

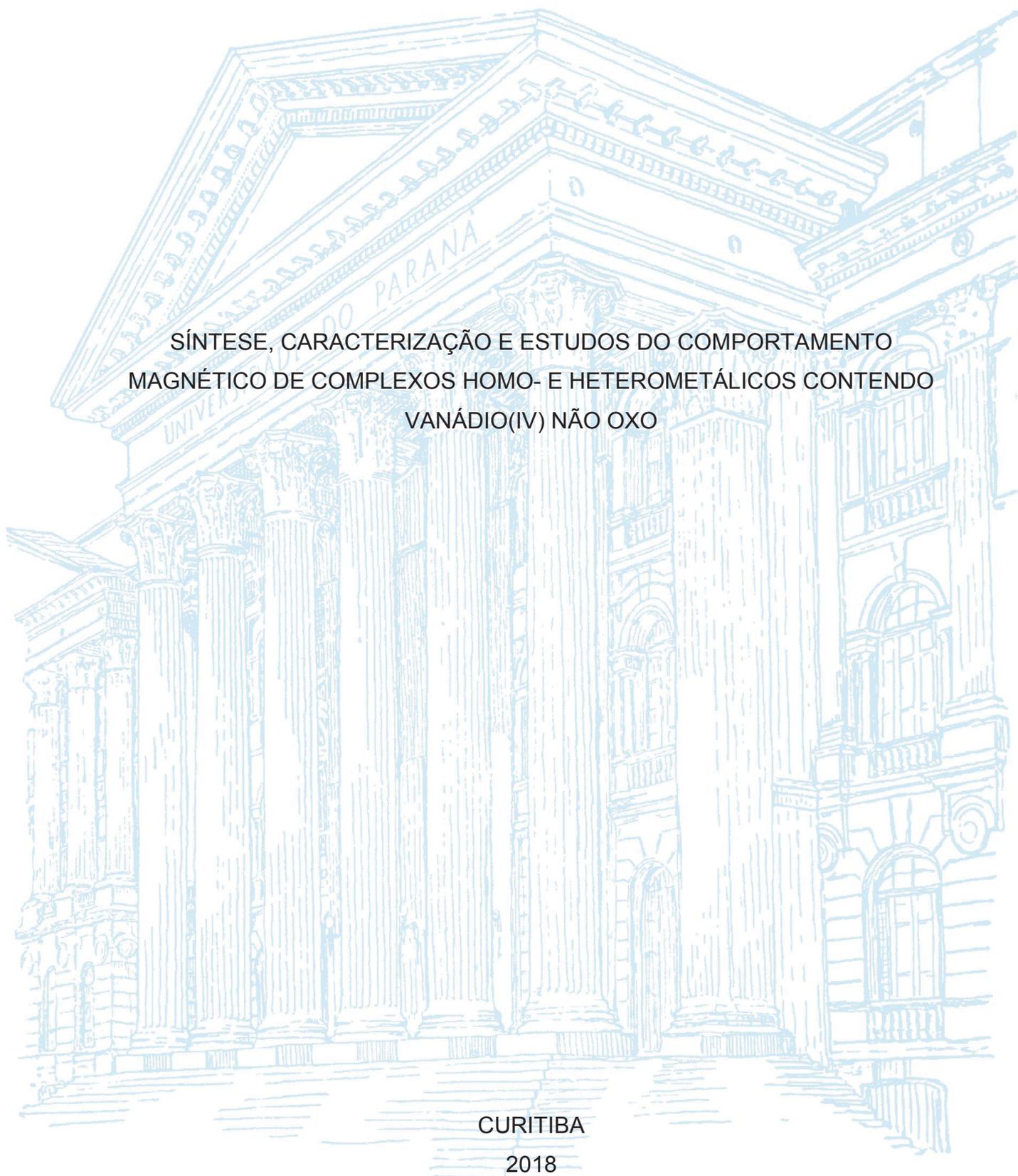
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANILO STINGHEN

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DO COMPORTAMENTO
MAGNÉTICO DE COMPLEXOS HOMO- E HETEROMETÁLICOS CONTENDO
VANÁDIO(IV) NÃO OXO

CURITIBA

2018



DANILO STINGHEN

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DO COMPORTAMENTO
MAGNÉTICO DE COMPLEXOS HOMO- E HETEROMETÁLICOS CONTENDO
VANÁDIO(IV) NÃO OXO

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná

Orientação: Prof^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares

Co-orientação: Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro
Prof^a Dr^a Giovana Gioppo Nunes

Curitiba

2018

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

S858s Stinghen, Danilo
Síntese, caracterização e estudos do comportamento magnético de complexos homo- e heterometálicos contendo vanádio (IV) não oxo [Recurso eletrônico] / Danilo Stinghen – Curitiba, 2018.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2018.

Orientadora: Jaísa Fernandes Soares

Coorientadores: Ronny Rocha Ribeiro; Giovana Gioppo Nunes

1. Vanádio. 2. Alcóxidos. 3. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). I. Universidade Federal do Paraná. II. Soares, Jaísa Fernandes. III. Ribeiro, Ronny Rocha. IV. Nunes, Giovana Gioppo. V. Título.

CDD: 546.522

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DO COMPORTAMENTO
MAGNÉTICO DE COMPLEXOS HOMO- E HETEROMETÁLICOS
CONTENDO VANÁDIO(IV) NÃO OXO**

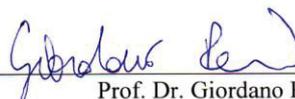
por

DANILO STINGHEN

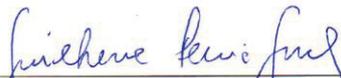
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



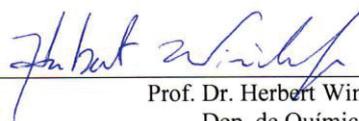
Prof.^a Dr.^a Jaísa Fernandes Soares
Orientadora
Dep. de Química – UFPR



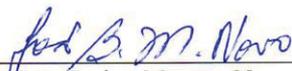
Prof. Dr. Giordano Poneti
Dep. de Química Inorgânica – UFRJ



Prof. Dr. Guilherme Pereira Guedes
Dep. de Química Inorgânica – UFF



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. João Batista Marques Novo
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 23 de abril de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Luiz e Denize, pois sem eles este longo percurso teria tido um final muito distinto.

À minha irmã, Juliana Stinghen, cuja amizade e irreverência me ajudaram a me tornar quem eu sou.

Agradeço também à minha orientadora, Prof^a Jaisa Fernandes Soares, por tudo o que me ensinou durante este longo percurso e pela infindável paciência com as minhas falhas e defeitos. Estendo estes agradecimentos também aos meus co-orientadores, Prof^a Giovana Gioppo Nunes e Ronny Rocha Ribeiro, de quem também aprendi muito no desenvolvimento do trabalho desde 2009.

Aos meus três grandes amigos, Ronny R. Ribeiro, Júlio Cesar da Rocha e Marcos Antônio Ribeiro, que muito me inspiraram e ensinaram ao longo de toda a minha trajetória, com o seu amor, amizade e lucidez. Mais do que inspirações profissionais, foram muito antes inspirações humanas para mim.

Ao meu amigo do dia-a-dia, Lucas Emanuel do Nascimento Aquino, que aturou por quatro longos anos minhas chatices, meu mau humor (fingido ou não) e compartilhou as “sofrências” diárias da vida em laboratório.

Ao meu grupo de amigos da mesa de jogo, com quem divido experiências únicas desde há muito tempo. Flávio, Rafael, Alexandre, Maurício, Geus, Feijão e Aline.

A todos os amigos que passaram pelo laboratório, quer tenham seguido em frente quer continuem por lá, André Luis Rüdiger, Camila Anchau Wegermann, Carla Gomes de Albuquerque, Franciele Cristine Pereira, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Kátia Cristina Molgero Westrup, Maurício Portioli Franco, Mayara Inoue, Otávio Fuganti, Rafael Block Samulewski, Rafael Natan Soek, Thaianie Gregório, Tiago Leyser da Costa Gouveia, Vannia Cristina dos Santos.

Aos membros do grupo de pesquisa das Professoras Jaísa e Giovana, passados e presentes: André Ferrarini, Beatriz Arruda Valença, Caprici Matzembacher Fernandes, Carla Krupczak, Cristiano Egevardt, Dayane Mey Reis, José Severiano Carneiro Neto, Juliana Morais Missina, Kahoana Postal, Luiza Budel Paes Leme, Rubia Camila Ronqui Bottini, Siddhartha Om Kumar Giese e Stephanie Cristina de Oliveira Rosa.

Ao Prof. Ronny R. Ribeiro, por toda a instrução que desmistificou o meu entendimento da espectroscopia de EPR. Esta já deixou de ser “espectromancia” para mim, em grande parte devido à sua contribuição.

Aos Drs. André Luis Rüdiger, David L. Hughes, Siddhartha Om Kumar Giese, e ao prof. Davi Ferreira Back por todo o auxílio prestado na resolução e refinamento das estruturas por difratometria de raios X de monocristal em sistemas quase sempre nem um pouco triviais.

À Prof^a Roberta Sessoli e ao doutor Matteo Atzori, da Università degli studi di Firenze, em Florença, Itália, pelas medidas magnéticas feitas em colaboração.

Ao Prof. Mario Chiesa e à doutora Elena Morra, da Università degli studi di Torino, em Turim, Itália, pelas medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética pulsada.

Ao Prof. Eduardo Lemos de Sá e seus ex-alunos, Alexandre de Freitas e Otávio Fuganti, e também ao Msc. Maurício Portioli Franco pelos cálculos teóricos realizados para diversos sistemas do grupo.

Ao Prof. Fábio Souza Nunes, por quem nutro muito apreço e admiração. Não só agradeço por ser figurinha carimbada nas minhas bancas avaliadoras (em duas qualificações, sem contar os relatórios anuais do doutorado), sempre com contribuições e questionamentos pertinentes, mas por ser também uma pessoa ímpar que sempre demonstrou muita atenção e carinho.

Aos professores Herbert Winnischofer, Flávio Masao Matsumoto e Fábio Souza Nunes, pelas contribuições durante o exame de qualificação de doutorado.

Aos professores Herbert Winnischofer, João Batista Marques Novo, Guilherme Pereira Guedes e Giordano Poneti, por aceitarem avaliar o trabalho na defesa.

À CAPES, pelo fornecimento da bolsa de doutorado, e às outras agências de fomento (CNPq, FINEP, Fundação Araucária) pelo custeio do projeto.

Por fim, agradeço a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização do trabalho em todas as suas etapas, desde a Iniciação Científica iniciada em 2009.

RESUMO

O interesse do nosso grupo de pesquisa na obtenção de alcóxidos de metais de transição veio inicialmente de sua aplicabilidade como precursores de óxidos metálicos com propriedades de interesse tecnológico. Entretanto, resultados envolvendo alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) demonstraram propriedades de anisotropia magnética muito intrigantes. De modo a explorar essa característica inicialmente inesperada nestes complexos, decidiu-se tentar sintetizar alcóxidos heterometálicos contendo vanádio(IV) não oxo e outros metais de transição, de modo a averiguar sua aplicabilidade como SMM. Os produtos foram caracterizados por espectroscopias de FTIR, EPR, e métodos de análise elementar e cristalografia para elucidar suas características estruturais. As sínteses envolvendo vanádio(IV) e cobalto(II) não foram bem sucedidas. Os precursores de cobalto empregados, $[\text{CoCl}_2(\text{tmed})]$ e $\text{trans-}[\text{Co}(\text{thf})_2(\text{MeCN})_4][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$, mostraram-se pouco reativos frente às condições de reação experimentadas, envolvendo materiais de partida de vanádio(III) e (IV) do tipo “ $\text{LiV}(\text{OR})_n$ ”, $n = 4$ ou 5 e $\text{R} = \text{Bu}^t$ ou Nep . Estas reações levaram ao isolamento de complexos de cobalto(II) (produtos **1 a 3**), sem evidências claras de formação de espécies heterometálicas. As tentativas de síntese de complexos heterometálicos de vanádio(IV) e ferro(III) foram executadas com sucesso, levando à formação do complexo $[\text{FeV}(\text{ONep})_5(\text{dpm})_2]$, apesar dele se formar em uma solução sólida com um complexo homometálico de ferro estruturalmente semelhante (produto **4**, para a mistura de complexos homo- e heterometálicos). O comportamento magnético do produto **4** mostrou a ocorrência de relaxação lenta da magnetização apenas na presença de campo magnético estático e em frequências de campo oscilante muito altas, indicando que esse produto não é um bom candidato a SMM. Já a reação de síntese do complexo de ferro(II) e vanádio(IV) $[\text{FeI}_2\text{V}(\text{OCy})_4(\text{HOCy})]$ (produto **5**) obteve sucesso, e o produto formado, análogo a outro complexo contendo OPr^i já descrito pelo nosso grupo de pesquisa, já está sendo estudado quanto às suas propriedades magnéticas. O complexo análogo ao produto **5**, $[\text{FeI}_2\text{V}(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)]$, apresenta comportamento de SMM, sendo o primeiro da classe dos alcóxidos de vanádio(IV) não oxo. Por fim, o último sistema descrito nesta tese trata do complexo homometálico $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ (produto **6**), onde $\text{OAd} = 1\text{-adamantóxido}$. Este corresponde ao primeiro alcóxido homoléptico mononuclear de vanádio(IV) que se forma no estado sólido, possibilitando estudos mais detalhados de seu comportamento magnético. A estrutura do complexo foi elucidada por difratometria de raios X de monocristal, e correlações entre sua estrutura eletrônica e comportamento magnético são tentativamente traçados, a partir de estudos por EPR e cálculo teórico. Estudos preliminares do comportamento magnético indicaram a ocorrência de relaxação lenta da magnetização induzida por campo, ocorrência que vem sendo investigada em complexos com vanádio(IV) para sua potencial aplicação no processamento quântico de informação.

Palavras-chave: vanádio(IV) não oxo, alcóxidos, propriedades magnéticas, espectroscopia de EPR

ABSTRACT

The interest of our research group towards the synthesis of transition metal alkoxides stemmed initially from their applicability as precursors of metal oxides with technological applications. However, homoleptic vanadium(IV) alkoxides have presented intriguing magnetic anisotropy properties. To take advantage of this unexpected feature, we have decided to attempt the preparation of heterometallic alkoxides containing non-oxido vanadium(IV) and other transition metals, thus surveying their possible application within the field of single-molecule magnetism. The reaction products were characterised by FTIR and EPR spectroscopy, as well as elemental analysis and X-ray crystallography. Syntheses involving vanadium(IV) and cobalt(II) were not successful. The cobalt precursors, $[\text{CoCl}_2(\text{tmed})]$ and *trans*- $[\text{Co}(\text{thf})_2(\text{MeCN})_4][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$, have shown little reactivity towards all reaction conditions and all vanadium(III) and (IV) starting materials employed, “ $\text{LiV}(\text{OR})_n$ ”, $n = 4$ or 5 and $\text{R} = \text{Bu}^t$ ou Nep . These reactions led to the isolation of cobalt(II) compounds (products **1** through **3**), without any clear evidence of the formation of heterometallic species. Syntheses of heterometallic alkoxides of vanadium(IV) and iron(III) were successfully executed, leading to the formation of $[\text{FeV}(\text{ONep})_5(\text{dpm})_2]$, although this product forms in a solid solution together with a homometallic iron compound, structurally similar to the iron/vanadium one (product **4** for the mixture of homo- and heterometallic complexes). The magnetic properties of **4** have shown slow relaxation of the magnetisation only in the presence of a static magnetic field and high frequencies for the oscillating field, indicating that the heterometallic alkoxide is not a suitable SMM candidate. The synthesis of an iron(II)-vanadium(IV) complex, on the other hand, has been successful, leading to the formation of $[\text{Fe}_2\text{V}(\text{OCy})_4(\text{HOCy})]$ (product **5**). This complex is an analogue of another with the same formulation but containing OPr^i , which has been described by our research group. This analogue, $[\text{Fe}_2\text{V}(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)]$, presents true SMM behaviour with slow relaxation in the absence of an external static field, being the first compound showing such behavior in the class of non-oxido vanadium(IV) alkoxides. Finally, the last system presented herein comprises of the homometallic alkoxide $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ (product **6**), where $\text{OAd} = 1$ -adamantoxide. This complex consists of the first homoleptic, mononuclear vanadium(IV) alkoxide that forms in the solid state, which enables detailed studies of its magnetic properties. Its structure has been elucidated with X-ray diffractometry, and attempted correlations between its electronic structure and magnetic properties have been traced, based on EPR spectroscopy and DFT studies. Initial surveys of its dynamic magnetic behaviour have indicated field-induced slow relaxation, an occurrence that has been studied of late for vanadium(IV) complexes, due to their potential applicability in the quantum processing of information.

Keywords: Non-oxo vanadium(IV), alkoxides, magnetic properties, EPR spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{OAc})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$. ⁸ Os átomos em verde correspondem aos centros de Mn^{IV} (<i>spin down</i>), ao passo de que os em laranja correspondem aos centros de Mn^{III} (<i>spin up</i>).....	2
Figura 2 – Representação da orientação relativa dos momentos angulares de spin nos diferentes centros metálicos na molécula de Mn_{12} . Baseado na imagem de Gatteschi <i>et al.</i> ⁸	3
Figura 3 – Representação gráfica da biestabilidade energética em partículas magnéticas na ausência de um campo magnético. ⁸	3
Figura 4 – Representação de um duplo poço de potencial para os estados de spin de um SMM. Em (a), a distribuição de população do sistema em situação de equilíbrio, desmagnetizado. Em (b), o efeito de um campo magnético não-nulo sobre a população dos diferentes estados de spin. Em (c), a distribuição da população entre os estados após a remoção do campo magnético. Imagem baseada em Gatteschi e Sessoli, 2003. ¹¹	6
Figura 5 – Curva de histerese magnética apresentada pelo sistema $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ em diversas temperaturas. ¹²	9
Figura 6 – Representação da estrutura molecular de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV). Em (a), a estrutura quando $\text{R} = \text{Me}$ ou Et ; em (b), estrutura quando $\text{R} = \text{Pr}^i$, Cy ou Nep ; em (c), estrutura quando $\text{R} = \text{Bu}^t$ e Pe^t	17
Figura 7 – Representação de elipsoides térmicos das estruturas dos três alcóxidos de vanádio(IV) de formulação $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$. Em VOPrⁱ , $\text{R} = \text{isopropil (Pr}^i)$, em VONep , $\text{R} = \text{neopentil (Nep)}$ e em VOCy , $\text{R} = \text{ciclo-hexil (Cy)}$. ⁵⁷ Em todos os casos os elipsoides estão representados com 50% de probabilidade de deslocamento.	18
Figura 8 – Representação de elipsoides térmicos da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$. Os elipsoides estão apresentados com 50% de probabilidade de deslocamento.	20
Figura 9 - Representação da estrutura molecular do ânion $[\text{VCl}_5]^-$, bem como do diagrama de campo cristalino para um complexo D_{3h} e o diagrama calculado para a estrutura, com as transições de menor energia indicadas. ⁷⁹	22
Figura 10 – Estrutura molecular da unidade 1-adamantóxido empregada como ligante para o vanádio(IV).	24
Figura 11 – Representação da estrutura de complexos binucleares do tipo $[\text{M}_2\text{X}_4(\text{L})_4]$: (a) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2(\text{HOPr}^i)_4]$; ⁵⁸ (b) $[\text{Co}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{glyme})_2]$; ¹⁰² (c) $[\text{Co}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{diglyme})(\text{thf})]$. ¹⁰³	35
Figura 12 – Representação da estrutura do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$. ⁹⁰	35
Figura 13 – Representação da estrutura do precursor iônico <i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{thf})_2(\text{MeCN})_4][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$. ⁹¹	37
Figura 14 – Representação da estrutura do complexo $[\text{Li}(\text{thf})_2\text{V}(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_3]$. ⁶⁰	38
Figura 15 – Representação de elipsoides da estrutura molecular de <i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{MeCN})_4(\text{thf})_2][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$. ⁹¹ Elipsoides representados com 50% de probabilidade de deslocamento.	39
Figura 16 – Representação do empacotamento cristalino observado na estrutura de <i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{MeCN})_4(\text{thf})_2][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$. ⁹¹	42
Figura 17 – Espectro de FTIR registrado para 1 . As bandas marcadas com * são de absorções do Nujol.	45
Figura 18 – Representação das geometrias de coordenação possíveis para o vanádio no produto 1 . (a) Geometrias pentacoordenadas; (b) geometrias tetracoordenadas. As cargas das unidades foram omitidas.	45

Figura 19 – Espectros de EPR registrados para o produto 1 . As linhas em preto se referem aos espectros obtidos experimentalmente, e as vermelhas às simulações. (a) Solução em hexano, temperatura ambiente; (b) solução em hexano, 77 K; (c) sólido, 77 K.	47
Figura 20 – Representação estrutural do cátion complexo $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{temed})]^{90}$	49
Figura 21 – Espectro de FTIR registrado para o produto 2 . As bandas marcadas com * se referem a absorções do Nujol.	53
Figura 22 – Representação estrutural de clorocomplexos de metais divalentes.	54
Figura 23 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica registrado para o produto 2 no estado sólido, a 77 K.	55
Figura 24 – Espectros de FTIR registrados para os produtos 3 (em preto) e 2 (em vermelho).	55
Figura 25 – Espectros de EPR registrados para as soluções congeladas do resíduo sólido azul escuro em solventes coordenantes. (a) MeCN; (b) dme; (c) thf.	58
Figura 26 – Espectros de EPR registrados para as soluções congeladas do resíduo azul escuro em solventes não-coordenantes.	59
Figura 27 – Representação da estrutura do pré-ligante hfac.	60
Figura 28 – Representação da estrutura pretendida para o complexo heterometálico. O ligante bidentado representado no desenho é dpm^- (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato).	61
Figura 29 – Modelo inicial da estrutura do produto 4 . Os grupos metílicos dos ligantes neopentóxido e dpm foram omitidos, para maior clareza na representação.	63
Figura 30 – Representação da estrutura das frações homo- e heterometálicas do produto 4	65
Figura 31 – Espectro de FTIR de 4 , registrado no estado sólido (linha em preto) Os espectros em vermelho e azul correspondem aos precursores $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ e VONep , respectivamente). As bandas marcadas com * correspondem a absorções do Nujol.	66
Figura 32 – Espectros de EPR registrados para 4 . As linhas pretas correspondem aos resultados experimentais, e as vermelhas às simulações realizadas. (a) sólido a 77 K; (b) solução em tolueno a 77 K; (c) solução em thf à temperatura ambiente.	68
Figura 33 – Curva do produto χ_{MT} em função da temperatura registrada para o produto 4	71
Figura 34 – Gráficos contendo a variação das componentes em fase (χ_{M}' , à esquerda) e fora de fase (χ_{M}'' , à direita) da susceptibilidade para o produto 4 . A escala de cores mostra a faixa de campos estáticos que foi empregada durante as medidas.	72
Figura 35 – Variação de χ_{MT} em função da temperatura no complexo FeVOPr^I . Em (a) se encontra a curva completa registrada, enquanto (b) corresponde a uma ampliação para mostrar os detalhes da variação do produto χ_{MT} em temperaturas até 100 K.	76
Figura 36 – Curvas de magnetização registradas para o complexo FeVOPr^I . (a) corresponde às curvas isotérmicas (círculos preenchidos correspondem aos dados experimentais, ao passo de que as linhas representam os valores <i>spin-only</i> para complexos com valores de <i>S</i> diferentes); (b) corresponde a curvas <i>isofield</i>	77
Figura 37 – Variação da susceptibilidade magnética AC do complexo heterometálico FeVOPr^I , medida na ausência de campo estático aplicado. Em (a) e (b) são apresentados respectivamente o componente real (χ') e imaginário (χ'') da susceptibilidade em função da temperatura (escala de cores representa diferentes frequências de medida); em (c) a variação é de χ'' em função da frequência do campo magnético oscilante (escala de cores representa a faixa de temperaturas).	77
Figura 38 – Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[\text{FeI}_2(\mu\text{-I})_2\text{Fe}(\text{HOCy})_4]$. Os elipsoides térmicos foram representados com 50% de probabilidade de deslocamento.	79
Figura 39 – Representação ORTEP da estrutura estendida de interações de contato presentes no complexo $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{HOCy})_4]$	81
Figura 40 – Representação ORTEP da estrutura molecular de 5 . Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade de deslocamento.	84

Figura 41 – Espectro de FTIR registrado para 5 . As bandas marcadas com * são atribuídas a absorções específicas do Nujol	86
Figura 42 – Espectros de ressonância paramagnética eletrônica registrados para o produto 5 . Em (a) e (b), espectros registrados em dme à temperatura ambiente e 77 K, respectivamente. O espectro (c) corresponde ao produto em solução com tolueno a 77 K.	87
Figura 43 – Representação dos ligantes empregados por Bochmann <i>et al.</i> Da esquerda para a direita, 1-adamantóxido, 2-adamantóxido e 1-adamantimetóxido. ¹²⁰	92
Figura 44 – Representação da estrutura molecular do complexo $[V(C_8S_8)_3]^{2-}$. ⁴¹	93
Figura 45 – Representação esquemática dos candidatos a <i>bits</i> quânticos baseados em vanádio já descritos na literatura. ^{37,38,40,41,122}	94
Figura 46 – Espectros vibracionais registrados para uma amostra do produto 6 exposta ao ar por até 6 horas.....	95
Figura 47 – Representação ORTEP das duas moléculas independentes em 6 . A representação em (a) corresponde à molécula de simetria T , enquanto (b) corresponde à molécula de simetria S_4 . Elipsóides representados com 30% de probabilidade de deslocamento.	96
Figura 48 – Espectros de ressonância paramagnética eletrônica para o produto 6 . (a) Espectros registrados para a amostra diluída em matriz de $[Ti(OAd)_4]$. (b) Sólido, 77 K. (c) Solução-mãe, temperatura ambiente. (d) Solução-mãe, 77 K.	100
Figura 49 – Representação pictórica do efeito Jahn-Teller em sistemas tetraédricos.	102
Figura 50 – Curvas de variação de χ' (esquerda) e χ'' (direita) em função da frequência de campo oscilante, em um campo estático de 1,0 T. A escala de cores representa as diferentes temperaturas nas quais o experimento foi realizado. A linha contínua no gráfico de χ'' representa o melhor ajuste dos dados.	104
Figura 51 – Curvas de $\log(\tau)$ versus $\log(T)$. Os círculos em vermelho representam a curva para o complexo 6 , ao passo de que os círculos azuis e verdes correspondem a outros complexos de vanádio(IV), com ligantes catecolato com as estruturas representadas na Figura 45. ³⁷ As linhas contínuas correspondem ao melhor ajuste das curvas.	105
Figura 52 – Curvas de susceptibilidade AC e tempo de relaxação de 6 em função da intensidade do campo magnético estático. (a) e (b) correspondem às componentes reais e imaginárias da susceptibilidade. As linhas contínuas na curva de χ'' correspondem aos ajustes com o modelo de Debye. (c) corresponde à curva dos tempos de relaxação. Experimentos realizados na temperatura de 5 K.	107
Figura 53 – Curvas de T_1 (círculos) e T_m (triângulos) registradas para o produto 6' através de experimentos de EPR pulsada. As linhas sólidas correspondem aos melhores ajustes das curvas de T_1 . As linhas tracejadas representam guias para os olhos.	109
Figura 54 – (a) Oscilações de Rabi registradas para o complexo 6' , a 5 K e com diferentes atenuações das micro-ondas (banda X). (b) Transformada de Fourier do sinal oscilante. (c) Dependência da frequência das oscilações de Rabi registradas com a potência do pulso de excitação.	110
Figura 55 – Superfícies de contorno calculadas para orbitais de fronteira do $[V(OAd)_4]$. (a) HOMO-1; (b) HOMO; (c) LUMO; (d) LUMO+1.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de coleta para o complexo <i>trans</i> -[Co(MeCN) ₄ (thf) ₂][CoCl ₃ MeCN] ₂	40
Tabela 2 – Parâmetros estruturais selecionados para o complexo <i>trans</i> -[Co(MeCN) ₄ (thf) ₂][CoCl ₃ MeCN] ₂	41
Tabela 3 – Teores de C, H, N, V, Co e Li registrados para o produto 1 , e algumas formulações propostas	44
Tabela 4 – Parâmetros de EPR extraídos por simulação dos espectros registrados para 1 e para o [V(OBu ^t) ₄]*	47
Tabela 5 – Análise elementar de 2 e algumas formulações propostas	52
Tabela 6 – Resultados da análise elementar do produto 4 , e as formulações propostas	64
Tabela 7 – Parâmetros das melhores simulações dos espectros de EPR do produto 4 no estado sólido*	68
Tabela 8 – Parâmetros das melhores simulações dos espectros de 4 em solução de thf à temperatura ambiente	69
Tabela 9 – Dados de coleta cristalográfica para o complexo [FeI ₂ (μ-I) ₂ Fe(HOCy) ₄]	80
Tabela 10 – Parâmetros estruturais selecionados da estrutura molecular de [FeI ₂ (μ-I) ₂ Fe(HOCy) ₄] ..	80
Tabela 11 – Ensaio de solubilidade do complexo 5	83
Tabela 12 – Dados de coleta cristalográfica para o produto 5	85
Tabela 13 – Parâmetros estruturais selecionados da estrutura molecular de 5 . Comprimentos foram expressos em Å, ângulos em °	85
Tabela 14 – Parâmetros de simulação dos espectros de EPR registrados para o produto 5 *	88
Tabela 15 – Dados de coleta para o complexo [V(OAd) ₄]	97
Tabela 16 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo 6	99
Tabela 17 – Parâmetros de simulação dos espectros de EPR de 6 , e comparação com outros alcóxidos mononucleares	101
Tabela 18 – Dados dos melhores ajustes das curvas de tempo de relaxação para o complexo 6	107
Tabela 19 – Principais contribuições dos orbitais atômicos nos orbitais de fronteira para a molécula de V(2) no [V(OAd) ₄]*	111

ABREVIACOES E SIGLAS

Ad	1-Adamantil
BPT	Bipirâmide trigonal (geometria de coordenação)
Bu ^t	<i>terc</i> -Butil
Cy	Ciclo-hexil
DFT	Teoria do funcional de densidade (do inglês <i>Density Functional Theory</i>)
DRX	Difratometria de raios X de monocristal
EDFS	Varredura de campo com detecção por eco (do inglês <i>Echo-Detected Field Sweep</i>)
ENDOR	Ressonância dupla elétron-núcleo (do inglês <i>Electron-Nucleus Double Resonance</i>)
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica (do inglês <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
dme	1,2-dimetoxietano (<i>glyme</i>)
Hdpm	Dipivaloilmetano (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona)
HOMO	Orbital molecular preenchido de maior energia (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
INDO/S	Do inglês <i>Intermediate Neglect of Density Overlap</i>
LUMO	Orbital molecular não-preenchido de menor energia (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
Nep	Neopentil
PBQ	Pirâmide de base quadrada (geometria de coordenação)
Pe ^t	<i>terc</i> -Pentil
Pr ⁱ	Isopropil
SMM	Magneto de uma molécula (do inglês, <i>Single-molecule Magnet</i>)
SOMO	Orbital molecular semipreenchido (do inglês, <i>Singly-Occupied Molecular Orbital</i>)
SQUID	Dispositivo supercondutor de interferência quântica (do inglês <i>Superconductive Quantum Interference Device</i>)

TD-DFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo (do inglês, <i>Time-dependant Density Functional Theory</i>)
thf	Tetra-hidrofurano
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A origem dos magnetos de uma molécula	2
1.2. A relevância da barreira de energia e estratégias sintéticas de SMM	10
1.3. SMM Mononucleares	12
1.4. Síntese e estudos do comportamento magnético em alcóxidos de vanádio(IV) não oxo	15
1.5. Estrutura eletrônica de complexos de vanádio(IV)	21
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivo geral	24
2.2. Objetivos específicos	24
3. METODOLOGIA	26
3.1. Condições de atmosfera inerte e tratamento de reagentes	26
3.2. Descrição da aparelhagem e técnicas experimentais	26
3.3. Cálculo teórico	30
3.4. Síntese dos complexos precursores	30
4. REAÇÕES ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) E PRECURSORES DE COBALTO(II)	34
4.1. Caracterização do precursor <i>trans</i> -[Co(MeCN) ₄ (thf) ₂][CoCl ₃ MeCN] ₂	38
4.2. Reação entre precursores “LiV(OBu ^t) ₄ ” e [CoCl ₂ (tmed)] – Produto 1	42
4.3. Reação entre [Li(thf) ₂ V(μ-ONep) ₂ (ONep) ₃] e o precursor <i>trans</i> -[Co(thf) ₂ (MeCN) ₄][CoCl ₃ (MeCN)] ₂ – Produtos 2 e 3	49
5. REAÇÕES ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) E [Fe ₂ (μ-OMe) ₂ (dpm) ₄]	61
5.1. Reação direta entre [V ₂ (ONep) ₈] e [Fe ₂ (OMe) ₂ (dpm) ₄] - Produto 4	62
5.2. Estudos por difratometria de raios X de monocristal	63
5.3. Análise elementar	64
5.4. Caracterização de 4 por FTIR	66
5.5. Estudos por ressonância paramagnética eletrônica	67
5.6. Medidas magnéticas	70
5.7. Considerações finais sobre o sistema	73
6. REAÇÕES ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) E HALOCOMPLEXOS DE FERRO(II)	75
6.1. Caracterização do precursor [Fe ₂ (μ-I) ₂ Fe(HOCy) ₄]	78

6.2. Síntese do complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OCy})_2\text{V}(\text{OCy})_2(\text{HOCy})]$ - Produto 5.....	82
6.3. Ensaio de solubilidade	83
6.4. Estudos por difratometria de raios X de monocristal.....	83
6.5. Estudos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho	86
6.6. Análise elementar	86
6.7. Estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	86
6.8. Considerações finais sobre esta síntese	90
7. SÍNTESE DE ALCÓXIDOS HOMOMETÁLICOS DE VANÁDIO(IV)	92
7.1. Síntese do $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ – Produtos 6 e 6 ¹⁸⁷	94
7.2. Difratometria de raios X de monocristal	96
7.3. Análise do produto 6 por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua	99
7.4. Propriedades dinâmicas da magnetização	104
7.5. Cálculos por DFT	110
7.6. Considerações finais acerca dessa síntese	113
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	115
8.1. Reações envolvendo vanádio(IV) e cobalto(II)	115
8.2. Reações envolvendo vanádio(IV) e ferro(III).....	115
8.3. Reações envolvendo vanádio(IV) e ferro(II).....	116
8.4. Síntese de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV)	116
8.5. Conclusão geral	117
9. REFERÊNCIAS.....	118
10. Anexos	130

1. INTRODUÇÃO

O campo de estudos conhecido como magnetismo molecular foi uma evolução natural do estudo da interação entre matéria e o campo magnético. Inicialmente, a ciência da Magnetoquímica consistia em uma ferramenta de caracterização de sistemas químicos baseada em medidas de momento e susceptibilidade magnéticos,¹ assim como sua conexão intrínseca com a estrutura eletrônica dos compostos estudados. A compreensão da relação entre as propriedades químicas e magnéticas de um sistema permitiu a evolução deste campo no sentido da aplicação direta dos seus conceitos (como por exemplo as regras que regem a interação entre centros paramagnéticos em um sistema polinuclear) na preparação de compostos moleculares com comportamento magnético desejado.^{2,3}

Assim se desenvolve o magnetismo molecular, um rico campo multidisciplinar, recebendo contribuições principalmente da química e da física, mas cujo produto de trabalho pode estar associado a inúmeros campos de aplicação, como a eletrônica, spintrônica ou computação quântica.⁴

O magnetismo molecular pode ser dividido entre duas grandes áreas. A primeira trata de “magnetos baseados em moléculas”, uma abordagem que visa reproduzir, em sistemas moleculares poliméricos de estrutura bi- ou tridimensional, as propriedades magnéticas de sólidos inorgânicos classicamente empregados como magnetos (como óxidos de metais de transição ou ligas metálicas). Nestes complexos, busca-se explorar as interações magnéticas entre centros metálicos na rede polimérica para levar a materiais que se arranjam magneticamente em elevadas temperaturas. Dessa forma, esses magnetos baseados em moléculas se comportam como sistemas magnéticos clássicos (como óxidos de metais de transição ou ligas metálicas), mas com as vantagens típicas de materiais moleculares (como transparência, baixa densidade, flexibilidade entre outras).^{4,5}

Uma segunda área, mais recente, trata dos magnetos de uma molécula. Descobertos ao se avaliar as propriedades dinâmicas da magnetização de um cluster contendo doze centros de manganês, estas moléculas inauguraram uma nova era no magnetismo molecular. É possível observar nestes SMM (da sigla em inglês, *single-molecule magnets*), através de medidas feitas em “bulk”, propriedades intrinsecamente quânticas do magnetismo, tornando-os uma classe única de sistemas

que atrai grande interesse e que tem potencial, tanto para aplicação em tecnologias de armazenagem ou processamento magnéticos de informação, ou na spintrônica,⁶ quanto para o estudo mais fundamental do comportamento destes sistemas.

1.1. A origem dos magnetos de uma molécula

A descrição do comportamento dinâmico da magnetização da molécula $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{OAc})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Figura 1),^{7,8} referenciada daqui em diante como Mn_{12} , foi feita pela primeira vez em 1993 por Sessoli e colaboradores.^{9,10} Esse agregado molecular contém oito centros de manganês(III) ligados a um caroço tetranuclear de íons Mn^{IV} . Os íons manganês(IV) ligam-se entre si através de pontes oxo (O^{2-}), enquanto se conectam aos centros metálicos periféricos através de pontes acetato (CH_3COO^-). Ligantes acetato também fazem ligações em ponte entre os íons manganês(III).



Figura 1 – Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{OAc})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$.⁸ Os átomos em verde correspondem aos centros de Mn^{IV} (*spin down*), ao passo de que os em laranja correspondem aos centros de Mn^{III} (*spin up*).

O Mn_{12} apresenta estado fundamental caracterizado por um valor do número quântico do momento angular de *spin* total (S) igual a 10. Este estado fundamental indica um acoplamento de natureza antiferromagnética entre os centros de Mn^{III} (d^4 spin alto, $S = 2$) e os quatro íons de Mn^{IV} (d^3 , $S = 3/2$), conforme representado esquematicamente na (Figura 2). O estado fundamental foi confirmado por estudos de EPR e medidas de susceptibilidade magnética com corrente alternada.⁹ Estas últimas também evidenciaram um comportamento até então inédito em moléculas discretas: a relaxação lenta da magnetização na presença de campo alternado com frequências de oscilação mais altas.

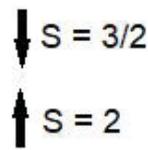


Figura 2 – Representação da orientação relativa dos momentos angulares de spin nos diferentes centros metálicos na molécula de Mn₁₂. Baseado na imagem de Gatteschi *et al.*⁸

Este fenômeno foi atribuído à presença de anisotropia magnética do tipo Ising no sistema de Mn₁₂.⁹ A anisotropia magnética foi muito estudada em nanopartículas de materiais magnéticos, pertencentes à classe dos superparamagnetos.⁸ Os superparamagnetos são substâncias, tipicamente óxidos ou ligas metálicas, que apresentam comportamento ferro- ou ferrimagnético. Para que este fenômeno se manifeste, é necessário que a dimensão das partículas do material esteja abaixo do tamanho médio dos seus domínios magnéticos numa rede estendida; assim, as partículas dos superparamagnetos correspondem a monodomínios magnéticos.⁸

A anisotropia do tipo Ising é definida por um eixo preferencial em que a magnetização do sistema se alinha, de modo que a energia total do sistema seja mínima. Esta situação se encontra representada na Figura 3. A curva na figura representa a energia em função da orientação do momento magnético para uma partícula, se comparada a uma direção arbitrária de referência. Os mínimos da curva representam as orientações preferenciais da magnetização, e definem a direção do eixo fácil.

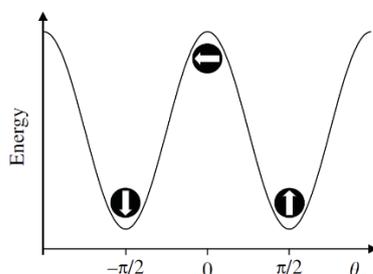


Figura 3 – Representação gráfica da biestabilidade energética em partículas magnéticas na ausência de um campo magnético.⁸

Para um determinado conjunto de partículas na ausência de um campo magnético externo, a tendência é de que a metade apresente momento magnético

orientado num dos sentidos do eixo fácil, enquanto a outra metade apresentaria o alinhamento contrário. O somatório total dos momentos magnéticos individuais seria então nulo. Entretanto, quando magnetizadas, uma quantidade maior de partículas se encontrará em um dos estados se comparada ao outro. Nesta situação, a existência deste tipo de anisotropia magnética gera uma barreira energética para a inversão da magnetização, como representado na Figura 3. Na prática, esta barreira corresponde a um impedimento para que uma determinada partícula, uma vez magnetizada em um sentido, sofra uma inversão na orientação do seu momento magnético. A ocorrência desta inversão se deve ao processo de relaxação magnética, e leva à perda do momento magnético resultante em um conjunto de partículas.

A magnitude da barreira para inversão magnética pode ser quantificada, em partículas de domínio único, em função da constante de anisotropia (K) do material em questão e o volume da partícula (V), conforme a Equação 1.⁸

$$\Delta U = KV \quad [1]$$

O processo de relaxação segue uma lei exponencial de velocidade, em que se define o tempo médio que uma determinada partícula levaria para sofrer inversão da magnetização (chamado de tempo de relaxação de Néel, τ_N). A Equação 2 define a lei que determina τ_N .⁸

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad [2]$$

A molécula de Mn_{12} , quando submetida a medidas em campo magnético alternado, mostrou um comportamento de relaxação lenta da magnetização muito semelhante ao de partículas superparamagnéticas.¹⁰ A lei exponencial para o ajuste dos tempos de relaxação extraídos das medidas magnéticas é idêntica, e o volume calculado para as partículas está na mesma ordem de grandeza de uma única molécula (diâmetro calculado de 17 Å, ao passo de que a maior distância entre centros metálicos registrada no agregado polinuclear é de 8,6 Å).

A origem da anisotropia magnética observada no Mn_{12} , anisotropia esta responsável pelo comportamento dinâmico da magnetização observado nessa molécula, está no desdobramento de campo zero (D). Esta interação atua no estado

fundamental de *spin* de modo a quebrar a degenerescência dos estados M_S , de acordo com o Hamiltoniano descrito na Equação 3.

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad [3]$$

Nesta equação, definem-se dois parâmetros principais que determinam o ordenamento de energia dos estados M_S em um sistema magnético. O parâmetro D , chamado de parâmetro de desdobramento de campo zero axial, define a separação das energias dos estados com diferente valor absoluto de M_S ,¹¹ enquanto o parâmetro E (parâmetro de desdobramento de campo zero rômbo, associado à anisotropia no plano perpendicular ao eixo principal) tem como efeito a mistura de estados com diferentes valores de $|M_S|$,¹¹ e perturba suas energias dessa forma. Para o caso do Mn_{12} , a anisotropia é do tipo uniaxial, o que determina equivalência por simetria dos eixos x e y no sistema e portanto E é nulo.¹⁰

Na ausência de anisotropia no plano xy (também conhecida como anisotropia transversa), a energia do sistema em campo zero se divide em estados duplamente degenerados (à exceção do estado $M_S = 0$), onde a energia de cada um deles é definida apenas pelo primeiro termo da Equação 3. Na Figura 4(a) está representado esquematicamente um diagrama de energias que ilustra este caso de maneira genérica, quando o valor para o parâmetro D é negativo (caso chamado de anisotropia de eixo fácil).^{8,10,11} Na figura, o poço de potencial da esquerda se refere a valores de M_S negativos, e o poço da direita corresponde aos valores positivos. Para o Mn_{12} , o estado fundamental corresponde a $M_S = \pm 10$, na ausência de um campo magnético.

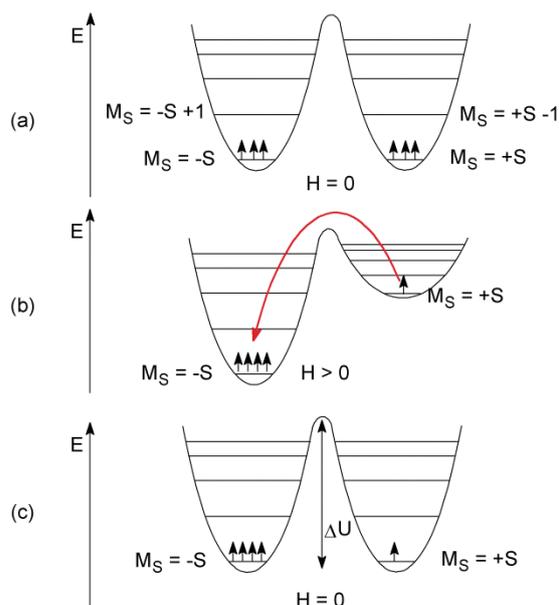


Figura 4 – Representação de um duplo poço de potencial para os estados de spin de um SMM. Em (a), a distribuição de população do sistema em situação de equilíbrio, desmagnetizado. Em (b), o efeito de um campo magnético não-nulo sobre a população dos diferentes estados de spin. Em (c), a distribuição da população entre os estados após a remoção do campo magnético. Imagem baseada em Gatteschi e Sessoli, 2003.¹¹

O diagrama de energias que define os poços de potencial da Figura 4a é análogo àquele apresentado por sistemas superparamagnéticos (Figura 3), e a distribuição dos estados de energia quando $D < 0$ estabelece uma situação de biestabilidade que é responsável pela relaxação lenta registrada para o Mn_{12} e para diversos outros SMM publicados posteriormente.

Esse sistema, em situação de equilíbrio térmico, apresenta distribuição de população homogênea entre os dois poços de energia potencial (referentes aos estados $M_S = +S$ e $-S$; Figura 4a). A aplicação de um campo magnético forte modifica a distribuição da população devido ao abaixamento da energia de um dos estados (por exemplo $M_S = -S$) na presença do campo (Figura 4b), devido ao Efeito Zeeman. Isto leva à magnetização do sistema. Contudo, a existência de desdobramento de campo zero determina, uma vez que o campo magnético seja retirado, o estabelecimento de uma barreira de energia (ΔU – Figura 4c) que impede que a população se redistribua e retorne ao estado inicial de equilíbrio. Quando a energia térmica é baixa, a relaxação do sistema é dificultada e, portanto, o conjunto de moléculas se mantém magnetizado como no caso de um magneto clássico.

Numericamente, a magnitude desta barreira é dada pela equação 4, quando S é inteiro, e pela equação 5, quando S é semi-inteiro. Elas são válidas para sistemas com simetria uniaxial, pois nesse caso as funções de onda podem ser bem descritas apenas pelo valor de M_S .⁸

$$\Delta U = |D|S^2 \quad [4]$$

$$\Delta U = |D|S^2 - 1/4 \quad [5]$$

Nestas equações, S corresponde ao número quântico do momento angular de spin total da molécula em seu estado fundamental, produto dos acoplamentos de troca magnética que se manifestam no complexo polinuclear. D corresponde ao parâmetro de desdobramento de campo zero axial, produto de interações dipolares entre os elétrons, bem como da interação *spin*-órbita entre os diferentes estados da configuração eletrônica da molécula. Nas equações acima, ΔU representa a diferença de energia entre o estado fundamental ($M_S = \pm S$) e o estado de maior energia no diagrama da Figura 4.

A biestabilidade dos estados de *spin* apresentada pelo Mn_{12} leva a um comportamento peculiar, para um sistema molecular, quando estudado por susceptometria em corrente alternada. A amostra, nessas medidas, é submetida a um campo magnético oscilante, cuja frequência é variada em uma varredura crescente. Um sistema paramagnético normal, submetido a essas condições, não sofre nenhum efeito sob ação desse campo oscilante. Contudo, amostras que apresentem a característica de relaxação lenta demonstram um comportamento da sua magnetização que pode ser decomposto com base nas equações 6 e 7.¹²

$$M_t = M_0 + M_1 \cos \omega t \cos \phi + M_1 \sin \omega t \sin \phi \quad [6]$$

$$\chi' = \frac{M_1 \cos \phi}{H_1} ; \chi'' = \frac{M_1 \sin \phi}{H_1} \quad [7]$$

Nas equações acima, M_0 corresponde à magnetização de equilíbrio do sistema em um determinado valor de campo magnético; ω corresponde à frequência do campo oscilante e ϕ ao ângulo de defasagem entre a magnetização da amostra e o campo magnético oscilante. Assim, através da relação entre a magnetização e a susceptibilidade magnética ($\chi = M_0/H$), é possível escrever a equação 7 para representar duas componentes da susceptibilidade: uma em fase (ou real, χ') e outra fora de fase (ou imaginária, χ'').

O significado principal dessas equações é o fato de que a magnetização de sistemas que apresentam tempos de relaxação muito longos, quando submetidos a

campos magnéticos oscilantes de determinadas frequências, são incapazes de acompanhar a oscilação do campo externo e permanecem em uma configuração “bloqueada”. A ocorrência desse estado é dependente da frequência do campo oscilante, e está intimamente relacionada com o tempo de relaxação médio do sistema (τ). Se a frequência ω for muito maior do que o recíproco do tempo de relaxação ($\omega\tau \gg 1$), a susceptibilidade será descrita pelas seguintes equações:

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2 \tau^2} + \chi_S \quad [8]$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega\tau(\chi_T - \chi_S)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [9]$$

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad [10]$$

Onde χ_T corresponde à susceptibilidade magnética em campo estático (chamada de susceptibilidade isotérmica), e χ_S à susceptibilidade magnética adiabática. As equações acima podem ser utilizadas para calcular os valores de τ , e esses podem ser correlacionados à barreira de energia de inversão da magnetização, ΔU , através da Equação de Arrhenius, assumindo um mecanismo de ativação térmica para a relaxação magnética do sistema.

A biestabilidade apresentada pela molécula Mn_{12} , além de gerar a relaxação lenta da magnetização observável nas medidas de susceptometria AC, faz com que ocorra retenção da magnetização na ausência de campo magnético (apresentando portanto magnetização remanescente, característica típica de magnetos baseados do tipo *bulk*). Isso leva à manifestação de coercividade, definida como a intensidade de campo que, aplicada na direção contrária à magnetização do sistema, é suficiente para desmagnetizá-lo completamente. Essas duas propriedades, até então nunca observadas em sistemas moleculares discretos, definiram a caracterização do Mn_{12} como o primeiro magneto baseado em uma única molécula, embora o comportamento se manifeste apenas em temperaturas muito baixas (da ordem de 2-3 K).¹⁰ A curva de histerese gerada por esse composto se encontra na Figura 5, de modo a ilustrar o fenômeno descrito acima.

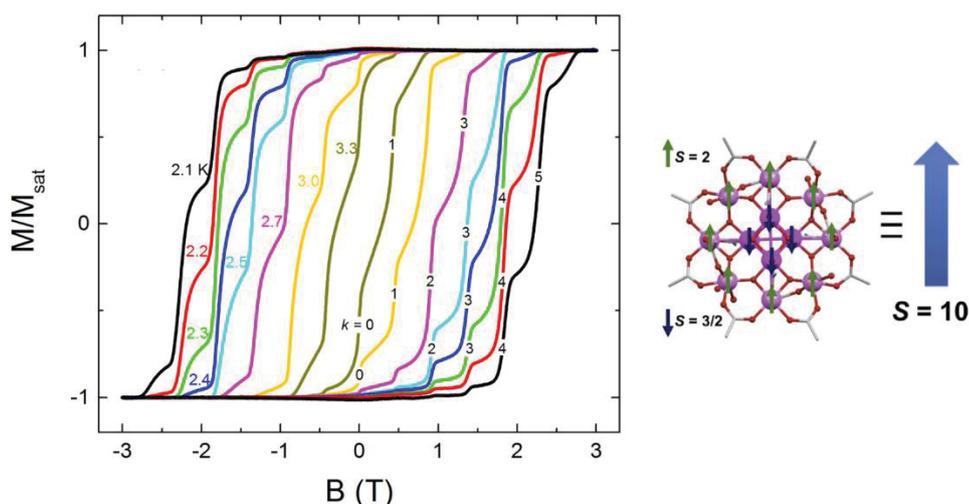


Figura 5 – Curva de histerese magnética apresentada pelo sistema $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ em diversas temperaturas.¹³

O importante diferencial do Mn_{12} e de sistemas similares, que os define como SMM, é que este comportamento tem origem estrita na estrutura eletrônica da molécula isolada, independentemente de interações entre moléculas para gerar um efeito cooperativo. Isso corresponde a uma redução drástica na dimensão do sistema magnético se comparado a magnetos tradicionais, requisito fundamental à miniaturização de componentes eletrônicos.

Pode-se observar na Figura 5 que, conforme a temperatura na qual a medida é feita aumenta (portanto, conforme a energia térmica média do sistema é aumentada), menor é a coercividade observada para o sistema. Esse comportamento está associado à relaxação da magnetização através da superação da barreira para inversão por ação da energia térmica. Dessa forma, o aumento da magnitude total da barreira energética permitiria que esse fenômeno se manifestasse em temperaturas cada vez mais elevadas. De fato, esse segue como um dos grandes objetivos nesse campo de estudos: o aumento da temperatura na qual a relaxação lenta da magnetização se observa. Isso abre a grande possibilidade do emprego desse tipo de sistema em dispositivos de armazenamento e/ou processamento de informação. A escala molecular dos SMM representaria um salto tecnológico na confecção destes dispositivos, pois a miniaturização aumentaria em grande medida sua performance através do aumento da densidade de elementos magnéticos independentes.

Tendo em vista estas possibilidades, após a descrição das propriedades dinâmicas da magnetização do Mn_{12} , uma grande gama de compostos foi estudada,

assim como diversas modificações feitas na própria estrutura desta molécula, de modo a aprimorar sua performance em termos de temperatura de bloqueio e magnitude da barreira de energia de inversão.^{4,14}

1.2. A relevância da barreira de energia e estratégias sintéticas de SMM

As equações 4 e 5 estimam o valor teórico da barreira de inversão da magnetização, assumindo um processo de relaxação essencialmente térmico.¹¹ Entretanto, ao se empregar a metodologia descrita na seção anterior (com medidas de susceptibilidade AC e as equações 8-10), as barreiras de energia efetivas (ΔU_{eff}) extraídas do tratamento dos dados são numericamente menores do que as descritas pelas equações 4 e 5.

Os processos de relaxação termicamente ativada se fundamentam na interação do spin com vibrações na rede cristalina (os fônons). Em termos mecânico-quânticos, a interação *spin*-fônon conecta estados separados por $\Delta M_S = \pm 1$,¹¹ ou seja, estados adjacentes em energia, o que exige a superação de todos os degraus formados pelos níveis de energia no poço de potencial para que o sistema relaxe completamente por esta rota (Figura 4). Ela também se dá com a dispersão da energia acumulada pela rede, sendo afetada diretamente pela temperatura do sistema. Em temperaturas muito baixas, este processo ocorre muito lentamente.

Entretanto, um sistema quântico pode apresentar alternativas ao mecanismo *spin*-fônon para a superação da barreira de potencial. Nominalmente, a possibilidade de tunelamento da função de onda soma-se à relaxação termicamente ativada e efetivamente encurta o tempo de relaxação observado nos SMM. Nessas condições a barreira de energia efetivamente calculada a partir dos tempos de relaxação tende a ser menor do que a barreira teórica dada pelas equações 4 e 5.

Além disso, os dois processos (relaxação *spin*-fônon e por tunelamento) podem se combinar, particularmente nos casos em que estados excitados no poço de potencial estão sujeitos a sofrer tunelamento. Este mecanismo é denominado tunelamento termicamente ativado ou assistido por fônons.

Por fim, a própria presença de campos magnéticos pode induzir o tunelamento. Quando as energias de diferentes estados M_S se equiparam em determinados valores de campo, o tunelamento ocorre livremente e leva a feições marcantes nas medidas

magnéticas, como a presença de “degraus” na curva de histerese magnética registrada para o próprio Mn₁₂ (Figura 5).^{8,10,11}

A ocorrência do tunelamento quântico se dá pela interação do estado fundamental com estados excitados, através de diversos mecanismos. Um deles, que pode ocorrer inclusive em ambientes de alta simetria, é dado pelos operadores de Stevens, dependentes da simetria do sistema e operantes mesmo em sistemas cúbicos.¹¹ Outro mecanismo atuante ocorre em ambientes de baixa simetria. Nesses casos, o sistema não pode ser adequadamente descrito apenas pelo primeiro termo da Equação 3, necessitando também dos termos de anisotropia transversa (modulados pelo parâmetro E), que acoplam estados com $\Delta M_S = \pm 2$.

O tunelamento quântico é de extrema relevância na estabilidade cinética de magnetos de uma molécula. Sua presença leva à perda de informação magnética, o que impede aplicações como o armazenamento de informação. Embora esse fenômeno não possa ser de todo eliminado, seus efeitos podem ser drasticamente reduzidos em sistemas que apresentem alta simetria (ausência de anisotropia transversa), ou uma elevada barreira energética para inversão da magnetização. Neste contexto a magnitude da barreira energética (equações 4 e 5) novamente adquire grande importância, não só para que a temperatura na qual o comportamento de SMM se manifesta (também conhecida como temperatura de bloqueio) sejam progressivamente maiores, mas também para que o tunelamento seja atenuado.

Historicamente, a principal estratégia empregada na tentativa de síntese de novos SMM tem sido a preparação de sistemas com maior momento angular de *spin* total (S), assim como com parâmetro D negativo e de grande magnitude e ausência de rombicidade (sistemas com simetria axial e E desprezível). Essa abordagem produziu um grande número de moléculas que de fato apresentam as propriedades de SMM, mas pouco progresso no aumento da temperatura de bloqueio.^{4,15}

De fato, tratando-se somente de complexos polinucleares contendo manganês nos seus diversos estados de oxidação, observa-se uma ampla gama de compostos descritos com diferentes nuclearidades, de Mn₃ a Mn₁₂, e até mesmo Mn₈₄,^{4,10,16-18} mas apenas o composto hexanuclear [Mn^{III}₆(dmbz)₆(etsao)₆(EtOH)₆] (dmbz = 3,5-dimetilbenzoato, H₂etsao = oxima da 2-hidroxifenilpropanona) apresentou barreira de energia para inversão da magnetização superior à do Mn₁₂ ($\Delta U_{\text{eff}} = 61,9 \text{ cm}^{-1}$ para

Mn₆ contra 50,0 cm⁻¹ para Mn₁₂).¹⁶ A razão para isso se encontra em dois fatores principais.^{4,8,15}

Em primeiro lugar, a despeito da possibilidade de se obter complexos de elevada nuclearidade, o controle sintético das interações magnéticas entre os íons metálicos não é tão simples. Logo, a obtenção (intencional ou não) de agregados formados por muitos centros metálicos não garante que os *spins* individuais se alinhem ferromagneticamente. Interações antiferromagnéticas entre esses centros são mais comuns, levando à formação de moléculas com *S* muito pequeno (como exemplo, a molécula de Mn₈₄ apresenta *S* = 6).¹⁸

O segundo fator diz respeito à anisotropia magnética, ou sua medida mais útil na forma do parâmetro de desdobramento de campo zero axial (*D*). Uma abordagem muito usual na tentativa de síntese de SMM consiste em empregar blocos construtores que possuam, individualmente, elevada anisotropia magnética (a chamada anisotropia *single-ion*), como a apresentada por complexos de Mn^{III}. Embora a anisotropia *single-ion* seja uma fonte expressiva da anisotropia total de complexos polinucleares, a tendência observada é que os agregados possuam $|D|$ inferior ao de seus blocos construtores.^{15,19} Isso advém da natureza tensorial do desdobramento de campo zero, que torna muito difícil que as anisotropias individuais se combinem de modo a formar uma molécula mais anisotrópica do que são as suas partes.

Essas duas observações lançam dúvidas sobre a estratégia tradicional de obtenção de SMM: a síntese de moléculas de alta anisotropia e com elevado valor de *S*. Entretanto, a observação de relaxação lenta da magnetização em complexos mononucleares de lantanídeos em 2003 forneceu uma abordagem alternativa para o progresso nesse campo de conhecimento.²⁰

1.3. SMM Mononucleares

Os primeiros sistemas mononucleares a apresentar evidências de relaxação lenta da magnetização de origem puramente molecular foram as espécies (TBA)[Pc₂Ln], onde TBA = tetrabutilamônio, Pc = ftalocianina e Ln (íon lantanídeo) = Tb^{III} ou Dy^{III}, descritas por Ishikawa e colaboradores.^{20,21} A anisotropia observada nestes complexos de íons Ln³⁺ tem origem no seu momento angular orbital não-compensado. Uma vez que os elétrons *f* não interagem significativamente com as nuvens eletrônicas de ligantes, como ocorre extensivamente em complexos de metais

do bloco d , os orbitais f permanecem degenerados em energia, sofrendo o efeito direto do acoplamento *spin*-órbita em primeira ordem.⁶

O campo de estudos relacionado aos SMM já havia se expandido na direção de incorporar as características únicas dos lantanídeos (sua elevada anisotropia magnética é empregada não só no campo do magnetismo molecular, mas também na fabricação de magnetos tradicionais) em benefício das propriedades magnéticas das moléculas isoladas. Compostos como os descritos por Ishikawa e colaboradores, mencionados acima, representam um marco neste progresso e passaram a ser denominados magnetos de uma molécula mononucleares (*mononuclear SMM*, MSMM), ou magnetos de um íon (*single ion magnets*, SIM). Pela simplicidade do termo, a denominação SIM será adotada nesta tese.

A maioria dos complexos caracterizados como SIM poderiam ter seu status de magnetos questionado. Uma grande parte destes compostos apresentam coercividade e/ou magnetização remanescente muito pequenos, e necessitam de experimentos realizados na presença de campos magnéticos estáticos para a observação efetiva de relaxação lenta em medidas de susceptibilidade em campo alternado. Isso contrasta com a característica mais importante e definitiva de um magneto, molecular ou clássico, que é a capacidade de reter magnetização em campo zero e a necessidade de um campo coercivo para a perda da magnetização remanescente.¹⁵

Entretanto, o aprofundamento do estudo dessa sub-classe dos SMM é valioso para a compreensão dos mecanismos que correlacionam a estrutura eletrônica e molecular à anisotropia magnética. Com isso, busca-se explorar as características dos blocos construtores mononucleares na síntese de SMM com nuclearidades maiores, sem acarretar a perda de anisotropia como normalmente se observa nos compostos polinucleares.²²

Além disso, os estudos dos SIM geraram recentemente resultados muito positivos para o campo dos SMM como um todo, com a descrição do comportamento do complexo $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (onde Cp^{ttt} = 1,2,4-tris-*terc*-butilciclopentadienila) por Goodwin e Mills.²³ Este complexo apresenta, dentre todos os SMM descritos desde o Mn_{12} , a maior barreira para inversão da magnetização e a maior temperatura de bloqueio. Esse complexo apresenta T_B de 60 K, quase quinze vezes superior à registrada para o $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{dmbz})_6(\text{etsao})_6(\text{EtOH})_6]$.

A chave para o sucesso destes complexos se encontra na sua simetria quase axial, atingida através da abstração de um ligante Cl^- da esfera de coordenação do precursor $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2\text{Cl}]$.^{23,24} A simetria axial minimiza rotas de relaxação que incluam tunelamento quântico, uma ocorrência muito comum em diversos SIM e que determina baixos valores de coercividade. Os resultados do disprosoceno representam um marco importantíssimo no estudo dos magnetos de uma molécula por aproximá-los cada vez mais da temperatura de nitrogênio líquido, ou seja, no caminho para temperaturas de bloqueio mais acessíveis tecnologicamente.^{23,25}

O campo de estudo dos SIM, entretanto, não se limita apenas a complexos contendo íons lantanídeos. Em 2010, Long e colaboradores descreveram as propriedades de relaxação lenta, induzida por campo magnético, em uma família de complexos tetracoordenados de ferro(II) em geometria piramidal de base trigonal distorcida.^{26,27} Esses estudos representam as primeiras investigações de grande repercussão acerca da possibilidade de obtenção de SIM empregado íons metálicos notavelmente menos anisotrópicos do que o térbio(III) e disprósio(III) dos complexos descritos por Ishikawa.²⁸

Nesta linha, diversos pesquisadores relataram a preparação e caracterização experimental de SIM que apresentam relaxação lenta na ausência de campo estático, principalmente em complexos de ferro(I-III) e cobalto(II) ou mesmo complexos de valência mista contendo centros paramagnéticos de cobalto(II) *spin* alto ($S = 3/2$) juntamente com centros diamagnéticos de cobalto(III) *spin* baixo.^{15,28-33} Esforços têm sido dedicados também à descrição mecânico-quântica desses sistemas mononucleares que podem inclusive funcionar como blocos construtores, de modo a traçar correlações entre estrutura eletrônica e molecular que permitam otimizar a anisotropia magnética.^{28,33,34}

Particularmente, o trabalho publicado por Gomez-Coca e colaboradores³³ inclui o cálculo da magnitude e do sinal dos parâmetros de desdobramento de campo zero (D) de uma ampla gama de complexos hipotéticos com ligantes NH_3 ou cloreto, e com diferentes configurações eletrônicas (d^1 a d^9) e geometrias de coordenação. Embora se trate de um cálculo extremamente aproximado, os resultados são coincidentes com os valores dos parâmetros D de diversos complexos já relatados na literatura,²⁸ mostrando um bom grau de concordância e servindo como uma referência rápida na previsão do comportamento magnético de compostos mononucleares. Além dos

cálculos qualitativos, simulações mais detalhadas considerando sistemas específicos também foram realizados em nível quantitativo, através das quais foi possível prever magnitude e sinal do parâmetro de desdobramento de campo zero de vários SIM já caracterizados experimentalmente, incluindo a série de complexos de ferro(II) de Long e colaboradores.^{35,36}

Em resumo, o estudo do comportamento magnético de compostos single-ion, bem como da sua aplicação na obtenção de SMM com temperaturas de bloqueio mais altas, é uma das áreas mais promissoras dentro do magnetismo molecular. De fato, os SIM baseados em lantanídeos estão mais próximos de serem efetivamente aplicados em dispositivos que façam uso das propriedades únicas dos SMM, mas os estudos de sistemas com metais do bloco *d* também mostram que ainda há terreno a ser explorado, tanto em termos de ciência fundamental quanto visando aplicações futuras. É nesse contexto que se insere o presente trabalho – no emprego de metais da primeira série de transição para a formação de SMM de baixa nuclearidade.

1.4. Síntese e estudos do comportamento magnético em alcóxidos de vanádio(IV) não oxo

O uso de espécies com apenas um elétron desemparelhado no estudo quântico do comportamento magnético é uma estratégia que foi muito explorada no início da magnetoquímica. Em destaque, o trabalho clássico de Bleaney e Bowers, que caracterizou o comportamento antiferromagnético em $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$,³⁷ é um dos primeiros exemplos a serem invocados para se discutir a interação de troca. Entretanto, seu emprego no âmbito do magnetismo molecular, particularmente em se tratando dos SMM, é ainda limitado, em vista do baixo momento magnético intrínseco destas espécies.

Nesse contexto um grau crescente de interesse vem sendo dirigido a complexos mononucleares de vanádio(IV) para aplicação no processamento quântico de informação. Estudos recentes vêm demonstrando bons resultados de coerência quântica, levantando a possibilidade de seu emprego como *bits* quânticos moleculares.³⁸⁻⁴² Para isso, dados sobre as propriedades dinâmicas do comportamento magnético destes sistemas d^1 são de suma importância.

Os complexos de vanádio(IV) podem ser divididos em duas variedades principais – sistemas contendo ligantes oxo terminais (a assim chamada “vanadila”,

VO²⁺), e os sistemas ditos “não oxo”. A presença do íon oxo terminal tem consequências drásticas na estrutura eletrônica de complexos de vanádio(IV), em virtude da força de ligação e do caráter direcional conferido pelo eixo de ligação V=O.^{43,44} Estas propriedades têm impacto muito relevante sobre o comportamento magnético apresentado por estes sistemas.^{39,44,45}

Os estudos de compostos de vanádio(IV) não oxo são raros na literatura. Isso se deve à facilidade com que centros de vanádio(IV) sofrem reações de hidrólise para a formação da espécie VO²⁺, para a qual existe, por sua vez, uma profusão de dados estruturais, eletrônicos e de reatividade já relatados. No contexto dos estudos de comportamento magnético e sua dependência com a estrutura eletrônica, trabalhos descrevendo correlações magnetoestruturais em sistemas binucleares contendo íons vanadila foram relatados.⁴⁶⁻⁵¹ Além destes, estão também disponíveis estudos aprofundados em complexos mononucleares por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), uma técnica capaz de fornecer informações refinadas através da análise dos tensores giromagnético e de interação hiperfina.⁵²⁻⁵⁷

O nosso grupo de pesquisa apresentou várias contribuições à literatura relativas à síntese de alcóxidos de vanádio(IV),⁵⁸⁻⁶¹ inicialmente com o propósito de viabilizá-los como precursores na obtenção de óxidos homo- e heterometálicos de vanádio. Esta proposta baseava-se no fato de não existirem precursores alcóxidos comerciais para óxidos do metal neste estado de oxidação.⁶²⁻⁶⁴

O uso de ligantes do tipo alcóxido (⁻OR, R = alquil) é interessante do ponto de vista sintético, uma vez que eles podem apresentar características úteis na obtenção de estruturas diversas. Sua capacidade de se coordenar de forma terminal, ou em pontes μ_2 ou μ_3 , por exemplo, determina uma rica gama de possíveis estruturas polinucleares homo- ou heterometálicas.^{65,66} Além disso, a natureza σ - e π -doadora e a dureza do átomo doador desses ligantes determina uma boa afinidade por metais em elevado estado de oxidação, conferindo estabilidade aos complexos formados (uma característica muito útil na química do V^{IV}). Por fim, a escolha adequada de grupos R volumosos pode conferir proteção química aos complexos formados, pois o efeito estérico dos ligantes é um dos fatores que auxilia na manutenção do vanádio(IV) em sua forma não oxo.^{58,67}

O controle do volume dos grupos R permite também fazer uma seleção tanto da nuclearidade quanto do ambiente de coordenação do V^{IV} nos seus alcóxidos

homolépticos. Álcoois primários e pouco volumosos foram empregados na obtenção de espécies trinucleares deste metal (com centros metálicos hexa- e pentacoordenados),⁶⁸ enquanto álcoois secundários favorecem a formação de espécies binucleares onde o vanádio(IV) é pentacoordenado.^{58,69} Por fim, o emprego de alcóxidos com grupos alquil terciários, em virtude do grande volume dos ligantes e do baixo raio covalente do vanádio(IV), leva à formação de alcóxidos mononucleares e tetracoordenados.^{58,69,70} As diferentes geometrias se encontram representadas na Figura 6.

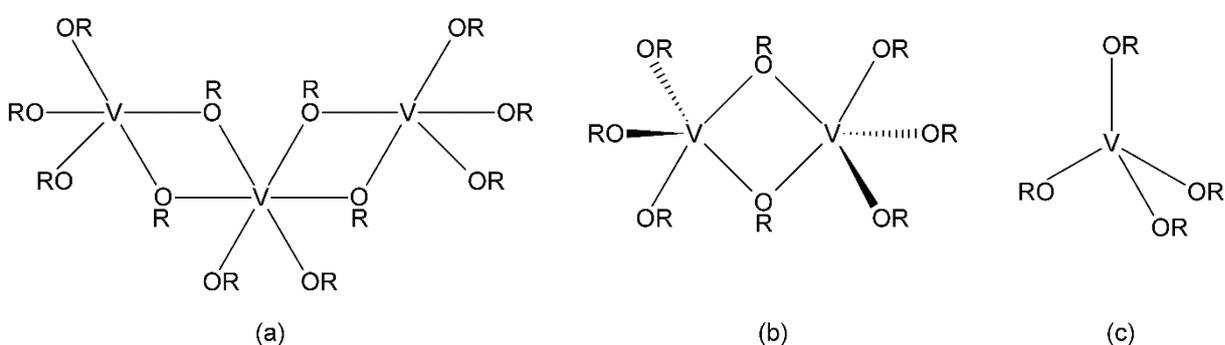


Figura 6 – Representação da estrutura molecular de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV). Em (a), a estrutura quando R = Me ou Et; em (b), estrutura quando R = Prⁱ, Cy ou Nep; em (c), estrutura quando R = Bu^t e Pe^t.

Em vista destas características específicas dos complexos de vanádio(IV) não oxo, nosso grupo de pesquisa estudou as propriedades estruturais, espectroscópicas e magnéticas de uma série de seis alcóxocomplexos do metal neste estado de oxidação.⁵⁸

Do ponto de vista do comportamento magnético, três destes complexos apresentaram características que despertaram interesse para estudos mais aprofundados. Suas estruturas no estado sólido estão representadas na Figura 7. Os três complexos consistem em moléculas contendo dois centros de vanádio(IV) em geometria bipiramidal trigonal (BPT). Apesar das diferentes distâncias e ângulos de ligação, suas estruturas são semelhantes o bastante para que eles sejam considerados compostos análogos.

A modelagem dos dados de susceptibilidade magnética molar (χ_M) obtidos para **VOPrⁱ**, **VONep** e **VOCy** em função da temperatura absoluta (T) através do uso do Hamiltoniano de troca isotrópica de Heisenberg ($\mathcal{H}_{troca} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$) permitiu ajustar as curvas experimentais $\chi_M T$ versus T de modo a extrair os valores para as constantes

de troca magnética isotrópica J . **VOPrⁱ** e **VONep** apresentaram acoplamento ferromagnético entre os centros metálicos ($J = 11,4$ e 21 cm^{-1} , respectivamente), ao passo que **VOCy** apresentou interação antiferromagnética ($J = -4,21 \text{ cm}^{-1}$).⁵⁸ Não se observou uma correlação clara entre a natureza do acoplamento magnético e os parâmetros estruturais (como os ângulos de ligação nas pontes V–O–V, por exemplo), diferentemente do já descrito para complexos binucleares de vanadila, cobre(II) ou níquel(II) na literatura.^{47-49,71-73} No entanto, apenas estes três membros da família de alcóxidos binucleares de vanádio(IV) não oxo são caracterizados estrutural e magneticamente, o que ainda dificulta o estabelecimento de tais correlações com confiabilidade.

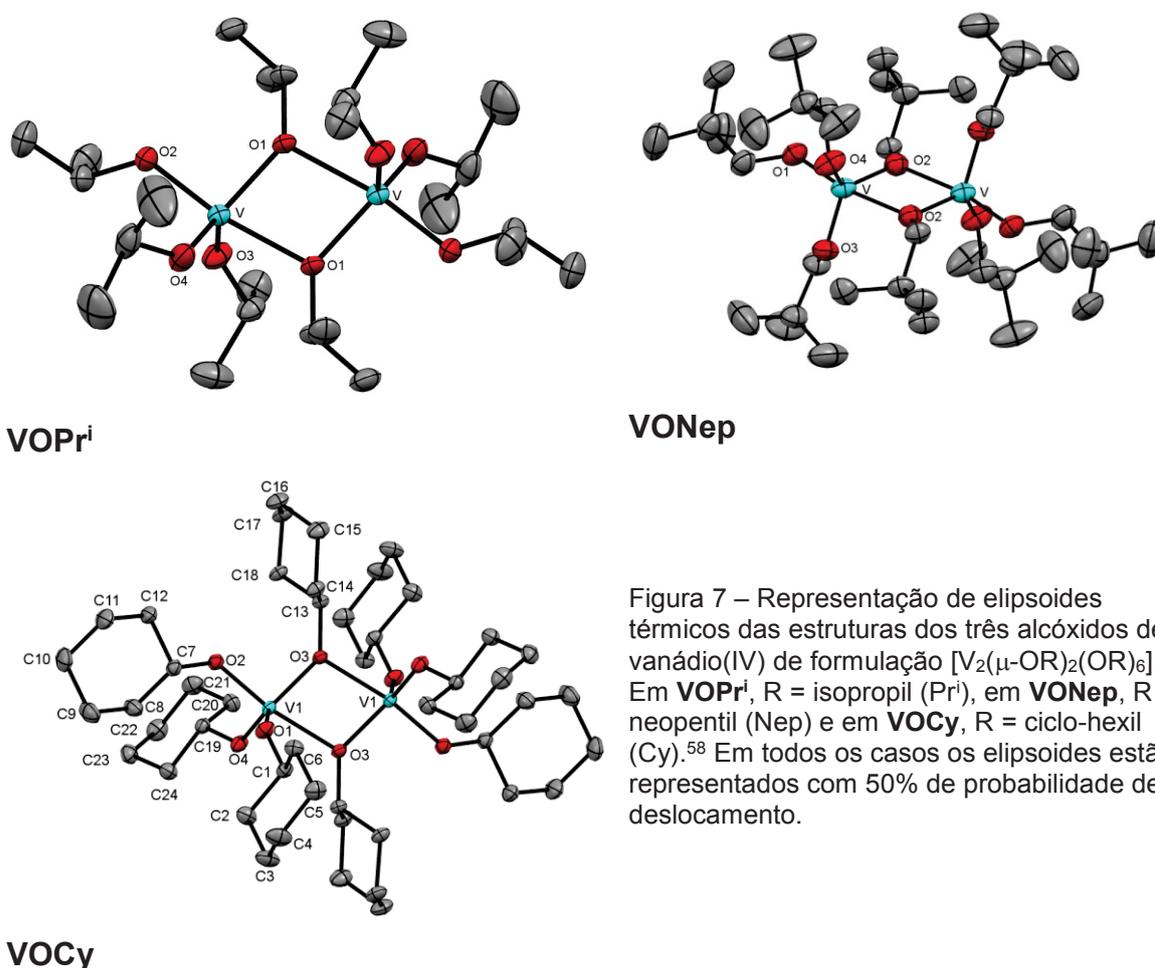


Figura 7 – Representação de elipsoides térmicos das estruturas dos três alcóxidos de vanádio(IV) de formulação $[V_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$. Em **VOPrⁱ**, R = isopropil (Prⁱ), em **VONep**, R = neopentil (Nep) e em **VOCy**, R = ciclo-hexil (Cy).⁵⁸ Em todos os casos os elipsoides estão representados com 50% de probabilidade de deslocamento.

Outro resultado interessante das medidas magnéticas destes três complexos é o valor do produto χ_{MT} (susceptibilidade molar *versus* temperatura) determinado a 300 K. Ele se encontra na faixa de $0,91\text{-}1,42 \text{ emu K mol}^{-1}$, muito superior ao calculado

pela Lei de Curie para dois íons d^1 independentes, sem acoplamento magnético e considerando paramagnetismo *spin-only* ($0,75 \text{ emu K mol}^{-1}$). Esse comportamento é indicativo da presença de contribuição orbital para a susceptibilidade,⁵⁸ um fator importante para a existência de anisotropia magnética.

Uma vez que somente **VONep** e **VOPrⁱ** apresentaram acoplamento de troca ferromagnética, fez-se a medida da susceptibilidade sob campo magnético oscilante para ambos os compostos. Observou-se relaxação lenta da magnetização induzida por campo magnético em ambos os casos (com campos da ordem de 1-2 kOe). Embora esse tipo de ocorrência seja possível com paramagnetos comuns (que se comportam como magnetos microscópicos quando na presença de um campo estático, portanto podem apresentar relaxação lenta), é notável que esse comportamento se manifeste, em **VONep** e **VOPrⁱ**, até temperaturas por volta dos 30 K.

Estes resultados são indicativos de que a contribuição orbital proposta para o vanádio(IV) nestes alcóxidos binucleares se manifeste também no comportamento dinâmico da magnetização. Neste caso, o sistema não apresentaria o comportamento de relaxação lenta em campo estático zero devido ao seu baixo S_{total} . Um baixo valor de S levaria a uma barreira de energia para inversão da magnetização (ΔU , como na Figura 4) muito pequena, e à impossibilidade de se observar relaxação lenta sem que haja um campo magnético que estabilize o estado fundamental ($M_S = -1$, por exemplo). Além da questão da magnitude da barreira, os compostos binucleares também apresentam anisotropia magnética do tipo rômbrica, com $|E/D|$ por volta de 0,27, próximo ao limite máximo da rombicidade ($|E/D| = 1/3$). Isso certamente tem consequências no comportamento dinâmico da magnetização graças ao tunelamento quântico.¹¹

A aparente existência de anisotropia advinda de contribuição orbital é reforçada pelos estudos realizados em outro complexo de vanádio(IV) com estrutura semelhante, $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$ (Figura 8 – complexo denominado **FeVOPrⁱ**). Trata-se do produto de reação entre um precursor binuclear de ferro(II) e o dímero **VOPrⁱ**, na presença de isopropanol. A estrutura de **FeVOPrⁱ** apresenta um centro de vanádio(IV) pentacoordenado, em geometria bipiramidal trigonal, em ambiente de coordenação muito similar ao observado no precursor homometálico, a única diferença sendo uma molécula de isopropanol coordenada ao metal ao invés de

um ligante alcóxido. Esta unidade “V(OPrⁱ)₂(HOPrⁱ)” se liga através de duas pontes isopropóxido a um centro de ferro(II) tetracoordenado, cuja esfera de coordenação é completada por dois ligantes iodeto terminais. A síntese de **FeVOPrⁱ** foi descrita em 2003 pelo nosso grupo de pesquisa,⁵⁹ mas os estudos do comportamento dinâmico da sua magnetização foram realizados posteriormente (resultados ainda não publicados).

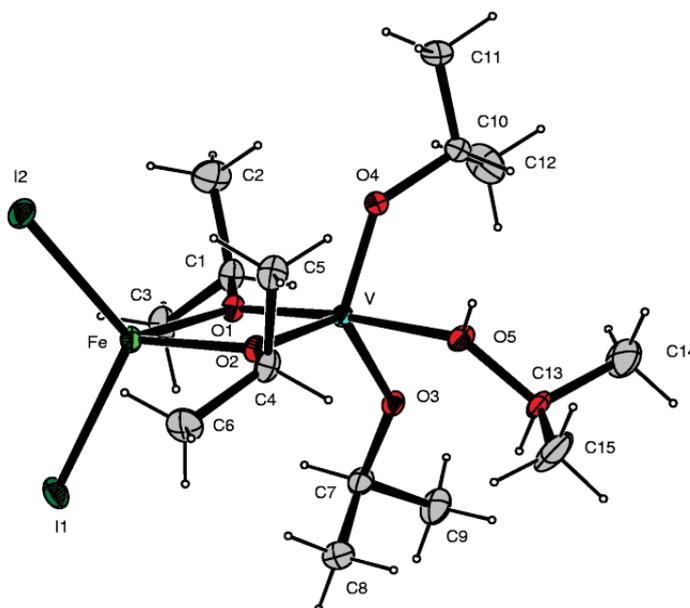


Figura 8 – Representação de elipsoides térmicos da estrutura molecular do complexo [FeI₂(μ-OPrⁱ)₂V(OPrⁱ)₂(HOPrⁱ)]. Os elipsoides estão apresentados com 50% de probabilidade de deslocamento.

A 300 K, o valor do produto χ_{MT} (medido através do método de Gouy) para **FeVOPrⁱ** é aproximadamente igual a 4,2 emu K mol⁻¹, o que é compatível com a presença de dois centros metálicos não acoplados, um com $S = 2$, correspondente ao Fe^{II} spin alto ($g = 2,26$), e o outro com $S = \frac{1}{2}$, correspondente ao V^{IV} ($g = 2,0$).⁵⁹ O valor de g superior a 2, atribuído ao ferro(II), concorda com valores observados em outros complexos mononucleares tetracoordenados de ferro, em geometria tetraédrica ou piramidal.^{26,74}

Nas medidas de susceptibilidade em corrente alternada, o complexo **FeVOPrⁱ** apresentou comportamento de SMM na ausência de um campo estático aplicado. Isso sugere que, a despeito do pequeno número de elétrons desemparelhados, a anisotropia da molécula pode ser suficiente para criar a biestabilidade dos estados magnéticos, como no poço duplo de potencial representado na Figura 4. Íons d⁶ *spin* alto (como Fe^{II}) em geometria tetraédrica podem ser bons candidatos a blocos construtores para SMM,³³ porém acredita-se que o vanádio(IV) também possa

contribuir para a anisotropia total da molécula, em vista dos resultados relatados para os complexos homometálicos **VOCy**, **VOPrⁱ** e **VONep**.

Em virtude do pequeno número de relatos acerca do comportamento magnético de espécies d^1/d^9 no âmbito da pesquisa dos SMM, discussões aprofundadas acerca das contribuições individuais destes metais para a susceptibilidade total são escassas. Sistemas com $S = 1/2$ não apresentam desdobramento de campo zero em virtude do teorema de degenerescência de Kramers, portanto em parte essa tendência poderia ser justificada.⁷⁵ Contudo, evidências sugerem que a anisotropia *single-ion*, usualmente considerada apenas em termos do desdobramento de campo zero de unidades individuais, pode ser uma contribuição importante para o ordenamento e anisotropia magnéticos em sistemas estendidos formados por unidades com $S = 1/2$, como nos sólidos inorgânicos $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 e CuBr_2 , bem como em sólidos do tipo $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$.⁷⁶

Esta anisotropia tem origem no acoplamento *spin*-órbita, que atua como uma perturbação no estado fundamental não-degenerado dos centros metálicos através do acoplamento com estados excitados próximos em energia.⁷⁵ Essa interação é capaz de conferir uma direção preferencial para a orientação dos momentos magnéticos individuais, sem quebrar a degenerescência de Kramers.

Nesse sentido, espécies *single-ion* com $S = 1/2$ podem atuar como blocos construtores e contribuir para a anisotropia total de sistemas de maior nuclearidade, levando ao comportamento de SMM induzido por campo observado nos dímeros **VOPrⁱ** e **VONep**, bem como somando-se à anisotropia do Fe^{II} no sistema **FeVOPrⁱ** para determinar o seu comportamento como SMM.

1.5. Estrutura eletrônica de complexos de vanádio(IV)

Como já discutido anteriormente, estudos estruturais, espectroscópicos e de estrutura eletrônica envolvendo espécies de vanádio(IV) não oxo são incomuns na literatura. A maioria dos poucos relatos existentes foca na estrutura eletrônica de compostos contendo ligantes polidentados, que constituem a classe mais abundante de complexos de vanádio(IV) não-oxo.^{44,77-79} Estudos envolvendo ligantes monodentados, assim como complexos com números de coordenação mais baixos (4 ou 5) são praticamente inexistentes.

Um trabalho digno de nota foi feito por Deeth em 1991, no qual se estudou a estrutura eletrônica de diversos halocomplexos de vanádio(IV), na presença ou ausência de ligantes oxo.⁸⁰ O autor descreve cálculos de DFT realizados para os compostos não oxo $[\text{VCl}_4]$, de geometria tetraédrica, e $[\text{VCl}_5]^-$, de geometria bipiramidal trigonal levemente distorcida.

No caso do complexo aniônico, cuja estrutura cristalográfica já fora anteriormente descrita, a simetria é C_{2v} , indicando uma distorção na esfera de coordenação do centro metálico (Figura 9).

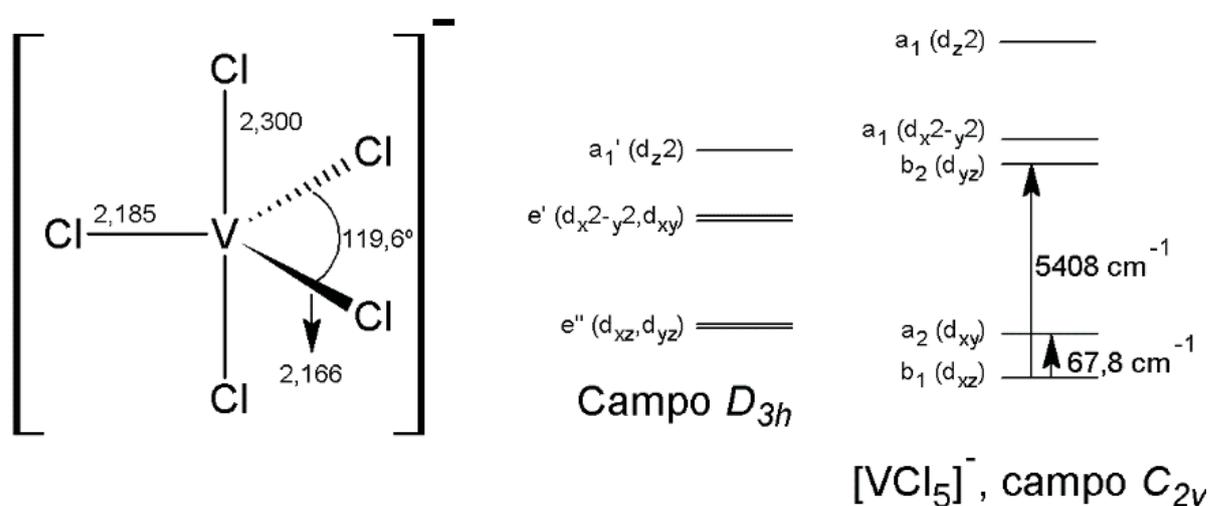


Figura 9 - Representação da estrutura molecular do ânion $[\text{VCl}_5]^-$, bem como do diagrama de campo cristalino para um complexo D_{3h} e o diagrama calculado para a estrutura, com as transições de menor energia indicadas.⁸⁰

Os cálculos das energias dos orbitais de fronteira no $[\text{VCl}_5]^-$ indicaram a existência de uma quase-degenerescência entre os orbitais d_{xz} e d_{xy} . O orbital LUMO do sistema (a_2 , d_{xy}) se encontra apenas $67,8 \text{ cm}^{-1}$ acima do SOMO (b_1 , d_{xz}). Os estados eletrônicos fundamental e excitado (representados pelas configurações b_1^1 e a_2^1 , respectivamente) seriam portanto 2B_1 e 2A_2 . Com base na simetria destes estados, bem como da natureza do principal orbital que contribui para cada um deles, pode-se afirmar que os estados B_1 e A_2 são conectados pelo operador \hat{L}_x , que no grupo de ponto C_{2v} transforma as funções de base como a representação B_2 , referente à rotação em torno do eixo x . O produto triplo $A_2 \otimes B_2 \otimes B_1 = A_1$, ou seja, contém a representação totalmente simétrica do grupo de ponto; assim, o operador de momento angular orbital (mais especificamente sua componente x) é capaz de conectar o estado fundamental 2B_1 ao primeiro estado excitado 2A_2 . Isto é um dos critérios para

que o comportamento magnético do composto sofra desvios do paramagnetismo normal,¹ apresentando portanto contribuição orbital para a susceptibilidade magnética.

A pequena diferença de energia observada entre os dois estados (2B_1 e 2A_2) sugere que, em temperaturas relativamente baixas, haja ocupação térmica do primeiro nível eletrônico excitado. Com isso a contribuição orbital para a susceptibilidade nesse sistema seria dependente da temperatura. O impacto dessa interação sobre o comportamento magnético do sistema poderia ser muito relevante por se aproximar de um fenômeno de primeira ordem, dada a ocupação térmica do primeiro estado excitado.

As similaridades entre o sistema $[VCl_5]^-$ e os alcóxidos binucleares de vanádio(IV) descritos pelo nosso grupo de pesquisa estão principalmente na natureza dos ligantes (doadores σ e π) e na geometria em torno do átomo central (BPT). A existência desta possível interação *spin*-órbita entre os estados fundamental e excitado no vanádio(IV) BPT pode justificar os resultados observados nas medidas magnéticas dos dímeros **VOPrⁱ**, **VOCy** e **VONep**. Adicionalmente, cálculos preliminares por DFT realizados para os três dímeros indicam separações de energia entre SOMO e LUMO da ordem de 200 cm^{-1} (resultados não publicados), sugerindo que um mecanismo semelhante possa também atuar nos compostos binucleares. Espera-se que essa mesma contribuição também afete a anisotropia total no complexo heterometálico **FeVOPrⁱ**.

Tendo em vista estas considerações, propõe-se que o vanádio(IV), a despeito do baixo número de elétrons desemparelhados, possa constituir um bom bloco construtor para a síntese de SMMs, especialmente se combinado com outros íons de metais dos blocos d ou f de elevada anisotropia intrínseca.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar alcóxidos de vanádio(IV) não oxo e complexos heterometálicos contendo as unidades $\{V(OR)_5\}^-$ ou $\{V(OR)_4(HOR)\}$ (R = diferentes grupos alquil), para investigar a relevância do emprego destas unidades pentacoordenadas de vanádio(IV) como blocos construtores na obtenção de magnetos unimoleculares (SMM).

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Sintetizar alcóxidos de vanádio(IV) não oxo empregando o ligante 1-adamantóxido (Figura 10 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), de modo a ampliar a gama destes compostos descritos quanto à sua estrutura eletrônica e comportamento magnético.

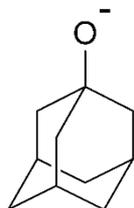


Figura 10 – Estrutura molecular da unidade 1-adamantóxido empregada como ligante para o vanádio(IV).

2.2.2. Sintetizar precursores de cobalto(II), ferro(III) e ferro(II), para emprego na tentativa de síntese de complexos heterometálicos com vanádio(IV) não oxo, utilizando principalmente os dímeros **VOPrⁱ**, **VONep** e **VOCy** como materiais de partida

2.2.3. Sintetizar espécies heterometálicas contendo V^{IV} e outros íons metálicos com elevada anisotropia e um número alto de elétrons desemparelhados, através do uso de diferentes precursores.

2.2.4. Caracterizar todos os produtos de síntese quanto às suas estruturas e propriedades espectroscópicas, empregando diferentes técnicas (difratometria

de raios X de monocristal, espectroscopias eletrônica, vibracional na região do infravermelho e de ressonância paramagnética eletrônica).

- 2.2.5. Caracterizar as possíveis espécies heterometálicas contendo vanádio(IV) quanto às suas propriedades magnéticas em diferentes temperaturas, bem como investigar a ocorrência ou ausência de comportamento de SMM nestas espécies.

3. METODOLOGIA

3.1. Condições de atmosfera inerte e tratamento de reagentes

As sínteses, a manipulação e a preparação de amostras dos complexos foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio de alta pureza (99,999%) através do uso de técnicas de Schlenk e de *glove-box*, de acordo com publicações anteriores do nosso grupo de pesquisa.^{58,59,61,81,82} Os solventes e reagentes líquidos foram rotineiramente purificados,⁸³ secados e destilados sob N₂ antes do uso. Todos os reagentes empregados foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com elevado grau de pureza (≥97%).

O cloreto de cobalto(II) anidro foi pesado ao ar e submetido a tratamento térmico a 500 °C, sob vácuo, por um período contínuo de 10 min, ou por três a cinco ciclos de 5 min cada. O cloreto de ferro(III), por sua vez, foi pesado em atmosfera inerte sem o tratamento citado acima.

Para a purificação do 1-adamantanol, uma solução de 5 g do álcool em 40 mL de thf recebeu a adição de 3,7 g de peneira molecular 4Å e foi mantida em repouso à temperatura ambiente por 72 horas. Após esse período a solução foi filtrada e resfriada a -20 °C por 20 h, o que permitiu a obtenção de cristais brancos que foram isolados por filtração (2,35 g; rendimento de cristalização 47%).

3.2. Descrição da aparelhagem e técnicas experimentais

3.2.1 Difratomia de raios X de monocristal

A análise estrutural dos complexos cristalinos sintetizados neste trabalho foi realizada por difratometria de raios X de monocristal no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. O equipamento empregado foi um difratômetro Bruker D8 Venture, equipado com detector de área de tecnologia CMOS (*complementary metal oxide semiconductor*), fontes de radiação monocromáticas de Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ou Cu-K α microfoco ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Estruturas moleculares e cristalinas foram resolvidas por métodos diretos (SHELXS-97) e refinadas em F² (SHELXL-97).⁸⁴ As coletas foram todas realizadas em baixa temperatura, sob fluxo de N₂(g), através de sistema de controle de temperatura na amostra Kryoflex II. Os

hidrogênios foram refinados em posições calculadas. Correções de absorção foram realizadas com o software SADABS da Bruker.

Para o caso da estrutura do complexo **VOAd**, os dados foram coletados em um equipamento Oxford Diffraction Xcalibur Atlas Gemini Ultra, equipado com fonte de Mo-K α , detector em área Atlas CCD e monocromador de grafite. As medidas foram feitas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, com a colaboração do Prof. Nivaldo Speziali e do então doutorando Marcos Antonio de Oliveira. Uma segunda coleta de dados, seguida de análise estrutural deste complexo, foram conduzidas na Universidade Federal de Santa Maria pelo Prof. Davi Fernando Back, utilizando um difratômetro Bruker Kappa X8 APEX II CCD.

Os dados foram processados nos softwares CrysAlisPro-CCD e –RED (Oxford Diffraction), e Bruker SAINT-Plus and XPREP respectivamente. Correções de absorção foram feitas por métodos semiempíricos. A resolução da estrutura foi feita por métodos diretos no grupo espacial P1 através do software SHELXS,⁸⁴ com os elementos de simetria do grupo $P\bar{4}3n$ adicionados posteriormente. Átomos de hidrogênio foram colocados em posições calculadas, e grupos hidroxila refinados através do mapa diferença de densidade eletrônica. O refinamento foi feito em SHELXL-97 da mesma forma que para as demais estruturas descritas nesta tese.

3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados num espectrofotômetro BOMEM série MB no Departamento de Química da UFPR. O registro foi feito em resolução de 2 cm⁻¹ e na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Amostras que não apresentam sensibilidade ao ar foram analisadas em pastilhas com KBr, enquanto as demais foram preparadas em *glove-box*, maceradas em conjunto com óleo mineral (Nujol) e espalhadas entre dois cristais polidos de KBr. O óleo recebeu tratamento prévio através da adição de fios de sódio metálico, sob atmosfera inerte, seguido de tratamento a vácuo em linha de Schlenk por pelo menos duas horas. Após tratamento, o óleo apresentou apenas as suas bandas características: 2960 e 2872, $\nu(\text{CH}, \text{CH}_3)$; 2853 e 2926, $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$; 1465, $\delta(\text{CH}_2)$, 1450 e 1355, $\delta(\text{CH}_3)$ e 720 cm⁻¹, $\rho(\text{CH}_3)$.⁸⁵

3.2.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Espectros de EPR-CW foram registrados em um espectrômetro Bruker EMX-Micro em banda X, nas temperaturas de 300 e 77 K. As medidas foram feitas em amostras sólidas pulverizadas, ou em soluções com tolueno, hexano, thf ou dimetóxietano (glyme), em tubos de quartzo convencionais. As simulações dos espectros para o cálculo dos parâmetros de EPR foram realizadas através do pacote EasySpin[®], desenvolvido para o Matlab.⁸⁶ O ajuste dos parâmetros ótimos foi feito através de algoritmo *simplex*. As direções preferenciais para tensores A e D, quando aplicável, foram consideradas colineares às do tensor giromagnético.

Espectros de EPR pulsado foram registrados na Università degli Studi di Torino em um espectrômetro Bruker Eleksys E580, em bandas X e Q, usando uma cavidades ressonantes ENDOR com anel dielétrico *flexline* (Bruker EN 4118X-MD4 e Bruker EN 5102D2). Medidas foram feitas na faixa de 4,5 a 250 K, com a temperatura controlada por um criostato Oxford Instruments CF935 com fluxo contínuo de hélio. Foram realizados experimentos de varredura de campo com detecção por eco (para comparação aos espectros registrados em onda contínua), medidas de relaxação T_1 e T_2 , além de experimentos de nutação e experimentos Mims ENDOR.⁸⁷

As simulações dos melhores parâmetros para o complexo **6** foram realizados em amostras no estado sólido, em matriz diluída de $[\text{Ti}(\text{OAd})_4]$, contendo cerca de 0,3 mol % de vanádio.⁸⁷ Registraram-se espectros em banda X e Q, e as simulações espectrais foram realizadas para ambas as bandas, de espectros de onda contínua e EDFs.

3.2.4. Análise elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio, bem como de metais, foram feitas na Inglaterra (em condições de atmosfera inerte), nos laboratórios MEDAC Ltd. (Chobham, Surrey, Reino Unido).

3.2.5. Medidas de susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas por métodos de indução, em colaboração com o grupo da Prof^a Roberta Sessoli, na Università degli Studi di Firenze. Foi empregado um susceptômetro MPMS SQUID da Quantum Design. Amostras cristalinas foram pulverizadas e prensadas em pastilhas ou compactadas em cápsulas de polipropileno para evitar efeitos de orientação dos cristalitos com o campo de corrente direta. As varreduras foram feitas na faixa de 2 a 300 K, empregando-se um campo estático de 1000 Oe até 25 K, e de 10000 Oe para temperaturas superiores a 25 K.

Correções diamagnéticas foram estimadas utilizando tabelas de constantes de Pascal.^{4,8} Os ajustes das curvas de susceptibilidade foram executados com o software Origin[®] 8.5.

As medidas de susceptibilidade AC para o sistema **FeVOPrⁱ** foram realizadas nos mesmos pós microcristalinos como descrito acima, na faixa de 1,8 a 8,0 K, na faixa de frequências de 0,1 a 70 kHz na ausência de campo estático. Uma parte destas medidas ($100 \leq \nu \leq 1000$ Hz) foi realizada no magnetômetro Quantum Design MPMS SQUID já mencionado, enquanto o uso das frequências mais altas requereu o emprego de uma plataforma MAGLAB (Oxford Instruments) equipada com uma sonda desenvolvida pelo grupo de Florença. Esta sonda se baseia na indutância de um arranjo de bobinas: a primária, responsável pela geração do campo magnético oscilante através da passagem de uma corrente alternada; e secundária, responsável pela detecção do momento magnético oscilante da amostra através da diferença de potencial resultante na bobina.

Medidas magnéticas em corrente alternada para o produto $[V(OAd)_4]$ foram realizadas em um equipamento PPMS Quantum Design, com susceptômetro AC acoplado, operante nas frequências de 10 Hz a 10 kHz. A faixa de temperatura na qual as medidas foram realizadas foi de 3 a 30 K, e em campos estáticos magnetizantes de 0 a 8,5 T, para avaliar as faixas de temperatura e intensidade de campo nas quais os tempos de relaxação apresentam valor máximo.

3.3. Cálculo teórico

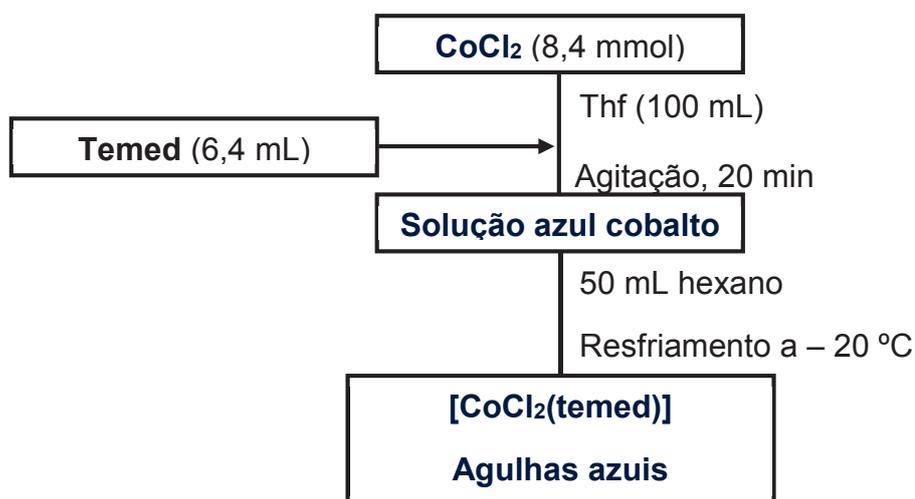
Os procedimentos de cálculo em nível DFT foram realizados apenas para o produto **6**. A estrutura foi otimizada com parametrização semi-empírica PM7, presente no pacote MOPAC2016, e por métodos de DFT (B3LYP/LanL2DZ) no programa Gaussian09.

Cálculos de estrutura eletrônica foram realizados através da teoria do funcional de densidade (DFT), empregando funcional B2PLYP⁸⁸ com funções de base triplo- ζ (TZV),^{89,90} disponibilizadas no pacote Gaussian09-rev.C01.

3.4. Síntese dos complexos precursores

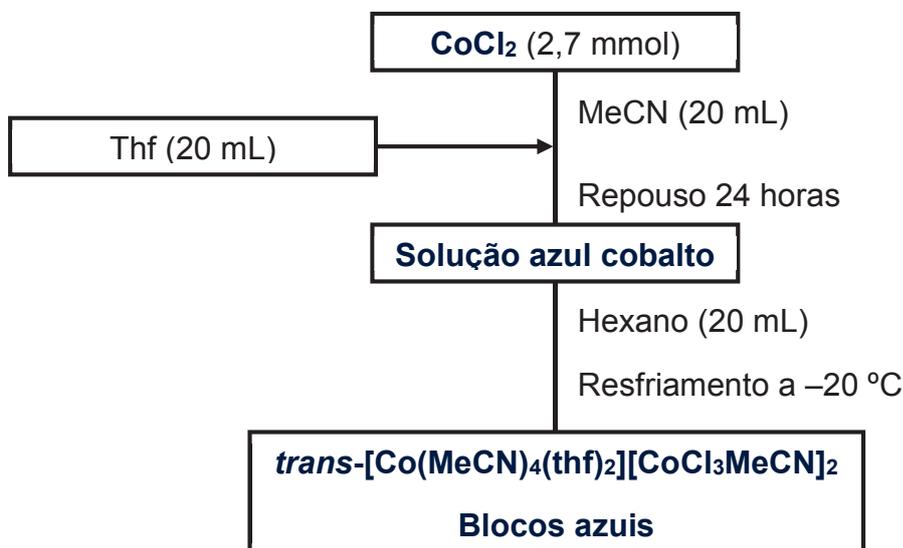
3.4.1. Síntese de $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$ ⁹¹

CoCl_2 (1,09 g, 8,4 mmol) foi suspenso em 100 mL de thf. Sobre esta suspensão fez-se a adição de 6,4 mL (42 mmol de *N,N,N',N'*-tetrametil-1,2-diaminoetano (temed)). A suspensão foi mantida em agitação por aproximadamente vinte minutos à temperatura ambiente, após o que se observou a solubilização completa do sólido. O produto foi isolado após adição de 50 mL de hexano para formação de camada, e subsequente resfriamento da solução de reação a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 horas. O produto foi isolado na forma de um pó azul na quantidade de 0,69 g. Uma segunda fração de produto (0,05 g) foi isolada após a concentração da solução a aproximadamente 100 mL e resfriamento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 18 horas. Então, fez-se uma segunda camada, com aproximadamente 80 mL de hexano. Após a mistura das fases, observou-se a formação de cristais na forma de agulhas, que foram isolados (0,64 g). Rendimento total: 67%.



FTIR (bandas em cm^{-1}): 1288, 1247, 1126, 1101, (1060, 1042, 1023, 1004 $\nu(\text{CN})$ da diamina),⁹¹ 933, 766, 588, 501.

3.4.2. Síntese de *trans*- $[\text{Co}(\text{MeCN})_4(\text{thf})_2][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$ ⁹²



Esta preparação foi baseada na síntese do complexo iônico de cobalto, $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$, publicada por Cotton e colaboradores,⁹³ que depende da solubilização do cloreto de cobalto(II) em acetonitrila, seguida de cristalização a partir da adição de dietiléter. No presente trabalho, empregou-se thf ao invés de éter etílico na tentativa de cristalização do produto.

Desta forma, dissolveu-se 0,35 g (2,7 mmol) de CoCl_2 em 20 mL de acetonitrila. À solução azul-cobalto formada, fez-se adição lenta de 20 mL de thf, e a solução resultante foi deixada em repouso por 24 horas. Adicionou-se então uma camada de 20 mL de hexano e, não se observando formação de sólido após a difusão do solvente, o sistema foi resfriado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 horas. Observou-se a formação de cristais na forma de blocos, de cor azul-cobalto. Eles foram isolados por filtração (rendimento 0,42 g, correspondente a 60%).

FTIR (bandas em cm^{-1}): (2316, 2289 $\nu(\text{CN})$ MeCN),⁹⁴ 1261, 1179, (1092, 1023, 943, 920 $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ thf)⁹⁵, 867, 798, 678.

Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Co}_3$ – 30,80% C, 4,39% H, 10,77% N. Experimental: 30,56% C, 4,56% H, 10,70% N.

3.4.3. Síntese de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$

O dímero de ferro(III) contendo 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato (dpm – dipivaloilmetanoato) como ligante terminal e metóxidos em ponte foi preparado com 96% de rendimento, de acordo com procedimento descrito na literatura.⁹⁶

FTIR (bandas em cm^{-1}): (1598, 1574, 1502 $\nu(\text{C}-\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$ no anel da dpm), (1396, 1357 $\delta(\text{CH}_3)$, 1290, 1179, 1145, (1049 $\nu(\text{C}-\text{O})$ em OCH_3), 870, 793, 615, (514 $\nu(\text{Fe}-\mu\text{-OCH}_3)$), (494, 480, 427 $\nu(\text{Fe}-\text{O}_{\text{dpm}})$)^{97,98}.

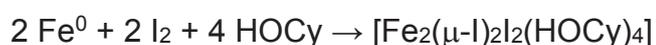
3.4.4. Síntese de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$

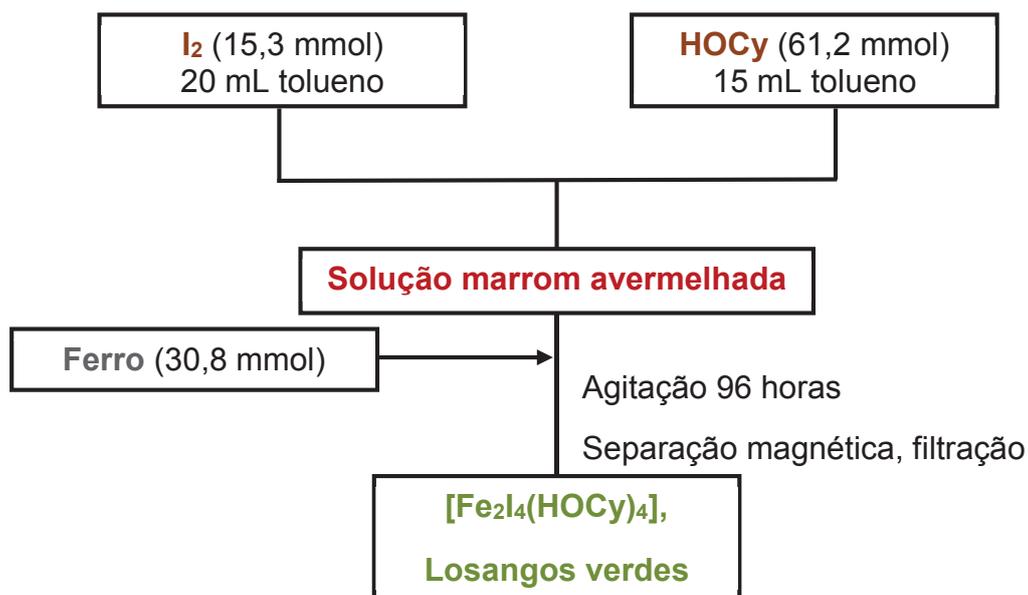
Este complexo precursor foi preparado com rendimento de 79%, de acordo com procedimento publicado na literatura.⁹⁹

3.5.5. Síntese dos alcóxidos $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$, $[\text{V}_2(\text{OPr}^i)_8]$ (**VOPrⁱ**), $[\text{V}_2(\text{OCy})_8]$ (**VOCy**) e $[\text{V}_2(\text{ONep})_8]$ (**VONep**)

A síntese dos precursores homometálicos de vanádio(IV) foi feita também através de procedimentos previamente descritos,^{58,70} com rendimentos variáveis mas comparáveis aos publicados.

3.4.6. Síntese do $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_2(\text{HOCy})_4]$





Esta síntese se baseou na preparação do produto análogo contendo isopropanol.¹⁰⁰ Preparou-se uma suspensão de 3,89 g (15,3 mmol) de I_2 em 20 mL de tolueno. Ao entrar em contato com o iodo, o solvente no sobrenadante tornou-se rosa. Sobre essa suspensão, em agitação, fez-se a adição de uma mistura de 6,4 mL de ciclo-hexanol (correspondente a 6,13 g, 61,2 mmol, 100% de excesso) em 15 mL de tolueno. Observou-se mudança de cor para marrom avermelhada, e a solução tornou-se límpida. Sobre esse sistema foi então adicionado 1,72 g de ferro metálico em pó (30,8 mmol, 100% de excesso). A suspensão foi mantida em agitação por 96 horas à temperatura ambiente, após o que observou-se a precipitação de uma grande quantidade de sólido verde. O excesso de ferro metálico foi separado com o uso de um ímã, e o sólido verde microcristalino foi isolado por filtração na quantidade de 4,03 g. Uma segunda fração de cristais com hábito de prismas losangulares formou-se, sendo isolada na quantidade de 0,47 g. Rendimento total: 58%

FTIR (bandas em cm^{-1}): 3396 $\nu(O-H)$, 1290, 1259, 1221, 1213, 1192, 1134, 1128, 1092, (1034, 1013) $\nu(C-O)$,^{58,59,94,100} 953, 891, 845, 793, 579, (493 $\nu(Fe-O)$),^{94,100} 453, 426.

Análise elementar: Calculado para $C_{24}H_{48}O_4Fe_2I_4$ – 28,26% C, 4,74% H. Experimental: 28,24% C, 5,30%.

4. REAÇÕES ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) E PRECURSORES DE COBALTO(II)

As sínteses discutidas neste capítulo se inspiraram principalmente no complexo heterometálico $[V(HOPr^i)(OPr^i)_2(\mu-OPr^i)_2FeI_2]$ (Figura 8, na introdução desta tese). A estrutura binuclear contendo um centro de vanádio(IV) em geometria bipiramidal trigonal e um centro M^{II} tetraédrico distorcido poderia em princípio ser reproduzida empregando-se outros metais de transição tipicamente anisotrópicos, para verificar tendências do comportamento magnético associado ao arcabouço molecular de **FeVOPrⁱ**.

Nesse sentido, o cobalto(II) desponta como uma escolha natural para a tentativa de síntese de um complexo análogo ao **FeVOPrⁱ**, em virtude da sua elevada anisotropia magnética, que se manifesta em diversos ambientes de coordenação. Em princípio, seria possível argumentar que a anisotropia magnética desse metal em ambiente tetraédrico de coordenação seria baixa, em virtude da configuração $e^4t_2^3$, levando a um estado fundamental 4A_2 , orbitalmente não-degenerado e sem contribuição orbital para a susceptibilidade. Porém, quebras de simetria em um complexo tetraédrico de cobalto(II) têm potencial de mudar esse quadro drasticamente,³³ e na presença de distorções causadas por ligantes volumosos¹⁰¹ ou quelantes,¹⁰² pode levar à manifestação de anisotropia considerável e comportamento de SIM até mesmo na ausência de campo magnético estático.

Com o objetivo de obter um complexo com a estrutura do heterometálico **FeVOPrⁱ**, tentou-se em um primeiro momento selecionar um material de partida capaz de doar sítios do tipo $\{CoX_2\}$, de inspiração semelhante ao complexo empregado como precursor de ferro(II) na obtenção do **FeVOPrⁱ** (Figura 11a).

Este precursor (Figura 11a) pode ser visto como um doador de dois sítios $\{FeI_2\}$, pela facilidade de rompimento das ligações $Fe-\mu-I$ e de substituição dos ligantes $HOPr^i$ no centro octaédrico. A síntese do complexo **FeVOPrⁱ** se dá através da reação entre o precursor binuclear de ferro com o composto $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$, cuja estrutura está representada na Figura 7. Essa reação obedece à estequiometria representada na equação 11.

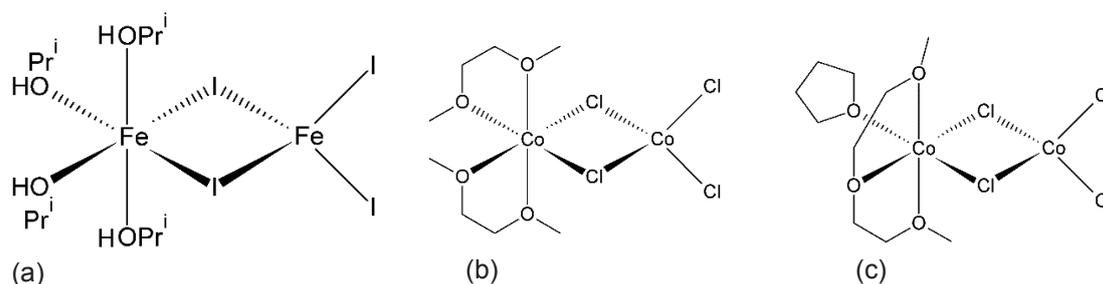


Figura 11 – Representação da estrutura de complexos binucleares do tipo $[\text{M}_2\text{X}_4(\text{L})_4]$: (a) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2(\text{HOPr}^i)_4]$;⁵⁹ (b) $[\text{Co}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{glyme})_2]$;¹⁰³ (c) $[\text{Co}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{diglyme})(\text{thf})]$.¹⁰⁴

Foi baseando-se nesta rota sintética que se propôs inicialmente empregar precursores de cobalto(II) que apresentassem um arcabouço semelhante ao apresentado pelo precursor de ferro(II). Tais complexos já foram descritos na literatura, conforme representado em (b) e (c) na Figura 11.^{103,104} Entretanto, a obtenção destes compostos é limitada pela baixa solubilidade do cloreto de cobalto(II) em éteres (thf e glyme).

Alternativamente, propôs-se a utilização de outro complexo que poderia, em princípio, atuar como doador de sítions $\{\text{CoCl}_2\}$ (Figura 12).⁹¹ Entretanto, o emprego deste precursor não gerou os resultados esperados, sendo que a reação conduzida entre ele e $[\text{V}_2(\text{OPr}^i)_8]$ em diversas condições não levou à formação de espécies metálicas e levou ao reisolamento da maior parte do complexo de partida de cobalto(II) que fora empregada nas tentativas de síntese.

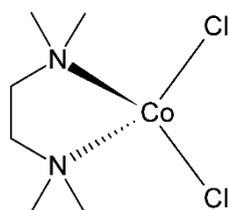


Figura 12 – Representação da estrutura do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$.⁹¹

Além das reações com $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$, reações diretas entre $[\text{V}_2(\text{OPr}^i)_8]$ e CoCl_2 em solução de isopropanol também levaram ao reisolamento dos precursores, neste

caso do CoCl_2 com a incorporação de ligantes thf após recristalização nesse solvente.⁹²

Essas sínteses não serão descritas em mais detalhes neste documento. A evidente falta de força motriz capaz de levar à formação de um complexo heterometálico de vanádio(IV) e cobalto(II) foi associada à baixa acidez de Lewis apresentada pelo cobalto(II) nos precursores selecionados.

A química sintética de alcóxidos de metais de transição se fundamenta em parte nestas diferenças de acidez de Lewis para levar à formação de compostos, tanto hetero- quanto homometálicos.⁶⁶ Uma das estratégias mais comumente utilizadas para o aumento da acidez de Lewis de precursores a serem empregados na síntese de alcóxidos heterometálicos é a estratégia da precipitação de haletos de metais alcalinos, como exemplificado abaixo em uma reação descrita por Albers e colaboradores para a obtenção de alcóxidos heterometálicos de alumínio(III) e diversos haletos metálicos ($M = \text{Be}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e Hg):¹⁰⁵



A baixa solubilidade de haletos de metais alcalinos em meio orgânico define uma força motriz que favorece a formação de produtos, e poderia em princípio ser empregada para a obtenção de complexos de cobalto(II). No entanto, a síntese de **FeVOPrⁱ** (Equação 11) se processa em bom rendimento⁵⁹ sem a precipitação de um haleto desse tipo, possivelmente por causa da alta labilidade das moléculas de isopropanol coordenadas ao ferro(II) e da facilidade de rompimento das pontes iodeto no precursor $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{HOPr}^i)_4]$ (Figura 11a).

Em vista disso, tentou-se selecionar um precursor de cobalto(II) alternativo que pudesse apresentar o centro metálico coordenado apenas a ligantes lábeis. Para tanto, realizou-se a síntese do complexo iônico representado no Figura 13 abaixo, que foi então empregado em sínteses baseadas na precipitação de cloreto de lítio.

A escolha específica desse precursor para estas reações se fundamenta no trabalho de Nunes e Kessler,¹⁰⁶ no qual se descreve a síntese de um complexo heterometálico de cobalto(II) e tântalo(V) $[\text{Co}_2\text{Ta}_2(\text{OMe})_{12}(\text{MeCN})_4][\text{CoCl}_3\text{MeCN}]_2$, partindo dos precursores CoCl_2 e $\text{Na}[\text{Ta}(\text{OMe})_6]$, em tolueno/acetonitrila. Os autores atribuem a formação do composto heterometálico à captura de unidades

$[\text{Co}(\text{MeCN})_6]^{2+}$, formadas pela dissolução do haleto em acetonitrila, pelo sinton aniônico $\{\text{Ta}(\text{OMe})_6\}^-$, presente no precursor de tântalo.

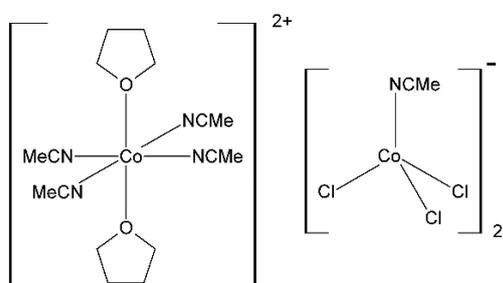
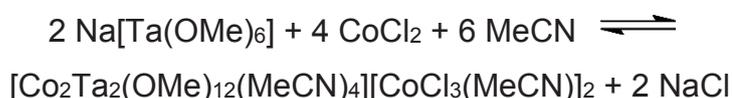


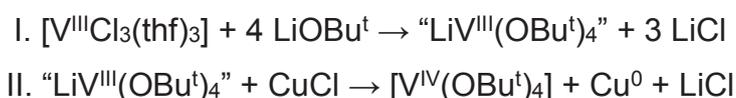
Figura 13 – Representação da estrutura do precursor iônico *trans*- $[\text{Co}(\text{thf})_2(\text{MeCN})_4][\text{CoCl}_3(\text{MeCN})]_2$.⁹²

O precursor representado na Figura 13, sintetizado no presente trabalho, apresenta o cátion complexo $[\text{Co}(\text{thf})_2(\text{MeCN})_4]^{2+}$ que poderia sofrer reação equivalente. Além disso, na reação que dá origem ao complexo de cobalto(II) e tântalo(V) é observada a precipitação de cloreto de sódio no sistema tolueno:MeCN. A essa reação é atribuída igual importância na força motriz para a reação de formação do produto:

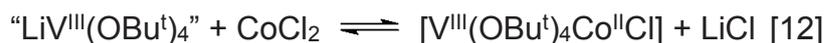


Nesse contexto, na tentativa de se sintetizar alcóxidos de vanádio e cobalto pelo mesmo método, selecionou-se dois candidatos a precursores de vanádio, nos estados de oxidação III e IV.

O precursor de vanádio(III) consiste num intermediário de reação cuja existência se propõe na rota de síntese do complexo $[\text{V}(\text{OBU}^t)_4]$ descrita por Haaland e colaboradores.⁷⁰ Esta síntese se fundamenta na reação de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ com LiOBU^t , seguida de uma etapa na qual o vanádio(III) é oxidado quimicamente pela adição de CuCl , de acordo com as seguintes equações:



O intermediário “LiV(OBu^t)₄” não é isolado durante a preparação do [V(OBu^t)₄], embora sua formação não seja questionada na literatura. Sua presença no meio de reação poderia ser sinteticamente útil se, ao invés de se conduzir uma reação com cloreto de cobre(I), fosse utilizado o cloreto de cobalto(II) numa tentativa de se sintetizar um complexo heterometálico de vanádio(III) e cobalto(II), de acordo com a equação:



Posteriormente, o vanádio(III) no produto heterometálico poderia ser oxidado a vanádio(IV) através da adição de CuCl.

Alternativamente, tentou-se empregar um complexo contendo vanádio(IV) e lítio, cuja síntese já foi descrita previamente pelo nosso grupo de pesquisa (representado na Figura 14).⁶¹ A vantagem do emprego deste precursor está no fato de que sua estrutura molecular contém lítio(I), que poderia ser precipitado na forma de haleto LiX, e o vanádio(IV) se encontra na geometria bipiramidal trigonal, semelhante à apresentada nos complexos diméricos **VONep**, **VOCy** e **VOPri** (Figura 7), e que está associada à possível existência de anisotropia magnética nestes complexos.

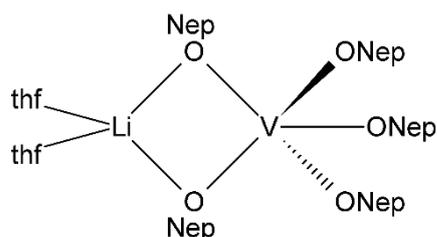


Figura 14 – Representação da estrutura do complexo [Li(thf)₂V(μ-ONep)₂(ONep)₃].⁶¹

4.1. Caracterização do precursor *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂][CoCl₃MeCN]₂

A obtenção do produto cristalino, contendo o cátion *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂], difere do procedimento descrito por Cotton e colaboradores no uso de tetraidrofurano como solvente. O complexo descrito na literatura é cristalizado a partir de acetonitrila com o uso de éter etílico. Este, por não ser um bom coordenante, leva à formação do cátion complexo homoléptico, [Co(MeCN)₆]²⁺.⁹³

Já o uso de thf induziu a formação do cátion complexo heteroléptico, cuja estrutura foi determinada através de difratometria de raios X de monocristal.

4.1.1. Descrição estrutural do complexo precursor *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂][CoCl₃MeCN]₂

A estrutura do complexo precursor se encontra representada na Figura 15, enquanto os dados da coleta se encontram reunidos na Tabela 12.

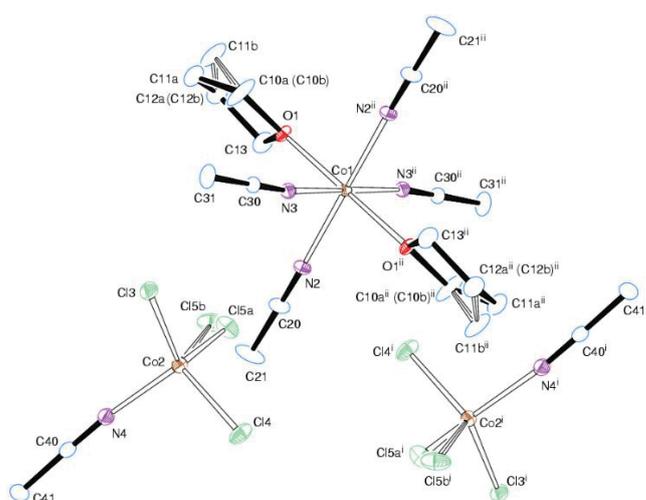


Figura 15 – Representação de elipsoides da estrutura molecular de *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂][CoCl₃MeCN]₂.⁹² Elipsoides representados com 50% de probabilidade de deslocamento.

A célula unitária contém uma molécula do cátion-complexo e duas unidades do ânion. O cátion consiste em um complexo octaédrico de cobalto(II) com quatro ligantes acetonitrila no plano equatorial, e dois ligantes thf em posição relativa *trans*. Já o ânion é formado por um centro de cobalto(II) coordenado a três ligantes cloreto e uma molécula de acetonitrila, em geometria tetraédrica distorcida.

Um dos cloretos coordenados ao ânion, assim como um átomo de carbono metilênico no thf do complexo catiônico, apresentam desordem posicional. A razão de ocupação para o cloreto desordenado se encontra em 0,76:0,24, enquanto que o carbono dos ligantes thf apresenta razão de ocupação da ordem de 0,374:0,626.

A Tabela 2 reúne as distâncias e ângulos de ligação mais relevantes na estrutura do complexo iônico. Os parâmetros para o íon molecular contendo Co(1) correspondem ao cátion octaédrico, enquanto aqueles o Co(2) corresponde aos parâmetros para o ânion tetraédrico. As duas unidades do ânion encontradas na cela unitária são equivalentes por simetria.

Tabela 1 – Dados de coleta para o complexo *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂][CoCl₃MeCN]₂

Fórmula elementar	[Co(C ₂ H ₃ N) ₄ (C ₄ H ₈ O) ₂].-2[CoCl ₃ (C ₂ H ₃ N)]
Massa molar	780,02
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$
Dimensões de cela unitária	$a = 7,7669(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 99,665(3)^\circ$ $b = 9,1516(6) \text{ \AA}$ $\beta = 104,290(3)^\circ$ $c = 12,4114(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 93,968(3)^\circ$
Volume	837,09(11) \AA^3
Z / Densidade calculada	1 / 1547 Mg/m ³
F(000)	395
Coefficiente de absorção	1,975 mm ⁻¹
Temperatura	100 K
Comprimento de onda	0,71 \AA (Mo- $K\alpha$)
Cor e forma do cristal	Blocos azuis intensos, translúcidos
Tamanho do cristal	0,198 x 0,150 x 0,096 mm
Faixa de θ para coleta	2,577 a 27,498°
Índices limitantes	-10 $\leq h \leq 10$, -11 $\leq k \leq 11$, -16 $\leq l \leq 16$
Completeza a $\theta = 25,242^\circ$	99,9%
Correção de absorção	Semiempírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0,7457 e 0,6736
Reflexões coletadas (excluindo ausências)	44002
No. de reflexões únicas	3841 [$R_{(int)}$ de equivalentes = 0,0345]
No. de reflexões 'observadas' ($I > 2\sigma_1$)	3394
Dados / restrições / parâmetros	3841 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F^2	1,055
Índices R finais (dados 'observados')	$R_1 = 0.0224$, $wR_2 = 0.0551$
Índices R finais (todos os dados)	$R_1 = 0.0287$, $wR_2 = 0.0576$
Maiores diferenças entre pico e buraco	0,389 e -0,318 e. \AA^3
Localização do maior pico diferença	0,82 \AA de H(31B)

Observa-se, na estrutura do cátion octaédrico, elevado grau de regularidade na geometria de coordenação. Assim como se observa no cátion homoléptico descrito por Cotton, [Co(MeCN)₆]²⁺, os ângulos de ligação se distribuem em valores muito próximos aos ângulos ideais, com todos os pares de ligações *trans* entre si apresentando ângulo de 180°. Os ângulos de ligações *cis* entre si apresentam pequenos desvios em torno do valor ideal de 90°. Observa-se uma grande proximidade entre os cátions e ânions no empacotamento cristalino (Figura 16), com interações de contato entre os ligantes cloreto e átomos de hidrogênio dos ligantes MeCN no cátion complexo. Esse empacotamento compacto pode ser o responsável pelo desvio observado dos parâmetros geométricos ideais no cátion. Além da elevada regularidade no ambiente de coordenação, o cátion *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂]²⁺ apresenta grande semelhança ao complexo análogo contendo apenas acetonitrila. O comprimento médio de ligação Co–N no presente composto se encontra em torno de

2,111 Å, em comparação com 2,100 Å no cátion descrito no artigo de Cotton e colaboradores.⁹³

A estrutura do ânion [CoCl₃MeCN] apresenta desvios maiores com relação ao tetraedro perfeito. Observam-se ângulos N–Co–Cl e Cl–Co–Cl variando entre 102,06° e 112,51°. Além disso, a diferença nas distâncias de ligação Co–N e Co–Cl média está na casa dos 0,2 Å, aumentando ainda mais o desvio da geometria do ânion em comparação aos parâmetros ideais do tetraedro.

Tabela 2 – Parâmetros estruturais selecionados para o complexo *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂][CoCl₃MeCN]₂

Distâncias de ligação (Å)			
Co(1)-O(1)	2,0889(10)	Co(1)-O(1)#1	2,0889(10)
Co(1)-N(3)	2,0977(13)	Co(1)-N(3)#1	2,0977(13)
Co(1)-N(2)#1	2,1018(13)	Co(1)-N(2)	2,1018(13)
Co(2)-N(4)	2,0252(14)	Co(2)-Cl(4)	2,2438(5)
Co(2)-Cl(5B)	2,189(14)	Co(2)-Cl(3)	2,2480(4)
Co(2)-Cl(5A)	2,265(4)		
Ângulos de ligação (°)			
O(1)-Co(1)-O(1)#1	180,0	O(1)-Co(1)-N(3)	90,25(5)
O(1)#1-Co(1)-N(3)	89,75(5)	O(1)-Co(1)-N(3)#1	89,75(5)
O(1)#1-Co(1)-N(3)#1	90,25(5)	N(3)-Co(1)-N(3)#1	180,0
O(1)-Co(1)-N(2)#1	90,08(5)	O(1)#1-Co(1)-N(2)#1	89,92(5)
N(3)-Co(1)-N(2)#1	87,31(5)	N(3)#1-Co(1)-N(2)#1	92,69(5)
O(1)-Co(1)-N(2)	89,92(5)	O(1)#1-Co(1)-N(2)	90,08(5)
N(3)-Co(1)-N(2)	92,69(5)	N(3)#1-Co(1)-N(2)	87,31(5)
N(2)#1-Co(1)-N(2)	180,0		
N(4)-Co(2)-Cl(5B)	106,1(8)	N(4)-Co(2)-Cl(4)	102,06(4)
Cl(5B)-Co(2)-Cl(4)	118,1(9)	N(4)-Co(2)-Cl(3)	109,16(4)
Cl(5B)-Co(2)-Cl(3)	108,3(4)	Cl(4)-Co(2)-Cl(3)	112,505(18)
N(4)-Co(2)-Cl(5A)	111,05(9)	Cl(4)-Co(2)-Cl(5A)	109,55(15)

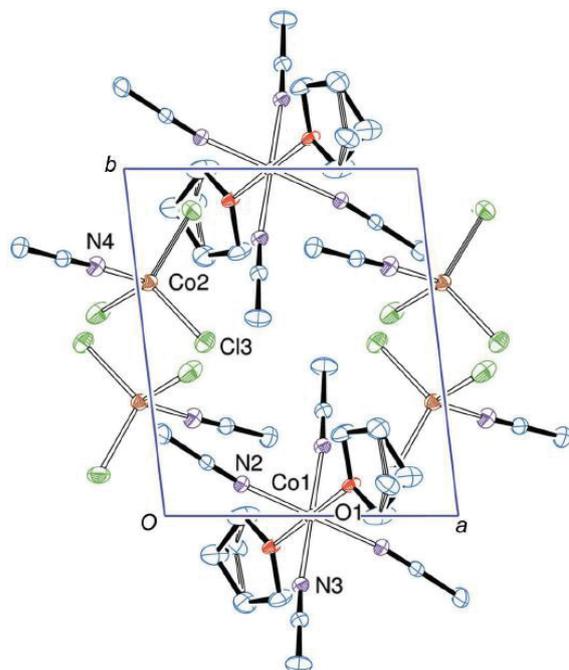
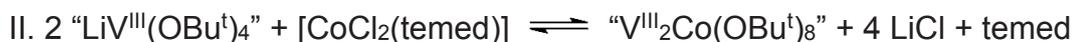


Figura 16 – Representação do empacotamento cristalino observado na estrutura de *trans*-[Co(MeCN)₄(thf)₂][CoCl₃MeCN]₂.⁹²

4.2. Reação entre precursores “LiV(OBu^t)₄” e [CoCl₂(temed)] – Produto 1



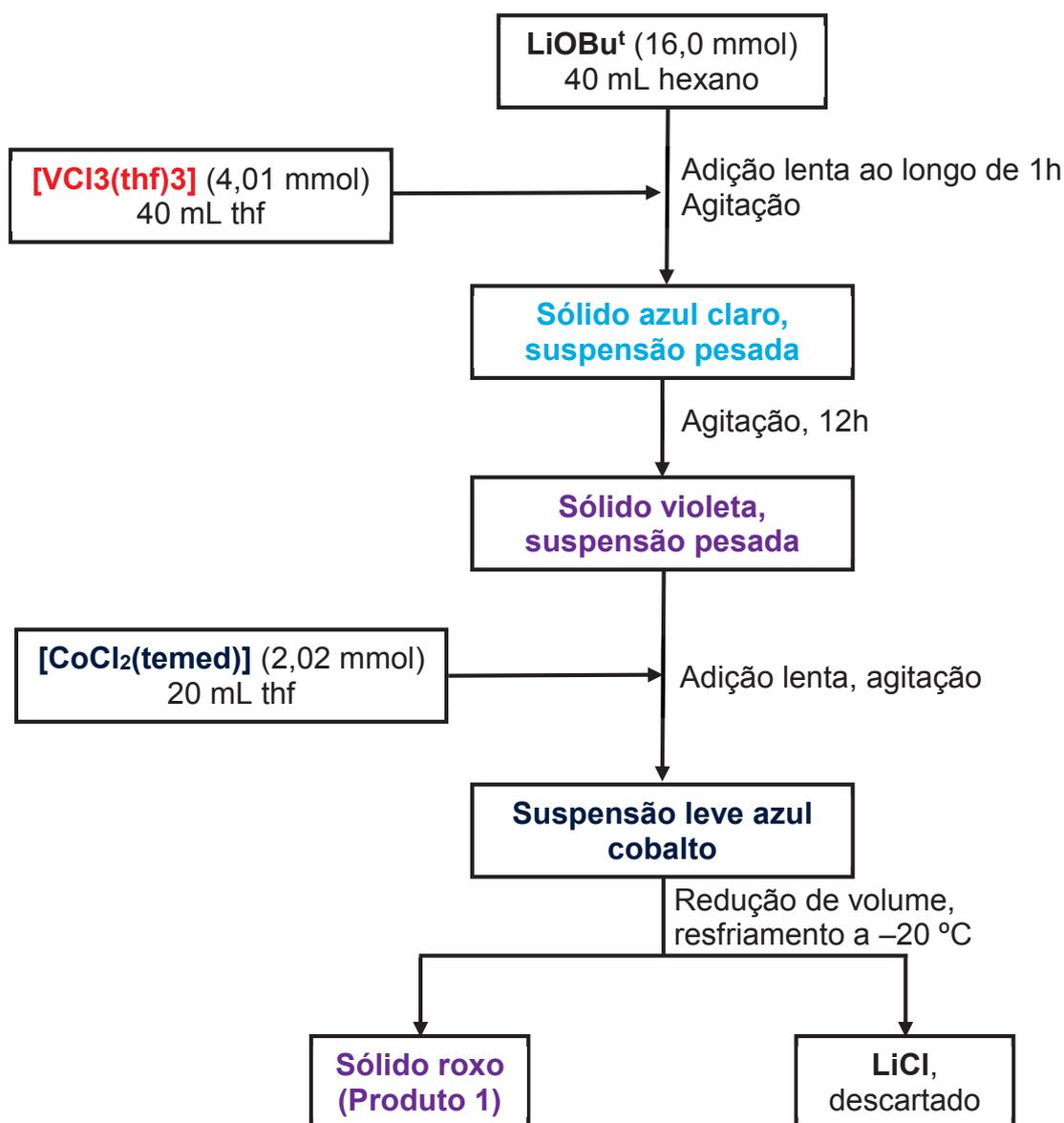
A primeira etapa consistiu na preparação de “LiV(OBu^t)₄”. Essa preparação foi toda conduzida em glove-box, sem aquecimento. Dissolveu-se 1,28 g (16,0 mmol) de LiOBu^t em 40 mL de hexano e esta solução, em agitação, recebeu adição lenta de 40 mL de uma solução vermelho-cereja contendo 1,49 g (4,01 mmol) de [VCl₃(thf)₃] em thf. A adição foi feita ao longo de aproximadamente 1 hora. Ao final, a solução de reação tornou-se violeta intensa, com grande quantidade de precipitado azul claro. A solução foi mantida em agitação por doze horas, após o que tanto o precipitado quanto o sobrenadante apresentavam cor violeta.

Em seguida, fez-se o gotejamento de uma solução de 0,50 g (2,02 mmol) de [CoCl₂(temed)] em 20 mL de thf. Após a adição completa e lavagem do funil de adição com mais 5 mL de thf, observou-se que havia menos sólido em suspensão na mistura reacional do que no início da adição do precursor de cobalto. Após 2 horas em agitação à temperatura ambiente, observou-se que a solução se tornara azul cobalto, e havia apenas uma pequena quantidade de um sólido roxo suspenso.

A mistura de reação então teve seu volume reduzido a aproximadamente 70 mL e foi resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 horas, após o que isolou-se 0,58 g de um pó roxo, mas esse material foi perdido após o isolamento por erros na utilização da vidraria de Schlenk.

A solução filtrada remanescente foi concentrada sob vácuo até o volume aproximado de 30 mL e foi novamente resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, após o que se isolou uma segunda fração de sólido roxo (0,20 g, produto 1). O único outro produto isolado do meio de reação foi identificado como LiCl.

Esta tentativa de síntese foi conduzida apenas uma vez.



4.2.1. Teste de solubilidade do produto 1

O sólido roxo mostrou solubilidade elevada em uma ampla gama de solventes orgânicos (hexano, thf, dme, tolueno e MeCN). Em solventes não coordenantes, a solução de **1** é roxa, ao passo de que em solventes coordenantes ela é azul. A solubilidade elevada do produto indica a presença de ligantes *terc*-butóxido, o que dificulta o isolamento do produto em grandes quantidades.

4.1.2. Análise elementar

Os resultados da análise elementar do produto **1** se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 – Teores de C, H, N, V, Co e Li registrados para o produto **1**, e algumas formulações propostas

	M.M. (g/mol)	Teores (% m/m)					
		C	H	N	Co	Li	V
Experimental	-	48,83	9,54	*	0,35	2,90	10,69
Li₂VCl(OBu^t)₄	392,73	48,93	9,24	0	-	3,53	12,97
Li₂V(OBu^t)₅	430,40	55,81	10,52	0	-	3,22	11,84

(*) Abaixo do limite de detecção.

O produto **1** apresenta relação V:Li de 1:2, juntamente a teores muito baixos de cobalto que sugerem apenas uma contaminação do sólido por este elemento. A ausência de nitrogênio mostra que não houve incorporação do ligante *temed*.

A formulação que melhor descreve os resultados experimentais é do haloalcóxido de vanádio(III), Li₂VCl(OBu^t)₄, embora os teores de vanádio e lítio estejam superestimados em aproximadamente 20%.

4.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro registrado para o produto **1** está representado na Figura 17. Observa-se bandas em 1229 e 1190 cm⁻¹, que podem ser atribuídas ao estiramento C–O em ligantes *terc*-butóxido.¹⁰⁷ As bandas em 953 e 914 podem estar relacionadas a estiramentos C–O–C em anéis de thf coordenados⁹⁵ ou a vibrações do esqueleto *terc*-butila.

As bandas em 598, 565 e 488 podem ser atribuídas a estiramentos de ligação V–O.⁹⁴ Considerando diversas hipóteses para a geometria de coordenação que o

vanádio pode assumir (Figura 18), tendo como base a formulação que melhor descreve os resultados de análise elemental ($\text{Li}_2\text{VCl}(\text{OBu}^t)_4$, seção 4.2.3) é possível fazer algumas considerações acerca da natureza química do vanádio no produto **1**.

Considerando os casos em que a esfera de coordenação do vanádio incluía tanto os ligantes -OBu^t quanto Cl^- , três simetrias seriam possíveis, a princípio. Nos casos de maior simetria, C_{4v} e C_{3v} , e tendo em vista que ligações V-Cl não são registradas na janela em que foram feitas as medidas ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$),⁹⁴ seriam observadas três bandas (para simetria C_{3v}) ou duas bandas (para C_{4v}) na região de baixa energia, referentes aos distintos modos de estiramento no conjunto de ligações VO_4 .

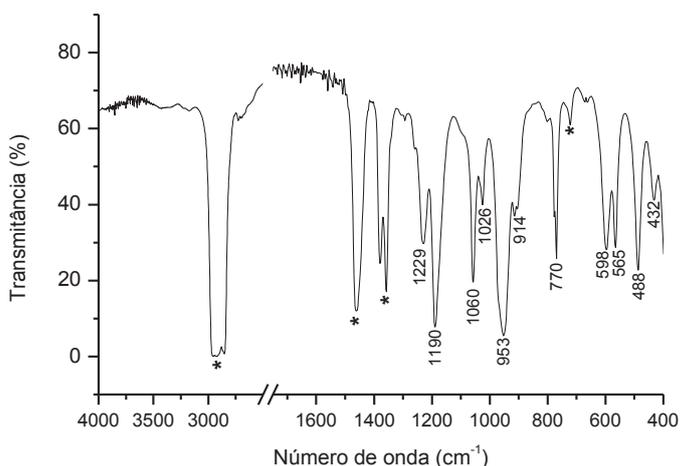


Figura 17 – Espectro de FTIR registrado para **1**. As bandas marcadas com * são de absorções do Nujol.

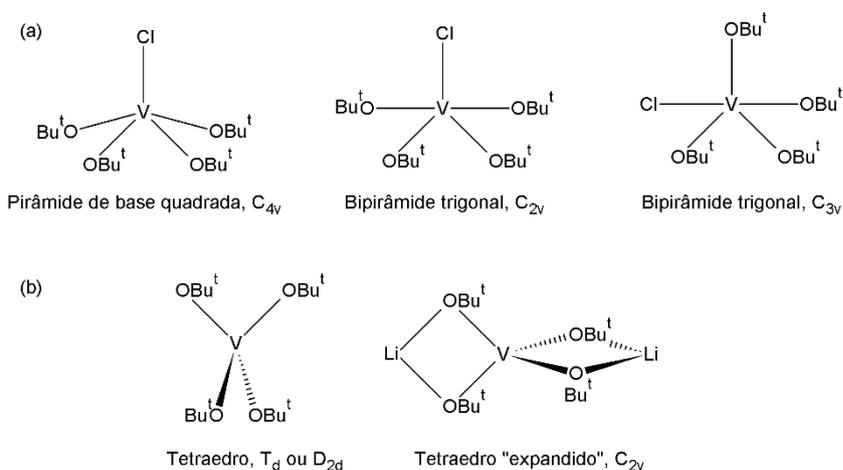


Figura 18 – Representação das geometrias de coordenação possíveis para o vanádio no produto **1**. (a) Geometrias pentacoordenadas; (b) geometrias tetracoordenadas. As cargas das unidades foram omitidas.

Por outro lado, uma geometria intermediária, bipiramidal trigonal em que o ligante cloreto se encontrasse no plano equatorial da bipirâmide, apresentaria quatro modos normais (todos ativos) de estiramento das ligações V–O. Dois destes seriam simétricos, envolvendo os pares de ligações VO₂ no eixo da bipirâmide e no plano equatorial; e dois modos antissimétricos para as mesmas ligações.

O mesmo raciocínio pode ser construído para os casos em que o cloreto não esteja diretamente ligado ao vanádio. O caso de maior simetria (T_d ou D_{2d}) apresentaria apenas uma ou duas bandas, respectivamente, referentes a estiramentos V–O. O caso de menor simetria (C_{2v}), por outro lado, apresentaria também quatro modos ativos no infravermelho.

Com base nessas considerações, o espectro registrado para o produto **1**, com três absorções intensas que podem ser atribuídas a estiramentos V–O, indica um ambiente de coordenação bipiramidal trigonal de simetria C_{3v} para o vanádio.

4.2.4. Estudos por ressonância paramagnética eletrônica

Embora a síntese tenha sido conduzida em atmosfera inerte e na ausência de agentes capazes de levar à oxidação do vanádio(III) a vanádio(IV), foi possível registrar sinais indicativos da presença de vanádio(IV) no produto **1**, tanto no estado sólido quanto em solução. A ocorrência de oxidação parcial dos centros de vanádio(III) durante a realização das medidas pode ter levado a esse resultado. Os espectros registrados se encontram na Figura 19.

Os espectros de **1** em solução foram simulados (parâmetros reunidos na Tabela 4), e observou-se que eles apresentam uma boa correlação com os parâmetros apresentados pelo complexo mononuclear [V(OBu^t)₄], indicando correspondência nas estruturas eletrônicas ao se comparar os dois compostos. Apesar dessa aparente correspondência, as simulações do espectro em solução à temperatura ambiente, feitas com algoritmos de dinâmica rotacional rápida,¹⁰⁸ permitiram o cálculo do raio de giro médio das espécies paramagnéticas em solução. Nesse contexto, o espectro de **1** é gerado por espécies paramagnéticas consideravelmente mais volumosas do que as registradas para o [V(OBu^t)₄] em solução, podendo estar associado a uma espécie de vanádio(IV) quimicamente

semelhante ao $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ mas que incorpora cátions lítio e não se dissocia nas condições em que os espectros foram registrados.

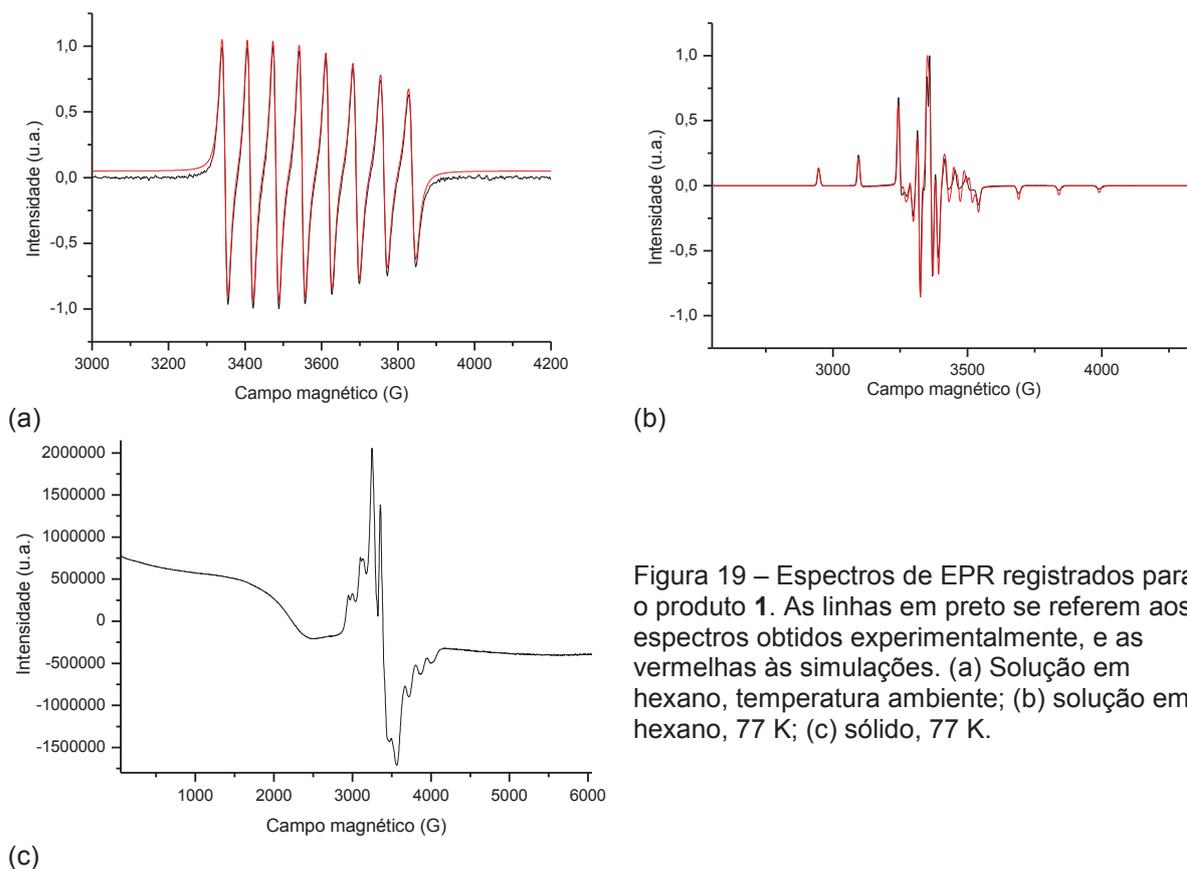


Figura 19 – Espectros de EPR registrados para o produto **1**. As linhas em preto se referem aos espectros obtidos experimentalmente, e as vermelhas às simulações. (a) Solução em hexano, temperatura ambiente; (b) solução em hexano, 77 K; (c) sólido, 77 K.

Tabela 4 – Parâmetros de EPR extraídos por simulação dos espectros registrados para **1** e para o $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^*$

	Produto 1		$[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^{58}$	
	Solução TA	Solução 77 K	Solução TA	Solução 77K
g_x	1,9817	1,9807	1,9834	1,9846
g_y	1,9817	1,9783	1,9834	1,9798
g_z	1,9225	1,9358	1,9181	1,9339
g_{iso}	1,962	1,9649	1,9616	1,9661
A_x	-	27,29	-	21,73
A_y	-	32,79	-	31,54
A_z	-	135,7	-	135,7
A_{iso}	64,5	65,3	64,30	63,00
Dinâmica rotacional	Produto 1		$[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^{58}$	
τ_c (ps)	4,453		4,108	
Raio de giro (pm)	244,8		188,8	

* Valores para o tensor A expressos em 10^{-4} cm^{-1} . τ_c = tempo de correlação rotacional médio.

4.2.5. Considerações finais sobre esta síntese

A obtenção de um complexo heterometálico contendo vanádio(III) e cobalto(II) não foi possível pela rota tentada, uma vez que o único produto isolado ao final da síntese parece ser um complexo de vanádio e lítio. Uma racionalização desse resultado é apresentada a seguir.

Em primeiro lugar, considera-se a natureza do complexo precursor de cobalto(II). O material de partida $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$ é tetracoordenado (Figura 12), e portanto coordenativamente insaturado. Para este composto, seria esperado que reações de substituição de ligantes se processassem por um mecanismo associativo, no qual ocorreria a formação de um intermediário pentacoordenado. Entretanto, o volume espacial do ligante temed pode dificultar a coordenação de um quinto ligante na esfera do cobalto(II), impedindo o deslocamento da diamina e levando a uma baixa reatividade para a formação de um produto heterometálico.

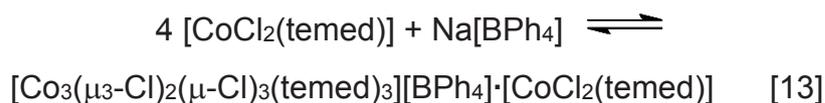
Outro fator determinante poderia ser a estabilidade do precursor $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$. Estudos realizados com uma série de compostos de metais de transição contendo poliaminas como ligantes demonstram uma tendência à diminuição na capacidade de doação σ de ligantes poliamínicos terciários,¹⁰⁹ ao contrário do que seria esperado em virtude do aumento na basicidade. Associado à incapacidade destes ligantes realizarem interações π , essa característica leva a complexos com constantes de formação menores, e torna os centros metálicos coordenados a eles mais eletrofílicos. Portanto, em uma primeira análise, complexos com estes ligantes poderiam sofrer reações de substituição mais facilmente. Ainda, no caso do precursor $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$ em questão, o cobalto(II) se encontra coordenado também a cloretos, que atuam como bons doadores tanto σ quanto π . O efeito dos ligantes cloreto pode portanto servir de contrapeso ao efeito da diamina, compensando o aumento da eletrofilicidade causado pelo ligante bidentado.

Esse raciocínio poderia justificar tanto a dificuldade de substituição do temed quanto de abstração de cloreto do complexo de partida $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$, uma vez que a ligação entre o cobalto(II) e o haleto seria fortalecida pelo maior caráter eletrofílico do cobalto coordenado à diamina terciária.

Por fim, um fator determinante diz respeito também à escolha de precursor de vanádio empregado na síntese, o intermediário proposto “ $\text{LiV}(\text{OBU}^t)_4$ ”. Sua eficiência

dependeria principalmente do sucesso na abstração de ligantes cloreto do $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$ por parte dos cátions Li^+ presentes no meio de reação, quer estejam eles conectados ao vanádio(III) por ligações $\mu\text{-OBU}^t$ ou não. No entanto, entre os três cloretos de metais alcalinos (LiCl , NaCl e KCl), o LiCl é o sal que apresenta maior solubilidade em solventes orgânicos como o thf. Sendo a precipitação de LiCl a principal força motriz pretendida nesse procedimento, esta solubilidade, tomada em conjunto com a baixa reatividade do precursor de cobalto(II), poderia explicar a falha na formação do produto desejado.

O uso de um precursor contendo sódio ou potássio, ao invés de lítio, poderia ser a chave para resolver esse problema. O artigo que relata a obtenção e estrutura do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{temed})]$ também relata sua reação com $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, de acordo com a seguinte estequiometria:⁹¹



Nesta reação, mostrou-se ser possível abstrair ao menos um dos ligantes cloreto em condições corretas, o que levou ao rearranjo estrutural com expansão da esfera de coordenação dos centros de cobalto(II) para a formação da unidade trinuclear catiônica representada abaixo:

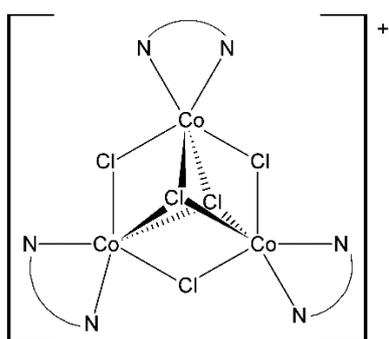
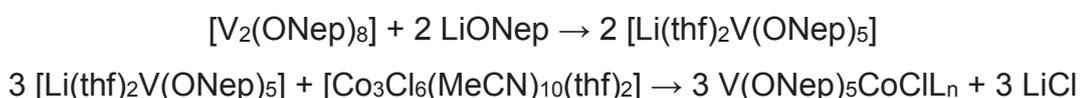
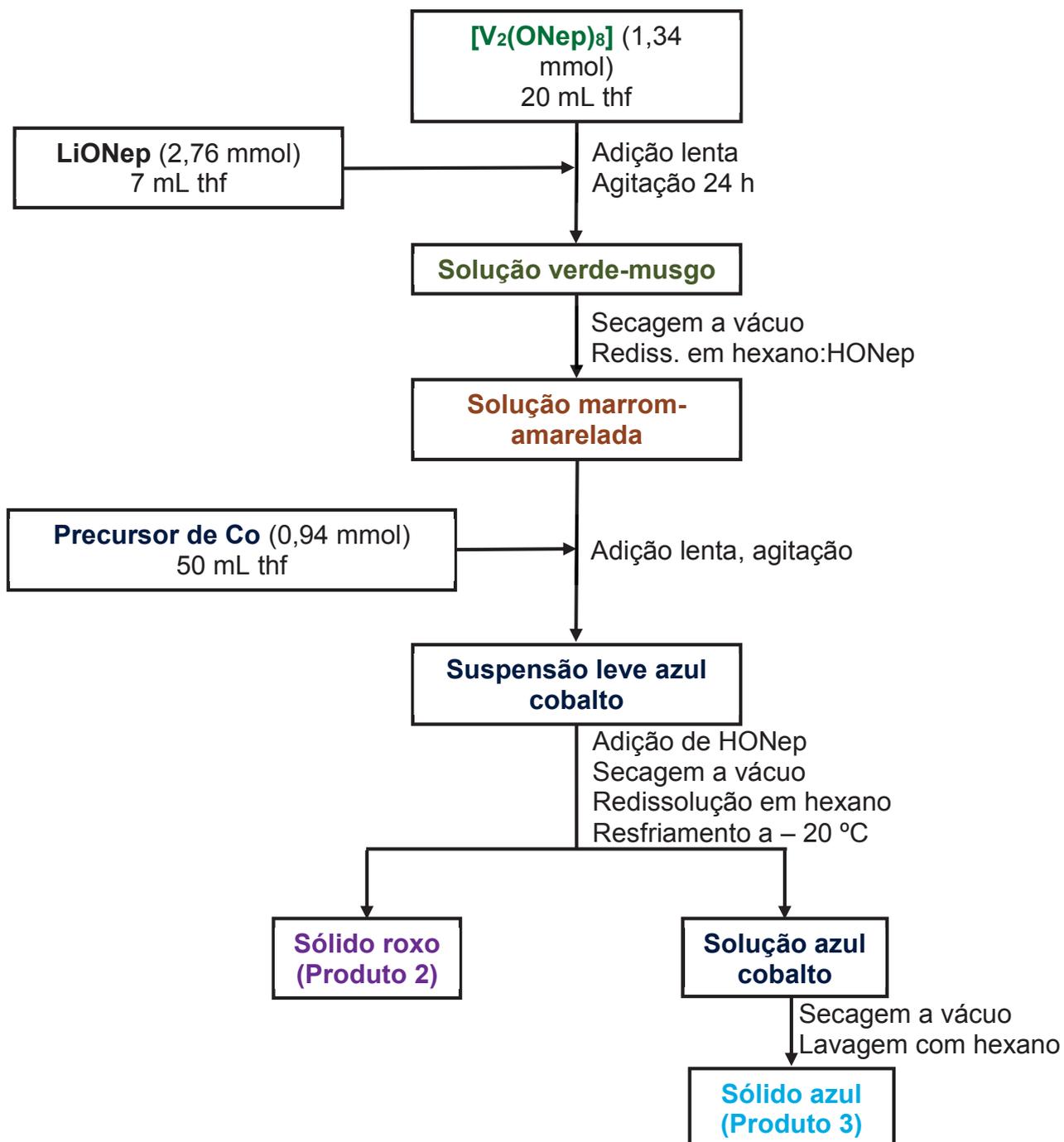


Figura 20 – Representação estrutural do cátion complexo $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{temed})_3]^+$.⁹¹

4.3. Reação entre $[\text{Li}(\text{thf})_2\text{V}(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_3]$ e o precursor *trans*- $[\text{Co}(\text{thf})_2(\text{MeCN})_4][\text{CoCl}_3(\text{MeCN})_2]$ – Produtos 2 e 3



Nesta tentativa de preparação de um complexo heterometálico seguiu-se uma rota sintética em duas etapas. A preparação do complexo de vanádio e lítio seguiu o mesmo procedimento descrito pelo nosso grupo de pesquisa.⁶¹ Preparou-se uma solução de **VONep** (1,11 g, 1,34 mmol) em 20 mL de thf. Esta solução recebeu então a adição lenta de 0,26 g (2,76 mmol) de LiONep dissolvido em 7 mL de thf. Após a adição, observou-se mudança perceptível de cor na solução de reação, que passou



do verde escuro original a uma cor verde-musgo. Essa solução foi mantida em agitação por 24 horas, após o que procedeu-se à sua secagem sob vácuo, o que produziu um sólido verde limão. Este foi redissolvido em uma solução contendo 0,26 g (3,95 mmol) de HONep em 10 mL de hexano, formando uma solução marrom amarelada que foi empregada diretamente na segunda etapa de síntese.

Preparou-se uma solução azul cobalto de 0,72 g (0,92 mmol) do precursor iônico de cobalto em 50 mL de thf, que foi adicionada sobre a solução contendo o complexo de vanádio e lítio. Durante a adição, observou-se mudança gradual na cor da mistura reacional, passando de marrom amarelada a verde escura, e então a azul cobalto ao final da adição. O sistema foi deixado em agitação durante 10 horas sem que se observasse mudança na cor da solução, embora se tenha observado formação de uma pequena quantidade de um sólido roxo. A solução então foi concentrada sob vácuo até metade do volume e resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem que se observasse formação deste sólido roxo em maior quantidade.

Em uma tentativa de facilitar a cristalização de um possível produto heterometálico, e inspirado na experiência prévia do grupo com a síntese de complexos heterometálicos de vanádio(IV) e lítio⁶¹ e também de ferro(II) (onde os produtos não cristalizam na ausência de álcool),⁵⁹ fez-se a adição de mais 0,82 g (9,30 mmol) de neopentanol, levando a uma proporção molar final de HONep:V:Co de 4:1:1. Não foi possível o isolamento de qualquer material nestas condições.

Assim, a solução foi concentrada por evaporação do solvente sob vácuo até 10 mL de volume final, e recebeu a adição de 10 mL de hexano, sendo em seguida resfriada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 14 dias. Após esse período isolou-se 0,10 g de um pó roxo sem evidências macroscópicas de cristalinidade. Esse produto será chamado de produto **2**.

Após o isolamento deste produto, a solução de reação foi seca sob vácuo, produzindo um resíduo sólido azul escuro. Parte deste resíduo teve sua solubilidade testada e foi analisado por EPR, como descrito na seção 4.3.4 a seguir. Outra parte foi então lavada com 5 mL de hexano, em um procedimento no qual o solvente foi adicionado e o sistema mantido em agitação por aproximadamente 20 minutos, e então seco sob vácuo. A adição do solvente levou à solubilização parcial do sólido azul escuro. A lavagem foi repetida três vezes, com a intenção de remover, juntamente

com o hexano, o excesso de neopentanol presente no resíduo sólido. Isto é possível porque o neopentanol tem pressão de vapor baixa.

Após a lavagem, o sistema foi suspenso em 20 mL de hexano, mantido em agitação por 10 horas e então filtrado, produzindo 0,25 g de um sólido azul claro (denominado produto **3**). A solução azul, bem como os produtos **2** e **3**, foram então analisados por técnicas espectroscópicas.

O procedimento de síntese descrito nesta seção foi realizado apenas uma vez.

4.3.1. Caracterização do produto **2**

4.3.2.1. Solubilidade

O produto **2** se mostrou parcialmente solúvel em dme e isopropanol, formando soluções azuis e roxas, respectivamente. O sólido roxo não se mostrou solúvel em hexano, thf ou tolueno. Essa solubilidade parece indicar que o produto **2** seja um halocomplexo de cobalto(II), uma vez que complexos com ligantes alcóxidos tendem a ser solúveis em solventes menos polares ou pouco coordenantes.

4.3.2.2. Análise elementar

A Tabela 5 reúne os dados de análise elementar do produto **2**, assim como algumas propostas de formulação.

Tabela 5 – Análise elementar de **2** e algumas formulações propostas

	Massa molar (g/mol)	Teor de carbono	Teor de hidrogênio
Experimental	–	42,18%	8,08%
[CoCl ₃ V(ONep) ₃]	477,65	37,72%	6,96%
[CoCl ₂ (HONep) ₄]	495,89	48,44%	8,94%
[CoCl ₂ (HONep) ₂]	306,13	39,23%	7,90%
[CoCl ₂ (thf) ₂]	274,05	35,10%	5,89%
[CoCl ₂ (thf) ₂]·HONep	362,20	43,11%	7,79%

Os baixos teores de carbono e hidrogênio reforçam a proposta de que **2** seja um halocomplexo. As formulações CoCl₂(HONep)₂ e CoCl₂(thf)₂(HONep) são as que melhor se ajustam aos resultados experimentais. Formulações MCl₂(L)₂ semelhantes já foram de fato identificadas em complexos cobalto(II)^{92,110} e ferro(II),¹⁰⁰ tratando-se de complexos bi- ou polinucleares contendo ligantes HOR coordenados.

4.3.2.3. Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro registrado para o produto **2** se encontra na Figura 21.

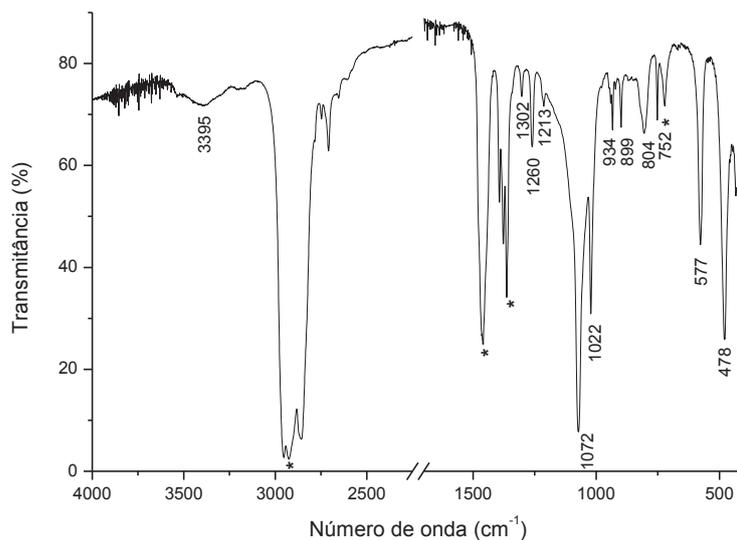


Figura 21 – Espectro de FTIR registrado para o produto **2**. As bandas marcadas com * se referem a absorções do Nujol.

Observa-se uma absorção em 3395 cm^{-1} , que poderia ser indicativa da presença de neopentanol em **2**, seja coordenado ao cobalto ou como álcool de cristalização. A largura da banda é indicativa da presença de OH associado a outros grupos por ligações de hidrogênio. As bandas em 1072 e 1022 , por sua vez, poderiam também ser atribuídas a absorções características da presença de álcool, pois apresentam números de onda e intensidades coerentes com estiramentos C–O em outros complexos contendo neopentanol ou neopentóxido.⁶¹ Já as bandas intensas em 478 e 577 cm^{-1} poderiam ser atribuídas a estiramentos de ligação M–O entre o cobalto(II) e neopentanol ou thf.⁹⁴

Novamente, como foi feito para o produto **1**, é possível fazer algumas considerações acerca da natureza química do produto **2** com base na análise elementar e em diferentes propostas de estrutura. Complexos com formulação mínima $[\text{MCl}_2(\text{S})_2]$, onde S corresponde a um solvente (como metanol, etanol, isopropanol ou thf) atuando como ligante, como mencionado anteriormente, já foram descritos para ferro(II) e cobalto(II). Foi registrada a formação de complexos polinucleares de diferentes topologias, homo- ou heterometálicos, onde os centros metálicos poderiam ser encontrados em diferentes ambientes de coordenação (Figura 22).^{92,103,104,110,111}

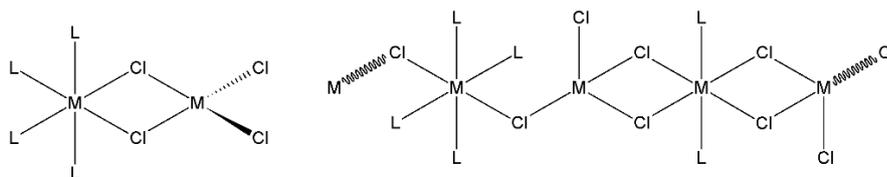


Figura 22 – Representação estrutural de cloro-complexos de metais divalentes.

As estruturas publicadas contêm os metais divalentes tanto em geometria octaédrica quanto tetraédrica, na mesma molécula, conectadas entre si por pontes μ -Cl. No caso da molécula discreta, observa-se uma configuração *cis* entre os cloretos em ponte, enquanto que para a molécula polimérica, observa-se além da distinção entre centros metálicos octaédricos e tetraédricos, dois arranjos hexacoordenados distintos. Um deles apresenta uma esfera de coordenação com configuração *trans*- $\{M(\mu\text{-Cl})_2L_4\}^{2+}$ e outra *trans*- $\{M(\mu\text{-Cl})_4L_2\}^{2-}$.

Essas duas estruturas (bi- e polinuclear) podem ser diferenciadas com base em seus espectros vibracionais. As frações octaédricas ligadas a neopentanol ou thf apresentariam números diferentes de bandas de absorção se estivessem em configuração *cis* ou *trans*. Para o primeiro caso, com microssimetria C_{2v} , seriam esperadas quatro bandas de absorção referentes aos estiramentos de ligação M–O. Já na situação em que os centros metálicos octaédricos apresentam configuração *trans*- $\{CoO_4Cl_2\}$, seria esperada apenas uma banda de estiramento M–O, enquanto a unidade *trans*- $\{CoO_2Cl_4\}$ apresentaria uma única banda, possivelmente em posição distinta do caso $\{CoO_4Cl_2\}$.

Tendo em vista as duas possibilidades levantadas, o espectro vibracional registrado sugere que o produto **2** pode apresentar estrutura semelhante ao complexo polimérico representado na Figura 22.

4.3.2.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Os estudos de **2** por EPR evidenciaram apenas um sinal alargado por volta de 2000-4000 G, com presença de um sinal residual de vanádio(IV). Diversos precursores de cobalto(II) apresentaram sinais alargados semelhantes ao do produto **2**.

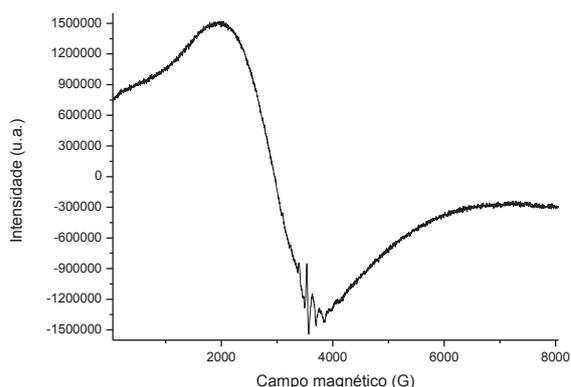


Figura 23 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica registrado para o produto **2** no estado sólido, a 77 K.

Estudos de complexos de cobalto(II) *spin* alto por EPR frequentemente necessitam de temperaturas de hélio líquido para que se possa extrair informações relevantes, em virtude da anisotropia magnética apresentada por esse metal na maioria dos ambientes de coordenação.¹¹²⁻¹¹⁴ Temperaturas mais elevadas levam à observação de sinais extremamente alargados, como o observado na Figura 23.

4.3.3. Caracterização do produto **3**

O produto **3** apresentou um espectro de absorção na região do infravermelho semelhante ao apresentado por **2**, com exceção das bandas de absorção intensas na região de baixa energia. A sobreposição dos espectros se encontra na Figura 24.

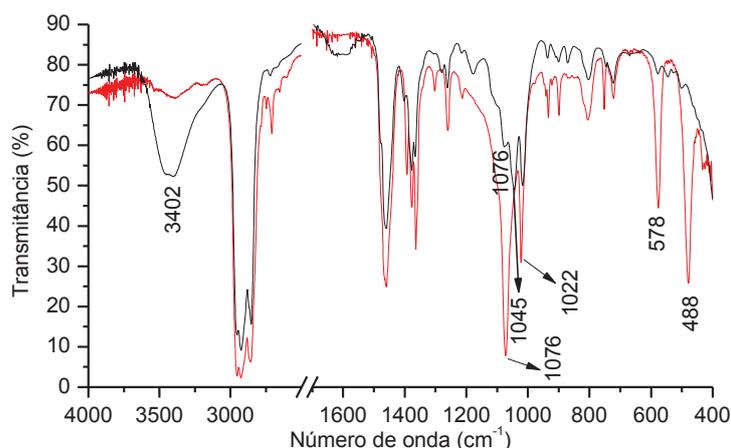


Figura 24 – Espectros de FTIR registrados para os produtos **3** (em preto) e **2** (em vermelho).

A banda intensa em 3402 cm^{-1} sugere a presença de HONep na estrutura de **3**, em quantidade maior do que se encontra no produto **2**. Contudo, a ausência de

bandas de intensidade relevantes na região de baixa energia é um fator complicador de uma atribuição mais direta sobre a natureza do produto **3**. Seria esperado que um álcool-complexo de cobalto(II) apresentasse absorções de intensidade média na região de 600-400 cm^{-1} .⁹² Essa ausência de bandas na região típica dos estiramentos Co-O poderia indicar que **3** seja um halocomplexo de cobalto(II), contendo moléculas de neopentanol de cristalização.

Os espectros de EPR de **3** se mostraram silenciosos em banda X, tanto a 300 quanto a 77 K.

4.3.4. Caracterização por EPR do resíduo azul escuro da reação

Para averiguar a composição do resíduo da secagem do meio reacional (resíduo azul escuro) em termos da formação ou não de complexos heterometálicos, ele foi dissolvido em diferentes solventes e os espectros de EPR das respectivas soluções foram registrados.

O sólido azul escuro se mostrou adequadamente solúvel na maioria dos solventes testados (tolueno, tolueno contendo neopentanol, thf, dme e acetonitrila), formando soluções cujas cores são próximas ao azul esverdeado. Em uma tentativa de verificar a presença de um possível produto heterometálico, decidiu-se registrar os espectros de EPR das soluções desse resíduo em diferentes solventes, coordenantes ou não.

Esse experimento se fundamenta no comportamento espectroscópico em solução já descrito pelo nosso grupo de pesquisa para o sistema heterometálico de ferro(II) e vanádio(IV), **FeVOPrⁱ** (Figura 8).⁵⁹ Este complexo pode ser dissolvido tanto em solventes não coordenantes (como tolueno ou diclorometano) quanto coordenantes (thf, acetonitrila e isopropanol), gerando soluções com propriedades espectroscópicas distintas. Em solventes não coordenantes, observa-se a formação de soluções cuja cor tende ao roxo, e que não apresentam sinal na espectroscopia de EPR em banda X. Esse comportamento é atribuído à presença de espécies heterometálicas não dissociadas em solução. Já em solventes coordenantes, as soluções podem ser verdes ou até mesmo azuis (no caso do isopropanol), e apresentam evidências da presença de espécies isoladas de vanádio(IV) pela espectroscopia de EPR. Isso é atribuído à quebra do complexo heterometálico

formando unidades mononucleares do tipo $[V(OR)_4]$, que apresentam sinal espectroscópico característico.

Outra evidência desta quebra na presença de solventes coordenantes é o comportamento termocrômico apresentado pelas soluções de **FeVOPrⁱ** em isopropanol, que se manifesta também nas soluções dos dímeros homometálicos de vanádio(IV) **VOPrⁱ**, **VONep** e **VOCy** (Figura 7) descritos na seção 1.4 desta tese. Esse termocromismo advém de um equilíbrio entre alcóxidos mono- e binucleares de vanádio(IV) não oxo, que se interconvertem com a mudança na temperatura da solução de acordo com o seguinte equilíbrio químico:



O complexo predominante em soluções à temperatura ambiente é a espécie mononuclear, azul. Já o abaixamento da temperatura favorece a formação de uma espécie binuclear de cor amarela intensa. Essa interconversão é claramente evidenciada pela espectroscopia de EPR, pois os espectros de $[V(OR)_4]$ e $[V_2(OR)_8]$ têm feições muito distintas entre si.

No caso das soluções do resíduo sólido azul escuro da reação entre $[Li(thf)_2V(\mu-ONep)_2(ONep)_3]$ e *trans*- $[Co(thf)_2(MeCN)_4][CoCl_3(MeCN)]_2$, não são observadas diferenças marcantes nas cores observadas à temperatura ambiente ou a 77 K. Entretanto, a intensidade da cor dessas soluções já é naturalmente baixa, dificultando a identificação visual de comportamento termocrômico.

Por outro lado, os estudos por EPR descritos a seguir (Figuras 25 e 26) demonstraram que, em determinadas condições, as soluções do resíduo azul escuro podem de fato apresentar sinais de complexos de vanádio(IV) mono- e binucleares, ao passo que em outras condições o sistema se mostra silencioso em banda X.

Curiosamente, o comportamento observado para as soluções deste resíduo frente à espectroscopia de EPR foi inverso em relação ao apresentado pelo sistema **FeVOPrⁱ**. Em solventes coordenantes não são observados sinais de espécies homometálicas de vanádio(IV), mas em solventes não coordenantes (ou em misturas que os contenham) estas espécies são detectadas. Por exemplo, nos espectros registrados em tolueno (Figura 26-b) e tolueno/neopentanol (26-a) observa-se claramente o perfil de uma espécie mononuclear de vanádio(IV), com os sinais

desdobrados pela interação hiperfina. Além disso, o espectro em tolueno puro apresenta um sinal alargado entre 1000 e 2500 G que é muito semelhante ao produzido pelo complexo homonuclear de vanádio **VONep**.⁵⁸

Por outro lado, todas as soluções em solventes coordenantes (Figura 25) não apresentaram sinais em banda X, exceto sinais residuais de baixa intensidade. Este é um comportamento inusitado, pois seria esperado que a segregação dos dois metais ocorresse na presença de solventes coordenantes, e não o contrário. De qualquer forma, estes resultados indicam que as soluções do resíduo sólido azul escuro em solventes coordenantes parecem se comportar como as soluções de **FeVOPri** em solventes não coordenantes, e vice-versa.

Após a suspensão do resíduo azul em hexano e subsequente filtração, registrou-se o espectro de EPR da solução filtrada (Figura 26-c). O perfil observado é equivalente ao registrado para soluções em tolueno puro do resíduo (Figura 26-b), indicativo portanto da presença de **VONep** na solução. Este resultado é também coerente com a hipótese de que, em solventes não coordenantes, a formação de uma possível espécie heterometálica com vanádio(IV) e cobalto(II) não é favorecida.

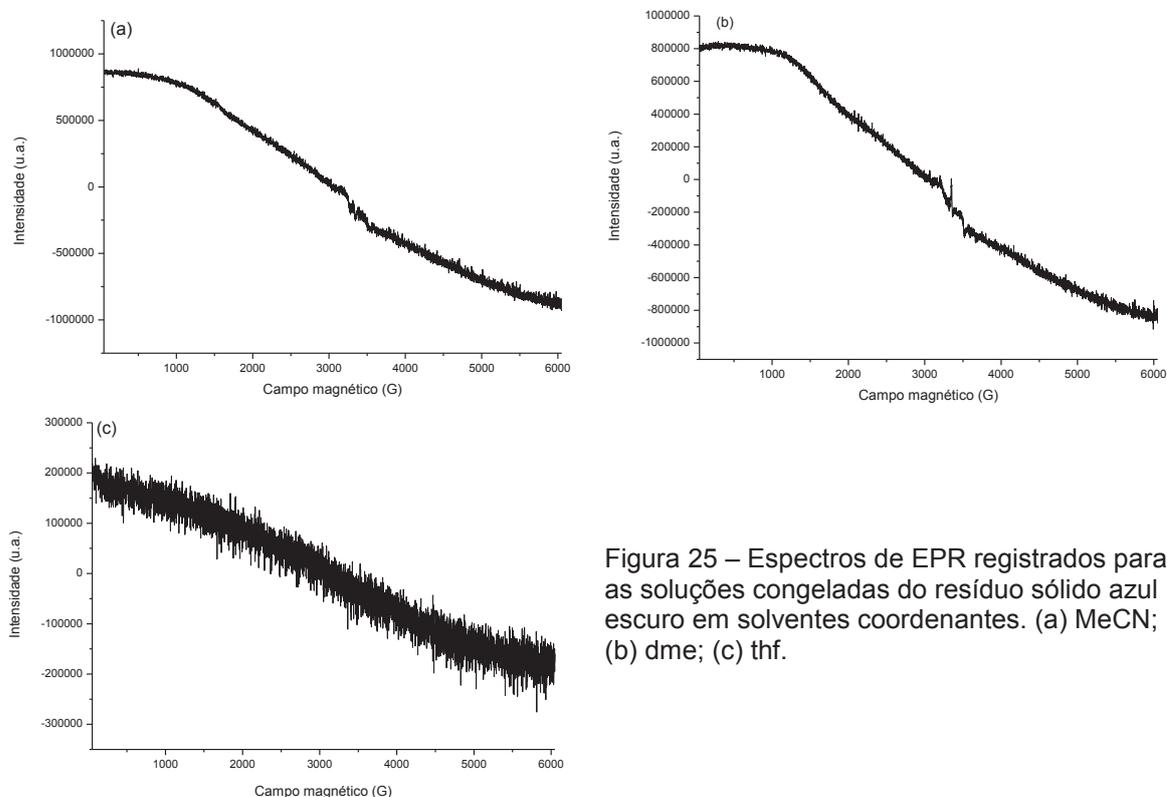


Figura 25 – Espectros de EPR registrados para as soluções congeladas do resíduo sólido azul escuro em solventes coordenantes. (a) MeCN; (b) dme; (c) thf.

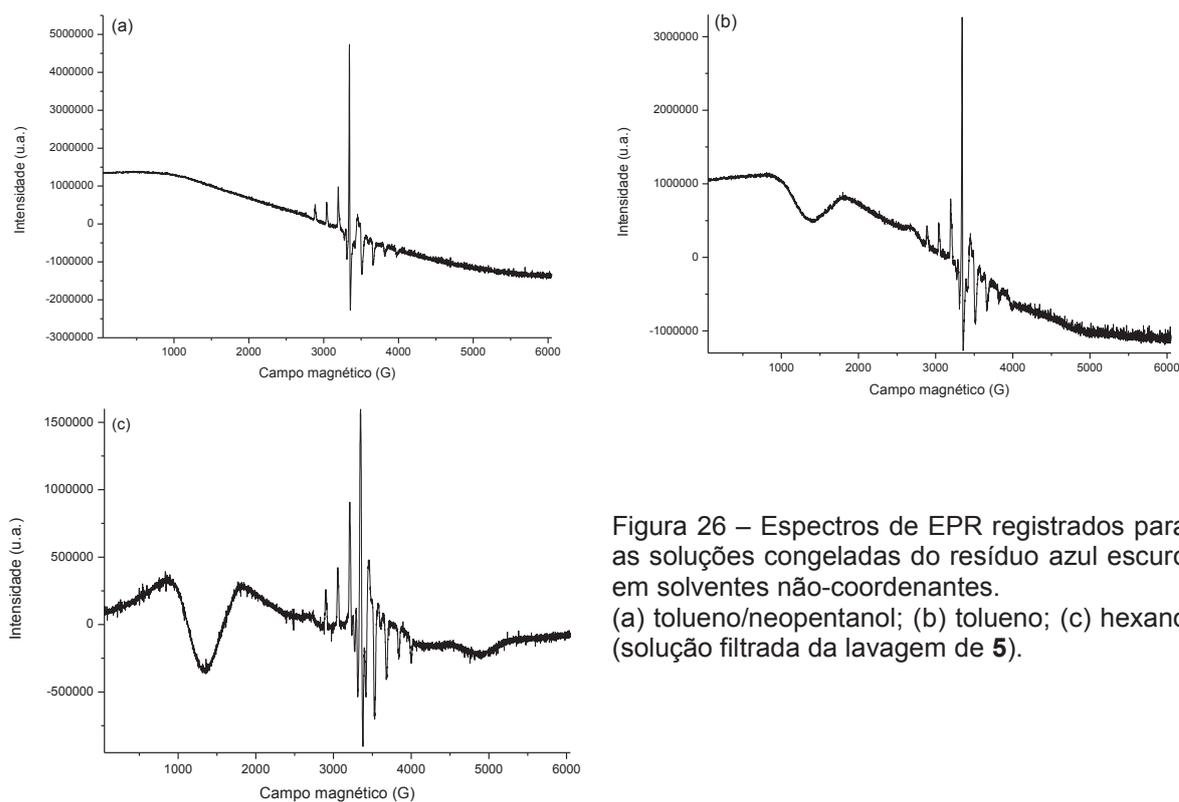


Figura 26 – Espectros de EPR registrados para as soluções congeladas do resíduo azul escuro em solventes não-coordenantes. (a) tolueno/neopentanol; (b) tolueno; (c) hexano (solução filtrada da lavagem de **5**).

4.3.5. Considerações finais a respeito desta síntese

A reação entre o “LiV(ONep)₅” e o precursor [Co₃Cl₆(MeCN)₁₀(thf)₂] buscou valer-se de duas estratégias para promover a formação de um complexo heterometálico: a precipitação de cloreto de lítio da mistura reacional como força motriz, e o emprego de ligantes lábeis na esfera de coordenação do cobalto(II), os quais pudessem ser facilmente substituídos por outros ligantes, como os alcóxidos coordenados ao vanádio(IV).

Alcóxidos de vanádio(IV) apresentam afinidade aparente por ácidos duros de Lewis, atestada pela obtenção de alguns alcóxidos heterometálicos contendo vanádio e cátions de metais alcalinos.^{61,82} Dessa forma, a possibilidade de se transformar os haletos de cobalto(II), pouco reativos, em espécies mais eletrofílicas através da precipitação de ligantes cloretos na forma de LiCl, poderia auxiliar na captura do cobalto(II) pelo sinton {V(OR)₅}⁻.

A síntese do cátion complexo [Ta₂Co₂(OMe)₁₂(MeCN)₄]²⁺ é feita exatamente desta forma, pela reação entre CoCl₂ e [NaTa(OMe)₆]¹⁰⁶ que foi capaz de produzir o complexo heterometálico catiônico.⁵¹ Neste caso, tanto a força motriz fornecida pela

precipitação de NaCl quanto a perda de cloreto da esfera de coordenação podem ter facilitado a captura do cobalto(II) por espécies nucleofílicas do tipo $\{\text{Ta}(\text{OMe})_6\}^-$.

Entretanto, conforme discutido na seção 4.1.5 o cátion lítio(I) apresenta menor tendência à precipitação na forma de cloreto em meio orgânico polar se comparado aos outros cloretos de metais alcalinos. Isso pode justificar a dificuldade observada na síntese do produto heterometálico de interesse deste trabalho, bem como a ausência de precipitado branco que poderia indicar formação de LiCl no meio de reação.

Outro fator que pode ter dificultado a reação foi estequiométrico, possivelmente causado pela decisão de se colocar a mistura reacional da preparação de $[\text{LiV}(\text{ONep})_5(\text{thf})_2]$ (ao invés do complexo isolado) para reagir com o material de partida de cobalto(II). Neste caso, um rendimento inferior a 100% na tentativa de preparação do precursor “LiV” pode ter levado a uma mistura de reação complexa, contendo tanto “LiV” quanto outros complexos de vanádio(IV) gerados nos equilíbrios de associação-dissociação dos precursores $[\text{V}_2(\text{ONep})_8]$ e LiONep. Embora teoricamente a proporção estequiométrica Li:Co:V fosse a mesma (nesse caso, 1:1:1) que se pretendia empregar se a reação fosse conduzida com o alcóxido “LiV” isolado, uma reação direta deste último com o precursor de cobalto poderia ter mais chances de funcionar por possivelmente envolver menos espécies em equilíbrio no meio reacional.

Entretanto, o conjunto de resultados também indica que a tentativa de obtenção de alcóxidos heterometálicos contendo cobalto(II) se beneficiaria de metodologias mais drásticas, que envolvessem por exemplo precursores de cobalto nos quais a eletrofilicidade do metal fosse aumentada, por exemplo pela ação de ligantes retiradores de elétrons. Uma possibilidade seria o uso de ligantes do tipo dicetonato fluorados, como o 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodionato (hfac), Figura 27.

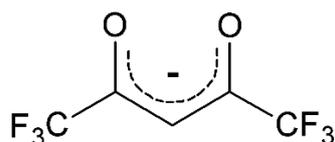


Figura 27 – Representação da estrutura do pré-ligante hfac.

5. REAÇÕES ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) E $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$

A síntese aqui descrita se fundamenta no emprego do precursor de ferro(III), $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$, onde $\text{dpm}^- = 2,2,6,6\text{-tetrametil-3,5-heptanodionato}$. Esse complexo já foi amplamente utilizado em nosso laboratório na síntese de complexos heterometálicos contendo ferro(III) e outros metais dos blocos *d* ou *f*, como V^{III} , Cr^{III} , Gd^{III} ou Er^{III} .^{115,116} Nestas reações o complexo precursor de ferro(III) serve como um doador de síntons do tipo $\{\text{Fe}(\text{dpm})_2\}^+$, os quais são capturados por um complexo aniônico do heterometal de interesse para a formação de espécies tetranucleares.

Nesta linha de raciocínio, propôs-se a possibilidade de obtenção de um complexo heterometálico de vanádio(IV) e ferro(III) com estrutura representada na Figura 28.

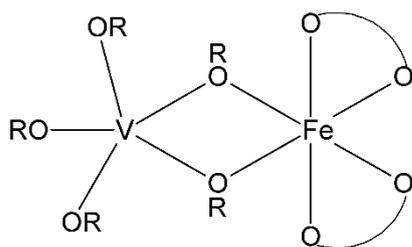


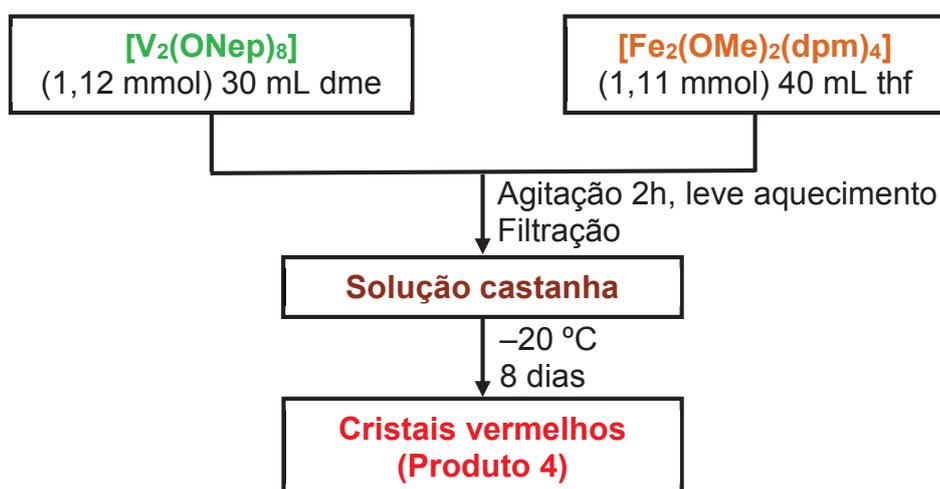
Figura 28 – Representação da estrutura pretendida para o complexo heterometálico. O ligante bidentado representado no desenho é dpm^- (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato).

Dada a capacidade dos complexos homoléticos de vanádio(IV) não oxo atuarem como capturadores de espécies eletrofílicas, a primeira reação proposta foi conduzida entre $[\text{V}_2(\text{ONep})_8]$ (Figura 7, **VONep**) e $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$. A escolha destes dois precursores visou explorar a possível combinação entre um sínton catiônico, $\{\text{Fe}(\text{dpm})_2\}^+$, e um aniônico, $\{\text{V}(\text{OR})_5\}^-$, preservando a geometria do vanádio(IV) bipiramidal trigonal, um dos interesses deste projeto de tese.

Reconheceu-se a possibilidade de que o complexo resultante não apresentasse alta anisotropia magnética (em virtude da baixa anisotropia *single-ion* típica de íons d^5 spin alto) para que o comportamento de SMM desejado se manifestasse. De qualquer forma, o possível produto heterometálico ainda poderia ser útil na investigação do comportamento magnético do vanádio(IV) não oxo associado a outros metais.

Por outro lado, exemplos de complexos contendo ferro(III) que se comportam como SMM não são inéditos na literatura, inclusive contendo a unidade $\{\text{Fe}(\text{dpm})_2\}^+$.¹¹⁵⁻¹¹⁸ No âmbito dos SIM, apenas um complexo de ferro(III) foi relatado até o momento com relaxação lenta da magnetização na ausência de campo estático, $[\text{FeCl}_2(\text{pnp})]$, $\text{pnp} = \text{N}[2\text{-P}(\text{CHMe}_2)_2\text{-4-metilfenil}]_2^-$.³¹ Entretanto, esse complexo está sujeito a uma transição do tipo *spin crossover*, sendo que o estado $S = 3/2$ é aquele no qual o comportamento de SIM se manifesta.

5.1. Reação direta entre $[\text{V}_2(\text{ONep})_8]$ e $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ - Produto 4



Preparou-se uma suspensão laranja de 1,01 g (1,11 mmol) do precursor de ferro(III) em 35 mL de dme, a qual recebeu a adição, com agitação magnética, de 0,90 g (1,12 mmol) de $[\text{V}_2(\text{ONep})_8]$ suspenso em 30 mL de dme. A mistura resultante foi então aquecida até a temperatura de 65 °C ao longo de duas horas, após o que observou-se solubilização da maior parte do sólido suspenso e mudança de cor do sobrenadante para castanho escuro. O único sólido ainda em suspensão era um material bege. O aquecimento então foi desligado, e o sistema filtrado por Celite à temperatura ambiente.

A mistura de reação então foi resfriada a -20 °C por 8 dias, após os quais foram isolados cristais marrons alaranjados (0,11 g, produto 4) que apresentavam dois hábitos cristalinos distintos – placas hexagonais e blocos retangulares. Uma segunda fração desse produto (0,10 g) pôde ser isolada após redução do volume da mistura de reação a aproximadamente 20 mL e resfriamento a -20 °C por mais 8 dias. A partir

deste ponto, não foi possível isolar mais nenhum material sólido do meio de reação por este se tornar muito viscoso.

5.2. Estudos por difratometria de raios X de monocristal

Os cristais do produto **4** foram analisados por difratometria de raios X de monocristal. Apesar de aparentarem ser bem formados, os cristais apresentaram padrões de difração de baixa intensidade, mesmo a 100 K. A necessidade de longos tempos de exposição dificultou as medidas em virtude da deposição de gelo sobre os cristais em temperaturas muito baixas, portanto a coleta foi feita a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para reduzir esse problema.

A ocorrência de um alto grau de desordem nos grupos ligados aos centros metálicos (particularmente as *terc*-butilas dos ligantes dpm^- e ONep) impediu o refinamento inequívoco com bons parâmetros de R^2 para este sistema. O modelo estrutural preliminar proposto para **4** (Figura 29), entretanto, mostrou características inesperadas.

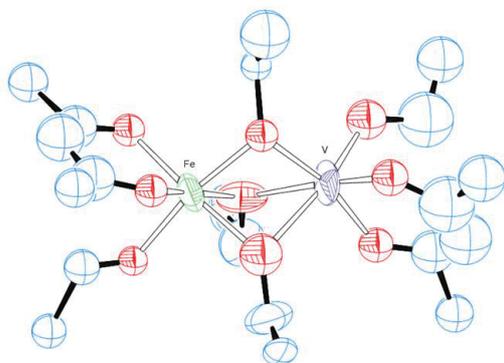


Figura 29 – Modelo inicial da estrutura do produto **4**. Os grupos metílicos dos ligantes neopentóxico e dpm foram omitidos, para maior clareza na representação.

O modelo sugere a possibilidade de uma molécula heterometálica contendo um centro de ferro(III) e um centro de vanádio(IV), unidos por três pontes $\mu\text{-ONep}$. Cada um dos centros metálicos parece estar coordenado também a um ligante ONep e um ligante dpm terminais, este último ligado de forma bidentada.

O refinamento, embora incompleto, indicou as principais fontes de desordem cristalográfica no sistema. Além dos grupos metílicos terminais dos ligantes, também há uma desordem posicional envolvendo os grupos dpm e os ligantes ONep terminais. Há também dúvidas acerca da natureza dos centros metálicos. A representação da Figura 29 mostra uma molécula heterometálica; entretanto, mesmo com o melhor

conjunto de dados coletados para o produto **4**, não é possível excluir a presença de espécies homometálicas e heterometálicas cocristalizadas no sólido.

Ainda, este modelo constitui uma proposta estrutural muito incomum para o vanádio(IV). Em primeiro lugar, destacam-se as pontes formadas por três ligantes alcóxidos ao invés de apenas dois, como ocorre em ambos os precursores de **4**. Outro foco de interesse está no possível ambiente hexacoordenado do vanádio(IV). Hexacoordenação é pouco comum na química de vanádio(IV) não-oxo, em virtude do seu baixo raio iônico. É possível atingir esse número de coordenação relativamente elevado para o metal neste estado de oxidação, mas isso usualmente está associado à presença exclusiva de ligantes polidentados. O que torna essa observação interessante é a possibilidade de se observar vanádio(IV) octaédrico com ligantes monodentados tão volumosos quanto o neopentóxido e o β -dicetonato. Apesar desse interesse, as incertezas nesta análise estrutural não permitem, até o momento, confirmar esta proposição para o vanádio.

5.3. Análise elementar

Procedeu-se então a uma análise elementar total para o produto **4**, para auxiliar na elucidação da sua natureza química. Teores de C, H, Fe e V foram determinados experimentalmente, enquanto que os teores de oxigênio foram determinados por diferença. Os resultados, bem como a formulação proposta a partir deles, se encontram reunidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados da análise elementar do produto **4**, e as formulações propostas

	C	H	O*	Fe	V
Experimental	61,79%	10,37%	15,80%	9,98%	2,06%
FeV	62,13%	10,31%	15,82%	6,14%	5,60%
Erro relativo	0,5%	0,6%	0,1%	38,5%	172%
4 FeV : 7 Fe₂	61,84%	10,34%	15,87%	10,01%	2,03%
Erro relativo	>0,1%	0,3%	0,4%	0,3%	1,5%

*Calculado por diferença, subtraindo-se a soma dos teores dos outros elementos de 100%

Os resultados obtidos não são compatíveis com uma formulação contendo apenas $[\text{FeV}(\text{ONep})_5(\text{dpm})_2]$, como sugerido pelo modelo da Figura 29. Contudo, a partir da análise elementar, a proporção de Fe:V em **4** corresponde a 9:2, enquanto que a proporção esperada para uma formulação estritamente heterometálica seria de 1:1.

Essa proporção 9:2 entre centros de ferro(III) e vanádio(IV) sugere a presença de mais de uma espécie binuclear no produto **4** monocristalino. Nossa proposta é de que os cristais do produto sejam correspondentes a uma solução sólida, formada por complexos binucleares homometálicos de ferro(III), de estrutura $[\text{Fe}_2(\text{ONep})_4(\text{HONep})(\text{dpm})_2]$ (aqui denominado **Fe₂**), juntamente com um complexo heterometálico com a mesma estrutura representada na Figura 29, de formulação $[\text{FeV}(\text{ONep})_5(\text{dpm})]$ (denominada **FeV**). Estes compostos binucleares cristalizariam na proporção 7 **Fe₂** : 2 **FeV**, respeitando a proporção Fe:V obtida pelas análises elementares. As estruturas propostas se encontram na Figura 30.

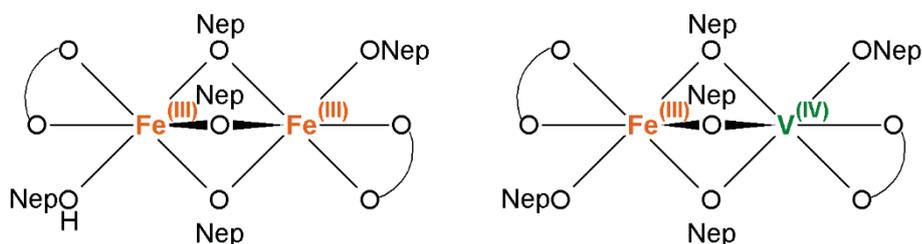


Figura 30 – Representação da estrutura das frações homo- e heterometálicas do produto **4**.

Cabe ressaltar que, se os dois complexos apresentam o mesmo arcabouço estrutural, não é surpreendente que eles possam cristalizar em conjunto. Dessa forma, a proporção 7:2 proposta para os dímeros $\text{Fe}_2:\text{FeV}$ pode ser uma indicação da proporção com que estes compostos se formam no próprio meio de reação.

Interessantemente, os resultados descritos acima foram reproduzidos na análise elementar total do produto isolado numa segunda tentativa de síntese do composto heterometálico pela mesma metodologia.

Um grande problema na formulação do produto **4** é que a sua formação não obedece as proporções estequiométricas empregadas na síntese (seção 5.1 na presente tese). A formação de **4**, assumindo a formulação descrita pela mistura de complexos binucleares, teria o precursor **VONep** como reagente limitante. Neste cenário o rendimento do produto é de apenas 23%.

Esta limitação é intrínseca à metodologia que foi selecionada e à formulação do produto, que podem ser resumidas no seguinte esquema de reação (não balanceado):



O balanceamento da equação acima dependeria da presença de mais uma fonte de neopentóxido além do próprio precursor de vanádio(IV). Naturalmente uma reação estequiométrica (síntese racional) para a formação do produto heterometálico com a formulação desejada poderia resultar num rendimento maior, e permitir que a reação se processasse por uma via mais previsível, podendo inclusive afetar a proporção de complexos homo:heterometálicos no produto final.

5.4. Caracterização de **4** por FTIR

O espectro de FTIR registrado para **4** se encontra na Figura 31.

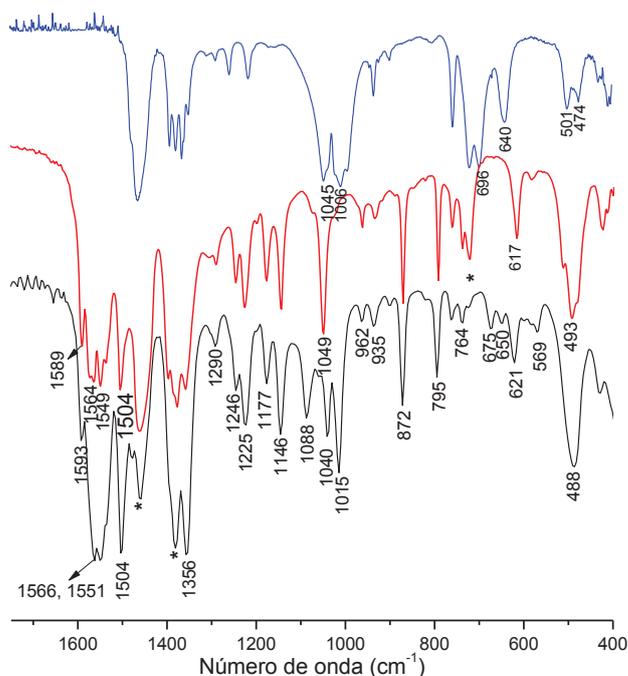


Figura 31 – Espectro de FTIR de **4**, registrado no estado sólido (linha em preto) Os espectros em vermelho e azul correspondem aos precursores $[\text{Fe}_2(\text{OMe})_2(\text{dpm})_4]$ e **VONep**, respectivamente). As bandas marcadas com * correspondem a absorções do Nujol.

A comparação do espectro de FTIR do produto **4** com os dos seus precursores mostra algumas diferenças relevantes, em especial na região em torno de 1100 cm^{-1} . As absorções entre 1500 e 1600 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos de ligação C–C e C–O do sistema π -conjugado nos ligantes dpm,^{97,98} confirmando a presença do β -dicetonato na estrutura de **4**. Esse conjunto de bandas não apresenta grandes variações se comparados ao espectro do precursor binuclear de ferro. Esse comportamento corrobora a proposta para a composição do produto **4**, que contém

principalmente uma espécie homometálica de ferro(III) quimicamente semelhante ao precursor $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$.

Sínteses realizadas pelo nosso grupo de pesquisa de diversos complexos diméricos $[\text{M}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{dpm})_4]$, M = Fe, Ga, Ti ou V, mostraram que as bandas relativas às absorções do dicetonato podem apresentar variações da ordem de até 40 cm^{-1} , comparando o complexo homometálico de titânio(III) ao seu análogo de ferro(III).¹¹⁹ Assim, presumindo a coordenação do ligante dpm^- ao vanádio(IV) (conforme sugerido pelos estudos preliminares por difratometria de raio X e também pela análise elementar), seria esperado algum deslocamento nas bandas de absorção em virtude do estado de oxidação e configuração eletrônica marcadamente distintos para o metal em comparação ao ferro(III). Entretanto, essa variação pode não ser registrada em virtude da quantidade total de vanádio(IV) na amostra ser muito pequena em comparação ao ferro.

As bandas em 1088, 1040 e 1015 no espectro do produto podem ser atribuídas a estiramentos de ligação C–O dos ligantes alcóxidos, em números de onda coerentes com a presença de neopentóxido.^{58,61} A região de baixa energia mostra diversas absorções. As bandas de baixa intensidade em 675 e 650 poderiam ser atribuídas a estiramentos de ligação M–O envolvendo os ligantes alcóxidos,^{58,61} ao passo que a banda em 621 cm^{-1} é compatível com estiramento M–O envolvendo ligantes dicetonato.^{97,98} Já a banda intensa e assimétrica em 488 cm^{-1} pode se atribuir a $\nu(\text{M}-\text{O})$ tanto proveniente da interação do metal com o alcóxido quanto com o β -dicetonato.

5.5. Estudos por ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de EPR do produto **4** se encontram representados na Figura 32. Os parâmetros das melhores simulações para o complexo no estado sólido (Figura 32a) e para o sinal de baixa intensidade de uma espécie de vanádio(IV) detectada na solução em thf à temperatura ambiente (Figura 32c) são apresentados nas tabelas 7 e 8, e discutidos a seguir.

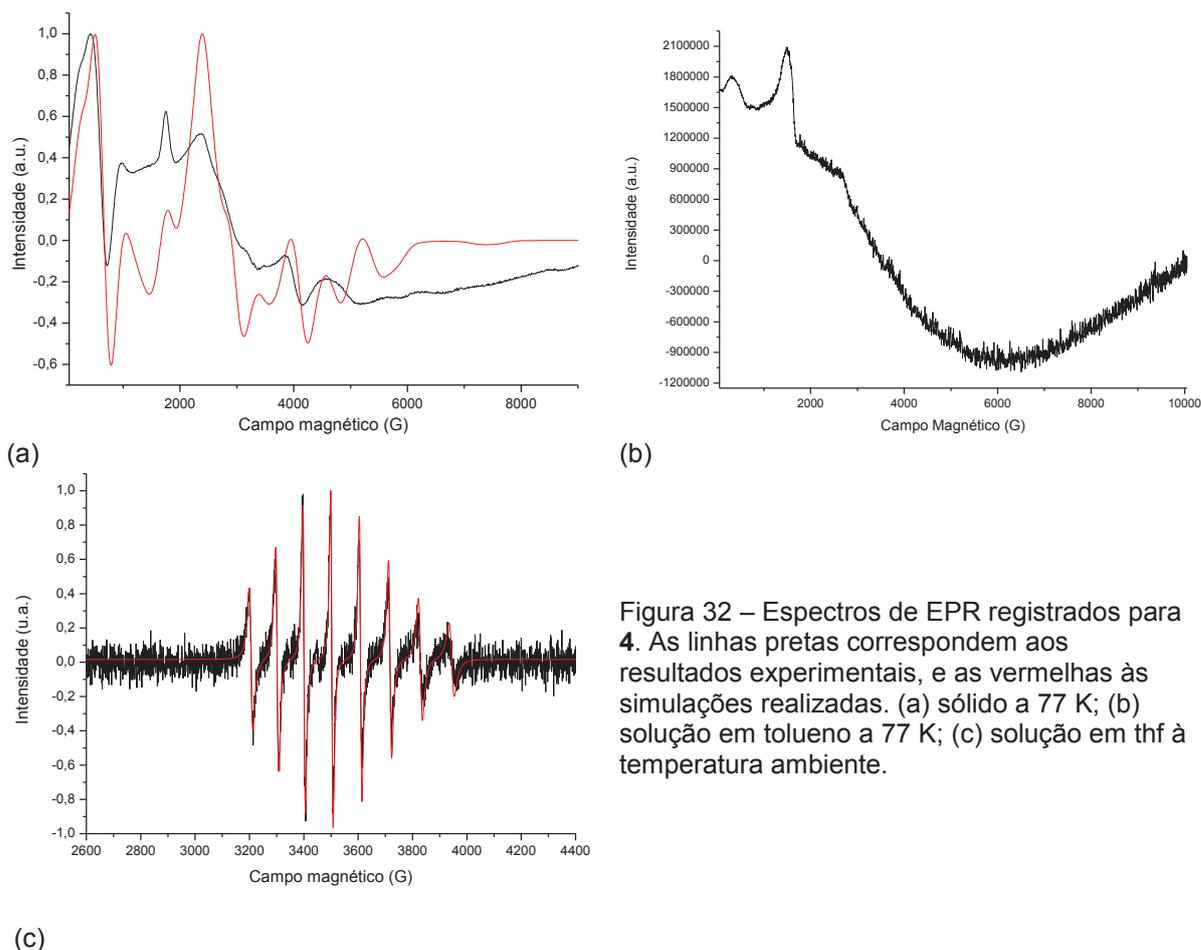


Figura 32 – Espectros de EPR registrados para **4**. As linhas pretas correspondem aos resultados experimentais, e as vermelhas às simulações realizadas. (a) sólido a 77 K; (b) solução em tolueno a 77 K; (c) solução em thf à temperatura ambiente.

Tabela 7 – Parâmetros das melhores simulações dos espectros de EPR do produto **4** no estado sólido*

	Produto 4 (Fig. 17a)	$[V_2(ONep)_8]^{58}$
g_x	1,997	1,9788
g_y	1,891	1,9797
g_z	2,300	1,9307
g_{iso}	2,063	1,9631
D	903	692
E	167	142

* Valores para as componentes do tensor D dados em 10^{-4} cm^{-1}

O espectro de **4** no estado sólido (Figura 32a) apresenta um perfil extremamente complexo, sugerindo a presença de pelo menos uma espécie polinuclear pela grande quantidade de linhas alargadas. Para a simulação tentativa deste espectro, assumiu-se que os sinais eram gerados apenas por uma espécie de vanádio(IV) e ferro(III) em acoplamento ferromagnético: vanádio(IV), $S = \frac{1}{2}$, e ferro(III), $S = \frac{5}{2}$; $S_{total} = 3$. Como mostrado na figura, foi possível obter uma simulação que é capaz de reproduzir razoavelmente bem as feições espectrais mais intensas. Entretanto, este modelo teórico simplificado deve ser tomado com muita cautela em

virtude da elevada concentração da espécie Fe_2 no sólido cristalino, conforme já discutido.

Tabela 8 – Parâmetros das melhores simulações dos espectros de **4** em solução de thf à temperatura ambiente

	Produto 4 (Fig. 17c)	$[\text{V}_2(\text{ONep})_8]^{58}$
	Dme TA	Tolueno TA
g_x	1,9767	1,9807
g_y	1,9767	1,9807
g_z	1,9518	1,9262
g_{iso}	1,9684	1,9625
A_{iso}	96,9	64,66
Dinâmica rotacional		
	Produto 4	$[\text{V}_2(\text{ONep})_8]^{58}$
τ_c (ps)	29,557	3,702
Raio de giro (pm)	391,66	182,3

* Valores para A dados em 10^{-4} cm^{-1}

τ_c = tempo de correlação rotacional médio

O perfil espectral registrado para o produto em solução fornece resultados interessantes. Em solução com hexano ou tolueno (Figura 32b), observa-se uma reprodução do perfil apresentado por **4** no estado sólido, embora com intensidade consideravelmente reduzida. Por outro lado, o espectro registrado em solventes coordenantes como thf muda consideravelmente (Figura 32c), com a aparição de uma espécie mononuclear de vanádio(IV), claramente evidenciada pelas oito linhas advindas da interação do *spin* eletrônico do metal com o *spin* nuclear do ^{51}V ($I = 7/2$).

A observação desta espécie de vanádio(IV) somente na solução com solventes coordenantes sugere a presença, de fato, de um complexo heterometálico no sólido, de maneira semelhante ao que se observa para $[\text{Fe}_2\text{V}(\text{OPr}^i)_4(\text{HOPr}^i)]$ (**FeVOPrⁱ**), conforme discutido na seção 4.3.4). Isso porque uma possível espécie heterometálica $[\text{VFe}(\text{ONep})_5(\text{dpm})_2]$ poderia sofrer quebra em solução para gerar uma unidade mononuclear de ferro(III) e outra de vanádio(IV), esta última responsável pelo sinal registrado na Figura 32c.

Os valores do tensor g calculados a partir do espectro da Figura 32c mostraram boa concordância com o que se registra para o precursor $[\text{V}_2(\text{ONep})_8]$ utilizado na síntese do produto **4** (dados na Tabela 8).⁵⁸ Entretanto, os valores de A_{iso} divergem consideravelmente para os dois compostos, sendo muito maior na solução de **4** em thf do que o registrado nas soluções do alcóxido precursor **VONep**. Isso é um indicativo importante de que a estrutura da espécie mononuclear em solução é

consideravelmente distinta nos dois casos. Infelizmente, a baixa relação sinal-ruído dos espectros de **4** em solução congelada com thf ou dme não permitiu a extração dos parâmetros de EPR por simulação. Por esta razão, não foi possível obter informações acerca das componentes individuais (A_x , A_y , A_z) do tensor hiperfino, e portanto não é possível avançar na discussão da natureza da espécie mononuclear registrada nesse caso.

Por outro lado, a simulação do espectro da Figura 32c com parâmetros de dinâmica rotacional forneceu um raio de giro para o complexo mononuclear de vanádio(IV) da ordem de 390 pm, duas vezes maior do que o raio registrado nas soluções contendo $[V(ONep)_4]$.⁵⁸ Um raio tão maior é um forte indicativo da presença do ligante dpm^- na esfera de coordenação do vanádio(IV), uma vez que seu volume é consideravelmente maior do que aquele apresentado pelos ligantes ^-ONep .

Essa evidência suporta o modelo inicial extraído a partir da análise cristalográfica (Figura 29), que mostra uma possível molécula heterometálica na qual o vanádio(IV) se encontra coordenado a um ligante dicetonato. A dissociação da molécula heterometálica representada poderia levar à formação de uma unidade mononuclear " $V(ONep)_3(dpm)$ ", que poderia gerar um espectro de EPR como o da Figura 32c e justificar um raio de giro maior.

5.6. Medidas magnéticas

Tendo em vista as informações acerca da presença de uma possível espécie heterometálica em **4**, decidiu-se fazer uma exploração qualitativa das propriedades magnéticas apresentadas pelo produto de reação, a despeito da contaminação com o complexo binuclear de ferro. A Figura 33 apresenta os resultados da dependência do produto $\chi_M T$ (susceptibilidade magnética molar vezes temperatura absoluta) com a temperatura.

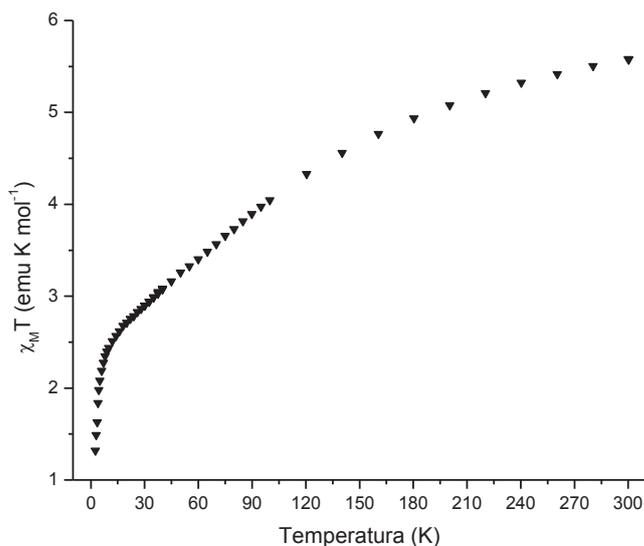


Figura 33 – Curva do produto $\chi_M T$ em função da temperatura registrada para o produto **4**.

A curva do produto $\chi_M T$ apresenta clara tendência antiferromagnética. Em virtude da proporção dos dímeros **Fe₂:FeV** no sólido, 7:4, essa tendência é provavelmente dominada pelo dímero homometálico de ferro, não permitindo inferências sobre o comportamento magnético do composto heterometálico.

O valor de $\chi_M T$ à temperatura ambiente corresponde a 5,57 emu K mol⁻¹. Considerando a formulação mínima, calculada a partir dos dados de análise elementar, como sendo C₄₇H_{93,64}O₉Fe_{1,64}V_{0,36}, o valor de $\chi_M T$ esperado à temperatura ambiente seria de 7,31 emu K mol⁻¹. Esse valor seria representativo de um conjunto de centros de ferro(III) e vanádio(IV), na proporção dada pela formulação, sem nenhuma interação de troca magnética.¹ O fato do valor experimental ser tão menor do que esse valor de referência indica que a interação antiferromagnética, cuja tendência é capturada na variação de $\chi_M T$ com a temperatura, já é atuante à temperatura ambiente para a redução da susceptibilidade total. Isso é indicativo de um acoplamento antiferromagnético relativamente forte.

O produto **4** também foi submetido a uma investigação preliminar por susceptometria AC. Essa medida tem como objetivo averiguar o comportamento dinâmico da magnetização e fornece informações sobre relaxação lenta. Sistemas que apresentam essa característica, quando submetidos a um campo magnético oscilante, tendem a apresentar uma resposta defasada da oscilação da magnetização da amostra em relação à frequência de oscilação do campo externo; isso ocorre quando esta última é maior do que o recíproco do tempo médio de relaxação. Nesta situação, a susceptibilidade magnética da amostra gera um sinal com duas

componentes principais: uma componente em fase (χ_M') com o campo magnético oscilante, e outra fora de fase (χ_M''). A Figura 34 contém os gráficos representando a variação das duas componentes na temperatura de 2 K.

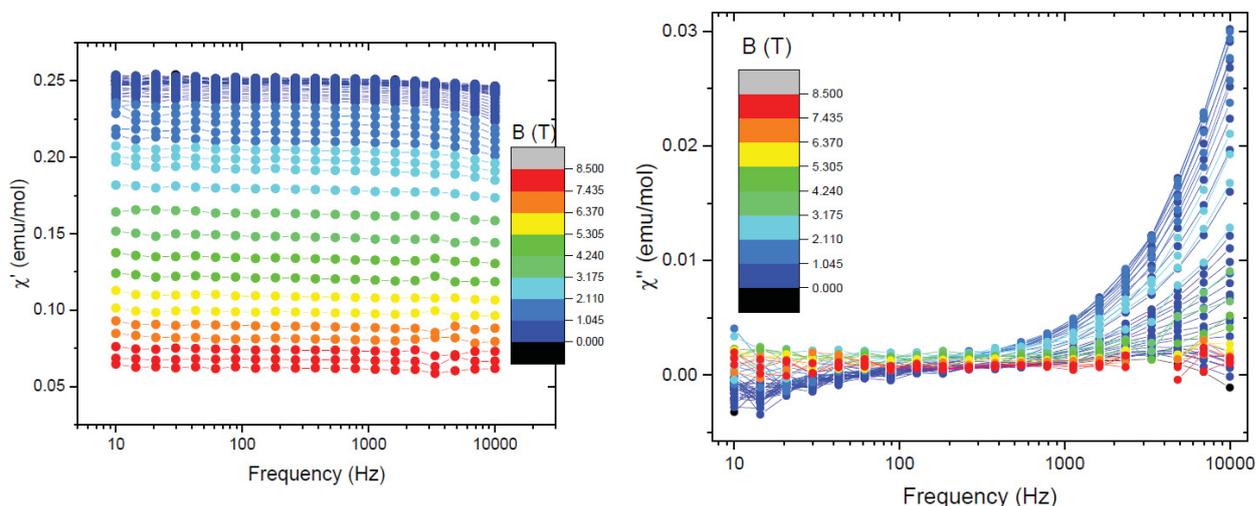


Figura 34 – Gráficos contendo a variação das componentes em fase (χ_M' , à esquerda) e fora de fase (χ_M'' , à direita) da susceptibilidade para o produto **4**. A escala de cores mostra a faixa de campos estáticos que foi empregada durante as medidas.

As medidas foram realizadas com um campo magnético oscilante (H_1), e também com um campo estático (H_0), para auxiliar na possível observação de relaxação lenta para o caso de sistemas onde o tunelamento quântico é muito eficiente na relaxação da magnetização.

Seria esperado, para um SMM, que com o aumento da frequência de oscilação do campo magnético, ocorresse uma queda na componente em fase da magnetização, assim como um pico atingindo um valor máximo no caso do componente fora de fase. Observa-se, nas curvas acima, que χ_M' começa a esboçar uma tendência de queda nas regiões próximas ao limite máximo de frequências que podem ser medidas. Também se observa a subida no valor da componente fora de fase, indicando proximidade entre a frequência do campo oscilante e o limite do tempo de relaxação para o sistema, embora o máximo de χ_M'' não possa ser registrado por ocorrer em frequências mais altas do que o equipamento suporta medir.

As tendências registradas nas curvas χ_M' e χ_M'' em função da frequência do campo magnético oscilante provavelmente se devem apenas à presença do dímero **FeV** no produto sólido **4**. Isso se deve ao fato de que as medidas da variação de χ_{MT}

com a temperatura indicaram forte acoplamento antiferromagnético no dímero **Fe₂**, o que levaria à supressão do sinal advindo deste composto, presente em maior quantidade no sólido, na temperatura em que as medidas AC foram realizadas.

O complexo **FeV**, no entanto, não parece apresentar o comportamento esperado para um SMM. Esta conclusão vem do fato de que não só o limite de frequência no qual se observa relaxação lenta é muito alto (nem chegando a ser registrado nas medidas realizadas), mas também esse fenômeno só se manifesta na presença de um campo estático H_1 .

5.7. Considerações finais sobre o sistema

A despeito das dificuldades sintéticas descritas neste capítulo, a tentativa de obtenção de um complexo heterometálico contendo vanádio(IV) e ferro(III) foi aparentemente bem sucedida. No produto **4**, é interessante a possibilidade de que um complexo de vanádio(IV) não-oxo em geometria octaédrica tenha sido obtido.

O produto **4** consiste na mistura (solução sólida) de um complexo homometálico de ferro(III), de formulação tentativa $[\text{Fe}_2(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})(\text{HONep})(\text{dpm})_2]$, com um complexo heterometálico de vanádio(IV) e ferro(III), $[\text{FeV}(\mu\text{-ONep})_3(\text{ONep})_2(\text{dpm})_2]$. Os dois compostos são obtidos no mesmo material sólido (co-cristalizado), na proporção de 7:4 **Fe₂:FeV**. A obtenção deste sólido cristalino, com essa mesma composição média, foi reproduzível ao longo de duas sínteses.

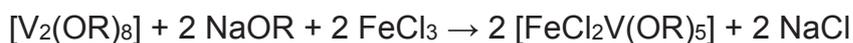
O principal gargalo sintético para a obtenção de um produto heterometálico puro pode ter sido a quantidade limitante do pré-ligante neopentóxido em relação aos dois cátions metálicos. Isso pode ter determinado o rendimento geral muito baixo para a síntese, e pode ter contribuído para a formação da mistura sólida de produtos. Uma reação estequiométrica poderia ser conduzida suprindo a demanda do reagente limitante (nominalmente, o neopentóxido), através de uma síntese como a proposta na equação abaixo:



O sistema talvez se beneficie, em tentativas posteriores, do uso de precursores de vanádio(IV) contendo alcóxidos menos volumosos do que o neopentóxido como ligantes.

Além do uso de alcóxidos menos volumosos, complexos formados por ligantes retiradores de densidade eletrônica, e que portanto aumentem a acidez de Lewis do ferro, isso poderia aumentar sua reatividade frente a unidades nucleofílicas, como as espécies $[V(OR)_4]$ ou $\{V(OR)_5\}^-$. Ligantes como o dicetonato 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentanodionato, $hfac^-$ (Figura 27, capítulo 4 da presente tese) podem ser empregados na formação de precursores binucleares de ferro(III) de estrutura análoga ao complexo $[Fe_2(\mu-OMe)_2(dpm)_4]$, e o uso deste material de partida poderia fornecer resultados muito interessantes em reações com outros metais.

Outra possibilidade é a substituição do precursor de ferro(III) por $FeCl_3$, o que poderia levar à precipitação de $NaCl$ do meio reacional como força motriz para a formação de complexo heterometálico, como na equação abaixo.

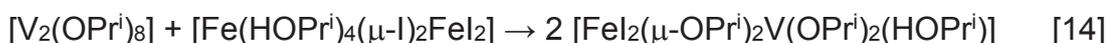


Nos estudos preliminares do comportamento magnético do produto **4**, as medidas de variação da susceptibilidade com a temperatura indicaram a presença de uma interação antiferromagnética relativamente forte, provavelmente baseada no dímero $[Fe_2(\mu-ONep)_3(ONep)(HONep)(dpm)_2]$. Já as medidas na presença de campo magnético oscilante indicaram um processo de relaxação lenta para o produto **4**, porém que se manifesta apenas em frequências muito altas e na presença de um campo estático que auxilia na eliminação de outros efeitos de relaxação. Esse comportamento dinâmico provavelmente advém do dímero heterometálico $[FeV(\mu-ONep)_3(ONep)_2(dpm)_2]$, uma vez que se espera que o sinal do complexo homometálico seja suprimido em baixas temperaturas pela sua natureza antiferromagnética.

6. REAÇÕES ENTRE ALCÓXIDOS DE VANÁDIO(IV) E HALOCOMPLEXOS DE FERRO(II)

Esse capítulo é dedicado à descrição de um sistema heterometálico envolvendo ferro(II) e vanádio(IV), análogo ao complexo **FeVOPrⁱ** representado na Figura 8.⁵⁹ Primeiramente, faz-se aqui um apanhado geral da metodologia sintética empregada na obtenção do novo produto, bem como dos resultados das medidas magnéticas do complexo **FeVOPrⁱ**, que ainda não foram publicados.

A síntese de **FeVOPrⁱ** foi realizada em um processo de uma única etapa:



A reação é conduzida em atmosfera inerte e à temperatura ambiente, sendo indispensável a atenção à elevada sensibilidade do produto heterometálico, que é maior do que costuma ser a dos alcóxidos de vanádio(IV) de uma maneira geral. O precursor de ferro(II) empregado na preparação do **FeVOPrⁱ**, por sua vez, também é obtido através de uma síntese simples.



Apesar dos cuidados necessários na manipulação tanto dos produtos quanto dos precursores, a simplicidade destas preparações permite, em princípio, sua adaptação para outros alcóxidos e álcoois precursores, com boas chances de sucesso.

A estrutura do complexo **FeVOPrⁱ** apresenta dois centros metálicos distintos, sendo um deles um centro de vanádio(IV) pentacoordenado, $\{V(OPr^i)_4(HOPr^i)\}$. Dois dos grupos OPr^i ligam-se também ao centro tetraédrico de ferro(II), formando assim a estrutura binuclear. As medidas do comportamento magnético de **FeVOPrⁱ** foram realizadas, em campo magnético estático (Figura 35), medidas isotérmicas e *isofield* de magnetização (Figura 36) e em campo oscilante (Figura 37).

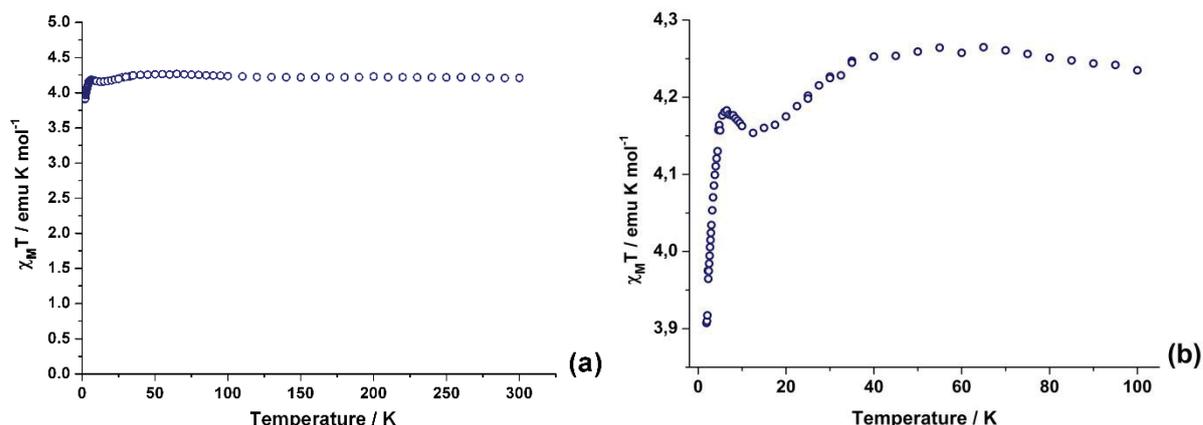


Figura 35 – Variação de $\chi_M T$ em função da temperatura no complexo **FeVOPrⁱ**. Em (a) se encontra a curva completa registrada, enquanto (b) corresponde a uma ampliação para mostrar os detalhes da variação do produto $\chi_M T$ em temperaturas até 100 K.

Na Figura 35a observa-se um sutil aumento no valor do produto $\chi_M T$ de 4,21 para 4,26 emu K mol⁻¹, de 300 K até aproximadamente 55 K, após o que o valor de $\chi_M T$ cai a aproximadamente 3,9 emu K mol⁻¹. Esta queda, em temperaturas mais baixas, é uma evidência da presença de anisotropia magnética no sistema. A tendência observada na curva de $\chi_M T$ parece ser compatível com um estado fundamental sexteto ($S = 5/2$, gerado pela interação ferromagnética entre o vanádio(IV), d^1 , ($S = 1/2$) e o ferro(II) spin alto, d^6 , $S = 2$).

As medidas de magnetização isotérmicas (Figura 36a) e *isofield* (Figura 36b) mostraram feições interessantes. A curva isotérmica não se sobrepõe perfeitamente ao comportamento esperado para a magnetização de um sistema $S = 5/2$ *spin-only*. A magnetização de saturação esperada a um estado sexteto com $g = 2,0$ nunca é atingida. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de anisotropia magnética, em virtude da contribuição orbital esperada para o ferro(II) *spin* alto em geometria tetraédrica.^{1,28,33}

As medidas do comportamento dinâmico da magnetização em **FeVOPrⁱ** mostram claramente o fenômeno de relaxação lenta. Nas Figuras 37 a e b se encontram representadas as curvas de χ' e χ'' , respectivamente, em medidas feitas com campos oscilantes em diversas temperaturas. Observa-se o aparecimento do componente fora de fase na susceptibilidade mesmo em frequências relativamente baixas, com um pico em 467 Hz a aproximadamente 2K. Também se observa, na Figura 37c, que o processo de relaxação é registrado mesmo a 3,2 K, através do máximo da curva de χ'' no gráfico expressado em função da frequência.

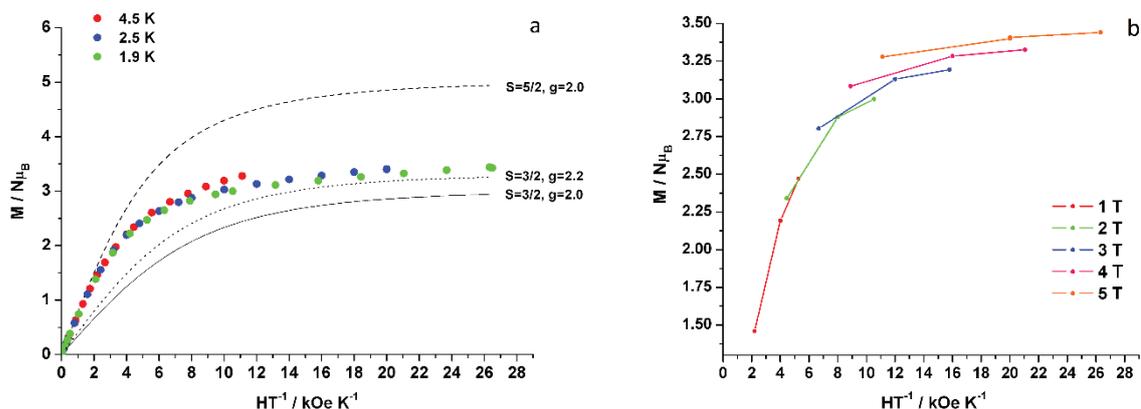


Figura 36 – Curvas de magnetização registradas para o complexo **FeVOPr^I**. (a) corresponde às curvas isotérmicas (círculos preenchidos correspondem aos dados experimentais, ao passo de que as linhas representam os valores *spin-only* para complexos com valores de *S* diferentes); (b) corresponde a curvas *isofield*.

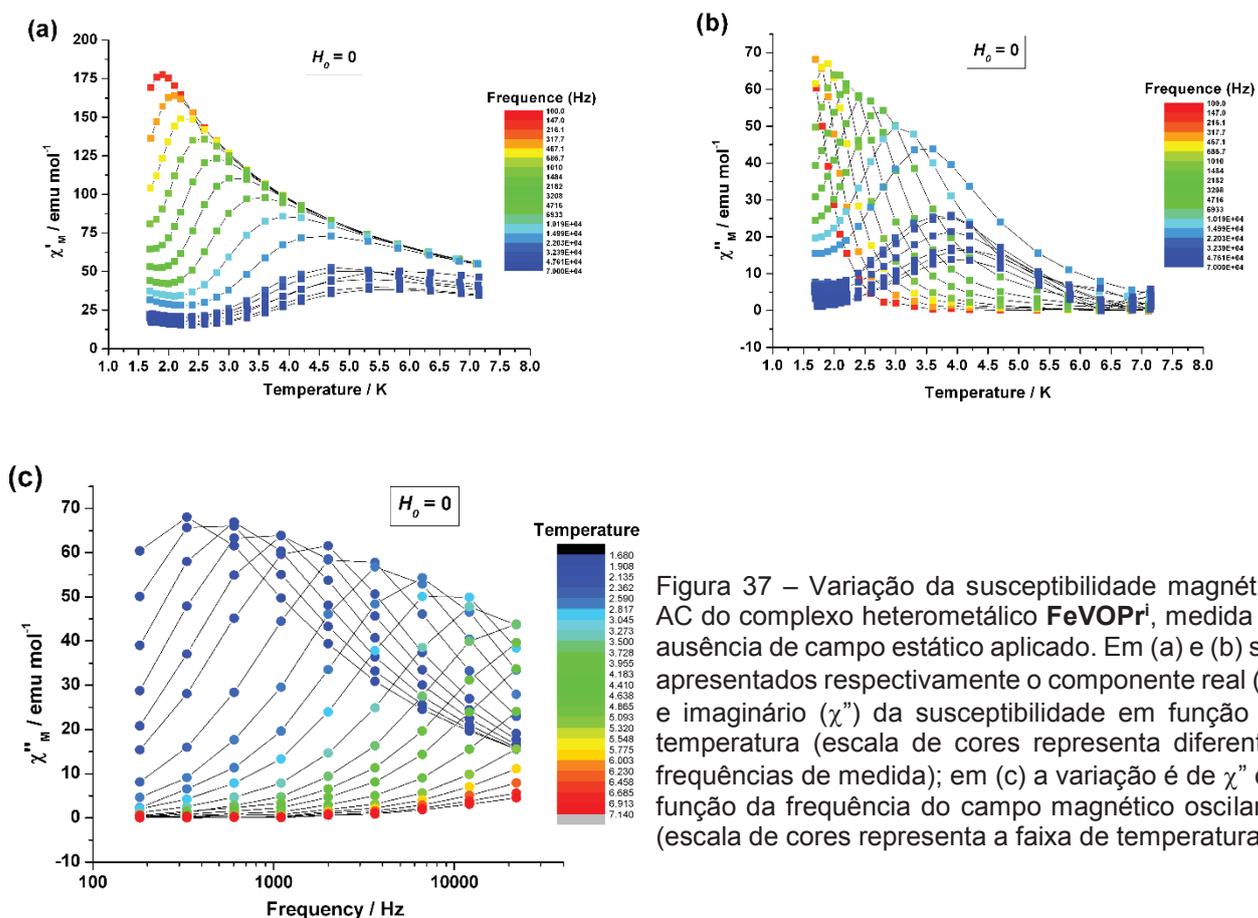


Figura 37 – Variação da susceptibilidade magnética AC do complexo heterometálico **FeVOPr^I**, medida na ausência de campo estático aplicado. Em (a) e (b) são apresentados respectivamente o componente real (χ') e imaginário (χ'') da susceptibilidade em função da temperatura (escala de cores representa diferentes frequências de medida); em (c) a variação é de χ'' em função da frequência do campo magnético oscilante (escala de cores representa a faixa de temperaturas).

Essas medidas caracterizam o complexo heterometálico **FeVOPr^I** como um SMM real, pois a relaxação lenta se dá na ausência de qualquer campo estático. Com o intuito de expandir a série de SMMs de vanádio(IV)/ferro(II), buscou-se realizar

sínteses similares, alterando apenas os grupos álcool/alcóxido que se encontram coordenados aos centros metálicos

6.1. Caracterização do precursor $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2\text{Fe}(\text{HOCy})_4]$

A síntese de complexos análogos a FeVOPr^i depende da obtenção de precursores de ferro(II) adequados. Com base na reação, já descrita pelo nosso grupo de pesquisa,¹⁰⁰ entre ferro metálico, isopropanol e iodo elementar, é possível propor rotas alternativas empregando-se álcoois distintos:



Esta síntese é conduzida de maneira direta: a oxidação do ferro por ação do iodo em meio de tolueno:isopropanol leva à formação do complexo binuclear de interesse, que apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos mais polares, e uma reatividade adequada à síntese de compostos heterometálicos contendo ferro(II).

Entretanto, a elevada volatilidade do isopropanol, em comparação ao ciclo-hexanol, exigiu um certo grau de adaptação dessa síntese. O ciclo-hexanol apresenta elevada viscosidade e ponto de ebulição (mesmo a vácuo), sendo portanto mais difícil de se retirar do meio de reação. O isolamento do produto contendo isopropanol é feito através da secagem do meio de reação, após remoção do ferro em excesso. A presença de ciclo-hexanol impossibilita esta etapa. Além disso, observou-se consumo apenas parcial do iodo empregado, o que levou à contaminação do produto formado por esse composto. Dessa forma, a síntese foi conduzida tendo o iodo como reagente limitante, e empregando-se apenas uma quantidade estequiométrica de ciclo-hexanol. Apesar disso, o rendimento de preparação do produto, em torno de 60%, assim como a análise elementar indicativa da formulação de interesse $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{HOCy})_4]$ mostraram a eficácia do método de síntese empregado.

O precursor binuclear de ferro foi cristalizado a partir da própria solução de reação. Sua estrutura se encontra representada na Figura 38. A Tabela 9 reúne os dados de coleta para os cristais do composto.

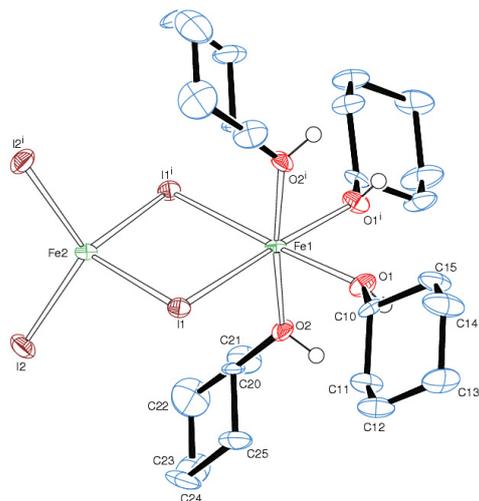


Figura 38 – Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2\text{Fe}(\text{HOCy})_4]$. Os elipsoides térmicos foram representados com 50% de probabilidade de deslocamento.

Assim como o precursor do complexo contendo isopropanol, o composto aqui descrito apresenta uma estrutura binuclear, com dois centros de ferro(II), ligados entre si por pontes iodeto. Os átomos metálicos apresentam ambientes de coordenação distintos: um possui geometria tetraédrica distorcida, ligado a dois ligantes iodeto terminais e aos dois ligantes em ponte, ao passo de que o segundo centro de ferro é um octaedro distorcido, com quatro ligantes ciclo-hexanol coordenados de maneira terminal ao metal além dos dois iodetos em ponte, em posição *cis* um em relação ao outro.

Este complexo se cristaliza em sistema ortorrômbico, fato que contrasta com seu análogo contendo isopropanol (que cristaliza em sistema monoclinico).¹⁰⁰ Os centros de ferro encontram-se sobre um dos eixos de ordem 2 do grupo $\text{Aba}2$. Isso determina uma elevada simetria molecular para o complexo binuclear, com a equivalência entre os ligantes iodeto em ponte entre si, assim como a equivalência entre os iodetos terminais e as moléculas de ciclo-hexanol coordenadas.

A Tabela 10 reúne os parâmetros estruturais (distâncias e ângulos de ligação) selecionados da estrutura do complexo.

O centro de ferro(II) hexacoordenado apresenta alguns desvios da geometria octaédrica ideal. Para o átomo Fe1, há dois tipos de oxigênios: um par que se encontra em orientação *trans* em relação às pontes iodeto (O1 e O1'), e um segundo par em posição *cis* em relação aos haletos (O2 e O2'). Observa-se comprimentos Fe–O1 ligeiramente maiores (aproximadamente 0,06 Å) em comparação a Fe–O2. Essa mesma tendência se observa no dímero contendo isopropanol.¹⁰⁰

Tabela 9 – Dados de coleta cristalográfica para o complexo $[\text{FeI}_2(\mu\text{-I})_2\text{Fe}(\text{HOCy})_4]$

Fórmula elementar	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{I}_4$
Massa molar	1015,89 g/mol
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômico, $\text{Aba}2$
Dimensões de cela unitária	$a = 9,8958(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20,6723(18) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 16,8000(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3436,8(5) \text{ \AA}^3$
Z / densidade calculada	4; 1,963 mg/m ³
F(000)	1936
Coefficiente de absorção	$35,153 \text{ mm}^{-1}$
Temperatura	200(2) K
Comprimento de onda	1,54178 Å
Cor e forma do cristal	Blocos verdes
Faixa de θ para coleta	8,141 a 74,995°
Índices limitantes	$-12 \leq h \leq 12, -25 \leq k \leq 25, -21 \leq l \leq 21$
Completeza a $\theta = 67,679$	99,6%
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0,7542 e 0,2519
Reflexões coletadas (excluindo ausências)	62024
No. de reflexões únicas	3536 [R_{int} de equivalentes = 0,152]
No. de reflexões 'observadas' ($I > 2\sigma_I$)	3315
Dados / restrições / parâmetros	3536 / 1 / 156
Goodness-of-fit on F^2	1,036
Índices R finais (dados 'observados')	$R_1 = 0,037, wR_2 = 0,093$
Índices R finais (todos os dados)	$R_1 = 0,040, wR_2 = 0,095$
Reflexões ponderadas	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0601P)^2 + 10.1209P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Parâmetro de estrutura absoluto	0,048(13)
Coefficiente de extinção	0,00023(3)
Maiores diferenças entre pico e buraco	1,32 e $-1,24 \text{ e. \AA}^3$
Localização do maior pico diferença	Próximo a I2

Tabela 10 – Parâmetros estruturais selecionados da estrutura molecular de $[\text{FeI}_2(\mu\text{-I})_2\text{Fe}(\text{HOCy})_4]$

Distâncias de ligação (Å)*			
Fe1–O1	2,158(7)	Fe2–I1 ($\mu\text{-I}$)	2,6807(15)
Fe1–O2	2,074(7)	Fe2–I2	2,6303(12)
Fe1–I1 ($\mu\text{-I}$)	2,8690(15)		
Ângulos de ligação (°)*			
O2–Fe1–O2 ⁱ	172,4(4)	I1–Fe1–I1 ⁱ	89,70(6)
O2–Fe1–O1	85,5(3)	I1–Fe2–I1 ⁱ	98,01(7)
O2–Fe1–O1 ⁱ	89,1(3)	I2–Fe2–I2 ⁱ	122,27(9)
O1–Fe1–O1 ⁱ	78,6(4)	I2–Fe2–I1 ⁱ	108,02(2)
O2–Fe1–I1	92,0(2)	I2 ⁱ –Fe2–I1 ⁱ	108,90(2)
O2 ⁱ –Fe1–I1	93,0(2)		
O1–Fe1–I1	95,88(18)		
O1 ⁱ –Fe1–I1	174,27(19)		

* Átomos com índice ⁱ correspondem aos equivalentes por simetria.

Já o átomo de ferro tetracoordenado apresenta uma geometria altamente distorcida. O ângulo I1–Fe2–I1ⁱ é de 98,0°, muito abaixo do ângulo tetraédrico ideal. Por outro lado, o ângulo oposto I2–Fe2–I2ⁱ por sua vez é muito maior do que o ângulo tetraédrico, estando em 122,3°. Isso mostra que a distorção do tetraedro $\{\text{FeI}_4\}^{2-}$ não

se caracteriza como um simples alongamento/achatamento do tetraedro, uma vez que essa distorção levaria a ângulos opostos distorcidos da mesma forma.

As distâncias de ligação Fe2-I são apenas ligeiramente maiores para os ligantes em ponte do que para os ligantes terminais (diferença de 0,05 Å). Já os comprimentos de ligação Fe1-I apresentam comprimento muito maior comparativamente, por volta de 2,87 Å. O volume dos ligantes ciclo-hexanol, assim como o elevado raio iônico dos ligantes iodeto podem explicar essa diferença nas distâncias de ligação observadas, dificultando a aproximação do grupo $\{\text{FeI}_4\}^{2-}$ ao outro centro de ferro.

O complexo binuclear apresenta uma extensa rede de interações de contato, estabelecidas entre os átomos de hidrogênio dos ligantes ciclo-hexanol e os ligantes iodetos terminais de complexos vizinhos. Essa rede se estende ao longo do eixo cristalográfico c (Figura 39). As interações se estabelecem com todos os ligantes HOCy.

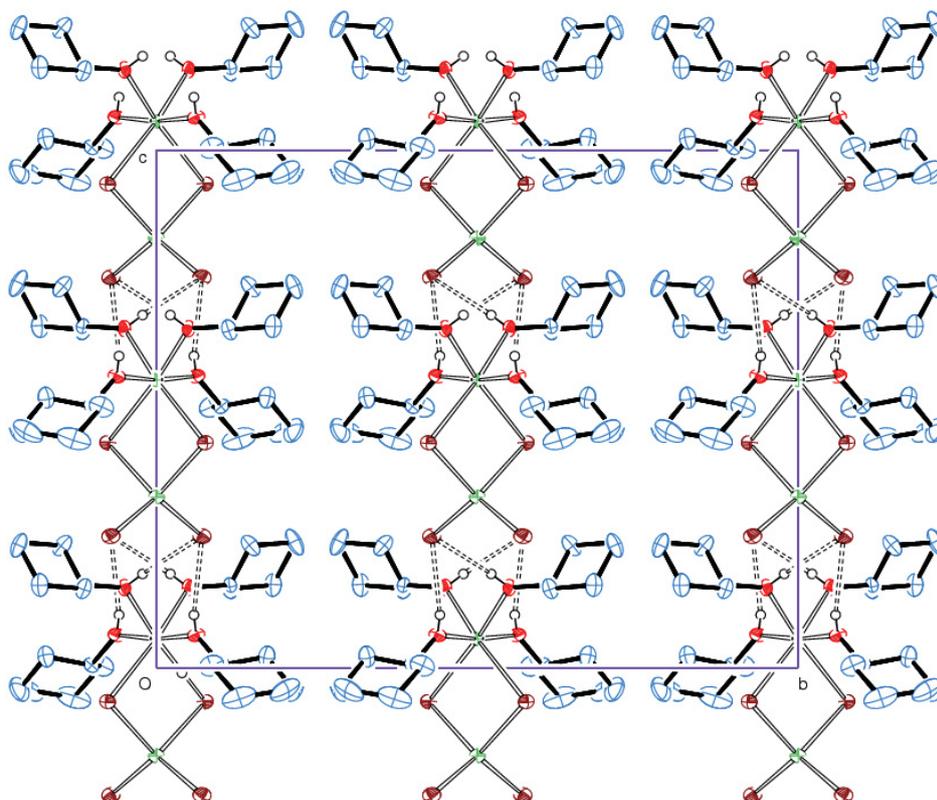
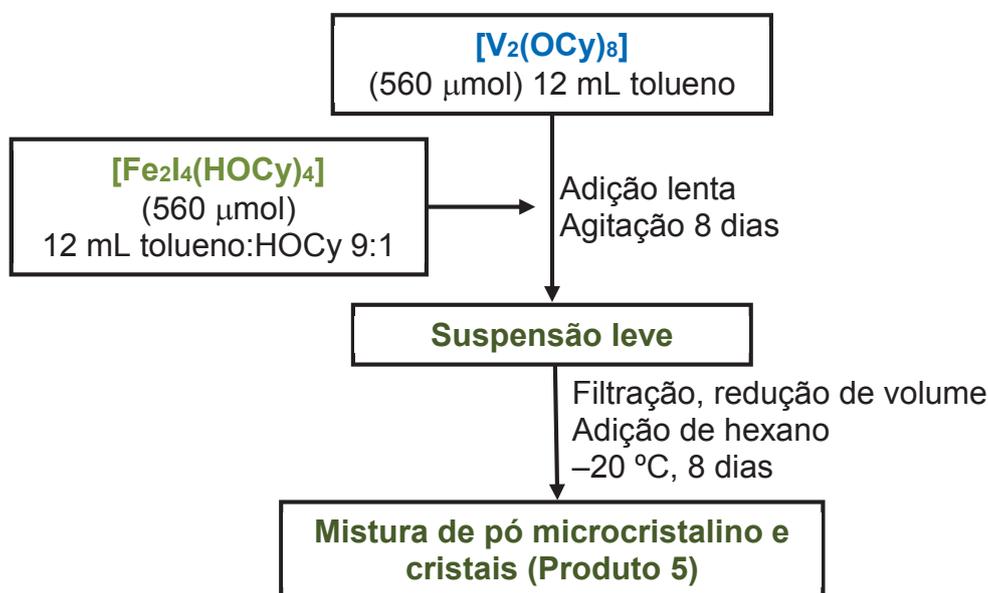
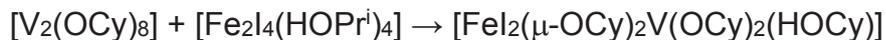


Figura 39 – Representação ORTEP da estrutura estendida de interações de contato presentes no complexo $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{HOCy})_4]$.

6.2. Síntese do complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OCy})_2\text{V}(\text{OCy})_2(\text{HOCy})]$ - Produto 5



Preparou-se uma solução de 0,57 g (0,56 mmol) do precursor $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{HOCy})_4]$ em 12 mL de uma mistura tolueno:HOCy 9:1. Esta solução de cor ocre do precursor de ferro(II) foi então gotejada sobre uma segunda solução que continha 0,50 g (0,56 mmol) de $[\text{V}_2(\text{OCy})_8]$ em 12 mL de tolueno. Observou-se que a mistura de reação adquiriu cor verde escura após a adição. O sistema foi mantido em agitação por 8 dias, após o que apresentou pequena quantidade de um precipitado verde, que foi eliminado em filtração por Celite. A mistura reacional foi então concentrada sob vácuo até o volume aproximado de 15 mL, recebeu a adição de 20 mL de hexano e foi resfriada a -20 °C por mais 8 dias, após os quais observou-se a formação de um sólido verde escuro. Este sólido, que continha de aglomerados de pó microcristalino a monocristais avulsos, foi isolado por filtração (0,23 g, 21,5% de rendimento, produto **5**) e foi lavado com 15 mL de hexano gelado para remoção de excesso de ciclohexanol.

Em virtude da grande quantidade de ciclo-hexanol necessária para dissolver o precursor de ferro(II) antes da reação, bem como do elevado ponto de ebulição e viscosidade deste álcool, não foi possível isolar uma maior quantidade do produto **5** a

partir da mistura de reação – tentativas sucessivas de reduzir o volume dessa mistura levaram à obtenção de líquidos viscosos demais para serem manipulados.

6.3. Ensaio de solubilidade

O produto **5** teve sua solubilidade testada. A Tabela 11 contém os resultados dos testes realizados.

Tabela 11 – Ensaio de solubilidade do complexo **5**

Solvente	Resultado
dme	Solúvel (azul esverdeado)
Hexano	Pouco solúvel (sobrenadante roxo)
Thf	Solúvel (verde amarelado)
Tolueno	Solúvel (roxo intenso)
Tolueno:HOCy	Solúvel (azul)

Os resultados dos testes de solubilidade de **5** são bastante semelhantes aos apresentados pelo complexo **FeVOPri**, para o qual as soluções em solvente coordenante apresentavam cor azul ou verde, ao passo que soluções em solventes não coordenantes são roxas.⁵⁹

6.4. Estudos por difratometria de raios X de monocristal

O complexo **5** teve sua estrutura determinada por difratometria de raios X de monocristal. O diagrama ORTEP referente à estrutura do complexo se encontra na Figura 40, enquanto os dados relativos à coleta se encontram na Tabela 12.

Assim como no caso do complexo **FeVOPri**, o produto **5** consiste de uma espécie binuclear contendo vanádio(IV) e ferro(II). O vanádio encontra-se coordenado a quatro ligantes ciclo-hexanóxido, dois dos quais realizam ligações em ponte com o centro de ferro(II). O vanádio(IV) apresenta ainda um ligante ciclo-hexanol coordenado em um sítio axial na bipirâmide trigonal. Já o centro de ferro(II) encontra-se tetracoordenado, conectado a dois ligantes ciclo-hexanóxidos em ponte e dois ligantes iodetos terminais.

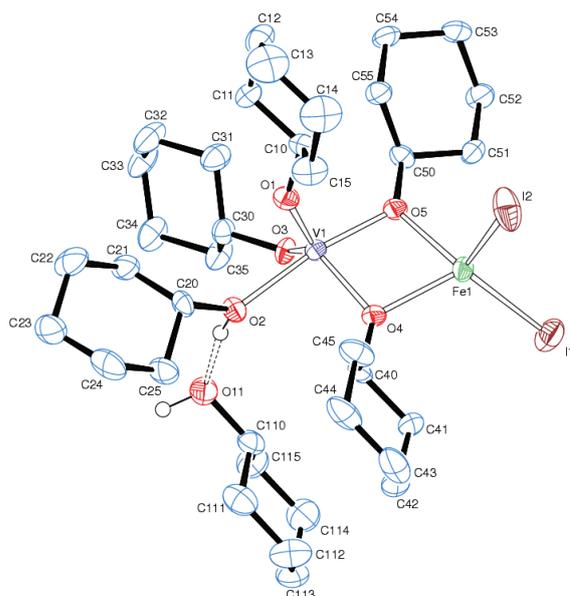


Figura 40 – Representação ORTEP da estrutura molecular de **5**. Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade de deslocamento.

Observa-se, no produto **5**, a presença de uma molécula de ciclo-hexanol de cristalização. Esta molécula participa em uma ligação de hidrogênio com o ciclo-hexanol coordenado ao centro de vanádio(IV), e esta corresponde à única interação intermolecular presente no produto cristalino.

O complexo cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P-1$, e há dois tipos de moléculas cristalograficamente independentes na célula unitária, com parâmetros estruturais comparáveis. A Tabela 13 contém distâncias e ângulos de ligação selecionados para o complexo.

A estrutura de **5** apresenta ângulos e distâncias de ligação em média muito semelhantes aos apresentados pelo produto **FeVOPrⁱ**.⁵⁹ Na média, os parâmetros do complexo **5** aparentam ser ligeiramente mais distorcidos (como evidenciado por exemplo pelo maior ângulo da esfera de coordenação do vanádio, O2-V1-O5: 171,17° em **5** contra 173,17° em **FeVOPrⁱ**). Curiosamente, os ângulos e distâncias em torno do centro de ferro(II) são os que apresentam menos divergências entre os dois complexos.

A geometria do vanádio no complexo **5** se torna clara ao se analisar os parâmetros de ligação: os átomos O(2)-V(1)-O(5) determinam o eixo axial da bipirâmide trigonal (ângulo de 171,2°), ao passo que os átomos de oxigênio 1, 3 e 4 determinam o plano equatorial, com os ângulos entre eles variando de 116,2° a 123,0°.

O ferro(II) apresenta uma geometria tetraédrica extremamente distorcida, não sendo possível distinguir apenas um eixo de distorção como seria o caso num tetraedro achatado ou alongado. As distâncias de ligação Fe-O divergem

consideravelmente, e o ângulo O-Fe-O (73°) determina uma distorção adicional considerável na esfera de coordenação do ferro.

Tabela 12 – Dados de coleta cristalográfica para o produto **5**

Fórmula elementar	C ₃₆ H ₄₈ O ₆ Fe ₂ V
Massa molar	957,5 g/mol
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
Dimensões de cela unitária	$a = 10,723(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 91,788(6)^\circ$ $b = 11,410(3) \text{ \AA}$ $\beta = 97,588(6)^\circ$ $c = 36.600(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 104,744(6)^\circ$
Volume	4282,2(16) Å ³
Z / densidade calculada	4 / 1.485 Mg/m ³
F(000)	1948
Coeficiente de absorção	2,036 mm ⁻¹
Temperatura	170(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Cor e forma do cristal	Bloco marrom escuro
Tamanho do cristal	0,372 x 0,259 x 0,152 mm
Faixa de θ para coleta	3,529 a 27,500°
Índices limitantes	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -47 ≤ l ≤ 47
Completeza a $\theta = 25,242$	99.7%
Correção de absorção	Semiempírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0,6751 e 0,5986
Reflexões coletadas (excluindo ausências)	431906
No. de reflexões únicas	19601 [R(int) para equivalentes = 0.243]
No. de reflexões 'observadas' ($I > 2\sigma$)	10644
Dados / restrições / parâmetros	19601 / 0 / 841
Goodness-of-fit on F ²	1,104
Índices R finais (dados 'observados')	R ₁ = 0,065, wR ₂ = 0,136
Índices R finais (todos os dados)	R ₁ = 0,148, wR ₂ = 0,153
Maiores diferenças entre pico e buraco	1,78 e -1,50 e/Å ³
Localização do maior pico diferença	Próximo a I4

Tabela 13 – Parâmetros estruturais selecionados da estrutura molecular de **5**. Comprimentos foram expressos em Å, ângulos em °

Dimensões em torno do centro de vanádio(IV)			
V(1)-O(1)	1.736(4)	O(1)-V(1)-O(2)	85,26(17)
V(1)-O(2)	2,126(4)	O(1)-V(1)-O(3)	122,95(19)
V(1)-O(3)	1,749(4)	O(1)-V(1)-O(4)	116,23(19)
V(1)-O(4)	1,891(4)	O(1)-V(1)-O(5)	101,60(18)
V(1)-O(5)	1,896(4)	O(2)-V(1)-O(3)	85,79(17)
O(1)-C(10)	1.448(7)	O(2)-V(1)-O(4)	90,94(16)
		O(2)-V(1)-O(5)	171,17(17)
		O(4)-V(1)-O(5)	81,07(16)
Dimensões em torno do centro de ferro(II)			
Fe(1)-I(1)	2,5900(11)	I(1)-Fe(1)-I(2)	114,93(3)
Fe(1)-I(2)	2,6121(11)	I(1)-Fe(1)-O(4)	114,80(12)
Fe(1)-O(4)	2,075(4)	I(1)-Fe(1)-O(5)	125,82(12)
Fe(1)-O(5)	2,028(4)	I(2)-Fe(1)-O(4)	115,47(12)
		I(2)-Fe(1)-O(5)	105,97(12)
		O(4)-Fe(1)-O(5)	73,73(15)

6.5. Estudos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro de FTIR para o produto **5** se encontra na Figura 41.

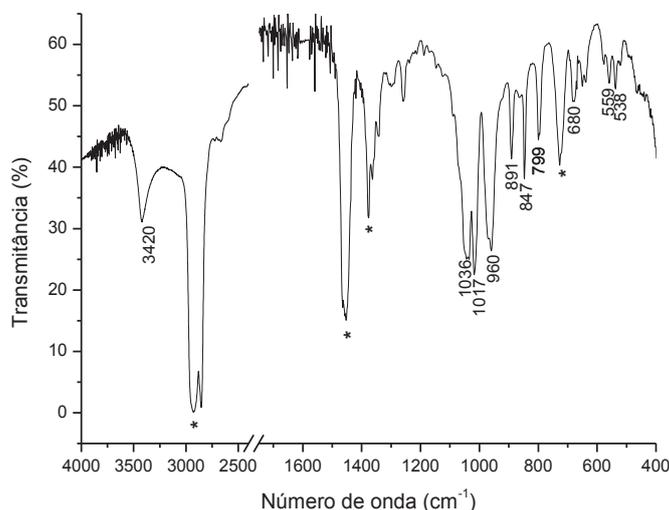


Figura 41 – Espectro de FTIR registrado para **5**. As bandas marcadas com * são atribuídas a absorções específicas do Nujol

Observa-se uma banda em 3420 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento de ligação O–H, tanto para a molécula de ciclo-hexanol coordenada quanto para a molécula de cristalização. A largura da banda é indicativa da ocorrência de ligações de hidrogênio. As absorções em 1036, 1017 e 960 podem ser atribuídas a estiramentos de ligação C–O nos ligantes ciclo-hexanóxido e ciclo-hexanol.⁵⁹ As bandas em 559 e 538 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos de ligação M–O,⁹⁴ tanto para o vanádio(IV) quanto para o ferro(II).

6.6. Análise elementar

O produto **5** foi analisado quanto aos seus teores de C, H e N. Os valores experimentais foram de 45,17% de carbono e 7,44% de hidrogênio. Considerando a fórmula para o complexo $[\text{FeV}(\text{OCy})_4(\text{HOCy})_2]\cdot\text{HOCy}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_6\text{Fe}_2\text{V}$, seriam esperados teores de 45,16% e 7,16%, respectivamente para carbono e hidrogênio. A proximidade reforça a formulação obtida através da análise cristalográfica.

6.7. Estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de EPR registrados para o complexo **5** em solução e no estado sólido se encontram na Figura 42; os parâmetros das melhores simulações

estão reunidos na Tabela 14. Assim como ocorre com o complexo **FeVOPrⁱ**, o produto no estado sólido não apresenta sinal de EPR na banda X. Esse resultado está associado à presença do complexo heterometálico, que possivelmente é silencioso devido à elevada anisotropia magnética apresentada pelo sistema. Dessa forma, atribui-se esse comportamento à presença de produto heterometálico não dissociado.

Os espectros registrados para o complexo **5** em solução, novamente reproduzem o que se observa no análogo com isopropóxido. Os sinais na banda X são registrados quando se emprega solventes coordenantes, que levam à quebra da estrutura heterometálica, possibilitando então registrar o espectro de um composto mononuclear de vanádio(IV), como na Figura 42a. Além disso, o complexo aparentemente sofre um pequeno grau de dissociação mesmo em tolueno, levando ao aparecimento de um sinal mononuclear nessa condição também.

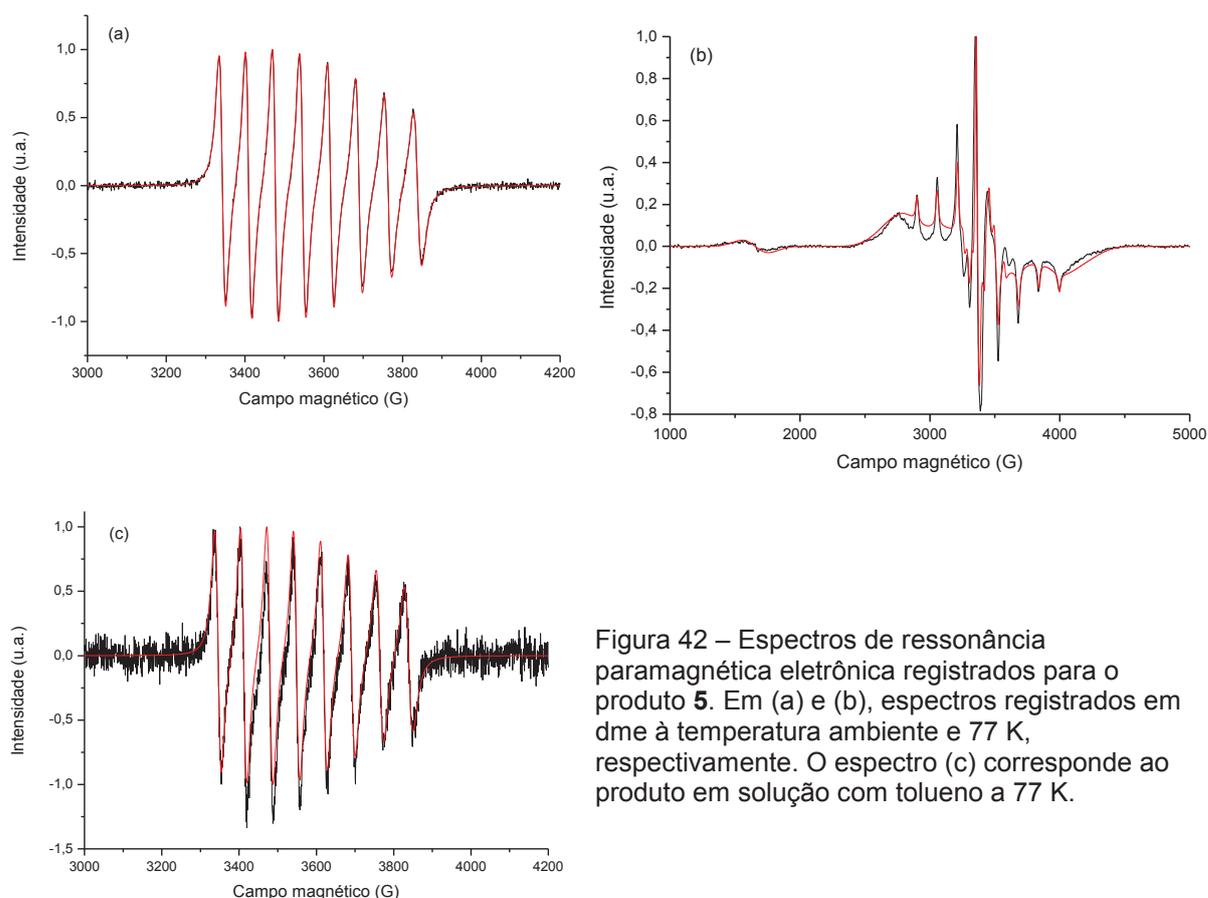


Figura 42 – Espectros de ressonância paramagnética eletrônica registrados para o produto **5**. Em (a) e (b), espectros registrados em dme à temperatura ambiente e 77 K, respectivamente. O espectro (c) corresponde ao produto em solução com tolueno a 77 K.

Assim como ocorre com o complexo **FeVOPrⁱ**, o produto no estado sólido não apresenta sinal de EPR na banda X. Esse resultado está associado à presença do

complexo heterometálico, que possivelmente é silencioso devido à elevada anisotropia magnética apresentada pelo sistema. Dessa forma, atribui-se este comportamento à presença do produto heterometálico não dissociado

Os espectros registrados para o complexo **5** em solução, novamente reproduzem o que se observa no análogo com isopropóxido. Os sinais na banda X são registrados quando se emprega solventes coordenantes. Para o complexo **5**, ainda é possível registrar sinal em solução com tolueno à temperatura ambiente (Figura 42c), o qual corresponde ao espectro de uma espécie mononuclear.

Os parâmetros de EPR destas espécies mononucleares, obtidos por simulação dos espectros em tolueno e dme à temperatura ambiente (Figura 42 a e c), apresentam uma sólida correspondência entre si, bem como quando comparados ao complexo $[V(OCy)_4]$. Este último pode ser observado em soluções do binuclear $[V_2(OCy)_8]$ à temperatura ambiente. Entretanto, os cálculos de dinâmica rotacional produziram valores para os raios de giro das espécies paramagnéticas que são consideravelmente distintos, nos três casos comparados. O complexo com maior raio de giro corresponde à espécie mononuclear formada quando da dissolução de **5** em dme; o segundo corresponde à espécie mononuclear formada em soluções de **5** com tolueno. Em seguida vem o complexo $[V(OCy)_4]$, cujo espectro também foi registrado em tolueno.⁵⁸

Tabela 14 – Parâmetros de simulação dos espectros de EPR registrados para o produto **5***

	Produto 5			$[V_2(OCy)_8]$ ⁵⁸		
	Tolueno TA	dme TA	dme 77K**	Tolueno TA	Tolueno 77 K**	Sólido
g_x	1,980	1,978	1,9815 (1,964)	1,9794	1,9701	1,9708
g_y	1,980	1,978	1,9454 (1,957)	1,9794	1,9522	1,9634
g_z	1,927	1,929	1,9422 (1,953)	1,9246	1,9384	1,9289
g_{iso}	1,962	1,962	1,956 (1,958)	1,9611	1,9536	1,9544
A_x	-	-	31,63	-	9,644	-
A_y	-	-	35,10	-	44,90	-
A_z	-	-	142,2	-	141,9	-
A_{iso}	64,56	64,84	69,6	64,98	65,50	-
D	-	-	701,9	-	751	637
E	-	-	134,1	-	137	174
Dinâmica rotacional		5 em tolueno	5 em dme	$[V_2(OCy)_8]$		
Raio de giro (pm)		234	280	190		

* Valores de A, D e E em 10^{-4} cm^{-1} .

**Valores de g para a espécie mononuclear. Em parênteses para a espécie binuclear.

O maior raio de giro do produto **5** em tolueno, quando comparado ao do $[V(OCy)_4]$, pode ser indicativo da retenção do álcool coordenado ao complexo heterometálico. Assim, a espécie registrada pode corresponder a $[V(OCy)_4(HOCy)]$. Uma vez que o tolueno não é um solvente coordenante, aparentemente não há motivos para dissociar o álcool coordenado quando o produto passa para a solução.

Já no caso de **5** em dme, o resultado sugere que possa ocorrer ligação do solvente à esfera de coordenação do vanádio(IV). Isso justificaria um raio de giro tão superior se comparado aos outros dois casos.

Adicionalmente, em solução com dme a 77 K, o complexo **5** mostrou um perfil espectral interessante. Observa-se nesse caso que ainda há presença de espécies mononucleares na solução congelada, evidenciadas no espectro pelas linhas estreitas, centradas em aproximadamente 3300 G. No entanto, sobreposto aos sinais estreitos do complexo mononuclear pode-se observar ainda um conjunto de linhas mais alargado, que se estende de 3000 a 4200 G, e um sinal de baixa intensidade em aproximadamente 1600 G. Esse segundo conjunto de sinais é compatível com espécies binucleares de vanádio(IV),⁵⁸ nos quais a interação entre os dois centros metálicos leva à existência de um estado $S = 1$. Os espectros de EPR registrado para estas espécies tripleto apresentam uma banda alargada de alta intensidade, referente à uma transição formalmente permitida na espectroscopia de EPR em que $\Delta M_S = \pm 1$. Contudo, observa-se ainda uma transição de intensidade mais baixa, formalmente proibida, com $\Delta M_S = \pm 2$. Essa transição ocorre na metade do valor de campo da transição permitida, sendo por isso denominada transição de meio campo. A

Como já descrito anteriormente (seção 4.3.4), os alcóxidos homoléticos de vanádio(IV), particularmente os que apresentam estrutura binuclear no estado sólido (Figura 7), podem sofrer um equilíbrio de dissociação para a formação de espécies mononucleares em solução. A temperatura da solução define quais espécies serão predominantes (mono- ou binucleares). Entretanto, apesar desta predominância, ao se registrar o espectro das soluções congeladas destes complexos é possível capturar o sistema em uma configuração intermediária, onde há a presença tanto de espécies mono quanto binucleares. Nessa situação, os espectros registrados são muito semelhantes ao que se pode observar na Figura 42b.

Contudo, o caso particular do complexo **5** em solução é mais complexo, uma vez que as espécies mononucleares observadas por EPR são geradas a partir da

dissociação de um complexo heterometálico, o qual por sua vez é silencioso em banda X. A ocorrência do sinal referente ao complexo binuclear de vanádio(IV) nas soluções congeladas de **5** mostra que, em solventes coordenantes, as condições para a formação de uma espécie homometálica de vanádio(IV) são restauradas, e passa-se a observar um equilíbrio de agregação/desagregação similar ao que ocorre com as soluções dos dímeros homometálicos. Esse comportamento é muito semelhante ao que se registra no caso do produto **FeVOPrⁱ**.⁵⁹

O espectro registrado na solução do produto **5** em dme a 77 K também foi simulado, com o objetivo de se extrair os valores dos parâmetros g e A tanto do complexo mononuclear quanto do binuclear. O resultado também é apresentado na Tabela 14. Não se observa nesse caso uma correspondência direta ao se comparar os parâmetros g e A das soluções congeladas de **5** em dme e **VOCy**, embora os valores para os parâmetros de desdobramento de campo zero D e E sejam relativamente próximos para as duas espécies. Essa divergência pode estar associada à presença de espécies mononucleares com estruturas distintas nas soluções congeladas de **5**. A espécie mononuclear observada na solução com dimetóxietano pode se tratar de uma espécie pentacoordenada do tipo $[V(OCy)_4(HOCy)]$, por exemplo, ou conter dme coordenado, o que deveria gerar um conjunto diferente de parâmetros.

Por fim, cabe ressaltar que, apesar de ser possível registrar um espectro do complexo **5** em solução com tolueno à temperatura ambiente (Figura 42c), a análise a baixa temperatura (77K) já não produz sinais de EPR. Isso parece sugerir que, em solventes não coordenantes, embora a quebra da unidade heterometálica possa ocorrer em pequena quantidade, ela parece ser revertida com o abaixamento da temperatura da solução.

6.8. Considerações finais sobre esta síntese

A síntese de um alcóxido heterometálico de vanádio(IV) foi bem sucedida, através da reprodução do procedimento experimental de preparação do **FeVOPrⁱ**, empregando ligantes distintos. O produto **5**, obtido em rendimento baixo porém de maneira reprodutível, apresentou a estrutura heterometálica de interesse, com o vanádio(IV) em geometria bipiramidal trigonal, juntamente com o ferro(II) em geometria tetraédrica.

No caso do **FeVOPrⁱ**, observa-se comportamento de SMM. O sistema $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OCy})_2\text{V}(\text{OCy})_2(\text{HOCy})]$, por sua vez, está atualmente sob investigação quanto às suas propriedades magnéticas, para averiguar a possibilidade do mesmo comportamento se manifestar neste complexo análogo.

Por fim, o produto **5** apresentou resultados interessantes frente à análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, permitindo inferir as condições experimentais nas quais a formação do complexo heterometálico é favorecida em detrimento da obtenção de complexos homometálicos, comportamento que se espelha naquele já caracterizado para o complexo **FeVOPrⁱ**.

7. SÍNTESE DE ALCÓXIDOS HOMOMETÁLICOS DE VANÁDIO(IV)

Conforme já discutido na introdução, relatos envolvendo complexos de vanádio(IV) não-oxo são escassos na literatura, com a maioria deles se concentrando na utilização de ligantes polidentados.^{67,77-79,120}

Estudos espectroscópicos e magnéticos desta classe de compostos são portanto também raros, e a contribuição do nosso grupo de pesquisa para essa área permanece única. Tendo como base principalmente os resultados envolvendo os três alcóxidos **VOPrⁱ**, **VONep** e **VOCy** (Figura 7), nosso grupo vem buscando expandir a família de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) que possam ser caracterizados e isolados no estado sólido.

Com esse objetivo em mente, buscou-se trabalhar com ligantes mais volumosos do que os empregados anteriormente, capazes de estabilizar o vanádio(IV) na sua forma não oxo através do volume estéreo. Nesse contexto, nos inspiramos no relato feito por Bochmann e Wilkinson,¹²¹ que descreve uma série de alcóxocomplexos de diversos metais no estado de oxidação +IV com ligantes que contêm o grupo adamantil (Ad - Figura 43).

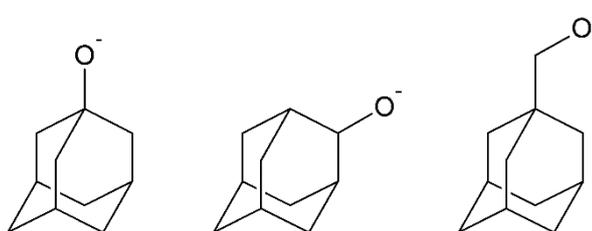


Figura 43 – Representação dos ligantes empregados por Bochmann *et al.* Da esquerda para a direita, 1-adamantóxido, 2-adamantóxido e 1-adamantilmetóxido.¹²¹

Os autores relatam a preparação de alcóxidos de vanádio(IV) com estes três ligantes, porém não se aprofundam na descrição das propriedades destes compostos e se limitam às análises por espectroscopia na região do infravermelho, à espectroscopia de EPR em solução à temperatura ambiente, e medidas de momento magnético realizadas também à temperatura ambiente.

Inspirados nesse relato, decidimos revisitar a preparação e a caracterização dos complexos contendo estes ligantes. As tentativas de síntese envolvendo 1-

adamantimetóxido não renderam bons resultados, ou que fossem reprodutíveis, mas a síntese com 1-adamantóxido, por sua vez, mostrou ser promissora.

O complexo formado pela coordenação do vanádio(IV) ao 1-adamantóxido é um sólido cristalino, o que é interessante, pois outros complexos homoléticos de vanádio(IV) contendo alcóxidos terciários como ligantes, como o *terc*-butóxido e o *terc*-pentóxido, são líquidos viscosos.

Um interesse adicional, que vai além dos aspectos químicos fundamentais relativos aos compostos de vanádio(IV) não oxo é o comportamento magnético para sistemas com um elétron desemparelhado. Um dos principais pontos de interesse para os sistemas com $S = \frac{1}{2}$ nesse campo foi inaugurado em tempos relativamente recentes, com os relatos do comportamento dinâmico da magnetização e coerência de fase quântica em um complexo de cobre(II) e ftalocianina como ligante.

O desempenho desse complexo mononuclear discreto, depositado em superfície na forma de um filme, mostrou-se superior mesmo ao registrado para complexos polinucleares que apresentam comportamento de SMM.¹²² Mais recentemente, Zadrozny e colaboradores realizaram os estudos dessas propriedades em um sistema mononuclear de vanádio(IV), Figura 44.⁴² O interesse em se empregar o vanádio(IV) é o elevado *spin* nuclear desse metal ($I = 7/2$), que permitiria a criação de um estado emaranhado multidimensional através do acoplamento hiperfino.

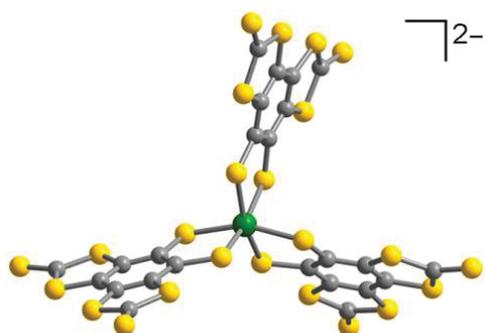


Figura 44 – Representação da estrutura molecular do complexo $[V(C_8S_8)_3]^{2-}$.⁴²

No sentido de expandir os estudos para esta classe de compostos, já se busca compreender os mecanismos que regem a dinâmica da magnetização, e para tanto já foram realizados estudos com um número maior de arcabouços estruturais envolvendo o vanádio(IV) (Figura 45).^{38,39,41,123} Inclusive, investiga-se o impacto da presença ou ausência do ligante O^{2-} , com alguns exemplos de oxocomplexos de

vanádio também tendo sido descritos e demonstrando grande potencial como candidatos a *bits* quânticos moleculares.¹²³

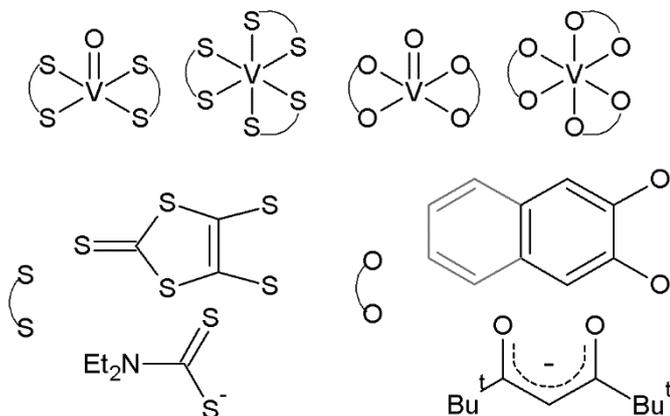


Figura 45 – Representação esquemática dos candidatos a *bits* quânticos baseados em vanádio já descritos na literatura.^{38,39,41,42,123}

Nesse contexto, o estudo de alcóxidos de vanádio(IV) pode fornecer informações importantes a respeito da possibilidade de empregar sistemas moleculares com esse metal no processamento quântico de informação.

7.1. Síntese do [V(OAd)₄] – Produtos **6** e **6**'⁸⁷



Todo o procedimento a seguir foi executado à temperatura ambiente, na *glove-box*. Preparou-se uma solução de 0,51 g (1,5 mmol) de [V(OBu^t)₄] em 8 mL de tolueno. Sobre esta solução fez-se a adição lenta de 1,83 g (12,0 mmol) de 1-adamantanol, dissolvidos em 10 mL de thf. Após a adição, a solução passou de azul cobalto para verde azulada, e foi mantida em repouso por 72 horas. Após esse período, formou-se um material cristalino azul, que foi isolado por filtração a vácuo, e então lavado com 40 mL de thf para remoção do adamantanol em excesso. O sólido (produto **6**) foi isolado na quantidade de 0,62 g (63% de rendimento).

A solução de reação foi estocada e analisada por EPR. Uma característica relevante sobre o produto **6** é a sua resistência a processos de hidrólise, permanecendo virtualmente inalterado mesmo quando exposto ao ar por períodos de

até seis horas, como evidenciado em estudos por espectroscopia vibracional (Figura 46).

Análise elementar (Produto **6**): 72,7% C; 9,06% H. Teórico para $C_{40}H_{60}O_4V$: 73,3% C, 9,22% H.

FTIR: 1310, 1296, 1282, 1264, 1184, 1177, (1100, 1070, 1034, 978, 946 $\nu(C-O)$), 931, 813, 794, 787, 749, (691, 640, 501 $\nu(M-O)$).¹²¹

O procedimento experimental de síntese descrito acima foi repetido, mas empregando-se uma mistura de $[V(OBu^t)_4]$ e $[Ti(OPri)_4]$ na proporção de 1:25, de modo a se preparar um complexo contendo o vanádio(IV) diluído em matriz diamagnética. Isso foi feito de modo a possibilitar os estudos do complexo $[V(OAd)_4]$ por espectroscopia de EPR pulsado e realizar um estudo mais aprofundado das propriedades dinâmicas da magnetização do vanádio nesse ambiente químico. O complexo resultante (chamado de produto **6'**) foi isolado e cristalizado

Análise elementar (Produto **6'**): 71,9% C; 9,11% H; 6,94% Ti, 0,02% V. Teórico para $C_{40}H_{60}O_4Ti$: 73,6%, 9,26% H, 7,33% Ti.

FTIR:

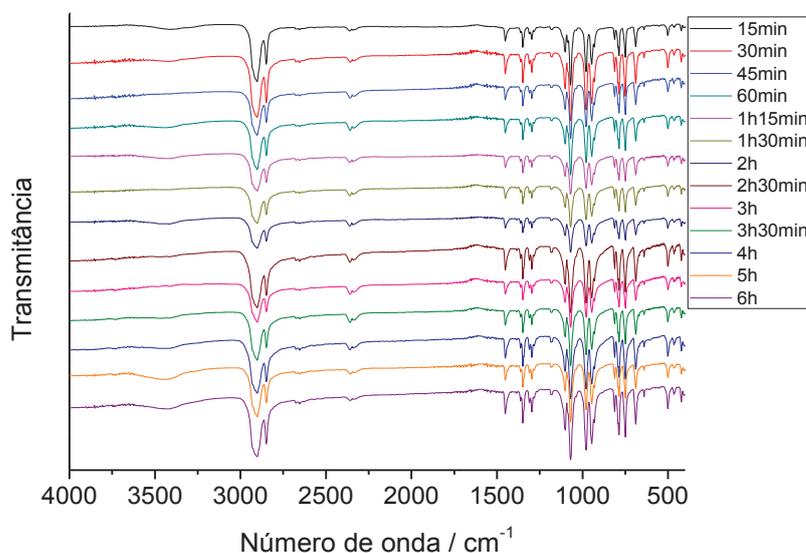


Figura 46 – Espectros vibracionais registrados para uma amostra do produto **6** exposta ao ar por até 6 horas.

7.2. Difractometria de raios X de monocristal

O complexo **6** foi analisado por difratometria de raios X de monocristal. A Tabela 15 reúne os dados de coleta, enquanto que a estrutura das moléculas se encontra na Figura 47. O produto **6** cristaliza no sistema cúbico, uma ocorrência muito pouco comum na química sintética. Apesar da elevada simetria global do grupo espacial, os cristais apresentaram elevado grau de desordem posicional, especialmente envolvendo os átomos leves mais próximos do centro metálico. Esta é uma peculiaridade deste sistema, ou seja, a observação de que a desordem cristalográfica se apresenta principalmente nos entornos do centro metálico, ao passo que os átomos de carbono dos grupos adamantil mais distantes do vanádio(IV) apresentam-se bem definidos e ordenados.

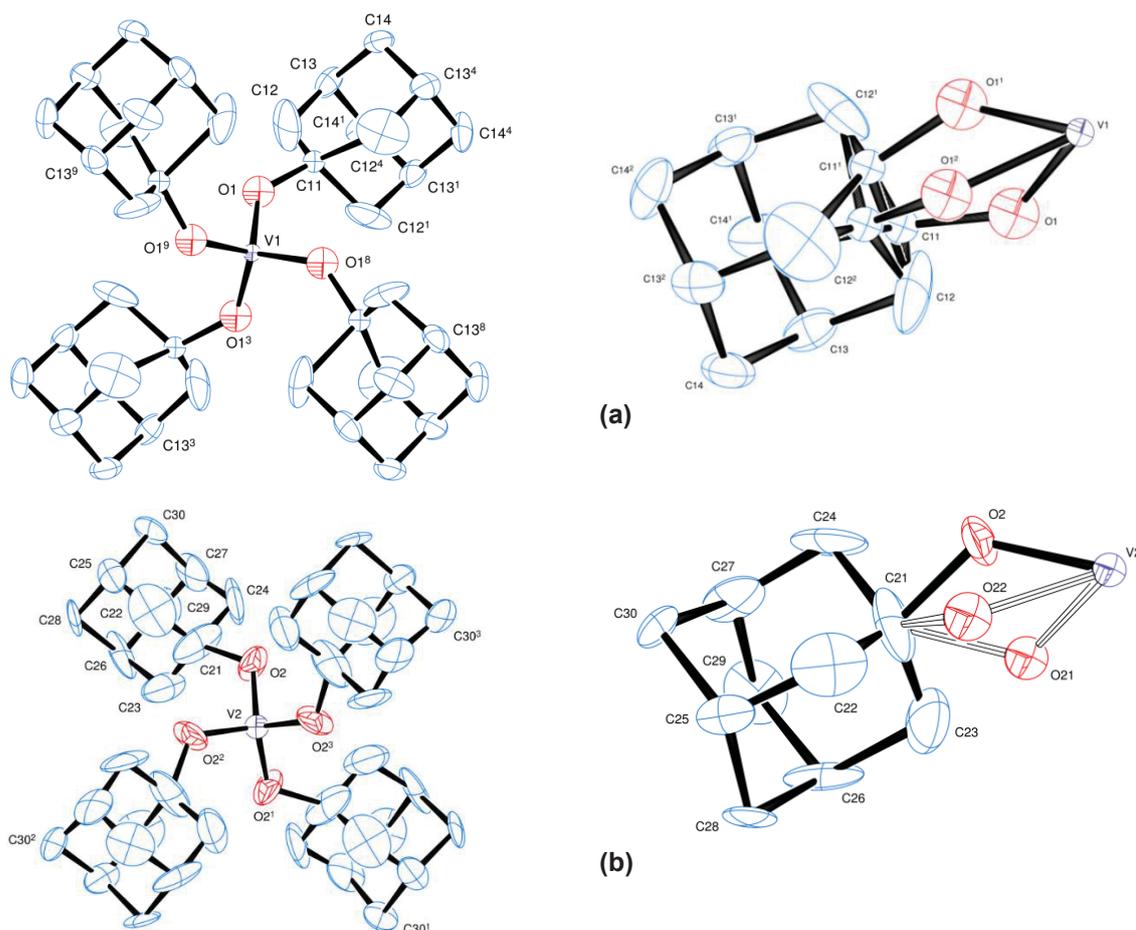


Figura 47 – Representação ORTEP das duas moléculas independentes em **6**. A representação em (a) corresponde à molécula de simetria T , enquanto (b) corresponde à molécula de simetria S_4 . Elipsóides representados com 30% de probabilidade de deslocamento.

Aparentemente, no caso do complexo **6**, os ligantes volumosos definem o empacotamento cristalino e “ancoram” as moléculas do complexo no sólido, enquanto o centro metálico e os átomos doadores ligados a ele apresentam maior grau de desordem. Normalmente observa-se o contrário – que os átomos mais pesados (de elementos metálicos, em geral) sejam mais fixos e atuem como os ordenadores da estrutura, enquanto os átomos periféricos apresentam maior grau de desordem.

Tabela 15 – Dados de coleta para o complexo [V(OAd)₄]

Fórmula elementar	C ₄₀ H ₆₀ O ₄ V
Massa molar	655,82
Sistema cristalino, grupo espacial	Cubic, <i>P</i> -43 <i>n</i> (no. 218)
Dimensões de cela unitária	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 19,0321(5) Å <i>α</i> = <i>β</i> = <i>γ</i> = 90°
Volume	6893.8(3) Å ³
Z / densidade calculada	8 / 1,264 Mg/m ³
F(000)	2840
Coefficiente de absorção	0,328 mm ⁻¹
Temperatura	150,00(14) K
Comprimento de onda	0,7107 Å
Cor e forma dos cristais	Azul claro, blocos cúbicos
Faixa de <i>θ</i> para coleta de dados	3,71 a 22,50°
Índices limitantes	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Completeza em <i>θ</i> = 22,50	99,3%
Correção de absorção	Semi-empírica a partir de equivalentes
Max. and min. transmissão	1,00000 and 0,36961
Reflexões coletadas (excluindo ausências)	41128
No. de reflexões únicas	1510 [R(int) for equivalents = 0.163]
No. de reflexões 'observadas' (<i>I</i> > 2σ ₁)	1071
Dados / restrições / parâmetros	1510 / 0 / 149
Goodness-of-fit em F ²	1,104
Índices R finais (dados 'observados')	R ₁ = 0.096, wR ₂ = 0.238
Índices R finais (todos os dados)	R ₁ = 0.125, wR ₂ = 0.258
Parâmetro de estrutura absoluto	0,48(13)
Maior diferença entre pico e vale	0,48 and -0,46 e/Å ³
Localização do maior pico diferença	Próximo a H(25)

Reflections weighted: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1619P)^2 + 1.601P]^{-1}$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3^{9b}$

Observa-se na estrutura de **6** duas moléculas cristalograficamente independentes. Estas moléculas se encontram em sítios de simetria elevada dentro da cela unitária. A molécula V(1) se encontra em um sítio de simetria *T* (23 na notação de Hermann-Mauguin), enquanto que V(2) se encontra num sítio de simetria *S*₄ (ou -4).

A molécula V(1) se encontra em posição especial, o que define sua simetria total. Um dos eixos de ordem 3 presentes na cela passa por ela e reposiciona os oxigênios doadores, e também os átomos de carbono ligados a estes. Este eixo de simetria é a fonte da desordem registrada nos átomos V(1), C(1) e O(1), deslocando-

os em três posições distintas em torno do eixo de ordem 3. As diferentes posições são indicados pelos índices sobrescritos a O1 – valores de 1 a 11 representando cada um dos centros gerados por operações de simetria distintas.

A molécula V(2), por sua vez apresenta uma desordem em posição dos átomos doadores que é similar, também em 3 posições distintas (embora não haja nenhum eixo de ordem 3 que passe por essa molécula). A ocupação de cada um dos sítios de oxigênio em V(2) corresponde a 0,55:0,25:0,20, para O2, O21 e O22 respectivamente.

Nas representações da Figura 47, em ambos os casos pode-se observar um arranjo tetraédrico global dos ligantes em torno do centro metálico. Entretanto, exclusivamente no caso da molécula V(1) não é possível identificar, entre os componentes individuais dos sistemas desordenados, nenhum conjunto de quatro átomos de oxigênio (átomos doadores) que apresentem um bom arranjo tetraédrico em torno do centro metálico. Por isso, as discussões apresentadas a seguir acerca da estrutura de **6** se concentrarão principalmente na molécula que contém V(2). As distâncias e ângulos foram tomados entre os átomos com maior índice de ocupação entre os conjuntos de oxigênios desordenados (indicados como O2 a O2³, Figura 47b)

A Tabela 16 contém parâmetros selecionados para as duas moléculas. Pode-se observar que os comprimentos de ligação V-O são todos iguais em torno de V(1), mas diferem entre si no caso da molécula de V(2). O valor médio para V(2), nesse caso, é igual a 1,78(2) Å. Esses comprimentos de ligação encontram boa concordância com aqueles observados em outros alcóxidos de vanádio(IV), especialmente [V(OBu^t)₄].^{58,70,81}

Para o caso da molécula que contém V(2), observa-se que é possível extrair um conjunto de ângulos de ligação consistente com uma espécie tetraédrica, os quais se concentram em dois valores: 104,5(9)° e 112,0(3)°. O ângulo de 104,5° ocorre em dois pares de ligações opostas, bissectadas pelo eixo cristalográfico *c*, indicando um alongamento do tetraedro nessa direção cristalográfica (Figura 49, seção 7.3).

De uma forma geral, os parâmetros estruturais calculados para o produto **6** se mostram bem compatíveis com os de um complexo similar de vanádio relatado na literatura, até onde sabemos o único alcóxido mononuclear e tetracoordenado de vanádio(IV), o complexo [V(OBu^t)₂{OSi(OBu^t)₃}₂].¹²⁴

Outro parâmetro estrutural interessante nas moléculas de [V(OAd)₄] diz respeito aos ângulos de ligação V-O-C. Esse ângulo tem uma correlação direta com

a intensidade da ligação π que se forma entre o complexo e o ligante alcóxido, ou seja, quanto mais afastado do ângulo tetraédrico e mais próximo de 180° , maior é o caráter π da ligação entre eles. No caso do produto **6** na molécula de V(2), esse ângulo é $129,9(9)^\circ$. Em comparação com o $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$,⁷⁰ complexo tetracoordenado formado por um alcóxido terciário assim como o produto **6**, esse valor é de $136,6(18)$. Já para a série de complexos binucleares **VOPri**, **VONep** e **VOCy** (Figura 7), esse valor vai de 120° a aproximadamente 140° , sendo que os ligantes menos volumosos apresentam os valores maiores para os ângulos C-O-V.

Tabela 16 – Comprimentos (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o complexo **6**

Dimensões de ligação em torno de V(1)			
V1-O1	1,794(18)	O1-V1-O1 ¹	93,4(16)
O1-C11	1,48(3)	O1-V1-O1 ²	119,79(13)
		O1-V1-O1 ³	119,3(2)
		O1-V1-O1 ⁴	88,0(16)
		C11-O1-V1	136,6(19)
Dimensões de ligação em torno de V(2)			
V2-O2	1,761(12)	O2-V2-O2 ⁵	112,0(3)
V2-O21	1,73(3)	O2-V2-O2 ⁶	104,5(9)
V2-O22	1,84(3)	C21-O2-V2	124,9(13)
O2-C21	1,51(2)	C21-O21-V2	117(2)
O21-C21	1,67(4)	C21-O22-V2	113(2)
O22-C21	1,64(4)		

Operações de simetria para geração dos átomos correspondentes:

1 -x,-y,z	2 z,-x,-y	3 -z,x,-y
4 -x,y,-z	5 -x,½-y,z	6 -x,y,1-y

7.3. Análise do produto **6** por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua

Os espectros registrados para o produto **6** no estado sólido e para a solução-mãe após o isolamento dos cristais (ver seção 7.1) se encontram na Figura 48, e os parâmetros de melhor simulação estão reunidos na Tabela 17.

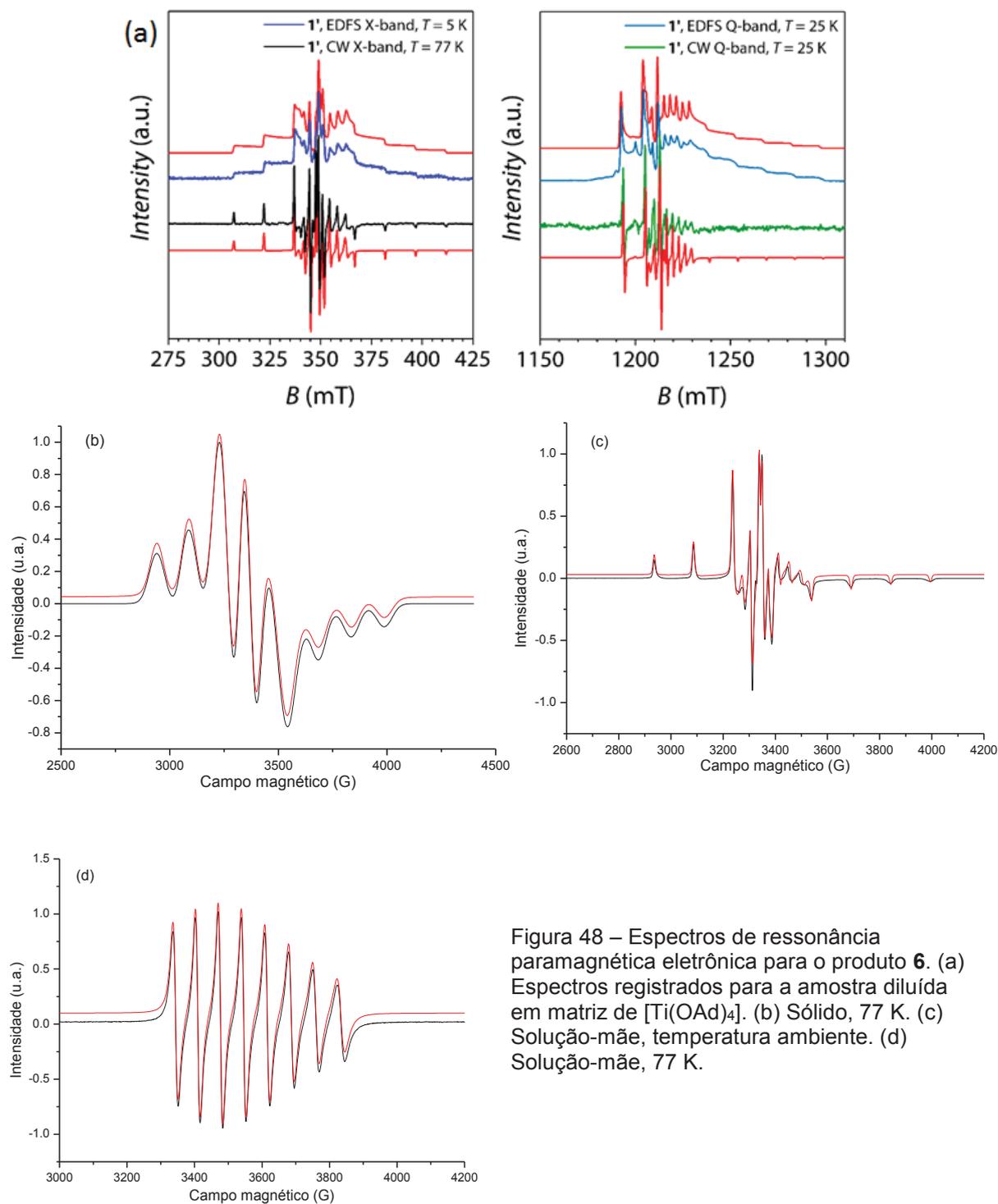


Figura 48 – Espectros de ressonância paramagnética eletrônica para o produto **6**. (a) Espectros registrados para a amostra diluída em matriz de $[\text{Ti}(\text{OAd})_4]$. (b) Sólido, 77 K. (c) Solução-mãe, temperatura ambiente. (d) Solução-mãe, 77 K.

O espectro de **6** no estado sólido (Figura 48b) claramente demonstra um perfil hiperfino bem definido, com oito linhas largas. A observância desse padrão no estado sólido é condizente com um isolamento espacial dos centros paramagnéticos. O alargamento do espectro de EPR devido a interações dipolares no estado sólido poderia mascarar essas feições; no entanto, esse resultado demonstra que os centros

paramagnéticos de vanádio(IV) no $[V(OAd)_4]$ estão magneticamente diluídas no produto **6**.

Apesar da largura de linha, foi possível simular o espectro da Figura 48b com um conjunto anisotrópico de parâmetros de EPR. Esses parâmetros se comparam muito bem com aqueles extraídos da simulação do espectro na matriz diluída. As observações feitas na elucidação da estrutura cristalina sobre a presença de duas moléculas cristalograficamente independentes, de simetria T e S_4 , merecem destaque à luz destes resultados de EPR. Embora os cristais e as próprias moléculas que contêm V(1) e V(2) apresentem simetria elevada do ponto de vista cristalográfico, o alto grau de desordem posicional observado no sólido provavelmente determina que a microssimetria dos sítios de vanádio(IV) no produto **6** seja sempre inferior a T , o que concorda com o conjunto axial de parâmetros g e A .

Tabela 17 – Parâmetros de simulação dos espectros de EPR de **6**, e comparação com outros alcóxidos mononucleares

Parâmetros	Complexo 6		$[V(OBu^t)_4]^{58}$		$[V(OPe^t)_4]^{58}$		
	Sólido*	Solução					
		TA†	77 K†	RT	77 K	RT	77 K
g_x	1,981(1)	1,977	1,983	1,9834	1,9846	1,9805	1,9849
g_y	1,981(1)	1,977	1,978	1,9834	1,9798	1,9805	1,9796
g_z	1,937(1)	1,929	1,931	1,9181	1,9339	1,9214	1,9335
g_{iso}	1,966	1,962	1,964	1,962	1,966	1,9608	1,966
$A_x (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	29,0		22,85		21,73		20,75
$A_y (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	29,0	*	32,36	*	31,54	*	31,59
$A_z (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	135,1		136,1		135,7		135,7
$A_{iso} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	64,9	64,0	64,8	64,3	63,0	64,4	62,7
Dinâmica rotacional		Complexo 6		$[V(OBu^t)_4]$		$[V(OPe^t)_4]$	
Raio de giro (10^{-10} m)		3,62		1,89		2,08	

* Dados extraídos das simulações dos espectros registrados para o complexo diluído em matriz de Ti^{IV}

† Estes dados foram obtidos por simulação dos espectros registrados na solução-mãe do produto **6**.

Observou-se uma boa correlação entre os parâmetros de EPR extraídos das simulações, tanto no estado sólido quanto na solução mãe (mistura reacional), e entre o complexo diluído e o complexo “*bulk*”. Os parâmetros extraídos dos espectros de outros dois alcóxidos tetraédricos distorcidos: $[V(OBu^t)_4]$ e $[V(OPe^t)_4]$ também apresentam excelente correlação com os do produto **6**, de acordo com a proximidade esperada para a estrutura eletrônica destes compostos, em virtude da estequiometria e da natureza semelhante dos ligantes.

A ordem das componentes do tensor g , $g_z \ll g_y = g_x$, é indicativa de que a distribuição eletrônica no estado fundamental do complexo **6** seja $d_{x^2-y^2}$.¹²⁵ Com base

no diagrama de campo cristalino de um complexo tetraédrico, isso seria possível se a quebra de degenerescência de um complexo de distribuição e^1 ocorresse por alongamento do eixo z (Figura 49). Baseado nos dados cristalográficos para a molécula V(2) (Figura 47b, Tabela 16, na seção 7.2), observa-se um eixo preferencial que bissecta dois ângulos opostos de $104,5(9)^\circ$, inferiores ao valor esperado para o tetraedro e que corroboram a distorção por alongamento do eixo z .

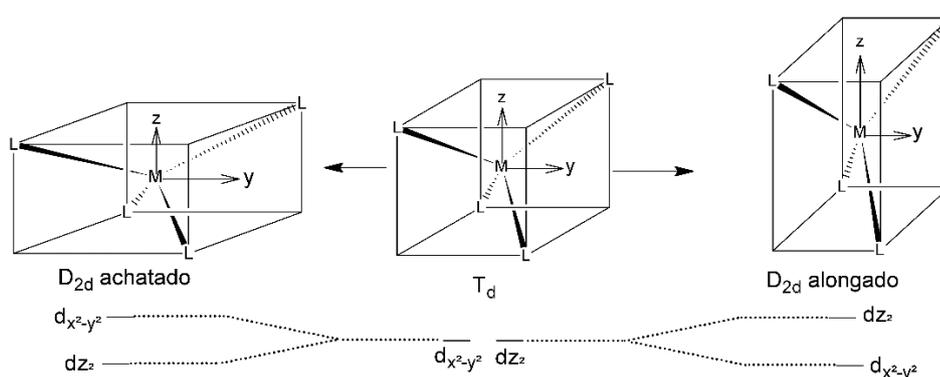


Figura 49 – Representação pictórica do efeito Jahn-Teller em sistemas tetraédricos.

A natureza do estado fundamental pode ser discutida mais a fundo, tomando como base o estudo recente realizado por Sanna e colaboradores.⁴⁴ Os autores realizaram cálculos de DFT com o objetivo de extrair os valores das componentes do tensor hiperfino A , em cerca de vinte complexos de vanádio(IV) não oxo hexacoordenados, formados por ligantes polidentados. Baseados nos seus resultados, ele conseguem traçar diversas correlações entre as componentes $A_{x,y,z}$ e a composição orbital do SOMO em cada complexo.

Os autores chamam a atenção para uma tendência observada em complexos do tipo bis-quelato contendo ligantes tridentados flexíveis. Nesses casos, a geometria adotada pelo metal nos complexos hexacoordenados é intermediária entre a octaédrica e a trigonal prismática, o que leva a uma composição mista de orbitais no SOMO. O orbital magnético recebe contribuição principalmente de orbitais d_{xy} nesse caso, mas há um significativo grau de mistura de outros orbitais na sua composição final. O impacto dessa mistura de orbitais é uma redução na componente A_z do tensor hiperfino, que cai na faixa de $120-135 \text{ cm}^{-1}$. Por outro lado, espécies com geometria mais próxima à octaédrica, o que leva a uma composição para o SOMO com menor contribuição de outros orbitais, os valores de A_z caem na faixa mais alta de $142-183 \text{ cm}^{-1}$.

Na série de alcóxidos de vanádio(IV) descrita pelo nosso grupo de pesquisa,⁵⁸ observa-se que todos os compostos $[V(OR)_4]$ terciários apresentam valores de A_z compatíveis com a faixa intermediária descrita acima, onde há mistura considerável de orbitais para a composição final do SOMO. Já em complexos mononucleares menos impedidos, formados por alcóxidos primários ou secundários em solução, os valores de A_z tendem a se concentrar em torno de 140 cm^{-1} , além de apresentar tensores mais rômnicos (a diferença entre A_z , A_x e A_y é maior nos casos dos complexos com ligantes menos volumosos).⁵⁸

O que a tendência dos resultados de EPR sugere, em conjunto com a racionalização proposta por Sanna e colaboradores, é que o complexo **6** apresente um SOMO com alto grau de mistura de orbitais 3d na sua composição. No entanto, esta correlação deve ser feita com cuidado, uma vez que os resultados de Sanna e colaboradores foram obtidos para complexos de geometrias significativamente diferentes das observadas para as moléculas de V(1) e V(2) no produto **6**, o que pressupõe estruturas eletrônicas também distintas. Nessa linha de raciocínio, são necessários estudos mais detalhados da estrutura eletrônica dos complexos do tipo $[V(OR)_4]$, de modo a verificar se os alcóxidos homolépticos tetracoordenados seguem a mesma tendência descrita para os compostos de ligantes polidentados discutidos no trabalho de Sanna e colaboradores. Nesse sentido, cálculos teóricos da estrutura eletrônica para a molécula de V(2) foram iniciados pelo nosso grupo de pesquisa e, embora os resultados ainda sejam preliminares, poderão no futuro próximo auxiliar na racionalização de sistemas de vanádio(IV) não oxo em baixos números de coordenação.

7.4. Propriedades dinâmicas da magnetização

As propriedades dinâmicas da magnetização dos produtos **6** e **6'** foram estudadas através de técnicas de susceptometria AC e também EPR pulsado.

Os experimentos com o produto **6** foram realizados na presença de campo magnético estático, além do campo oscilante gerado pela corrente alternada. A presença desse campo é necessário para que se registre qualquer comportamento de relaxação lenta, uma vez que sistemas $S = \frac{1}{2}$, pelo teorema de Kramers, não são capazes de sofrer quebra de degenerescência na ausência de campo magnético. Assim, não é possível o estabelecimento de um duplo poço de potencial como ocorre com SMM (como representado na Figura 4, capítulo 1).

Na presença de campos estáticos, o complexo **6** mostra um claro comportamento de relaxação lenta, que se manifesta até temperaturas de 30 K em campo de 1 T (Figura 50). As curvas da componente χ'' foram ajustadas com base no modelo de Debye (equação 16).

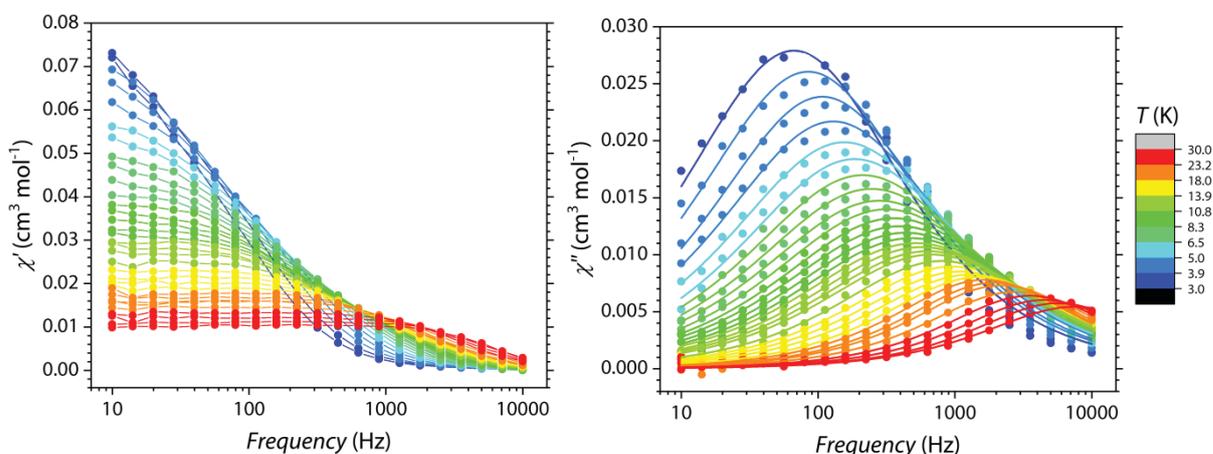


Figura 50 – Curvas de variação de χ' (esquerda) e χ'' (direita) em função da frequência de campo oscilante, em um campo estático de 1,0 T. A escala de cores representa as diferentes temperaturas nas quais o experimento foi realizado. A linha contínua no gráfico de χ'' representa o melhor ajuste dos dados.

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad [16]$$

Os valores de τ (tempo de relaxação) extraídos pelo modelo de Debye foram então empregados em um ajuste de curva de τ versus temperatura (Figura 51).

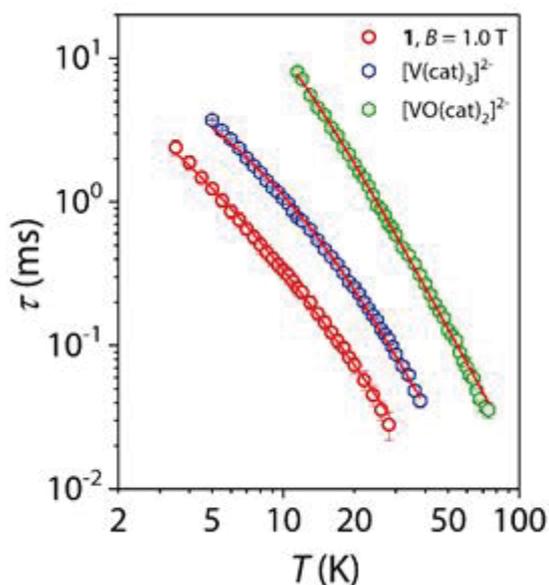


Figura 51 – Curvas de $\log(\tau)$ versus $\log(T)$. Os círculos em vermelho representam a curva para o complexo **6**, ao passo de que os círculos azuis e verdes correspondem a outros complexos de vanádio(IV), com ligantes catecolato com as estruturas representadas na Figura 45.³⁸ As linhas contínuas correspondem ao melhor ajuste das curvas.

O modelo matemático empregado no ajuste das curvas se encontra na equação 17, abaixo. Observa-se que a curva de $\log(\tau)$ versus $\log(T)$ muda seu coeficiente linear em temperaturas mais altas. Isso é indicativo da competição entre dois processos de relaxação distintos: o processo direto (caracterizado como um processo de relaxação *spin-rede*, que envolve as energias de um único fônon da espécie magnética no estado sólido para vencer a barreira para inversão da magnetização) e o processo Raman (um processo que envolve a absorção de dois fônons para levar à relaxação), este segundo sendo o processo dominante nas temperaturas acima de 10 K.

$$\tau^{-1} = aT + bT^n \quad [17]$$

Dados do ajuste da curva de relaxação podem ser encontrados na Tabela 18. Os coeficientes a e b na equação 17 correspondem, respectivamente, aos coeficientes dos processos direto e Raman. O expoente n do termo Raman na equação pode ser comparado a outros sistemas que apresentam relaxação lenta. Ele se mostra consideravelmente inferior ao que se observa para centros paramagnéticos dispersos em matrizes sólidas inorgânicas¹²⁶, embora esteja consistente com outros sistemas moleculares de vanádio(IV) estudados por EPR pulsada e susceptometria AC.^{41,123}

É interessante comparar os perfis das curvas do complexo **6** ao de outros compostos moleculares de vanádio(IV), também candidatos a *bits* quânticos moleculares. Não se observa grandes diferenças nas inclinações das curvas do tempo

de relaxação, mas o complexo **6** apresenta valores menores de τ ao longo de toda a faixa estudada. Essa origem dessa relaxação mais rápida apresentada pelo complexo tetracoordenado levanta questões interessantes. Tal comportamento pode estar associado a diversos mecanismos, como a contribuição orbital para a susceptibilidade (para sistemas com $S = \frac{1}{2}$, essa contribuição pode se manifestar nos valores do tensor giromagnético, com valores mais distantes do g do elétron livre observados em sistemas com maior contribuição orbital¹²⁵), ou então pode ter correlação com mecanismos vibracionais, que favoreceriam a relaxação *spin*-rede devido à distribuição espacial e rigidez estrutural do sistema no estado sólido.

Também foram feitos estudos de variação do tempo de relaxação, τ , com a intensidade do campo magnético estático. A Figura 52 contém as curvas registradas em função da variação do campo magnético.

De particular interesse é o perfil da curva de τ em função de B . Observa-se um comportamento crescente dos tempos de relaxação com o aumento do campo estático. Isso se deve ao fato de que o campo magnetizante é capaz de suprimir mecanismos eficientes de relaxação magnética no sistema, como aquela induzida por interações dipolares entre elétrons desemparelhados ou através da interação hiperfina. Dessa forma, o tempo de relaxação de **6** cresce com o aumento do campo magnético, até um valor limite (evidenciado através do platô que se estabelece a partir de aproximadamente 0,3 T). Contudo, observa-se uma queda nos valores de τ a partir de aproximadamente 3 T. Isso se deve ao fato de que, para campos magnéticos mais intensos, o desdobramento dos níveis de energia pelo efeito Zeeman começa a atingir valores compatíveis em energia com a energia dos fônons da rede, aumentando a velocidade de relaxação conforme o mecanismo direto (relaxação *spin*-rede) se torna dominante.

A curva de τ em função de B foi ajustada com o uso do modelo de Brons-van Vleck (equação 18).^{127,128} A Tabela 18 reúne os valores dos parâmetros de melhor ajuste. A equação apresenta dois termos principais. O primeiro termo, cB^4 corresponde ao mecanismo direto de relaxação, enquanto o segundo contabiliza efeitos internos que induzem a relaxação: interação dipolar entre *spins* eletrônicos ou a interação hiperfina.

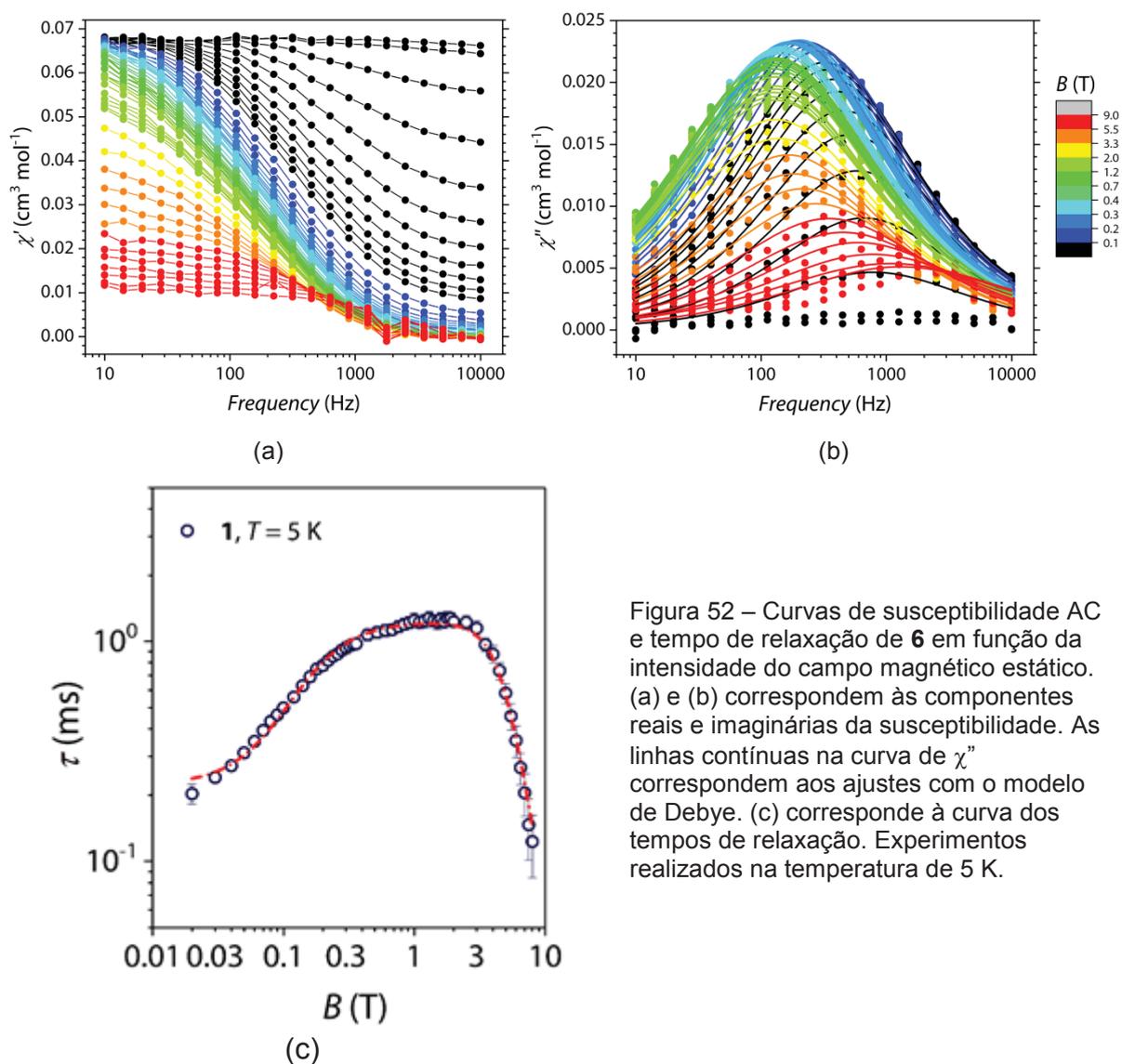


Figura 52 – Curvas de susceptibilidade AC e tempo de relaxação de **6** em função da intensidade do campo magnético estático. (a) e (b) correspondem às componentes reais e imaginárias da susceptibilidade. As linhas contínuas na curva de χ'' correspondem aos ajustes com o modelo de Debye. (c) corresponde à curva dos tempos de relaxação. Experimentos realizados na temperatura de 5 K.

$$\tau^{-1} = cB^4 + d \frac{1+eB^2}{1+fB^2} \quad [18]$$

Tabela 18 – Dados dos melhores ajustes das curvas de tempo de relaxação para o complexo **6**

Ajuste τ vs. T	6	$[\text{VO}(\text{cat})_2]^{2-};^{38}$	$[\text{V}(\text{cat})_3]^{2-};^{38}$
a ($\mu\text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)	75(8)	4,0(5)	51(1)
b ($\mu\text{s}^{-1} \text{K}^{-n}$)	8,5(2)	0,051(7)	0,38(1)
n	2,5(1)	3,0(1)	3,0(1)
Ajuste τ vs. B			
c ($\text{T}^{-4} \mu\text{s}^{-1}$)	2,0(1)	*	*
d (ms^{-1})	2,3(1)	*	*
e (T^{-2})	9,7(7)	*	*
F (T^{-2})	129(10)	*	*

* Dados indisponíveis à temperatura de 5 K

Com o objetivo de investigar o comportamento dinâmico da magnetização do complexo $[V(OAd)_4]$ em uma faixa mais ampla de temperaturas, uma vez que as medidas de susceptibilidade AC permitem apenas uma faixa muito limitada, o sistema foi estudado através da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica pulsada. Para tanto, fez-se necessário a síntese do complexo diluído em matriz diamagnética (produto **6'**, vide seção 7.1), uma vez que a elevada concentração de espécies paramagnéticas encontrada no complexo **6** em seu estado sólido cristalino leva ao alargamento excessivo das linhas de EPR pela interação dipolar, e dificulta o estudo da relaxação para o sistema.

Através das medidas em EPR pulsada, realizou-se experimentos de inversão-recuperação e decaimento *spin-eco*, para a medida dos tempos de relaxação T_1 e T_m . O tempo de relaxação longitudinal, T_1 , está diretamente relacionado ao tempo de relaxação medido através dos experimentos por susceptometria AC, ao passo de que o tempo de relaxação transversal, T_m , também chamado de tempo de memória de fase, é de extrema importância para sistemas com potencial para processamento quântico de informação.

As curvas registradas através dos experimentos de EPR pulsada se encontram na Figura 53. Os dados foram ajustados empregando-se um modelo exponencial “estirada”, através da equação de Kohlrausch (equações 19 e 20 para as curvas de T_1 e T_m , respectivamente).

$$I = I_0 + k_1 \exp\left[-\left(\frac{\tau_p}{T_1}\right)^{\beta_1}\right] \quad [19]$$

$$I = I_0 + k_m \exp\left[-\left(\frac{2\tau_p}{T_m}\right)^{\beta_m}\right] \quad [20]$$

A curva de T_1 apresenta um decréscimo abrupto no tempo de relaxação na faixa de temperatura estudada. Isso é indicativo da predominância do termo relativo à relaxação através do mecanismo Raman. O ajuste da curva de T_1 , feito com o uso da equação 17 mas desprezando o termo relativo ao processo direto de relaxação (termo a.T) levou a um índice exponencial (n) igual a 3,6(1), consistente com o resultado extraído das medidas por susceptometria AC (Tabela 18, $n = 3,0[1]$). Esse resultado se reproduziu nas curvas registradas tanto em banda X quanto em banda Q.

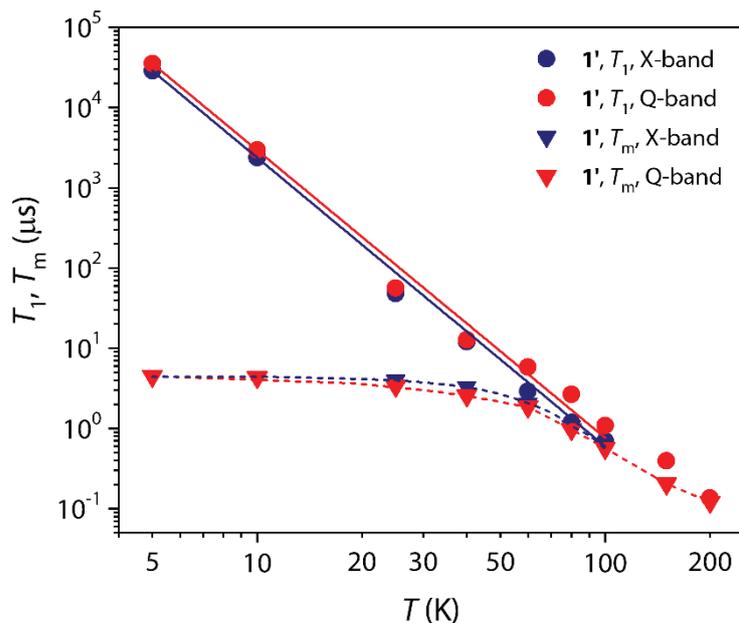


Figura 53 – Curvas de T_1 (círculos) e T_m (triângulos) registradas para o produto **6'** através de experimentos de EPR pulsada. As linhas sólidas correspondem aos melhores ajustes das curvas de T_1 . As linhas tracejadas representam guias para os olhos.

Os experimentos de decaimento *spin*-eco foram ajustados considerando um fator de estiramento exponencial de 2,5 (β_m , equação 20) consistente com um ambiente rico em hidrogênio. A presença de átomos dotados de *spin* nuclear (como os átomos de hidrogênio) é um fator que intensifica a perda de memória de fase (diminui portanto os valores de T_m em uma dada temperatura), através de mecanismos de relaxação *spin-spin*. O ambiente químico dos complexos **6** e **6'** é rico em hidrogênio, devido à presença dos ligantes 1-adamantóxido. O impacto da presença dos núcleos de hidrogênio foi corroborado por experimentos de Mims ENDOR para H^1 , nos quais foi possível observar ao menos quatro núcleos de hidrogênio próximos ao vanádio, que interagem com o *spin* eletrônico do metal através de interações dipolares.⁸⁷

Apesar da presença dos núcleos de hidrogênio, que facilitam a relaxação transversal como discutido anteriormente, o complexo **6'** demonstrou tempos de memória de fase relativamente elevados, e que se mantém praticamente inalterados até temperaturas de 40 K, demonstrando uma faixa interessante no qual a coerência de fase do momento magnético do elétron desemparelhado no vanádio(IV) pode ser manipulado.

De modo a verificar a possibilidade de se controlar a coerência de fase no produto **6'**, foram feitas medidas empregando pulsos de nutação com comprimentos variáveis para observar a ocorrência de oscilações de Rabi (Figura 54).

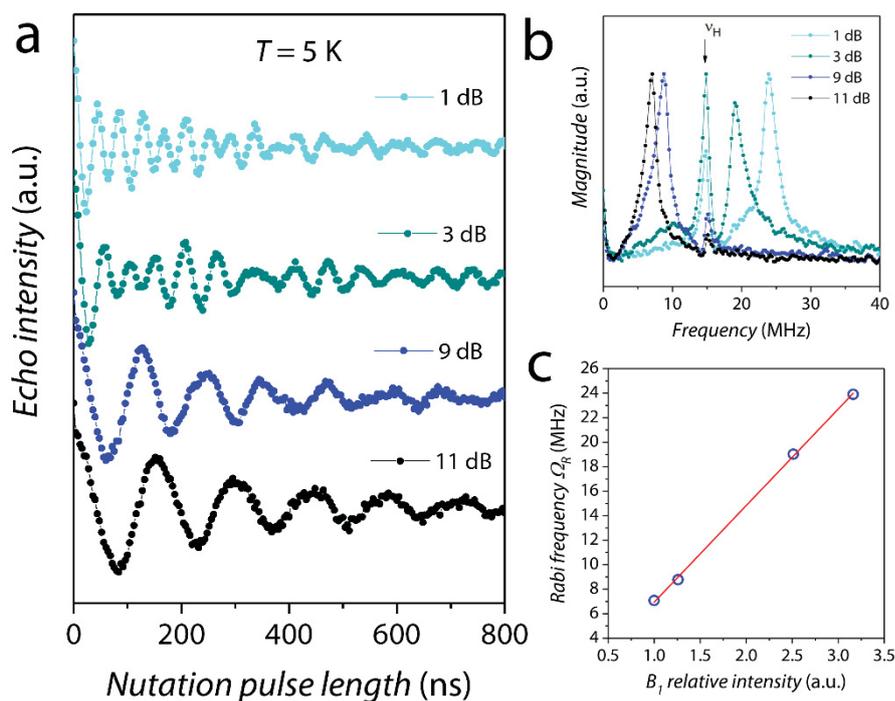


Figura 54 – (a) Oscilações de Rabi registradas para o complexo **6'**, a 5 K e com diferentes atenuações das micro-ondas (banda X). (b) Transformada de Fourier do sinal oscilante. (c) Dependência da frequência das oscilações de Rabi registradas com a potência do pulso de excitação.

Observou-se uma dependência linear clara entre a frequência de oscilações de Rabi e a potência de radiação (medida pela intensidade do campo oscilante B_1 da EPR pulsada, inversamente proporcional à atenuação das micro-ondas expressa nas diferentes medidas da Figura 54^a e b) empregada na excitação da amostra. Essa dependência mostra que a coerência quântica expressa pelo complexo $[V(OAd)_4]$ pode ser controlada através de condições experimentais,⁴² e que a manipulação dos estados emaranhados é possível, definindo o composto como um candidato a *bit* quântico molecular.

7.5. Cálculos por DFT

Cálculos teóricos foram realizados para a molécula de V(2) no produto **6**, empregando metodologia *single-point* em nível semiempírico para uma pré-otimização de geometria, seguida por otimização por DFT (B3LYP/LANL2DZ). Depois disso, os cálculos de estrutura eletrônica foram conduzidos com o uso do funcional B2PLYP⁸⁸ e o conjunto de bases TZV. Os

resultados da otimização de geometria indicaram uma correlação aceitável com a estrutura cristalográfica da molécula que contém V(2).

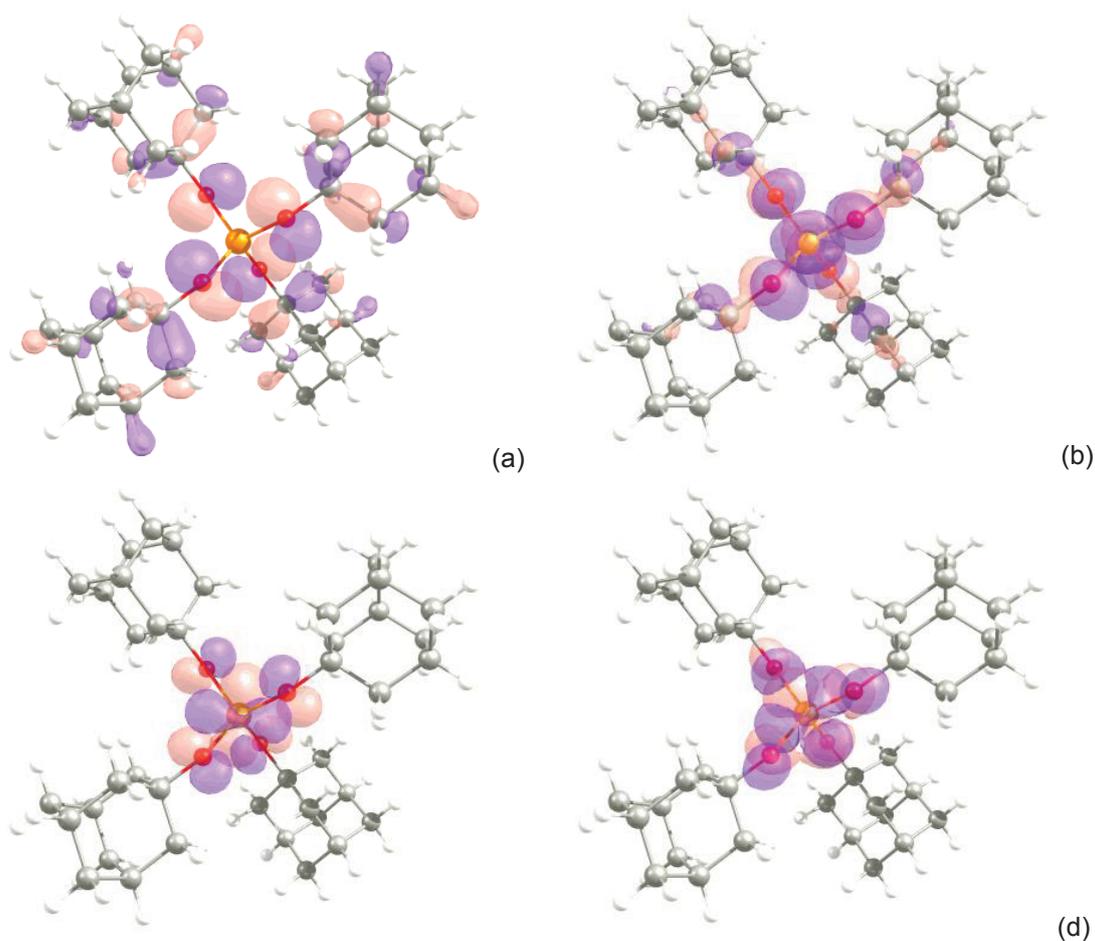
A Tabela 19 apresenta as contribuições mais relevantes para os orbitais moleculares de fronteira do [V(OAd)₄], do HOMO-1 até o LUMO+1, enquanto as superfícies de contorno desses orbitais estão representadas na Figura 55. A lista completa de contribuições de orbitais atômicos para esses orbitais moleculares de fronteira é apresentada no Anexo 1 desta tese.

Tabela 19 – Principais contribuições dos orbitais atômicos nos orbitais de fronteira para a molécula de V(2) no [V(OAd)₄]*

	V	O1	O2	O3	O4
HOMO-1	----	$p_x + p_y$	$-p_x + p_y$	$p_x - p_y$	$-p_x + p_y$
HOMO	d_0	$-p_z$	p_z	$-p_z$	p_z
LUMO†	d_{+2}	$-p_x - p_y$	$-p_x + p_y$	$p_x - p_y$	$p_x + p_y$
LUMO+1	$-p_z + d_{-2}$	$-p_z$	$-s - p_z$	$-s - p_z$	$s - p_z$

* $d_{+2} \pm d_{-2}$ compõem os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} ; d_0 corresponde ao d_{z^2}

† As contribuições dos orbitais p dos oxigênios são muito baixas.



(a) HOMO-1; (b) HOMO; (c) LUMO; (d) LUMO+1.

Como esperado em um complexo de metal de transição, o HOMO consiste no primeiro orbital molecular cujo caráter possui contribuição predominantemente do metal. A composição dos orbitais (representada na Tabela 19) também mostra boa concordância com o que se observa na construção (através do uso da metodologia do operador de projeção) do diagrama de orbitais moleculares para uma espécie tetraédrica d^0 , como por exemplo o ânion $[\text{MnO}_4]^-$.¹²⁹ A comparação é válida uma vez que os ligantes oxo no permanganato são doadores π , como é o caso dos ligantes adamantóxido em **6**.

No permanganato, os orbitais de maior energia que apresentam caráter do ligante são orbitais de simetria π (t_1) e natureza não-ligante. Esse conjunto apresenta inclusive superfície de contorno equivalente ao HOMO-1 do $[\text{V}(\text{OAd})_4]$, que também é um orbital não-ligante no sistema.

A natureza do HOMO (que, por conter o elétron desemparelhado também pode ser chamado de SOMO) como d_{z^2} é um resultado inesperado. Com base no ordenamento dos parâmetros do tensor g , $g_z \ll g_y = g_x < g_e$ (seção 7.3), atribuiu-se o orbital $d_{x^2-y^2}$ como o que mais provavelmente teria maior contribuição para o SOMO, devido às interações que resultam na anisotropia de g em sistemas químicos.¹²⁵ Embora o SOMO ainda contenha uma contribuição de orbitais d_{+2} do vanádio, que são parte da combinação linear que gera $d_{x^2-y^2}$, seus coeficientes são cerca de oito vezes menores se comparados aos coeficientes do orbital d_0 . Do ponto de vista da espectroscopia de EPR, é esperado que sistemas com estado fundamental d_{z^2} apresentem valores de g_z muito mais próximos a g_e (2,0023) do que se observa no caso do composto **6**, invertendo a ordem das componentes do tensor experimentalmente observada.^{130,131}

Estudos mais aprofundados, incluindo simulações dos parâmetros de EPR a partir dos dados de estrutura eletrônica, podem ajudar a confirmar esses resultados preliminares. Ainda, cálculos das energias dos orbitais moleculares de fronteira do $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ por TD-DFT estão em andamento, para permitir estimar a energia das transições eletrônicas no UV-visível e infravermelho, e avaliar a possibilidade de ocorrência de contribuição orbital para a susceptibilidade magnética nestes complexos tetraédricos.

7.6. Considerações finais acerca dessa síntese

A despeito das dificuldades envolvidas na análise estrutural do complexo **6** por DRX de monocristal, foi possível identificá-lo como $[V(OAd)_4]$, o primeiro alcóxido homoléptico tetraédrico a ter sua caracterização estrutural descrita por esta técnica no estado sólido. O ligante 1-adamantóxido desempenha um papel importante nas propriedades do complexo **6**, isolando os centros metálicos de interações dipolares e protegendo-os de reações de hidrólise e oxidação. Nesse contexto, o complexo $[V(OAd)_4]$ é admiravelmente resistente a oxidação ou hidrólise no estado sólido quando exposto ao ar por pelo menos seis horas, como atestado pela falta de qualquer alteração perceptível nas suas bandas de absorção registradas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

De uma forma geral, o volume do ligante pode também ser importante na modulação das propriedades magnéticas de complexos de metais de transição. O comportamento de relaxação lenta, por exemplo, pode ser prejudicado pela existência de interações dipolares.¹¹ Assim o uso desse tipo de ligante pode ser vantajoso também sob esta ótica.

Além disso, as possíveis correlações existentes entre o ambiente distorcido do complexo **6** e o seu comportamento espectroscópico na EPR mostraram correlações interessantes. A elucidação do impacto que a composição do orbital magnético tem sobre o tensor hiperfino em complexos de vanádio(IV) não oxo, especialmente aqueles com número de coordenação mais baixo do que seis, pode ser uma ferramenta valiosa na expansão do conhecimento existente sobre os complexos desse metal que não apresentam o tão estudado grupo vanadila.

O produto homoléptico $[V(OAd)_4]$ também desperta interesse por outros motivos. Recentemente, estudos têm sido devotados ao uso de espécies d^1 como bits quânticos, tirando vantagem de seu *spin* nuclear, bem como do *spin* eletrônico.^{38,39,41,42} As características do produto **6** (como estabilidade e mononuclearidade), estudadas através da susceptometria AC e EPR pulsada, demonstraram propriedades de coerência quântica e relaxação abrem a possibilidade de se estudar alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) como *bits* quânticos em potencial. Estudos destes compostos, juntamente dos relatos já existentes em oxocomplexos de vanádio(IV) podem expandir sobremaneira a compreensão das

correlações entre os sistemas químicos e o comportamento magnético dinâmico, tema central no campo do processamento quântico de informação.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

8.1. Reações envolvendo vanádio(IV) e cobalto(II)

As reações envolvendo os precursores de cobalto(II), visando a obtenção de compostos heterometálicos de vanádio(IV) e cobalto(II), esbarraram em diversos obstáculos. A natureza dos complexos precursores e as condições selecionadas para a condução das sínteses impediram a formação dos compostos pretendidos.

Apesar das dificuldades, o cobalto(II) permanece como um dos íons metálicos da primeira série de transição potencialmente mais relevantes no campo do magnetismo molecular, em virtude da sua elevada anisotropia magnética intrínseca. Nesse contexto, a obtenção de um complexo de vanádio(IV) e cobalto(II) permitiria um estudo complementar ao que já vem sendo realizado com o complexo FeVOPr^i , empregando outras unidades anisotrópicas com características distintas.

Entretanto, o avanço nessa questão exigiria o uso de estratégias mais drásticas para viabilizar a reação e levar à formação de um composto heterometálico, seja pelo uso de ligantes retiradores de elétrons nos precursores de cobalto, seja através de reações mais enérgicas de eliminação de sal.

8.2. Reações envolvendo vanádio(IV) e ferro(III)

A tentativa de preparação de um complexo heterometálico contendo vanádio(IV) e ferro(III) obteve sucesso parcial. O produto **4**, apesar de conter uma espécie homometálica de ferro(III) como componente majoritário, aparenta também conter a espécie heterometálica de interesse.

Evidências cristalográficas e espectroscópicas apontam para uma estrutura muito pouco usual na química de vanádio(IV) não oxo, especialmente no que diz respeito a complexos contendo ligantes volumosos. A reprodução deste resultado poderia fornecer informações interessantes acerca das propriedades espectroscópicas e magnéticas do vanádio(IV).

8.3. Reações envolvendo vanádio(IV) e ferro(II)

Dos sistemas estudados nesta tese, o complexo de vanádio(IV) e ferro(II) é um dos mais promissores sob a ótica do magnetismo molecular, por emular em vários pontos o comportamento do SMM **FeVOPrⁱ**. A síntese do complexo foi bem sucedida, embora com rendimento pouco expressivo, e o produto **5** já está sendo analisado quanto às suas propriedades magnéticas.

A obtenção de novos análogos aos complexos de ferro(II) e vanádio(IV) aqui descritos pode seguir a mesma lógica descrita na seção 7 deste documento. O emprego de ligantes mais volumosos poderia fornecer proteção química aos compostos extremamente sensíveis, além de modular sutilmente o comportamento magnético através do efeito estéreo.

8.4. Síntese de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV)

Nosso grupo de pesquisa já possui ampla experiência na preparação de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) não oxo. Várias questões permanecem ainda em aberto, como as correlações magnetoestruturais nos complexos diméricos **VONep**, **VOPrⁱ**, e **VOCy**, modelos adequados para se estudar a anisotropia *single-ion* das espécies de vanádio(IV) em geometria bipiramidal trigonal.

No contexto do complexo $[V(OAd)_4]$ (produto **6**), vale ressaltar que este é o primeiro alcóxido homoléptico mononuclear cuja estrutura química e eletrônica pode ser estudada por técnicas de estado sólido. Dessa forma, o estudo continuado deste composto fornecerá informações inéditas de grande relevância no contexto das propriedades magnéticas e espectroscópicas dessa classe de compostos. Os estudos em nível teórico do complexo **6** já estão em andamento, assim como a investigação das suas propriedades magnéticas.

Por fim, a continuidade dos estudos dessa classe de compostos pode auxiliar no preenchimento de uma lacuna histórica no entendimento da química do vanádio(IV) e de outros íons metálicos d^1 .

8.5. Conclusão geral

Sistemas baseados em vanádio(IV) não-oxo permanecem como objetos desafiadores a serem estudados quanto às suas propriedades químicas e físicas. Entretanto, nos últimos anos, esforços vêm sendo despendidos no sentido de expandir o conhecimento que se tem nessa área, em diversas frentes.

A presente tese teve como objetivo principal apresentar novos complexos de vanádio(IV) não oxo, fazendo uso de propriedades químicas reconhecidas dos alcóxidos de metais de transição. Através de métodos de síntese consolidados, foi possível a descrição de dois sistemas heterometálicos distintos, além da descrição detalhada das propriedades químicas, espectroscópicas e magnéticas de um alcóxido homometálico de vanádio(IV).

Os resultados apresentados nos diferentes capítulos desta tese são capazes de reafirmar o interesse que inspirou este trabalho. A despeito dos desafios sintéticos, expressos na dificuldade de obtenção de sistemas heterometálicos de cobalto(II), bem como a instabilidade dos alcóxidos de metais de transição, particularmente os que contém centros de vanádio(IV) não oxo, esse metal possui atributos muito interessantes do ponto de vista do magnetismo molecular. A possibilidade de obtenção de sistemas que apresentem relaxação lenta da magnetização, em diferentes condições, colocam o vanádio(IV), um metal com apenas um elétron desemparelhado, no mapa dos sistemas magnéticos de interesse tecnológico de maneira definitiva.

9. REFERÊNCIAS

- 1 Carlin, R. L. (1986) *Magnetochemistry*, ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 2 Sessoli, R. (2008) Molecular nanomagnetism in Florence: Advancements and perspectives, *Inorganica Chimica Acta* 361, 3356-3364.
- 3 Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetism*, ed., VCH Publishers.
- 4 Ferrando-Soria, J.; Vallejo, J.; Castellano, M.; Martínez-Lillo, J.; Pardo, E.; Cano, J.; Castro, I.; Lloret, F.; Ruiz-García, R.; Julve, M. (2017) Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint, *Coordination Chemistry Reviews* 339, 17-103.
- 5 Linert, W.; Verdaguer, M. (2003) Editorial: Molecular Magnets, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* 134, 111-112.
- 6 Benelli, C.; Gatteschi, D. (2015) *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*, 1 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- 7 Lis, T. (1980) Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate, *Acta Crystallographica Section B* 36, 2042-2046.
- 8 Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. (2006) *Molecular Nanomagnets*, 1 ed., Oxford University Press.
- 9 Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. (1991) Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S = 10$ state in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Journal of the American Chemical Society* 113, 5873-5874.
- 10 Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. (1993) Magnetic bistability in a metal-ion cluster, *Nature* 365, 141-143.
- 11 Gatteschi, D.; Sessoli, R. (2003) Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials, *Angewandte Chemie International Edition* 42, 268-297.
- 12 Morrish, A. H. (2001) *The Physical Principles of Magnetism*, ed., Wiley.
- 13 Atkinson, J. H.; Fournet, A. D.; Bhaskaran, L.; Myasoedov, Y.; Zeldov, E.; Del Barco, E.; Hill, S.; Christou, G.; Friedman, J. R. (2017) Effects of uniaxial pressure on the quantum tunneling of magnetization in a high-symmetry Mn_{12} single-molecule magnet, *Physical Review B* 95, 184403.

- 14 Bagai, R.; Christou, G. (2009) The Drosophila of single-molecule magnetism: [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄], *Chemical Society Reviews* 38, 1011-1026.
- 15 Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. (2016) The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules?, *Chemical Science* 7, 2470-2491.
- 16 Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. (2007) A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet, *Journal of the American Chemical Society* 129, 2754-2755.
- 17 Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Lee, S.-C.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Hill, S. O.; Perlepes, S. P.; Christou, G. (2007) "Switching On" the Properties of Single-Molecule Magnetism in Triangular Manganese(III) Complexes, *Journal of the American Chemical Society* 129, 9484-9499.
- 18 Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. (2004) Giant Single-Molecule Magnets: A {Mn₈} Torus and Its Supramolecular Nanotubes, *Angewandte Chemie International Edition* 43, 2117-2121.
- 19 Waldmann, O. (2007) A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets, *Inorganic Chemistry* 46, 10035-10037.
- 20 Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-Y.; Kaizu, Y. (2003) Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level, *Journal of the American Chemical Society* 125, 8694-8695.
- 21 Branzoli, F.; Carretta, P.; Filibian, M.; Zoppellaro, G.; Graf, M. J.; Galan-Mascaros, J. R.; Fuhr, O.; Brink, S.; Ruben, M. (2009) Spin Dynamics in the Negatively Charged Terbium (III) Bis-phthalocyaninato Complex, *Journal of the American Chemical Society* 131, 4387-4396.
- 22 Neese, F.; Pantazis, D. A. (2011) What is not required to make a single molecule magnet, *Faraday Discussions* 148, 229-238.
- 23 Goodwin, C. a. P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P. (2017) Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium, *Nature* 548, 439.
- 24 Guo, F. S.; Day, B. M.; Chen, Y. C.; Tong, M. L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A. (2017) A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit, *Angewandte Chemie International Edition* 56, 11445-11449.
- 25 Sessoli, R. (2017) Magnetic molecules back in the race, *Nature* 548, 400.
- 26 Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. (2010) Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex, *Journal of the American Chemical Society* 132, 1224-1225.

- 27 Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R.; Chang, C. J. (2010) Slow Magnetic Relaxation in a Family of Trigonal Pyramidal Iron(II) Pyrrolide Complexes, *Journal of the American Chemical Society* 132, 18115-18126.
- 28 Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Morales, R.; Ruiz, E. (2015) Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews* 289-290, 379-392.
- 29 Ruamps, R.; Batchelor, L. J.; Guillot, R.; Zakhia, G.; Barra, A.-L.; Wernsdorfer, W.; Guihery, N.; Mallah, T. (2014) Ising-type magnetic anisotropy and single molecule magnet behaviour in mononuclear trigonal bipyramidal Co(ii) complexes, *Chemical Science* 5, 3418-3424.
- 30 Rechkemmer, Y.; Breitgoff, F. D.; Van Der Meer, M.; Atanasov, M.; Haki, M.; Orlita, M.; Neugebauer, P.; Neese, F.; Sarkar, B.; Van Slageren, J. (2016) A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier, *Nature Communications* 7, 10467.
- 31 Mossin, S.; Tran, B. L.; Adhikari, D.; Pink, M.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Szilagyi, R. K.; Meyer, K.; Mindiola, D. J. (2012) A Mononuclear Fe(III) Single Molecule Magnet with a $3/2 \leftrightarrow 5/2$ Spin Crossover, *Journal of the American Chemical Society* 134, 13651-13661.
- 32 Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. (2013) Magnetic blocking in a linear iron(I) complex, *Nature Chemistry* 5, 577.
- 33 Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. (2013) Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the Magnetic Anisotropy of First-Row Transition-Metal Complexes, *Journal of the American Chemical Society* 135, 7010-7018.
- 34 Atanasov, M.; Aravena, D.; Suturina, E.; Bill, E.; Maganas, D.; Neese, F. (2015) First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets, *Coordination Chemistry Reviews* 289-290, 177-214.
- 35 Cremades, E.; Ruiz, E. (2011) Mononuclear FeII Single-Molecule Magnets: A Theoretical Approach, *Inorganic Chemistry* 50, 4016-4020.
- 36 Atanasov, M.; Ganyushin, D.; Pantazis, D. A.; Sivalingam, K.; Neese, F. (2011) Detailed Ab Initio First-Principles Study of the Magnetic Anisotropy in a Family of Trigonal Pyramidal Iron(II) Pyrrolide Complexes, *Inorganic Chemistry* 50, 7460-7477.
- 37 Bleaney, B.; Bowers, K. D. (1952) Anomalous paramagnetism of copper acetate, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 214, 451-465.

- 38 Atzori, M.; Benci, S.; Morra, E.; Tesi, L.; Chiesa, M.; Torre, R.; Sorace, L.; Sessoli, R. (2018) Structural Effects on the Spin Dynamics of Potential Molecular Qubits, *Inorganic Chemistry* 57, 731-740.
- 39 Atzori, M.; Tesi, L.; Benci, S.; Lunghi, A.; Righini, R.; Taschin, A.; Torre, R.; Sorace, L.; Sessoli, R. (2017) Spin Dynamics and Low Energy Vibrations: Insights from Vanadyl-Based Potential Molecular Qubits, *Journal of the American Chemical Society* 139, 4338-4341.
- 40 Ding, Y.-S.; Deng, Y.-F.; Zheng, Y.-Z. (2016) The Rise of Single-Ion Magnets as Spin Qubits, *Magnetochemistry* 2, 40.
- 41 Tesi, L.; Lucaccini, E.; Cimatti, I.; Perfetti, M.; Mannini, M.; Atzori, M.; Morra, E.; Chiesa, M.; Caneschi, A.; Sorace, L.; Sessoli, R. (2016) Quantum coherence in a processable vanadyl complex: new tools for the search of molecular spin qubits, *Chemical Science* 7, 2074-2083.
- 42 Zadrozny, J. M.; Niklas, J.; Poluektov, O. G.; Freedman, D. E. (2014) Multiple Quantum Coherences from Hyperfine Transitions in a Vanadium(IV) Complex, *Journal of the American Chemical Society* 136, 15841-15844.
- 43 Ballhausen, C. J.; Gray, H. B. (1962) The Electronic Structure of the Vanadyl Ion, *Inorganic Chemistry* 1, 111-122.
- 44 Sanna, D.; Sciortino, G.; Ugone, V.; Micera, G.; Garribba, E. (2016) Nonoxido VIV Complexes: Prediction of the EPR Spectrum and Electronic Structure of Simple Coordination Compounds and Amavadin, *Inorganic Chemistry* 55, 7373-7387.
- 45 Selbin, J. (1966) Oxovanadium(IV) complexes, *Coordination Chemistry Reviews* 1, 293-314.
- 46 Lawson Daku, L. M.; Borshch, S.; Robert, V.; Bigot, B. (2001) Magnetostructural correlations and spin model of $\text{VO}_2\text{P}_2\text{O}_7$, *Physical Review B* 63, 174439.
- 47 Plass, W. (1996) Magneto-structural correlations in dinuclear d(1)-d(1) complexes: Structure and magnetochemistry of two ferromagnetically coupled vanadium(IV) dimers, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* 35, 627-631.
- 48 Rodriguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. (2004) A theoretical study of the exchange coupling in hydroxo- and alkoxo-bridged dinuclear oxovanadium(IV) compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* 143-153.
- 49 Titiš, J.; Boča, R.; Dlháň, L.; Ďurčeková, T.; Fuess, H.; Ivaníková, R.; Mrázová, V.; Papánková, B.; Svoboda, I. (2007) Magnetostructural correlations in heteroleptic nickel(II) complexes, *Polyhedron* 26, 1523-1530.

- 50 Zhang, L.; Chen, Z. (2001) Magnetic exchange interaction in the μ -hydroxo bridged vanadium(IV) dimers: a density functional theory combined with broken-symmetry approach, *Chemical Physics Letters* 345, 353-360.
- 51 Rodríguez-Forteza, A.; Llunell, M.; Alemany, P.; Canadell, E. (2010) First-principles study of the interaction between paramagnetic V^{4+} centers through formally magnetically inactive VO_4 tetrahedra in the quasi-one-dimensional spin systems $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ and $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$, *Physical Review B* 82, 134416.
- 52 Aznar, C. P.; Deligiannakis, Y.; Tolis, E. J.; Kabanos, T.; Brynda, M.; Britt, R. D. (2004) ESE-ENDOR Study and DFT Calculations on Oxovanadium Compounds: Effect of Axial Anionic Ligands on the 51V Nuclear Quadrupolar Coupling Constant, *The Journal of Physical Chemistry A* 108, 4310-4321.
- 53 Micera, G.; Garribba, E. (2009) On the prediction of 51V hyperfine coupling constants in VIVO complexes through DFT methods, *Dalton Transactions* 1914-1918.
- 54 Munzarová, M. L.; Kaupp, M. (2001) A Density Functional Study of EPR Parameters for Vanadyl Complexes Containing Schiff Base Ligands, *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 12644-12652.
- 55 Neese, F. (2003) Metal and ligand hyperfine couplings in transition metal complexes: The effect of spin-orbit coupling as studied by coupled perturbed Kohn-Sham theory, *The Journal of Chemical Physics* 118, 3939-3948.
- 56 Saladino, A. C.; Larsen, S. C. (2003) Density Functional Theory Calculations of the Electron Paramagnetic Resonance Parameters for VO_2^+ Complexes, *The Journal of Physical Chemistry A* 107, 1872-1878.
- 57 Smith, T. S.; Lobrutto, R.; Pecoraro, V. L. (2002) Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems, *Coordination Chemistry Reviews* 228, 1-18.
- 58 Westrup, K. C. M.; Gregorio, T.; Stinghen, D.; Reis, D. M.; Hitchcock, P. B.; Ribeiro, R. R.; Barison, A.; Back, D. F.; De Sa, E. L.; Nunes, G. G.; Soares, J. F. (2011) Non-oxo vanadium(IV) alkoxide chemistry: solid state structures, aggregation equilibria and thermochromic behaviour in solution, *Dalton Transactions* 40, 3198-3210.
- 59 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. S. F. (2003) The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features, *Inorganic Chemistry Communications* 6, 1278-1281.
- 60 Nunes, G. G.; Reis, D. M.; Camargo, P. H. C.; Hitchcock, P. B.; Hörner, M.; Matos, R. M.; Mangrich, A. S.; Sá, E. L. D.; Leigh, G. J.; Soares, J. F. (2003) New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and

- structural characterisation, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14, 922-929.
- 61 Reis, D. M.; Westrup, K. C. M.; Nunes, G. G.; Barison, A.; Ribeiro, R. R.; De Sa, E. L.; Hughes, D. L.; Soares, J. F. (2009) Vanadium-Lithium Alkoxides: Synthesis, Structure, Spectroscopic Characterisation and Accidental Degradation of Silicone Grease, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20, 613-626.
- 62 Benedetti, T. M.; Redston, E.; Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Soares, J. F.; Zarbin, A. J. G.; Torresi, R. M. (2013) Lithium intercalation in nanostructured thin films of a mixed-valence layered vanadium oxide using an ionic liquid electrolyte, *Journal of Power Sources* 224, 72-79.
- 63 Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Benedetti, T. M.; Oliveira, M. M.; Soares, J. F.; Torresi, R. M.; Zarbin, A. J. G. (2009) V₂O₅ nanoparticles obtained from a synthetic bariandite-like vanadium oxide: Synthesis, characterization and electrochemical behavior in an ionic liquid, *Journal of Colloid and Interface Science* 337, 586-593.
- 64 Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Oliveira, M. M.; Soares, J. F.; Zarbin, A. J. G. (2007) Vanadium oxide nanostructures derived from a novel vanadium(IV) alkoxide precursor, *Chemical Physics Letters* 445, 293-296.
- 65 Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. (1978) *Metal Alkoxides*, ed., Academic Press: London.
- 66 Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A. (2001) *Alkoxo- and Aryloxo Derivatives of Metals*, ed., Academic Press: San Diego.
- 67 Morgenstern, B.; Steinhauser, S.; Hegetschweiler, K.; Garribba, E.; Micera, G.; Sanna, D.; Nagy, L. (2004) Complex formation of vanadium(IV) with 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol and related ligands, *Inorganic Chemistry* 43, 3116-3126.
- 68 Graf, D.; Schläfer, J.; Garbe, S.; Klein, A.; Mathur, S. (2017) Interdependence of Structure, Morphology, and Phase Transitions in CVD Grown VO₂ and V₂O₃ Nanostructures, *Chemistry of Materials* 29, 5877-5885.
- 69 Bradley, D. C.; Mehta, M. L. (1962) Alkoxides of vanadium(IV), *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* 40, 1183-1188.
- 70 Haaland, A.; Rypdal, K.; Volden, H. V.; Andersen, R. A. (1992) Molecular structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 891-895.
- 71 Walsh, J. P. S.; Sproules, S.; Chilton, N. F.; Barra, A.-L.; Timco, G. A.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P. (2014) On the Possibility of Magneto-Structural Correlations: Detailed Studies of Dinickel Carboxylate Complexes, *Inorganic Chemistry* 53, 8464-8472.

- 72 Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. (1976) Relation between the singlet-triplet splitting and the copper-oxygen-copper bridge angle in hydroxo-bridged copper dimers, *Inorganic Chemistry* 15, 2107-2110.
- 73 Venegas-Yazigi, D.; Aravena, D.; Spodine, E.; Ruiz, E.; Alvarez, S. (2010) Structural and electronic effects on the exchange interactions in dinuclear bis(phenoxo)-bridged copper(II) complexes, *Coordination Chemistry Reviews* 254, 2086-2095.
- 74 Popescu, C. V.; Mock, M. T.; Stoian, S. A.; Dougherty, W. G.; Yap, G. P. A.; Riordan, C. G. (2009) A High-Spin Organometallic Fe-S Compound: Structural and Mössbauer Spectroscopic Studies of [Phenyltris((tert-butylthio)methyl)borate]Fe(Me), *Inorganic Chemistry* 48, 8317-8324.
- 75 Liu, J.; Koo, H.-J.; Xiang, H.; Kremer, R. K.; Whangbo, M.-H. (2014) Most spin-1/2 transition-metal ions do have single ion anisotropy, *The Journal of Chemical Physics* 141, 124113.
- 76 Xiang, H. J.; Kan, E. J.; Whangbo, M. H.; Lee, C.; Wei, S.-H.; Gong, X. G. (2011) Single-ion anisotropy, Dzyaloshinskii-Moriya interaction, and negative magnetoresistance of the spin- $\frac{1}{2}$ pyrochlore R_2VO_7 , *Physical Review B* 83, 174402.
- 77 Dash, S. P.; Majumder, S.; Banerjee, A.; Carvalho, M. F. N. N.; Adão, P.; Pessoa, J. C.; Brzezinski, K.; Garribba, E.; Reuter, H.; Dinda, R. (2016) Chemistry of Monomeric and Dinuclear Non-Oxido Vanadium(IV) and Oxidovanadium(V) Aroylazine Complexes: Exploring Solution Behavior, *Inorganic Chemistry* 55, 1165-1182.
- 78 Kundu, S.; Mondal, D.; Bhattacharya, K.; Endo, A.; Sanna, D.; Garribba, E.; Chaudhury, M. (2015) Nonoxido Vanadium(IV) Compounds Involving Dithiocarbazate-Based Tridentate ONS Ligands: Synthesis, Electronic and Molecular Structure, Spectroscopic and Redox Properties, *Inorganic Chemistry* 54, 6203-6215.
- 79 Paine, T. K.; Weyhermüller, T.; Slep, L. D.; Neese, F.; Bill, E.; Bothe, E.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. (2004) Nonoxovanadium(IV) and Oxovanadium(V) Complexes with Mixed O, X, O-Donor Ligands (X = S, Se, P, or PO), *Inorganic Chemistry* 43, 7324-7338.
- 80 Deeth, R. J. (1991) Electronic-structures and d-d spectra of vanadium(IV) and VO₂⁺ complexes - discrete variational X-alpha calculations, *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.* 1467-1477.
- 81 Nunes, G. G.; Friedermann, G. R.; Dos Santos, J. L. B.; Herbst, M. H.; Vugman, N. V.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J.; Sa, E. L.; Da Cunha, C. J.; Soares, J. F. (2005) The first thermochromic vanadium(IV) alkoxide system, *Inorganic Chemistry Communications* 8, 83-88.

- 82 Nunes, G. G.; Friedermann, G. R.; Hitchcock, P. B.; De Sá, E. L.; Soares, J. F. (2006) A linear potassium metalated vanadium(IV) polymeric alkoxide: Structural and spectroscopic studies, *Inorganica Chimica Acta* 359, 1435-1441.
- 83 Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. (1966) *Purification of laboratory chemicals*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann.
- 84 Sheldrick, G. (2015) Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C* 71, 3-8.
- 85 Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. (2003) *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, ed.,
- 86 Stoll, S.; Schweiger, A. (2006) EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *Journal of Magnetic Resonance* 178, 42-55.
- 87 Stinghen, D.; Atzori, M.; Fernandes, C. M.; Ribeiro, R. R.; De Sá, E. L.; Back, D. F.; Giese, S. O. K.; Hughes, D. L.; Nunes, G. G.; Morra, E.; Chiesa, M.; Sessoli, R.; Soares, J. F. (2018) A Rare Example of Four-Coordinate Nonoxido Vanadium(IV) Alkoxide in the Solid State: Structure, Spectroscopy, and Magnetization Dynamics, *Inorganic Chemistry* 57, 11393-11403.
- 88 Grimme, S. (2006) Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *The Journal of Chemical Physics* 124, 034108.
- 89 Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. (1992) Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, *The Journal of Chemical Physics* 97, 2571-2577.
- 90 Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. (1994) Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *The Journal of Chemical Physics* 100, 5829-5835.
- 91 Sobota, P.; Utko, J.; Szafert, S.; Janas, Z.; Glowiak, T. (1996) Polynuclear aggregation of cobalt and manganese dichlorides. Synthesis, properties and structures of monomeric [CoCl₂(tmen)], ionic [Co₃([small micro]3-Cl)₂([small micro]-Cl)₃(tmen)₃][BPh₄], polymeric MnCl₂[middle dot]tmen and tetranuclear [Mn₄-([small micro]-Cl)₆Cl₂(tmen)₄](tmen = Me₂NCH₂CH₂NMe₂), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 3469-3473.
- 92 Stinghen, D.; Rudiger, A. L.; Giese, S. O. K.; Nunes, G. G.; Soares, J. F.; Hughes, D. L. (2017) Cobalt(II) chloride adducts with acetonitrile, propan-2-ol and tetrahydrofuran: considerations on nuclearity, reactivity and synthetic applications, *Acta Crystallographica Section C* 73, 104-114.
- 93 Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Jordan Iv, G. T.; Murillo, C. A. (1998) The exceptional structural versatility of 2,2'-dipyridylamine (Hdpa) and its ions [dpa]⁻ and [H₂dpa]⁺, *Polyhedron* 17, 589-597.

- 94 Nakamoto, K. (1996) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, 6th ed.,
- 95 Cadioli, B.; Gallinella, E.; Coulombeau, C.; Jobic, H.; Berthier, G. (1993) Geometric structure and vibrational spectrum of tetrahydrofuran, *The Journal of Physical Chemistry* 97, 7844-7856.
- 96 Accorsi, S.; Barra, A.-L.; Caneschi, A.; Chastanet, G.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Mortalò, C.; Olivieri, E.; Parenti, F.; Rosa, P.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Wernsdorfer, W.; Zobbi, L. (2006) Tuning Anisotropy Barriers in a Family of Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets with an S = 5 Ground State, *Journal of the American Chemical Society* 128, 4742-4755.
- 97 Courier, W. D.; Lock, C. J. L.; Turner, G. (1972) Studies of β -Diketone Complexes of Rhenium. Part II. Physical Studies of Dihalobis(pentane-2,4-dionato)rhenium(IV) Compounds, *Canadian Journal of Chemistry* 50, 1797-1806.
- 98 Wu, C.-H. S.; Rossman, G. R.; Gray, H. B.; Hammond, G. S.; Schugar, H. J. (1972) Chelates of β -diketones. VI. Synthesis and characterization of dimeric dialkoxo-bridged iron(III) complexes with acetylacetonate and 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione (HDPM), *Inorganic Chemistry* 11, 990-994.
- 99 Manxzer, L. E.; Deaton, J.; Sharp, P.; Schrock, R. R. (2007) *31. Tetragtdrfuran Complexes of Selected Early Transition Metals*. em: Inorganic Syntheses. John Wiley & Sons, Inc.
- 100 Nunes, G. G.; Bottini, R. C. R.; Reis, D. M.; Camargo, P. H. C.; Evans, D. J.; Hitchcock, P. B.; Jeffery Leigh, G.; Sá, E. L.; Soares, J. S. F. (2004) New Fell starting materials: preparation, characterisation and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands, *Inorganica Chimica Acta* 357, 1219-1228.
- 101 Zadrozny, J. M.; Long, J. R. (2011) Slow Magnetic Relaxation at Zero Field in the Tetrahedral Complex $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$, *Journal of the American Chemical Society* 133, 20732-20734.
- 102 Buchholz, A.; Eseola, A. O.; Plass, W. (2012) Slow magnetic relaxation in mononuclear tetrahedral cobalt(II) complexes with 2-(1H-imidazol-2-yl)phenol based ligands, *Comptes Rendus Chimie* 15, 929-936.
- 103 Crochet, A.; Fromm, Katharina m. (2010) Polyether Adducts of d-Block Metal Compounds as Starting Materials for New Cluster Compounds, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 636, 1484-1496.
- 104 Petricek, S. (2011) Octahedral and Tetrahedral Cobalt(II) Sites in Cobalt Chloride Complexes with Polyethers, *Croatica Chemica Acta* 84, 515-520.
- 105 Aggrawal, M.; Sharma, C. K.; Mehrotra, R. C. (1983) Bimetallic Isoprofoxides of Be(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with A1(III), *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 13, 571-583.

- 106 Nunes, G. G.; Kessler, V. G. (2006) Synthesis and characterization of a large heterometallic alkoxide cation: Self-assembly and rational route to $[\text{Co}_2\text{Ta}_2(\text{OMe})_{12}(\text{MeCN})_4][\text{CoCl}_3(\text{MeCN})]_2$, *Inorganic Chemistry Communications* 9, 667-670.
- 107 Ory, H. A. (1960) Infrared Absorption Frequencies of tert-Butoxy Group, *Analytical Chemistry* 32, 509-511.
- 108 Campbell, R. F.; Freed, J. H. (1980) Slow-motional ESR spectra for vanadyl complexes and their model dependence, *The Journal of Physical Chemistry* 84, 2668-2680.
- 109 Meyerstein, D. (1999) Are M–N bonds indeed inherently weaker when N is a tertiary rather than a primary or secondary nitrogen atom?, *Coordination Chemistry Reviews* 185–186, 141-147.
- 110 Hitchcock, P. B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J. (2003) Heterobimetallic complexes containing both iron(II) and cobalt(II), *Inorganica Chimica Acta* 348, 199-204.
- 111 Hierso, J.-C.; Ellis, D. D.; Spek, A. L.; Bouwman, E.; Reedijk, J. (2000) Unique chains of alternating octahedral and tetrahedral cobalt() sites: crystal structures of the novel chloro-bridged complexes $[\text{Co}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{thf})(\text{MeOH})]$ and $[\{\text{Co}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{thf})(\text{HO})\} \cdot 2\text{THF}]$, *Chemical Communications* 1359-1360.
- 112 Benelli, C.; Gatteschi, D. (1982) ESR spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 10. Five-coordinated trigonal-bipyramidal complexes, *Inorganic Chemistry* 21, 1788-1790.
- 113 Jiménez, H. R.; Salgado, J.; Moratal, J. M.; Morgenstern-Badarau, I. (1996) EPR and Magnetic Susceptibility Studies of Cobalt(II)- and Nickel(II)-Substituted Azurins from *Pseudomonas aeruginosa*. Electronic Structure of the Active Sites, *Inorganic Chemistry* 35, 2737-2741.
- 114 Schmidt, J. G.; Brey, W. S.; Stoufer, R. C. (1967) Complexes of cobalt(II). IV. Electron paramagnetic resonance spectra of some magnetically anomalous complexes of cobalt(II), *Inorganic Chemistry* 6, 268-271.
- 115 Totaro, P.; Westrup, K. C. M.; Boulon, M.-E.; Nunes, G. G.; Back, D. F.; Barison, A.; Ciattini, S.; Mannini, M.; Sorace, L.; Soares, J. F.; Cornia, A.; Sessoli, R. (2013) A new approach to the synthesis of heteronuclear propeller-like single molecule magnets, *Dalton Transactions* 42, 4416-4426.
- 116 Westrup, K. C. M.; Boulon, M.-E.; Totaro, P.; Nunes, G. G.; Back, D. F.; Barison, A.; Jackson, M.; Paulsen, C.; Gatteschi, D.; Sorace, L.; Cornia, A.; Soares, J. F.; Sessoli, R. (2014) Adding Remnant Magnetization and Anisotropic Exchange to Propeller-like Single-Molecule Magnets through Chemical Design, *Chemistry – A European Journal* 20, 13681-13691.
- 117 Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Garrisi, P.; Mortalò, C.; Bonacchi, D.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Wernsdorfer, W.; Barra, A.-L. (2004) Energy-Barrier

- Enhancement by Ligand Substitution in Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets, *Angewandte Chemie International Edition* 43, 1136-1139.
- 118 Sangregorio, C.; Ohm, T.; Paulsen, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. (1997) Quantum Tunneling of the Magnetization in an Iron Cluster Nanomagnet, *Physical Review Letters* 78, 4645-4648.
- 119 Westrup, K. C. M. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E MAGNETOESTRUTURAL DE COMPLEXOS POLINUCLEARES DE METAIS DO BLOCO d COM LIGANTES β -DICETONATOS. 2015. Universidade Federal do Paraná.
- 120 Dash, S. P.; Pasayat, S.; Bhakat, S.; Roy, S.; Dinda, R.; Tiekink, E. R. T.; Mukhopadhyay, S.; Bhutia, S. K.; Hardikar, M. R.; Joshi, B. N.; Patil, Y. P.; Nethaji, M. (2013) Highly Stable Hexacoordinated Nonoxidovanadium(IV) Complexes of Sterically Constrained Ligands: Syntheses, Structure, and Study of Antiproliferative and Insulin Mimetic Activity, *Inorganic Chemistry* 52, 14096-14107.
- 121 Bochmann, M.; Wilkinson, G.; Young, G. B.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. (1980) Preparation and properties of 1-adamantoxides, 2-adamantoxides, and 1-adamantylmethoxides of Ti, V, Nb, Nb, Cr, Cr, Mo, Mn, Fe, and Co. The crystal and molecular structure of tetrakis(1-adamantoxo)dimethylaminemolybdenum(IV), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0, 901-910.
- 122 Warner, M.; Din, S.; Tupitsyn, I. S.; Morley, G. W.; Stoneham, A. M.; Gardener, J. A.; Wu, Z.; Fisher, A. J.; Heutz, S.; Kay, C. W. M.; Aeppli, G. (2013) Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor, *Nature* 503, 504.
- 123 Atzori, M.; Morra, E.; Tesi, L.; Albino, A.; Chiesa, M.; Sorace, L.; Sessoli, R. (2016) Quantum Coherence Times Enhancement in Vanadium(IV)-based Potential Molecular Qubits: the Key Role of the Vanadyl Moiety, *Journal of the American Chemical Society* 138, 11234-11244.
- 124 Furdala, K. L.; Tilley, T. D. (2002) New Vanadium Tris(tert-butoxy)siloxy Complexes and Their Thermolytic Conversions to Vanadia-Silica Materials, *Chemistry of Materials* 14, 1376-1384.
- 125 Weil, J. A.; Bolton, J. R. (2007) *Electron Paramagnetic Resonance - Elementary Theory and Practical Applications*, 2 ed., John Wiley & Sons.
- 126 Standley, K. J.; Vaughan, R. A. (1969) *Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids*, ed., Plenum Press.
- 127 De Vroomen, A. C.; Lijphart, E. E.; Prins, D. Y. H.; Marks, J.; Poulis, N. J. (1972) Electron spin-lattice relaxation of the Zeeman and interaction systems in $\text{CuCs}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Physica* 61, 241-249.

- 128 Van Vleck, J. H. (1940) Paramagnetic Relaxation Times for Titanium and Chrome Alum, *Physical Review* 57, 426-447.
- 129 Woodward, P. M.; Mizoguchi, H.; Kim, Y.-I.; Stoltzfus, M. W. (2006) *The Electronic Structure of Metal Oxides*. ed: Fierro, J. L. G. Boca, R. Metal Oxides: Chemistry and Applications. Taylor & Francis.
- 130 Mcgarvey, B. R. (1969) *Charge Transfer in the Metal-Ligand Bond as Determined by Electron Spin Resonance*. ed: Yen, T. F. Electron Spin Resonance of Metal Complexes. Springer, Boston, MA.
- 131 Banks, E.; Greenblatt, M.; Mcgarvey, B. R. (1967) ESR and Optical Spectroscopy of CrO₄³⁻ in Chlorospodosite, Ca₂PO₄Cl, *The Journal of Chemical Physics* 47, 3772-3780.

10. Anexos

10.1. Tabelas de dimensões completas

10.1.1. Produto 5

Tabela A.1. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação em Ångstroms (Å), ângulos em graus (°). Desvios padrão entre parênteses.

V(1)-O(1)	C(20)-C(21)
1.736(4)	1.502(9)
V(1)-O(3)	C(20)-C(25)
1.749(4)	1.521(8)
V(1)-O(4)	C(21)-C(22)
1.891(4)	1.523(9)
V(1)-O(5)	C(22)-C(23)
1.896(4)	1.537(10)
V(1)-O(2)	C(23)-C(24)
2.126(4)	1.494(11)
Fe(1)-O(5)	C(24)-C(25)
2.028(4)	1.545(10)
Fe(1)-O(4)	C(30)-C(35)
2.075(4)	1.507(8)
Fe(1)-I(1)	C(30)-C(31)
2.5900(11)	1.527(9)
Fe(1)-I(2)	C(31)-C(32)
2.6261(11)	1.525(9)
O(1)-C(10)	C(32)-C(33)
1.448(7)	1.518(10)
O(2)-C(20)	C(33)-C(34)
1.452(7)	1.519(10)
O(2)-H(2)	C(34)-C(35)
0.83(7)	1.535(9)
O(3)-C(30)	C(40)-C(45)
1.452(7)	1.511(9)
O(4)-C(40)	C(40)-C(41)
1.447(7)	1.511(9)
O(5)-C(50)	C(41)-C(42)
1.446(7)	1.530(9)
C(10)-C(15)	C(42)-C(43)
1.512(9)	1.517(12)
C(10)-C(11)	C(43)-C(44)
1.512(8)	1.502(12)
C(11)-C(12)	C(44)-C(45)
1.517(9)	1.540(9)
C(12)-C(13)	C(50)-C(55)
1.508(10)	1.508(8)
C(13)-C(14)	C(50)-C(51)
1.510(11)	1.526(8)
C(14)-C(15)	C(51)-C(52)
1.531(10)	1.537(8)

C (52) -C (53)	C (74) -C (75)
1.521 (9)	1.517 (10)
C (53) -C (54)	C (80) -C (85)
1.516 (9)	1.491 (9)
C (54) -C (55)	C (80) -C (81)
1.543 (8)	1.504 (10)
V (2) -O (6)	C (81) -C (82)
1.735 (4)	1.543 (11)
V (2) -O (8)	C (82) -C (83)
1.751 (4)	1.472 (13)
V (2) -O (9)	C (83) -C (84)
1.889 (4)	1.467 (13)
V (2) -O (10)	C (84) -C (85)
1.901 (4)	1.518 (10)
V (2) -O (7)	C (90) -C (95)
2.135 (4)	1.521 (9)
Fe (2) -O (10)	C (90) -C (91)
2.017 (4)	1.526 (9)
Fe (2) -O (9)	C (91) -C (92)
2.061 (4)	1.526 (8)
Fe (2) -I (3)	C (92) -C (93)
2.5677 (12)	1.504 (9)
Fe (2) -I (4)	C (93) -C (94)
2.6121 (11)	1.507 (10)
O (6) -C (60)	C (94) -C (95)
1.449 (8)	1.522 (9)
O (7) -C (70)	C (100) -C (101)
1.450 (7)	1.476 (10)
O (7) -H (7)	C (100) -C (105)
0.87 (9)	1.522 (10)
O (8) -C (80)	C (101) -C (102)
1.454 (7)	1.547 (11)
O (9) -C (90)	C (102) -C (103)
1.444 (7)	1.513 (12)
O (10) -C (100)	C (103) -C (104)
1.452 (7)	1.477 (12)
C (60) -C (61)	C (104) -C (105)
1.487 (10)	1.531 (10)
C (60) -C (65)	O (11) -C (110)
1.495 (10)	1.453 (8)
C (61) -C (62)	O (11) -H (11)
1.520 (11)	0.94 (8)
C (62) -C (63)	C (110) -C (115)
1.500 (12)	1.501 (9)
C (63) -C (64)	C (110) -C (111)
1.528 (12)	1.512 (9)
C (64) -C (65)	C (111) -C (112)
1.538 (11)	1.534 (11)
C (70) -C (75)	C (112) -C (113)
1.472 (9)	1.508 (10)
C (70) -C (71)	C (113) -C (114)
1.543 (9)	1.538 (10)
C (71) -C (72)	C (114) -C (115)
1.517 (9)	1.521 (10)
C (72) -C (73)	O (12) -C (120)
1.505 (11)	1.440 (8)
C (73) -C (74)	O (12) -H (12)
1.518 (11)	0.78 (9)

C (120) -C (125)	C (122) -C (123)
1.484 (10)	1.525 (11)
C (120) -C (121)	C (123) -C (124)
1.498 (10)	1.507 (11)
C (121) -C (122)	C (124) -C (125)
1.543 (11)	1.517 (10)
O (1) -V (1) -O (3)	C (50) -O (5) -Fe (1)
122.95 (19)	130.6 (3)
O (1) -V (1) -O (4)	V (1) -O (5) -Fe (1)
116.23 (19)	102.92 (17)
O (3) -V (1) -O (4)	O (1) -C (10) -C (15)
120.14 (18)	109.8 (5)
O (1) -V (1) -O (5)	O (1) -C (10) -C (11)
101.60 (18)	107.6 (5)
O (3) -V (1) -O (5)	C (15) -C (10) -C (11)
94.93 (18)	111.2 (5)
O (4) -V (1) -O (5)	C (10) -C (11) -C (12)
81.07 (16)	111.1 (5)
O (1) -V (1) -O (2)	C (13) -C (12) -C (11)
85.26 (17)	110.8 (6)
O (3) -V (1) -O (2)	C (12) -C (13) -C (14)
85.79 (17)	112.0 (6)
O (4) -V (1) -O (2)	C (13) -C (14) -C (15)
90.94 (16)	111.0 (6)
O (5) -V (1) -O (2)	C (10) -C (15) -C (14)
171.17 (17)	111.0 (6)
O (5) -Fe (1) -O (4)	O (2) -C (20) -C (21)
73.73 (15)	111.3 (5)
O (5) -Fe (1) -I (1)	O (2) -C (20) -C (25)
125.82 (12)	110.0 (5)
O (4) -Fe (1) -I (1)	C (21) -C (20) -C (25)
114.80 (12)	111.8 (5)
O (5) -Fe (1) -I (2)	C (20) -C (21) -C (22)
105.97 (12)	110.9 (6)
O (4) -Fe (1) -I (2)	C (21) -C (22) -C (23)
115.47 (12)	111.3 (6)
I (1) -Fe (1) -I (2)	C (24) -C (23) -C (22)
114.93 (3)	109.9 (6)
C (10) -O (1) -V (1)	C (23) -C (24) -C (25)
144.7 (4)	111.8 (6)
C (20) -O (2) -V (1)	C (20) -C (25) -C (24)
132.7 (3)	110.0 (6)
C (20) -O (2) -H (2)	O (3) -C (30) -C (35)
107 (5)	110.3 (5)
V (1) -O (2) -H (2)	O (3) -C (30) -C (31)
116 (5)	109.9 (5)
C (30) -O (3) -V (1)	C (35) -C (30) -C (31)
132.8 (4)	111.5 (5)
C (40) -O (4) -V (1)	C (32) -C (31) -C (30)
128.3 (3)	109.2 (5)
C (40) -O (4) -Fe (1)	C (33) -C (32) -C (31)
127.1 (3)	110.9 (6)
V (1) -O (4) -Fe (1)	C (32) -C (33) -C (34)
101.35 (17)	110.7 (6)
C (50) -O (5) -V (1)	C (33) -C (34) -C (35)
125.1 (3)	110.9 (6)

C (30) -C (35) -C (34)
109.2 (5)
O (4) -C (40) -C (45)
109.9 (5)
O (4) -C (40) -C (41)
110.1 (5)
C (45) -C (40) -C (41)
111.7 (6)
C (40) -C (41) -C (42)
109.3 (6)
C (43) -C (42) -C (41)
110.6 (6)
C (44) -C (43) -C (42)
110.1 (6)
C (43) -C (44) -C (45)
111.3 (6)
C (40) -C (45) -C (44)
110.5 (6)
O (5) -C (50) -C (55)
111.1 (5)
O (5) -C (50) -C (51)
110.1 (5)
C (55) -C (50) -C (51)
111.3 (5)
C (50) -C (51) -C (52)
110.3 (5)
C (53) -C (52) -C (51)
111.3 (5)
C (54) -C (53) -C (52)
111.2 (5)
C (53) -C (54) -C (55)
111.3 (5)
C (50) -C (55) -C (54)
110.8 (5)
O (6) -V (2) -O (8)
122.5 (2)
O (6) -V (2) -O (9)
120.9 (2)
O (8) -V (2) -O (9)
116.0 (2)
O (6) -V (2) -O (10)
98.53 (19)
O (8) -V (2) -O (10)
97.87 (19)
O (9) -V (2) -O (10)
80.80 (17)
O (6) -V (2) -O (7)
87.26 (19)
O (8) -V (2) -O (7)
84.65 (18)
O (9) -V (2) -O (7)
90.32 (16)
O (10) -V (2) -O (7)
170.99 (18)
O (10) -Fe (2) -O (9)
74.09 (15)
O (10) -Fe (2) -I (3)
121.38 (13)
O (9) -Fe (2) -I (3)
115.49 (12)
O (10) -Fe (2) -I (4)
110.36 (13)
O (9) -Fe (2) -I (4)
112.67 (12)
I (3) -Fe (2) -I (4)
116.01 (4)
C (60) -O (6) -V (2)
138.3 (4)
C (70) -O (7) -V (2)
128.5 (4)
C (70) -O (7) -H (7)
117 (6)
V (2) -O (7) -H (7)
110 (6)
C (80) -O (8) -V (2)
137.1 (4)
C (90) -O (9) -V (2)
130.3 (3)
C (90) -O (9) -Fe (2)
126.6 (3)
V (2) -O (9) -Fe (2)
101.71 (17)
C (100) -O (10) -V (2)
126.3 (4)
C (100) -O (10) -Fe (2)
129.8 (4)
V (2) -O (10) -Fe (2)
102.89 (18)
O (6) -C (60) -C (61)
111.7 (6)
O (6) -C (60) -C (65)
109.4 (6)
C (61) -C (60) -C (65)
112.4 (6)
C (60) -C (61) -C (62)
111.5 (7)
C (63) -C (62) -C (61)
112.3 (7)
C (62) -C (63) -C (64)
111.8 (7)
C (63) -C (64) -C (65)
111.8 (7)
C (60) -C (65) -C (64)
110.3 (7)
O (7) -C (70) -C (75)
112.9 (5)
O (7) -C (70) -C (71)
109.6 (5)
C (75) -C (70) -C (71)
111.2 (5)
C (72) -C (71) -C (70)
110.0 (6)
C (73) -C (72) -C (71)
111.6 (6)
C (72) -C (73) -C (74)
110.0 (6)

C (75) -C (74) -C (73)
111.5 (6)
C (70) -C (75) -C (74)
111.4 (6)
O (8) -C (80) -C (85)
107.7 (5)
O (8) -C (80) -C (81)
109.2 (5)
C (85) -C (80) -C (81)
111.2 (6)
C (80) -C (81) -C (82)
109.1 (6)
C (83) -C (82) -C (81)
112.6 (8)
C (84) -C (83) -C (82)
112.3 (8)
C (83) -C (84) -C (85)
111.2 (7)
C (80) -C (85) -C (84)
111.2 (6)
O (9) -C (90) -C (95)
109.7 (5)
O (9) -C (90) -C (91)
109.9 (5)
C (95) -C (90) -C (91)
110.3 (5)
C (92) -C (91) -C (90)
111.5 (5)
C (93) -C (92) -C (91)
112.4 (6)
C (92) -C (93) -C (94)
111.7 (5)
C (93) -C (94) -C (95)
111.4 (6)
C (90) -C (95) -C (94)
110.9 (5)
O (10) -C (100) -C (101)
110.5 (6)
O (10) -C (100) -C (105)
109.3 (5)
C (101) -C (100) -C (105)
110.8 (6)
C (100) -C (101) -C (102)
111.5 (7)
C (103) -C (102) -C (101)
109.4 (7)
C (104) -C (103) -C (102)
112.5 (7)
C (103) -C (104) -C (105)
110.3 (7)
C (100) -C (105) -C (104)
109.2 (6)
C (110) -O (11) -H (11)
106 (5)
O (11) -C (110) -C (115)
110.6 (5)
O (11) -C (110) -C (111)
112.2 (5)
C (115) -C (110) -C (111)
112.6 (6)
C (110) -C (111) -C (112)
111.4 (6)
C (113) -C (112) -C (111)
111.8 (7)
C (112) -C (113) -C (114)
110.3 (6)
C (115) -C (114) -C (113)
112.2 (6)
C (110) -C (115) -C (114)
110.5 (6)
C (120) -O (12) -H (12)
104 (7)
O (12) -C (120) -C (125)
108.8 (6)
O (12) -C (120) -C (121)
110.7 (6)
C (125) -C (120) -C (121)
111.5 (6)
C (120) -C (121) -C (122)
110.3 (6)
C (123) -C (122) -C (121)
110.9 (6)
C (124) -C (123) -C (122)
111.1 (7)
C (123) -C (124) -C (125)
111.1 (6)
C (120) -C (125) -C (124)
112.7 (6)

10.1.2. Produto 6

Table 2. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação em Ångstroms (Å), ângulos em graus (°). Desvios padrão em parênteses.

V(1)-O(1)	V(2)-O(2)
1.794(18)	1.761(9)
V(2)-O(21)	V(2)-O(22)
1.73(2)	1.84(2)
O(1)#2-V(1)-O(1)	O(2)#12-V(2)-O(2)
119.79(9)	104.5(6)
O(1)#3-V(1)-O(1)	O(2)#13-V(2)-O(2)
119.30(17)	112.0(3)
O(1)#5-V(1)-O(1)	O(21)#12-V(2)-O(22)
88.0(11)	120.5(12)
O(1)-V(1)-O(1)#9	O(21)#14-V(2)-O(22)
93.4(11)	119.9(12)
O(21)#12-V(2)-	O(2)#12-V(2)-O(22)
O(21)#13 118.5(9)	125.5(9)
O(21)#12-V(2)-O(21)	O(2)#13-V(2)-O(22)
92.6(15)	120.9(9)
O(21)-V(2)-O(2)#14	O(22)-V(2)-O(22)#14
83.2(8)	90.59(18)
O(1)-C(11)	O(22)-C(21)
1.48(3)	1.64(3)
O(1)-C(11)#8	C(21)-C(23)
1.83(3)	1.410(17)
O(1)-C(11)#7	C(21)-C(24)
1.89(3)	1.518(17)
C(11)-C(12)	C(21)-C(22)
0.99(2)	1.533(15)
C(11)-C(12)#7	C(22)-C(25)
1.64(4)	1.484(15)
C(11)-C(12)#8	C(23)-C(26)
1.81(3)	1.557(16)
C(12)-C(13)	C(24)-C(27)
1.546(14)	1.452(16)
C(13)-C(14)#7	C(25)-C(28)
1.484(12)	1.536(11)
C(13)-C(14)	C(25)-C(30)
1.494(12)	1.583(12)
C(14)-C(13)#8	C(26)-C(28)
1.484(12)	1.543(12)
O(2)-C(21)	C(26)-C(29)
1.508(14)	1.587(13)
O(21)-O(22)	C(27)-C(29)
1.50(4)	1.423(14)
O(21)-C(21)	C(27)-C(30)
1.67(3)	1.578(13)

136.6(14)	C(11)-O(1)-V(1)	133.2(15)	C(24)-C(21)-O(22)
114.0(14)	V(1)-O(1)-C(11)#8	134.9(13)	C(24)-C(21)-O(21)
111.3(12)	V(1)-O(1)-C(11)#7	110.4(14)	C(22)-C(21)-O(21)
98.6(19)	C(12)-C(11)-O(1)	106.7(8)	C(25)-C(22)-C(21)
130(3)	C(12)-C(11)-C(12)#7	108.0(9)	C(21)-C(23)-C(26)
115.2(19)	O(1)-C(11)-C(12)#7	106.5(8)	C(27)-C(24)-C(21)
114(3)	C(12)-C(11)-C(12)#8	111.3(9)	C(22)-C(25)-C(28)
111.1(18)	O(1)-C(11)-C(12)#8	109.7(9)	C(22)-C(25)-C(30)
87.8(10)	C(12)#7-C(11)-C(12)#8	111.5(9)	C(28)-C(25)-C(30)
147(2)	C(12)-C(11)-O(1)#7	108.7(9)	C(28)-C(26)-C(23)
92.6(11)	C(12)#8-C(11)-O(1)#7	108.7(10)	C(28)-C(26)-C(29)
130(3)	C(12)-C(11)-O(1)#8	110.7(8)	C(23)-C(26)-C(29)
100.6(12)	C(12)#7-C(11)-O(1)#8	116.2(10)	C(29)-C(27)-C(24)
114.2(18)	C(11)-C(12)-C(13)	112.8(10)	C(29)-C(27)-C(30)
109.0(11)	C(14)#7-C(13)-C(14)	106.6(9)	C(24)-C(27)-C(30)
109.6(10)	C(14)#7-C(13)-C(12)	105.0(7)	C(25)-C(28)-C(26)
107.5(9)	C(14)-C(13)-C(12)	107.4(8)	C(27)-C(29)-C(26)
110.7(10)	C(13)#8-C(14)-C(13)	104.3(8)	C(27)-C(30)-C(25)
124.9(9)	C(21)-O(2)-V(2)		
117.4(16)	C(21)-O(21)-V(2)		
112.9(15)	C(21)-O(22)-V(2)		
118.5(11)	C(23)-C(21)-O(2)		
116.8(10)	C(23)-C(21)-C(24)		
91.2(12)	O(2)-C(21)-C(24)		
105.7(13)	C(23)-C(21)-C(22)		
112.4(10)	O(2)-C(21)-C(22)		
112.0(11)	C(24)-C(21)-C(22)		
107.0(14)	C(23)-C(21)-O(22)		

Transformações de simetria para geração dos átomos:

#1 $x, -y, -z$	#2 $-y, -z, x$	#3 $-z, x, -y$	#4 $y, -z, -x$	#5 $-x, y, -z$
#6 $-z, -x, y$	#7 y, z, x	#8 z, x, y	#9 $-x, -y, z$	#10 $-y, z, -x$
#11 $z, -x, -y$	#12 $-x, y, -z+1$	#13 $-z+1/2, -y+1/2, x+1/2$		
#14 $z-1/2, -y+1/2, -x+1/2$				

10.2. Dados de cálculo teórico para o complex 6

		HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
		O	O	V	V
Eigenvalues --		-0.29338	-0.28297	-0.00616	0.02641
141 (11 O) 1S		0.00001	0.00524	-0.00068	-0.00666
142 2S		0.00005	0.01274	-0.00162	-0.01608
143 3S		-0.00029	-0.02114	0.00231	0.02380
144 4S		0.00005	-0.03140	0.00515	0.03576
145 5S		0.00518	-0.01140	0.00698	0.15163
146 6PX		0.12616	0.01078	-0.08559	-0.01665
147 6PY		0.12670	-0.04912	-0.08342	0.01221
148 6PZ		-0.01230	-0.16258	0.01588	-0.12473
149 7PX		0.11139	0.00908	-0.07582	-0.01906
150 7PY		0.11291	-0.04303	-0.07422	0.01395
151 7PZ		-0.01179	-0.14487	0.01369	-0.11882
152 8PX		0.10940	-0.01873	-0.09015	-0.03441
153 8PY		0.10460	-0.01251	-0.09877	0.03758
154 8PZ		-0.00800	-0.13907	0.02301	-0.14986
155 (12 V) 1S		-0.00002	-0.00612	0.00113	0.00000
156 2S		0.00004	0.01567	-0.00345	0.00000
157 3S		-0.00015	-0.05774	0.00970	-0.00001
158 4S		-0.00005	-0.01259	0.00788	-0.00001
159 5S		-0.00010	-0.09088	0.00016	-0.00002
160 6S		-0.00012	-0.10886	0.02053	0.00005
161 7PX		0.00080	0.00001	-0.00001	0.00026
162 7PY		0.00001	0.00008	0.00021	0.00000
163 7PZ		-0.00107	-0.00001	-0.00002	0.04425

164	8PX	-0.00235	-0.00002	0.00002	-0.00078
165	8PY	-0.00002	-0.00023	-0.00057	0.00001
166	8PZ	0.00313	0.00003	0.00005	-0.12740
167	9PX	-0.00003	0.00000	0.00000	0.00021
168	9PY	0.00000	-0.00020	-0.00050	0.00000
169	9PZ	0.00052	0.00000	0.00000	-0.02615
170	10D 0	0.00045	0.39916	-0.07573	0.00009
171	10D+1	0.00000	-0.00115	-0.00003	0.00001
172	10D-1	-0.00233	0.00003	0.00003	0.00385
173	10D+2	0.00004	0.05250	0.54752	0.00027
174	10D-2	-0.00545	-0.00006	-0.00025	0.53076
175	11D 0	0.00028	0.24527	-0.05144	0.00006
176	11D+1	0.00000	-0.00044	-0.00024	0.00001
177	11D-1	-0.00212	0.00002	0.00002	0.00268
178	11D+2	0.00003	0.03206	0.37085	0.00018
179	11D-2	-0.00405	-0.00004	-0.00017	0.35356
180	12D 0	0.00013	0.11336	-0.03929	0.00005
181	12D+1	0.00000	-0.00052	0.00068	-0.00001
182	12D-1	0.00063	0.00000	0.00001	0.00175
183	12D+2	-0.00001	0.01341	0.29465	0.00018
184	12D-2	-0.00305	-0.00003	-0.00014	0.33835
185 (13 O)	1S	0.00024	0.00522	-0.00053	0.00665
186	2S	0.00056	0.01268	-0.00126	0.01605
187	3S	-0.00064	-0.02117	0.00164	-0.02363
188	4S	-0.00214	-0.03030	0.00500	-0.03678
189	5S	-0.00107	-0.01704	0.00009	-0.14499
190	6PX	-0.12701	0.00944	-0.08682	0.01673
191	6PY	0.12603	0.04971	0.08289	0.01155
192	6PZ	-0.00603	0.16165	-0.01555	-0.12428
193	7PX	-0.11225	0.00816	-0.07719	0.01856
194	7PY	0.11212	0.04381	0.07354	0.01322
195	7PZ	-0.00605	0.14380	-0.01378	-0.11840
196	8PX	-0.11029	-0.02121	-0.09319	0.04142

197	8PY	0.10572	0.01093	0.09779	0.03507
198	8PZ	-0.00298	0.13908	-0.01858	-0.14779
339 (24 O)	1S	0.00001	0.00524	-0.00067	0.00666
340	2S	0.00001	0.01275	-0.00161	0.01608
341	3S	0.00021	-0.02116	0.00230	-0.02380
342	4S	-0.00018	-0.03141	0.00512	-0.03576
343	5S	-0.00514	-0.01141	0.00693	-0.15156
344	6PX	0.12610	-0.01112	0.08562	-0.01664
345	6PY	-0.12675	-0.04874	-0.08340	-0.01226
346	6PZ	-0.01176	0.16262	-0.01583	-0.12470
347	7PX	0.11135	-0.00938	0.07584	-0.01906
348	7PY	-0.11296	-0.04268	-0.07420	-0.01399
349	7PZ	-0.01130	0.14492	-0.01365	-0.11880
350	8PX	0.10938	0.01844	0.09018	-0.03438
351	8PY	-0.10459	-0.01221	-0.09872	-0.03763
352	8PZ	-0.00756	0.13910	-0.02295	-0.14981
493 (35 O)	1S	-0.00022	0.00521	-0.00054	-0.00665
494	2S	-0.00051	0.01268	-0.00128	-0.01605
495	3S	0.00055	-0.02116	0.00169	0.02364
496	4S	0.00198	-0.03030	0.00503	0.03678
497	5S	0.00108	-0.01705	0.00031	0.14502
498	6PX	-0.12688	-0.00910	0.08678	0.01667
499	6PY	-0.12590	0.05011	0.08292	-0.01156
500	6PZ	-0.00639	-0.16157	0.01553	-0.12430
501	7PX	-0.11214	-0.00785	0.07715	0.01851
502	7PY	-0.11200	0.04418	0.07359	-0.01324
503	7PZ	-0.00637	-0.14372	0.01376	-0.11841
504	8PX	-0.11014	0.02151	0.09313	0.04135
505	8PY	-0.10569	0.01126	0.09785	-0.03508
506	8PZ	-0.00330	-0.13903	0.01854	-0.14781