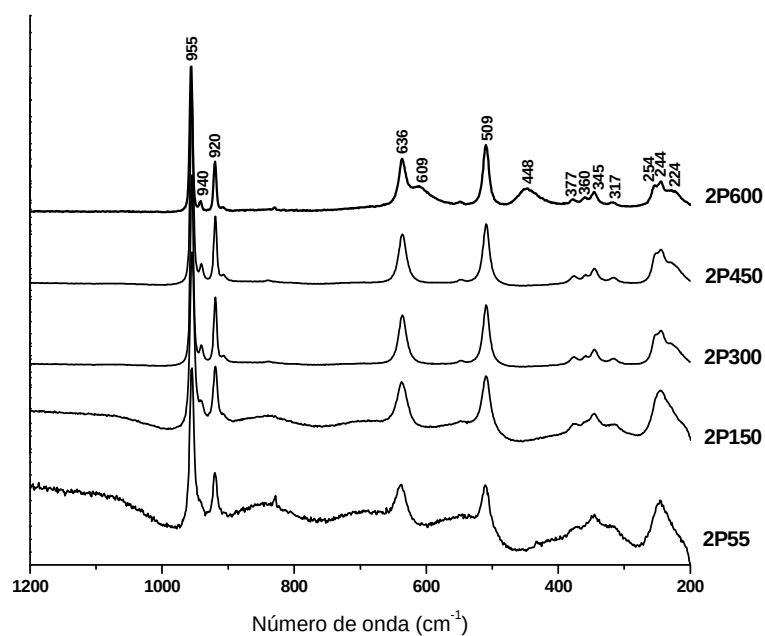


Figura 6.18: Espectros Raman registrados para **2P55-600**.

TABELA 6.8: Atribuições tentativas dos estiramentos Raman (cm^{-1}) registrados para os sólidos **1P150-600** e **2P55-600**, comparados com dados de literatura para a espécie $\alpha\text{-NaVO}_3$.^{5,6,12,13}

Atribuições tentativas	1P150-600	2P55-600	$\alpha\text{-NaVO}_3$
$\nu_s(\text{VO}_2)$	941 e 955	940 e 955	940 e 955
$\nu_{\text{ant}}(\text{VO}_2)$	920	920	917
$\nu_{\text{ant}}(\text{V-O-V})$	636	636	634
$\nu_s(\text{V-O-V})$	509 e 547	509 e 547	507 e 547
$\nu(\text{Ti-O})$	448 e 610	448 e 609	-
$\delta(\text{VO}_2)$	315, 345, 360 e 377	317, 345, 360 e 377	316, 344, 358 e 376
$\delta(\text{VOV})$ e deformações da cadeia	224, 243, 253 e 275	224, 244 e 254	225, 244 e 253

Os espectros Raman registrados para as amostras **1S300-600** e **2S300-450**, por sua vez, são apresentados nas Figuras 6.19 e 6.20, respectivamente. Estas amostras apresentaram espectros de espalhamento Raman muito diferentes dos observados para as amostras **1P150-600** e **2P55-600**, o que está de acordo com a natureza destes materiais revelada por DRX-pó. Novamente, como relatado para a amostra **1P55**, as amostras **1S55-150** não puderam ser analisadas por espectroscopia Raman, pois queimaram ao serem irradiadas com o *laser*, mesmo na potência mais baixa. As bandas de espalhamento para as demais amostras estão dentro das faixas esperadas para absorções características de ligações V-O e Ti-O nos sólidos formados. A Tabela 6.9 traz as atribuições tentativas de todas as bandas registradas para **1S300-600** e **2S300-450**.^{5,6,12,13,15-17}

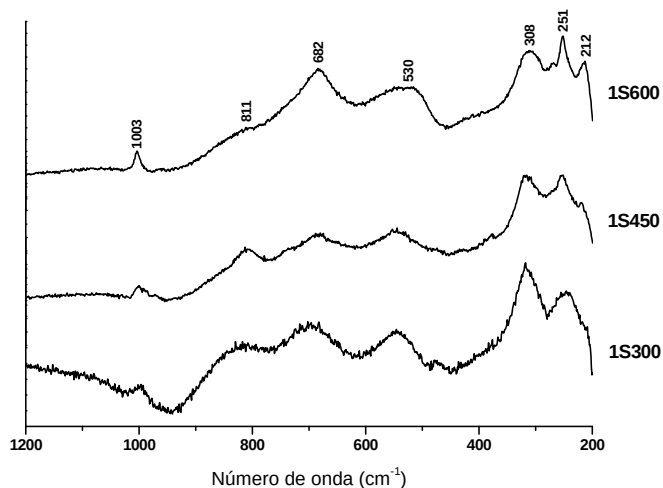


FIGURA 6.19: Espectros Raman registrados para 1S300-600.

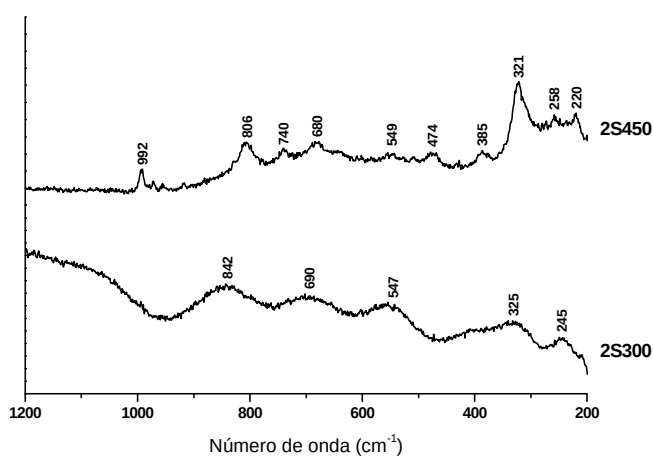


FIGURA 6.20: Espectros Raman registrados para 2S300-450.

Todos os conjuntos de amostras dos processamentos sol-gel foram submetidos também a análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) à temperatura ambiente e a 77 K. Como os resultados nestas duas temperaturas foram muito semelhantes para cada amostra analisada, os espectros e as discussões a seguir referem-se às análises conduzidas a 77 K.

TABELA 6.9: Atribuições tentativas dos estiramentos Raman (cm^{-1}) registrados para **1S300-600** e para **2S300-450**.^{5,6,12,13,15-17}

Atribuições tentativas	1S300-600	2S300-450
$\nu(\text{V}=\text{O})$	1001	992
Vibrações de resíduos orgânicos	811	740, 806 e 842
$\nu_{\text{ant}}(\text{VO}_2)$	682	680 e 690
$\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	530	547, 549
$\nu(\text{Ti}-\text{O})$	251	245 e 258
$\delta(\text{VO}_2)$	308, 251 e 212	474, 385, 321, 325, 258 e 220

As séries **1P55-600** e **2P55-600** forneceram espectros de RPE bastante semelhantes uns aos outros (Figuras 6.21 e 6.22, respectivamente), todos centrados em torno de ≈ 340 mT. Os sinais de ressonância alargados indicam amostras magneticamente concentradas, ou seja, que apresentam interação magnética entre centros de vanádio(IV). Na amostra **1P55**, que, segundo os resultados das demais análises, apresenta um teor elevado de grupos orgânicos, observa-se uma estrutura fina parcialmente resolvida. É possível que **1P55** contenha oxoalcóxidos ou oxocarboxilatos de vanádio(IV), produzidos pela hidrólise parcial do precursor **A** nas condições do processamento sol-gel. A presença de ligantes orgânicos nos complexos produz um certo grau de diluição magnética, que permite a observação da estrutura fina do espectro de RPE. Isto não ocorre nas temperaturas mais altas de tratamento térmico e nem na série **2P**, que foi obtida na ausência de carboxilatos, e que, segundo as demais análises, é praticamente livre de resíduos orgânicos mesmo na amostra obtida a 55°C .

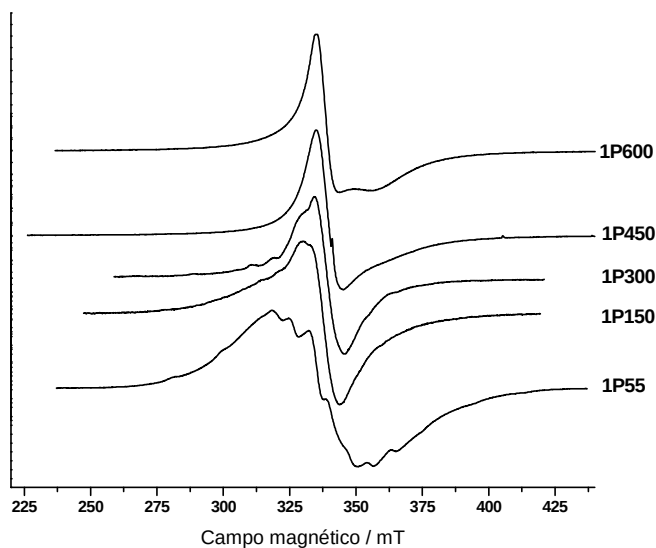


FIGURA 6.21: Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **1P55-600** (sólidos pulverizados).

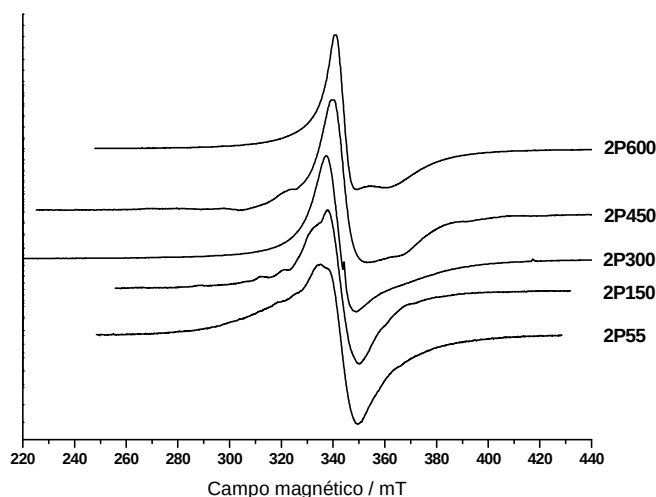


FIGURA 6.22: Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **2P55-600** (sólidos pulverizados).

A análise por DRX-pó destas duas séries, **1P** e **2P**, indica a formação de $\alpha\text{-NaVO}_3$ em todas as amostras cristalinas (Figuras 6.1 a 6.3). Este é um bronze de vanádio(V); por isto, se os sólidos **1P55-600** e **2P55-600** fossem estequiométricos, nenhum deles apresentaria sinal de RPE. No Capítulo 3, que trata do processamento sol-gel da espécie $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$, há uma discussão sobre o envolvimento de moléculas orgânicas na redução de íons V^{V} nestes

materiais (Capítulo 3, página 70).¹⁸ Isto é o que provavelmente ocorreu com os sólidos **1P55-600** e **2P55-600** discutidos neste capítulo, uma vez que todos eles apresentaram sinal de RPE compatível com a presença de vanádio(IV), o que os torna bronzes não-estequiométricos de formulação $\alpha\text{-Na}_{1+y}\text{VO}_{3-y}$, onde os valores que y pode assumir dependem da quantidade de vanádio(IV) presente nestes materiais.

A série de amostras **1S** apresenta uma evolução bastante interessante no seu padrão espectral (RPE) com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Figura 6.23). Para **1S55-150** e **1S450**, é observado o mesmo perfil de bandas alargadas parcialmente resolvidas discutido para **1P55**, que é compatível com a existência de oxoalcóxidos ou oxocarboxilatos de vanádio(IV) nestes produtos (Figura 6.15). Já a amostra **1S300**, que parece constituir uma fase intermediária na transição que ocorre, nesta série, entre 150 e 450 °C (Figuras 6.7 e 6.15), não apresentou sinal de RPE, o que poderia indicar, num primeiro momento, a oxidação completa do vanádio(IV) presente no sólido em resposta ao aumento da temperatura. No entanto, sinais de RPE voltaram a ser observados em **1S450** e **1S600**, o que sugere que algum outro fenômeno esteja ocorrendo em **1S300**, que deverá ser objeto de estudos adicionais. Já para **1S600**, é observada a sobreposição dos espectros paralelo e perpendicular característicos do vanádio(IV) em ambiente com menor grau de interação magnética, ambos centrados em 337 mT e relativos à transição permitida de RPE com $\Delta M_S = 1$. Além destes, em torno de 160 mT é observada uma banda típica da transição proibida com $\Delta M_S = 2$ (*half-field transition*). Este resultado é novamente muito interessante e sugere que **1S600** contenha um teor relativamente baixo de vanádio(IV) nos óxidos mistos $\text{Na}_{1,292}\text{V}_6\text{O}_{15}$ e $\text{Na}_{1,484}\text{V}_3\text{O}_8$. Estes íons paramagnéticos aparentemente interagem entre si de forma a produzir um sinal

de ressonância que é geralmente associado a unidades diméricas de vanádio(IV) ($S = 1$) isoladas magneticamente umas das outras no(s) óxido(s).¹⁹ A presença de centros diamagnéticos de vanádio(V) no mesmo material pode ser responsável por este “isolamento” magnético das unidades diméricas de V^{IV} na estrutura de **1S600**.

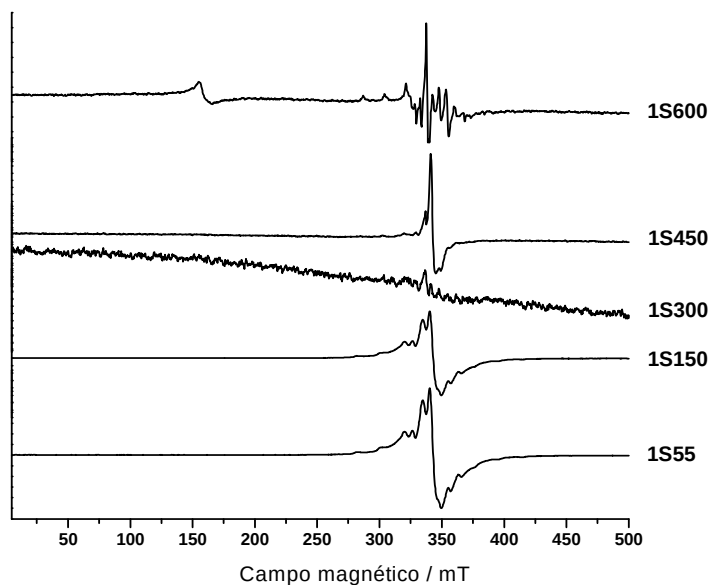


FIGURA 6.23: Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **1S55-600** (sólidos pulverizados).

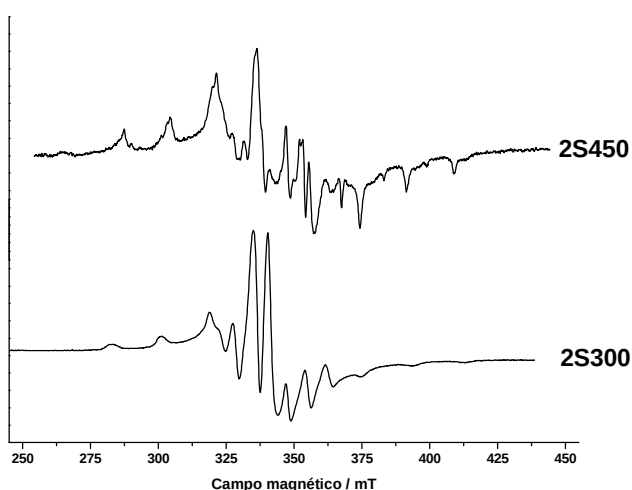


FIGURA 6.24: Espectros de RPE registrados a 77 K para as amostras **2S300-450** (sólidos pulverizados).

Finalmente, os espectros de RPE registrados para **2S300** e **2S450** (Figura 6.24) também apresentam uma resolução dos espectros paralelos e perpendiculares de espécies de vanádio(IV). Para estas amostras não foi observada a transição proibida com $\Delta M_s = 2$ (*half-field transition*), provavelmente pela ausência de espécies diméricas ($S = 1$) de vanádio(IV) nos sólidos, o que pode indicar um menor teor de V^{IV} .

6.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

Apesar das análises por DRX-pó não evidenciarem a formação de óxidos contendo titânio, ou mesmo de óxidos mistos de vanádio, sódio e titânio, nos produtos do processamento sol-gel do precursor **A**, a análise conjunta dos resultados discutidos neste capítulo sugere que o titânio(IV) esteja efetivamente presente nestes sólidos. De acordo com Zakrzewska²⁰ e colaboradores, sistemas em que óxidos mistos são produzidos podem ser classificados em três categorias:

- (i) Quando há reação entre os materiais de partida gerando novas fases, como na reação entre ZnO e SnO_2 , que produz $ZnSnO_3$ e Zn_2SnO_4 ;
- (ii) Quando há a formação de soluções sólidas, como no sistema TiO_2-SnO_2 , e
- (iii) Quando ocorre a produção de misturas de óxidos (compósitos) a partir dos materiais de partida, como no sistema TiO_2-WO_3 .^{21,22}

Levando em consideração esta classificação, bem como a similaridade entre os raios iônicos do V^{IV} e Ti^{IV} em ambientes octaédricos (72 e 74,5 pm, respectivamente),^{7,8} e ainda o fato de que todos os produtos do processamento

sol-gel de **A** foram analisados (precipitados e sobrenadantes) - o que descarta a possibilidade de alguma fase contendo titânio não ter sido caracterizada - é provável que os bronzes discutidos neste capítulo sejam soluções sólidas contendo vanádio(IV)/(V) e titânio(IV) em ambientes químicos bastante semelhantes.

Em soluções sólidas do tipo $(M,M')O_2$, por exemplo, geralmente ocorre a formação de uma estrutura cristalina característica do óxido MO_2 em que os átomos de M' ocupam sítios cristalográficos de M . Nestes casos, a caracterização do produto por espectroscopia Raman e DRX-pó, por exemplo, indica a formação de MO_2 , e muitas vezes não é possível observar a presença de M' nas amostras. Outras técnicas espectroscópicas, como XPS e EXAFS, podem ser utilizadas para completar a caracterização destas soluções.²¹

Bronzes de vanádio, como os dos tipos $M_xV_2O_5$, $A_xV_6O_{15}$ ($A = Ag, Na, Li, Sr, Ca$) e perovskitas (ABO_3), podem possuir propriedades magnéticas e eletrônicas dependentes de suas estruturas moleculares.²³ Estes compostos têm sido estudados desde que foi observada uma transição metal-isolante em espécies com formulação $A_{x \approx 1}V_6O_{15}$.²³⁻²⁵ Neste contexto, os bronzes discutidos neste capítulo, por suas diversas particularidades estruturais, podem constituir um objeto interessante de estudo de propriedades a serem exploradas em aplicações tecnológicas.

6.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. VOLKOV, V. L.; KADYROVA, N. I.; ZAKHAROVA, G. S.; ZAINULIN, YU. G.. $\text{Na}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{VO}_3$: A new perovskite-like vanadium bronze. **Inorganic Materials**, v. 40, p. 184-187, 2004.
2. ITOH, M.; AKIMOTO, N.; YAMADA, H.; ISOBE, M.; UEDA, Y.. NMR study of local magnetic and electronic properties of vanadium bronzes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 351-354, 2001.
3. BELIK, A. A.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.. High-pressure synthesis, crystal structures, and characterization of $\text{CdVO}_{3-\delta}$ and solid solutions $\text{CdVO}_3\text{-NaVO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 1650-1658, 2006.
4. GRZECHNIK, A.; MCMILLAN, P. F.. In situ high-pressure infrared spectra of $\alpha\text{-NaVO}_3$. **Solid State Communications**, v. 99, p. 869-871, 1996.
5. WAAL, D.; HEYNS, A. M.. Vibrational spectra of NaVO_3 , KVO_3 and the solid solutions $(\text{Na}_{0,88}\text{K}_{0,12})\text{VO}_3$ and $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{VO}_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 129-136, 1992.
6. TANG, S. H.; KOUK, M. H.; SHEN, Z. X.; ONG, C. W.. A high-pressure phase transition of $\alpha\text{-NaVO}_3$ by Raman spectroscopy. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 6 (33), p. 6565-6571, 1994.
7. SHANON, R. D.. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751-767, 1976.
8. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.. **Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity**, 4th, New York, Harper Collins College Publishers, 1993.
9. LIVAGE, J.. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 935-942, 1996.
10. <http://www.solgel.com/educational/educframe.htm>, acessada em 12/11/2008.
11. NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th, New York: John Wiley & Sons, 1997.

12. SHEN, Z. X.; ONG, C. W.; TANG, S. H.; KUOK, M. H.. Spectroscopic evidence of pressure-induced amorphization in α -NaVO₃. **Physical Review B**, v. 49, p. 1433-1436, 1994.
13. WAAL, D.. Vibrational spectra of the two phases of NaVO₃ and the solid solutions Na(V_{0,66}P_{0,34})O₃. **Materials Research Bulletin**, v. 26, p. 893-900, 1991.
14. BELIK, A. A.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.. High-pressure synthesis, crystal structures, and characterization of CdVO_{3- δ} and solid solutions CdVO₃-NaVO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 1650-1658, 2006.
15. WIENCH, W. J.; FONTENOT, J. C.; WOODWORTH, F. J.; SCHRADER, L. G.; PRUSKI, M.; LARSEN, C. S.. Magnetic resonance investigation of vanadia and vanadium-molybdenum gels synthesized with peroxovanadate precursors. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 1756-1762, 2005.
16. LIVAGE, J.; SANCHESZ, C.; NABAVI, M.. Structure and properties of amorphous V₂O₅. **Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties**, v. 63, p. 941-953, 1991.
17. NAVIO, J. A.; MACIAS, M.; GONZALES-CARALAN, M.; JUSTO, A.. Bulk and surface characterization of powder iron-doped titania photocatalysis. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 3036-3042, 1992.
18. SAHANA, M. B.; SUDAKAR, C.; THAPA, C.; LAWES, G.; NAIK, V. M.; BAIRD, R. J.; AUNER, G. W.; NAIK, R.; PADMANABHAN, K. R.. Electrochemical properties of V₂O₅ thin films deposited by spin coating. **Materials Science and Engineering B**, v. 143, p. 42-50, 2007.
19. NUNES, G. G.. Alcóxidos Polinucleares Heterometálicos de Vanádio, Ferro e Titânio: Síntese, Caracterização e Aplicações. Curitiba, 2004. **Tese de Doutorado** (Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
20. ZAKRZEWSKA, K.. Mixed oxides as gas sensors. **Thin Solid Films**, v. 391, p. 229-238, 2001.
21. OLIVEIRA, M. M.; SCHNITZLER, D. C.; ZARBIN, A. J.. (Ti,Sn)O₂ mixed oxides nanoparticles obtained by the sol-gel route. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 1903-1909, 2003.

22. GOLOVKIN, B. G.. Solid solutions of the system V_2O_5 - V_2O_4 - TiO_2 in air. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 75 (12), p. 1857-1863, 2005.
23. PHUOC, V. TA.; SELLIER, C.; JONOD, E.. Optical transitions in the two-leg ladder compounds $A_xV_6O_{15}$ ($A = Sr, Na$). **Physical Review B**, v. 72, p. (035120-1)-(035120-6), 2005.
24. ITOH, M.; AKIMOTO, N.; YAMADA, H.; ISOBE, M.; UEDA, Y.. NMR study of local magnetic and electronic properties of vanadium bronzes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 351-354, 2001.
25. ZHOU, G. T.; WANG, W.; YU, J. C.. Select-control synthesis of NaV_6O_{15} and $Na_2V_6O_{16} \cdot 3H_2O$ single-crystalline nanowires. **Crystal Growth & Design**, v. 5, p. 969-974, 2005.

CAPÍTULO 7

REAÇÕES ENTRE $[V_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ E MOR(R = NEOPENTILA OU ISOPROPILA E M = Li^+ ou K^+)

As rotas de síntese descritas neste capítulo, empregadas na tentativa de obtenção de agregados contendo vanádio e lítio (ou potássio), foram baseadas nos relatos de Hampden-Smith e colaboradores, que descreveram a síntese e a caracterização de alcóxidos de titânio do tipo $\text{MTi}(\text{OPr}^i)_5$ (M = Li, Na, K). Estes materiais foram obtidos na reação entre $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ e MOPr^i em quantidades estequiométricas e cristalizados a partir de soluções com pentano ou tolueno.¹ No presente trabalho, a reação entre $[V_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ e MOR produziu cristais verde-oliva (produto **D**) e verde-claros (produto **E**), quando R = neopentila e M = Li^+ , e um sólido cinza-rosado (produto **F**) quando R = isopropila e M = K^+ . A despeito das condições similares de preparação, os produtos **D** e **E** apresentaram características estruturais admiravelmente distintas, que estão intimamente relacionadas com o emprego de graxa de silicone na vedação da vidraria de Schlenk durante a preparação de **D**.²

Nosso interesse em um complexo heterometálico contendo vanádio e um metal alcalino reside na possibilidade de empregá-lo posteriormente como material de partida em reações de eliminação de sal, para a preparação de complexos do tipo " $V_x\text{M}'\text{Cl}_{n-1}(\text{OR})_z$ " (M' = outro metal de transição, R = isopropila ou neopentila), pela reação de " $\text{MV}(\text{OR})_5$ " (M = metal alcalino) com $\text{M}'\text{Cl}_n$. Além disso, " $\text{MV}(\text{OR})_5$ " seria um precursor em potencial para a obtenção de filmes de óxidos lamelares com metal alcalino intercalado, que poderiam apresentar propriedades eletroquímicas de interesse.

7.1 EXPERIMENTAL

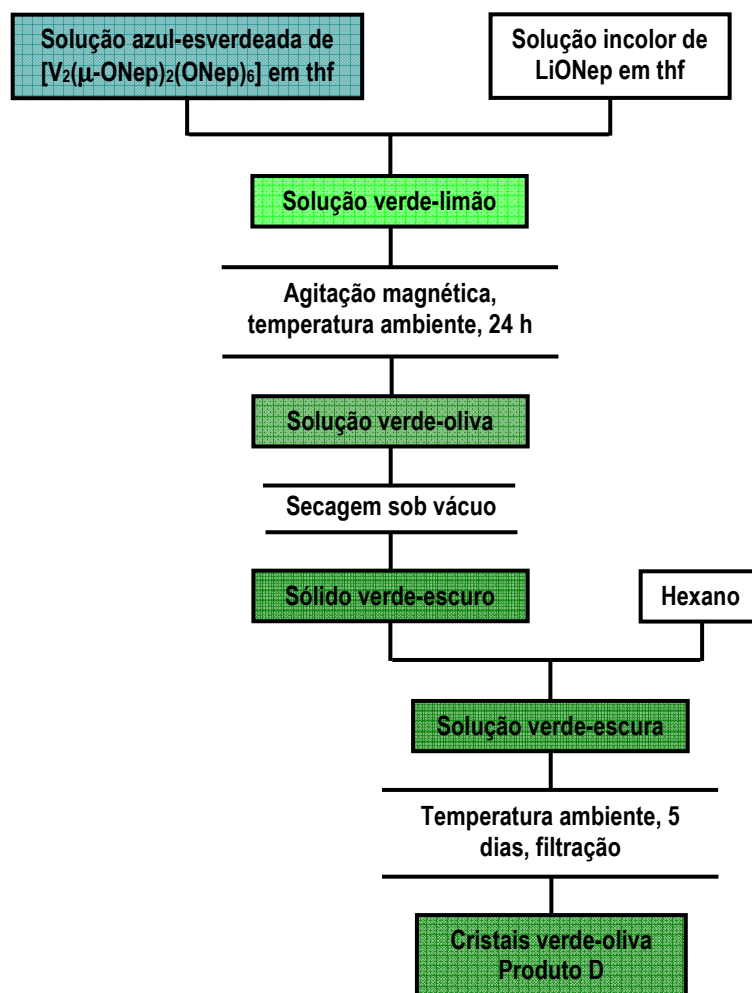
7.1.1 REAÇÕES ENVOLVENDO $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ e LiONep

MÉTODO 1 – REAÇÃO ENTRE $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ e LiONep NA PRESENÇA DE GRAXA DE SILICONE (FLUXOGRAMA 7.1)

Dentro da “glove-box”, preparou-se uma solução azul-esverdeada contendo 0,89 g (1,11 mmol) de $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ (Nep = neopentila) em 30 mL de thf. Paralelamente, preparou-se uma solução incolor contendo 0,24 g (2,22 mmol) de LiONep em 10 mL de thf. Em seguida, a solução azul-esverdeada recebeu a adição lenta da solução incolor, o que levou à formação imediata de uma solução límpida de cor verde-limão, que tornou-se verde-oliva após 24 h em agitação à temperatura ambiente. A mistura reacional foi então secada sob vácuo e o sólido verde-escuro resultante foi redissolvido em 10 mL de hexano, produzindo uma solução verde-escura que foi mantida em repouso à temperatura ambiente. Após 5 dias, isolou-se da solução-mãe cristais verde-oliva, que foram lavados com 4 mL de hexano e secados sob vácuo (0,25 g, produto **D**). Um segundo lote de 0,10 g dos mesmos cristais foi isolado depois de mais 5 dias de repouso à temperatura ambiente.

Rendimento: Cristais verde-oliva, produto **D** → 0,35 g, 74,7 %, considerando a formulação $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$.

Testes de Solubilidade: Os cristais verde-oliva **D** são solúveis em thf, parcialmente solúveis em tolueno e insolúveis em hexano.



FLUXOGRAMA 7.1: Procedimento experimental para a preparação dos cristais verde-oliva, produto **D**.

MÉTODO 2 – REAÇÃO ENTRE $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ e LiONep SEM O EMPREGO DE GRAXA DE SILICONE (FLUXOGRAMA 7.2)

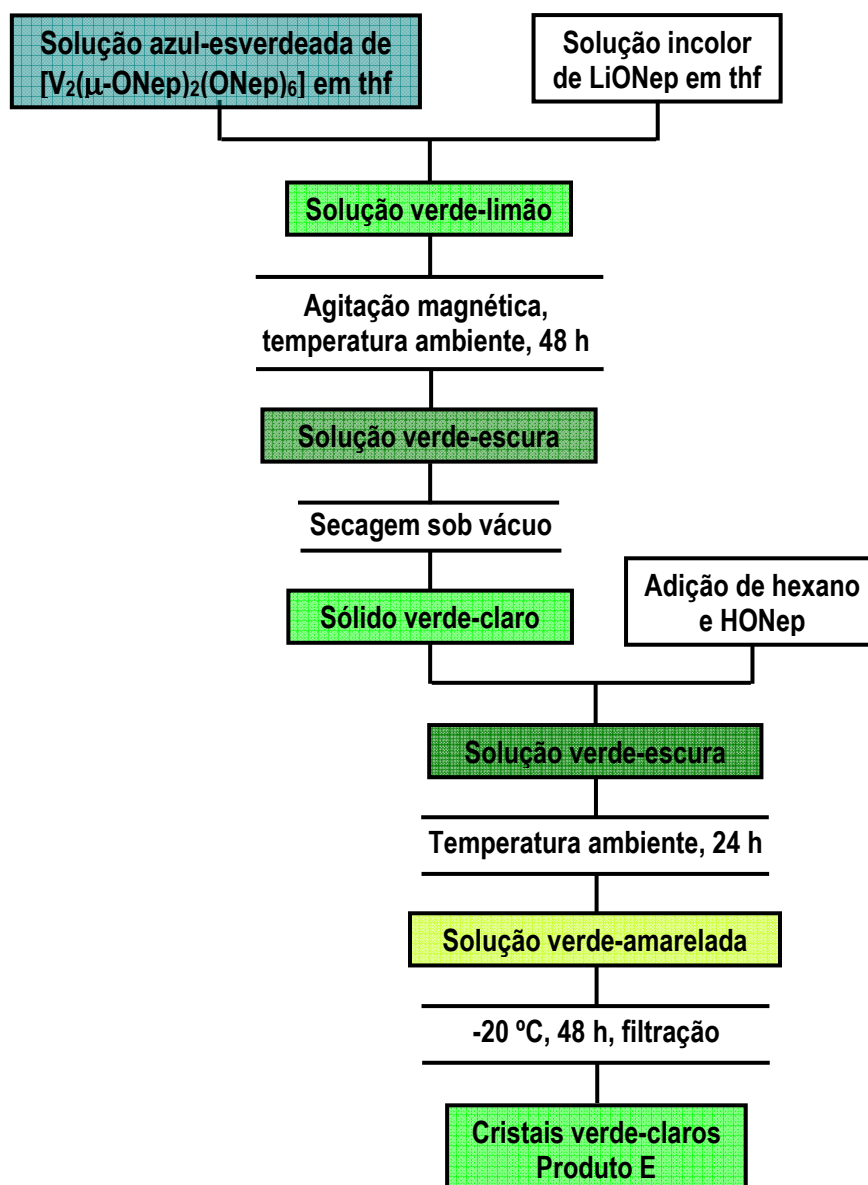
Nesta preparação, o contato do solvente ou da mistura de reação com graxa de silicone foi cuidadosamente evitado. Luvas de politetrafluoreto (PTFE)

foram empregadas para proteger as juntas esmerilhadas das vidrarias de Schlenk no lugar da graxa de silicone comumente empregada.

Dentro da “glove-box”, preparou-se uma solução azul-esverdeada contendo 1,70 g (2,13 mmol) de $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ em 30 mL de thf. Paralelamente, preparou-se uma solução incolor contendo 0,42 g (4,26 mmol) de LiONep em 10 mL de thf. Logo depois, a solução azul-esverdeada recebeu a adição lenta da solução incolor, o que levou à formação imediata de uma solução límpida de cor verde-limão, que tornou-se verde-folha após 24 h em agitação à temperatura ambiente. Depois disso, a solução foi secada sob vácuo e o sólido verde-claro resultante foi redissolvido em 10 mL de hexano, produzindo uma solução de cor verde-escura que recebeu a adição de 0,44 g (4,99 mmol) de HONep. Após 1 dia em repouso à temperatura ambiente, a solução tornou-se amarelo-esverdeada e foi então resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, produzindo cristais verde-claros (produto **E**) depois de 2 dias. Estes cristais foram isolados por filtração e secados sob vácuo. Outros lotes do mesmo produto foram obtidos após etapas sucessivas de redução do volume de solvente no meio reacional e resfriamento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Rendimento: Cristais verde-claros, produto **E** $\rightarrow$ 1,95 g, 63,1 %, considerando a formulação $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2]\cdot HONep$.

Testes de Solubilidade: Os cristais verde-claros **E** mostraram-se solúveis em thf, tolueno, hexano:thf (1:2), tolueno:HONep (3:1) e thf:HONep (2:1) e parcialmente solúveis em hexano e hexano:thf (1:1).



FLUXOGRAMA 7.2: Procedimento experimental para a preparação dos cristais verde-claros, produto E.

7.1.2 REAÇÃO ENTRE $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ e $KOPr^i$ (FLUXOGRAMA 7.3)

Dentro da “glove-box”, preparou-se uma solução azul contendo 1,57 g (2,73 mmol) de $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ em 25 mL de tolueno. Paralelamente, preparou-se uma suspensão branca de 0,51 g (5,46 mmol) de $KOPr^i$ em 10 mL de tolueno. Assim que a suspensão branca foi adicionada à solução azul, houve o consumo imediato de todo o reagente de potássio e a formação de uma solução

límpida de cor verde-escura, que foi deixada em agitação por 24 h à temperatura ambiente. Depois deste período, observou-se a formação de um pó fino em suspensão. A mistura foi filtrada, isolando-se um sólido de cor cinza-rosada (produto **F**) e um filtrado verde-claro. O sólido **F** foi secado sob vácuo e pesou 1,26 g. Nenhum outro material foi isolado da solução-mãe verde-claro, mesmo após a redução de seu volume e adição de sobrecamada de hexano.

Rendimento: 1,26 g, 60 %, considerando a formulação “KV(OPrⁱ)₅”.

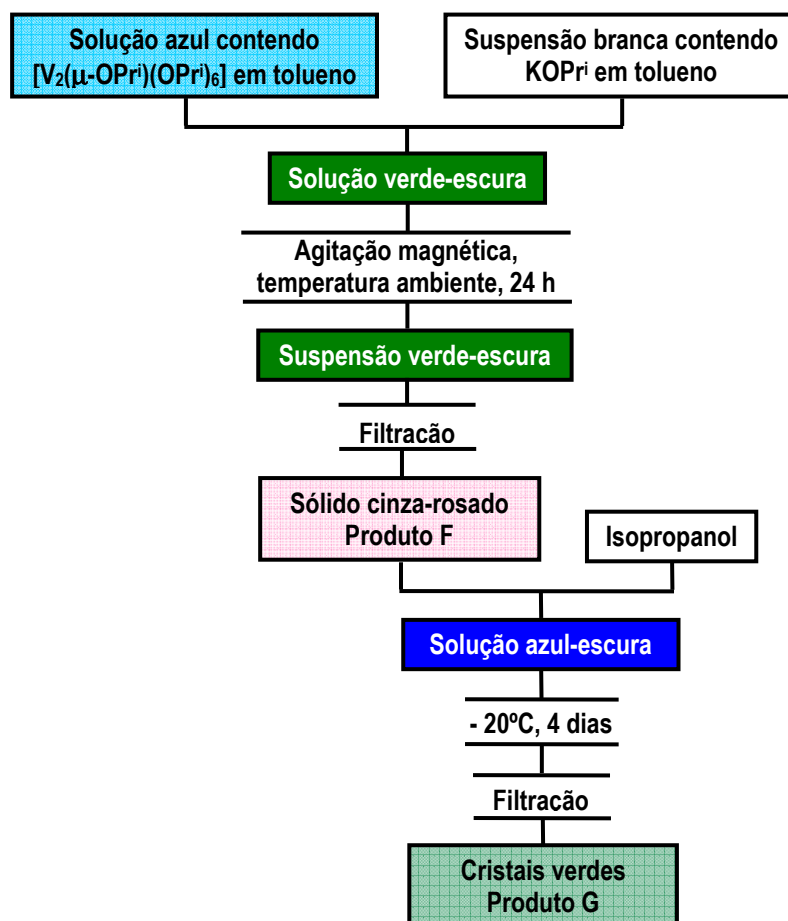
Testes de Solubilidade: O produto **F** mostrou-se solúvel em HOPrⁱ, metanol e thf e nas misturas tolueno:HOPrⁱ (1:1), tolueno:thf (1:1), tolueno:HOPrⁱ:hexano (1:1:1) e tolueno:thf:hexano (1:1:1). Este produto é insolúvel em tolueno e hexano.

7.1.3 REAÇÃO DO PRODUTO F (SÓLIDO CINZA-ROSADO) COM ISOPROPANOL (FLUXOGRAMA 7.3)

Preparou-se uma suspensão cinza contendo 1,26 g do sólido **F** em 12 mL de tolueno. Em seguida, esta suspensão recebeu a adição de isopropanol, com agitação magnética, até um total de 25 mL, o que foi suficiente para a solubilização completa de **F** e a formação de uma solução límpida azul-escura, que foi resfriada a -20 °C. Após 4 dias, observou-se a formação de um sólido microcristalino verde, que foi isolado por filtração e secado sob vácuo (0,76 g, produto **G**).

Rendimento: 0,76 g, 60 %, para a formulação $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_{\infty}$.

Testes de Solubilidade: Os cristais verdes **G** mostraram-se solúveis em thf e HOPrⁱ, parcialmente solúveis em tolueno e insolúveis em hexano.



FLUXOGRAMA 7.3: Procedimento experimental empregado na preparação dos produtos **F** e **G**.

7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PRODUTOS **D** E **E**

7.2.1.1 COMPLEXO **D**

A estrutura do complexo **D**, determinada através da análise por difratometria de raios X de monocristal, consiste de moléculas de $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2]\cdot C_6H_{14}$,² uma em cada cela unitária triclinica (Figuras 7.1 e 7.2). Os principais dados cristalográficos e os ângulos e distâncias de ligação selecionados são apresentados nas Tabelas 7.1 e 7.2, respectivamente. Os dados cristalográficos completos para o complexo **D** estão listados no Anexo 6.

O agregado molecular contém 16 centros metálicos e dois grupos derivados da dimetilsilanona, $\{OSi(Me)_2(ONep)\}^-$, estes últimos provenientes da graxa de silicone empregada na vedação da vidraria durante a preparação de **D**. A incorporação destas unidades deve-se provavelmente a um ataque nucleofílico dos grupos neopentóxidos aos centros de silício das cadeias poliméricas $(OSiMe_2)_n$. Não existem publicações anteriores sobre reações similares envolvendo (oxo)alcóxidos de vanádio, e há pouquíssimos relatos com outros metais do bloco *d*.^{3,4} Apesar da natureza accidental desta síntese, a preparação de **D** é perfeitamente reprodutível nas condições descritas na seção experimental deste capítulo.

A estrutura de **D** ilustra o tipo de espécie química que pode ser formada em solução após o contato accidental de reagentes contendo lítio (alquilas, alcóxidos, por exemplo), com graxa de silicone. Assim, algumas das

características estruturais de **D** já foram observadas em outros estudos.^{3,4} Por outro lado, esta estrutura em particular é única, por apresentar um sistema condensado distinto, composto por uma unidade cíclica com 24 átomos e dois heterocubanos distorcidos, $\{VLi_3O_4\}$, um de cada lado do anel central (Figura 7.1).

O complexo é centrossimétrico e apresenta dois tipos distintos de átomos de vanádio, V(1)/V(2) e V(3), e três tipos não equivalentes de íons lítio, Li(1)/Li(2), Li(3) e Li(4)/Li(5). A unidade cíclica central é formada pelos átomos O(15), V(1), V(2), V(3), O(14), O(23), O(32), O(11), O(13), O(21), Li(4), Li(5) e por seus equivalentes do lado oposto da molécula (Figuras 7.1 e 7.2). Devido à simetria de inversão que caracteriza o complexo, as discussões a seguir serão focadas somente em uma das metades (independentes) da molécula (Figura 7.2).

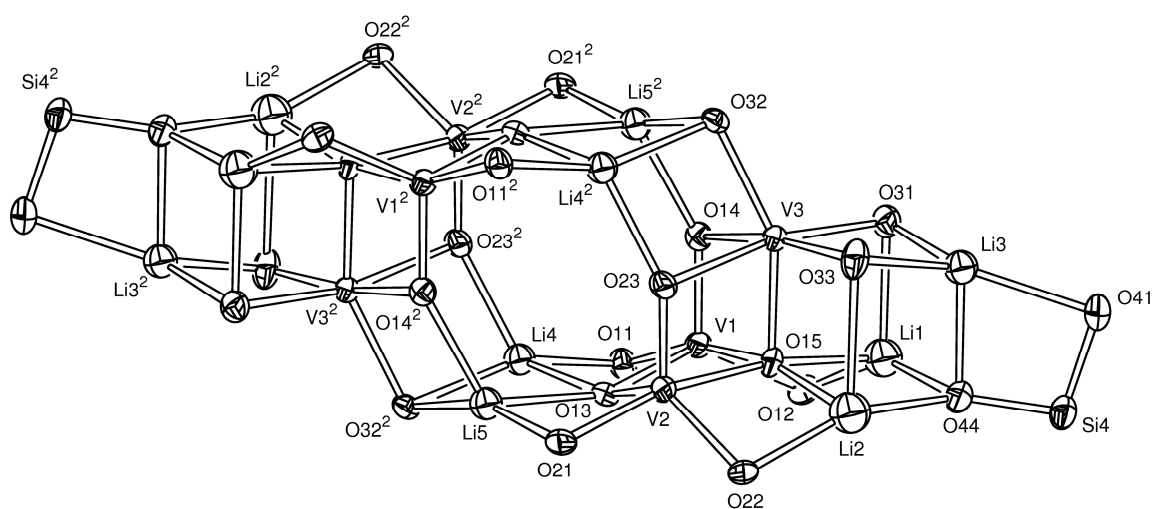


FIGURA 7.1: Representação esquemática do arcabouço molecular do complexo **D**, $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$. Todos os átomos de carbono e hidrogênio foram removidos para melhor clareza. Os elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides englobam 50 % da probabilidade de deslocamento.

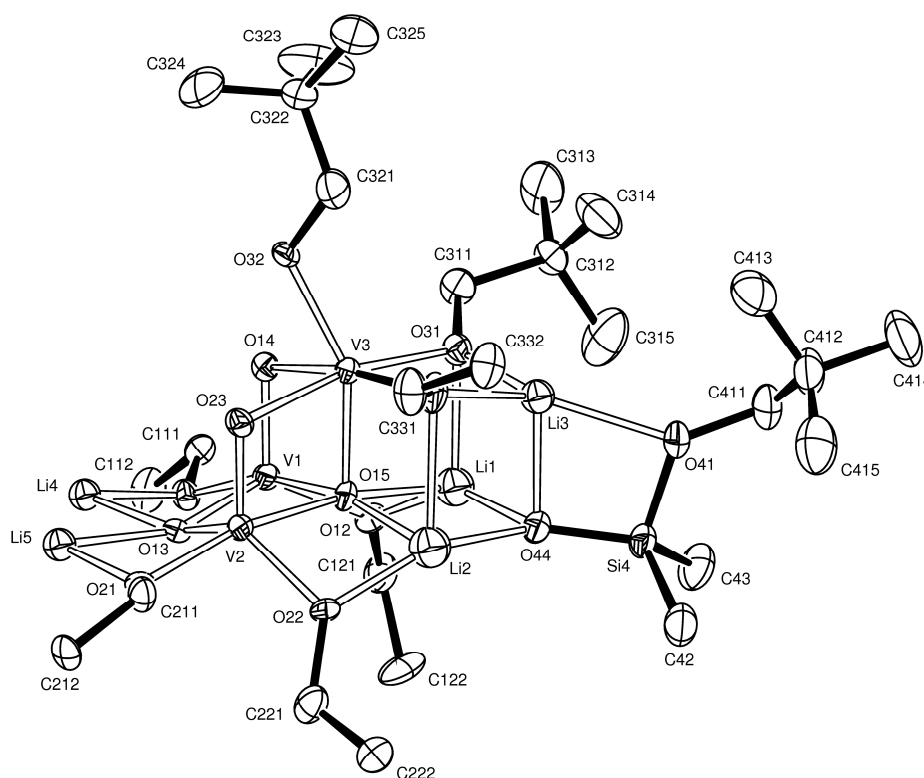


FIGURA 7.2: Representação esquemática detalhada de metade do agregado molecular em **D**. Os elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides englobam 50 % da probabilidade de deslocamento.

TABELA 7.1: Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$, produto **D**.

Fórmula unitária	$C_{84}H_{188}Li_{10}O_{26}Si_2V_6 \cdot C_6H_{14}$	
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	2131,7	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P-1$	
Parâmetros reticulares	$a = 13,9928(8)\ \text{\AA}$	$\alpha = 93,568(5)^\circ$
	$b = 14,7954(9)\ \text{\AA}$	$\beta = 102,792(6)^\circ$
	$c = 17,1392(12)\ \text{\AA}$	$\gamma = 115,535(6)^\circ$
Volume da cela unitária ($\text{\AA}^3$)	3071,7(3)	
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	1	
Densidade calculada ($Mg \cdot m^{-3}$)	1,152	
$F(000)$	1146	
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	0,516	
Temperatura de coleta dos dados (K)	140(1)	

Comprimento de onda da radiação (Å)	0,71073 (Mo K_α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,2 a 22,5 °
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$
Número de reflexões coletadas	26062
Número de reflexões independentes	8001 [$R_{int} = 0,092$]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	5123
Número de parâmetros refinados em F^2	581
“Goodness-of-fit” em F^2	1,022
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,62 e -0,49 e.Å ⁻³
Índice R final,* para reflexões com $I > 2\sigma_I$	$R_1 = 0,063, wR_2 = 0,139$
Índice R final* (todos os dados)	$R_1 = 0,112, wR_2 = 0,152$
$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0718P)^2]^{-1}$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

TABELA 7.2: Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$, produto **D**. Distâncias são expressas em Å; ângulos em graus. Desvios-padrão têm seus valores entre parênteses.

Em torno dos centros de vanádio

V(1)-O(11)	1,919(4)	Li(2)···V(2)	2,847(11)
V(1)-O(12)	1,919(3)	Li(5)···V(2)	2,761(9)
V(1)-O(13)	1,902(4)	V(2)···V(3)	2,8998(13)
V(1)-O(14)	1,667(3)	O(14)-V(3)	2,186(3)
V(1)-O(15)	1,980(4)	O(15)-V(3)	1,949(3)
V(1)···V(2)	2,8430(13)	O(23)-V(3)	2,152(3)
V(1)···V(3)	2,9075(13)	V(3)-O(31)	1,980(4)
V(1)···Li(1)	2,850(10)	V(3)-O(32)	1,999(3)
V(1)···Li(4)	2,739(9)	V(3)-O(33)	1,936(4)
O(13)-V(2)	1,881(4)	Li(1)···V(3)	2,896(10)
O(15)-V(2)	2,004(4)	Li(2)···V(3)	2,991(10)
V(2)-O(21)	1,903(4)	Li(3)···V(3)	2,875(9)
V(2)-O(22)	1,926(3)	Li(4)···V(3')	3,020(9)
V(2)-O(23)	1,678(3)	Li(5)···V(3')	3,055(9)
O(11)-V(1)-O(12)	95,61(15)	O(21)-V(2)-O(22)	93,37(15)

O(13)-V(1)-O(11)	86,50(15)	O(23)-V(2)-O(22)	118,02(16)
O(14)-V(1)-O(11)	106,04(16)	O(15)-V(3)-O(14)	77,31(13)
O(11)-V(1)-O(15)	163,40(14)	O(23)-V(3)-O(14)	92,71(13)
O(13)-V(1)-O(12)	135,04(15)	O(31)-V(3)-O(14)	90,74(14)
O(14)-V(1)-O(12)	114,52(16)	O(32)-V(3)-O(14)	81,09(13)
O(12)-V(1)-O(15)	80,95(15)	O(33)-V(3)-O(14)	168,36(13)
O(14)-V(1)-O(13)	107,81(15)	O(15)-V(3)-O(23)	78,50(13)
O(13)-V(1)-O(15)	84,66(15)	O(15)-V(3)-O(31)	90,80(14)
O(14)-V(1)-O(15)	90,05(15)	O(15)-V(3)-O(32)	150,94(14)
O(13)-V(2)-O(15)	84,51(15)	O(33)-V(3)-O(15)	93,09(15)
O(13)-V(2)-O(21)	88,22(16)	O(31)-V(3)-O(23)	167,74(13)
O(13)-V(2)-O(22)	130,31(15)	O(32)-V(3)-O(23)	83,39(13)
O(23)-V(2)-O(13)	109,32(15)	O(33)-V(3)-O(23)	91,79(15)
O(21)-V(2)-O(15)	165,44(14)	O(31)-V(3)-O(32)	108,79(14)
O(22)-V(2)-O(15)	81,86(15)	O(33)-V(3)-O(31)	82,73(15)
O(23)-V(2)-O(15)	89,36(15)	O(33)-V(3)-O(32)	110,11(14)

Em torno dos centros de lítio

Li(1)-O(12)	1,898(11)	Li(3)-O(33)	1,917(10)
Li(1)-O(15)	1,988(11)	Li(3)-O(41)	2,175(10)
Li(1)-O(31)	2,140(10)	Li(3)-O(44)	2,035(9)
Li(1)-O(44)	1,948(11)	Li(4)-O(11)	1,902(10)
Li(1)···Li(2)	2,569(15)	Li(4)-O(13)	2,034(10)
Li(1)···Li(3)	2,682(13)	Li(4)-O(23')	1,993(9)
Li(2)-O(15)	1,931(11)	Li(4)-O(32')	2,056(10)
Li(2)-O(22)	1,940(12)	Li(4)···Li(5)	2,628(13)
Li(2)-O(33)	2,418(11)	Li(5)-O(13)	2,074(10)
Li(2)-O(44)	1,899(12)	Li(5)-O(14')	2,004(9)
Li(2)···Li(3)	2,797(15)	Li(5)-O(21)	1,911(10)
Li(3)-O(31)	1,942(10)	Li(5)-O(32')	2,010(10)
O(12)-Li(1)-O(15)	81,2(4)	O(33)-Li(3)-O(41)	141,6(5)
O(12)-Li(1)-O(31)	116,9(5)	O(33)-Li(3)-O(44)	100,9(4)
O(12)-Li(1)-O(44)	147,4(6)	O(44)-Li(3)-O(41)	73,8(3)
O(15)-Li(1)-O(31)	85,2(4)	O(11)-Li(4)-O(13)	83,3(4)
O(44)-Li(1)-O(15)	95,1(5)	O(11)-Li(4)-O(23')	113,6(5)
O(44)-Li(1)-O(31)	94,9(4)	O(11)-Li(4)-O(32')	156,3(5)
O(15)-Li(2)-O(22)	83,4(5)	O(23')-Li(4)-O(13)	122,8(4)

O(15)-Li(2)-O(33)	80,0(4)	O(13)-Li(4)-O(32')	97,4(4)
O(44)-Li(2)-O(15)	98,6(5)	O(23')-Li(4)-O(32')	86,1(4)
O(22)-Li(2)-O(33)	112,8(5)	O(14')-Li(5)-O(13)	118,2(5)
O(44)-Li(2)-O(22)	158,0(6)	O(21)-Li(5)-O(13)	82,6(4)
O(44)-Li(2)-O(33)	89,0(4)	O(32')-Li(5)-O(13)	97,6(4)
O(33)-Li(3)-O(31)	84,3(4)	O(21)-Li(5)-O(14')	111,3(4)
O(31)-Li(3)-O(41)	134,0(5)	O(14')-Li(5)-O(32')	85,5(4)
O(31)-Li(3)-O(44)	98,5(4)	O(21)-Li(5)-O(32')	160,9(5)

Nos ligantes

Si(4)-O(41)	1,675(4)	Si(4)-C(42)	1,843(6)
Si(4)-O(44)	1,595(4)	Si(4)-C(43)	1,866(6)
Li(4)-O(11)-V(1)	91,6(3)	V(2)-O(23)-Li(4')	146,0(3)
Li(1)-O(12)-V(1)	96,6(3)	Li(4')-O(23)-V(3)	93,5(3)
V(2)-O(13)-V(1)	97,45(16)	V(3)-O(31)-Li(1)	89,3(3)
V(1)-O(13)-Li(4)	88,2(3)	Li(3)-O(31)-V(3)	94,3(3)
V(1)-O(13)-Li(5)	159,4(3)	C(311)-O(31)-V(3)	121,4(3)
V(2)-O(13)-Li(4)	158,0(3)	Li(3)-O(31)-Li(1)	82,0(4)
V(2)-O(13)-Li(5)	88,4(3)	V(3)-O(32)-Li(4')	96,3(3)
Li(4)-O(13)-Li(5)	79,5(4)	V(3)-O(32)-Li(5')	99,3(3)
V(1)-O(14)-V(3)	97,09(15)	Li(5')-O(32)-Li(4')	80,5(4)
V(1)-O(14)-Li(5')	150,6(3)	V(3)-O(33)-Li(2)	86,0(3)
Li(5')-O(14)-V(3)	93,5(3)	Li(3)-O(33)-V(3)	96,5(3)
V(1)-O(15)-V(2)	91,07(14)	Li(3)-O(33)-Li(2)	79,4(4)
V(3)-O(15)-V(1)	95,48(14)	O(41)-Si(4)-C(42)	109,1(2)
V(1)-O(15)-Li(1)	91,8(3)	O(41)-Si(4)-C(43)	108,8(3)
Li(2)-O(15)-V(1)	162,9(4)	O(44)-Si(4)-O(41)	101,35(19)
V(3)-O(15)-V(2)	94,37(14)	C(42)-Si(4)-C(43)	107,7(3)
Li(1)-O(15)-V(2)	170,2(3)	O(44)-Si(4)-C(42)	114,8(2)
Li(2)-O(15)-V(2)	92,7(4)	O(44)-Si(4)-C(43)	114,8(3)
V(3)-O(15)-Li(1)	94,7(3)	Li(2)-O(44)-Li(1)	83,8(5)
Li(2)-O(15)-V(3)	100,9(3)	Li(1)-O(44)-Li(3)	84,6(4)
Li(2)-O(15)-Li(1)	81,9(5)	Si(4)-O(44)-Li(1)	133,7(4)
V(2)-O(21)-Li(5)	92,8(3)	Li(2)-O(44)-Li(3)	90,6(4)
V(2)-O(22)-Li(2)	94,9(3)	Si(4)-O(44)-Li(2)	142,3(4)
V(2)-O(23)-V(3)	97,66(15)	Si(4)-O(44)-Li(3)	96,1(3)

Os centros V(3) e O(15) são comuns ao anel central e à estrutura do tipo cubano, esta última formada pelos átomos Li(1), Li(2), O(44), Li(3), O(31) e O(33). O arcabouço contém ainda os grupos $\{OSi(Me)_2(ONep)\}^-$, que se encontram ligados aos átomos de lítio Li(3), Li(1) e Li(2). Há grupos neopentila bem definidos nos átomos de oxigênio 11, 12, 21, 22, 31, 32, 33 e 41, enquanto os centros de oxigênio tricoordenados O(14)/O(23), tetracoordenado O(13) e pentacoordenado O(15) são grupos oxo (Figura 7.2).

Os átomos de vanádio (V(1), V(2) e V(3)) formam um triângulo conectado ao ligante oxo pentacoordenado O(15), que, por sua vez, liga-se aos átomos de lítio Li(1) e Li(2). O grupo oxo, O(15), é um componente importante na formação de **D**, pois conecta-se a cinco dos oito centros metálicos presentes em cada uma das duas metades da estrutura. A geometria do tipo pirâmide de base quadrada em torno deste ligante assemelha-se àquelas observadas em $[Fe_5(\mu_5-O)(\mu-OPr^i)_8Cl_5]^5$ e em outros complexos contendo ferro⁶⁻⁸ ou lantanídeos.⁹⁻¹³ No caso de **D**, O(15) contribui para a formação de uma nova estrutura pentanuclear, desta vez do tipo $\{V_3Li_2\}$. Os outros grupos oxo, O(13), O(14) e O(23), ajudam na formação e na estabilização do agregado molecular cíclico.

A geometria octaédrica altamente distorcida em torno de V(3) é determinada pela presença das pontes oxo e neopentóxido envolvidas na formação do cubano e da estrutura cíclica. Esta distorção pode ser claramente visualizada nas Figuras 7.1 e 7.2 e é exemplificada pelos ângulos de ligação O(14)-V(3)-O(33) $[168,36(13)^\circ]$, O(23)-V(3)-O(31) $[167,74(13)^\circ]$ e O(15)-V(3)-O(32) $[150,94(14)^\circ]$, que são diferentes dos esperados para uma estrutura octaédrica perfeita (Tabela 7.2). Os centros de vanádio(IV) V(1) e V(2), por sua vez, possuem geometria de bipirâmide trigonal distorcida, como indicam

os ângulos O(15)-V(1)-O(11) [163,40(14)°], O(13)-V(1)-O(14) [107,81(15)°], O(15)-V(2)-O(21) [165,44(14)°] e O(13)-V(2)-O(15) [84,51(15)°]. As distâncias de ligação envolvendo estes centros metálicos estão dentro da faixa observada para outros polioxoalcóxidos de vanádio.¹⁴⁻¹⁷ Adicionalmente, os comprimentos médios de ligação, $V-\mu_5\text{-O}$ [1,992(4) Å] > $V-\mu_4\text{-O}$ [1,892(4) Å] > $V-\mu_3\text{-O}$ [1,673(3) Å], estão de acordo com o esperado para grupos oxo em ponte. As distâncias V(1)-O(14) e V(2)-O(23) (1,667(3) e 1,678(3) Å, respectivamente) são significativamente menores do que as observadas para os centros de vanádio pentacoordenados (valor médio 1,929(4) Å), evidenciando a presença de ligações do tipo V=O em V(1)-O(14) e V(2)-O(23).

A média das distâncias de ligação Li-O_(Nep) no cubano, 2,104(10) Å, é maior do que a relatada para o material de partida $[\{\text{Li}(\mu_3\text{-ONep})\}_8]$, 1,896(5) Å, o que reflete os diferentes números de coordenação dos centros de lítio nestes dois casos: tetracoordenado em **D** e tricoordenado em $[\{\text{Li}(\mu_3\text{-ONep})\}_8]$. A mesma tendência é observada para as ligações Li-O_(Nep) envolvendo os átomos Li(4) e Li(5) na estrutura cíclica central de **D** (média das distâncias de ligação Li-O_(Nep) = 1,970(10) Å), que são maiores do que as análogas em $[\{\text{Li}(\mu_3\text{-ONep})\}_8]$, 1,878(5) Å.¹⁸

O agregado cíclico central de 24 átomos em **D** parece ser distorcido em torno dos grupos $\mu_4\text{-oxo}$. A média das distâncias de ligação [V(1)/V(2)]-O(13) é cerca de 0,15 Å menor do que em [Li(4)/Li(5)]-O(13), mesmo levando em consideração os desvios-padrão das medidas [1,892(4) *versus* 2,054(10) Å, respectivamente]. Para as ligações basais em torno do grupo oxo pentacoordenado, $\mu_5\text{-O}(15)$, por sua vez, as variações são menores: as distâncias de ligação médias V-O(15) e Li-O(15) são 1,992(4) e 1,960(11) Å,

respectivamente, ou seja, um quinto da diferença observada para as ligações em torno de O(13) discutidas acima. Estes fatos sugerem que o centro $\mu_4\text{-O}(13)$ é um doador mais eficiente de elétrons para os orbitais de valência de V(1)/V(2) do que o centro oxo pentacoordenado (μ_5) em O(15). Este último, por sua vez, interage menos eficientemente (de forma σ e π) com os centros basais V(1)/V(2) do que com o centro apical V(3): a distância de ligação V(3)-O(15) [1,949(3) Å] é menor do que as outras distâncias V-O envolvendo O(15) e é intermediária entre as distâncias V-O²⁻ discutidas neste parágrafo. Esta forte interação com o centro V(3) (apical) é similar àquelas reportadas para agregados que possuem estruturas do tipo pirâmide de base quadrada $\{M_5(\mu_5\text{-O})\}^{5-13}$ e está de acordo com o fato de que, em **D**, o ligante oxo O(15) encontra-se deslocado 0,216(5) Å na direção de V(3), em relação ao plano formado pelos 4 centros V(1), V(2), Li(1) e Li(2).

Uma característica adicional da estrutura de **D** é o ambiente de coordenação “achatado” que envolve o grupo oxo em O(13), na unidade cíclica central da molécula. Os ângulos de ligação V(1)-O(13)-Li(4) [88,2(3) Å], V(2)-O(13)-Li(5) [88,4(3) Å], V(2)-O(13)-Li(4) [158,0(3) Å] e V(1)-O(13)-Li(5) [159,4(3) Å] revelam um arranjo próximo do quadrático plano do tipo V_2Li_2O , parecido com as unidades centrais do tipo $\{M_4O\}$ observadas em agregados contendo lantanídeos, algumas das quais, por razões de simetria, apresentam uma geometria exatamente planar.^{19,20} Para o complexo **D**, no entanto, o centro O(13) encontra-se 0,328(4) Å fora do plano médio formado pelos 4 centros V(1), V(2), Li(4) e Li(5), mas, mesmo com este desvio, as dimensões em torno deste ligante são muito diferentes das observadas nos ambientes tetraédricos (normal ou distorcido) geralmente determinados por ligantes $\mu_4\text{-oxo}$.^{21,22}

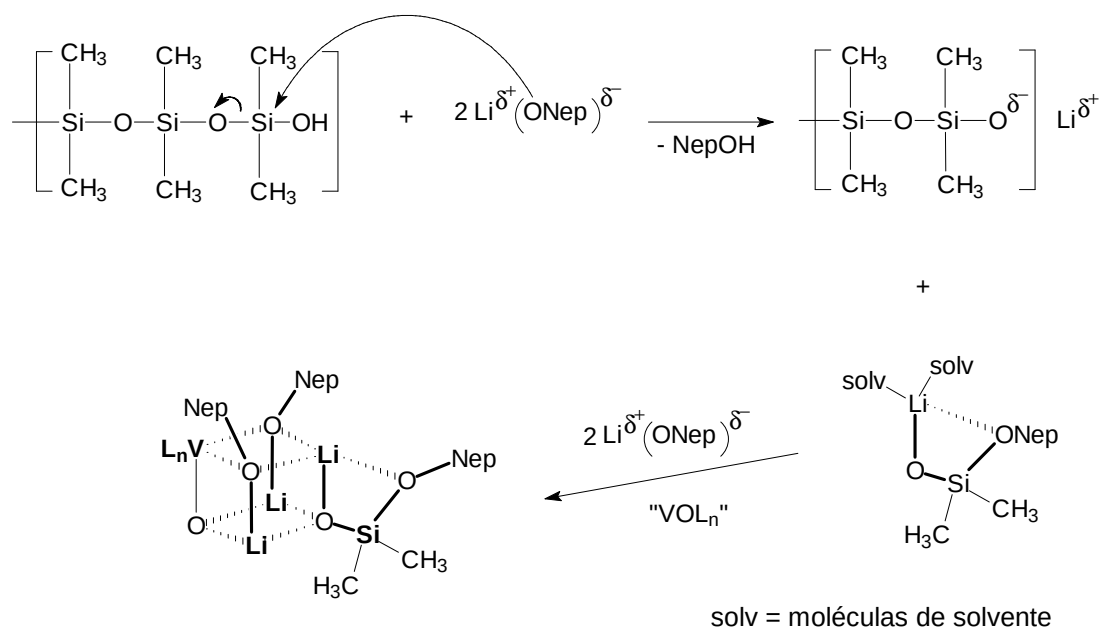
Interessantemente, a análise da estrutura molecular de **D** indica também que este complexo é uma espécie de valência mista que contém vanádio(III) e

vanádio(IV). Esta hipótese é baseada no balanço de cargas, considerando a presença de 10 sítios de Li^+ , 8 de O^{2-} , 14 ligantes neopentóxidos e 2 ligantes $\{\text{OSi}(\text{Me})_2(\text{ONep})\}^-$. Desta forma, a neutralidade de cargas demanda 4 centros de V^{IV} e 2 de V^{III} . Uma vez que o material de partida empregado nesta síntese, o complexo $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$, contém somente V^{IV} , isto implica na ocorrência de uma reação de redução deste metal durante a formação de **D**. Os centros de vanádio(III) em **D** parecem corresponder aos sítios octaédricos distorcidos, V(3), e os de vanádio(IV), aos sítios pentacoordenados V(1) e V(2) (Figuras 7.2 e 7.3). Estas atribuições são baseadas na simetria de inversão do agregado molecular e nos números de coordenação mais comuns para centros de vanádio(III) e (IV) em ambientes contendo oxigênio como átomo doador.²³ A possibilidade de um estado de oxidação intermediário entre +III e +IV também deve ser considerada, embora as geometrias distintas dos sítios de vanádio, $V(1) \approx V(2) \neq V(3)$, e a ausência de um centro de inversão que correlacione estes três sítios favoreça valências mais localizadas. Por outro lado, as diferenças nas distâncias de ligação em torno dos átomos de vanádio são pequenas, e os ligantes O^{2-} em ponte determinam distâncias $\text{V}\cdots\text{V}$ pequenas, o que sugere um grau de deslocalização correspondente à classe II de intervalência de Robin e Day.²⁴ Coerentemente, as medidas por RPE e magnetoquímicas (ver discussão a seguir) realizadas para **D** indicam um grau de interação magnética significativo entre os centros $\text{V}^{\text{III/IV}}$. No entanto, somente com os dados disponíveis até o momento é difícil definir com precisão o grau de deslocalização de valência nestes sítios de vanádio.

Os centros V(1)/V(2) encontram-se ligados a neopentóxidos em ponte simples, $\mu\text{-(ONep)}$, enquanto o V(3) está conectado a grupos $\mu_3\text{-(ONep)}$. A média das distâncias $\text{V-}\mu\text{-(ONep)}$ envolvendo os centros de vanádio(IV) [V(1) e V(2); 1,917(4) Å] é compatível com a observada no material de partida

$[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ [média das distâncias de ligação = 2,012(6) Å],²⁵ bem como para o análogo que contém grupos isopropóxido $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$, 2,012(10) Å.²⁶ Já para o vanádio(III), a média das distâncias de ligação V-(μ_3-O_{Nep}) é de 1,972(4) Å. Portanto, as distâncias V-O(_{Nep}) em **D** seguem a tendência M-($\mu-OR$) < M-(μ_3-OR), o que está de acordo com a diminuição de densidade eletrônica no oxigênio à medida que aumenta o número de ligações deste átomo nas pontes.⁵ No entanto, estas comparações devem ser interpretadas com cuidado, uma vez que V(1)/V(2) e V(3) possuem estados de oxidação e números de coordenação distintos.

As distâncias médias de ligação Si-C e Si-O no grupo $\{OSi(Me)_2(ONep)\}^-$ [1,854(6) Å e 1,594(4) Å, respectivamente] estão próximas daquelas observadas para $[Mg_2Br_2(C_8H_{11}OSi)_2(C_4H_{10}O)_2]$ [1,861(2) Å e 1,6342(12) Å, respectivamente]²⁷⁻³⁰ e $[Li_4(C_5H_3NMeNHSiMe_2O)_4]$ [1,842(7) Å e 1,580(4) Å].³¹ Nas misturas de reação contendo thf, o material de partida $\{[Li(\mu_3-ONep)]\}_8$ ¹⁸ (altamente polarizado, mas ainda essencialmente covalente) é provavelmente o responsável pelo ataque às ligações Si-O presentes no polímero de silicone (Esquema 7.1). O fragmento $\{(NepO)Si(Me)_2O\}^{\delta-}Li^{\delta+}$ resultante coordena-se a duas unidades de neopentóxido de lítio para formar parte do arcabouço do tipo cubano, $\{VLi_3O_4\}$.

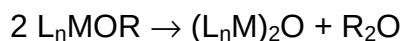


ESQUEMA 7.1: Ataque às ligações Si-O do polímero presente na graxa de silicone pelo reagente de lítio empregado na preparação de **D**.

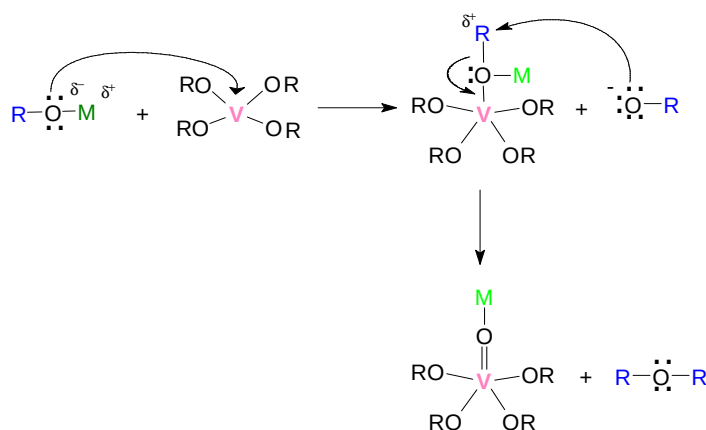
Esta proposta está de acordo com o observado pelo nosso grupo de pesquisa em reações entre materiais de partida do tipo $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ (R = isopropila ou neopentila) e outros alcóxidos de metais alcalinos de caráter iônico mais alto (Na, K), onde nenhum produto de degradação da graxa de silicone foi isolado, mesmo em soluções com thf (ver resultados da caracterização dos produtos **F** e **G**, seção 7.2.3 deste capítulo). Isso sugere que o caráter polarizador acentuado do íon lítio é fundamental para a geração e a estabilização de intermediários de reação nestes sistemas.

Outra característica estrutural interessante em **D** é a presença dos 8 ligantes oxo, que não são observados no produto **E** (ver discussão a seguir) nem nos materiais de partida. Dados de literatura mostram que a presença de O^{2-} em alguns complexos de metais de transição pode estar relacionada à ocorrência de uma reação de eliminação de éter a partir de álcoois (quando presentes) ou dos próprios ligantes alcóxidos, sendo que o caráter oxofílico dos metais em

determinados estados de oxidação - como nos sistemas contendo vanádio(IV)/(V) - determina a formação dos grupos oxo (Esquemas 7.2 e 7.3).^{10,32} No presente trabalho, a origem destes grupos também pode residir na ativação acidental da graxa de silicone pelos precursores de vanádio e lítio, como será discutido mais adiante.



ESQUEMA 7.2: Eliminação de éter na ausência de metal alcalino (M = metal de transição).



M = Li, Na ou K; R = isopropila ou neopentila

ESQUEMA 7.3: Formação de oxo-complexos em sistemas contendo vanádio(IV), metal alcalino e excesso de alcóxidos no meio reacional. Unidades $\{M(VO)(OR)_n\}$ podem ser observadas na estrutura de **D** (Figuras 7.1 e 7.2)

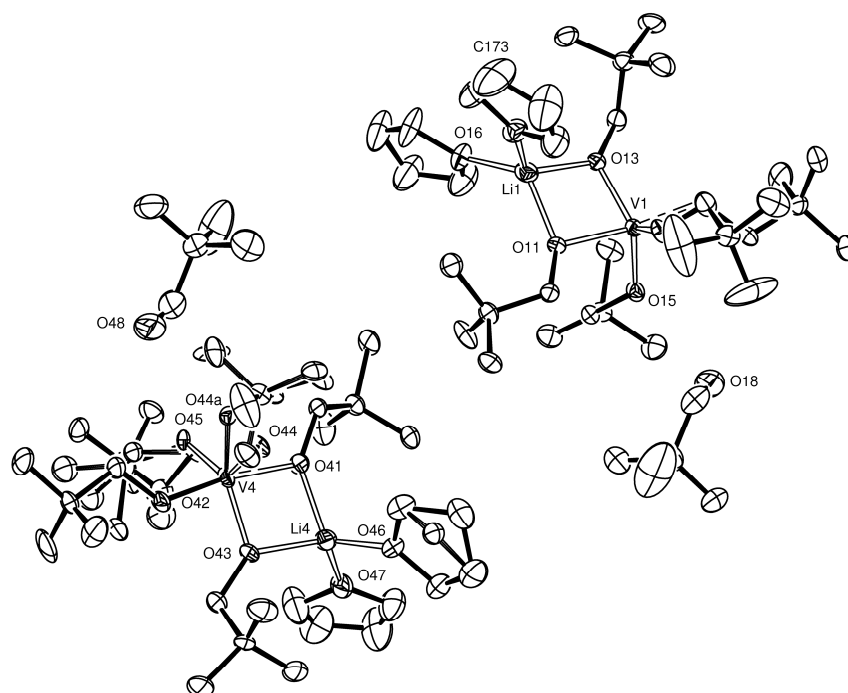


FIGURA 7.4: Representação esquemática da unidade assimétrica de $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$ (**E**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza. Os elipsóides térmicos para átomos não-hidrogenóides englobam 50 % da probabilidade de deslocamento.

A estrutura molecular do produto **E**, $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$, compreende um centro de vanádio(IV) e um centro de lítio(I) unidos através de duas pontes $\mu-ONep$. O vanádio está coordenado também a três grupos neopentóxidos terminais em uma geometria de bipirâmide trigonal distorcida, caracterizada pelos ângulos de ligação O(12)-V(1)-O(11), O(12)-V(1)-O(13) e O(14)-V(1)-O(13) de $171,34(14)^\circ$, $90,77(13)^\circ$ e $119,05(16)^\circ$ respectivamente. O átomo de lítio(I) encontra-se ligado ainda a duas moléculas de thf. Para este último, a geometria tetraédrica altamente distorcida é evidenciada pelos ângulos de ligação, que variam de $81,2(4)^\circ$, para O($\mu-ONep$)-Li-O($\mu-ONep$), até $124,6(5)^\circ$, para O($\mu-ONep$)-Li(4)-O(thf). Estas distorções são devidas às pontes $\mu-ONep$ e também ao efeito estéreo das neopentilas.

TABELA 7.3: Dados de coleta e refinamento da estrutura do complexo $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$, produto **E**.

Fórmula unitária	$C_{33}H_{71}LiO_7V \cdot C_5H_{12}O$
Massa molar (g mol ⁻¹)	725,9
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>I</i> -1 (equivalente ao número 2)
Parâmetros reticulares	$a = 17,7975(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 89,439(3)^\circ$ $b = 18,5833(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90,617(3)^\circ$ $c = 27,9979(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 96,973(3)^\circ$
Volume da cela unitária (Å ³)	9190,6(6)
Número de fórmulas unitárias na cela, Z	8
Densidade calculada (Mg·m ⁻³)	1,049
<i>F</i> (000)	3208
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,257
Temperatura de coleta dos dados (K)	140(1)
Comprimento de onda da radiação (Å)	0,71073 (Mo <i>K</i> _α)
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,3 a 21,25 °
Faixa de coleta de dados (índices <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Número de reflexões coletadas	33386
Número de reflexões independentes	10128 [<i>R</i> _{int} = 0,087]
Número de reflexões observadas (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	5757
Número de parâmetros refinados em <i>F</i> ²	967
“Goodness-of-fit” em <i>F</i> ²	0,983
Índice <i>R</i> final,* para reflexões com <i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,066, <i>wR</i> ₂ = 0,151
Índice <i>R</i> final* (todos os dados)	<i>R</i> ₁ = 0,129, <i>wR</i> ₂ = 0,175
$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0918P)^2]^{-1}$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

TABELA 7.4: Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[V(\text{ONep})_3(\mu\text{-ONep})_2\text{Li}(\text{thf})_2]\cdot\text{HONep}$, produto **E**. Distâncias são expressas em Å; ângulos em graus. Desvios-padrão têm seus valores entre parênteses.

<i>Distâncias de ligação envolvendo os átomos de vanádio e lítio</i>			
V(1)-O(11)	1,968(3)	V(4)-O(41)	1,932(3)
V(1)-O(12)	1,864(3)	V(4)-O(42)	1,863(3)
V(1)-O(13)	1,866(3)	V(4)-O(43)	1,863(3)
V(1)-O(14)	1,782(3)	V(4)-O(44)	1,810(8)
V(1)-O(15)	1,837(3)	V(4)-O(45)	1,70(2)
V(1)···Li(1)	2,878(9)	V(4)···Li(4)	2,882(9)
Li(1)-O(11)	1,883(9)	Li(4)-O(41)	1,900(9)
Li(1)-O(13)	1,936(9)	Li(4)-O(43)	1,935(9)
Li(1)-O(16)	1,932(10)	Li(4)-O(46)	1,962(10)
Li(1)-O(17)	1,993(10)	Li(4)-O(47)	1,965(10)
<i>Ângulos de ligação em torno dos átomos de vanádio e lítio</i>			
O(12)-V(1)-O(11)	171,34(14)	O(42)-V(4)-O(41)	170,77(16)
O(13)-V(1)-O(11)	80,76(13)	O(43)-V(4)-O(41)	82,10(14)
O(14)-V(1)-O(11)	91,03(14)	O(44)-V(4)-O(41)	83,6(3)
O(15)-V(1)-O(11)	91,59(13)	O(45)-V(4)-O(41)	100,6(5)
O(12)-V(1)-O(13)	90,77(13)	O(42)-V(4)-O(43)	89,46(14)
O(14)-V(1)-O(12)	94,73(14)	O(44)-V(4)-O(42)	95,7(2)
O(15)-V(1)-O(12)	91,25(14)	O(45)-V(4)-O(42)	87,5(5)
O(14)-V(1)-O(13)	119,05(16)	O(44)-V(4)-O(43)	108,9(4)
O(15)-V(1)-O(13)	121,34(14)	O(45)-V(4)-O(43)	128,3(5)
O(14)-V(1)-O(15)	119,16(15)	O(45)-V(4)-O(44)	122,7(6)
O(11)-Li(1)-O(13)	81,2(4)	O(41)-Li(4)-O(43)	81,1(4)
O(11)-Li(1)-O(16)	122,1(5)	O(41)-Li(4)-O(46)	111,0(5)
O(11)-Li(1)-O(17)	113,8(5)	O(41)-Li(4)-O(47)	124,6(5)
O(16)-Li(1)-O(13)	111,6(5)	O(43)-Li(4)-O(46)	123,3(5)
O(13)-Li(1)-O(17)	119,3(5)	O(43)-Li(4)-O(47)	111,2(5)
O(16)-Li(1)-O(17)	107,5(5)	O(46)-Li(4)-O(47)	105,6(4)

Li(1)-O(11)-V(1)	96,7(3)	Li(4)-O(41)-V(4)	97,5(3)
V(1)-O(13)-Li(1)	98,4(3)	V(4)-O(43)-Li(4)	98,7(3)

As distâncias médias de ligação Li-O_(Nep) e Li-O_(thf) [1,913(9) e 1,963(10) Å, respectivamente] estão de acordo com o observado para o material de partida $[Li(\mu_3-ONep)]_8$ e para outros alcóxidos de lítio solvatados, tais como $[Li(\mu_3-ONep)]_4(thf)_3$.¹⁸ Já os comprimentos médios de ligação para V-μ-O_(Nep) [1,907(3) Å] e para V-O_(Nep) [1,809(7) Å] são próximos daqueles observados para as espécies homonucleares $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ [2,012(6) Å para a ligação V-O_(Nep) em ponte e 1,801(6) Å para a ligação V-O_(Nep) terminal]²⁵ e $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$, 2,012(10) Å e 1,8154(11) Å, respectivamente],²⁶ o que está de acordo com as esferas de coordenação similares dos centros de vanádio nestes três complexos.

7.2.2 CARACTERIZAÇÃO ADICIONAL DOS PRODUTOS **D** E **E**

Os complexos **D** e **E** também foram submetidos a análises espectroscópicas por ressonância paramagnética eletrônica (RPE, banda X) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si (para o complexo **D**), a medidas de susceptibilidade magnética e a dosagens dos teores de C, H e Si (este último apenas para o complexo **D**). Todos os resultados destas análises concordam com as estruturas moleculares determinadas por difratometria de raios X de monocristal e serão discutidos a seguir.

Os resultados da análise elementar para os dois produtos (**D**: C = 49,86 %, H = 9,62 %, Si = 3,00 %; **E**: C = 62,51 %, H = 11,86 %) são concordantes com a presença de moléculas de $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$ em **D** (C

= 49,32 %, H = 9,26 %, Si = 2,63 %) e $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$ em **E** (C = 62,91 %, H = 11,45 %) livres de qualquer contaminação por outro(s) produto(s).

Os cristais verde-oliva, produto **D**, foram submetidos a análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício ($^{29}Si\{^1H\}$ NMR) com o objetivo de confirmar a presença dos grupos derivados de dimetilsilanona neste complexo (Figura 7.5). Para isto, foi preparada uma solução saturada de **D** em thf contendo algumas gotas de tolueno deuterado (d_8 -tolueno), conforme as condições descritas no Capítulo 2 – Materiais e Métodos.

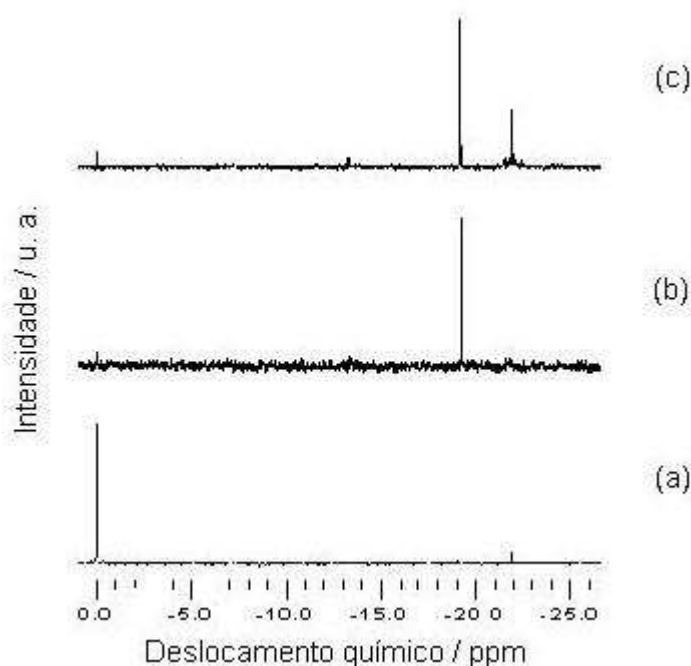


FIGURA 7.5: Espectros de $^{29}Si\{^1H\}$ NMR em thf não deuterado com a adição de d_8 -tolueno (lock signal) e tetrametilsilano (referência em 0,0 ppm): (a) mistura de solventes + graxa de silicone; (b) solução saturada do complexo **D**; (c) solução saturada do complexo **D** com a adição da graxa de silicone.

A solução de **D** produziu apenas um sinal de ressonância bem definido em $\delta = -19.2$ ppm (Figura 7.5b). A graxa de silicone, dissolvida na mesma mistura

de solventes, mostrou um sinal em -21.9 ppm, facilmente distinguível daquele apresentado por **D** (Figuras 7.5a e 7.5c). A posição do sinal de ressonância de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ para **D** em uma frequência mais alta do que a do sinal gerado pela graxa de silicone é compatível com a ligação de cada um dos grupos $\{(\text{NepO})\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}\}^-$ em **D** a três centros de Li^+ (Figura 7.2), que atuam como grupos retiradores de elétrons e aumentam o deslocamento químico do sinal de RMN do ^{29}Si .

O espectro de RPE registrado para os cristais verde-oliva (**D**) pulverizados a 77 K (Figura 7.6) exibe uma linha alargada, parcialmente resolvida e centrada em torno de 346 mT, que indica interação magnética entre os centros de vanádio no sólido (^{51}V , $I = 7/2$). Este resultado está de acordo com o momento magnético efetivo total de $5,66 \beta_e$ obtido para **D** no estado sólido a 300 K, que é significativamente menor do que o esperado para o momento magnético “spin-only” de um sistema contendo 4 centros de vanádio(IV) e 2 centros de vanádio(III) independentes ($S = 4$, $\mu_{\text{eff}} = 8,94 \beta_e$).

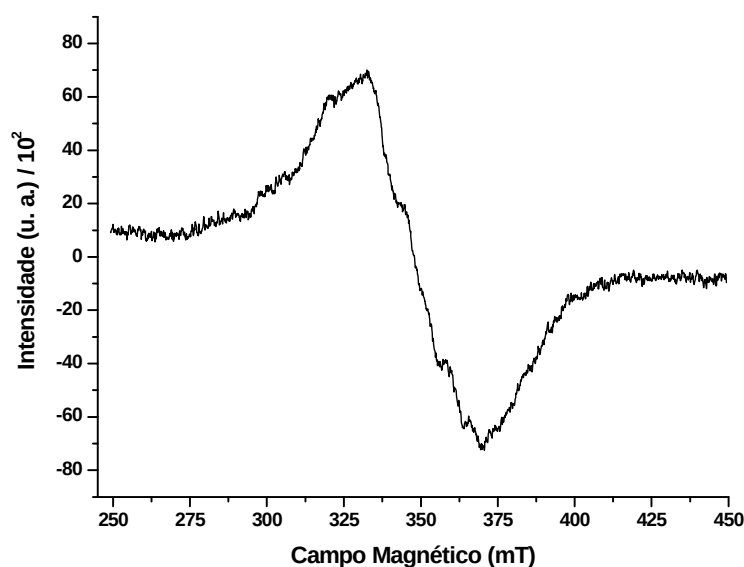


FIGURA 7.6: Espectro de RPE registrado a 77 K para o complexo **D** (sólido pulverizado).

Os dados de RPE e magnetoquímicos obtidos para **D** sugerem a existência de uma forte interação antiferromagnética entre os centros de vanádio, possivelmente através de um mecanismo que envolve os grupos oxo em ponte, O(14), O(15) e O(23), Figuras 7.1 e 7.2. A baixa solubilidade de **D** nos solventes orgânicos comumente utilizados (ver seção experimental deste capítulo) prejudicou os estudos por RPE e magnetoquímicos em solução.

O espectro de RPE registrado para o produto **E** (sólido pulverizado) a 77 K (Figura 7.7) apresenta o padrão característico de oito linhas gerado pela interação do elétron desemparelhado ($3d^1$) com o núcleo do vanádio (^{51}V , $I = 7/2$). O espectro foi simulado pelo uso de linhas gaussianas e de tensores rômnicos colineares g e A (Tabela 7.5). Medidas do momento magnético efetivo realizadas para o produto **E** no estado sólido (300 K) resultaram num valor médio de $1,79 \beta_e$, muito próximo do esperado para o valor “spin-only” ($1,73 \beta_e$). Este resultado confirma a ausência de contribuições do momento magnético orbital para a susceptibilidade e também a ausência de interações entre centros de vanádio no estado sólido.

A análise de RPE realizada para **E** em solução com thf a 77 K (Figura 7.8) apresenta a sobreposição esperada dos espectros paralelo e perpendicular gerados por centros de vanádio(IV) ($S = 1/2$) em simetria axial ou rômica. A simulação dos parâmetros g e A concorda com os resultados obtidos para o sólido pulverizado (Tabela 7.6), indicando que a agregação binuclear observada para **E** no estado sólido (Figura 7.4) seja mantida em solução com thf. As pequenas discrepâncias entre os parâmetros de RPE do espectro registrado no estado sólido e daquele obtido a partir da solução em thf (ambos a 77 K) estão relacionadas com incertezas nas posições das linhas, causadas por tensões moleculares e por alargamentos causados por interação dipolar entre os elétrons

desemparelhados, interação esta que apresenta intensidade maior na amostra sólida.

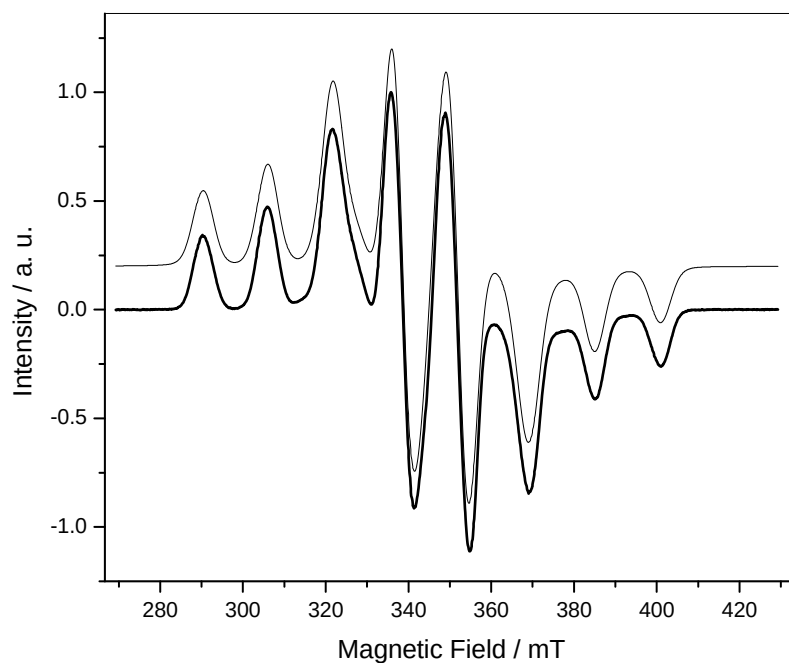


FIGURA 7.7: Espectros de RPE experimental (linha grossa, sólido pulverizado, 77 K) e simulado para o complexo **E**.

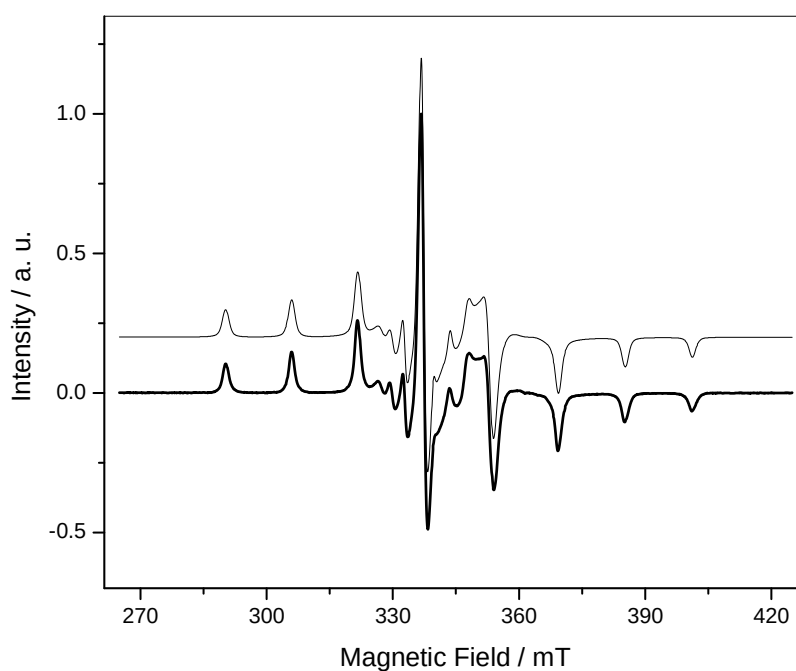


FIGURA 7.8: Espectros de RPE experimental (linha grossa, solução com thf, 77 K) e simulado para o complexo **E**.

TABELA 7.5: Constantes de acoplamento giromagnético e hiperfino simuladas para o complexo **E** a 77 K.

		Sólido pulverizado	Solução com thf
Constantes de acoplamento hiperfino ^(a) / MHz	A_x	94,860	97,393
	A_y	115,41	122,41
	A_z	430,46	432,06
	A_{iso}	213,58	217,29
Constantes de acoplamento giromagnético ^(b)	g_x	1,9756	1,9773
	g_y	1,9281	1,9247
	g_z	1,9502	1,9490
	g_{iso}	1,9513	1,9503
Largura de linha / mT		6,325	0,955

$$^{(a)} A_{\text{iso}} = (A_x + A_y + A_z)/3 \text{ e } ^{(b)} g_{\text{av}} = (g_x + g_y + g_z)/3.$$

Adicionalmente, o espectro de RPE registrado para **E** em solução com thf à temperatura ambiente (Figura 7.9) também apresenta um padrão de oito linhas, cuja forma particular deve-se a uma interferência entre a largura de linha, lw , e o acoplamento hiperfino isotrópico, A_{iso} . A relação lw/A_{iso} pode levar de um espectro de duas linhas, quando $lw > A_{\text{iso}}$, até um espectro de oito linhas, quando $lw < A_{\text{iso}}$.³³ A largura de linha (forma lorentziana) observada para **E** é ditada por um regime rápido de rotação molecular (“tumbling”), com um tempo de correlação (τ_c) em solução de $2,29 \times 10^{-11}$ s, o que está de acordo com o observado para sistemas similares (Tabela 7.6).³⁴

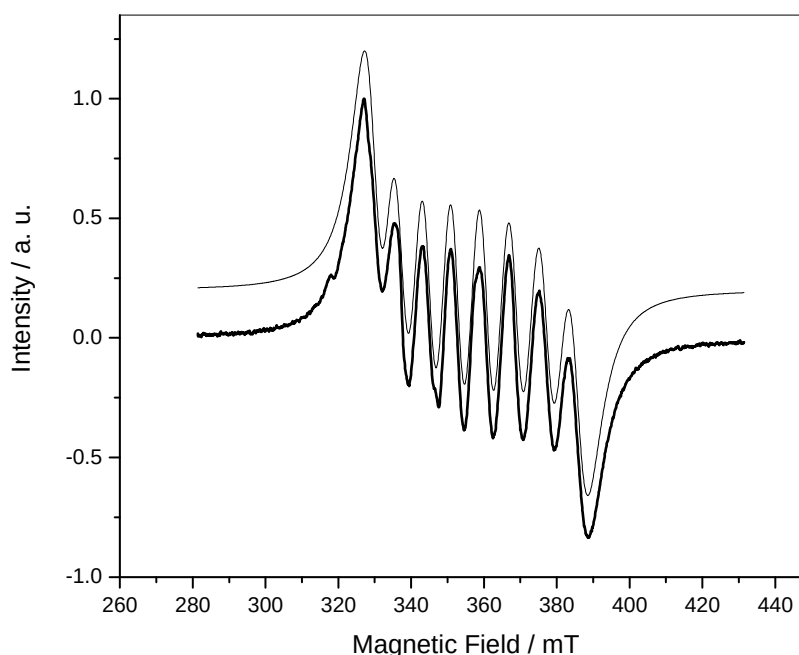


FIGURA 7.9: Espectros de RPE experimental (linha grossa, solução com thf, temperatura ambiente) e simulado para o complexo **E**.

TABELA 7.6: Constantes de acoplamento giromagnético e hiperfino simuladas (regime de movimento molecular rápido) para o complexo **E** em solução com thf à temperatura ambiente.

		Solução com thf
Constantes de acoplamento hiperfino ^(a) / MHz	$A_{\perp}$	65,459
	$A_{\parallel}$	518,78
	A_{iso}	216,57
Constantes de acoplamento giromagnético ^(b)	$g_{\perp}$	1,9554
	$g_{\parallel}$	1,9372
	g_{av}	1,9493
Tempo de correlação (τ_c) / s		$2,285 \times 10^{-11}$
Largura de linha / mT		8,240

^(a) $A_{iso} = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3$ e ^(b) $g_{av} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$.

A similaridade entre os valores dos parâmetros A_{iso} and g_{av} apresentados nas Tabelas 7.5 e 7.6, no que diz respeito aos sistemas analisados a 77 K (sólido

pulverizado e solução congelada) e à temperatura ambiente (solução), é também digna de nota. Estes resultados corroboram a hipótese de manutenção da natureza binuclear de **E**, no estado sólido e em solução, em todas as condições analisadas neste trabalho.

Os complexos **D** e **E** também foram submetidos a análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em emulsão com Nujol. A Figura 7.10 apresenta a comparação entre os espectros de FTIR registrados para estes dois produtos em comparação com o obtido para o material de partida empregado na preparação de **D** e **E**, $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$.

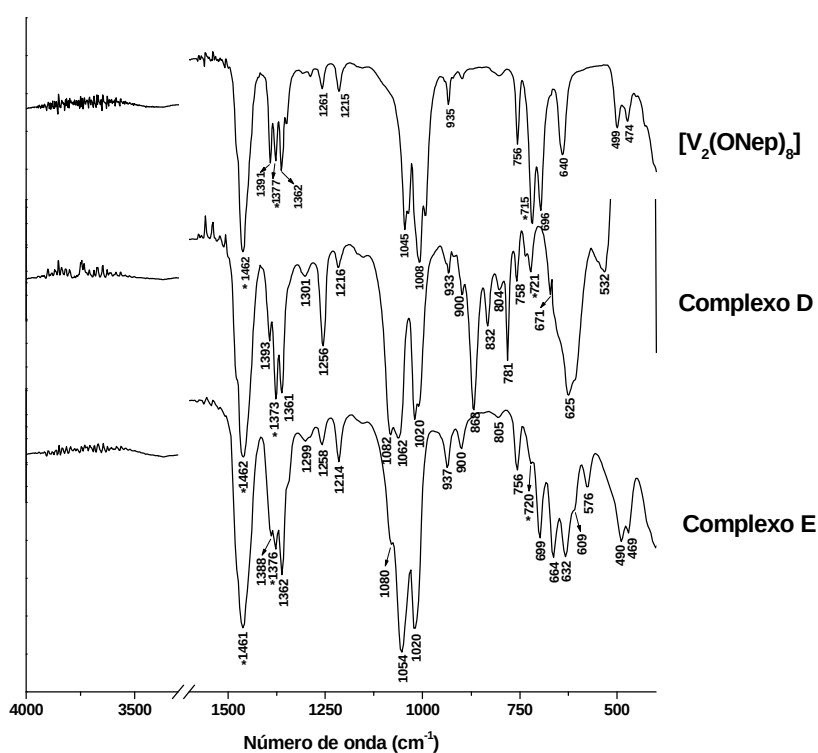


FIGURA 7.10: Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para os produtos **D** e **E** em comparação com o obtido para o material de partida, $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$.

Os espectros de FTIR registrados para **D** e **E** apresentam bandas de absorção intensas na região entre $1385-1360\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a vibrações do

esqueleto neopentila. Já as bandas de absorção, também intensas, em cerca de 1080, 1060 e 1020 cm^{-1} , e a banda fraca em cerca de 930 cm^{-1} , podem ser atribuídas a vibrações de estiramento C-O de alcóxidos.^{18,35,36}

Muitos oxoalcóxidos binucleares ou poliméricos de vanádio exibem bandas de absorção relativas ao estiramento assimétrico da ligação V-O-V [$\nu_{as}(V-O-V)$] na região entre 890 e 780 cm^{-1} . Nesta mesma faixa, são esperadas também as absorções características dos estiramentos dos ligantes neopentóxido em ponte.^{14-17,37,38} Os espectros registrados para **D** e **E** apresentam várias bandas na região entre 900 e 760 cm^{-1} , cuja atribuição precisa torna-se difícil em função de possíveis sobreposições. Os espectros também exibem bandas entre 650 e 460 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos estiramentos V-O.^{14-17,35,36} Para o complexo **E**, a região entre 700 e 600 cm^{-1} apresenta uma sobreposição das deformações angulares fora do plano (π_s e π_{as}) das ligações C-C do éter cíclico (thf) e dos estiramentos $\nu(V-O)$.^{35,36}

7.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS **F** E **G**

A reação entre $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ e $KOPr^i$ levou à formação do pó cinza-rosado (produto **F**), e, em uma tentativa de obtenção de material cristalino, este sólido foi submetido a uma recristalização com isopropanol. O complexo microcristalino verde (**G**) isolado após este procedimento (Fluxograma 7.3) apresentou propriedades espectroscópicas diferenciadas das de **F**, o que sugeriu a ocorrência de reação com o álcool empregado na recristalização, conforme discutido a seguir.

O sólido cinza-rosado (**F**) e os cristais verdes (**G**) foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em emulsão com

Nujol. Os espectros registrados apresentam as bandas características das absorções de grupos isopropóxidos (Figuras 7.11 e 7.12, Tabela 7.7).^{5,37,38-40}

A presença das bandas referentes aos estiramentos $\nu(C-O)$ dos grupos isopropóxidos em ponte em $970 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ e $930 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ e da banda em $1120 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, atribuída aos estiramentos $\nu(C-O)$ dos grupos isopropóxidos terminais, evidencia a polinuclearidade dos produtos. Os espectros apresentam ainda uma banda próxima a 830 cm^{-1} , característica das vibrações do esqueleto carbônico das isopropilas, além de 3 bandas na região entre 630 e 570 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a vibrações $\nu(V-O)$.^{14-17,35,36}

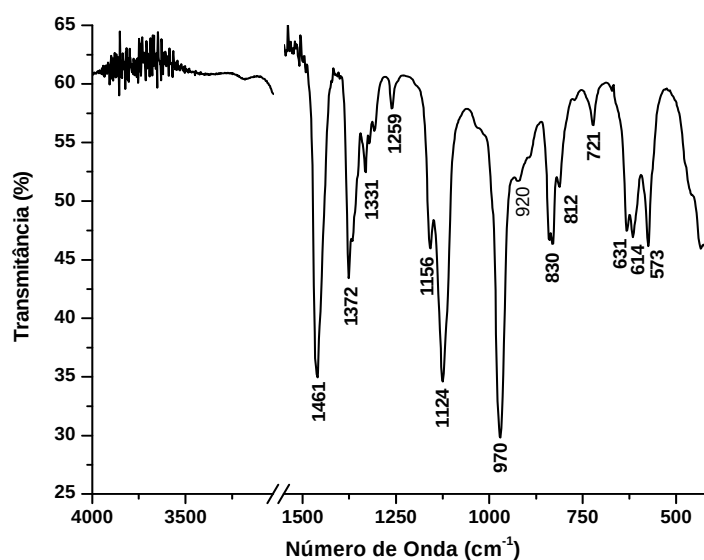


FIGURA 7.11: Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o sólido cinza-rosado, produto **F**, em emulsão com Nujol.

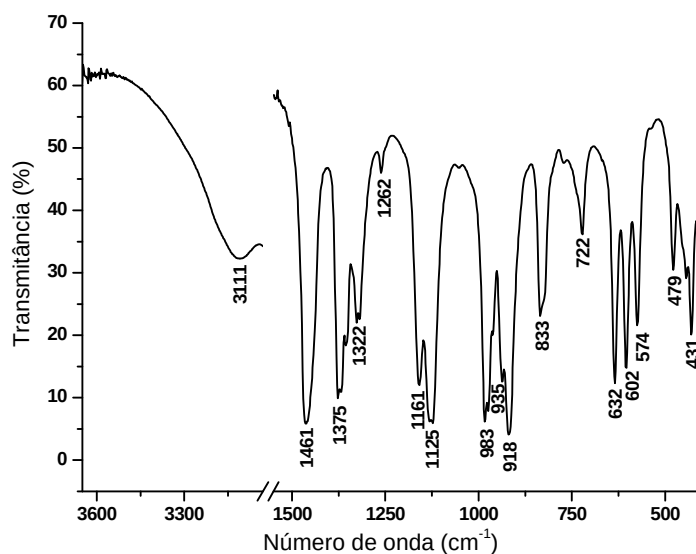


FIGURA 7.12: Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para os cristais verdes, produto **G**, em emulsão com Nujol.

TABELA 7.7: Atribuições tentativas das bandas de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os produtos **E** e **F** e para o complexo $[\{K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2\}_\infty]$.³⁷

Atribuições tentativas	Sólido Cinza-rosado (F)	Cristais Verdes (G)	$[\{K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2\}_\infty]$
$\nu(\text{O-H})$ de $HOPr^i$	-	3111	3113
$\nu(\text{C-O})$ de OPr^i e $\rho(\text{CH}_3)$	1156	1161	1155
$\nu(\text{C-O})$; grupo OPr^i_{terminal}	1124	1125	1119
$\nu(\text{C-O})$; grupo $\mu-OPr^i$	970 e 920	983 e 935	980 e 933
$\nu(\text{V=O})$	-	918	912
Vibrações do esqueleto OPr^i	830	833	822
$\nu(\text{V-O})$	631, 614 e 573	632, 602 e 574	633, 605 e 573

ν = Estiramentos simétricos e assimétricos.

O espectro do produto **G** exibe também uma banda alargada, centrada em 3111 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu(\text{O-H})$ de $HOPr^i$ em ligação de hidrogênio intramolecular e uma banda em 918 cm^{-1} referente a $\nu(\text{V=O})$.⁴¹ O espectro de

infravermelho dos cristais verdes **G** (Figura 7.12, Tabela 7.7) é sobreponível àquele registrado para o complexo polimérico de vanádio(IV) $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$ (Figura 7.13), cuja síntese já foi relatada pelo nosso grupo de pesquisa.³⁷ A confirmação da identidade de **G** como a mesma espécie polimérica apresentada na Figura 7.13 também foi feita através da determinação e comparação dos parâmetros de cela unitária por difratometria de raios X de monocristal.

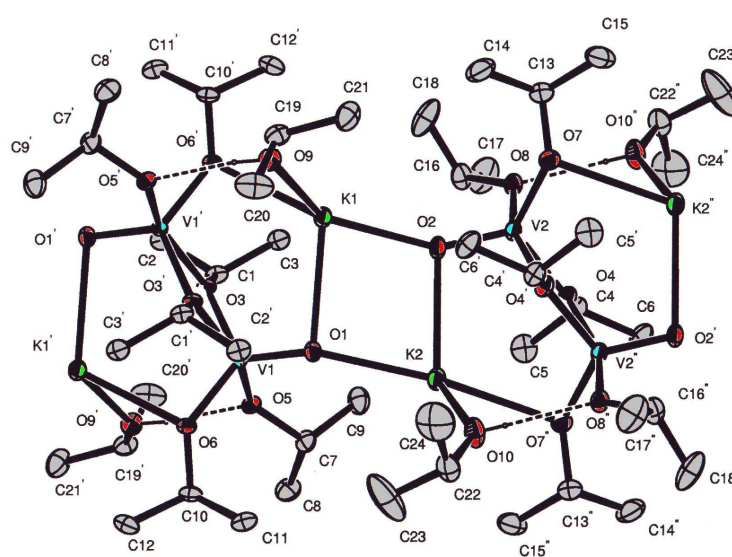


FIGURA 7.13: Representação ORTEP de porção da estrutura polimérica de **G**, $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$,³⁷ com o esquema de numeração dos átomos.

Os cristais verdes (**G**) foram submetidos a análise elementar e os teores de carbono e hidrogênio obtidos (C = 39,4 %, H = 7,92 %) também suportam a hipótese da formação da espécie polimérica, $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$ ³⁷ (C = 41,9 %, H = 8,51 %). Os teores um pouco menores do que os esperados para o polímero devem-se provavelmente a perda de $HOPr^i$ durante a manipulação de **G** sob vácuo. Essa ocorrência é relativamente comum em complexos de metais de transição com álcoois como ligantes.⁴²

O espectro de RPE registrado para o sólido cinza-rosado (**F**) dissolvido em thf à temperatura ambiente (Figura 7.14) apresenta 15 linhas compatíveis com a presença de espécies binucleares de vanádio(IV), $I = 7/2$. O mesmo perfil foi obtido para o espectro medido a 77 K (não-mostrado). Essas linhas de ressonância encontram-se sobrepostas a uma banda alargada centrada em 355 mT, que indica interação magnética entre os centros metálicos e é coerente com a formação de um produto polinuclear do tipo $\{KV(OPr^i)_5\}_\infty$.⁴³

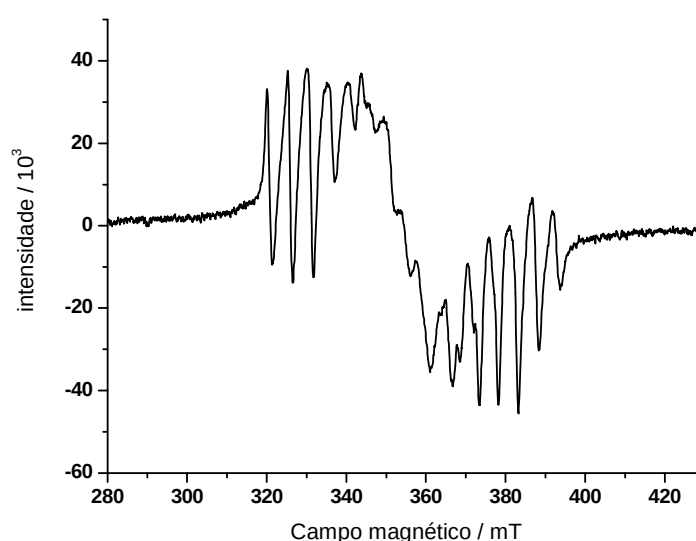


FIGURA 7.14: Espectro de RPE (banda X) registrado para o produto **F** em solução com thf à temperatura ambiente.

Já o espectro de RPE registrado para os cristais verdes (**G**) em solução com tolueno/HOPrⁱ (1:1), à temperatura ambiente, apresenta as 8 linhas normalmente registradas para complexos de vanádio(IV) (Figura 7.15). Os valores do parâmetro g e da constante de acoplamento hiperfino, determinados por simulação do espectro experimental ($g_{iso} = 1,963$, $A_{iso} = 7,1$ mT), são exatamente os mesmos relatados para a espécie $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$, reforçando novamente a sua presença em **G**. O valor de g_{iso} obtido para **G** é similar ao relatado para outras espécies de V^{IV} com ligantes com oxigênio como

átomo doador.^{33,44} Por outro lado, a constante de acoplamento hiperfino (A) é menor do que a observada para outros complexos de vanádio(IV) contendo vanadila (geralmente entre 8,5 e 10 mT). Isto pode dever-se ao alto grau de covalência das ligações V-O_{alcóxido} em $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$, que contribui para uma menor deslocalização da densidade de spin no complexo, diminuindo significativamente a sua interação com os núcleos de vanádio.

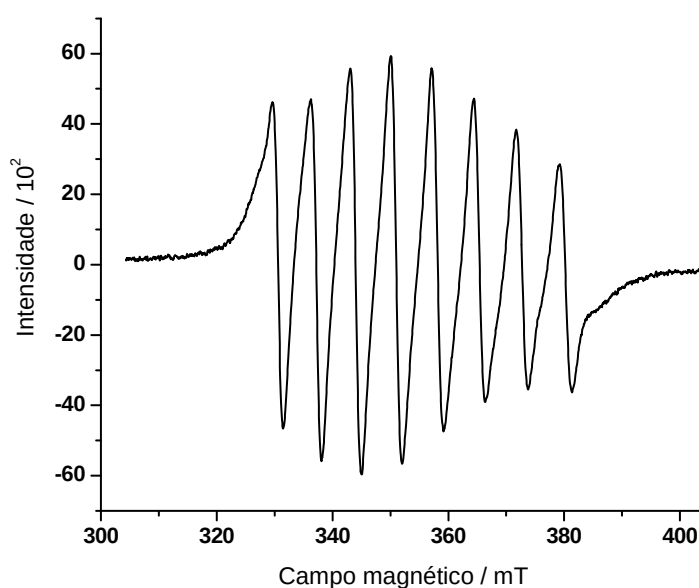


FIGURA 7.15: Espectro de RPE (banda X) registrado para os cristais verdes (**G**) em solução com tolueno/HOPrⁱ (1:1) à temperatura ambiente.

O espectro de RPE registrado para **G** em solução com tolueno/HOPrⁱ (1:1) a 77 K (Figura 7.16), por sua vez, apresenta uma sobreposição do padrão hiperfino dos espectros paralelos e perpendicular do vanádio(IV) ($I = 7/2$) com o sinal alargado, centrado em 330 mT, relativo à transição com $\Delta M_S = 1$. Além disso, na região de ≈ 165 mT é observada a banda característica da transição proibida de $\Delta M_S = 2$ ("half-field transition"). Estes resultados sugerem que o complexo **G** seja visto como um conjunto de dímeros de vanádio(IV) ($S=1$) isolados magneticamente no polímero pelas unidades diamagnéticas $\{K_2O_2\}$

(Figura 7.13). Assim como os resultados da análise por RPE de **G** à temperatura ambiente, o espectro observado na Figura 7.16 também é muito similar ao relatado para a espécie $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_{\infty}$.⁴³

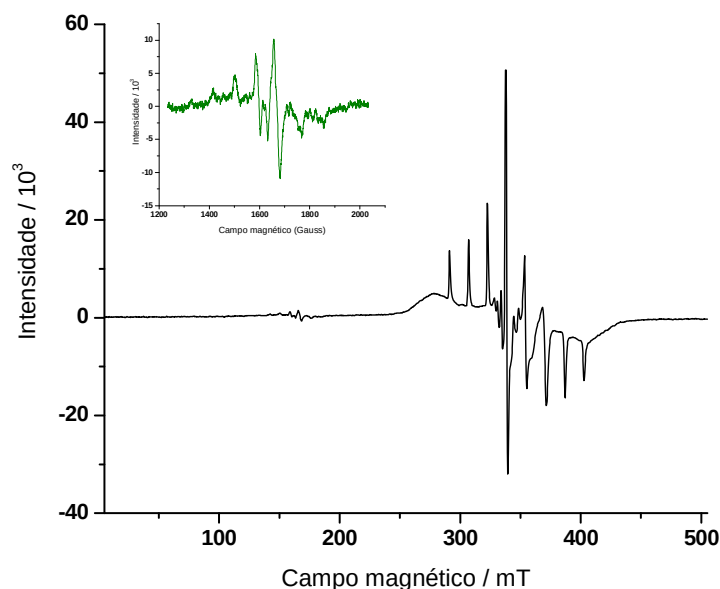
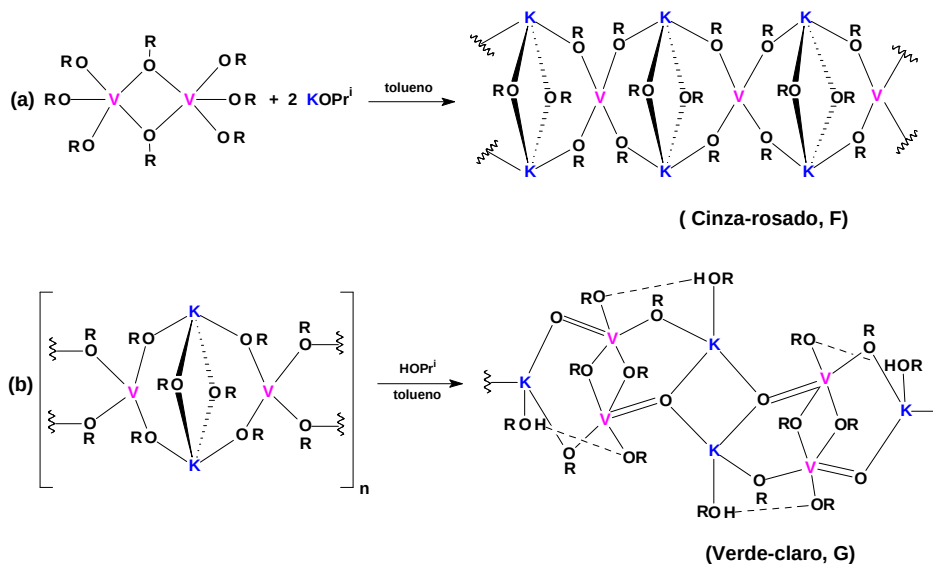


FIGURA 7.16: Espectros de RPE (banda X) registrados para os cristais verdes (**G**) em solução com tolueno/HOPrⁱ (1:1) a 77 K. No canto superior esquerdo é apresentada uma ampliação do sinal na região da transição proibida ($\Delta M_S = 2$).

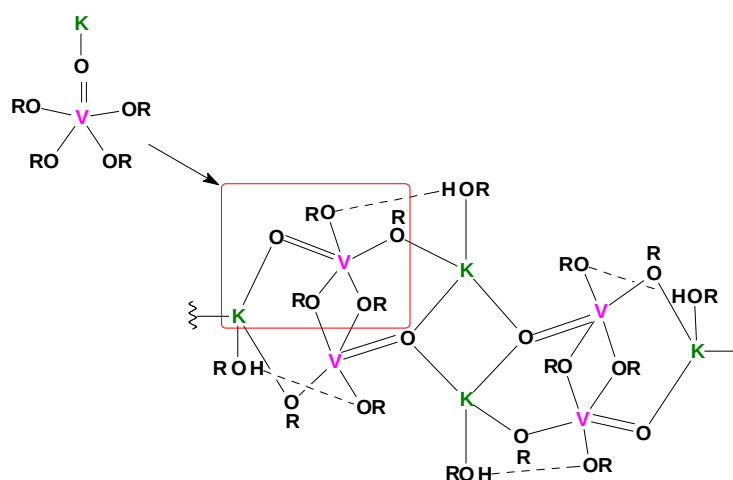
Os resultados das análises destes sólidos por RPE estão de acordo com os valores do momento magnético efetivo determinados à temperatura ambiente (**F**: $1,62 \beta_e/V$, formulação proposta “KV(OPrⁱ)₅”, e **G**: $1,60 \beta_e/V$, formulação proposta $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_{\infty}$, respectivamente) que são menores do que o esperado para o momento magnético “spin-only” de um sistema d^1 ($\mu_{eff} = 1,73 \beta_e$). Isto é compatível com um caráter polinuclear para os produtos e com a existência de interação antiferromagnética entre os centros de vanádio(IV) na temperatura da análise.

Diante deste conjunto de informações, é possível afirmar que a reação do sólido cinza-rosado (**F**) com isopropanol levou à formação do complexo heterometálico $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$, produto **G** (Esquema 7.4).



ESQUEMA 7.4: Reações envolvidas na preparação dos produtos **F** e **G**.

O isolamento de produtos de vanádio(IV) não-oxo (produto **F**) e oxo (produto **G**) em condições experimentais semelhantes sugere que a formação do grupo $V=O$ em **G** possa estar relacionada à adição de álcool ao meio de reação, uma vez que esta é a principal diferença entre as duas sínteses. O complexo **G** é obtido em alto rendimento (em torno de 62 %) e a metodologia empregada na sua preparação é perfeitamente reprodutível. Desta forma, estes ligantes oxo podem estar sendo formados através de reações de esterificação na presença de isopropanol no meio de reação. Este último, como solvente coordenante, pode contribuir para a quebra das pontes alcóxidos no sólido cinza-rosado (**F**) e para a liberação de grupos RO^- e/ou $(RO)M$ no meio reacional, permitindo a ocorrência da reação proposta no Esquema 7.4. Neste caso, as unidades $\{M(VO)(OPr^i)_4\}$, geradas de acordo com o Esquema 7.4, podem ser vistas como blocos construtores do complexo **G** (Esquema 7.5), onde $M = K^+$.



R = isopropila

ESQUEMA 7.5: Unidades $\{K(VO)(OPr^i)_4\}$ como blocos construtores do complexo heterometálico $[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_\infty$.

7.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

Neste capítulo foram apresentados os resultados de síntese e caracterização dos produtos das reações entre $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ e MOR. No primeiro caso, quando R = neopentila e M = Li^+ , foram isolados os cristais verde-oliva (produto **D**) e verde-claros (produto **E**). Os resultados da caracterização estrutural, espectroscópica e magnetoquímica destes dois complexos evidenciaram que **E** apresenta uma estrutura binuclear de vanádio(IV) não-oxo e lítio(I) no estado sólido e em solução com thf. Este complexo é um produto simples de adição de unidades “ $V(ONep)_4$ ” e “ $Li(ONep)(thf)_2$ ”, o que é compatível com a proporção (1V:1Li) dos metais colocados para reagir nesta preparação. Já o complexo **D** é um agregado polinuclear de valência mista que contém vanádio(III/IV) e lítio(I), cuja formação é devida à solubilização acidental da graxa de silicone no meio reacional.

Um grande número de trabalhos na literatura trata da ocorrência de processos redox e/ou de fragmentação molecular em sistemas altamente reativos envolvendo reagentes de Grignard, alcóxidos ou amidetos de metais de transição.^{45,46} Alguns destes relatos incluem (i) transferência de α - ou β -hidretos a partir de alcóxidos de metais alcalinos ou de compostos de Grignard para eletrófilos orgânicos,^{47,48} (ii) eliminação de éter/cetona^{10,49} a partir de alcóxidos de metais de transição^{50,51} e (iii) desproporcionamento de metais.⁵² No decorrer do processo (ii), eventos concomitantes de redução dos metais de transição, homólise da ligação C-O e/ou formação de grupos oxo (terminais e em ponte) já foram observados em diversos sistemas. Dados de literatura mostram que reagentes contendo lítio dão origem a misturas bastante reativas em relação aos passos (i) a (iii).

O mecanismo de formação do complexo **D**, levando em consideração a presença dos ligantes oxo e de vanádio(III), ainda não é conhecido. Entretanto, o caráter reprodutível e distinto das reações que levam à formação dos complexos **D** e **E** sugere que a presença da graxa de silicone, que é a principal diferença entre as duas reações, tenha um envolvimento mais significativo na formação de **D** do que apenas o que é proposto nos Esquemas 7.1 e 7.2. Uma vez que não há um mecanismo redox trivial envolvendo (poli)alquilsiloxanos como agentes redutores de metais, a ativação das cadeias do polímero de silicone e a conseqüente formação de derivados do tipo dimetilsilanona, $\{OSi(Me_2)(ONep)\}^-$, podem ser os fatores termodinâmicos determinantes da estabilização de **D**, dirigindo a posição de equilíbrio em favor da sua formação e impedindo a obtenção de **E** na presença da graxa de silicone. Estudos adicionais deverão ser conduzidos para que estas questões possam ser respondidas mais claramente.

No segundo caso, quando R = isopropila e M = K⁺, obteve-se o produto **F** (sólido cinza-rosado). Todas as análises realizadas para **F** suportam a obtenção de uma espécie, provavelmente polimérica, de fórmula mínima “KV(OPrⁱ)₅”. Quando **F** foi colocado para reagir com isopropanol, o complexo **G** (cristais verdes) foi isolado da mistura de reação. Este é um agregado polimérico de vanádio e potássio, cuja síntese e caracterização já tinha sido descrita por nosso grupo de pesquisa. No entanto, a partir do procedimento experimental descrito aqui, o complexo **G** foi obtido em um rendimento maior (60 *versus* 33%), o que pode viabilizar seu emprego como precursor de óxidos mistos de V e K.

7.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. HAMPDEN-SMITH, M. J.; WILLIAMS, D. S.; RHEINGOLD, A. L.. Synthesis and characterization of alkali-metal titanium alkoxide compounds MTi(O-*i*-Pr)₅ (M = Li, Na, K): Single-crystal X-ray diffraction structure of [LiTi(O-*i*-Pr)₅]₂. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 4076-4081, 1990.
2. REIS, D. M.; WESTRUP, K. C. M.; NUNES, G. G.; BARISON, A.; RIBEIRO, R. R.; SÁ, E. L.; HUGHES, D. L.; SOARES, J. F.. Vanadium-lithium alkoxides: Synthesis, structure, spectroscopic characterisation and accidental degradation of silicone grease. Artigo submetido para publicação no **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2008.
3. EDWARDS, D. A.; HARKER, R. M.; MAHON, M. F.; MOLLOY, K. C.. Crystallographic analysis of an intramolecularly stabilised organosilver tetramer, [Ag(C₆H₄CH₂NMe₂-2)]₄, and the first structurally characterised silver siloxide, {[Ag(PPh₃)]₂(μ₄-OMe₂SiOSiMe₂O)}₂. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 3509-3513, 1997.
4. ACKERMANN, H.; WELLER, F.; DEHNICKE, K. Z.. [Co₄(μ₃-NPt₃)₂(HNPt₃)₂(O₂C-CH₃)₂-(μ-OSiMe₂OSiMe₂O)₂] - a tetranuclear cobalt(II) complex with ladder structure. **Naturforsch., Teil B**, v. 55b, p. 448-451, 2000.

5. REIS, D. M.; NUNES, G. G.; SÁ, E. L.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. E.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH G. J.; SOARES, J. F.. Iron(III) and titanium(IV) oxoalkoxide chemistry: synthetic, structural, magnetochemical and spectroscopic studies of $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_6][\text{FeCl}_4]$ and $[\text{Fe}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_8\text{Cl}_5]$. **New Journal of Chemistry**, v. 28, p. 1168-1176, 2004.
6. O'KEEFE, B. J.; MONNIER, S. M.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B.. Rapid and controlled polymerization of lactide by structurally characterized ferric alkoxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 339-340, 2001.
7. CHAE, H. K.; HWANG, C.; DONG, Y.; YUN H.; JANG, H. G.. Synthesis of $\text{Na}_2[\text{Fe}_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{18}(\mu_6\text{-O})]$: its sol-gel application to $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. **Chemistry Letters**, v. 29, p. 992, 2000.
8. HEGETSCHWEILER, K.; SCHMALLE, H. W.; STREIT, H. M.; GRAMLICH, V.; HUND H-U.; ERNI, I.. A simple, efficient route to a μ_6 -oxo-centered hexanuclear iron(III) alkoxide complex: Preparation and structure of $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}(\text{OCH}_3)_{18}\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 1299-1302, 1992.
9. BRADLEY, D. C.; CHUDZYNSKA, H.; FRIGO, D. M.; HAMMOND, M. E.; HURSTHOUSE, M. B.; MAZID, M. A.. Pentanuclear oxoalkoxide clusters of scandium, yttrium, indium and ytterbium. X-ray crystal structures of $[\text{M}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-OPr}^i)_4(\mu_2\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_5]$ (M = In, Yb). **Polyhedron**, v. 9, p. 719-726, 1990.
10. PONCELET, O.; SARTAIN, W. J.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; FOLTING K.; CAULTON K. G.. Chemistry of yttrium triisopropoxide revisited. Characterization and crystal structure of $\text{Y}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-OPr}^i)_4(\mu_2\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_5$. **Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 263-267, 1989.
11. DANIELE, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; HITCHCOCK P. B.; LAPPERT, M. F.. Thermal condensation of trinuclear lanthanide butoxides. Molecular structure of $\text{La}_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_4(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{O}^t\text{Bu})_5$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 3, p. 218-220, 2000.
12. WESTIN, G.; KRITIKOS, M.; WIJK, M.. Synthesis and properties of erbium isopropoxides: Structural characterization of $\text{Er}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, p. 168-176, 1998.

13. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DANIELE, S.; BENNACEUR, A.; DARAN, J. C.; VAISSERMANN, J.. Praseodymium alkoxide chemistry: synthesis and molecular structure of $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3, \eta^2\text{-OR})_2(\mu, \eta^2\text{-OR})_4(\mu, \eta^1\text{-OR})(\text{OR})(\text{OPMe}_3)]_2$ ($R = \text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$) and $[\text{Y}_4\text{Pr}(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-OR})_4(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_5]$ ($R = \text{Pr}^i$). **Polyhedron**, v. 16, p. 1223-1234, 1997.
14. KHAN, M. I.; CHEN, Q.; GOSHORN, D. P.; HOPE, H.; PARKIN, S.; ZUBIETA, J.. Polyoxo alkoxides of vanadium: the structures of the decanuclear vanadium(IV) clusters $[\text{V}_{10}\text{O}_{16}\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_4]^{4-}$ and $[\text{V}_{10}\text{O}_{13}\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_5]^-$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 3341-3346, 1992.
15. KHAN, M. I.; CHEN, Q.; HOPE, H.; PARKIN, S.; O'CONNOR, C. J.; ZUBIETA, J.. Hydrothermal synthesis and characterization of hexavanadium polyoxo alkoxide anion clusters: crystal structures of the vanadium(IV) species $\text{Ba}[\text{V}_6\text{O}_7(\text{OH})_3\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_7\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3\}_4]$, of the mixed-valence complex $(\text{Me}_3\text{NH})[\text{V}^{\text{IV}}_5\text{V}^{\text{V}}\text{O}_7(\text{OH})_3\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}_3]$, and of the fluoro derivative $\text{Na}[\text{V}_6\text{O}_6\text{F}(\text{OH})_3\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 32, p. 2929-2937, 1993.
16. KESSLER, V. G.; SEISENBAEVA, G.A.. The mystery of $\text{VO}(\text{OEt})_3$ conversion on microhydrolysis disclosed: the X-ray single crystal study of $\text{V}_6\text{O}_7(\text{OEt})_{12}$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 3, p. 203-204, 2000.
17. DANIEL, C.; HARTL, H.. Neutral and cationic $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ mixed-valence alkoxo-polyoxovanadium clusters $[\text{V}_6\text{O}_7(\text{OR})_{12}]^{n+}$ ($R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$): structural, cyclovoltammetric and IR-spectroscopic investigations on mixed valency in a hexanuclear core. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 13978-13987, 2005.
18. 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.
19. LAM, A. W-H.; WONG, W-T.; WEN, G.; ZHANG, X-X.; GAO, S.. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of μ_4 -oxo-centered tetranuclear lanthanide clusters. **New Journal of Chemistry**, v. 25, p. 531-533, 2001.
20. SHCHEGOLIKHINA, O. I.; POZDNIAKOVA, YU. A.; LINDEMAN, S. V.; ZHDANOV, A. A.; PSARO, R.; UGO, R.; GAVIOLI, G.; BATTISTUZZI, R.;

- BORSARI, M.; RÜFFER, T.; ZUCCHI, C.; PALYI, G.. Cyclosiloxane sandwich complexes of a lanthanide metal: $\text{Na}_6\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2)_8]_2\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})\}$. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 514, p. 29-35, 1996.
21. WILKINSON, G.; GILLARD R. D.; MCCLEVERTY, J. A., eds.; **Comprehensive Coordination Chemistry**, Pergamon: Oxford, 1987, vol. 2.
22. NÖTH, H.; SEIFERT, T.. Hydrazino derivatives of gallanes and indanes - synthesis and structures. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2002, p. 602-612, 2002.
23. CRANS, D. C.. Fifteen years of dancing with vanadium. **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, p. 1497-1527, 2005.
24. ROBIN, M. B.; DAY, P.. Mixed valence chemistry – a survey and classification. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, v. 10, p. 247-422, 1967.
25. REIS, D. M.; WESTRUP, K. C. M.; NUNES, G. G.; BARISON, A.; RIBEIRO, R. R.; SÁ, E. L.; HITCHCOCK, P. B.; SOARES, J. F.. Cambridge Structural Database, 2008, deposition number CCDC 705491.
26. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; DOS SANTOS, J. L. B.; HERBST, M. H.; VUGMAN, N. V.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; DA CUNHA, C. J.; SOARES, J. F.. The first thermochromic vanadium(IV) alkoxide system. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p. 83-88, 2005.
27. HAIDUC, I.. Silicone grease: a serendipitous reagent for the synthesis of exotic molecular and supramolecular compounds. **Organometallics**, v. 23, p. 3-8, 2004.
28. STEINER, A.; LAWSON, G. T.; WALFORT, B.; LEUSSER, D.; STALKE, D.. $[(\text{thf})_6\text{Ba}_6(\text{dmpz})_8\{(\text{OSiMe}_2)_2\text{O}\}_2]$ (dmpz = 3,5-dimethylpyrazolate): a molecule with six barium cations in a plane capped by two siloxane dianions and framed by eight dmpz anions. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 219-221, 2001.
29. HARVEY, S.; LAPPERT, M. F.; RASTON, C. L.; SKELTON, B. W.; SRIVASTAVA, G.; WHITE, A. H.. Conversion of the silicone poly(dimethylsiloxane) by thallium(I) ethoxide into the ladder polymer $[\{\text{Tl}_2(\text{OSiMe}_2)\text{O}\}_2]_n$; X-ray structure of the product and of thallium(I)

- triphenylsilanolate. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1216-1217, 1988.
30. LENNARTSON, A., HAKANSSON, M.. Degradation of silicone grease by Grignard reagents: bis(μ -dimethylphenylsilanolato- κ^2 O:O)bis[bromido(diethyl ether)magnesium(II)]. **Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications**, v. 64, p. m8-m9, 2008.
31. JONES, C.; JUNK, P. C.; LEARY, S. G.; SMITHIES, N. A.. Syntheses and structural studies of lithium complexes of 2-amino-6-methylpyridine. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 3186-3190, 2000.
32. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R.; ROTHWELL, I.; SINGH, A.. **Alkoxo and aryloxo derivatives of metals**, Academic Press: San Diego, 2001.
33. MABBS, F. E.. Some aspects of the electron paramagnetic resonance spectroscopy of *d*-transition metal compounds. **Chemical Society Reviews**, v. 22, p. 313-324, 1993.
34. CAMPBELL, R. F.; FREED, J. H.. Slow-motional ESR spectra for vanadyl complexes and their model dependence. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 84, p. 2668-2680, 1980.
35. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P.. **Metal alkoxides**, London: Academic Press, 1978.
36. NAKAMOTO, K.. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th, part B, New York: John Wiley & Sons, 1997.
37. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HITCHCOCK, P. B.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. A linear vanadium-potassium polymeric alkoxide: structural and spectroscopic studies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 1435-1441, 2006.
38. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HERBST, M. H.; BARTHEM, R. B.; VUGMAN, N. V.; BARCLAY J. E.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, p. 1278-1281, 2003.
39. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HÖRNER, M.; MATOS, R. M.; SÁ, E. L.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F.. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and structural

- characterisation. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 922-929, 2003.
40. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; AMORIN, 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 Journal of Chemistry**, v. 26, p. 519-522, 2002.
41. PRIEBSCH, W.; REHDER, D.. Oxovanadium alkoxides – structure, reactivity, and ^{51}V -NMR characteristics – crystal and molecular-structures of $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ and $\text{VOCl}_2(\text{thf})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 3013-3019, 1990.
42. NUNES, G. G.; BOTTINI, R. C. R.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. New Fe^{II} starting materials: preparation, characterization and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, p. 1219-1228, 2004.
43. NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HITCHCOCK, P. B.; SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. A linear vanadium-potassium polymeric alkoxide: structural and spectroscopic studies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 1435-1441, 2006.
44. SMITH, T. S.; LOBRUTTO, R.; PECORARO, V. L.. Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 228, p. 1-18, 2002.
45. MAYER, J. M.. Not solely a spectator: exploring the chemistry of the C-O bond in alkoxide and related ligands. **Polyhedron**, v. 14, p. 3273-3292, 1995.
46. TUROVA, N. YA.. Metal oxoalkoxides. Synthesis, properties and structures. **Russian Chemical Reviews**, v. 73, p. 1041-1064, 2004.
47. LINDERMAN, R. J.; LONIKAR, M. S.. Addition of organocuprates to acetylenic di- and trifluoromethyl ketones. Regiospecific synthesis of β,β -disubstituted unsaturated fluoro ketones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 53, p. 6013-6022, 1988.
48. SOKEIRIK, Y. S.; SATO, K.; OMOTE, M.; ANDO, A.; KUMADAKI, I.. Asymmetric reduction of perfluoroalkyl ketones with chiral lithium alkoxides. **Tetrahedron Lett**, v. 47, p. 2821-2824, 2006.
49. KESSLER, V. G.; SHEVELKOV, A. V.; BENGTSSON-KLOO, L. A.. $\text{MoO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ decomposition pathways on ageing: spontaneous and nearly

- quantitative transformation into $Mo_6O_{10}(O^iPr)_{12}$. **Polyhedron**, v. 17. p. 965-968, 1998.
50. PETERS, J. C.; JOHNSON, A. R.; ODOM, A. L.; WANANDI, P. W.; DAVIS, W. M.; CUMMINS, C. C.. Assembly of molybdenum/titanium μ -oxo complexes via radical alkoxide C-O cleavage. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 10175-10188, 1996.
51. CREVIER, T. J.; MAYER, J. M.. C-O bond homolysis in a tungsten alkoxide: The mechanism of alcohol deoxygenation by $WCl_2(PMe_3)_4$ and $WH_2Cl_2(PMe_3)_4$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 8485-8491, 1997.
52. CHOUKROUN, R.; MOUMBOKO, P.; CHEVALIER, S.; ETIENNE, M.; DONNADIEU, B.. Cationic homoleptic vanadium(II), (IV), and (V) complexes arising from protonolysis of $[V(NEt_2)_4]$. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 37, p. 3169-3172, 1998.

CAPÍTULO 8

PREPARAÇÃO DE FILMES EMPREGANDO O COMPLEXO

 $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$

Muitos estudos eletroquímicos envolvendo filmes de óxidos de vanádio têm sido conduzidos recentemente, visando contribuir para o emprego destes materiais como eletrodos opticamente passivos em dispositivos eletrocromicos. Para isso, é necessário minimizar as mudanças nas propriedades ópticas que acompanham os processos redox e a concomitante inserção/extração de íons monovalentes (H^+ , Li^+) na estrutura dos filmes.¹⁻⁴

Neste contexto, temos interesse em analisar as propriedades eletrocromicas de filmes preparados a partir do precursor molecular $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$ (produto **E**, Capítulo 7),⁵ com o intuito de observar se a presença de Li^+ no precursor pode contribuir para a produção de filmes transparentes e com características eletrocromicas melhoradas em relação às dos óxidos de vanádio puros. Os resultados preliminares destes estudos são apresentados no presente capítulo.

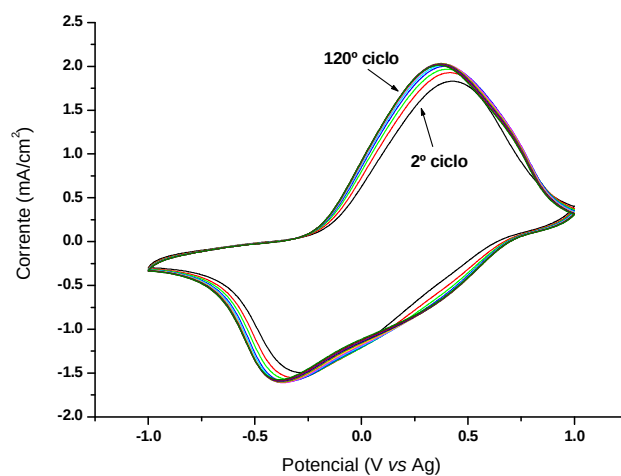
8.1 EXPERIMENTAL

Primeiramente preparou-se uma solução verde-brilhante contendo 68,3 mg (0,28 mmol) do precursor molecular **E**, $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$,⁵ e 0,356 g de neopentanol em 4,5 mL de thf. Em seguida, essa solução foi exposta ao ar e mantida em agitação à temperatura ambiente, o que fez com que se tornasse incolor, com leve tom rosado, após 7 min.

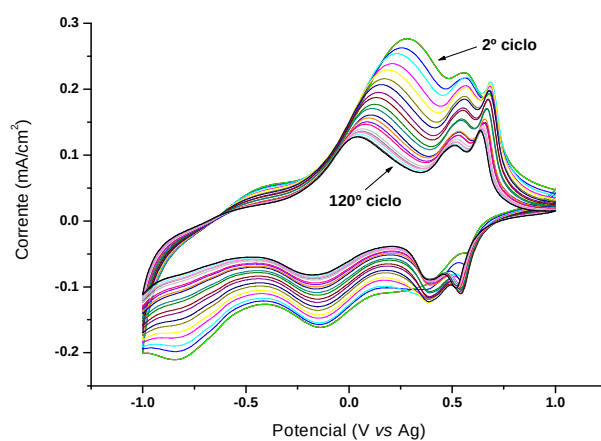
A partir desta solução do precursor, foram preparados três filmes através da técnica de “spin-coating”, que foram depositados sobre placas de vidro recobertas com uma camada condutora de FTO ($SnO_2:F$). Um total de 750 μL da solução foi utilizado na preparação de cada filme. A cada adição de 150 μL , o suporte de vidro foi mantido em rotação, por 1 min, no aparelho de “spin-coating”. Os filmes preparados possuíam um aspecto bastante homogêneo, sendo transparentes e incolores. Depois de depositados, eles foram submetidos a tratamento térmico em estufa por 2 h em diferentes temperaturas, e receberam os seguintes códigos: **VLi-55**, **VLi-150** e **VLi-300**, nos quais os números correspondem às temperaturas de tratamento térmico.

8.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

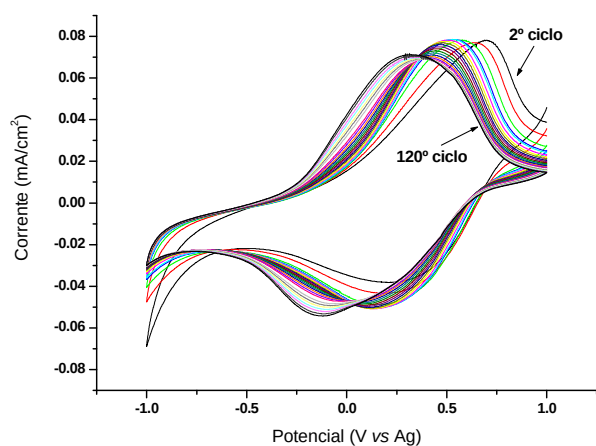
Para estudar as propriedades eletroquímicas dos filmes **VLi**, gerados a partir do precursor molecular $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$ (**E**),⁵ eles foram submetidos a medidas por voltametria cíclica, num total de 120 varreduras para cada filme, de acordo com as condições experimentais descritas no Capítulo 2 – Materiais e Métodos. Os voltamogramas registrados para **VLi-55**, **VLi-150** e **VLi-300** são apresentados na Figura 8.1. Durante todas as medidas eletroquímicas conduzidas para estes três materiais, não foi observado, em nenhum momento, qualquer processo eletrocromico, ou seja, os filmes permaneceram incolores e transparentes.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 8.1: Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes (a) **VLi-55** (ciclos 2 e múltiplos de 10, de 20 a 120); (b) **VLi-150** (ciclos 2 e múltiplos de 5, de 5 a 120); (c) **VLi-300** (ciclos 2 e múltiplos de 5, de 5 a 120) Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

A análise das curvas voltamétricas obtidas para o filme **VLi-55** (Figura 8.1) mostra que o padrão dos picos sofre apenas pequenas mudanças durante as 120 ciclagens, tendo sido observada uma onda bem definida na varredura catódica (pc1, Figura 8.2) e uma na varredura anódica (pa1). Embora pequenas, as variações de potencial observadas (ciclo 2: $E_{pa1} = 0,42$ V, $E_{pc1} = -0,29$ V; ciclo 120: $E_{pa1} = 0,37$ V, $E_{pc1} = -0,38$ V) sugerem que o processo de inserção/extração de carga torne-se mais difícil no decorrer das ciclagens.

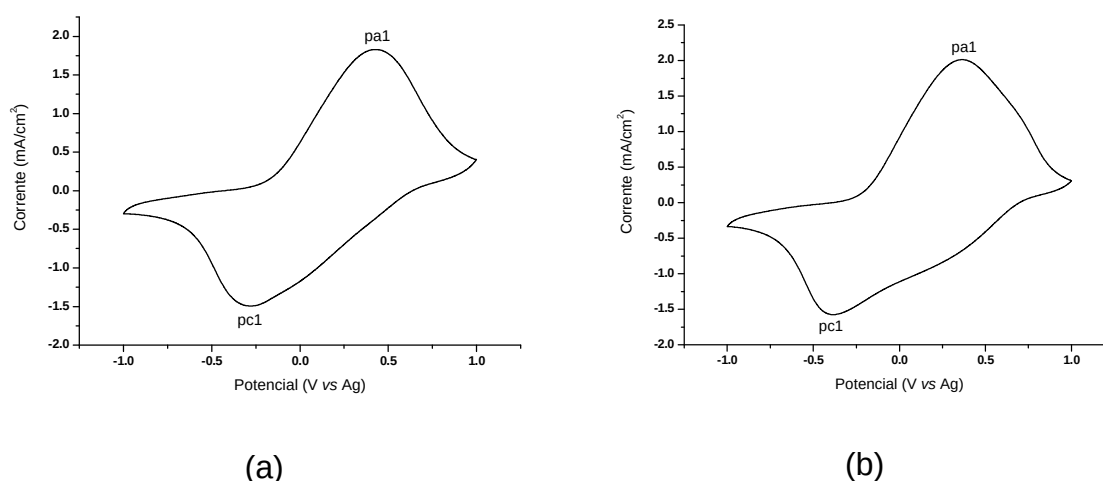


FIGURA 8.2: Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme **VLi-55**, (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Estudos similares conduzidos para o filme **VLi-150** indicam um comportamento eletroquímico bastante distinto do observado para **VLi-55**, não só porque o número de processos redox é significativamente maior em **VLi-150**, mas também porque o perfil das ondas de oxidação/redução varia claramente com o aumento no número de ciclos (Figura 8.3).

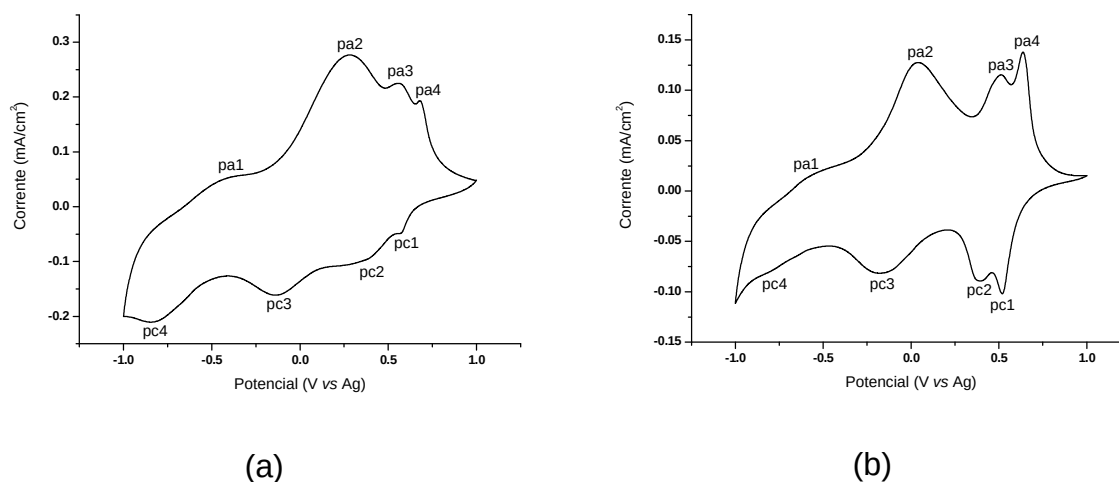


FIGURA 8.3: Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme **VLi-150**, (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Estes resultados indicam que o tratamento térmico a 150°C , ao qual o filme **VLi** foi submetido, fez com que sua estrutura sofresse mudanças significativas. Os diferentes processos de oxidação e redução observados relacionam-se provavelmente com a existência de sítios redox não equivalentes nos filmes (Figura 8.3).⁶ A ocorrência de mudanças estruturais é sugerida pelo aumento de definição dos picos catódicos pc1 e pc2 e dos picos anódicos pa3 e pa4, pela diminuição na intensidade do pico catódico pc4 e a variação, embora pequena, nos potenciais dos picos catódicos e anódicos, cujos valores são apresentados na Tabela 8.1.

TABELA 8.1: Potenciais dos picos catódicos e anódicos (V vs Ag) registrados para o filme **VLi-150**.

	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}	E_{pc4}	E_{pa1}	E_{pa2}	E_{pa3}	E_{pa4}
Ciclo 2	0,57	0,35	- 0,14	- 0,84	- 0,39	0,28	0,56	0,68
Ciclo 120	0,52	0,39	- 0,18	- 0,79	- 0,56	0,04	0,51	0,64

O terceiro tipo de filme, **VLi-300**, comportou-se de forma semelhante a **VLi-55**, como pode ser visualizado nos voltamogramas das Figuras 8.1 e 8.4. Novamente, somente um processo redox foi registrado durante as 120 varreduras, e a mudança no perfil voltamétrico do sistema em relação a **VLi-150** pode estar associada a mudanças de fase cristalográfica,⁷ produção de defeitos (por exemplo por oxidação do vanádio(IV)) ou outras alterações estruturais associadas, por exemplo, à eliminação de resíduos orgânicos induzida pelo aumento da temperatura. Em vista do caráter preliminar dos presentes resultados, não é possível fazer considerações mais precisas sobre estas alterações antes de se conduzir uma caracterização cristalográfica e espectroscópica detalhada dos filmes.

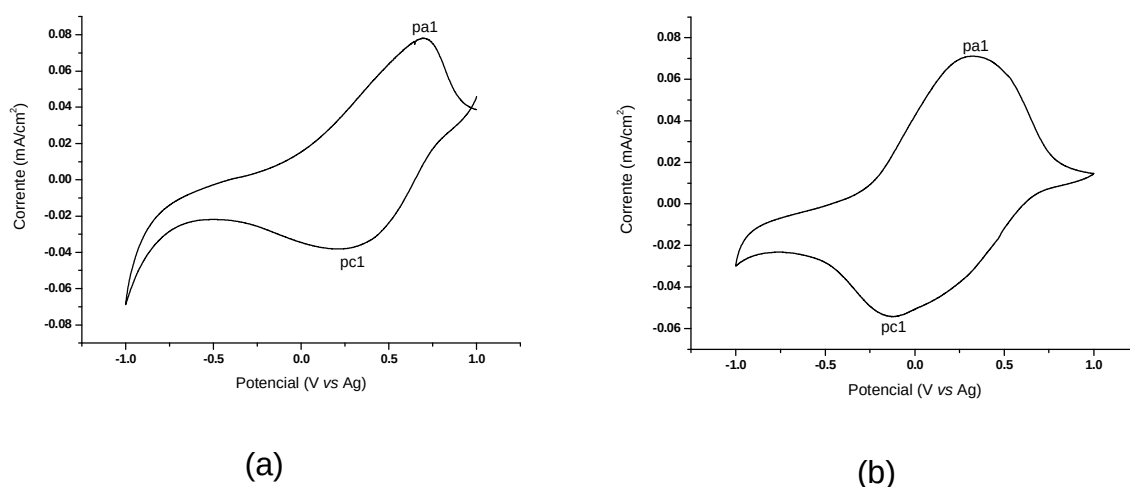


FIGURA 8.4: Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme **VLi-300**, (a) ciclo 2 e (b) ciclo 120. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Em analogia com o descrito no Capítulo 4 desta tese, nos 120 ciclos voltamétricos conduzidos para **VLi-55**, **VLi-150** e **VLi-300** foram medidas as capacidades de carga total (densidades de carga total nos processos de redução e oxidação).² Como pode ser observado na Figura 8.5, a capacidade de

$$[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$$

inserção/extração de carga (densidade de carga, Q_{total}) para **VLi-55** partiu dos valores iniciais para a Carga de Oxidação (Q_{ox}) = 24,01 mC cm⁻² e para a Carga de Redução (Q_{red}) = - 24,04 mC cm⁻² no ciclo 2, aumentou progressivamente até o ciclo 70 (Q_{ox} = 30,56 mC cm⁻² e Q_{red} = - 30,73 mC cm⁻²) e depois oscilou ligeiramente até atingir o ciclo 120 (Q_{ox} = 29,96 mC cm⁻² e Q_{red} = - 30,16 mC cm⁻²). A partir destes dados, calcula-se um ganho de 27,6 % na capacidade de inserção/extração de carga para este material entre os ciclos 2 e 70. Apesar de tal aumento, o valor de Q_{total} para **VLi-55** manteve-se mais baixo do que o registrado para o filme **V2-55** obtido a partir do precursor homoléptico $[V_2(\mu-OPr)_2(OPr)_6]$ (Seção 4.2.2, Figura 4.10).

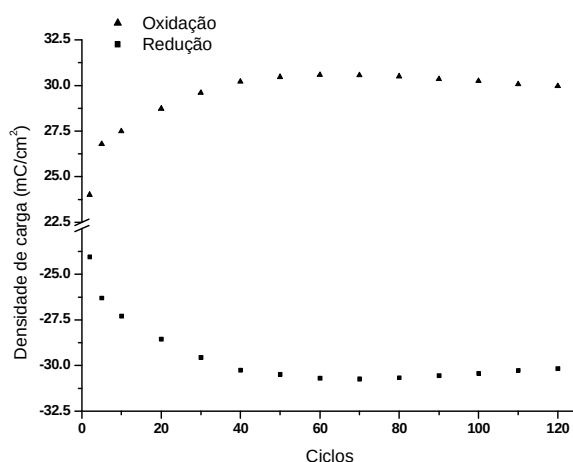


FIGURA 8.5: Densidades de carga medidas para o filme **VLi-55** em função do número de ciclos durante os processos voltamétricos.

Para **VLi-150**, observou-se também um aumento na densidade de carga total entre o ciclo inicial 2 e o ciclo 10 e, depois disso, uma queda até o ciclo 120, menos acentuada a partir do ciclo 80 (Figura 8.6). Este filme foi o que apresentou os menores valores de Q_{total} e a maior perda de carga (47,3 % do ciclo 2 ao 120)

quando comparado aos materiais descritos no Capítulo 4 e também ao filme **VLi-55**.

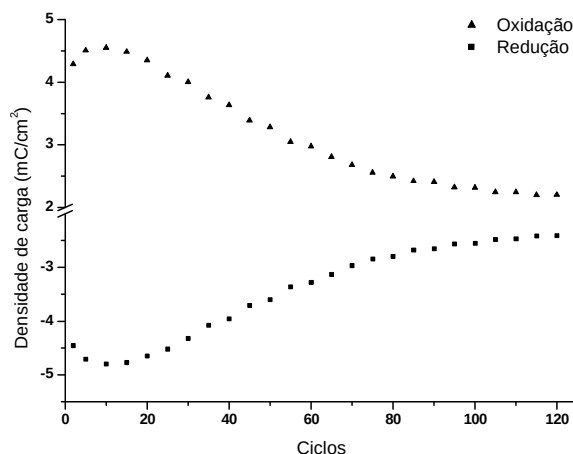


FIGURA 8.6: Densidades de carga medidas para o filme **VLi-150** em função do número de ciclos durante os processos voltamétricos.

Dos três filmes discutidos neste capítulo, **VLi-300** foi o que mostrou o comportamento mais diferenciado em relação à mudança nas capacidades de inserção/extração de carga no decorrer das ciclagens, como pode ser visto na Figura 8.7. Assim, houve uma diminuição de cerca de 8,7 % entre o ciclo 2 ($Q_{ox} = 1,175 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{red} = -1,175 \text{ mC cm}^{-2}$) e o ciclo 70 ($Q_{ox} = 1,071 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{red} = -1,076 \text{ mC cm}^{-2}$) e, depois disso, um novo aumento (de 7,1 %) até o ciclo 120 ($Q_{ox} = 1,153 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{red} = -1,157 \text{ mC cm}^{-2}$). O processo global, entre os ciclos inicial e final, resultou numa perda total de $\approx 1,7 \%$, sendo este o menor decréscimo obtido entre todos os resultados dos filmes preparados neste trabalho de tese. Entretanto, o valor de Q_{total} medido para **VLi-300** é também o menor dos valores medidos para os diversos filmes analisados.

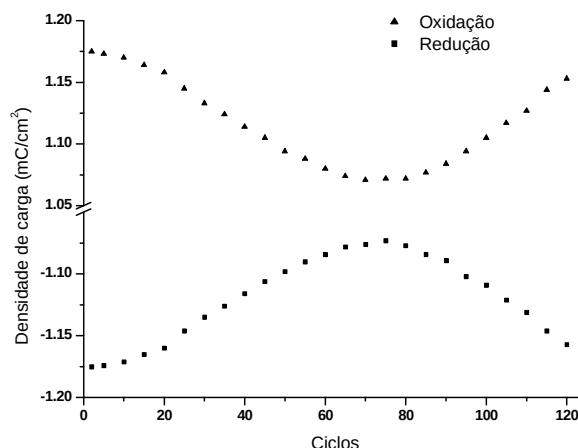


FIGURA 8.7: Densidades de carga medidas para o filme **VLi-300** em função do número de ciclos durante os processos voltamétricos.

Relatos de literatura mostram que, para filmes de óxidos de vanádio, há uma tendência a uma diminuição progressiva na capacidade de inserção/extração de carga durante as ciclagens voltamétricas. Isto decorre da complexidade estrutural destes materiais, que envolve a presença de centros de vanádio em diferentes estados de oxidação e a formação de fases cristalinas estáveis do tipo $Li_xV_2O_5$ (em filmes de V_2O_5 , por exemplo). Como consequência, os processos redox são dificultados, o que é indicado por mudanças nos potenciais dos picos catódicos e anódicos, como foi observado para os três filmes discutidos neste Capítulo.⁸⁻¹⁰

A capacidade de inserção/extração de carga é controlada pelo número de sítios vacantes acessíveis na estrutura do material hospedeiro e pelas mudanças estruturais que podem ser provocadas nestes materiais durante o processo de intercalação de íons. Ela também é altamente dependente da concentração máxima de íons que podem ser intercalados, da quantidade de íons que afetam

efetivamente a estrutura do material hospedeiro e também da velocidade de varredura empregada durante as ciclagens.^{2,10-12}

Durante os ciclos consecutivos de inserção/extração de íons Li^+ podem ocorrer mudanças no volume e nos parâmetros de rede, bem como fadiga mecânica gerada pelas repetidas distorções no retículo, que resulta em quebra, esfoliação e alterações superficiais nos filmes.^{6,7} Além disso, pode haver modificações na composição do material, como as que levam à formação e posterior dissolução da chamada “camada SEI” (*solid electrolyte interface*) superficial, que é composta por alquilcarbonatos ($ROCO_2Li$) e/ou alcóxidos e carbonatos de lítio.⁷ Todos estes processos contribuem para a instabilidade eletroquímica dos filmes durante as ciclagens. Para os filmes da série **VLi**, discutidos neste Capítulo, ao invés de uma queda progressiva nos valores das densidades de carga, foram observados três comportamentos distintos entre si (Figuras 8.5-8.7), para os quais ainda não há uma explicação específica. Naturalmente, estes sistemas deverão ser objeto de estudos adicionais.

Amatucci e colaboradores¹¹ estudaram as propriedades eletroquímicas de filmes de um compósito formado por nanopartículas de V_2O_5 (hidratado e parcialmente reduzido), separadas por mesoporos preenchidos com carbonato de propileno (VO_x, PC). Foram feitos experimentos galvanostáticos de carga/descarga em solução de perclorato de cálcio em PC. Naquele trabalho, a variação na capacitância específica do filme VO_x, PC em função do número de ciclos eletroquímicos apresentou um aumento durante os primeiros ciclos até um máximo, e então ocorreu um decréscimo progressivo. Os autores comentaram que estudos estão sendo realizados para desvendar a química que está por trás deste fenômeno.

No caso do filme VO_x/PC , os pesquisadores¹¹ atribuem esta observação a uma assimilação gradual de íons Ca^{2+} pelo nanocompósito. Depois de um certo número de ciclagens, a estrutura do filme não permitiria mais a entrada destes íons e a capacitância específica então cairia naturalmente, influenciada pelas diversas modificações estruturais possíveis em materiais deste tipo.^{2,8-12} Assim, o aumento da carga anódica e catódica nos ciclos iniciais apresentada pelos filmes **VLi-55** e **VLi-150** (Figuras 8.5 e 8.6) não é fato inédito. A suposição adotada é de que ocorre um “inchamento” do filme expondo mais sítios ativos para a intercalação do lítio. Após esse máximo de carga apresentado, predominariam os processos de degradação.

A relação entre as cargas totais dos processos de redução (Q_{red}) e oxidação (Q_{ox}) pode ser utilizada como uma medida da reversibilidade do sistema.² Para os filmes **VLi-55**, **VLi-150** e **VLi-300**, esta relação indica reversibilidade no decorrer das 120 ciclagens. O gráfico da razão $|Q_{red}|/Q_{ox}$ versus o número de ciclos eletroquímicos para estes três filmes pode ser visualizada na Figura 8.8. A relação $|Q_{red}|/Q_{ox}$ está entre 0,98 e 1,01 para **VLi-55**; 1,03 e 1,11 para **VLi-150**; e entre 1,00 e 1,01 para **VLi-300**.

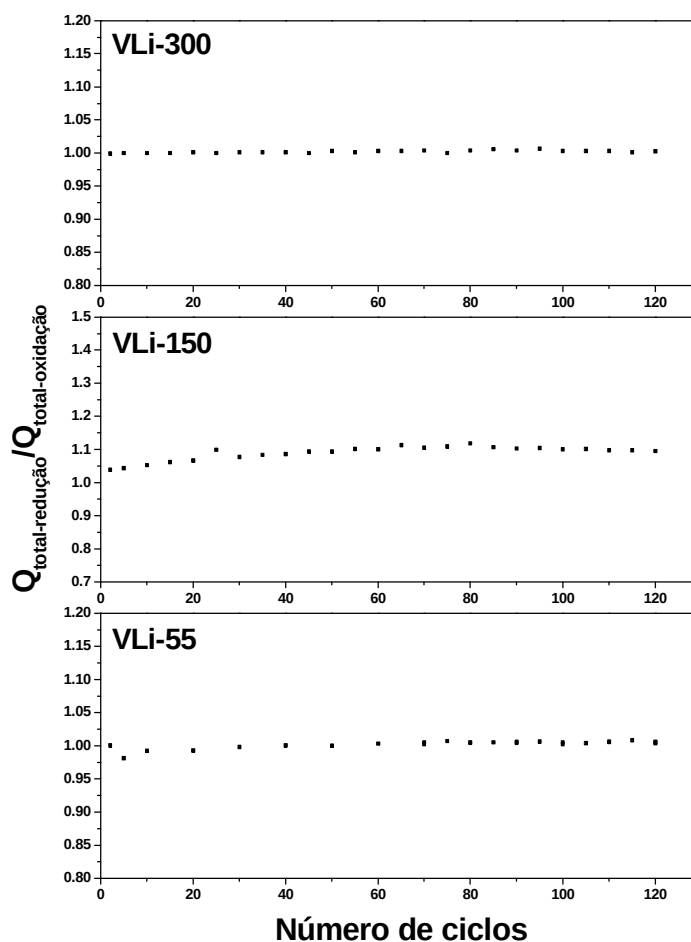


FIGURA 8.8: Razão $|Q_{red}|/Q_{ox}$ versus o número de ciclos eletroquímicos para os filmes **VLi-55**, **VLi-150** e **VLi-300**.

8.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE CAPÍTULO

Neste capítulo foram discutidas a preparação e a caracterização eletroquímica (por voltametria cíclica) dos filmes **VLi-55**, **VLi-150** e **VLi-300**, obtidos a partir de uma solução hidrolisada ao ar do complexo $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$ (produto **E**).⁵ Os filmes preparados são

incolores, homogêneos e transparentes. Durante as medidas voltamétricas, nenhum processo eletrocromico foi observado.

Além das propriedades ópticas promissoras em condições de oxidação e redução na faixa de potencial utilizada neste trabalho, os filmes **VLi** apresentaram comportamentos intrigantes em relação às suas capacidades de inserção/extração de carga. O entendimento destes processos demanda um estudo aprofundado das estruturas destes materiais.

Os valores das densidades de carga total relatados neste capítulo são baixos em relação aos medidos para os filmes da série **V2** e aos relatados na literatura para filmes de óxidos de vanádio.² Outros parâmetros, como por exemplo a concentração da solução do precursor, a espessura dos filmes, o método de deposição, etc., deverão ser analisados na tentativa de melhorar este desempenho, visando uma possível aplicação eletroquímica destes materiais. Pontos a favor destes filmes são a sua estabilidade eletroquímica e a passividade óptica durante as ciclagens.

8.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DESTE CAPÍTULO

1. AVELLANEDA, C. O.. Electrochromic performance of sol-gel deposited V_2O_5 :Ta films. **Materials Science and Engineering B**, v. 138, p. 118-122, 2007.
2. SAHANA, M. B.; SUDAKAR, C.; THAPA, C.; LAWES, G.; NAIK, V. M.; BAIRD, R. J.; AUNER, G. W.; NAIK, R.; PADMANABHAN, K. R.. Electrochemical properties of V_2O_5 thin films deposited by spin coating. **Materials Science and Engineering B**, v. 143, p. 42-50, 2007.

3. CUI, H.-N.; TEIXEIRA, V.; MENG, L.-J.; WANG, R.; GAO, J.-Y.; FORTUNATO, E.. Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 1484-1488, 2008.
4. CECCATO, R.; CARTURAN, G.; DECKER, F.; ARTUSO, F.. Sol-gel synthesis of vanadate-based thin films as counter electrodes in electrochromic devices. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 1071-1074, 2003.
5. REIS, D. M.; WESTRUP, K. C. M.; NUNES, G. G.; BARISON, A.; RIBEIRO, R. R.; SÁ, E. L.; HUGHES, D. L.; SOARES, J. F.. Vanadium-Lithium Alkoxides: Synthesis, Structure, Spectroscopic Characterisation and Accidental Degradation of Silicone Grease. Artigo submetido para publicação no **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2008.
6. OLIVEIRA, H. P.; GRAEFF, C. F. O.; ZANTA, C. L. P. S.; GALINA, A. C.; GONÇALVES, P. J.. Synthesis, characterization and properties of a melanin-like/vanadium pentoxide hybrid compound. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 371-375, 2000.
7. SWIATOWSKA-MROWIECKA, J.; MAURICE, V.; ZANNA, S.; KLEIN, L.; BRIAND, E.; VICKRIDGE, I.; MARCUS, P.. Ageing of V_2O_5 thin films induced by Li intercalation multi-cycling. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 160-172, 2007.
8. BARBOSA, G. N.; GRAEFF, C. F. O.; OLIVEIRA, H. P.. Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films. **Eclética Química**, v. 30, p. 7-15, 2005.
9. WEST, K.; ZACHAU-CHRISTIANSEN, B.; JACOBSEN, T.; SKAARUP, S.. Vanadium oxide xerogels as electrode for lithium batteries. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 1215-1220, 1993.
10. LI, Y.; KUNITAKE, T.; AOKI, Y.. Synthesis and Li^+ intercalation in ultrathin V_2O_5 layer and freestanding V_2O_5 /Pt/PVA multilayer films. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 575-580, 2007.
11. BERVAS, M.; KLEIN, L. C.; AMATUCCI, G. G.. Vanadium oxide-propylene carbonate composite as a host for the intercalation of polyvalent cations. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 2735-2747, 2005.

12. BENMOUSSA, M.; OUTZOURHIT, A.; JOURDANI, R.; BENNOUNA, A.; AMEZIANE, E. L.. Structural, optical and electrochromic properties of sol-gel V_2O_5 thin films. **Active and Passive Electronic Components**, v. 26, p. 245-256, 2003.

CAPÍTULO 9

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O interesse tecnológico do trabalho descrito nesta tese reside na obtenção de espécies químicas baseadas em vanádio com potencial para serem empregadas em dispositivos eletrocromicos ou como reservatórios passivos de carga. Com este foco, diversos precursores foram sintetizados (e caracterizados) e alguns deles foram empregados na preparação de óxidos e oxoalcóxidos de vanádio através do processo sol-gel. Filmes destes materiais também foram obtidos pela técnica de “spin-coating”. Além destes novos precursores, os complexos binucleares de vanádio(IV) $[V_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ (R = isopropila ou neopentila), já sintetizados e caracterizados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa, também foram processados visando os mesmos objetivos (Capítulos 3 e 4).

O trabalho foi motivado pela carência de precursores adequados para a preparação de óxidos e/ou oxoalcóxidos de interesse tecnológico baseados em vanádio. Não há antecedentes na literatura que tratem de sistemas como os que foram estudados neste trabalho. A alta complexidade e a necessidade de utilização de condições experimentais específicas tornaram o trabalho único e rico em detalhes.

Esta especificidade pôde ser observada nos sistemas que descrevem o processamento sol-gel, a microidrólise e a preparação de filmes empregando o complexo de vanádio(IV) $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (Capítulos 3 e 4). Os estudos mostraram que é possível modular as condições de hidrólise (ou microidrólise) visando a obtenção de diferentes espécies de V^{IV} , V^V ou de valência mista ($V^{IV/V}$).

Na literatura, são descritas preparações de óxidos de vanádio(IV) a partir de precursores contendo vanádio(V) em condições reacionais redutoras. Uma das grandes vantagens dos sistemas químicos descritos nesta tese está no emprego de um precursor de vanádio(IV) não-oxo, o que possibilita a obtenção de espécies contendo vanádio neste estado de oxidação em condições brandas. Os resultados abriram outras vertentes para possíveis aplicações destes materiais, pois as espécies de valência mista podem apresentar propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas dignas de estudos. A versatilidade do precursor $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ também foi observada quando do seu emprego na preparação de filmes pela técnica de “spin-coating”. A abordagem empregada na preparação destes filmes mostrou-se promissora, tanto pela sua simplicidade quanto pela homogeneidade e bom desempenho eletroquímico dos materiais. A alta transparência durante todos os ensaios eletroquímicos indica que estes materiais são candidatos ao emprego como eletrodos opticamente passivos em dispositivos eletrocromáticos.

Os sistemas envolvendo as reações entre os materiais de partida de titânio(IV) e vanádio(III) (Capítulo 5) contribuíram para um melhor entendimento da reatividade destes metais de transição nas condições empregadas. Na reação entre $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ e $[\text{V}(\text{acac})_3]$, por exemplo, a presença do cátion de metal alcalino e de ligantes capazes de formar pontes entre os centros metálicos (alcóxidos, neste caso) foi decisiva para a obtenção de produtos heterometálicos poliméricos (produtos **A**, pó alaranjado e **B**, $[\{\text{M}(\text{acac})(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Na}(\mu\text{-OPr}^i)_2\}_\infty]$; M = Ti e/ou V). Já na reação entre $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$ e CH_3COOH , a presença de água residual no sistema, proveniente do ácido acético utilizado como material de partida, levou à obtenção do complexo heterometálico

$[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$, produto **C**. As duas reações estudadas são reprodutíveis e os produtos foram isolados em bons rendimentos, o que viabilizou a sua caracterização.

O Capítulo 6 descreve o emprego de duas metodologias diferentes de hidrólise do produto **A** (cuja síntese foi descrita no Capítulo 5) através do processamento sol-gel. Estes sistemas permitiram estudos envolvendo o método de Rietveld, que foi empregado no refinamento dos dados de difratometria de raios X de pó e na análise quantitativa de diferentes fases cristalinas contidas nos produtos de hidrólise. Observou-se ainda que esta hidrólise, seguida pelo processamento descrito no Capítulo 6, leva à formação de soluções sólidas contendo vanádio e titânio. Estes produtos, devido às suas diversas particularidades estruturais, abriram um leque de oportunidades de pesquisa futuras.

Os estudos descritos no Capítulo 7 tiveram por objetivo principal a síntese de complexos contendo vanádio(IV) e cátions de metais alcalinos. Para isto, conduziu-se reações entre $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ e MOR (onde: R = isopropila ou neopentila e M = Li^+ ou K^+). Tais complexos podem ser empregados posteriormente como materiais de partida em reações de eliminação de sal, para a preparação de espécies do tipo “ $V_xM'Cl_{n-1}(OR)_z$ ” (M' = outro metal de transição, R = neopentila), através de reações com haletos de metais de transição. A primeira reação estudada, que envolveu o complexo de vanádio(IV) $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ e LiONep (Nep = neopentila) rendeu dois produtos admiravelmente distintos (produto **D**, $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$, e produto **E**, $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2] \cdot HONep$), que são dependentes da condução da reação na presença ou na ausência de graxa de silicone

(empregada na vedação da vidraria de Schlenk). Estes sistemas foram especialmente importantes para agregar novas informações àquelas já existentes sobre a reatividade do vanádio na presença do metal alcalino lítio. Esta é uma química singular, com possibilidade de estudos mecanísticos posteriores mais aprofundados.

Já a reação entre $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ e KOPr^i , também descrita no Capítulo 7, levou à formação de uma espécie provavelmente polimérica (produto **F**, sólido cinza-rosado) que, quando em contato com isopropanol, gera o complexo polimérico heterometálico $[\{K_2(VO)_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)_2\}_\infty]$ (produto **G**). O rendimento adequado e a presença de vanádio e potássio em **G** o tornam promissor para a preparação de óxidos ou oxoalcóxidos contendo estes metais.

No Capítulo 8 são apresentados estudos preliminares de preparação e caracterização eletroquímica de filmes empregando o complexo **E** (discutido no Capítulo 7), através da técnica de “spin-coating”. Estes ensaios foram conduzidos com o intuito de observar se a presença do metal alcalino no precursor poderia contribuir para a produção de filmes transparentes e com características eletroquímicas melhoradas em relação às dos óxidos de vanádio puros. Os resultados mostraram que os filmes possuem propriedades ópticas interessantes, mostrando-se transparentes, incolores e homogêneos durante todos os estudos. Além disso, apresentaram um comportamento intrigante em relação à sua capacidade de inserção/extração de carga. Estas características abriram a oportunidade para futuras investigações sobre as estruturas destes materiais, visando entender melhor estes processos eletroquímicos.

O trabalho descrito nesta tese trouxe diversas contribuições científicas para a química inorgânica sintética e para a química de materiais. Dentro da

química inorgânica sintética, a preparação e a caracterização dos novos complexos baseados em vanádio (Capítulos 5 e 7) foram importantes para um melhor entendimento dos padrões de reatividade deste metal de transição nas condições reacionais estudadas. Em relação à química de materiais, as contribuições estão relacionadas ao desenvolvimento de metodologias adequadas e à preparação de novos materiais baseados em vanádio.

Devido à diversidade de sistemas que foram analisados, e também às diferentes possibilidades de aplicações dos materiais sintetizados, existem muitos estudos que poderão ser desenvolvidos futuramente. Desta forma, este trabalho criou oportunidades para que novo conhecimento ainda seja gerado, o que contribuirá para a formação científica e profissional de outros estudantes em nosso grupo de pesquisa.

ANEXOS

ANEXO 1 – DETALHES DO PROCEDIMENTO EMPREGADO NO REFINAMENTO E NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES CRISTALINAS UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD

O refinamento de Rietveld foi realizado com o auxílio do programa GSAS+Expgui.^{1,2} A principal técnica utilizada pelo programa GSAS é o método dos mínimos quadrados e a função de minimização é não-linear, determinada pela Equação A1.1.

$$M = f_p \sum M_p \quad (\text{A1.1})$$

f_p é um fator de peso ajustável empregado quando vários difratogramas são utilizados em refinamentos simultâneos pelo GSAS. Este recurso do programa não foi utilizado neste trabalho.

O χ^2 reduzido ou “goodness of fit” é definido pela função minimização segundo a Equação A1.2.

$$\chi^2 = \frac{M}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})} \quad (\text{A1.2})$$

N_{obs} é o número total de observações e N_{var} é o número de variáveis utilizadas no refinamento mínimo quadrado.

Os dados de difração de pó contribuem para a função minimização, segundo a Equação A1.3,

$$M_p = \sum w(I_o - I_c)^2 \quad (\text{A1.3})$$

onde I_o são as intensidades observadas e I_c as calculadas. De um modo geral, a intensidade calculada (I_c) dos pontos é determinada pela função descrita na Equação A1.4.

$$I_c = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_k J_k L_p \left| F_{k\phi} \right|^2 G_{ik\phi} a_{ik\phi} P_{k\phi} + y_{bi} \quad (\text{A1.4})$$

S_{ϕ} é o fator de escala da fase ϕ , que é utilizado na análise quantitativa, J_k é a multiplicidade da k^{a} reflexão, L_p é o fator de Lorentz-polarização, $|F_k|$ o fator de estrutura, onde estão todos os parâmetros estruturais, G_k é uma função para ajustar o perfil do k^{o} pico de Bragg, cuja variação da largura a meia altura está relacionada com o tamanho médio de cristalito e com as micro-deformações na rede, a_k é a função de assimetria, P_k é a função orientação preferencial e, y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (background) no i^{o} ponto.

A função de perfil G_k adotada no programa GSAS é semelhante à função pseudo-Voigt de Thompson, Cox & Hastings, Equação A1.5,

$$pVTCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{A1.5})$$

onde L é a função de distribuição lorentziana e G a função de distribuição gaussiana. O parâmetro η é o parâmetro misturador determinado pela Equação A1.6,

$$\eta = 1,36603\left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right) - 0,47719\left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^2 + 0,11116\left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^3 \quad (\text{A1.6})$$

onde a Γ é largura-total-a-meia-altura (sigla em inglês, fwhm), γ é o alargamento de linha lorentziano e Γ_g são funções descritas nas Equações A1.7, A1.8 e A1.9, respectivamente,

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2,69269\Gamma_g^4\gamma + 2,42823\Gamma_g^3\gamma^2 + 4,47163\Gamma_g^2\gamma^3 + 0,07842\Gamma_g\gamma^4 + \gamma^5} \quad (\text{A1.7})$$

$$\gamma = \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + \gamma_s d^2 \tan \theta \quad (\text{A1.8})$$

$$\Gamma_g = \sqrt{(8 \ln 2) \sigma^2} \quad (\text{A1.9})$$

onde σ^2 é a variância gaussiana (Equações 2.10, 2.11 e 2.12).

$$\sigma^2 = (U + \sigma_s^2 d^4) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (\text{A1.10})$$

$$\sigma_s = (1 - \eta_m) \Gamma_s \quad (\text{A1.11})$$

$$\gamma_s = \eta_m \Gamma_s \quad (\text{A1.12})$$

η_m é o coeficiente misturador das contribuições gaussiana e lorentziana, σ_s e γ_s (funções apresentadas nas Equações A1.11 e A1.12, respectivamente) para o alargamento de linha anisotrópico segundo Peter Stephens,³ Γ_s . No caso mais geral, o triclinico, existem 15 parâmetros independentes S_{HKL} que podem ser ajustados no GSAS, Equação A1.13.

$$\begin{aligned} \Gamma_s^2 = & S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) + \\ & 2(S_{310}h^3k + S_{103}hl^3 + S_{031}k^3l + S_{130}hk^3 + S_{301}h^3l + S_{013}kl^3) + \\ & 4(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2) \end{aligned} \quad (\text{A1.13})$$

O refinamento desses parâmetros permite a visualização das distribuições de micro-deformações do retículo cristalino utilizando o Método de Rietveld e o modelo fenomenológico de Peter Stephens.

Outra rotina importante incorporada ao programa GSAS é a análise quantitativa de fases. Nesta análise, a quantidade em massa de cada fase presente é calculada pela Método de Howard & Hill, Equação A1.14,

$$W_p = \frac{S_f \cdot m_f}{\sum_{f=1}^{N_f} S_f \cdot m_f} \quad (\text{A1.14})$$

onde m_f é a massa da cela unitária da fase “f” e S é o fator escala desta fase.

A qualidade do refinamento dos mínimos quadrados é indicada pelas Equações A1.15 (R_p), A1.16 (R_{wp}) e A1.17 (S). Se R_p e R_{wp} estão diminuindo, o refinamento está convergindo para um mínimo. Se não variam mais é porque o mínimo foi atingido. $w_i = 1/y_o$ é o peso atribuído a cada observação.

$$R_p = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (\text{A1.15})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum w I_o^2}} \quad (\text{A1.16})$$

$$S = \sqrt{\chi^2} \quad (\text{A1.17})$$

No programa GSAS o valor do “goodness-of-fit”, S, não é obtido diretamente, mas pode ser calculado a partir da Equação A1.17. R_e é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} . Pelo exame da Equação A1.18, obtém-se que o valor mínimo possível para o valor de S é 1, portanto quanto mais próximo de 1 estiver o valor de S, melhor será o refinamento.

$$R_e = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}} \quad (\text{A1.18})$$

A qualidade do refinamento da estrutura (tipo de átomo, posição atômica e deslocamento atômico) é fornecida pela Equação A1.19.

$$R(F^2) = \frac{\sum |F_o^2 - SF_c^2|}{\sum |F_o^2|} \quad (\text{A1.19})$$

Estas funções são úteis porque, através delas, o operador do programa pode tomar a decisão de continuar, parar ou finalizar o refinamento, uma vez que este pode ser finalizado quando os parâmetros refinados não variarem mais e a função de minimização atingir seu valor mínimo.

O refinamento de Rietveld exige que, primeiramente, a coleta de dados de raios X seja bem feita. Adota-se o processo de varredura passo-a-passo, com passos pequenos (em torno de $0,01^\circ$ ou $0,02^\circ$) e, geralmente, tempos longos, dependendo do tipo de amostra disponível. Amostras com alta cristalinidade (alargamento de linha menor) exigem tempo menor, pois as intensidades dos picos de difração são maiores do que nas amostras pouco cristalinas, que exigem maior tempo de coleta por passo. A razão de se escolher este procedimento é estatística. Quanto maior a intensidade, menor o ruído atribuído à radiação de fundo. No entanto, isto nem sempre é possível, pois aliando o tempo longo de

coleta por passo a um grande alcance de coleta em 2θ , obtém-se um tempo total que pode ser inviável do ponto de vista do uso do equipamento. O grande alcance em 2θ é necessário, pois as estatísticas do refinamento dos parâmetros de cela e do refinamento de estrutura (posições atômicas e parâmetros de deslocamento atômico) melhoram.

Após a coleta de dados, realiza-se o procedimento de identificação de fases. Sem dúvida nenhuma, esta etapa talvez seja a mais crítica do processo. A correta identificação das fases e a adoção de modelos estruturais adequados conduzem a bons resultados. Atualmente este procedimento é realizado com o auxílio de programas de computador que utilizam a base de dados ICDD-PDF para a busca e identificação. O uso desses programas tornou esta etapa mais rápida e mais eficiente. Neste trabalho utilizou-se o programa "Search Match" da Shimadzu, que acompanha o difratômetro de raios X modelo XRD-6000.

Uma vez identificadas as fases, a próxima etapa é a da escolha do modelo estrutural adequado. A busca dos modelos foi realizada no banco de dados "on-line" ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), disponibilizado no Brasil pela CAPES através do endereço eletrônico <http://www.portaldapesquisa.com.br>.

Com as fases identificadas e os modelos estruturais corretamente adotados, realizou-se então o refinamento de Rietveld utilizando o programa GSAS+Expgui.^{1,2}

1. LARSON, A.C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report – LAUR, p. 86-748, 2000.
2. TOBY, B. H. *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
3. STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.

ANEXO 2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PICOS DE DIFRAÇÃO OBSERVADOS PARA OS SÓLIDOS DESCRITOS NO CAPÍTULO 3 E OS DADOS DO JCPDF (JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION FILES) PARA OS ÓXIDOS CORRESPONDENTES

TABELA A.2.1: Comparação entre os picos de difração observados para **A450-600**, **I300-600**, **N150-450** e os relatados para o óxido V_2O_5 , JCPDF 41-1426 (os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração).

V_2O_5 JCPDF 41-1426		A450-600		I300-600		N150-450	
2θ, °	d, Å	2θ, °	d, Å	2θ, °	d, Å	2θ, °	d, Å
15,361 (33)	5,7680	15,3	5,78	15,4	5,75	15,3	5,78
20,279 (100)	4,3790	20,2	4,39	20,3	4,37	20,2	4,39
21,728 (27)	4,0900	21,7	4,09	21,7	4,09	21,7	4,09
25,582 (4)	3,4820						
26,147 (75)	3,4080	26,1	3,41	26,1	3,41	26,1	3,41
31,029 (52)	2,8820	30,9	2,89	31,0	2,88	30,9	2,89
31,029 (52)	2,8820	30,9	2,89	31,0	2,88	30,9	2,89
32,390 (23)	2,7640	32,3	2,76	32,3	2,76	32,3	2,76
33,320 (7)	2,6889	33,2	2,69			33,3	2,68
34,309 (25)	2,6136	34,3	2,61	34,3	2,61	34,3	2,61
36,050 (3)	2,4913					36,0	2,49
37,400 (2)	2,4044					37,3	2,40
40,211 (1)	2,2426						
41,291 (11)	2,1864	41,2	2,18	41,3	2,18	41,2	2,18
42,049 (5)	2,1487	41,9	2,15	42,0	2,15	42,0	2,14
44,310 (3)	2,0442						
44,456 (<1)	2,0378						
45,489 (10)	1,9939	45,5	1,99	45,5	1,99	45,4	1,99
47,360 (14)	1,9134	47,3	1,92	47,3	1,92	47,3	1,92
47,879 (8)	1,8998	47,8	1,90	47,9	1,89	47,8	1,90
48,869 (8)	1,8636	48,8	1,86	48,8	1,86	48,8	1,86
49,541 (2)	1,8399					49,4	1,84
51,253 (16)	1,7824	51,1	1,78	51,3	1,78	51,2	1,78
51,535 (3)	1,7733						
51,663 (2)	1,7692						
52,052 (7)	1,7569	51,8	1,76	52,1	1,75	51,9	1,76
52,554 (1)	1,7413						
53,823 (2)	1,7032					53,9	1,70
55,688 (6)	1,6505	55,6	1,65	55,6	1,65	55,6	1,65
56,296 (2)	1,6341					56,3	1,63
58,128 (1)	1,5869						
58,180 (1)	1,5856						
58,548 (3)	1,5765					58,5	1,57
59,042 (6)	1,5645	58,9	1,56	59,0	1,56	58,9	1,56
60,089 (3)	1,5397			60,0	1,54	60,0	1,54
61,124 (8)	1,5161	61,1	1,51	61,2	1,51	61,0	1,51
61,124 (8)	1,5161	61,1	1,51	61,2	1,51	61,0	1,51
62,132 (9)	1,4939	62,1	1,49	62,1	1,49	62,1	1,49
63,859 (<1)	1,4576						
64,293 (2)	1,4488						
64,433 (3)	1,4460	64,5	1,44	64,5	1,44	64,4	1,44

64,613 (3)	1,4424						
64,764 (2)	1,4394						
65,135 (1)	1,4321						
66,106 (3)	1,4134	66,1	1,41	66,1	1,41	66,0	1,41
66,106 (3)	1,4134	66,1	1,41	66,1	1,41	66,0	1,41
67,831 (2)	1,3816	67,7	1,38	67,8	1,38	67,8	1,38
68,382 (2)	1,3718					68,3	1,37
68,639 (1)	1,3673						
68,909 (2)	1,3626	68,8	1,36	68,9	1,36	68,8	1,36
69,691 (3)	1,3492	69,6	1,35	69,7	1,34	69,6	1,35
70,030 (1)	1,3435						
70,186 (1)	1,3409						
70,186 (1)	1,3409						
70,409 (3)	1,3372	70,3	1,33	70,4	1,33	70,3	1,33
71,805 (2)	1,3146						
71,862 (2)	1,3137			71,8	1,31		
72,333 (5)	1,3063	72,5	1,30	72,4	1,30	72,3	1,30
72,726 (4)	1,3002			72,7	1,30	72,7	1,30
72,726 (4)	1,3002						
74,567 (3)	1,2726	74,4	1,27	74,6	1,27	74,5	1,27
76,038 (3)	1,2516					75,9	1,25
76,470 (1)	1,2456	76,0					
77,374 (1)	1,2333					77,3	1,23
77,500 (1)	1,2316						
77,770 (1)	1,2280					78,0	1,22

TABELA A.2.2: Comparação entre os picos de difração observados para **A55** e **N55** e aqueles relatados para o mineral bariandita ($V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$, JCPDF 25-1006) e para o óxido $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDF 13-0346), respectivamente. Os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração.

$V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ JCPDF 25-1006		A55		$V_2O_4 \cdot 2H_2O$ JCPDF 13-0346		N55	
$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$
6,224 (100)	14,200	6,2	14,24	13,793 (90)	6,4200	13,7	6,46
12,502 (50)	7,0800	12,3	7,19	17,320 (90)	5,1200	17,4	5,09
15,491 (70)	5,7200			20,463 (30)	4,3400		
17,810 (10)	4,9800			25,012 (20)	3,5600	24,5	3,63
18,760 (10)	4,7300	18,6	4,77	27,880 (90)	3,2000	27,8	3,21
21,891 (10)	4,0600			30,509 (80)	2,9300	30,4	2,94
25,156 (20)	3,5400	24,9	3,57	33,693 (30)	2,6600	33,4	2,68
25,597 (80)	3,4800			36,525 (100)	2,4600	36,4	2,47
25,977 (80)	3,4300	25,9	3,44	36,993 (20)	2,4300		
27,791 (50)	3,2100			39,889 (10)	2,2600	39,9	2,26
29,281 (40)	3,0500			45,105 (10)	2,0100	44,9	2,02
30,691 (20)	2,9130			47,345 (10)	1,9200	47,0	1,93
31,364 (70)	2,8520	31,2	2,86	49,539 (5)	1,8400	50,1	1,82
33,218 (50)	2,6970			59,230 (20)	1,5600	59,0	1,56
34,063 (50)	2,6320			61,398 (40)	1,5100	61,3	1,51
34,591 (50)	2,5930	34,6	2,59	65,761 (10)	1,4200	64,3	1,45
35,582 (40)	2,5230						
36,556 (10)	2,4580						
38,131 (10)	2,3600	37,7	2,38				
44,917 (10)	2,0180	44,0	2,05				
46,853 (70)	1,9390						
47,768 (10)	1,9040	47,1	1,92				

49,915 (70)	1,8270	50,1	1,82				
50,417 (40)	1,8100						
55,162 (10)	1,6650						
56,793 (20)	1,6210						
59,991 (40)	1,5420						
61,353 (50)	1,5110	61,5	1,51				
61,761 (40)	1,5020						

ANEXO 3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PICOS DE DIFRAÇÃO OBSERVADOS PARA OS SÓLIDOS DESCRITOS NO CAPÍTULO 6 E OS DADOS DO JCPDF (JOINT COMMITTEE FOR POWDER DIFFRACTION FILES) PARA OS ÓXIDOS CORRESPONDENTES

TABELA A.3.1: Comparação entre os picos de difração observados para **1P150-600**, **2P55-600** e os relatados para a espécie $\alpha\text{-NaVO}_3$, JCPDF 32-1197 (os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração).

$\alpha\text{-NaVO}_3$ JCPDF 32-1197		1P150-450		1P600		2P55-450		2P600	
$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$
12,876 (2)	6,870			12,3	7,190			12,6	7,020
17,700 (40)	5,007	17,7	5,007	17,8	4,979	17,7	5,007	17,7	5,007
18,721 (18)	4,736	18,6	4,767	19,0	4,667	18,6	4,767	18,7	4,741
22,601 (3)	3,931	22,5	3,948	22,2	4,001			22,0	4,037
24,627 (60)	3,612	24,5	3,630	24,6	3,616	24,6	3,616	24,7	3,601
25,887 (25)	3,439	25,9	3,437	25,8	3,450	25,9	3,437	25,9	3,437
27,327 (100)	3,261	27,3	3,264	27,3	3,264	27,3	3,264	27,3	3,264
28,046 (30)	3,179								
28,337 (70)	3,147	28,3	3,151	28,3	3,151	28,3	3,151	28,3	3,151
29,655 (2)	3,010			29,4	3,036			29,2	3,056
31,385 (14)	2,848			31,0	2,882	30,2	2,957	30,9	2,892
32,078 (40)	2,788	32,0	2,795	31,4	2,847	32,0	2,795	31,4	2,847
32,364 (11)	2,764			32,0	2,795			32,5	2,753
33,408 (35)	2,680	33,4	2,681	33,5	2,673	33,4	2,681	33,4	2,681
36,697 (12)	2,447	36,9	2,434	36,7	2,447			36,6	2,453
37,297 (3)	2,409								
37,984 (1)	2,367			37,8	2,378			37,9	2,372
39,064 (6)	2,304			39,1	2,302			39,2	2,296
39,223 (8)	2,295	39,2	2,296	40,1	2,247	39,1	2,302	40,0	2,252
40,022 (10)	2,251	40,1	2,247			40,1	2,247		
41,404 (16)	2,179	41,3	2,184	41,2	2,189	41,1	2,194	41,4	2,179
41,989 (3)	2,150							42,0	2,149
42,195 (4)	2,140								
43,103 (6)	2,097			43,2	2,092	43,1	2,097	43,0	2,102
43,917 (4)	2,060							43,9	2,061
44,531 (2)	2,033					44,5	2,034		
46,309 (16)	1,959	46,4	1,955	46,3	1,959	46,3	1,959	46,3	1,959
47,464 (4)	1,914			47,3	1,920	47,3	1,920	47,2	1,924
48,846 (5)	1,863	48,8	1,865	48,9	1,861	48,6	1,872	48,8	1,865
49,679 (4)	1,834								
50,020 (5)	1,822								
50,402 (20)	1,809	50,4	1,809	50,5	1,806	50,5	1,806	50,4	1,809
52,070 (12)	1,755	52,0	1,757	52,2	1,751	52,1	1,754	52,1	1,754
53,171 (2)	1,721	53,1	1,723						
54,149 (1)	1,692								
54,940 (2)	1,670			54,5	1,682			54,4	1,685
55,488 (2)	1,655							55,1	1,665
55,752 (5)	1,647	55,6	1,652	55,7	1,649	55,6	1,652		
56,611 (2)	1,625			56,6	1,625			56,6	1,625
58,389 (2)	1,579	58,0	1,589	58,4	1,579	58,0	1,589	58,4	1,579
60,581 (3)	1,527								

61,309 (13)	1,511								
61,408 (11)	1,509	61,4	1,509	61,4	1,509	61,4	1,509	61,4	1,509
63,677 (9)	1,460	63,6	1,462	63,9	1,456	63,6	1,462	63,8	1,458
65,960 (4)	1,415								

TABELA A.3.2: Comparação entre os picos de difração observados para **2S450** e aqueles relatados para a espécie $\text{Na}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_{7,9}$, JCPDF 45-0498 (os valores entre parênteses indicam a intensidade relativa dos picos de difração).

$\text{Na}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_{7,9}$ JCPDF 45-0498		2S450	
$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{\AA}$
8,469(10)	10,432		
10,557 (11)	8,373		
12,848 (100)	6,885	12,7	6,965
16,632 (4)	5,326		
17,561 (3)	5,046		
23,224 (11)	3,827	23,1	3,847
25,778 (19)	3,453	25,6	3,477
26,023 (20)	3,421	25,9	3,437
28,023 (53)	3,182	27,9	3,195
28,980 (9)	3,079	28,8	3,097
29,380 (7)	3,038		
29,862 (41)	2,990	29,5	3,025
30,026 (31)	2,974		
32,414 (2)	2,760		
34,170 (9)	2,622	33,9	2,642
35,149 (8)	2,551	34,9	2,569
37,393 (4)	2,403	37,0	2,428
39,060 (14)	2,304	39,0	2,308
40,042 (25)	2,250	39,8	2,263
41,974 (1)	2,151		
42,630 (3)	2,119		
45,339 (8)	1,999	44,9	2,017
46,460 (10)	1,953	46,1	1,967
50,871 (19)	1,793	50,6	1,802
52,607 (2)	1,738	52,3	1,748
53,586 (9)	1,709	53,1	1,723
58,161 (6)	1,585	58,6	1,574
59,859 (8)	1,544	59,8	1,545
60,086 (8)	1,539		
61,770 (8)	1,501	61,5	1,507
64,519 (5)	1,443	63,7	1,460
66,383 (7)	1,407	66,1	1,412

ANEXO 4 – DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO
 $[\{M(\text{acac})(\mu\text{-OPri})_2\text{Na}(\mu\text{-OPri})_2\}_n]$ (M = Ti e/ou V) (PRODUTO B,
CAPÍTULO 5)

TABLE A.4.1: Crystal and structure refinement data for $[\{\text{Ti}(\text{acac})\text{Na}(\text{O}^i\text{Pr})_4\}_n]$.

Identification code	DMR-B
Elemental formula	n(C17 H35 O6 Na Ti)
Formula weight	406.3
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n (equiv. to no. 14)
Unit cell dimensions	a = 10.854(4) Å α = 90 ° b = 11.987(3) Å β = 94.76(3) ° c = 17.136(5) Å γ = 90 °
Volume	2221.8(12) Å ³
No. of formula units, Z	4
Calculated density	1.215 Mg/m ³
F(000)	872
Absorption coefficient	0.430 mm ⁻¹
Temperature	140(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal colour, shape	very pale brown block
Crystal size	0.48 x 0.46 x 0.20 mm
Crystal mounting	on a glass fibre, in oil, fixed in cold N ₂ stream
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	3.9 to 23.5 °
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 19
Completeness to theta = 22.5	62.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Reflections collected (not including absences)	5846
No. of unique reflections	2063 [R(int) for equivalents = 0.138]
No. of 'observed' reflections (I > 2σ _I)	1002
Structure determined by:	direct methods, in SHELXS
Refinement:	Full-matrix least-squares on F ² , in SHELXL
Data / restraints / parameters	2063 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F ²	1.267
Final R indices ('observed' data)	R1 = 0.188, wR2 = 0.382
Final R indices (all data)	R1 = 0.280, wR2 = 0.426
Reflections weighted:	w = [σ ² (F _o ²) + (0.2P) ²] ⁻¹ where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Largest diff. peak and hole	1.32 and -0.56 e.Å ⁻³
Location of largest difference peak	near O(5)

TABLE A.4.2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor. E.s.ds are in parentheses.

	x	y	z	U(eq)
Ti	6323(4)	3263(3)	7634(2)	49(2)
Na	7566(8)	5729(5)	7467(4)	52(3)
O(1)	5080(20)	3918(11)	8375(12)	69(7)
C(1)	4260(90)	4300(30)	8530(20)	290(50)
C(11)	3650(30)	4660(20)	9099(15)	109(12)
C(12)	3420(40)	3680(20)	8050(20)	200(20)
O(2)	4710(18)	2613(11)	7092(8)	49(5)
C(2)	3700(30)	2890(20)	7240(20)	100(14)
C(21)	2720(30)	2350(30)	6664(18)	168(17)
O(3)	6022(14)	4563(9)	6930(8)	52(5)
C(3)	4980(40)	4927(19)	6472(17)	180(20)
C(31)	4560(20)	5929(19)	6705(13)	83(9)
C(32)	5810(40)	5470(30)	5728(16)	210(20)
O(4)	7627(16)	4051(9)	8107(8)	58(5)
C(4)	8580(30)	3696(18)	8700(16)	75(9)
C(41)	8240(30)	4090(20)	9534(11)	118(13)
C(42)	9860(20)	4135(17)	8582(13)	59(7)
O(5)	7795(13)	7407(9)	8071(7)	37(4)
C(5)	7230(30)	7728(16)	8725(14)	53(8)
C(51)	8160(30)	7464(18)	9476(15)	88(10)
C(52)	6020(30)	7280(20)	8781(16)	124(14)
O(6)	8627(16)	6959(10)	6742(8)	64(5)
C(6)	9480(40)	6540(20)	6150(20)	141(16)
C(61)	8510(60)	6280(30)	5371(16)	320(40)
C(62)	10160(30)	5520(30)	6562(19)	157(15)

* - U(iso) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

TABLE A.4.3: Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

' : $1\frac{1}{2}-x, y-\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}-z$ " : $1\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}-z$

(a) About the metal atoms			
Ti-O(1)	2.083(17)	Ti-O(4)	1.834(17)
Ti-O(2)	2.065(18)	Ti-O(5')	1.901(12)
Ti-O(3)	1.981(13)	Ti-O(6')	1.892(13)
Ti-Na	3.272(8)	Ti-Na'	3.277(8)
Na-O(3)	2.313(16)	Na-O(5)	2.266(13)
Na-O(4)	2.289(14)	Na-O(6)	2.298(14)
O(2)-Ti-O(1)	81.2(8)	O(6')-Ti-O(2)	85.8(7)
O(3)-Ti-O(1)	89.5(6)	O(4)-Ti-O(3)	86.9(6)
O(4)-Ti-O(1)	92.9(8)	O(5')-Ti-O(3)	96.0(5)
O(5')-Ti-O(1)	167.5(7)	O(6')-Ti-O(3)	171.7(7)
O(6')-Ti-O(1)	87.5(7)	O(4)-Ti-O(5')	98.5(6)
O(3)-Ti-O(2)	86.1(6)	O(4)-Ti-O(6')	101.0(7)
O(4)-Ti-O(2)	170.9(7)	O(6')-Ti-O(5')	85.5(5)
O(5')-Ti-O(2)	88.0(6)		
O(4)-Na-O(3)	69.6(6)	O(5)-Na-O(4)	124.3(5)
O(5)-Na-O(3)	140.0(6)	O(4)-Na-O(6)	145.8(7)
O(6)-Na-O(3)	123.5(6)	O(5)-Na-O(6)	68.7(5)
Ti-O(3)-Na	99.0(7)	Ti''-O(5)-Na	103.4(6)
Ti-O(4)-Na	104.5(8)	Ti''-O(6)-Na	102.5(6)
(b) In the ligands			
O(1)-C(1)	1.06(9)	O(4)-C(4)	1.45(3)
C(1)-C(11)	1.30(6)	C(4)-C(42)	1.52(3)
C(1)-C(12)	1.39(8)	C(4)-C(41)	1.58(3)
C(12)-C(2)	1.73(5)	O(5)-C(5)	1.38(2)
O(2)-C(2)	1.19(3)	C(5)-C(52)	1.42(3)
C(2)-C(21)	1.53(4)	C(5)-C(51)	1.60(3)
O(3)-C(3)	1.39(3)	O(6)-C(6)	1.51(3)
C(3)-C(31)	1.36(3)	C(6)-C(62)	1.57(4)
C(3)-C(32)	1.75(5)	C(6)-C(61)	1.66(5)

C(1)-O(1)-Ti	157(4)
O(1)-C(1)-C(11)	145(6)
O(1)-C(1)-C(12)	99(3)
C(11)-C(1)-C(12)	106(7)
C(1)-C(12)-C(2)	128(4)
C(2)-O(2)-Ti	124.2(19)
O(2)-C(2)-C(12)	123(3)
O(2)-C(2)-C(21)	111(3)
C(21)-C(2)-C(12)	126(3)
C(3)-O(3)-Ti	132.5(17)
C(3)-O(3)-Na	124.2(15)
C(31)-C(3)-O(3)	113(3)
O(3)-C(3)-C(32)	95(3)
C(31)-C(3)-C(32)	95(2)
C(4)-O(4)-Ti	129.5(13)
C(4)-O(4)-Na	125.8(14)
O(4)-C(4)-C(41)	110(2)
O(4)-C(4)-C(42)	114(2)
C(4)-O(4)-Ti	129.5(13)
C(4)-O(4)-Na	125.8(14)
O(4)-C(4)-C(41)	110(2)
O(4)-C(4)-C(42)	114(2)
C(42)-C(4)-C(41)	108(2)
C(5)-O(5)-Ti''	130.4(12)
C(5)-O(5)-Na	125.4(12)
O(5)-C(5)-C(51)	107.7(19)
O(5)-C(5)-C(52)	115(2)
C(52)-C(5)-C(51)	113(2)
C(6)-O(6)-Ti''	131.5(16)
C(6)-O(6)-Na	120.8(12)
O(6)-C(6)-C(61)	103(3)
O(6)-C(6)-C(62)	104(2)
C(62)-C(6)-C(61)	117(2)

TABLE A.4.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the expression: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. E.s.ds are in parentheses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti	70(4)	18(2)	62(3)	0(2)	23(2)	-12(2)
Na	82(8)	20(4)	57(5)	-3(3)	27(5)	-6(4)
O(1)	130(20)	4(9)	86(13)	-29(8)	56(12)	17(9)
C(1)	780(170)	20(20)	50(30)	7(18)	-40(50)	30(40)
C(11)	160(30)	110(20)	62(18)	-57(17)	40(20)	30(20)
C(12)	160(40)	90(20)	390(50)	110(30)	320(40)	160(20)
O(2)	38(15)	55(10)	49(9)	1(7)	-24(11)	25(10)
C(2)	40(30)	63(19)	180(40)	-11(19)	-80(30)	-2(19)
C(21)	160(40)	230(40)	110(30)	-90(30)	-50(30)	60(30)
O(3)	78(14)	6(6)	76(10)	10(6)	33(10)	3(8)
C(3)	350(50)	59(17)	110(20)	31(16)	-30(30)	210(30)
C(31)	40(20)	110(20)	90(20)	27(17)	-32(18)	51(16)
C(32)	410(70)	140(30)	50(20)	-30(20)	-40(30)	80(40)
O(4)	82(16)	23(7)	77(11)	13(7)	59(11)	-3(8)
C(4)	80(30)	29(13)	110(30)	6(14)	-20(20)	19(16)
C(41)	190(40)	150(30)	11(14)	19(15)	16(18)	10(20)
C(42)	30(20)	56(15)	83(18)	-1(13)	-24(16)	-14(14)
O(5)	26(12)	29(7)	51(9)	23(6)	-34(9)	-38(7)
C(5)	40(30)	32(12)	100(20)	-13(12)	76(19)	26(13)
C(51)	110(30)	70(19)	90(20)	12(16)	10(20)	-9(17)
C(52)	80(40)	150(30)	150(30)	-10(20)	130(30)	-30(20)
O(6)	100(16)	36(8)	63(10)	-7(7)	62(10)	-15(8)

C(6)	210(40)	70(20)	160(30)	40(20)	110(30)	-30(20)
C(61)	850(130)	80(20)	40(20)	-3(17)	100(40)	160(50)
C(62)	190(40)	160(40)	110(30)	-20(30)	-20(30)	-60(30)

TABLE A.4.5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). All hydrogen atoms were included in idealized positions with U(iso)'s set at $1.2 \cdot U(\text{eq})$ or, for the methyl groups, $1.5 \cdot U(\text{eq})$ of the parent carbon atom.

	x	y	z	U(iso)
H(11A)	4192	5103	9446	164
H(11B)	3353	4037	9380	164
H(11C)	2966	5107	8894	164
H(12)	2604	3688	8184	235
H(21A)	3114	1965	6260	252
H(21B)	2177	2911	6432	252
H(21C)	2247	1823	6941	252
H(3)	4355	4362	6318	211
H(31A)	4033	5820	7120	124
H(31B)	4105	6288	6271	124
H(31C)	5250	6389	6888	124
H(32A)	6180	4864	5458	309
H(32B)	6452	5952	5950	309
H(32C)	5266	5877	5365	309
H(4)	8607	2879	8696	90
H(41A)	7436	3799	9631	178
H(41B)	8220	4886	9554	178
H(41C)	8843	3809	9926	178
H(42A)	10100	3891	8083	88
H(42B)	10437	3857	8990	88
H(42C)	9852	4936	8597	88
H(5)	7139	8541	8698	63
H(51A)	8938	7820	9418	132
H(51B)	8278	6673	9522	132
H(51C)	7818	7742	9937	132
H(52D)	5498	7494	8325	185
H(52E)	5686	7576	9241	185
H(52F)	6067	6486	8815	185
H(6)	10071	7122	6034	169
H(61A)	8168	6966	5163	480
H(61B)	7855	5804	5518	480
H(61C)	8949	5912	4980	480
H(62A)	10697	5772	6999	235
H(62B)	10638	5142	6195	235
H(62C)	9561	5010	6743	235

Crystal structure analysis of $\{\text{Ti}(\text{acac})\text{Na}(\text{O}^i\text{Pr})_4\}_n$

Crystal data: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NaO}_6\text{Ti}$, $M = 406.3$. Monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{n}$ (equiv. to no. 14), $a = 10.854(3)$, $b = 11.987(3)$, $c = 17.136(5)$ Å, $\beta = 94.76(3)^\circ$, $V = 2221.8(12)$ Å³. $Z = 4$, $D_c = 1.215$ g cm⁻³, $F(000) = 872$, $T = 140(1)$ K, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.3$ cm⁻¹, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069$ Å.

Crystals are striated, pale brown blocks. From a sample under oil, one, ca $0.48 \times 0.46 \times 0.20$ mm, was mounted on a glass fibre and fixed in the cold nitrogen stream on an Oxford Diffraction Xcalibur-3 CCD diffractometer equipped with Mo-K α radiation and graphite monochromator. Intensity data were measured by thin-slice ω - and ϕ -scans. The diffraction spots (from several crystals examined) were quite diffuse, and the data were not good quality. Total no. of reflections recorded, to $\theta_{\text{max}} = 23.5^\circ$, was 5846 of which 2063 were unique ($R_{\text{int}} = 0.138$); 1002 were 'observed' with $I > 2\sigma_I$.

Data were processed using the CrysAlis-CCD and -RED (1) programs. The structure was determined by the direct methods routines in the SHELXS program (2A) and refined by full-matrix least-squares methods, on F^2 's, in SHELXL (2B). The non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters; 7 atoms had non-positive-definite thermal ellipsoids. Hydrogen atoms were included in idealised positions and their U_{iso} values were set to ride on the U_{eq} values of the parent carbon atoms. At the conclusion of the refinement, $wR_2 = 0.43$ and $R_1 = 0.28$ (2B) for all 2063 reflections weighted $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]^{-1}$ with $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; for the 'observed' data only, $R_1 = 0.188$.

In the final difference map, the highest peak (ca $1.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) was close to O(5).

Scattering factors for neutral atoms were taken from reference (3). Computer programs used in this analysis have been noted above, and were run through WinGX (4) on a Dell Precision 370 PC at the University of East Anglia.

References

1. Programs CrysAlis-CCD and -RED, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK (2005).
2. G. M. Sheldrick, SHELX-97 – Programs for crystal structure determination (SHELXS) and refinement (SHELXL), University of Göttingen, Germany (1997).
3. 'International Tables for X-ray Crystallography', Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992). Vol. C, pp. 500, 219 and 193.
4. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, (1999) 32, 837-838.

ANEXO 5 – DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO
 $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$ (PRODUTO C,
CAPÍTULO 5)

TABLE A.5.1: Crystal data and structure refinement data for $[V_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(thf)_3][TiCl_2(OH)_3] \cdot 2H_2O$ molecule.

Identification code	DMR-C
Elemental formula	C ₂₄ H ₄₉ Cl ₂ O ₂₁ Ti V ₃
Formula weight	945.25
Crystal system	Trigonal
Space group	<i>R</i> 32
Unit cell dimensions	$a = 12.429 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.429 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 28.928 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volume	$3870.1 \text{ \AA}^3$
No. of formula units, Z	3
Calculated density	1.217 Mg/m^3
F(000)	1458
Absorption coefficient	0.838
Temperature	293(2) K
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	2.36 to 26.38
Limiting indices	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 14$, $-36 \leq l \leq 36$
Completeness to theta = 22.5	97.3 %
Absorption correction	Gaussian
Reflections collected	13767
No. of unique reflections	1724 [<i>R</i> (int) = 0.0426]
Refinement:	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1724 / 0 / 78
Goodness-of-fit on F^2	1.115
Final <i>R</i> indices ('observed' data)	$R_1 = 0.0835$, $wR_2 = 0.2263$
Final <i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0895$, $wR_2 = 0.2348$
Absolute structure parameter	0.14(9)
Largest diff. peak and hole	1.541 and $-0.865 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Table A.5.2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for r32novo. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
V	8454(1)	10000	10000	34(1)
Ti	3333	6667	11667	56(1)
Cl	3333	6667	10847(1)	62(1)
O(2)	7746(5)	8816(5)	10529(2)	48(1)
O(1)	9038(4)	11414(4)	10452(2)	46(1)
O(3)	10000	10000	10000	31(2)
O(4)	6805(5)	10000	10000	48(2)
C(1)	7018(10)	7054(9)	11010(3)	75(3)
C(2)	7836(7)	7879(6)	10636(2)	44(1)
C(4)	4670(7)	9302(8)	9960(5)	82(3)
C(3)	5599(7)	8899(7)	10076(4)	67(2)
O(21)	10000	10000	11552	177(10)
O(31)	3333	4853(11)	11667	103(3)

Table A.5.3: Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [deg] for r32novo.

V-O(3)	1.9214(13)
V-O(2)#1	1.996(4)
V-O(2)	1.996(4)
V-O(1)#1	2.013(5)
V-O(1)	2.013(5)
V-O(4)	2.049(7)
Ti-O(31)#2	2.254(13)
Ti-O(31)#3	2.254(14)
Ti-O(31)	2.254(13)
Ti-Cl	2.371(3)
Ti-Cl#4	2.371(3)
O(2)-C(2)	1.263(8)
O(1)-C(2)#5	1.244(9)
O(3)-V#5	1.9214(13)
O(3)-V#6	1.9214(13)
O(4)-C(3)	1.455(8)
O(4)-C(3)#1	1.455(8)
C(1)-C(2)	1.487(10)
C(2)-O(1)#6	1.244(8)
C(4)-C(4)#1	1.520(19)
C(4)-C(3)	1.507(12)
O(3)-V-O(2)#1	94.15(15)
O(3)-V-O(2)	94.15(15)
O(2)#1-V-O(2)	171.7(3)
O(3)-V-O(1)#1	94.35(14)
O(2)#1-V-O(1)#1	88.8(2)
O(2)-V-O(1)#1	90.6(2)
O(3)-V-O(1)	94.35(14)
O(2)#1-V-O(1)	90.6(2)
O(2)-V-O(1)	88.8(2)
O(1)#1-V-O(1)	171.3(3)

O(3)-V-O(4)	180.000(6)
O(2)#1-V-O(4)	85.85(15)
O(2)-V-O(4)	85.85(15)
O(1)#1-V-O(4)	85.65(14)
O(1)-V-O(4)	85.65(14)
O(31)#2-Ti-O(31)#3	120.000(6)
O(31)#2-Ti-O(31)	120.000(18)
O(31)#3-Ti-O(31)	120.000(7)
O(31)#2-Ti-Cl	90.0
O(31)#3-Ti-Cl	90.000(1)
O(31)-Ti-Cl	90.0
O(31)#2-Ti-Cl#4	90.0
O(31)#3-Ti-Cl#4	90.000(1)
O(31)-Ti-Cl#4	90.0
Cl-Ti-Cl#4	179.999(1)
C(2)-O(2)-V	131.2(4)
C(2)#5-O(1)-V	136.1(4)
V#5-O(3)-V	120.0
V#5-O(3)-V#6	120.000(1)
V-O(3)-V#6	120.000(2)
C(3)-O(4)-C(3)#1	111.8(8)
C(3)-O(4)-V	124.1(4)
C(3)#1-O(4)-V	124.1(4)
O(1)#6-C(2)-O(2)	123.5(6)
O(1)#6-C(2)-C(1)	118.5(7)
O(2)-C(2)-C(1)	118.0(7)
C(4)#1-C(4)-C(3)	104.6(6)
O(4)-C(3)-C(4)	104.7(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-y+1, -y+2, -z+2$ #2 $-x+y, -x+1, z$
 #3 $-y+1, x-y+1, z$ #4 $x-y+2/3, -y+4/3, -z+7/3$
 #5 $-x+y+1, -x+2, z$ #6 $-y+2, x-y+1, z$

TABLE A.5.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for r32novo. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V	33(1)	37(1)	33(1)	5(1)	3(1)	18(1)
Ti	58(1)	58(1)	52(2)	0	0	29(1)
Cl	68(1)	68(1)	49(2)	0	0	34(1)
O(2)	54(3)	54(3)	45(2)	15(2)	17(2)	33(2)
O(1)	41(2)	49(2)	48(2)	-7(2)	2(2)	22(2)
O(3)	34(3)	34(3)	25(4)	0	0	17(2)
O(4)	32(2)	36(3)	76(4)	8(3)	4(2)	18(2)
C(1)	103(7)	63(5)	61(4)	28(4)	39(5)	42(5)
C(2)	53(3)	40(3)	38(3)	6(2)	4(2)	22(3)
C(4)	35(4)	53(5)	157(9)	12(6)	0(5)	21(3)
C(3)	37(3)	43(4)	117(7)	24(4)	8(4)	17(3)

ANEXO 6 – DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO
 $[V_6Li_{10}O_8(ONep)_{14}\{OSi(Me)_2(ONep)\}_2] \cdot C_6H_{14}$ (PRODUTO D,
CAPÍTULO 7)

TABLE A.6.1: Crystal and structure refinement data for a $V_6Li_{10}Si_2$ cluster molecule.

Identification code	DMR-D
Elemental formula	C84 H188 Li10 O26 Si2 V6, C6 H14
Formula weight	2131.7
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
Unit cell dimensions	$a = 13.9928(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.568(5)^\circ$ $b = 14.7954(9) \text{ \AA}$ $\beta = 102.792(6)^\circ$ $c = 17.1392(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 115.535(6)^\circ$
Volume	$3071.7(3) \text{ \AA}^3$
No. of formula units, Z	1
Calculated density	1.152 Mg/m^3
F(000)	1146
Absorption coefficient	0.516 mm^{-1}
Temperature	140(1) K
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$
Crystal colour, shape	brown plate
Crystal size	$0.41 \times 0.27 \times 0.10 \text{ mm}$
Crystal mounting	on a glass fibre, in oil, fixed in cold N_2 stream
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	3.2 to 22.5°
Limiting indices	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 18$
Completeness to $\theta = 22.5$	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.036 and 0.955
Reflections collected (not including absences)	26062
No. of unique reflections	8001 [R(int) for equivalents = 0.092]
No. of 'observed' reflections ($I > 2\sigma_I$)	5123
Structure determined by:	direct methods, in SHELXS
Refinement:	Full-matrix least-squares on F^2 , in SHELXL
Data / restraints / parameters	8001 / 0 / 581
Goodness-of-fit on F^2	1.022
Final R indices ('observed' data)	$R1 = 0.063$, $wR2 = 0.139$
Final R indices (all data)	$R1 = 0.112$, $wR2 = 0.152$
Reflections weighted:	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0718P)^2]^{-1}$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Largest diff. peak and hole	0.62 and $-0.49 \text{ e.\AA}^{-3}$
Location of largest difference peak	close to O(14)

TABLE A.6.2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. E.s.ds are in parentheses.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	5485.2(7)	3426.6(7)	4581.9(6)	18.1(3)
Li(1)	5009(8)	2229(8)	3047(6)	35(3)*
Li(2)	5800(9)	3841(8)	2429(7)	40(3)*
Li(3)	3669(7)	2294(7)	1689(6)	27(2)*
Li(4)	6273(7)	4725(7)	6039(5)	23(2)*
Li(5)	6938(7)	6364(7)	5375(6)	25(2)*
O(11)	5961(3)	3354(3)	5705(2)	20.0(9)
C(111)	5387(4)	2461(4)	6010(3)	25.4(14)
C(112)	6034(5)	2388(5)	6833(4)	32.3(15)
C(113)	7114(5)	2401(5)	6790(4)	44.8(18)
C(114)	5306(6)	1411(5)	7082(4)	55(2)
C(115)	6280(6)	3297(5)	7462(4)	55(2)
O(12)	5654(3)	2289(3)	4159(2)	22.1(9)
C(121)	6285(5)	1806(5)	4533(4)	32.0(15)
C(122)	7360(5)	2136(5)	4321(4)	38.2(17)
C(123)	7958(7)	1579(7)	4781(5)	75(3)
C(124)	8072(6)	3278(6)	4598(5)	73(3)
C(125)	7152(6)	1844(7)	3408(4)	71(3)
O(13)	6407(3)	4854(3)	4889(2)	20.8(9)
O(14)	4183(3)	3223(3)	4413(2)	16.8(8)
O(15)	5457(3)	3680(3)	3459(2)	20.7(9)
V(2)	6161.6(7)	5187.1(7)	3846.2(6)	18.2(3)
O(21)	7150(3)	6570(3)	4324(2)	21.2(9)
C(211)	7263(4)	7316(4)	3819(3)	24.7(14)
C(212)	8194(4)	8387(4)	4211(3)	23.5(14)
C(213)	7979(5)	8768(4)	4972(4)	36.8(16)
C(214)	8212(5)	9089(5)	3598(4)	39.9(17)
C(215)	9288(4)	8352(4)	4436(4)	36.1(16)
O(22)	6883(3)	5194(3)	3010(2)	26.3(10)
C(221)	8045(5)	5617(4)	3171(4)	31.1(15)
C(222)	8440(5)	5757(5)	2414(4)	33.1(16)
C(223)	7936(6)	4745(5)	1833(4)	52(2)
C(224)	9696(5)	6201(6)	2673(4)	53(2)
C(225)	8140(5)	6524(5)	1979(4)	47.9(19)
O(23)	4913(3)	5146(3)	3575(2)	18.8(9)
V(3)	3960.5(7)	3525.8(7)	3170.5(6)	18.0(3)
O(31)	3366(3)	2062(3)	2730(2)	22.3(9)
C(311)	2619(5)	1296(4)	3062(4)	28.8(15)
C(312)	1968(5)	278(4)	2496(4)	31.1(15)
C(313)	1184(6)	-463(5)	2916(5)	61(2)
C(314)	1319(5)	371(6)	1702(4)	62(2)
C(315)	2762(6)	-114(5)	2318(5)	61(2)
O(32)	2761(3)	3763(3)	3445(2)	18.8(9)
C(321)	1828(5)	3551(5)	2798(4)	39.4(17)
C(322)	809(5)	3415(5)	3041(4)	31.6(15)
C(323)	409(6)	2438(6)	3416(5)	74(3)
C(324)	1034(6)	4291(7)	3657(5)	74(3)
C(325)	-80(5)	3239(6)	2289(4)	53(2)
O(33)	3947(3)	3658(3)	2052(2)	27.0(10)
C(331)	4000(5)	4544(4)	1734(4)	34.0(16)
C(332)	3442(5)	4327(5)	828(4)	34.0(16)
C(333)	4024(5)	3893(5)	369(4)	39.2(17)
C(334)	2217(5)	3582(6)	650(4)	50(2)
C(335)	3564(6)	5335(5)	566(4)	54(2)

Si(4)	5057.7(13)	1708.2(12)	1184.3(10)	25.6(4)
O(41)	3742(3)	1361(3)	694(2)	29.3(10)
C(411)	3069(5)	474(5)	64(4)	41.1(17)
C(412)	2515(5)	675(5)	-712(4)	43.9(18)
C(413)	1749(5)	1110(6)	-539(4)	57(2)
C(414)	1823(6)	-343(6)	-1302(4)	69(2)
C(415)	3360(6)	1411(6)	-1094(4)	58(2)
C(42)	5939(5)	2323(5)	526(4)	37.9(16)
C(43)	5207(5)	543(5)	1383(4)	42.3(18)
O(44)	5228(3)	2446(3)	1978(2)	24.2(9)
C(91)	1428(11)	7415(9)	498(7)	137(5)
C(92)	1071(10)	6386(10)	207(10)	168(6)
C(93)	172(9)	5510(7)	141(7)	104(3)

* - $U(\text{iso}) (\text{\AA}^2 \times 10^3)$

TABLE A.6.3: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the expression: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. E.s.ds are in parentheses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V(1)	16.2(5)	15.3(6)	22.9(6)	0.9(4)	5.1(4)	7.8(4)
O(11)	21(2)	15(2)	21(2)	2.5(18)	5.5(17)	6.0(18)
C(111)	24(3)	26(4)	29(4)	-1(3)	6(3)	15(3)
C(112)	48(4)	26(4)	29(4)	10(3)	14(3)	21(3)
C(113)	48(4)	45(5)	42(4)	9(4)	-1(3)	28(4)
C(114)	67(5)	47(5)	61(5)	23(4)	27(4)	29(4)
C(115)	97(6)	50(5)	30(4)	8(4)	9(4)	49(5)
O(12)	23(2)	23(2)	28(2)	4.0(18)	4.6(17)	17.4(19)
C(121)	39(4)	33(4)	30(4)	3(3)	8(3)	23(3)
C(122)	35(4)	62(5)	42(4)	18(4)	18(3)	38(4)
C(123)	84(6)	129(8)	59(6)	18(5)	16(5)	92(6)
C(124)	29(4)	72(7)	111(8)	25(6)	21(4)	15(4)
C(125)	62(5)	140(9)	59(6)	26(5)	33(4)	80(6)
O(13)	12(2)	20(2)	24(2)	-2.7(18)	4.5(17)	3.2(17)
O(14)	19(2)	12(2)	20(2)	3.6(16)	6.0(16)	6.1(17)
O(15)	22(2)	18(2)	22(2)	-3.5(17)	7.4(17)	9.6(18)
V(2)	15.9(5)	14.4(5)	22.0(6)	-0.5(4)	6.7(4)	4.6(4)
O(21)	14(2)	22(2)	24(2)	3.1(18)	8.8(17)	3.4(17)
C(211)	29(3)	18(3)	24(4)	0(3)	10(3)	6(3)
C(212)	26(3)	12(3)	24(4)	3(3)	8(3)	0(3)
C(213)	44(4)	17(4)	42(4)	1(3)	16(3)	7(3)
C(214)	43(4)	25(4)	44(5)	5(3)	14(3)	7(3)
C(215)	24(4)	22(4)	49(4)	0(3)	9(3)	0(3)
O(22)	15(2)	27(2)	30(2)	-3.3(19)	14.6(18)	0.6(18)
C(221)	37(4)	23(4)	37(4)	4(3)	18(3)	14(3)
C(222)	31(4)	37(4)	32(4)	3(3)	13(3)	15(3)
C(223)	53(5)	48(5)	53(5)	-3(4)	32(4)	15(4)
C(224)	35(4)	65(5)	64(5)	8(4)	28(4)	20(4)
C(225)	55(5)	55(5)	41(5)	16(4)	28(4)	24(4)
O(23)	17(2)	13(2)	23(2)	1.3(17)	4.7(17)	4.1(17)
V(3)	15.6(5)	16.2(6)	21.2(6)	-1.4(4)	4.3(4)	7.3(4)
O(31)	24(2)	16(2)	25(2)	1.7(18)	7.8(18)	7.0(18)
C(311)	32(4)	22(4)	32(4)	7(3)	13(3)	10(3)
C(312)	29(4)	10(3)	45(4)	-1(3)	15(3)	-1(3)

C(313)	65(5)	26(4)	73(6)	-1(4)	40(4)	-5(4)
C(314)	37(4)	64(6)	51(5)	-11(4)	1(4)	0(4)
C(315)	88(6)	32(5)	80(6)	14(4)	49(5)	30(4)
O(32)	13(2)	19(2)	21(2)	-1.2(17)	-0.1(17)	7.1(17)
C(321)	36(4)	47(5)	31(4)	-7(3)	0(3)	21(3)
C(322)	22(3)	39(4)	31(4)	1(3)	3(3)	14(3)
C(323)	35(4)	76(7)	107(7)	52(6)	19(5)	17(4)
C(324)	47(5)	112(8)	70(6)	-27(5)	0(4)	55(5)
C(325)	35(4)	67(6)	52(5)	1(4)	1(4)	27(4)
O(33)	40(2)	21(2)	24(2)	1.1(19)	6.8(19)	19(2)
C(331)	51(4)	21(4)	29(4)	5(3)	12(3)	15(3)
C(332)	50(4)	34(4)	24(4)	8(3)	9(3)	25(4)
C(333)	64(5)	38(4)	30(4)	13(3)	21(3)	31(4)
C(334)	51(5)	71(6)	32(4)	0(4)	4(3)	37(4)
C(335)	102(6)	56(5)	33(4)	22(4)	25(4)	57(5)
Si(4)	28.3(10)	20.5(9)	27.3(10)	-2.5(8)	9.3(8)	10.8(8)
O(41)	31(2)	27(2)	27(2)	-7.1(19)	5.0(19)	13(2)
C(411)	45(4)	33(4)	38(4)	-11(3)	6(3)	17(3)
C(412)	49(4)	48(5)	30(4)	-12(4)	-2(3)	27(4)
C(413)	45(4)	63(6)	55(5)	-7(4)	-7(4)	29(4)
C(414)	62(5)	63(6)	57(6)	-30(4)	-19(4)	28(5)
C(415)	77(6)	62(6)	35(5)	1(4)	7(4)	36(5)
C(42)	42(4)	32(4)	35(4)	-3(3)	13(3)	13(3)
C(43)	55(5)	39(4)	44(5)	1(3)	14(3)	33(4)
O(44)	25(2)	22(2)	25(2)	-1.0(18)	9.4(18)	10.0(19)
C(91)	190(13)	70(9)	124(10)	-8(7)	42(9)	41(9)
C(92)	100(10)	91(11)	288(20)	-12(12)	47(11)	30(9)
C(93)	103(8)	74(8)	137(10)	18(8)	26(7)	45(8)

TABLE A.6.4: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). All hydrogen atoms were included in idealized positions with $U(\text{iso})$'s set at $1.2 \cdot U(\text{eq})$ or, for the methyl groups, $1.5 \cdot U(\text{eq})$ of the parent carbon atom.

	x	y	z	U(iso)
H(11A)	5200	1871	5615	30
H(11B)	4703	2440	6066	30
H(11C)	6966	1843	6386	67
H(11D)	7486	2337	7310	67
H(11E)	7572	3031	6648	67
H(11F)	5142	838	6687	82
H(11G)	4633	1420	7111	82
H(11H)	5684	1358	7604	82
H(11I)	6733	3918	7306	82
H(11J)	6659	3248	7986	82
H(11K)	5601	3295	7490	82
H(12A)	5852	1074	4365	38
H(12B)	6434	1960	5119	38
H(12C)	8648	1769	4655	113
H(12D)	7508	856	4617	113
H(12E)	8090	1764	5355	113
H(12F)	8749	3482	4451	109
H(12G)	8231	3444	5178	109
H(12H)	7687	3630	4342	109
H(12I)	7844	2066	3280	106

H(12J)	6749	2165	3121	106
H(12K)	6733	1119	3247	106
H(21A)	6573	7354	3665	30
H(21B)	7394	7095	3326	30
H(21C)	7282	8779	4826	55
H(21D)	8553	9442	5210	55
H(21E)	7967	8321	5356	55
H(21F)	7517	9106	3455	60
H(21G)	8339	8843	3120	60
H(21H)	8790	9763	3833	60
H(21I)	9868	9022	4682	54
H(21J)	9420	8118	3955	54
H(21K)	9267	7895	4813	54
H(22A)	8290	5175	3456	37
H(22B)	8381	6272	3528	37
H(22C)	7149	4478	1663	78
H(22D)	8125	4272	2104	78
H(22E)	8217	4849	1366	78
H(22F)	10011	6854	3017	80
H(22G)	9964	6277	2200	80
H(22H)	9902	5750	2966	80
H(22I)	7353	6252	1797	72
H(22J)	8436	6640	1519	72
H(22K)	8445	7156	2350	72
H(31A)	2109	1522	3195	35
H(31B)	3029	1211	3563	35
H(31C)	683	-216	3019	92
H(31D)	1600	-516	3422	92
H(31E)	775	-1120	2572	92
H(31F)	816	613	1805	93
H(31G)	914	-283	1353	93
H(31H)	1816	842	1444	93
H(31I)	2351	-754	1949	92
H(31J)	3158	-203	2816	92
H(31K)	3272	370	2076	92
H(32A)	1652	2935	2438	47
H(32B)	2020	4102	2490	47
H(32C)	260	1867	3025	111
H(32D)	-251	2326	3563	111
H(32E)	970	2515	3891	111
H(32F)	1616	4381	4121	111
H(32G)	380	4158	3822	111
H(32H)	1250	4898	3424	111
H(32I)	-188	2676	1910	79
H(32J)	131	3839	2047	79
H(32K)	-754	3090	2429	79
H(33A)	4767	5038	1836	41
H(33B)	3655	4847	2021	41
H(33C)	4786	4378	483	59
H(33D)	3681	3758	-205	59
H(33E)	3967	3272	543	59
H(33F)	1875	3865	949	74
H(33G)	2139	2949	812	74
H(33H)	1868	3464	79	74
H(33I)	3206	5611	854	81
H(33J)	3230	5216	-9	81
H(33K)	4331	5808	688	81
H(41A)	2507	-22	271	49
H(41B)	3526	175	-56	49
H(41C)	1397	1244	-1035	85
H(41D)	2171	1732	-150	85
H(41E)	1198	627	-326	85
H(41F)	2292	-633	-1397	104

H(41G)	1466	-234	-1808	104
H(41H)	1276	-801	-1071	104
H(41I)	3853	1145	-1177	88
H(41J)	3772	2060	-738	88
H(41K)	2986	1489	-1607	88
H(42A)	5886	2932	420	57
H(42B)	5699	1865	22	57
H(42C)	6689	2493	793	57
H(43A)	5955	735	1677	63
H(43B)	5020	110	875	63
H(43C)	4723	185	1699	63
H(91A)	2142	7813	423	205
H(91B)	1471	7509	1066	205
H(91C)	916	7629	205	205
H(92A)	1138	6384	-345	201
H(92B)	1663	6261	506	201
H(93A)	-420	5630	-166	125
H(93B)	97	5516	690	125

TABLE A.6.5: Torsion angles, in degrees. E.s.ds are in parentheses.

O(23')-Li(4)-O(11)-C(111)	-34.2(7)
O(13)-Li(4)-O(11)-C(111)	-157.1(4)
O(32')-Li(4)-O(11)-C(111)	109.8(13)
O(14)-V(1)-O(11)-C(111)	57.8(4)
O(13)-V(1)-O(11)-C(111)	165.3(3)
O(12)-V(1)-O(11)-C(111)	-59.7(3)
O(15)-V(1)-O(11)-C(111)	-136.8(5)
Li(4)-O(11)-C(111)-C(112)	-74.1(6)
V(1)-O(11)-C(111)-C(112)	163.2(3)
O(11)-C(111)-C(112)-C(114)	178.9(5)
O(11)-C(111)-C(112)-C(113)	-59.3(6)
O(11)-C(111)-C(112)-C(115)	61.1(6)
O(44)-Li(1)-O(12)-C(121)	-58.2(13)
O(15)-Li(1)-O(12)-C(121)	-143.9(5)
O(31)-Li(1)-O(12)-C(121)	136.0(5)
O(14)-V(1)-O(12)-C(121)	-130.4(4)
O(13)-V(1)-O(12)-C(121)	70.8(5)
O(11)-V(1)-O(12)-C(121)	-19.9(5)
O(15)-V(1)-O(12)-C(121)	143.8(5)
Li(1)-O(12)-C(121)-C(122)	63.4(8)
V(1)-O(12)-C(121)-C(122)	-99.8(6)
O(12)-C(121)-C(122)-C(124)	60.2(7)
O(12)-C(121)-C(122)-C(125)	-62.2(7)
O(12)-C(121)-C(122)-C(123)	178.6(5)
O(23)-V(2)-O(21)-C(211)	-64.1(3)
O(13)-V(2)-O(21)-C(211)	-173.6(3)
O(22)-V(2)-O(21)-C(211)	56.1(3)
O(15)-V(2)-O(21)-C(211)	126.4(6)
O(14')-Li(5)-O(21)-C(211)	42.7(8)
O(32')-Li(5)-O(21)-C(211)	-108.0(16)
O(13)-Li(5)-O(21)-C(211)	160.1(5)
V(2)-O(21)-C(211)-C(212)	-171.5(3)
Li(5)-O(21)-C(211)-C(212)	55.6(8)
O(21)-C(211)-C(212)-C(215)	60.0(6)
O(21)-C(211)-C(212)-C(214)	179.7(4)
O(21)-C(211)-C(212)-C(213)	-60.6(6)
O(23)-V(2)-O(22)-C(221)	154.4(4)

O(13)-V(2)-O(22)-C(221)	-45.0(4)
O(21)-V(2)-O(22)-C(221)	45.5(4)
O(15)-V(2)-O(22)-C(221)	-120.7(4)
O(44)-Li(2)-O(22)-C(221)	21(2)
O(15)-Li(2)-O(22)-C(221)	117.5(5)
O(33)-Li(2)-O(22)-C(221)	-166.3(4)
V(2)-O(22)-C(221)-C(222)	-166.7(4)
Li(2)-O(22)-C(221)-C(222)	65.5(7)
O(22)-C(221)-C(222)-C(223)	-58.8(7)
O(22)-C(221)-C(222)-C(224)	-179.2(5)
O(22)-C(221)-C(222)-C(225)	62.9(6)
O(33)-Li(3)-O(31)-C(311)	141.1(5)
O(44)-Li(3)-O(31)-C(311)	-118.6(6)
O(41)-Li(3)-O(31)-C(311)	-43.0(10)
O(33)-V(3)-O(31)-C(311)	-148.0(4)
O(15)-V(3)-O(31)-C(311)	118.9(4)
O(32)-V(3)-O(31)-C(311)	-39.2(4)
O(23)-V(3)-O(31)-C(311)	148.0(6)
O(14)-V(3)-O(31)-C(311)	41.6(4)
O(12)-Li(1)-O(31)-C(311)	-47.0(7)
O(44)-Li(1)-O(31)-C(311)	140.6(4)
O(15)-Li(1)-O(31)-C(311)	-124.7(4)
Li(3)-O(31)-C(311)-C(312)	13.4(9)
V(3)-O(31)-C(311)-C(312)	160.6(4)
Li(1)-O(31)-C(311)-C(312)	-94.1(6)
O(31)-C(311)-C(312)-C(314)	-58.2(6)
O(31)-C(311)-C(312)-C(313)	-178.7(5)
O(31)-C(311)-C(312)-C(315)	61.6(6)
O(33)-V(3)-O(32)-C(321)	26.7(4)
O(15)-V(3)-O(32)-C(321)	167.7(4)
O(31)-V(3)-O(32)-C(321)	-62.3(4)
O(23)-V(3)-O(32)-C(321)	116.2(4)
O(14)-V(3)-O(32)-C(321)	-150.0(4)
V(3)-O(32)-C(321)-C(322)	161.5(4)
Li(5')-O(32)-C(321)-C(322)	17.6(9)
Li(4')-O(32)-C(321)-C(322)	-86.2(6)
O(32)-C(321)-C(322)-C(324)	52.9(8)
O(32)-C(321)-C(322)-C(325)	177.7(5)
O(32)-C(321)-C(322)-C(323)	-66.5(7)
O(31)-Li(3)-O(33)-C(331)	-159.6(6)
O(44)-Li(3)-O(33)-C(331)	102.9(7)
O(41)-Li(3)-O(33)-C(331)	25.2(12)
O(15)-V(3)-O(33)-C(331)	-107.7(4)
O(31)-V(3)-O(33)-C(331)	161.9(4)
O(32)-V(3)-O(33)-C(331)	54.5(4)
O(23)-V(3)-O(33)-C(331)	-29.1(4)
O(14)-V(3)-O(33)-C(331)	-141.8(7)
O(44)-Li(2)-O(33)-C(331)	-138.1(4)
O(15)-Li(2)-O(33)-C(331)	122.9(4)
O(22)-Li(2)-O(33)-C(331)	44.5(6)
Li(3)-O(33)-C(331)-C(332)	17.6(9)
V(3)-O(33)-C(331)-C(332)	-151.8(4)
Li(2)-O(33)-C(331)-C(332)	111.7(5)
O(33)-C(331)-C(332)-C(334)	60.9(6)
O(33)-C(331)-C(332)-C(335)	-179.7(5)
O(33)-C(331)-C(332)-C(333)	-61.1(6)
O(44)-Si(4)-O(41)-C(411)	-160.8(4)
C(42)-Si(4)-O(41)-C(411)	77.7(5)
C(43)-Si(4)-O(41)-C(411)	-39.5(5)
O(33)-Li(3)-O(41)-C(411)	-119.7(9)
O(31)-Li(3)-O(41)-C(411)	66.8(10)
O(44)-Li(3)-O(41)-C(411)	153.0(6)
Si(4)-O(41)-C(411)-C(412)	-127.6(5)

Li(3)-O(41)-C(411)-C(412)	86.1(9)
O(41)-C(411)-C(412)-C(415)	61.4(7)
O(41)-C(411)-C(412)-C(414)	-179.0(5)
O(41)-C(411)-C(412)-C(413)	-60.6(7)
C(91)-C(92)-C(93)-C(93'')	-179.1(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 ' : 1-x, 1-y, 1-z '' : -x, 1-y, -z

TABLE A.6.6: Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.

(a) About the vanadium atoms

V(1)-O(11)	1.919(4)	Li(2)...V(2)	2.847(11)
V(1)-O(12)	1.919(3)	Li(5)...V(2)	2.761(9)
V(1)-O(13)	1.902(4)	V(2)...V(3)	2.8998(13)
V(1)-O(14)	1.667(3)	O(14)-V(3)	2.186(3)
V(1)-O(15)	1.980(4)	O(15)-V(3)	1.949(3)
V(1)...V(2)	2.8430(13)	O(23)-V(3)	2.152(3)
V(1)...V(3)	2.9075(13)	V(3)-O(31)	1.980(4)
V(1)...Li(1)	2.850(10)	V(3)-O(32)	1.999(3)
V(1)...Li(4)	2.739(9)	V(3)-O(33)	1.936(4)
O(13)-V(2)	1.881(4)	Li(1)...V(3)	2.896(10)
O(15)-V(2)	2.004(4)	Li(2)...V(3)	2.991(10)
V(2)-O(21)	1.903(4)	Li(3)...V(3)	2.875(9)
V(2)-O(22)	1.926(3)	Li(4)...V(3')	3.020(9)
V(2)-O(23)	1.678(3)	Li(5)...V(3')	3.055(9)
O(11)-V(1)-O(12)	95.61(15)	O(23)-V(2)-O(21)	104.97(16)
O(13)-V(1)-O(11)	86.50(15)	O(23)-V(2)-O(22)	118.02(16)
O(14)-V(1)-O(11)	106.04(16)	O(15)-V(3)-O(14)	77.31(13)
O(11)-V(1)-O(15)	163.40(14)	O(23)-V(3)-O(14)	92.71(13)
O(13)-V(1)-O(12)	135.04(15)	O(31)-V(3)-O(14)	90.74(14)
O(14)-V(1)-O(12)	114.52(16)	O(32)-V(3)-O(14)	81.09(13)
O(12)-V(1)-O(15)	80.95(15)	O(33)-V(3)-O(14)	168.36(13)
O(14)-V(1)-O(13)	107.81(15)	O(15)-V(3)-O(23)	78.50(13)
O(13)-V(1)-O(15)	84.66(15)	O(15)-V(3)-O(31)	90.80(14)
O(14)-V(1)-O(15)	90.05(15)	O(15)-V(3)-O(32)	150.94(14)
O(13)-V(2)-O(15)	84.51(15)	O(33)-V(3)-O(15)	93.09(15)
O(13)-V(2)-O(21)	88.22(16)	O(31)-V(3)-O(23)	167.74(13)
O(13)-V(2)-O(22)	130.31(15)	O(32)-V(3)-O(23)	83.39(13)
O(23)-V(2)-O(13)	109.32(15)	O(33)-V(3)-O(23)	91.79(15)
O(21)-V(2)-O(15)	165.44(14)	O(31)-V(3)-O(32)	108.79(14)
O(22)-V(2)-O(15)	81.86(15)	O(33)-V(3)-O(31)	82.73(15)
O(23)-V(2)-O(15)	89.36(15)	O(33)-V(3)-O(32)	110.11(14)
O(21)-V(2)-O(22)	93.37(15)		

(b) About the lithium atoms

Li(1)-O(12)	1.898(11)	Li(3)-O(33)	1.917(10)
Li(1)-O(15)	1.988(11)	Li(3)-O(41)	2.175(10)
Li(1)-O(31)	2.140(10)	Li(3)-O(44)	2.035(9)
Li(1)-O(44)	1.948(11)	Li(4)-O(11)	1.902(10)
Li(1)...Li(2)	2.569(15)	Li(4)-O(13)	2.034(10)
Li(1)...Li(3)	2.682(13)	Li(4)-O(23')	1.993(9)
Li(2)-O(15)	1.931(11)	Li(4)-O(32')	2.056(10)
Li(2)-O(22)	1.940(12)	Li(4)...Li(5)	2.628(13)
Li(2)-O(33)	2.418(11)	Li(5)-O(13)	2.074(10)
Li(2)-O(44)	1.899(12)	Li(5)-O(14')	2.004(9)
Li(2)...Li(3)	2.797(15)	Li(5)-O(21)	1.911(10)
Li(3)-O(31)	1.942(10)	Li(5)-O(32')	2.010(10)
O(12)-Li(1)-O(15)	81.2(4)	O(33)-Li(3)-O(41)	141.6(5)
O(12)-Li(1)-O(31)	116.9(5)	O(33)-Li(3)-O(44)	100.9(4)
O(12)-Li(1)-O(44)	147.4(6)	O(44)-Li(3)-O(41)	73.8(3)
O(15)-Li(1)-O(31)	85.2(4)	O(11)-Li(4)-O(13)	83.3(4)
O(44)-Li(1)-O(15)	95.1(5)	O(11)-Li(4)-O(23')	113.6(5)
O(44)-Li(1)-O(31)	94.9(4)	O(11)-Li(4)-O(32')	156.3(5)
O(15)-Li(2)-O(22)	83.4(5)	O(23')-Li(4)-O(13)	122.8(4)
O(15)-Li(2)-O(33)	80.0(4)	O(13)-Li(4)-O(32')	97.4(4)
O(44)-Li(2)-O(15)	98.6(5)	O(23')-Li(4)-O(32')	86.1(4)
O(22)-Li(2)-O(33)	112.8(5)	O(14')-Li(5)-O(13)	118.2(5)
O(44)-Li(2)-O(22)	158.0(6)	O(21)-Li(5)-O(13)	82.6(4)
O(44)-Li(2)-O(33)	89.0(4)	O(32')-Li(5)-O(13)	97.6(4)
O(33)-Li(3)-O(31)	84.3(4)	O(21)-Li(5)-O(14')	111.3(4)
O(31)-Li(3)-O(41)	134.0(5)	O(14')-Li(5)-O(32')	85.5(4)
O(31)-Li(3)-O(44)	98.5(4)	O(21)-Li(5)-O(32')	160.9(5)

(c) In the ligands

O(11)-C(111)	1.421(6)	C(222)-C(223)	1.524(9)
C(111)-C(112)	1.537(8)	C(222)-C(224)	1.531(8)
C(112)-C(113)	1.521(8)	C(222)-C(225)	1.548(8)
C(112)-C(114)	1.520(8)	O(31)-C(311)	1.422(6)
C(112)-C(115)	1.533(8)	C(311)-C(312)	1.511(8)
O(12)-C(121)	1.432(6)	C(312)-C(313)	1.529(8)
C(121)-C(122)	1.505(8)	C(312)-C(314)	1.509(9)
C(122)-C(123)	1.545(8)	C(312)-C(315)	1.530(8)
C(122)-C(124)	1.521(10)	O(32)-C(321)	1.413(6)
C(122)-C(125)	1.525(9)	C(321)-C(322)	1.509(8)
O(21)-C(211)	1.422(6)	C(322)-C(323)	1.546(9)
C(211)-C(212)	1.535(7)	C(322)-C(324)	1.491(9)
C(212)-C(213)	1.528(7)	C(322)-C(325)	1.499(8)
C(212)-C(214)	1.520(8)	O(33)-C(331)	1.430(6)
C(212)-C(215)	1.517(7)	C(331)-C(332)	1.520(8)
O(22)-C(221)	1.419(6)	C(332)-C(333)	1.537(8)
C(221)-C(222)	1.512(8)	C(332)-C(334)	1.532(9)

C(332)-C(335)	1.534(8)	O(41)-C(411)	1.442(7)
Si(4)-O(41)	1.675(4)	C(411)-C(412)	1.500(9)
Si(4)-C(42)	1.843(6)	C(412)-C(413)	1.538(8)
Si(4)-C(43)	1.866(6)	C(412)-C(414)	1.533(9)
Si(4)-O(44)	1.595(4)	C(412)-C(415)	1.527(9)
Li(4)-O(11)-V(1)	91.6(3)	C(214)-C(212)-C(211)	108.3(5)
C(111)-O(11)-V(1)	120.4(3)	C(215)-C(212)-C(211)	109.6(5)
C(111)-O(11)-Li(4)	130.3(4)	C(214)-C(212)-C(213)	109.8(5)
O(11)-C(111)-C(112)	114.2(4)	C(215)-C(212)-C(213)	109.9(5)
C(113)-C(112)-C(111)	111.8(5)	C(215)-C(212)-C(214)	109.8(4)
C(114)-C(112)-C(111)	107.8(5)	V(2)-O(22)-Li(2)	94.9(3)
C(115)-C(112)-C(111)	108.4(5)	C(221)-O(22)-V(2)	122.8(3)
C(114)-C(112)-C(113)	110.6(5)	C(221)-O(22)-Li(2)	127.0(4)
C(113)-C(112)-C(115)	109.1(5)	O(22)-C(221)-C(222)	113.5(5)
C(114)-C(112)-C(115)	109.0(5)	C(221)-C(222)-C(223)	110.9(5)
Li(1)-O(12)-V(1)	96.6(3)	C(221)-C(222)-C(224)	108.0(5)
C(121)-O(12)-V(1)	131.0(3)	C(221)-C(222)-C(225)	110.3(5)
C(121)-O(12)-Li(1)	130.9(4)	C(223)-C(222)-C(224)	109.8(5)
O(12)-C(121)-C(122)	113.0(5)	C(223)-C(222)-C(225)	109.7(6)
C(121)-C(122)-C(123)	107.3(6)	C(224)-C(222)-C(225)	108.1(5)
C(121)-C(122)-C(124)	110.2(5)	V(2)-O(23)-V(3)	97.66(15)
C(121)-C(122)-C(125)	110.4(5)	V(2)-O(23)-Li(4')	146.0(3)
C(124)-C(122)-C(123)	108.9(6)	Li(4')-O(23)-V(3)	93.5(3)
C(125)-C(122)-C(123)	109.5(5)	V(3)-O(31)-Li(1)	89.3(3)
C(124)-C(122)-C(125)	110.5(6)	Li(3)-O(31)-V(3)	94.3(3)
V(2)-O(13)-V(1)	97.45(16)	C(311)-O(31)-V(3)	121.4(3)
V(1)-O(13)-Li(4)	88.2(3)	Li(3)-O(31)-Li(1)	82.0(4)
V(1)-O(13)-Li(5)	159.4(3)	C(311)-O(31)-Li(1)	114.8(4)
V(2)-O(13)-Li(4)	158.0(3)	C(311)-O(31)-Li(3)	139.2(4)
V(2)-O(13)-Li(5)	88.4(3)	O(31)-C(311)-C(312)	113.6(5)
Li(4)-O(13)-Li(5)	79.5(4)	C(311)-C(312)-C(313)	108.1(5)
V(1)-O(14)-V(3)	97.09(15)	C(314)-C(312)-C(311)	110.9(5)
V(1)-O(14)-Li(5')	150.6(3)	C(311)-C(312)-C(315)	109.3(5)
Li(5')-O(14)-V(3)	93.5(3)	C(314)-C(312)-C(313)	109.8(5)
V(1)-O(15)-V(2)	91.07(14)	C(313)-C(312)-C(315)	110.0(5)
V(3)-O(15)-V(1)	95.48(14)	C(314)-C(312)-C(315)	108.7(6)
V(1)-O(15)-Li(1)	91.8(3)	V(3)-O(32)-Li(4')	96.3(3)
Li(2)-O(15)-V(1)	162.9(4)	V(3)-O(32)-Li(5')	99.3(3)
V(3)-O(15)-V(2)	94.37(14)	C(321)-O(32)-V(3)	117.1(3)
Li(1)-O(15)-V(2)	170.2(3)	Li(5')-O(32)-Li(4')	80.5(4)
Li(2)-O(15)-V(2)	92.7(4)	C(321)-O(32)-Li(4')	115.4(4)
V(3)-O(15)-Li(1)	94.7(3)	C(321)-O(32)-Li(5')	136.7(4)
Li(2)-O(15)-V(3)	100.9(3)	O(32)-C(321)-C(322)	115.6(5)
Li(2)-O(15)-Li(1)	81.9(5)	C(321)-C(322)-C(323)	107.9(5)
V(2)-O(21)-Li(5)	92.8(3)	C(324)-C(322)-C(321)	111.9(5)
C(211)-O(21)-V(2)	117.8(3)	C(325)-C(322)-C(321)	108.6(5)
C(211)-O(21)-Li(5)	138.6(4)	C(324)-C(322)-C(323)	108.6(6)
O(21)-C(211)-C(212)	114.7(4)	C(325)-C(322)-C(323)	107.1(6)
C(213)-C(212)-C(211)	109.5(4)	C(324)-C(322)-C(325)	112.6(5)

V(3)-O(33)-Li(2)	86.0(3)	O(44)-Si(4)-C(42)	114.8(2)
Li(3)-O(33)-V(3)	96.5(3)	O(44)-Si(4)-C(43)	114.8(3)
C(331)-O(33)-V(3)	122.8(3)	Si(4)-O(41)-Li(3)	88.7(3)
Li(3)-O(33)-Li(2)	79.4(4)	C(411)-O(41)-Li(3)	142.5(4)
C(331)-O(33)-Li(2)	107.2(4)	C(411)-O(41)-Si(4)	123.9(3)
C(331)-O(33)-Li(3)	140.2(4)	O(41)-C(411)-C(412)	114.8(5)
O(33)-C(331)-C(332)	113.5(5)	C(411)-C(412)-C(413)	109.3(5)
C(331)-C(332)-C(333)	108.8(5)	C(411)-C(412)-C(414)	107.8(6)
C(331)-C(332)-C(334)	110.2(5)	C(411)-C(412)-C(415)	111.2(6)
C(331)-C(332)-C(335)	108.1(5)	C(414)-C(412)-C(413)	109.0(6)
C(334)-C(332)-C(333)	111.1(5)	C(415)-C(412)-C(413)	110.3(6)
C(335)-C(332)-C(333)	109.2(5)	C(415)-C(412)-C(414)	109.2(6)
C(334)-C(332)-C(335)	109.3(5)	Li(2)-O(44)-Li(1)	83.8(5)
		Li(1)-O(44)-Li(3)	84.6(4)
O(41)-Si(4)-C(42)	109.1(2)	Si(4)-O(44)-Li(1)	133.7(4)
O(41)-Si(4)-C(43)	108.8(3)	Li(2)-O(44)-Li(3)	90.6(4)
O(44)-Si(4)-O(41)	101.35(19)	Si(4)-O(44)-Li(2)	142.3(4)
C(42)-Si(4)-C(43)	107.7(3)	Si(4)-O(44)-Li(3)	96.1(3)

(d) In the solvent (hexane) molecule

C(91)-C(92)	1.398(14)	C(93)-C(92)-C(91)	136.2(13)
C(92)-C(93)	1.338(14)	C(92)-C(93)-C(93")	135.9(15)
C(93)-C(93")	1.387(18)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

' : 1-x, 1-y, 1-z " : -x, 1-y, -z

Crystal structure analysis of a $V_6Li_{10}Si_2$ cluster molecule

Crystal data: $C_{84}H_{188}Li_{10}O_{26}Si_2V_6$, C_6H_{14} , $M = 2131.7$. Triclinic, space group $P-1$ (no. 2), $a = 13.9928(8)$, $b = 14.7954(9)$, $c = 17.1392(12)$ Å, $\alpha = 93.568(5)$, $\beta = 102.792(6)$, $\gamma = 115.535(6)^\circ$, $V = 3071.7(3)$ Å³. $Z = 1$, $D_c = 1.152$ g cm⁻³, $F(000) = 1146$, $T = 140(1)$ K, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 5.2$ cm⁻¹, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069$ Å.

Crystals are brown plates. From a sample under oil, one, ca 0.41 x 0.27 x 0.10 mm, was mounted on a glass fibre and fixed in the cold nitrogen stream on an Oxford Diffraction Xcalibur-3 CCD diffractometer equipped with Mo-K α radiation and graphite monochromator. Intensity data were measured by thin-slice ω - and ϕ -scans. Total no. of reflections recorded, to $\theta_{\max} = 22.5^\circ$, was 26062 of which 8001 were unique ($R_{\text{int}} = 0.092$); 5123 were 'observed' with $I > 2\sigma_I$.

Data were processed using the CrysAlis-CCD and -RED (1) programs. The structure was determined by the direct methods routines in the SHELXS program (2A) and refined by full-matrix least-squares methods, on F^2 's, in SHELXL (2B). The non-hydrogen atoms (except for the lithium atoms) were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were included in idealised positions and their Uiso values were set to ride on the Ueq values of the parent carbon atoms. At the conclusion of the refinement, $wR_2 = 0.152$ and $R_1 = 0.112$ (2B) for all 8001 reflections weighted $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0718P)^2]^{-1}$ with $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; for the 'observed' data only, $R_1 = 0.063$.

In the final difference map, the highest peak (ca 0.6 eÅ⁻³) was close to O(14).

Scattering factors for neutral atoms were taken from reference (3). Computer programs used in this analysis have been noted above, and were run through WinGX (4) on a Dell Precision 370 PC at the University of East Anglia.

References

1. Programs CrysAlis-CCD and -RED, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK (2005).
2. G. M. Sheldrick, SHELX-97 – Programs for crystal structure determination (SHELXS) and refinement (SHELXL), University of Göttingen, Germany (1997).
3. 'International Tables for X-ray Crystallography', Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992). Vol. C, pp. 500, 219 and 193.
4. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, (1999) 32, 837-838.

ANEXO 7 – DATOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS PARA O COMPLEXO
[V(ONep)₃(μ-ONep)₂Li(thf)₂]-HONep (PRODUTO E, CAPÍTULO 7)

TABLE A.7.1: Crystal and structure refinement data for [V(ONp)₃(μ-ONp)₂Li(thf)₂·NpOH cluster molecule.

Identification code	DMR-E
Elemental formula	C33 H71 Li O7 V, C5 H12 O
Formula weight	725.9
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>I</i> -1 (equiv. to no. 2)
Unit cell dimensions	$a = 17.7975(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.439(3)^\circ$ $b = 18.5833(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90.617(3)^\circ$ $c = 27.9979(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 96.973(3)^\circ$
Volume	9190.6(6) $\text{\AA}^3$
No. of formula units, Z	8
Calculated density	1.049 Mg/m ³
F(000)	3208
Absorption coefficient	0.257 mm ⁻¹
Temperature	140(1) K
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$
Crystal colour, shape	pale green prism
Crystal size	0.48 x 0.30 x 0.18 mm
Crystal mounting	on a glass fibre, in oil, fixed in cold N ₂ stream
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	3.3 to 21.25 °
Limiting indices	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 28
Completeness to theta = 22.5	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.062 and 0.932
Reflections collected (not including absences)	33386
No. of unique reflections	10128 [R(int) for equivalents = 0.087]
No. of 'observed' reflections ($I > 2\sigma_I$)	5757
Structure determined by:	direct methods, in SHELXS
Refinement:	Full-matrix least-squares on F ² , in SHELXL
Data / restraints / parameters	10128 / 0 / 967
Goodness-of-fit on F ²	0.983
Final R indices ('observed' data)	R ₁ = 0.066, wR ₂ = 0.151
Final R indices (all data)	R ₁ = 0.129, wR ₂ = 0.175
Reflections weighted:	$= [\sigma^2(F_o^2) + (0.0918P)]^{-1}$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Largest diff. peak and hole	0.35 and -0.24 e. $\text{\AA}^{-3}$
Location of largest difference peak	close to V(1)

TABLE A.7.2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor. E.s.ds are in parentheses.

	x	y	z	U(eq)	S.o.f.#
V(1)	4765.2(4)	1916.5(4)	3747.3(3)	30.6(3)	
Li(1)	3464(5)	859(5)	3890(3)	47(2)	
O(11)	3693(2)	1873(2)	3923.8(11)	33.1(9)	
C(111)	3326(3)	2497(3)	3843(2)	38.8(14)	
C(112)	2569(3)	2494(3)	4095(2)	45(2)	
C(113)	2027(3)	1832(3)	3953(2)	62(2)	
C(114)	2685(3)	2500(3)	4629(2)	68(2)	
C(115)	2247(3)	3194(3)	3936(2)	61(2)	
O(12)	5771(2)	1815(2)	3616.3(11)	34.0(9)	
C(121)	6352(3)	2393(3)	3600(2)	39.8(14)	
C(122)	7120(3)	2173(3)	3486(2)	44(2)	
C(123)	7077(3)	1825(3)	2995(2)	73(2)	
C(124)	7698(3)	2855(3)	3482(2)	72(2)	
C(125)	7330(3)	1625(3)	3856(3)	74(2)	
O(13)	4557(2)	923(2)	3865.5(12)	35.7(9)	
C(131)	5090(3)	416(3)	3930(2)	39.6(14)	
C(132)	5026(3)	-172(3)	3552(2)	42.5(15)	
C(133)	4279(3)	-664(3)	3593(2)	55(2)	
C(134)	5093(4)	168(3)	3058(2)	66(2)	
C(135)	5685(3)	-622(3)	3634(2)	61(2)	
O(14)	4568(2)	2262(2)	3169.4(12)	41.8(10)	
C(141)	4907(3)	2214(3)	2721(2)	51(2)	
C(142)	4779(3)	2817(3)	2378(2)	46(2)	
C(143)	5114(4)	2697(4)	1901(2)	89(2)	
C(144)	3948(5)	2833(6)	2321(3)	176(5)	
C(145)	5142(7)	3515(4)	2582(3)	179(6)	
O(15)	5055(2)	2555(2)	4231.0(12)	36.1(9)	
C(151)	4753(3)	2549(3)	4696(2)	36.0(14)	
C(152)	5327(3)	2391(3)	5081(2)	36.2(14)	
C(153)	4931(3)	2375(3)	5559(2)	54(2)	
C(154)	6007(3)	2988(3)	5076(2)	58(2)	
C(155)	5595(3)	1655(3)	4990(2)	58(2)	
O(16)	3066(2)	280(2)	4427.4(15)	58.4(12)	
C(161)	3464(4)	400(4)	4870(3)	90(2)	
C(162)	3024(5)	21(4)	5239(3)	111(3)	
C(163)	2480(4)	-499(5)	4994(3)	114(3)	
C(164)	2462(4)	-265(4)	4497(3)	93(3)	
O(17)	2852(2)	523(2)	3316.2(15)	56.5(11)	
C(171)	2994(4)	938(4)	2895(3)	89(2)	
C(172)	2578(6)	625(6)	2511(3)	147(4)	
C(173)	2091(6)	28(5)	2696(4)	148(4)	
C(174)	2260(4)	-36(4)	3213(3)	90(2)	
O(18)	5660(3)	4016(2)	4040(2)	98(2)	
C(181)	5108(4)	4295(4)	3775(3)	90(2)	
C(182)	4741(4)	4895(4)	3998(3)	78(2)	
C(183)	4138(5)	5121(5)	3684(5)	220(7)	
C(184)	4385(4)	4592(4)	4459(3)	111(3)	
C(185)	5365(4)	5506(3)	4096(3)	113(3)	
V(4)	176.4(4)	3040.7(5)	6296.1(3)	34.9(3)	
Li(4)	1495(5)	4108(5)	6310(4)	51(3)	
O(41)	1256(2)	3098(2)	6201.9(14)	49.9(11)	
C(411)	1595(3)	2489(3)	6050(2)	39.7(14)	
C(412)	2388(3)	2466(3)	6252(2)	40.3(14)	

C(413)	2370(3)	2463(4)	6794(2)	74(2)	
C(414)	2934(3)	3104(3)	6072(2)	47(2)	
C(415)	2653(3)	1772(3)	6074(2)	60(2)	
O(42)	-843(2)	3147(2)	6371.1(13)	48.4(10)	
C(421)	-1457(3)	2611(3)	6323(2)	43.7(15)	
C(422)	-2218(3)	2900(3)	6407(2)	54(2)	
C(423)	-2318(3)	3488(3)	6038(3)	93(3)	
C(424)	-2844(3)	2267(3)	6350(3)	77(2)	
C(425)	-2224(3)	3202(4)	6904(3)	111(3)	
O(43)	430(2)	4008(2)	6465.3(12)	41.0(9)	
C(431)	-62(3)	4483(3)	6653(2)	49(2)	
C(432)	-66(3)	5185(3)	6377(2)	41.5(15)	
C(433)	-712(3)	5572(3)	6575(2)	69(2)	
C(434)	680(3)	5668(3)	6451(2)	70(2)	
C(435)	-212(4)	5025(3)	5854(2)	72(2)	
O(44)	137(4)	2979(6)	5651(3)	39(3)	0.503(9)
C(441)	-379(7)	3164(6)	5298(4)	40(3)	0.503(9)
C(442)	-426(3)	2608(3)	4908(2)	45.6(15)	0.503(9)
C(443)	-1071(7)	2857(9)	4543(4)	102(7)	0.503(9)
C(444)	275(13)	2660(15)	4631(7)	72(7)	0.503(9)
C(445)	-807(21)	1865(15)	5111(9)	115(14)	0.503(9)
O(44A)	-107(4)	2456(5)	5771(3)	34(2)	0.497(9)
C(44A)	199(5)	2509(5)	5303(4)	31(3)	0.497(9)
C(44B)	-426(3)	2608(3)	4908(2)	45.6(15)	0.497(9)
C(44C)	-953(16)	1940(17)	4914(8)	63(7)	0.497(9)
C(44D)	-729(8)	3308(7)	5020(5)	56(4)	0.497(9)
C(44E)	18(13)	2639(12)	4437(7)	49(5)	0.497(9)
O(45)	30(7)	2301(10)	6661(7)	26(4)	0.45
C(451)	452(9)	2197(9)	7094(5)	39(4)	0.45
C(452)	14(3)	2095(4)	7592(3)	59(2)	0.45
C(453)	-380(7)	2921(6)	7565(5)	54(4)	0.45
C(454)	440(8)	2134(9)	7971(5)	64(4)	0.45
C(455)	-681(4)	1559(4)	7500(3)	53(2)	0.70
O(45A)	306(8)	2421(10)	6816(6)	41(4)	0.30
C(45A)	-276(9)	2125(9)	7159(6)	35(4)*	0.30
C(45B)	14(3)	2095(4)	7592(3)	59(2)	0.30
C(45C)	-541(12)	1833(12)	7989(8)	65(6)*	0.30
C(45D)	630(6)	1472(5)	7622(4)	54(3)	0.55
C(45E)	555(13)	2770(13)	7775(9)	80(7)*	0.30
O(45X)	306(8)	2421(10)	6816(6)	41(4)	0.25
C(45X)	198(15)	2635(14)	7339(9)	52(7)*	0.25
C(45Z)	14(3)	2095(4)	7592(3)	59(2)	0.25
C(45Y)	-96(17)	2211(16)	8130(9)	61(7)*	0.25
O(46)	1913(2)	4608(2)	5733.6(14)	51.0(10)	
C(461)	2400(4)	5262(3)	5659(2)	73(2)	
C(462)	2450(5)	5395(4)	5143(3)	105(3)	0.79(3)
C(463)	2249(11)	4678(6)	4922(3)	90(5)	0.79(3)
C(464)	1727(4)	4291(3)	5281(2)	69(2)	0.79(3)
C(467)	2450(5)	5395(4)	5143(3)	105(3)	0.21(3)
C(468)	1796(27)	4844(18)	4962(11)	44(13)*	0.21(3)
C(469)	1727(4)	4291(3)	5281(2)	69(2)	0.21(3)
O(47)	2121(2)	4530(2)	6843.0(15)	60.3(11)	
C(471)	2866(4)	4894(4)	6879(3)	86(2)	
C(472)	3064(5)	4967(5)	7386(3)	124(3)	
C(473)	2426(5)	4642(5)	7653(3)	107(3)	
C(474)	1823(4)	4474(5)	7316(3)	102(3)	
O(48)	-612(4)	960(3)	6133(3)	164(4)	
C(481)	-14(6)	667(6)	6298(4)	167(6)	
C(482)	293(4)	77(4)	6027(3)	67(2)	
C(483)	-339(4)	-510(4)	5946(3)	109(3)	
C(484)	923(5)	-201(5)	6288(4)	173(5)	
C(485)	609(5)	395(4)	5564(3)	117(3)	

- site occupancy, if different from 1.
 * - U(iso) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

TABLE A.7.3: Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees. E.s.ds are in parentheses.

(a) About the vanadium and lithium atoms

V(1)-O(11)	1.968(3)		
V(1)-O(12)	1.864(3)	V(4)-O(41)	1.932(3)
V(1)-O(13)	1.866(3)	V(4)-O(42)	1.863(3)
V(1)-O(14)	1.782(3)	V(4)-O(43)	1.863(3)
V(1)-O(15)	1.837(3)	V(4)-O(44)	1.810(8)
V(1)...Li(1)	2.878(9)	V(4)-O(45)	1.70(2)
		V(4)...Li(4)	2.882(9)
Li(1)-O(11)	1.883(9)		
Li(1)-O(13)	1.936(9)	Li(4)-O(41)	1.900(9)
Li(1)-O(16)	1.932(10)	Li(4)-O(43)	1.935(9)
Li(1)-O(17)	1.993(10)	Li(4)-O(46)	1.962(10)
		Li(4)-O(47)	1.965(10)
O(12)-V(1)-O(11)	171.34(14)		
O(13)-V(1)-O(11)	80.76(13)	O(42)-V(4)-O(41)	170.77(16)
O(14)-V(1)-O(11)	91.03(14)	O(43)-V(4)-O(41)	82.10(14)
O(15)-V(1)-O(11)	91.59(13)	O(44)-V(4)-O(41)	83.6(3)
O(12)-V(1)-O(13)	90.77(13)	O(45)-V(4)-O(41)	100.6(5)
O(14)-V(1)-O(12)	94.73(14)	O(42)-V(4)-O(43)	89.46(14)
O(15)-V(1)-O(12)	91.25(14)	O(44)-V(4)-O(42)	95.7(2)
O(14)-V(1)-O(13)	119.05(16)	O(45)-V(4)-O(42)	87.5(5)
O(15)-V(1)-O(13)	121.34(14)	O(44)-V(4)-O(43)	108.9(4)
O(14)-V(1)-O(15)	119.16(15)	O(45)-V(4)-O(43)	128.3(5)
		O(45)-V(4)-O(44)	122.7(6)
O(11)-Li(1)-O(13)	81.2(4)	O(41)-Li(4)-O(43)	81.1(4)
O(11)-Li(1)-O(16)	122.1(5)	O(41)-Li(4)-O(46)	111.0(5)
O(11)-Li(1)-O(17)	113.8(5)	O(41)-Li(4)-O(47)	124.6(5)
O(16)-Li(1)-O(13)	111.6(5)	O(43)-Li(4)-O(46)	123.3(5)
O(13)-Li(1)-O(17)	119.3(5)	O(43)-Li(4)-O(47)	111.2(5)
O(16)-Li(1)-O(17)	107.5(5)	O(46)-Li(4)-O(47)	105.6(4)

Involving the disordered minor components

V(4)-O(44A)	1.865(8)	C(112)-C(115)	1.545(7)
		O(12)-C(121)	1.398(5)
O(44A)-V(4)-O(41)	96.5(2)	C(121)-C(122)	1.512(7)
O(45A/X)-V(4)-O(41)	87.2(5)	C(122)-C(123)	1.521(8)
O(42)-V(4)-O(44A)	87.8(2)	C(122)-C(124)	1.532(7)
O(42)-V(4)-O(45A/X)	99.4(5)	C(122)-C(125)	1.523(7)
O(43)-V(4)-O(44A)	141.7(3)	O(13)-C(131)	1.426(5)
		C(131)-C(132)	1.520(7)
		C(132)-C(133)	1.524(7)
		C(132)-C(134)	1.517(7)
		C(132)-C(135)	1.535(7)
O(11)-C(111)	1.415(5)	O(14)-C(141)	1.408(6)
C(111)-C(112)	1.526(7)	C(141)-C(142)	1.503(7)
C(112)-C(113)	1.521(7)	C(142)-C(143)	1.499(8)
C(112)-C(114)	1.505(8)		

C(142)-C(144)	1.489(9)	O(46)-C(464)	1.421(7)
C(142)-C(145)	1.494(9)	C(461)-C(462)	1.464(9)
O(15)-C(151)	1.412(5)	C(462)-C(463)	1.478(11)
C(151)-C(152)	1.528(6)	C(463)-C(464)	1.496(12)
C(152)-C(153)	1.518(7)	O(47)-C(471)	1.417(7)
C(152)-C(154)	1.539(7)	O(47)-C(474)	1.429(7)
C(152)-C(155)	1.527(7)	C(471)-C(472)	1.462(9)
O(16)-C(164)	1.398(6)	C(472)-C(473)	1.434(9)
O(16)-C(161)	1.427(7)	C(473)-C(474)	1.429(9)
C(161)-C(162)	1.432(8)		
C(162)-C(163)	1.453(9)	C(121)-C(122)-C(124)	108.4(4)
C(163)-C(164)	1.455(9)	C(121)-C(122)-C(125)	109.5(4)
O(17)-C(171)	1.411(7)	C(123)-C(122)-C(124)	109.8(5)
O(17)-C(174)	1.415(6)	C(123)-C(122)-C(125)	109.2(5)
C(171)-C(172)	1.391(9)	C(125)-C(122)-C(124)	111.2(5)
C(172)-C(173)	1.420(10)	V(1)-O(13)-Li(1)	98.4(3)
C(173)-C(174)	1.480(10)	C(131)-O(13)-V(1)	127.2(3)
		C(131)-O(13)-Li(1)	134.3(4)
Li(1)-O(11)-V(1)	96.7(3)	O(13)-C(131)-C(132)	113.5(4)
C(111)-O(11)-V(1)	118.1(3)	C(131)-C(132)-C(133)	111.0(4)
C(111)-O(11)-Li(1)	138.3(4)	C(134)-C(132)-C(131)	110.1(4)
O(11)-C(111)-C(112)	115.0(4)	C(131)-C(132)-C(135)	107.5(4)
C(113)-C(112)-C(111)	110.6(5)	C(134)-C(132)-C(133)	109.9(5)
C(114)-C(112)-C(111)	110.4(4)	C(133)-C(132)-C(135)	109.4(4)
C(111)-C(112)-C(115)	106.5(4)	C(134)-C(132)-C(135)	108.9(5)
C(114)-C(112)-C(113)	109.9(5)	C(141)-O(14)-V(1)	133.0(3)
C(113)-C(112)-C(115)	110.1(4)	O(14)-C(141)-C(142)	114.4(4)
C(114)-C(112)-C(115)	109.3(5)	C(143)-C(142)-C(141)	110.7(5)
C(121)-O(12)-V(1)	123.9(3)	C(144)-C(142)-C(141)	108.5(5)
O(12)-C(121)-C(122)	114.0(4)	C(145)-C(142)-C(141)	108.4(5)
C(121)-C(122)-C(123)	108.6(5)	C(144)-C(142)-C(143)	109.3(6)
V(4)-O(45A/X)	1.88(2)	C(145)-C(142)-C(143)	109.6(6)
		C(144)-C(142)-C(145)	110.3(8)
O(43)-V(4)-O(45A/X)	110.9(4)	C(151)-O(15)-V(1)	127.1(3)
O(44)-V(4)-O(45A/X)	137.3(5)	O(15)-C(151)-C(152)	112.5(4)
O(45)-V(4)-O(44A)	89.7(6)	C(153)-C(152)-C(151)	107.6(4)
O(44A)-V(4)-O(45A/X)	107.2(5)	C(151)-C(152)-C(154)	110.0(4)
O(41)-C(411)	1.416(5)	C(155)-C(152)-C(151)	109.6(4)
C(411)-C(412)	1.520(6)	C(153)-C(152)-C(154)	110.2(5)
C(412)-C(413)	1.518(7)	C(153)-C(152)-C(155)	109.6(4)
C(412)-C(414)	1.525(6)	C(155)-C(152)-C(154)	109.8(4)
C(412)-C(415)	1.518(7)	C(161)-O(16)-Li(1)	116.4(4)
O(42)-C(421)	1.393(5)	Li(4)-O(41)-V(4)	97.5(3)
C(421)-C(422)	1.538(7)	C(411)-O(41)-V(4)	121.3(3)
C(422)-C(423)	1.522(8)	C(411)-O(41)-Li(4)	140.8(4)
C(422)-C(424)	1.526(7)	O(41)-C(411)-C(412)	113.3(4)
C(422)-C(425)	1.505(8)	C(413)-C(412)-C(411)	110.1(4)
O(43)-C(431)	1.425(6)	C(411)-C(412)-C(414)	111.4(4)
C(431)-C(432)	1.512(7)	C(415)-C(412)-C(411)	106.6(4)
C(432)-C(433)	1.539(7)	C(413)-C(412)-C(414)	110.1(5)
C(432)-C(434)	1.524(7)	C(415)-C(412)-C(413)	110.3(5)
C(432)-C(435)	1.511(8)	C(415)-C(412)-C(414)	108.3(4)
O(44)-C(441)	1.411(15)	C(421)-O(42)-V(4)	127.1(3)
C(441)-C(442)	1.505(12)	O(42)-C(421)-C(422)	112.5(4)
C(442)-C(443)	1.635(13)	C(423)-C(422)-C(421)	108.9(5)
C(442)-C(444)	1.47(3)	C(424)-C(422)-C(421)	107.7(5)
C(442)-C(445)	1.57(3)	C(425)-C(422)-C(421)	109.3(5)
O(45)-C(451)	1.44(2)	C(423)-C(422)-C(424)	110.2(5)
C(451)-C(452)	1.602(15)	C(425)-C(422)-C(423)	110.4(6)
C(452)-C(453)	1.764(13)	C(425)-C(422)-C(424)	110.3(5)
C(452)-C(454)	1.295(14)	V(4)-O(43)-Li(4)	98.7(3)
C(452)-C(455)	1.514(9)	C(431)-O(43)-V(4)	127.0(3)
O(46)-C(461)	1.419(6)	C(431)-O(43)-Li(4)	134.3(4)

O(43)-C(431)-C(432)	114.2(4)	C(162)-C(163)-C(164)	106.7(6)
C(431)-C(432)-C(433)	107.3(4)	O(16)-C(164)-C(163)	108.0(6)
C(431)-C(432)-C(434)	110.3(5)	C(171)-O(17)-Li(1)	116.2(5)
C(435)-C(432)-C(431)	109.6(5)	C(174)-O(17)-Li(1)	136.3(5)
C(434)-C(432)-C(433)	108.9(5)	C(171)-O(17)-C(174)	107.5(5)
C(435)-C(432)-C(433)	109.5(5)	C(172)-C(171)-O(17)	111.3(6)
O(44)-C(441)-C(442)	108.8(10)	C(171)-C(172)-C(173)	106.7(8)
C(435)-C(432)-C(434)	111.1(5)	C(172)-C(173)-C(174)	107.9(7)
C(441)-O(44)-V(4)	134.1(6)	O(17)-C(174)-C(173)	106.3(6)
C(441)-C(442)-C(443)	103.8(8)	C(464)-O(46)-Li(4)	118.8(4)
C(444)-C(442)-C(441)	111.9(10)	C(461)-O(46)-C(464)	108.2(4)
C(441)-C(442)-C(445)	109.0(11)	O(46)-C(461)-C(462)	107.9(5)
C(444)-C(442)-C(443)	105.6(10)	C(461)-C(462)-C(463)	105.3(6)
C(445)-C(442)-C(443)	103.1(14)	C(462)-C(463)-C(464)	102.3(8)
C(444)-C(442)-C(445)	121.6(17)	O(46)-C(464)-C(463)	107.7(6)
C(451)-O(45)-V(4)	124.9(9)	C(471)-O(47)-Li(4)	133.8(5)
O(45)-C(451)-C(452)	119.4(12)	C(474)-O(47)-Li(4)	119.2(5)
C(451)-C(452)-C(453)	96.3(8)	C(471)-O(47)-C(474)	107.0(5)
C(454)-C(452)-C(451)	115.5(10)	O(47)-C(471)-C(472)	108.0(6)
C(455)-C(452)-C(451)	106.1(9)	C(473)-C(472)-C(471)	107.5(6)
C(454)-C(452)-C(453)	105.6(9)	C(474)-C(473)-C(472)	106.5(7)
C(455)-C(452)-C(453)	100.8(6)	C(473)-C(474)-O(47)	109.3(6)
C(454)-C(452)-C(455)	126.9(9)		
C(461)-O(46)-Li(4)	133.0(5)		
C(164)-O(16)-Li(1)	135.3(5)		
C(164)-O(16)-C(161)	108.3(4)		
O(16)-C(161)-C(162)	108.5(6)		
C(161)-C(162)-C(163)	105.4(7)		

Involving the disordered minor components

O(44A)-C(44A)	1.421(12)	V(4)-O(45A)-C(45A)	126.9(12)
C(44A)-C(44B)	1.584(11)	O(45A)-C(45A)-C(45B)	110.7(13)
C(44B)-C(44C)	1.46(3)	C(45A)-C(45B)-C(45C)	116.1(12)
C(44B)-C(44D)	1.504(15)	C(45A)-C(45B)-C(45D)	110.6(9)
C(44B)-C(44E)	1.54(2)	C(45A)-C(45B)-C(45E)	118.1(12)
O(45A)-C(45A)	1.47(2)	C(45C)-C(45B)-C(45D)	101.7(9)
C(45A)-C(45B)	1.316(18)	C(45C)-C(45B)-C(45E)	109.0(13)
C(45B)-C(45C)	1.53(2)	C(45D)-C(45B)-C(45E)	98.7(10)
C(45B)-C(45D)	1.690(13)		
C(45B)-C(45E)	1.57(2)	V(4)-O(45X)-C(45X)	123.2(14)
O(45X)-C(45X)	1.54(3)	O(45X)-C(45X)-C(45Z)	111.2(19)
C(45X)-C(45Z)	1.24(3)	C(455)-C(45Z)-C(45X)	123.6(14)
C(455)-C(45Z)	1.514(9)	C(45D)-C(45Z)-C(45X)	116.6(14)
C(45D)-C(45Z)	1.690(13)	C(45X)-C(45Z)-C(45Y)	118.0(16)
C(45Z)-C(45Y)	1.54(3)	C(455)-C(45Z)-C(45D)	95.8(6)
O(46)-C(469)	1.421(8)	C(455)-C(45Z)-C(45Y)	98.6(12)
C(461)-C(467)	1.464(11)	C(45D)-C(45Z)-C(45Y)	99.5(12)
C(467)-C(468)	1.54(4)		
C(468)-C(469)	1.35(3)	Li(4)-O(46)-C(469)	118.8(5)
V(4)-O(44A)-C(44A)	128.1(6)	C(461)-O(46)-C(469)	108.2(4)
C(44A)-C(44B)-C(44C)	106.4(11)	O(46)-C(461)-C(467)	107.9(5)
C(44A)-C(44B)-C(44D)	106.2(7)	C(461)-C(467)-C(468)	100.7(13)
C(44A)-C(44B)-C(44E)	103.6(9)	C(467)-C(468)-C(469)	106(2)
C(44C)-C(44B)-C(44D)	118.1(14)	O(46)-C(469)-C(468)	106.0(14)
C(44C)-C(44B)-C(44E)	108.2(13)		
C(44D)-C(44B)-C(44E)	113.2(10)		

c) In the solvent molecules

O(18)-C(181)	1.372(8)	C(182)-C(185)	1.514(9)
C(181)-C(182)	1.502(9)	O(48)-C(481)	1.331(13)
C(182)-C(183)	1.477(11)	C(481)-C(482)	1.499(11)
C(182)-C(184)	1.517(9)	C(482)-C(483)	1.486(8)
		C(482)-C(484)	1.474(9)
		C(482)-C(485)	1.507(9)
O(18)-C(181)-C(182)	116.8(7)	O(48)-C(481)-C(482)	120.4(10)
C(183)-C(182)-C(181)	111.0(8)	C(484)-C(482)-C(483)	110.9(6)
C(181)-C(182)-C(184)	106.7(6)	C(484)-C(482)-C(481)	111.5(9)
C(181)-C(182)-C(185)	106.8(6)	C(483)-C(482)-C(481)	107.7(6)
C(183)-C(182)-C(184)	108.5(7)	C(484)-C(482)-C(485)	107.0(7)
C(183)-C(182)-C(185)	112.6(7)	C(483)-C(482)-C(485)	111.7(7)
C(185)-C(182)-C(184)	111.0(7)	C(481)-C(482)-C(485)	108.1(7)

TABLE A.7.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the expression: $\exp \{-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. E.s.ds are in parentheses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V(1)	26.4(5)	29.3(5)	37.2(6)	1.2(4)	4.7(4)	7.8(4)
Li(1)	44(6)	44(6)	56(6)	-5(5)	-1(5)	15(4)
O(11)	32(2)	28(2)	40(2)	-1(2)	4(2)	8(2)
C(111)	33(3)	30(3)	53(4)	0(3)	5(3)	6(3)
C(112)	27(3)	46(4)	66(5)	-2(3)	5(3)	14(3)
C(113)	34(4)	54(4)	98(5)	-7(4)	5(3)	8(3)
C(114)	45(4)	96(5)	67(5)	-12(4)	17(3)	29(3)
C(115)	45(4)	47(4)	97(5)	-10(4)	13(4)	21(3)
O(12)	25(2)	32(2)	45(2)	2(2)	8(2)	4(2)
C(121)	33(3)	40(3)	49(4)	-3(3)	7(3)	14(3)
C(122)	30(3)	32(3)	70(4)	-2(3)	6(3)	3(3)
C(123)	53(4)	72(5)	94(6)	-19(4)	33(4)	-2(3)
C(124)	33(4)	61(4)	121(6)	-12(4)	25(4)	1(3)
C(125)	32(4)	75(5)	118(6)	17(4)	-2(4)	14(3)
O(13)	29(2)	29(2)	50(2)	-3(2)	5(2)	8(2)
C(131)	31(3)	39(3)	51(4)	10(3)	1(3)	11(3)
C(132)	37(4)	32(3)	60(4)	-1(3)	-1(3)	10(3)
C(133)	43(4)	32(3)	90(5)	-2(3)	-1(3)	6(3)
C(134)	88(5)	61(4)	51(4)	-8(3)	19(4)	16(4)
C(135)	47(4)	39(4)	102(5)	-12(3)	-4(4)	24(3)
O(14)	32(2)	58(2)	39(2)	4(2)	8(2)	17(2)
C(141)	50(4)	56(4)	50(4)	8(3)	11(3)	17(3)
C(142)	68(4)	41(4)	31(4)	10(3)	1(3)	15(3)
C(143)	147(7)	77(5)	48(4)	23(4)	27(4)	41(5)
C(144)	100(7)	349(16)	97(7)	119(9)	21(6)	110(9)
C(145)	400(18)	47(5)	74(6)	6(5)	0(8)	-38(8)
O(15)	29(2)	39(2)	42(2)	2(2)	4(2)	10(2)
C(151)	34(3)	35(3)	39(4)	-5(3)	8(3)	4(3)
C(152)	41(3)	37(3)	32(3)	-2(3)	-3(3)	10(3)
C(153)	63(4)	56(4)	45(4)	-3(3)	-2(3)	13(3)
C(154)	50(4)	61(4)	62(4)	-8(3)	-12(3)	2(3)
C(155)	69(4)	57(4)	52(4)	-5(3)	1(3)	24(3)
O(16)	55(3)	52(3)	63(3)	13(2)	9(2)	-11(2)
C(161)	97(6)	90(6)	73(6)	4(5)	-13(5)	-29(5)
C(162)	130(8)	97(6)	91(6)	6(5)	11(6)	-46(6)
C(163)	93(6)	132(8)	101(7)	20(6)	15(5)	-48(6)
C(164)	70(5)	102(6)	94(6)	41(5)	-6(4)	-46(5)
O(17)	49(3)	50(3)	69(3)	-3(2)	-7(2)	2(2)
C(171)	87(6)	97(6)	79(6)	-3(5)	2(5)	-10(5)

C(172)	134(9)	206(12)	84(7)	-8(8)	-11(6)	-51(8)
C(173)	193(11)	128(8)	105(8)	-28(7)	-36(8)	-55(8)
C(174)	72(5)	76(5)	114(7)	-8(5)	-24(5)	-26(4)
O(18)	68(3)	66(3)	162(5)	0(3)	11(3)	20(3)
C(181)	94(6)	58(5)	112(7)	3(5)	12(5)	-12(5)
C(182)	63(5)	59(5)	117(6)	13(5)	23(5)	23(4)
C(183)	111(8)	160(10)	391(20)	158(12)	-21(10)	38(7)
C(184)	111(7)	74(5)	151(8)	-11(5)	68(6)	10(5)
C(185)	99(6)	45(5)	191(9)	-13(5)	57(6)	-10(4)
V(4)	22.6(5)	45.0(6)	38.2(6)	-6.9(5)	4.4(4)	7.7(4)
Li(4)	33(5)	42(6)	77(7)	-9(5)	1(5)	7(4)
O(41)	19(2)	35(2)	97(3)	-2(2)	5(2)	10(2)
C(411)	22(3)	32(3)	66(4)	0(3)	4(3)	7(2)
C(412)	28(3)	41(3)	54(4)	1(3)	1(3)	14(3)
C(413)	50(4)	114(6)	59(5)	16(4)	-6(3)	10(4)
C(414)	29(3)	52(4)	63(4)	0(3)	7(3)	11(3)
C(415)	32(3)	55(4)	99(5)	11(4)	10(3)	23(3)
O(42)	23(2)	52(2)	71(3)	-21(2)	7(2)	5(2)
C(421)	31(3)	41(3)	59(4)	1(3)	8(3)	6(3)
C(422)	26(3)	53(4)	86(5)	-9(4)	18(3)	11(3)
C(423)	36(4)	63(5)	183(8)	29(5)	3(5)	19(3)
C(424)	30(4)	56(4)	144(7)	7(4)	13(4)	2(3)
C(425)	40(4)	147(8)	145(8)	-63(6)	46(5)	-4(4)
O(43)	33(2)	33(2)	61(3)	-1(2)	10(2)	16(2)
C(431)	36(3)	44(4)	69(4)	-3(3)	10(3)	13(3)
C(432)	43(4)	24(3)	60(4)	-5(3)	7(3)	13(3)
C(433)	54(4)	49(4)	108(6)	-3(4)	6(4)	26(3)
C(434)	54(4)	41(4)	115(6)	-6(4)	11(4)	11(3)
C(435)	99(5)	54(4)	67(5)	7(4)	1(4)	29(4)
O(44)	24(4)	56(7)	40(5)	-7(5)	-8(4)	21(4)
C(441)	53(9)	35(7)	30(8)	-2(6)	19(7)	0(6)
C(442)	47(4)	46(4)	46(4)	-3(3)	3(3)	11(3)
C(443)	49(9)	229(20)	30(8)	-26(10)	-24(7)	23(10)
C(444)	74(17)	101(13)	41(16)	-55(13)	9(10)	4(13)
C(445)	208(32)	51(16)	77(23)	-57(16)	44(20)	25(16)
O(44A)	27(5)	30(6)	46(5)	2(4)	4(4)	3(4)
C(44A)	32(7)	26(6)	38(8)	-1(6)	3(6)	11(5)
C(44B)	47(4)	46(4)	46(4)	-3(3)	3(3)	11(3)
C(44C)	66(12)	90(15)	31(14)	6(12)	22(10)	6(10)
C(44D)	62(10)	62(9)	51(11)	10(8)	8(8)	33(7)
C(44E)	68(15)	43(9)	36(15)	-13(10)	-6(9)	6(9)
O(45)	14(8)	36(7)	27(11)	4(6)	0(6)	0(6)
C(451)	22(8)	66(12)	31(10)	7(8)	0(8)	17(7)
C(452)	39(4)	85(5)	52(5)	-30(4)	13(4)	-3(4)
C(453)	56(9)	53(8)	55(9)	-2(7)	26(7)	13(7)
C(454)	50(10)	95(13)	45(10)	3(9)	12(9)	2(9)
C(455)	51(6)	44(5)	63(6)	21(5)	14(5)	7(4)
O(45A)	42(10)	52(9)	34(12)	-7(6)	9(9)	26(8)
C(45B)	39(4)	85(5)	52(5)	-30(4)	13(4)	-3(4)
C(45D)	54(7)	51(7)	63(8)	3(6)	6(6)	27(5)
O(45X)	42(10)	52(9)	34(12)	-7(6)	9(9)	26(8)
C(45Z)	39(4)	85(5)	52(5)	-30(4)	13(4)	-3(4)
O(46)	54(3)	34(2)	63(3)	-4(2)	8(2)	-3(2)
C(461)	79(5)	51(4)	83(6)	-4(4)	18(4)	-11(4)
C(462)	130(8)	67(6)	114(7)	1(5)	43(6)	-10(5)
C(463)	87(11)	99(9)	85(8)	-6(6)	28(6)	19(7)
C(464)	74(5)	53(4)	78(5)	-3(4)	-5(4)	-1(4)
C(467)	130(8)	67(6)	114(7)	1(5)	43(6)	-10(5)
C(469)	74(5)	53(4)	78(5)	-3(4)	-5(4)	-1(4)
O(47)	36(3)	68(3)	76(3)	-20(2)	3(2)	1(2)
C(471)	62(5)	93(6)	96(7)	-4(5)	-6(4)	-16(4)
C(472)	67(6)	193(10)	105(8)	-16(7)	-19(6)	-16(6)

C(473)	87(6)	125(7)	104(7)	12(6)	-31(6)	2(5)
C(474)	65(5)	158(8)	80(6)	-26(6)	13(5)	1(5)
O(48)	103(5)	69(4)	322(11)	-34(5)	78(6)	15(4)
C(481)	146(11)	107(9)	233(14)	-87(9)	107(11)	-57(8)
C(482)	66(5)	58(5)	73(5)	-10(4)	2(4)	-2(4)
C(483)	72(5)	62(5)	196(10)	-35(5)	-3(6)	13(4)
C(484)	86(7)	193(11)	225(12)	105(9)	-62(7)	-31(7)
C(485)	122(7)	115(7)	113(7)	-26(6)	20(6)	9(6)

TABLE A.7.5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). All hydrogen atoms were included in idealised positions with U(iso)'s set at $1.2 \times U(\text{eq})$ or, for the methyl groups, $1.5 \times U(\text{eq})$ of the parent carbon atom.

	x	y	z	U(iso)	S.o.f.#
H(11A)	3242	2550	3502	47	
H(11B)	3661	2919	3947	47	
H(11C)	1954	1832	3613	92	
H(11D)	1550	1847	4107	92	
H(11E)	2236	1400	4050	92	
H(11F)	2205	2497	4782	101	
H(11G)	3011	2929	4718	101	
H(11H)	2912	2079	4726	101	
H(11I)	2173	3192	3596	92	
H(11J)	2596	3608	4024	92	
H(11K)	1771	3219	4090	92	
H(12A)	6383	2635	3906	48	
H(12B)	6223	2740	3361	48	
H(12C)	7560	1677	2920	110	
H(12D)	6946	2170	2760	110	
H(12E)	6699	1410	2996	110	
H(12F)	8190	2724	3412	108	
H(12G)	7710	3080	3789	108	
H(12H)	7556	3187	3243	108	
H(12I)	7815	1483	3782	112	
H(12J)	6956	1207	3853	112	
H(12K)	7350	1840	4167	112	
H(13A)	5017	189	4242	48	
H(13B)	5597	674	3924	48	
H(13C)	4251	-1027	3350	83	
H(13D)	3866	-380	3553	83	
H(13E)	4250	-893	3902	83	
H(13F)	5564	478	3034	99	
H(13G)	4681	448	3003	99	
H(13H)	5077	-206	2823	99	
H(13I)	6156	-312	3611	92	
H(13J)	5666	-992	3396	92	
H(13K)	5646	-843	3945	92	
H(14A)	4711	1756	2577	61	
H(14B)	5448	2214	2768	61	
H(14C)	4884	2245	1773	133	
H(14D)	5649	2684	1937	133	
H(14E)	5024	3085	1687	133	
H(14F)	3721	2381	2191	264	
H(14G)	3857	3222	2108	264	
H(14H)	3731	2906	2626	264	
H(14I)	5064	3906	2368	269	
H(14J)	5676	3494	2623	269	
H(14K)	4921	3594	2885	269	
H(15A)	4316	2183	4713	43	
H(15B)	4583	3016	4757	43	
H(15C)	4765	2839	5616	81	
H(15D)	5276	2268	5808	81	
H(15E)	4502	2009	5555	81	
H(15F)	5835	3449	5134	88	
H(15G)	6248	2999	4771	88	
H(15H)	6363	2888	5321	88	
H(15I)	5843	1666	4686	87	

H(15J)	5167	1287	4988	87
H(15K)	5943	1551	5238	87
H(16A)	3545	914	4938	108
H(16B)	3954	223	4852	108
H(16C)	2766	354	5424	133
H(16D)	3343	-226	5453	133
H(16E)	1983	-509	5135	136
H(16F)	2634	-981	5018	136
H(16G)	2510	-670	4288	112
H(16H)	1986	-81	4425	112
H(17A)	2862	1423	2945	107
H(17B)	3529	978	2824	107
H(17C)	2914	462	2275	177
H(17D)	2285	973	2360	177
H(17E)	2176	-414	2534	178
H(17F)	1567	106	2648	178
H(17G)	1816	23	3400	109
H(17H)	2418	-506	3286	109
H(18A)	4715	3902	3702	108
H(18B)	5328	4473	3475	108
H(18C)	3907	5498	3836	330
H(18D)	3763	4713	3627	330
H(18E)	4352	5297	3386	330
H(18F)	4772	4454	4670	167
H(18G)	4027	4176	4390	167
H(18H)	4130	4956	4609	167
H(18I)	5728	5341	4314	169
H(18J)	5152	5906	4234	169
H(18K)	5610	5660	3802	169
H(41A)	1618	2496	5704	48
H(41B)	1278	2051	6145	48
H(41C)	2029	2056	6904	112
H(41D)	2200	2903	6903	112
H(41E)	2869	2426	6919	112
H(41F)	2779	3548	6186	71
H(41G)	2931	3109	5729	71
H(41H)	3435	3057	6188	71
H(41I)	2320	1363	6188	91
H(41J)	3158	1738	6189	91
H(41K)	2650	1775	5731	91
H(42A)	-1401	2222	6549	52
H(42B)	-1458	2411	6004	52
H(42C)	-2319	3287	5723	140
H(42D)	-1910	3873	6068	140
H(42E)	-2790	3675	6090	140
H(42F)	-2841	2086	6031	115
H(42G)	-3325	2430	6412	115
H(42H)	-2759	1889	6573	115
H(42I)	-1825	3596	6936	167
H(42J)	-2147	2829	7132	167
H(42K)	-2702	3374	6960	167
H(43A)	87	4594	6981	59
H(43B)	-573	4232	6658	59
H(43C)	-1185	5271	6531	103
H(43D)	-728	6024	6408	103
H(43E)	-626	5663	6909	103
H(43F)	758	5765	6785	104
H(43G)	666	6117	6280	104
H(43H)	1088	5427	6333	104
H(43I)	-688	4725	5817	107
H(43J)	187	4776	5732	107
H(43K)	-228	5471	5680	107

H(44A)	-211	3641	5168	48	0.503(9)
H(44B)	-875	3175	5437	48	0.503(9)
H(44C)	-1529	2888	4715	154	0.503(9)
H(44D)	-1166	2507	4293	154	0.503(9)
H(44E)	-895	3322	4406	154	0.503(9)
H(44F)	387	3144	4505	108	0.503(9)
H(44G)	211	2323	4372	108	0.503(9)
H(44H)	684	2549	4833	108	0.503(9)
H(44I)	-1328	1900	5178	172	0.503(9)
H(44J)	-550	1746	5399	172	0.503(9)
H(44K)	-775	1493	4879	172	0.503(9)
H(44L)	429	2074	5237	38	0.497(9)
H(44M)	592	2918	5288	38	0.497(9)
H(44N)	-1234	1910	5206	94	0.497(9)
H(44O)	-676	1530	4893	94	0.497(9)
H(44P)	-1297	1941	4648	94	0.497(9)
H(44Q)	-318	3693	5034	84	0.497(9)
H(44R)	-980	3263	5323	84	0.497(9)
H(44S)	-1081	3414	4775	84	0.497(9)
H(44T)	407	3045	4442	73	0.497(9)
H(44U)	-321	2691	4173	73	0.497(9)
H(44V)	245	2199	4402	73	0.497(9)
H(45A)	838	2610	7126	47	0.45
H(45B)	713	1774	7051	47	0.45
H(45C)	-666	2943	7274	81	0.45
H(45D)	19	3318	7573	81	0.45
H(45E)	-707	2950	7833	81	0.45
H(45F)	809	2555	7950	96	0.45
H(45G)	694	1708	7997	96	0.45
H(45H)	134	2169	8248	96	0.45
H(45I)	-955	1719	7229	79	0.70
H(45J)	-999	1527	7776	79	0.70
H(45K)	-530	1091	7435	79	0.70
H(45L)	-683	2428	7160	42	0.30
H(45M)	-487	1642	7062	42	0.30
H(45N)	-801	1367	7907	97	0.30
H(45O)	-902	2173	8024	97	0.30
H(45P)	-268	1796	8284	97	0.30
H(45Q)	939	1509	7342	81	0.55
H(45R)	355	995	7642	81	0.55
H(45S)	947	1557	7901	81	0.55
H(45T)	655	2713	8109	119	0.30
H(45U)	317	3202	7723	119	0.30
H(45V)	1022	2809	7603	119	0.30
H(45W)	666	2894	7461	78	0.25
H(45X)	-191	2958	7354	78	0.25
H(45Z)	362	2453	8266	92	0.25
H(45I)	-220	1749	8285	92	0.25
H(452)	-501	2501	8173	92	0.25
H(46A)	2898	5219	5792	87	
H(46B)	2199	5661	5814	87	
H(46C)	2959	5598	5057	126	0.79(3)
H(46D)	2099	5729	5042	126	0.79(3)
H(46E)	2694	4432	4878	108	0.79(3)
H(46F)	1996	4721	4616	108	0.79(3)
H(46G)	1205	4341	5197	83	0.79(3)
H(46H)	1787	3780	5290	83	0.79(3)
H(46I)	2933	5296	5019	126	0.21(3)
H(46J)	2370	5889	5061	126	0.21(3)
H(46K)	1330	5066	4941	53	0.21(3)
H(46L)	1909	4672	4648	53	0.21(3)
H(46M)	2070	3942	5206	83	0.21(3)
H(46N)	1213	4047	5280	83	0.21(3)

H(47A)	2891	5369	6729	103
H(47B)	3217	4620	6719	103
H(47C)	3505	4723	7458	149
H(47D)	3180	5474	7467	149
H(47E)	2545	4205	7814	128
H(47F)	2285	4977	7890	128
H(47G)	1449	4808	7351	122
H(47H)	1578	3986	7373	122
H(48A)	-139	477	6616	200
H(48B)	396	1057	6337	200
H(48C)	-746	-315	5780	164
H(48D)	-516	-710	6247	164
H(48E)	-165	-883	5757	164
H(48F)	1320	188	6342	260
H(48G)	1113	-570	6103	260
H(48H)	745	-403	6589	260
H(48I)	216	592	5385	175
H(48J)	798	23	5381	175
H(48K)	1013	773	5629	175

- Site occupancy, if different from 1.

TABLE A.7.6: Torsion angles, in degrees. E.s.ds are in parentheses.

O(16)-Li(1)-O(11)-C(111)	-89.8(8)	O(16)-Li(1)-O(13)-V(1)	-134.5(4)
O(13)-Li(1)-O(11)-C(111)	160.2(5)	O(17)-Li(1)-O(13)-V(1)	99.2(5)
O(17)-Li(1)-O(11)-C(111)	41.9(8)	V(1)-O(13)-C(131)-C(132)	-117.7(4)
O(16)-Li(1)-O(11)-V(1)	122.5(5)	Li(1)-O(13)-C(131)-C(132)	65.0(7)
O(13)-Li(1)-O(11)-V(1)	12.5(3)	O(13)-C(131)-C(132)-C(134)	55.3(6)
O(17)-Li(1)-O(11)-V(1)	-105.7(4)	O(13)-C(131)-C(132)-C(133)	-66.6(5)
O(14)-V(1)-O(11)-C(111)	-50.0(4)	O(13)-C(131)-C(132)-C(135)	173.8(4)
O(15)-V(1)-O(11)-C(111)	69.2(3)	O(15)-V(1)-O(14)-C(141)	116.4(5)
O(12)-V(1)-O(11)-C(111)	178(4)	O(12)-V(1)-O(14)-C(141)	22.3(5)
O(13)-V(1)-O(11)-C(111)	-169.3(4)	O(13)-V(1)-O(14)-C(141)	-71.2(5)
O(14)-V(1)-O(11)-Li(1)	106.3(3)	O(11)-V(1)-O(14)-C(141)	-151.2(5)
O(15)-V(1)-O(11)-Li(1)	-134.5(3)	V(1)-O(14)-C(141)-C(142)	-156.0(4)
O(12)-V(1)-O(11)-Li(1)	-25.4(11)	O(14)-C(141)-C(142)-C(144)	-56.3(8)
O(13)-V(1)-O(11)-Li(1)	-13.0(3)	O(14)-C(141)-C(142)-C(145)	63.4(8)
Li(1)-O(11)-C(111)-C(112)	51.3(8)	O(14)-C(141)-C(142)-C(143)	-176.3(5)
V(1)-O(11)-C(111)-C(112)	-165.6(3)	O(14)-V(1)-O(15)-C(151)	130.5(3)
O(11)-C(111)-C(112)-C(114)	64.8(6)	O(12)-V(1)-O(15)-C(151)	-133.4(4)
O(11)-C(111)-C(112)-C(113)	-57.0(6)	O(13)-V(1)-O(15)-C(151)	-41.7(4)
O(11)-C(111)-C(112)-C(115)	-176.7(4)	O(11)-V(1)-O(15)-C(151)	38.4(4)
O(14)-V(1)-O(12)-C(121)	76.5(4)	V(1)-O(15)-C(151)-C(152)	114.3(4)
O(15)-V(1)-O(12)-C(121)	-42.9(4)	O(15)-C(151)-C(152)-C(153)	-178.3(4)
O(13)-V(1)-O(12)-C(121)	-164.3(4)	O(43)-Li(4)-O(41)-C(411)	178.3(6)
O(11)-V(1)-O(12)-C(121)	-152.1(9)	O(46)-Li(4)-O(41)-C(411)	55.9(9)
V(1)-O(12)-C(121)-C(122)	-179.9(3)	O(47)-Li(4)-O(41)-C(411)	-72.1(9)
O(12)-C(121)-C(122)-C(123)	61.0(6)	O(43)-Li(4)-O(41)-V(4)	5.6(3)
O(12)-C(121)-C(122)-C(125)	-58.2(6)	O(46)-Li(4)-O(41)-V(4)	-116.8(4)
O(12)-C(121)-C(122)-C(124)	-179.7(4)	O(47)-Li(4)-O(41)-V(4)	115.3(5)
O(14)-V(1)-O(13)-C(131)	108.6(4)	O(45)-V(4)-O(41)-C(411)	52.0(6)
O(15)-V(1)-O(13)-C(131)	-79.2(4)	O(44)-V(4)-O(41)-C(411)	-70.2(5)
O(12)-V(1)-O(13)-C(131)	12.8(4)	O(42)-V(4)-O(41)-C(411)	-156.3(10)
O(11)-V(1)-O(13)-C(131)	-165.4(4)	O(43)-V(4)-O(41)-C(411)	179.6(4)
O(14)-V(1)-O(13)-Li(1)	-73.3(3)	O(45)-V(4)-O(41)-Li(4)	-133.4(6)
O(15)-V(1)-O(13)-Li(1)	98.9(3)	O(44)-V(4)-O(41)-Li(4)	104.4(5)
O(12)-V(1)-O(13)-Li(1)	-169.1(3)	O(42)-V(4)-O(41)-Li(4)	18.3(12)
O(11)-V(1)-O(13)-Li(1)	12.7(3)	O(43)-V(4)-O(41)-Li(4)	-5.8(3)
O(11)-Li(1)-O(13)-C(131)	164.6(4)	Li(4)-O(41)-C(411)-C(412)	41.3(9)
O(16)-Li(1)-O(13)-C(131)	43.4(8)	V(4)-O(41)-C(411)-C(412)	-147.2(3)
O(17)-Li(1)-O(13)-C(131)	-82.9(7)	O(41)-C(411)-C(412)-C(415)	177.7(4)
O(11)-Li(1)-O(13)-V(1)	-13.3(3)	O(41)-C(411)-C(412)-C(413)	58.0(6)

O(41)-C(411)-C(412)-C(414)	-64.4(6)	O(11)-Li(1)-O(17)-C(171)	34.0(7)
O(45)-V(4)-O(42)-C(421)	-48.9(6)	O(16)-Li(1)-O(17)-C(171)	172.5(5)
O(44)-V(4)-O(42)-C(421)	73.7(5)	O(13)-Li(1)-O(17)-C(171)	-59.3(7)
O(43)-V(4)-O(42)-C(421)	-177.3(4)	O(11)-Li(1)-O(17)-C(174)	-143.1(6)
O(41)-V(4)-O(42)-C(421)	158.9(10)	O(16)-Li(1)-O(17)-C(174)	-4.6(9)
V(4)-O(42)-C(421)-C(422)	-179.5(4)	O(13)-Li(1)-O(17)-C(174)	123.7(7)
O(42)-C(421)-C(422)-C(425)	-59.5(6)	C(174)-O(17)-C(171)-C(172)	-6.7(9)
O(42)-C(421)-C(422)-C(423)	61.1(7)	Li(1)-O(17)-C(171)-C(172)	175.5(7)
O(42)-C(421)-C(422)-C(424)	-179.4(5)	O(17)-C(171)-C(172)-C(173)	6.1(12)
O(45)-V(4)-O(43)-C(431)	-76.7(8)	C(171)-C(172)-C(173)-C(174)	-3.2(13)
O(44)-V(4)-O(43)-C(431)	105.6(4)	C(171)-O(17)-C(174)-C(173)	4.3(9)
O(42)-V(4)-O(43)-C(431)	9.7(4)	Li(1)-O(17)-C(174)-C(173)	-178.4(7)
O(41)-V(4)-O(43)-C(431)	-174.0(4)	C(172)-C(173)-C(174)-O(17)	-0.8(12)
O(45)-V(4)-O(43)-Li(4)	103.1(7)	O(47)-Li(4)-O(46)-C(461)	-17.1(8)
O(44)-V(4)-O(43)-Li(4)	-74.7(4)	O(41)-Li(4)-O(46)-C(464)	24.8(7)
O(42)-V(4)-O(43)-Li(4)	-170.5(3)	O(43)-Li(4)-O(46)-C(464)	-68.3(7)
O(41)-V(4)-O(43)-Li(4)	5.7(3)	O(47)-Li(4)-O(46)-C(464)	162.4(5)
O(41)-Li(4)-O(43)-C(431)	173.9(5)	O(18)-C(181)-C(182)-C(183)	-177.5(6)
O(46)-Li(4)-O(43)-C(431)	-76.8(8)	O(18)-C(181)-C(182)-C(185)	59.3(8)
O(47)-Li(4)-O(43)-C(431)	50.1(8)	O(18)-C(181)-C(182)-C(184)	-59.5(8)
O(41)-Li(4)-O(43)-V(4)	-5.8(3)	O(45)-C(451)-C(452)-C(455)	45.6(15)
O(46)-Li(4)-O(43)-V(4)	103.5(5)	O(45)-C(451)-C(452)-C(453)	-57.6(14)
O(47)-Li(4)-O(43)-V(4)	-129.6(4)	O(41)-Li(4)-O(46)-C(461)	-154.7(5)
V(4)-O(43)-C(431)-C(432)	-126.0(4)	O(43)-Li(4)-O(46)-C(461)	112.2(7)
Li(4)-O(43)-C(431)-C(432)	54.3(8)	C(464)-O(46)-C(461)-C(462)	6.3(7)
O(43)-C(431)-C(432)-C(435)	52.2(6)	Li(4)-O(46)-C(461)-C(462)	-174.1(6)
O(43)-C(431)-C(432)-C(434)	-70.5(6)	O(46)-C(461)-C(462)-C(463)	-22.8(12)
O(43)-C(431)-C(432)-C(433)	171.0(5)	C(461)-C(462)-C(463)-C(464)	29.0(14)
O(45)-V(4)-O(44)-C(441)	108.5(13)	C(461)-O(46)-C(464)-C(463)	12.5(10)
O(42)-V(4)-O(44)-C(441)	17.8(12)	Li(4)-O(46)-C(464)-C(463)	-167.1(9)
O(43)-V(4)-O(44)-C(441)	-73.6(12)	C(462)-C(463)-C(464)-O(46)	-25.9(13)
O(41)-V(4)-O(44)-C(441)	-153.0(12)	O(41)-Li(4)-O(47)-C(471)	107.0(7)
V(4)-O(44)-C(441)-C(442)	-143.7(9)	O(43)-Li(4)-O(47)-C(471)	-159.2(6)
O(44)-C(441)-C(442)-C(444)	-69.7(14)	O(46)-Li(4)-O(47)-C(471)	-23.1(8)
O(44)-C(441)-C(442)-C(445)	67.6(16)	O(41)-Li(4)-O(47)-C(474)	-71.3(8)
O(44)-C(441)-C(442)-C(443)	176.8(8)	O(43)-Li(4)-O(47)-C(474)	22.5(7)
O(44)-V(4)-O(45)-C(451)	140.3(14)	O(46)-Li(4)-O(47)-C(474)	158.6(5)
O(42)-V(4)-O(45)-C(451)	-124.5(16)	C(474)-O(47)-C(471)-C(472)	8.3(9)
O(43)-V(4)-O(45)-C(451)	-37(2)	Li(4)-O(47)-C(471)-C(472)	170.2(6)
O(41)-V(4)-O(45)-C(451)	51.1(17)	O(47)-C(471)-C(472)-C(473)	-0.2(10)
V(4)-O(45)-C(451)-C(452)	120.1(13)	C(471)-C(472)-C(473)-C(474)	-8.0(11)
O(45)-C(451)-C(452)-C(454)	-168.2(14)	C(472)-C(473)-C(474)-O(47)	13.3(10)
O(15)-C(151)-C(152)-C(155)	-59.1(5)	C(471)-O(47)-C(474)-C(473)	-13.5(9)
O(15)-C(151)-C(152)-C(154)	61.7(5)	Li(4)-O(47)-C(474)-C(473)	165.2(6)
O(11)-Li(1)-O(16)-C(164)	131.3(7)	O(48)-C(481)-C(482)-C(484)	-176.4(8)
O(13)-Li(1)-O(16)-C(164)	-135.6(7)	O(48)-C(481)-C(482)-C(483)	-54.5(11)
O(17)-Li(1)-O(16)-C(164)	-3.0(9)	O(48)-C(481)-C(482)-C(485)	66.3(10)
O(11)-Li(1)-O(16)-C(161)	-50.3(8)		
O(13)-Li(1)-O(16)-C(161)	42.8(7)		
O(17)-Li(1)-O(16)-C(161)	175.5(5)		
C(164)-O(16)-C(161)-C(162)	-10.7(8)		
Li(1)-O(16)-C(161)-C(162)	170.4(6)		
O(16)-C(161)-C(162)-C(163)	17.2(10)		
C(161)-C(162)-C(163)-C(164)	17.0(10)		
C(161)-O(16)-C(164)-C(163)	-0.2(9)		
Li(1)-O(16)-C(164)-C(163)	178.3(6)		
C(162)-C(163)-C(164)-O(16)	10.8(10)		

Involving disordered minor components

(44A)-V(4)-O(41)-C(411)	-39.0(5)	O(45A)-V(4)-O(43)-Li(4)	89.6(6)
O(45A)-V(4)-O(41)-C(411)	68.0(6)	O(45A)-V(4)-O(44)-C(441)	128.3(12)
O(44A)-V(4)-O(41)-Li(4)	135.6(4)	O(45)-V(4)-O(44A)-C(44A)	-143.0(9)
O(45A)-V(4)-O(41)-Li(4)	-117.4(5)	O(42)-V(4)-O(44A)-C(44A)	129.5(8)
O(44A)-V(4)-O(42)-C(421)	40.9(5)	O(43)-V(4)-O(44A)-C(44A)	43.1(9)
O(45A)-V(4)-O(42)-C(421)	-66.2(6)	O(45A)-V(4)-O(44A)-C(44A)	-131.3(9)
O(44A)-V(4)-O(43)-C(431)	95.5(5)	O(41)-V(4)-O(44A)-C(44A)	-42.3(8)
O(45A)-V(4)-O(43)-C(431)	-90.1(6)	O(44A)-V(4)-O(45)-C(451)	147.7(16)
O(44A)-V(4)-O(43)-Li(4)	-84.7(5)	O(44)-V(4)-O(45A)-C(45A)	-108.1(13)

O(42)-V(4)-O(45A)-C(45A)	1.0(14)	O(44A)-V(4)-O(45A)-C(45A)	-89.6(13)
O(43)-V(4)-O(45A)-C(45A)	94.1(13)	O(41)-V(4)-O(45A)-C(45A)	174.5(13)

Crystal structure analysis of $[\text{V}(\text{ONp})_3(\mu\text{-ONp})_2\text{Li}(\text{thf})_2]\cdot\text{NpOH}$

Crystal data: $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{LiO}_7\text{V}$, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, $M = 725.9$. Triclinic, space group $I-1$ (equiv. to no. 2), $a = 17.7975(7)$, $b = 18.5833(7)$, $c = 27.9979(11)$ Å, $\alpha = 89.439(3)$, $\beta = 90.617(3)$, $\gamma = 96.973(3)^\circ$, $V = 9190.6(6)$ Å³. $Z = 8$, $D_c = 1.049$ g cm⁻³, $F(000) = 3208$, $T = 140(1)$ K, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.6$ cm⁻¹, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069$ Å.

Crystals are pale green prisms. From a sample under oil, one, ca 0.48 x 0.30 x 0.18 mm, was mounted on a glass fibre and fixed in the cold nitrogen stream on an Oxford Diffraction Xcalibur-3 CCD diffractometer equipped with Mo-K α radiation and graphite monochromator. Intensity data were measured by thin-slice ω - and ϕ -scans. Total no. of reflections recorded, to $\theta_{\text{max}} = 21.25^\circ$, was 33386 of which 10128 were unique ($R_{\text{int}} = 0.087$); 5757 were 'observed' with $I > 2\sigma_I$.

Data were processed using the CrysAlis-CCD and -RED (1) programs. The structure was determined by the direct methods routines in the SHELXS program (2A) and refined by full-matrix least-squares methods, on F^2 's, in SHELXL (2B). There are two independent V-Li complex molecules and two solvent (neopentanol) molecules in the crystal. One of the complex molecules shows disorder in three of its ligands; these have all been resolved, but in the refinement, the parameters of some atoms, common to more than one ligand orientation, have been tied together. The non-hydrogen atoms, except for a few of low-occupancy components, were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were included in idealised positions and their Uiso values were set to ride on the Ueq values of the parent carbon atoms. At the conclusion of the refinement, $wR_2 = 0.175$ and $R_1 = 0.129$ (2B) for all 10128 reflections weighted $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0918P)^2]^{-1}$ with $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; for the 'observed' data only, $R_1 = 0.066$.

In the final difference map, the highest peak (ca 0.35 eÅ⁻³) was close to V(1).

Scattering factors for neutral atoms were taken from reference (3). Computer programs used in this analysis have been noted above, and were run through WinGX (4) on a Dell Precision 370 PC at the University of East Anglia.

Notes on the structure

There are two independent V-Li complex molecules and two solvent (neopentanol) molecules in the crystal. One of the complex molecules shows disorder in three of its ligands, viz the NpO ligands of O(44) and O(45), and the thf ligand of O(46); these have all been resolved. In the thf ligand, one methylene group is disordered over two sites, giving alternative 'flaps' to the envelope conformations of this ligand. There are two distinct arrangements of the ligand of O(44), shown coordinated to V(4) through O(44) and O(44A); the central carbon atom of each, C(442) and C(44B), is common to both orientations and has been refined with coordinates and thermal parameters tied for the two atoms. The ONp ligand of O(45) is similar except that three orientations have been resolved for this ligand; the central atoms of all three, C(452), C(45B) and C(45Z), share common coordinates and thermal parameters; the O atoms, O(45A) and O(45X), of two of the ligands also share sites, and the methyl group carbon atoms C(455) and

C(45D), of the ligands of O(45) and O(45A), are shared by the third ligand, of O(45X).

No hydrogen atoms have been located on any of the ONp ligands or discrete solvent molecules/anions. If the separate NpO units are solvent molecules, there are suitable acceptor groups for hydrogen bond formation between O(18)-H and O(15), and between O(48)-H and either O(44A) or O(45); the O...O distances are 2.844, 2.986 and 3.007 Å respectively, and the corresponding C-O...O angles are 104.6, 109.2 and 86.0 °.

The two V-Li molecules have very similar cores. The vanadium atoms are five-coordinate, bonded by five ONp ligands in trigonal bipyramidal patterns. Two of these ligands, one in an axial site and one equatorial, form bridging links to the lithium atom which is also bonded to two thf ligands in a distorted tetrahedral arrangement.

References

1. Programs CrysAlis-CCD and -RED, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK (2005).
2. G. M. Sheldrick, SHELX-97 – Programs for crystal structure determination (SHELXS) and refinement (SHELXL), *Acta Cryst.* (2008) A64, 112-122.
3. '*International Tables for X-ray Crystallography*', Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992). Vol. C, pp. 500, 219 and 193.
4. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, (1999) 32, 837-838.

