

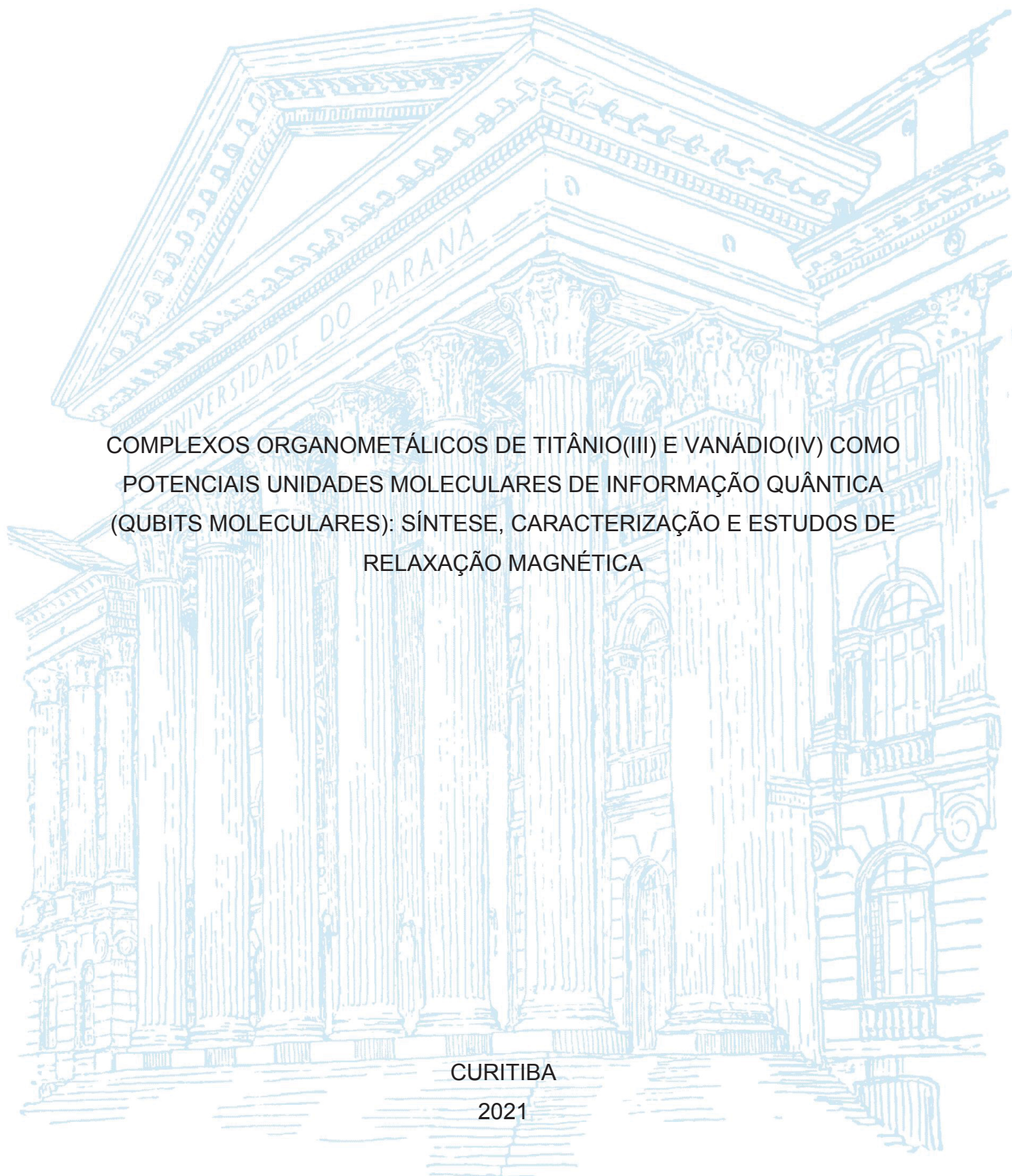
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUANA CAROL DE CAMARGO

COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE TITÂNIO(III) E VANÁDIO(IV) COMO  
POTENCIAIS UNIDADES MOLECULARES DE INFORMAÇÃO QUÂNTICA  
(QUBITS MOLECULARES): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE  
RELAXAÇÃO MAGNÉTICA

CURITIBA

2021



LUANA CAROL DE CAMARGO

COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE TITÂNIO(III) E VANÁDIO(IV) COMO  
POTENCIAIS UNIDADES MOLECULARES DE INFORMAÇÃO QUÂNTICA  
(QUBITS MOLECULARES): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE  
RELAXAÇÃO MAGNÉTICA

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

Orientação: Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares.

Coorientação: Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes.

CURITIBA

2021

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

C172c

Camargo, Luana Carol de

Complexos organometálicos de titânio(III) e vanádio(IV) como potenciais unidades moleculares de informação quântica (qubits moleculares): síntese, caracterização e estudos de relaxação magnética [recurso eletrônico] / Luana Carol de Camargo. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Orientador: Jaísa Fernandes Soares – Coorientador: Giovana Gioppo Nunes

1. Química quântica. 2. Computadores quânticos. 3. Titânio. 4. Vanádio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Soares, Jaísa Fernandes. III. Nunes, Giovana Gioppo. IV. Título.

CDD: 541.28

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LUANA CAROL DE CAMARGO** intitulada: **Complexos organometálicos de titânio(III) e vanádio(IV) como potenciais unidades moleculares de informação quântica (qubits moleculares): síntese, caracterização e estudos de relaxação magnética**, sob orientação da Profa. Dra. JAÍSA FERNANDES SOARES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

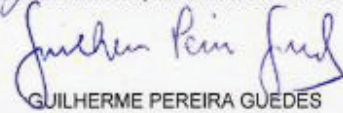
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Maio de 2021.



JAÍSA FERNANDES SOARES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



GUILHERME PEREIRA GUEDES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE)



RONNY ROCHA RIBEIRO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho à minha mãe, Janice, e ao meu querido companheiro Lucas, por todo apoio incondicional. Eles estiveram ao meu lado, acreditaram e me apoiaram em cada momento e desafio.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha mãe, Janice, por todo o apoio, compreensão e amparo despendidos nestes anos de estudo e distância. Obrigada pelo apoio. Ao meu pai, Joanir (*in memoriam*).

Ao meu companheiro, Lucas, pelo amor, incentivos, ajuda, paciência. Você foi imprescindível nessa jornada.

À Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares pela orientação, dedicação, paciência, e pela confiança depositada em mim durante essa intensa jornada de orientação.

À professora Dra. Giovana Gioppo Nunes pela coorientação e dedicação.

Aos meus professores e colegas da graduação da UDESC, por me incentivarem para dar esse grande passo em minha vida.

Aos colegas do grupo de pesquisa: José, Francielli, Sarita, Mattheus, Danilo e Matteo pelo convívio, auxílio e apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha querida amiga, Monica, a qual sempre me apoiou e aconselhou.

Aos professores e a todos os colegas do Laboratório de Bioinorgânica pelo acolhimento e momentos vivenciados.

À doutoranda Francielli Sousa Santana Seckler, pela resolução das estruturas de raios X de monocristal.

Ao Dr. Danilo Stinghen, pelo registro dos espectros de RPE e outras diversas contribuições ao trabalho.

Ao Professor Dr. Ronny Ribeiro, pelas contribuições dadas na avaliação do meu trabalho de qualificação, pela realização da simulação dos espectros de RPE, obrigada pelo conhecimento e ensinamentos passados para mim.

Ao Professor Dr. Herbert Winnischofer pela participação e contribuições feitas na avaliação do meu trabalho de qualificação.

Ao Dr. Matteo Briganti pela realização dos cálculos de mecânica quântica relatados neste trabalho.

À Profa. Dra. Roberta Sessoli, à Dra. Giulia Serrano e ao Prof. Dr. Matteo Mannini pelas medidas de susceptibilidade magnética e pelos estudos de

deposição em superfícies metálicas realizados no Departamento de Química da Università degli Studi di Firenze, Itália.

Ao Prof. Dr. Lorenzo Sorace, da Università degli Studi di Firenze, e ao Prof. Dr. Mario Chiesa, da Università degli Studi di Torino, Itália, pelas análises e interpretações dos espectros de RPE pulsada.

À técnica Grazielli Rocha pelo treinamento no equipamento Vertex.

Ao hialotécnico Geraldo B. de Paiva pelo suporte técnico.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de formação acadêmica e pela infraestrutura disponibilizada.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

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

## RESUMO

Nos últimos anos, em vista da demanda representada por altos volumes de dados e pela complexidade dos desafios computacionais a serem enfrentados com segurança e precisão, aumentar a velocidade e a capacidade de processamento de informações através da computação quântica se mostrou imprescindível. Neste contexto, o desenvolvimento e o aprimoramento de qubits (bits quânticos) tornou-se uma prioridade para a pesquisa desenvolvida em ambientes acadêmicos e empresariais. Dentre os diversos tipos de qubits, os sistemas moleculares baseados no spin eletrônico têm se mostrado atrativos em vista da sua versatilidade para a modulação de tempos de coerência quântica através de *design* químico. Complexos de titânio(III) e vanádio(IV), por sua vez, atraem interesse por apresentarem  $S = \frac{1}{2}$  e serem portanto candidatos a qubits de dois níveis. Neste trabalho nos propusemos a sintetizar, caracterizar e estudar os tempos de coerência quântica de complexos organometálicos do tipo sanduíche de titânio(III) e vanádio(IV) contendo ligantes planares insaturados. As sínteses foram inicialmente adaptadas a partir de rotas descritas na literatura, mas posteriormente foram desenvolvidas novas metodologias em nosso laboratório que resultaram em altos rendimentos. Os dois primeiros compostos sintetizados,  $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$  e  $[\text{CpV}^{\text{IV}}(\text{cht})]$  (Cp = ciclopentadienila; cot = ciclo-octatetraeno; cht = ciclo-heptatrieno), foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), difratometria de raios X em monocristal, análise elementar e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua e pulsada. Na determinação da dinâmica de spins (tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ ), ambos os produtos foram analisados em solução congelada com tolueno deuterado e em solução sólida com o complexo diamagnético  $[\text{CpTi}^{\text{IV}}(\text{cht})]$  como solvente. Os valores de  $T_m$  (tempo de coerência ou tempo de memória de fase) dos dois compostos paramagnéticos em solução sólida a 3% em mol foram baixos, entre 0,10 e 1,0  $\mu\text{s}$ ; contudo, em solução deuterada o  $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$  apresentou valores de  $T_m$  muito promissores entre 10 e 50  $\mu\text{s}$  em temperaturas abaixo de 20 K. O complexo de vanádio(IV), por sua vez, possui  $T_m$  entre 8 e 11  $\mu\text{s}$  nas mesmas condições. Estes valores são surpreendentemente altos para moléculas que contêm vários átomos de hidrogênio na vizinhança dos centros metálicos, os quais são eficientes em gerar decoerência. Por ser sublimável sob vácuo em temperaturas facilmente acessíveis, o  $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$  também foi utilizado em estudos de deposição em superfícies de ouro metálico. Ele se deposita na forma de uma monocamada sem decomposição e, através de cálculos mecânicos quânticos, confirmou-se que a deposição acontece de duas maneiras: com a molécula orientada verticalmente e o ligante  $\text{cot}^{2-}$  em contato com a superfície, ou com a molécula numa orientação aproximadamente horizontal, paralela à superfície. Com base nos resultados destes estudos de deposição, desenvolvemos uma nova rota de síntese para compostos análogos do tipo sanduíche contendo o ligante fluorenila em substituição à ciclopentadienila, com a finalidade de aumentar a área superficial do complexo e possivelmente provocar interações mais fortes com a superfície ou entre as camadas moleculares depositadas.

Palavras-chave: Quantum bits. Titânio(III). Vanádio(IV). Organometálico. Decoerência.

## ABSTRACT

In recent years, given the demand represented by high volumes of data and the complexity of computational challenges facing data security and precision, increasing the speed and capacity of information processing through quantum computing has proved to be essential. In this context, the development and improvement of qubits (quantum bits) have become a priority for research developed in academic and business environments. Among the various types of qubits, molecular systems based on the electronic spin have shown to be attractive because of their versatility for modulating quantum coherence times through chemical design. Complexes of titanium(III) and vanadium(IV) can generate interesting molecular qubits because they have spin states characterized by  $S = \frac{1}{2}$  and are therefore candidates for two-level qubits. In this work, we proposed to synthesize, characterize, and study the quantum coherence times of mixed sandwich complexes of titanium(III) and vanadium(IV) containing unsaturated planar ligands. The syntheses were initially adapted from routes described in the literature, but new methodologies were developed later in our laboratory that resulted in high yields. The first two synthesized compounds,  $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$  and  $[\text{CpV}^{\text{IV}}(\text{cht})]$  (Cp = cyclopentadienyl; cot = cyclooctatetraene; cht = cycloheptatriene), were characterized by infrared absorption spectroscopy (FT-IR), single-crystal X-ray diffractometry, elemental analysis and continuous wave and pulsed electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. In determining the dynamics of spins (relaxation times  $T_1$  and  $T_2$ ), both products were analyzed in a frozen solution with deuterated toluene and a solid solution with the diamagnetic complex  $[\text{CpTi}^{\text{IV}}(\text{cht})]$ . The  $T_m$  (coherence time) values for the two paramagnetic compounds in a 3 mol% solid solution were low, between 0.10 and 1.0  $\mu\text{s}$ ; however, in a deuterated frozen solution,  $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$  showed promising  $T_m$  values between 10 and 50  $\mu\text{s}$  at temperatures below 20 K. The vanadium(IV) complex, in turn, has  $T_m$  between 8 and 11  $\mu\text{s}$  under the same experimental conditions. These values are surprisingly high for molecules that contain various hydrogen nuclei in the vicinity of the metal centers, which are efficient in generating decoherence. Because  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  is sublimable under vacuum at easily accessible temperatures, it has also been used in deposition studies on metallic gold surfaces. It is deposited in the form of a monolayer without molecular decomposition. Through quantum mechanical calculations, it has been confirmed that deposition occurs in two ways: vertically, with the  $\text{cot}^{2-}$  ligand in contact with the surface, or with the molecule of the complex in an approximately horizontal orientation, parallel to the surface. Based on the results of these deposition studies, we developed a new synthetic route for analogous sandwich-type compounds containing fluorenyl ( $\text{Flu}^-$ ) to replace the cyclopentadienyl ligand and possibly lead to stronger interactions with the surface or between the deposited molecular layers.

Keywords: Quantum bits. Titanium(III). Vanadium(IV). Organometallic. Decoherence.

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1: Uma representação da esfera de Bloch exemplificando, à esquerda, os estados-limite  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  e, à direita, um dos possíveis estados de sobreposição de um qubit.<sup>5</sup> ..... 23
- FIGURA 2: Estrutura do ânion complexo em  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]$ .<sup>14</sup> As cores representam diferentes tipos de átomos: V (verde), C (cinza), S (amarelo). Por clareza, a estrutura do cátion não é representada. ... 27
- FIGURA 3: (a) Valores medidos de  $T_2$  em diferentes temperaturas para diferentes complexos.<sup>11</sup> Dados reportados para pares nitrogênio-vacância em diamante (NVC) e  $\text{N}@C_{60}$  (átomo de nitrogênio hospedado no interior de uma molécula de fulereno)<sup>16</sup> foram incluídos para permitir comparação. As representações estruturais de alguns dos compostos de coordenação destacados no gráfico são apresentadas na parte (b). ..... 27
- FIGURA 4: Estrutura do ânion complexo  $[\text{Cu}(\text{mnt})]^{2-}$ . As cores representam diferentes tipos de átomos: Cu (laranja), S (amarelo), C (cinza), N (azul). O cátion foi ocultado.<sup>17</sup> ..... 28
- FIGURA 5: Estrutura do complexo  $[\text{VO}(\text{dpm})_2]$ .<sup>6</sup> ..... 28
- FIGURA 6: Estrutura da ftalocianina de vanádio(IV),  $[\text{VOPc}]$ .<sup>18</sup> ..... 29
- FIGURA 7: (a) Representação ORTEP da estrutura do  $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ .<sup>25</sup> (b) Estrutura do  $[\text{V}(\text{cat})_3]$ . Na representação da direita, os átomos não identificados são carbonos (em cinza) e hidrogênios (em branco).<sup>26</sup> ..... 30
- FIGURA 8: Oscilação de Rabi produzida por uma sucessão de experimentos em que a duração do pulso de nutação é alterada progressivamente. Na parte superior da figura é indicada a sequência de pulsos utilizada em cada experimento. As esferas de Bloch indicam a orientação da magnetização resultante, após a aplicação do pulso de nutação, em alguns pontos da coleção de experimentos. O inserto mostra como o tempo de inversão do spin (“flip time”), que corresponde ao intervalo de tempo entre máximos e mínimos adjacentes na oscilação de Rabi, varia com a potência do campo de micro-ondas.<sup>14</sup> ..... 32
- FIGURA 9: Esboço da estrutura do dímero de titânio(III) formado em algumas das tentativas de obtenção do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ . Os átomos de hidrogênio foram

omitidos para melhor visualização. Os dados relativos à estrutura estão depositados no banco de dados cristalográficos de Cambridge ( <i>Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC</i> ) sob o código DCCPTI02.....	47
FIGURA 10: Espectro de absorção na região do infravermelho médio registrado para [CpTi(cot)]. As regiões de absorção do óleo mineral (Nujol) são indicadas por asteriscos.....	48
FIGURA 11: Comparação entre os espectros FT-IR experimental e calculados para o [CpTi(cot)] no vácuo (figura superior) e no cristal (inferior). Lembrar que, no espectro experimental, as absorções intensas em torno de 1440-1500 e 2900-3000 $\text{cm}^{-1}$ são características do óleo mineral usado para preparar a emulsão da amostra, e mascaram as bandas, menos intensas, do complexo. ....	49
FIGURA 12: (a) Representação ORTEP da estrutura de [CpTi(cot)], com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos englobam 50% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação ORTEP da cela unitária do composto, vista ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> .....	51
FIGURA 13: Desvios dos átomos de hidrogênio do plano dos ligantes cíclicos $\text{C}_n\text{H}_n$ , onde (a) representa anel com $n < 5$ e (b) representa anel com $n > 5$ . <sup>53</sup> .....	52
FIGURA 14: Espectros de RPE (banda X) registrados para uma solução de [CpTi(cot)] em tolueno na concentração de 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ . (a) Temperatura ambiente; (b) 77 K. Os valores dos parâmetros de RPE ( <i>g</i> , <i>A</i> ) foram obtidos por simulação (linha vermelha) dos espectros experimentais (em preto). ....	54
FIGURA 15: Espectros de RPE (banda X) registrados para [CpTi(cot)] em solução 1 $\text{mmol L}^{-1}$ em tolueno com variação de temperatura. A linha azul escura corresponde à solução congelada a 77K (mesmos sinais da Figura 14 acima). Esta solução foi descongelada gradativamente até a temperatura ambiente enquanto os espectros eram registrados em intervalos regulares de tempo. ....	56
FIGURA 16: (a) Representação ORTEP <sup>37</sup> da estrutura de [CpTi(cht)], com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos	

- englobam 50% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação ORTEP da cela unitária do composto. .... 58
- FIGURA 17: Espectro de absorção na região do infravermelho médio registrado para [CpTi(cht)] em emulsão com Nujol. .... 59
- FIGURA 18: Espectros da solução sólida a 3% em mol do [CpTi(cot)] no [CpTi(cht)] e dos seus componentes puros, ampliados na região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para melhor visualização. .... 62
- FIGURA 19: Espectro de RPE (banda X) dos cristais pulverizados de [CpTi(cot)] dispersos em [CpTi(cht)] (concentração esperada 3% em mol) a 77K. .... 63
- FIGURA 20: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_1$  (círculos) e  $T_m$  (quadrados) determinados por experimentos de RPE pulsada. O composto 1 é o [CpTi(cot)] e o composto 2 é o [CpTi(cht)]. Os símbolos em preto e branco referem-se, portanto, à solução sólida, enquanto os símbolos em verde e vermelho correspondem às medidas em tolueno deuterado. O inserto apresenta as oscilações de Rabi detectadas nos experimentos de natação, realizados com variação na intensidade do campo de micro-ondas (atenuações entre 0 e 9 dB). .... 65
- FIGURA 21: Vibrações degeneradas de baixa energia (“*ring bending*”) que envolvem o movimento simultâneo dos anéis de 5 e 8 membros no complexo sanduíche [CpTi(cot)], e que contribuem para o processo de relaxação spin-rede. Estes modos vibracionais foram previstos por cálculo teórico realizado pelo pós-doutorando Matteo Briganti com o uso do software ORCA 4.0,<sup>43</sup> a partir da geometria otimizada com base nos dados experimentais de difração de raios X.<sup>57</sup> .... 65
- FIGURA 22: Resultado da Transformada de Fourier das oscilações de Rabi registradas na solução 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$  de [CpTi(cot)] (em tolueno deuterado) a 80 K, para diferentes atenuações das micro-ondas (banda Q), de acordo com o inserto da Figura 20. No gráfico menor à direita, é mostrada a dependência linear da frequência das oscilações de Rabi com a intensidade do campo pulsado  $B_1$ . .... 67
- FIGURA 23: Monocamada de [CpTi(cot)] na superfície de Au(111): (a) Imagem de microscopia STM registrada com uma diferença de potencial de 1,5 V.

(b) Espectro fotoeletrônico na região de raios X (XPS) dos níveis internos 2p do Ti. Em (b), os dois picos identificados na figura (455 e 457 eV) correspondem a ionizações do nível  $2p_{3/2}$  do titânio, cada um deles tentativamente associado com uma orientação de deposição do complexo sanduíche. Já os sinais entre 460 e 464 eV dizem respeito a ionizações análogas, partindo neste caso do nível  $Ti\ 2p_{1/2}$ . ..... 68

FIGURA 24: Geometrias otimizadas de três diferentes configurações de adsorção de uma molécula de  $[CpTi(cot)]$  numa superfície de ouro metálico. Esquerda: orientada verticalmente, adsorvida pelo cot. Centro: orientada verticalmente, adsorvida pelo anel Cp. Direita: adsorvida horizontalmente. As energias de adsorção e as imagens STM simuladas para cada geometria estão representadas logo abaixo de cada orientação. .... 69

FIGURA 25: Modelo de quatro moléculas utilizado para simular o comportamento da monocamada para racionalização das imagens geradas por microscopia de tunelamento. .... 70

FIGURA 26: (a) Representação ORTEP<sup>37</sup> da estrutura de  $[CpV(cht)]$ , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos englobam 50% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação ORTEP da célula unitária do complexo. .... 73

FIGURA 27: Espectro de absorção na região do infravermelho médio registrado para  $[CpV(cht)]$  em pastilha com KBr seco. A região entre 2700 e 2000  $cm^{-1}$  não apresentou absorções e por isso foi omitida no eixo X. .... 74

FIGURA 28: Comparação entre os espectros de FT-IR experimental (linha preta) e calculado (linha vermelha) para o  $[CpV(cht)]$  no vácuo. .... 77

FIGURA 29: Espectros de RPE (onda contínua, banda X) para  $[CpV(cht)]$  em solução com tolueno na concentração de 1  $mmol\ L^{-1}$ : (a) Temperatura ambiente; (b) 77 K. .... 79

FIGURA 30: Espectro CW-EPR do  $[CpV(cht)]$  (banda X) em solução com tolueno (1,0  $mmol\ L^{-1}$ ) congelada rapidamente a 77 K (linha azul escura) e descongelada lentamente até a temperatura ambiente (linha vermelha). As interações super-hiperfinas com os hidrogênios do anel não são resolvidas. .... 80

- FIGURA 31: Representação da rotação dos anéis planares em torno do eixo que passa pelo centro dos anéis e pelo íon metálico nos complexos sanduíches mistos de interesse deste trabalho. Este modo vibracional foi previsto por cálculo teórico realizado pelo pós-doutorando Matteo Briganti com o uso do software ORCA 4.0,<sup>43</sup> a partir da geometria otimizada com base nos dados experimentais de difração de raios X.<sup>57</sup> Para o [CpTi(cot)], uma banda de absorção atribuída a este modo vibracional foi observada em  $62\text{ cm}^{-1}$  por Goffart e colaboradores,<sup>48</sup> e em aproximadamente  $80\text{ cm}^{-1}$  pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>57</sup> Para o análogo de vanádio, esta medida no infravermelho de baixa energia ainda deverá ser feita, mas foi calculada em cerca de  $43\text{ cm}^{-1}$ , a partir da geometria de raios X do [CpV(cht)] (Tabela 12). ..... 81
- FIGURA 32: Espectro de RPE (banda X) dos cristais pulverizados de [CpV(cht)] disperso em [CpTi(cht)] (concentração esperada 20% em mol) a 77K. .... 83
- FIGURA 33: Curvas de magnetização *versus* campo magnético em diferentes temperaturas para a solução sólida de [CpV(cht)] em [CpTi(cht)] (concentração nominal de 20% em mol; concentração estimada experimentalmente a 5 K = 17% em mol). ..... 84
- FIGURA 34: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_1$  determinados em soluções sólidas de [CpV(cht)] em [CpTi(cht)] por experimentos de RPE pulsada (à esquerda, concentração nominal de 2% em mol) e de susceptometria AC (à direita, concentração nominal de 20% em mol). Os símbolos preenchidos em vermelho e preto no gráfico à esquerda se referem aos componentes lento e rápido de  $T_1$ , respectivamente, obtidos por ajuste de curva. .... 86
- FIGURA 35: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_1$  determinados em soluções de [CpV(cht)] em tolueno deuterado e em [CpTi(cht)] por experimentos de RPE pulsada. Os símbolos em vermelho e preto se referem aos componentes lento e rápido de  $T_1$ , respectivamente, obtidos por ajustes de curvas. .... 87
- FIGURA 36: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_m$  determinados por experimentos de RPE pulsada. Os símbolos em vermelho são

referentes à solução 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em tolueno deuterado; em preto estão os resultados das medidas na solução sólida a 2 mol%.....	88
FIGURA 37: Estrutura do composto dimérico bisfluoreno isolado em algumas das tentativas de obtenção do [FluTi(cot)]. Os dados relativos à estrutura estão depositados no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC) sob o código BIFUOR.....	90
FIGURA 38: (a) Representação estrutural do [FluTi(cot)], com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos englobam 30% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação da célula unitária do complexo. ....	90
FIGURA 39: Comparação entre os espectros de FT-IR experimental e calculado por DFT para o [FluTi(cot)] no vácuo (linha azul) e no cristal (linha preta).....	93
FIGURA 40: Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho médio registrados para os complexos [FluTi(cot)] e [CpTi(cot)] em emulsão com Nujol. ....	95
FIGURA 41: Espectros de RPE (banda X) registrados para uma solução de [FluTi(cot)] em tolueno na concentração de 2 mmol L <sup>-1</sup> . (a) 77 K; (b) Temperatura ambiente. Os valores dos parâmetros de RPE foram obtidos por simulação (linha vermelha) dos espectros experimentais (em preto).....	97

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV médio para o composto [CpTi(cot)].....	48
TABELA 2: Principais dados cristalográficos para [CpTi(cot)].....	51
TABELA 3: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [CpTi(cot)].....	52
TABELA 4: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono e hidrogênio em [Ti(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )].....	53
TABELA 5: Principais dados cristalográficos para o [CpTi(cht)].....	58
TABELA 6: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [CpTi(cht)].....	59
TABELA 7: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para o composto [CpTi(cht)].....	60
TABELA 8: Valores calculados e obtidos para porcentagem de carbono e hidrogênio para formulação [Ti(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )] .....	61
TABELA 9: Principais dados cristalográficos para o [CpV(cht)] .....	73
TABELA 10: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [CpV(cht)] .....	74
TABELA 11: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para o composto [CpV(cht)] .....	75
TABELA 12: Correlação estrutural e espectroscópica entre os compostos [CpTi(cot)] e [CpV(cht)] .....	76
TABELA 13: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono e hidrogênio na formulação [V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )].....	82
TABELA 14: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono, hidrogênio e metais na solução sólida de [CpV(cht)] em [CpTi(cht)] (concentração esperada 20% em mol) .....	82
TABELA 15: Principais dados cristalográficos para o [FluTi(cot)] .....	91
TABELA 16: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [FluTi(cot)] .....	91
TABELA 17: Distâncias entre os metais e os anéis aromáticos nos complexos [CpTi(cot)] e [FluTi(cot)] .....	92

TABELA 18: Atribuições das bandas mais intensas do espectro vibracional calculado por DFT para o complexo [FluTi(cot)].....	93
TABELA 19: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono e hidrogênio em [(C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> )Ti(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )].....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC	– Corrente alternada
<i>Bit</i>	– <i>Binary digit</i>
cht	– Ciclo-heptatrieno
cot	– Ciclo-octatetraeno
Cp	– Ciclopentadieno
DC	– Corrente direta (contínua)
DFT	– Teoria do funcional da densidade
Flu	– Fluoreno
FT-IR	– Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
Qubit	– <i>Quantum bit</i>
RMN	– Ressonância Magnética Nuclear
RPE	– Ressonância Paramagnética Eletrônica
STM	– Microscopia de varredura por tunelamento
$T_1$	– Tempo de relaxação spin-rede
$T_2$	– Tempo de relaxação spin-spin
$T_m$	– Tempo de coerência de estados de sobreposição quântica
thf	– Tetra-hidrofurano
UHV	– <i>Ultra high vacuum</i>
XPS	– Espectroscopia fotoeletrônica na região de raios X

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	21
1.1	Técnicas de medida e tempos de relaxação $T_1$ e $T_2$ .....	30
1.2	Sistemas de interesse deste trabalho .....	33
2.	OBJETIVOS .....	34
2.1	Objetivo geral .....	34
2.2.	Objetivos específicos .....	34
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1.	Informações gerais .....	35
3.2	Técnicas experimentais e instrumentação .....	35
3.2.1	Análise elementar .....	35
3.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	35
3.2.3	Difratometria de raios X de monocristal .....	35
3.2.4	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) .....	36
3.2.5	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pulsada 36	
3.3	Purificação dos Solventes .....	39
3.3.1	Purificação do tolueno <sup>46</sup> .....	39
3.3.2	Purificação do tetra-hidrofurano (thf) <sup>46</sup> .....	39
3.3.3	Purificação do diclorometano <sup>46</sup> .....	40
3.4	Reagentes .....	40
3.5	Sínteses .....	40
3.5.1	Síntese do complexo [CpTi(cot)] .....	41
3.5.2	Síntese do complexo [CpTi(cht)] .....	41
3.5.3	Preparação da solução sólida de [CpTi(cot)] em [CpTi(cht)] a 3% em mol 42	
3.5.4	Síntese de [Cp <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub> ] .....	42
3.5.5	Síntese de [CpV(cht)] .....	43

3.5.6	Preparação da solução sólida de [CpV(cht)] em [CpTi(cht)] a 2% em mol 43	
3.5.7	Síntese de [TiCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> ] .....	43
3.5.8	Síntese de [FluTi(cot)], Flu• = fluorenila .....	44
3.5.9	Cálculos da estrutura eletrônica e dos espectros vibracionais de moléculas de [CpTi(cot)] isoladas e na cela unitária.....	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
4.1	Preparação do complexo paramagnético de titânio(III), [CpTi(cot)].....	46
4.2	Preparação do composto diamagnético de titânio(IV), [CpTi(cht)] .....	56
4.3	Preparação da solução sólida de [CpTi(cot)] em [CpTi(cht)] (3% em mol) 61	
4.4	Medidas de RPE pulsada para determinação de T <sub>1</sub> e T <sub>2</sub> .....	63
4.5	Deposição do [CpTi(cot)] em superfície de Au(111).....	67
4.6	Síntese do [CpV(cht)] .....	70
4.7	Preparação da solução sólida de [CpV(cht)] em [CpTi(cht)].....	82
4.8	Medidas de RPE pulsada para determinação de T <sub>1</sub> e T <sub>2</sub> .....	85
4.9	Síntese do [FluTi(cot)] .....	88
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....	99
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101
	ANEXO 1 .....	107

## 1. INTRODUÇÃO

Em 1946, a pedido do exército americano, a empresa *Electronic Control Company* desenvolveu um dos primeiros computadores eletrônicos digitais de uso geral, o ENIAC (*Electronic Numerical Integrator and Computer*). Este computador funcionava com base em resistores e válvulas, e a velocidade de seus cálculos era da ordem de milésimos de segundos.<sup>1</sup> Cerca de 15 anos depois, a segunda geração de computadores, os quais funcionavam com transistores, já era capaz de realizar cálculos com uma velocidade de microssegundos. Os computadores da terceira geração funcionavam com circuitos integrados, que substituíram os transistores e já apresentavam dimensões menores e maior capacidade de processamento, além de realizarem cálculos em nanossegundos.<sup>2</sup> A quarta geração, por sua vez, continuou a seguir a tendência de miniaturização de componentes e o aperfeiçoamento dos circuitos integrados, o que aumentou ainda mais a velocidade e capacidade de processamento de dados.<sup>2</sup>

Atualmente, um dos supercomputadores mais rápidos do mundo, o *Summit* da IBM, é capaz de resolver 200 quatrilhões de cálculos por segundo e possui mais de 200 mil núcleos de processamento.<sup>3</sup> Ele está instalado no *Oak Ridge National Laboratory*, o maior laboratório científico a serviço do Departamento de Energia dos Estados Unidos, e é empregado por exemplo para modelar supernovas e mudanças climáticas, projetar novos materiais e investigar as bases biológicas de doenças como o câncer e a COVID-19. Contudo, conforme cresce a demanda por análises de dados numerosos e simulações ainda mais complexas, a necessidade de computadores capazes de processar mais rapidamente quantidades maiores de informação também cresce, atingindo um ponto em que nenhum computador clássico é capaz de realizar tal tarefa num período de tempo aceitável.

Para este tipo de situação já se torna necessário o emprego de computadores quânticos, os quais fazem uso de qubits e estão em franco desenvolvimento.<sup>4</sup> Na realidade um computador quântico não é uma versão mais rápida, maior ou menor, de um computador comum. Em vez disso, é um tipo diferente de computador, projetado para controlar o emprego de funções de onda mecânico-quânticas coerentes em diferentes operações lógicas. O

desenvolvimento e a aplicação tecnológica de qubits pode acelerar o progresso da computação quântica e desencadear uma nova revolução tecnológica permitindo capacidades computacionais inigualáveis para a simulação de ligações químicas, interações bioquímicas e mecanismos de ação de catalisadores e medicamentos com precisão.<sup>4</sup> Na computação clássica, tais estudos requerem aproximações significativas, podendo levar a resultados imprecisos.

Os qubits são, em uma definição simples, sistemas mecânico-quânticos que, em contraste com os bits clássicos, podem existir não apenas em dois estados, aqui representados como  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ , mas também em qualquer sobreposição coerente deles. Um qubit pode ser representado vetorialmente em três dimensões pelo uso da Esfera de Bloch, mostrada na Figura 1.<sup>5</sup> À esquerda temos as duas possibilidades-limite, os estados  $|0\rangle$  ao norte e  $|1\rangle$  ao sul, enquanto à direita temos uma possível combinação (sobreposição) desses estados. Ao contrário do bit clássico e em consequência destas sobreposições, o qubit pode apresentar um número muito maior de estados, com cada um deles podendo ser visto como uma seta apontando para qualquer ponto da esfera. Cada um destes pontos no espaço pode ser interpretado como uma combinação linear das funções das ondas correspondentes aos estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ , ou, como representado acima da seta na Figura 1,  $|\Psi\rangle = a_0|0\rangle + a_1|1\rangle$ , com a soma dos módulos dos coeficientes de participação ( $a_0$  e  $a_1$ ) ao quadrado igual a um.

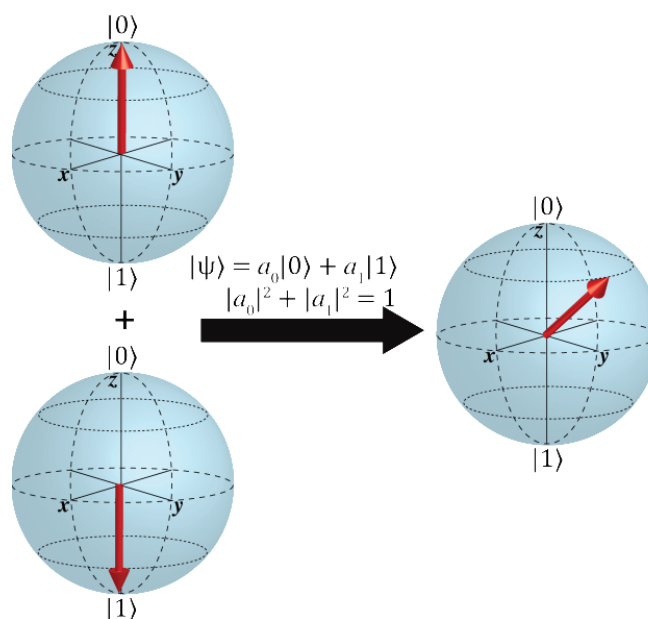


FIGURA 1: Uma representação da esfera de Bloch exemplificando, à esquerda, os estados-limite  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  e, à direita, um dos possíveis estados de sobreposição de um qubit.<sup>5</sup>

Qubits podem ser baseados em materiais supercondutores, fótons,<sup>6, 7</sup> íons ou átomos aprisionados em matrizes,<sup>7</sup> ou spins (nucleares ou eletrônicos). Em qubits baseados em supercondutores, de uma maneira simplificada, uma corrente sem resistência é estabelecida em um circuito fechado e a sobreposição dos estados é induzida por sinais de micro-ondas. Qubits supercondutores são empregados na maioria de computadores quânticos atualmente em utilização; contudo, eles perdem facilmente a coerência, além de precisarem de temperaturas na ordem de miliKelvins para funcionarem corretamente. Já qubits baseados em fótons são interessantes por que os fótons são relativamente livres da decoerência que assola outros sistemas quânticos, além de existirem detectores de fóton único (feitos de silício) que operam em temperatura ambiente, com 70% de eficácia. Contudo, entre os grandes problemas desta abordagem estão a perda de fótons durante o processo, que é comparável à decoerência de  $T_2$  nos outros tipos de qubits, e as dificuldades em se atingir as interações entre fótons que são necessárias para o controle de múltiplos qubits.<sup>7</sup> Qubits baseados em íons aprisionados em matrizes, por sua vez, foram a base do primeiro circuito quântico básico em 1995. Suas operações são menos propensas a erros e os estados de sobreposição quântica de íons individuais duram mais do que aqueles em qubits supercondutores. Além disso, os qubits supercondutores tendem a

interagir apenas com seus vizinhos mais próximos, enquanto os íons presos em matrizes podem interagir com muitos outros, o que torna mais fácil executar alguns cálculos complexos.<sup>8</sup> Contudo estes últimos são mais lentos na interação do que os qubits supercondutores, e há limites para o número de íons que podem ser capturados em uma única “armadilha” na matriz. O uso de spins eletrônicos, por sua vez, é interessante para o desenvolvimento de qubits porque a sobreposição dos seus estados quânticos pode ser provocada pela aplicação de pulsos de radiação eletromagnética, como os empregados na ressonância paramagnética eletrônica (RPE).<sup>6</sup> Isso evita a necessidade de temperaturas extremamente baixas, como em supercondutores, ou uso de lasers de alta tecnologia para o confinamento em retículos óticos, como nos íons aprisionados. Além disso, o estudo destes qubits (baseados em spins eletrônicos) é facilitado pela acessibilidade das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica em ambientes acadêmicos.

Dentre os qubits baseados em spin eletrônicos, os pares nitrogênio-vacância em diamantes são amplamente estudados<sup>9, 10</sup> por possuírem um tempo de coerência quântica longo; contudo, sua organização e seu acoplamento para realizar operações lógicas são difíceis de controlar. Neste contexto, os qubits moleculares apresentam vantagens, já que podem ser organizados em superfícies (por deposição em camadas) para o desenvolvimento de interfaces em dispositivos em nanoescala.<sup>11</sup> Para estes compostos também pode-se modular interações spin-spin intra ou intermoleculares através de *design* molecular racional.<sup>12</sup> Além disso, os compostos moleculares podem ser mais adequados do que os defeitos em sólidos estendidos para satisfazer alguns dos pré-requisitos rigorosos de Di Vincenzo para o funcionamento de qubits,<sup>13</sup> que incluem um sistema físico escalável com qubits bem caracterizados, ou seja, com parâmetros físicos precisamente conhecidos e um estado fundamental bem definido.

Um requisito essencial para que uma molécula seja um potencial qubit baseado em spin eletrônico é que ela seja paramagnética, não sendo obrigatório apresentar apenas um elétron desemparelhado ( $S = \frac{1}{2}$ ). Um qubit pode ser qualquer sistema de spins que, em certo regime, exiba dois ou mais estados acessíveis por técnicas espectroscópicas ou magnéticas, como dois níveis  $\pm M_J$  degenerados do estado fundamental de íons lantanídeos altamente

anisotrópicos.<sup>11</sup> Outro ponto importante é que este estado fundamental esteja isolado energeticamente na molécula, tão isolado quanto possível de qualquer estado excitado, para que represente uma base adequada de dois níveis para a sobreposição quântica.<sup>11</sup>

Entre as condições necessárias para o desenvolvimento de tecnologia baseada em qubits, talvez uma das mais exigentes seja o tempo de coerência. Este é o tempo durante o qual as informações armazenadas em um qubit são mantidas sem perda. Esta perda pode ocorrer em decorrência da interação do spin eletrônico com os fônons (vibrações da rede cristalina em que as moléculas estão embebidas), ou com spins nucleares próximos, ou interações dipolares (spin-spin) com qubits vizinhos. Uma estimativa desse tempo de coerência (ou tempo de vida do estado de sobreposição, ou tempo de memória de fase),  $T_m$ , é obtida por experimentos spin-eco (sequência de dois pulsos spin-eco de Hahn)<sup>14</sup> como os empregados na determinação do tempo de relaxação spin-spin,  $T_2$ , por Ressonância Magnética Nuclear.<sup>15</sup> Nestes experimentos,  $T_m$  é um dos parâmetros extraídos do ajuste das curvas de decaimento da magnitude do eco; o segundo parâmetro,  $x$  (*stretching parameter*), varia com a densidade e a mobilidade de spins nucleares (como de  $^1\text{H}$ ) nas vizinhanças dos spins eletrônicos.<sup>16, 17</sup> Dependendo destas variáveis e da distância em relação aos spins eletrônicos, spins nucleares podem contribuir significativamente para o decaimento dos estados de coerência dos qubits. Em sistemas moleculares cujo *design* minimiza o efeito dos spins nucleares, o parâmetro de *stretching* ( $x$ ) é próximo de 1, e  $T_m$  praticamente corresponde a  $T_2$ .

A relaxação spin-spin, ou relaxação transversal genuína, da qual  $T_2$  é a constante de tempo, ocorre quando há trocas de energia (e conseqüentemente mudanças de estados  $M_s$ ) entre os spins eletrônicos do sistema de interesse; isso faz com que eles percam a coerência de fase na precessão em torno da direção do campo magnético estático aplicado. Desta forma, a magnetização resultante (que provém da sobreposição quântica) diminui de magnitude à medida que os momentos magnéticos que a compõem defasam.

O tempo de coerência mínimo para uma aplicação tecnológica deve ser pelo menos  $10^4$  vezes maior do que o tempo necessário para uma operação lógica individual, para permitir computação quântica sem erros.<sup>11</sup> No caso de qubits baseados em spins eletrônicos, atualmente busca-se moléculas com  $T_2 \geq$

100  $\mu\text{s}$  (tempo para a realização de um número suficiente de operações lógicas sem perder informações), preferencialmente acima da temperatura de nitrogênio líquido (80 K), para minimizar custos operacionais. Contudo, essa combinação de  $T_2$  e alta temperatura de operação ainda é um objetivo desafiador para os qubits moleculares, e está longe de ser alcançada.

Bons tempos de memória de fase ( $T_m$ ) registrados experimentalmente para sistemas moleculares estão na faixa de microssegundos ( $\mu\text{s}$ ), como o observado para  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{V}^{\text{IV}}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{18}$  (Figura 2); este complexo apresenta o valor recorde de  $T_2 = 675 \mu\text{s}$  a 10 K (Figura 3) quando dissolvido em  $\text{CS}_2$ . Um dos fatores que contribuíram para este sucesso foi a ausência de átomos de hidrogênio no ânion complexo, cujos spins nucleares poderiam contribuir para a relaxação do spin eletrônico do vanádio(IV). Cabe ressaltar que, neste experimento, empregou-se o complexo com cátions tetrafenilfosfônios deuterados. A escolha do dissulfeto de carbono como solvente também não foi aleatória; ela deveu-se ao fato dos seus átomos constituintes também não apresentarem spin nuclear nos seus isótopos mais abundantes. Por outro lado, a realização desse estudo em solução congelada com  $\text{CS}_2$  limitou a faixa de temperaturas de medida (10 a 120 K) em relação a possíveis experimentos no estado sólido. Este complexo foi apontado por Graham *et al*<sup>19</sup> como o composto molecular que possui o  $T_2$  mais alto conhecido, superando materiais promissores como os pares nitrogênio-vacância no diamante (NVC) e os átomos de nitrogênio inseridos em fulereno ( $\text{N}@\text{C}_{60}$ ), como representado na Figura 3.

Entre os potenciais qubits moleculares mais estudados, o complexo que mais se aproximou desse valor alto de  $T_2$  foi o  $(\text{PPh}_4-d_{20})_2[\text{Cu}(\text{mnt})_2]$ , onde  $\text{mnt}^{2-} = \text{maleonitrila-1,2-ditiolato}$  (Figuras 3 e 4) e  $\text{PPh}_4-d_{20}$  é o cátion tetrafenilfosfônio deuterado. Ele apresentou  $T_2 = 68 \mu\text{s}$  a 7 K e, a 180 K,  $T_2$  foi aproximadamente igual a 4  $\mu\text{s}$ . Esta medida foi feita com o complexo dissolvido em uma matriz diamagnética do seu análogo de níquel em uma concentração de 0,01% em mol.<sup>19</sup>

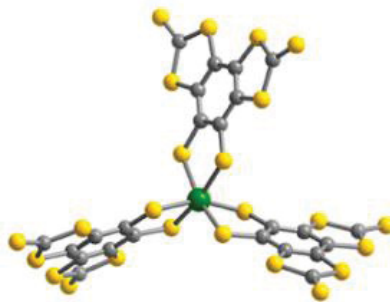


FIGURA 2: Estrutura do ânion complexo em  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]$ .<sup>18</sup> As cores representam diferentes tipos de átomos: V (verde), C (cinza), S (amarelo). Por clareza, a estrutura do cátion não é representada.

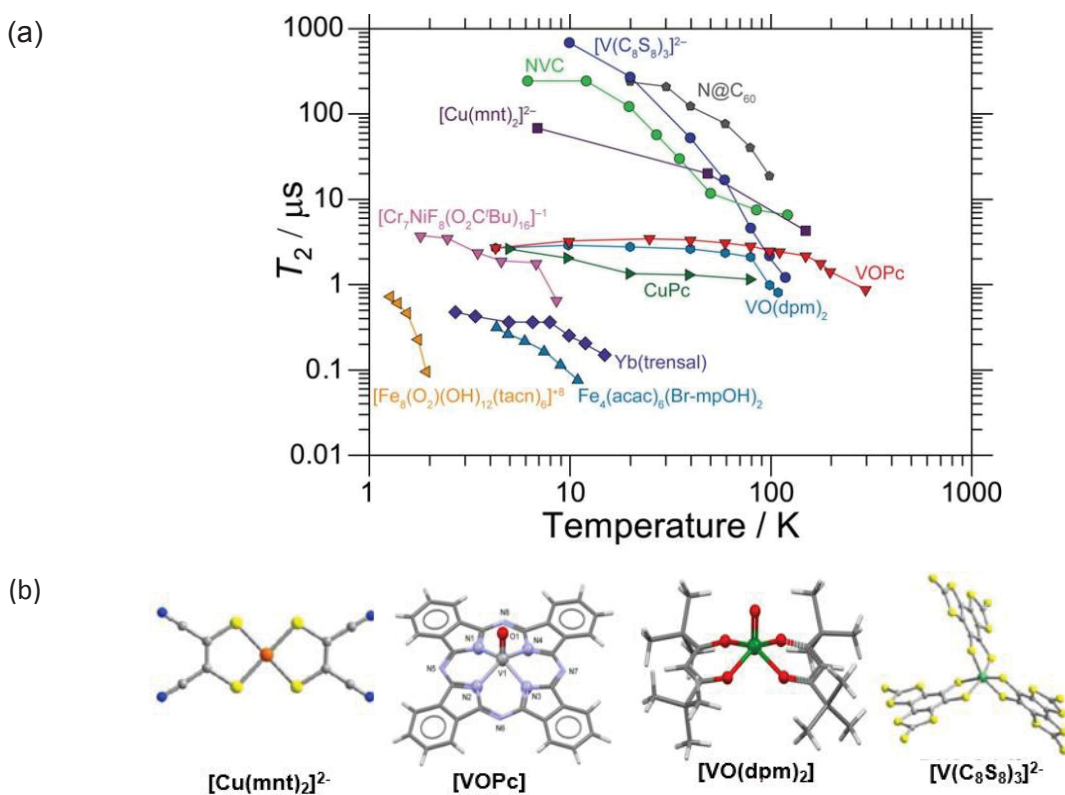


FIGURA 3: (a) Valores medidos de  $T_2$  com variação de temperatura para diferentes complexos.<sup>11</sup> Dados reportados para pares nitrogênio-vacância em diamante (NVC) e  $\text{N}@\text{C}_{60}$  (átomo de nitrogênio hospedado no interior de uma molécula de fulereno)<sup>20</sup> foram incluídos para permitir comparação. As representações estruturais de alguns dos compostos de coordenação destacados no gráfico são apresentadas na parte (b).

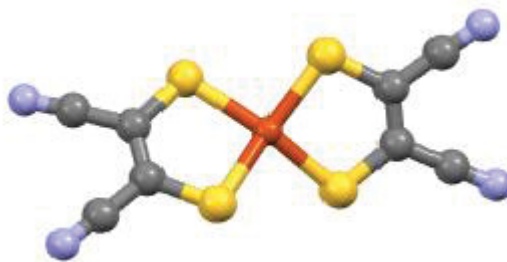


FIGURA 4: Estrutura do ânion complexo  $[\text{Cu}(\text{mnt})]^{2-}$ . As cores representam diferentes tipos de átomos: Cu (laranja), S (amarelo), C (cinza), N (azul). O cátion foi ocultado.<sup>21</sup>

Entre os complexos de vanádio(IV), os quais estão entre os focos deste trabalho, o complexo  $[\text{VO}(\text{dpm})_2]$  (Hdpm = dipivaloilmetano, Figura 5)<sup>6</sup> apresentou um valor de  $T_m$  quase independente da temperatura, indo de 2,7 a 2,1  $\mu\text{s}$  em uma faixa de 4 a 80 K (Figura 3). Este valor é relativamente alto para uma molécula que apresenta muitos hidrogênios, pois estes átomos, além de possuírem spin nuclear, também participam de certos tipos de vibração C—H que podem atuar como agentes de relaxação.

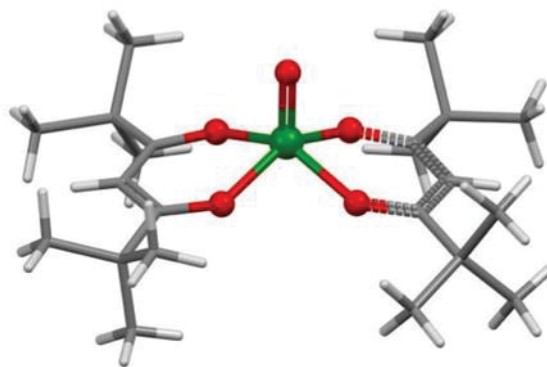


FIGURA 5: Estrutura do complexo  $[\text{VO}(\text{dpm})_2]$ .<sup>6</sup>

Outro complexo de vanádio(IV) que apresenta valores de  $T_m$  semelhantes aos do  $[\text{VO}(\text{dpm})_2]$  é o composto  $[\text{VO}(\text{Pc})]$  (Pc = ftalocianina, Figuras 3 e 6). Neste complexo,  $T_m$  é quase independente da temperatura em uma ampla faixa que se estende de 4,3 a 150 K, variando de 3,41 a 2,04  $\mu\text{s}$ . Interessantemente, a 300 K o valor medido é de cerca de 1  $\mu\text{s}$ , um dos maiores valores já registrados à temperatura ambiente.<sup>22</sup> Este é um dos grandes desafios nessa área, pois sistemas que necessitam de resfriamento até a temperatura de hélio líquido (4 K),

ou temperaturas inferiores, gerariam grandes despesas para sua utilização comercial.

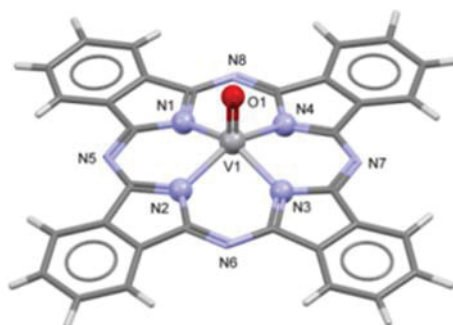


FIGURA 6: Estrutura da ftalocianina de vanádio(IV), [VOPc].<sup>22</sup>

Neste mesmo estudo, o [VOPc] foi analisado em uma diluição com seu análogo diamagnético [TiOPc]. Estudos em soluções sólidas, além de viabilizar o uso de diferentes concentrações do soluto paramagnético, também permitem que os estudos de coerência quântica sejam conduzidos numa faixa mais ampla de temperaturas, pois não há derretimento da amostra como nas soluções líquidas congeladas. A diluição também permite, geralmente, evitar abaixamentos em  $T_2$  causados por interações spin-spin intermoleculares, pois na diluição os centros paramagnéticos ficam mais distantes uns dos outros. Outro ponto interessante deste complexo é sua planaridade, que permite a deposição orientada em diferentes superfícies.<sup>22</sup> Neste contexto, estudos de deposição em Ag, Si, e Pb foram realizados para investigar a natureza e a força das interações entre o substrato (semi)metálico e o spin eletrônico na molécula de [VOPc], e avaliar o potencial do complexo para a construção futura de dispositivos de processamento quântico baseados em moléculas.<sup>23, 24</sup>

No nosso grupo de pesquisa, a preparação e a investigação espectroscópica e magnética de complexos  $d^1$  de vanádio(IV) 'não-óxido', ou seja, compostos em que os ligantes não incluem o íon  $O^{2-}$ , são temas centrais de diversos trabalhos.<sup>25, 26, 27, 28</sup> O complexo  $[V(OAd)_4]$  ( $OAd^- = 1$ -adamantóxido) (Figura 7a)<sup>29</sup>, por exemplo, apresentou  $T_m$  de cerca de 4  $\mu s$  praticamente independente da temperatura entre 5 e 40 K. Este valor é interessante quando notamos que os ligantes adamantóxidos são ricos em hidrogênios, os quais podem facilitar a decoerência. Este valor é comparável aos de outros complexos

de vanádio(IV) não-óxido como o  $[V(\text{cat})_3]^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{cat}$  = catecol, Figura 7b),<sup>30</sup> o que confirma o bom desempenho de sistemas moleculares contendo vanádio(IV) frente ao decaimento do estado de sobreposição quântica, e portanto o seu potencial na área de qubits moleculares.

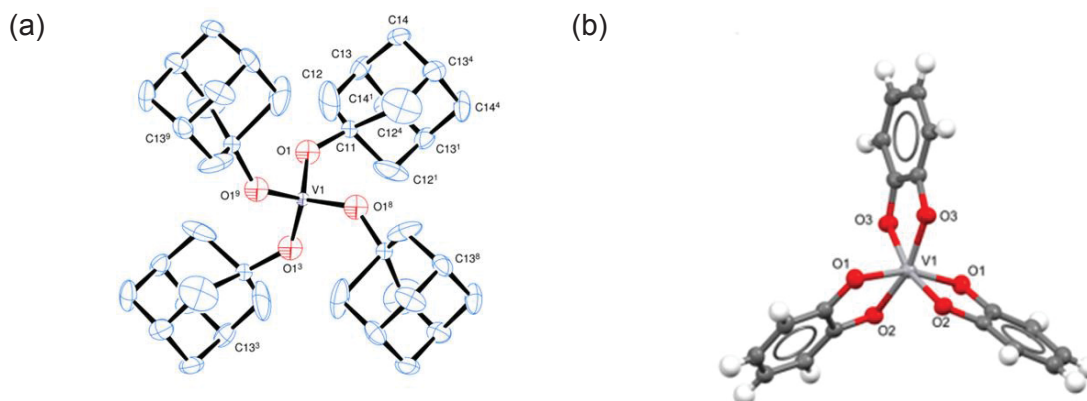


FIGURA 7: (a) Representação ORTEP da estrutura do  $[V(\text{OAd})_4]$ .<sup>29</sup> (b) Estrutura do  $[V(\text{cat})_3]$ . Na representação da direita, os átomos não identificados são carbonos (em cinza) e hidrogênios (em branco).<sup>30</sup>

### 1.1 Técnicas de medida e tempos de relaxação $T_1$ e $T_2$

A susceptometria de corrente alternada (AC), uma técnica usada em conjunto com a ressonância paramagnética eletrônica pulsada para identificar espécies químicas que apresentam relaxação lenta da magnetização e tempos longos de coerência,<sup>12</sup> permite a medida da susceptibilidade magnética dinâmica, a qual é feita através da imersão da amostra em um campo magnético oscilante. Com essa técnica pode-se estudar a velocidade com que o momento magnético do material responde às mudanças de orientação do campo externo oscilante, e medir o tempo de relaxação da magnetização ( $\tau$ ).<sup>31</sup> Já a RPE pulsada permite medir diretamente os tempos de relaxação spin-rede,  $T_1$ , e spin-spin,  $T_2$ , através de sequências de pulsos apropriadas como inversão-recuperação e spin-eco respectivamente.<sup>32</sup>

Nesta dissertação serão mencionadas medidas dos tempos de relaxação spin-rede,  $T_1$ , e spin-spin,  $T_2$ , das amostras produzidas durante o desenvolvimento deste trabalho. A elucidação da contribuição dos fônons (vibrações de arranjos periódicos de átomos ou moléculas) para a decoerência

dos bits quânticos é feita pela análise de  $T_1$ , que se relaciona às trocas de energia entre o sistema de spins e as vibrações da rede em que estão inseridos.<sup>18</sup> Tais trocas energéticas levam ao restabelecimento da distribuição de equilíbrio das populações de spin eletrônico após a perturbação que, no caso das medidas de interesse deste trabalho, corresponde à aplicação de um pulso de radiação eletromagnética para excitação da amostra e indução da sobreposição quântica. O valor de  $T_1$  corresponde ao inverso da constante de velocidade desse processo de relaxação,<sup>33</sup> e é comparável ao tempo de relaxação da magnetização  $\tau$  medido por susceptometria AC.

Os tempos de relaxação spin-rede e spin-spin estão fortemente relacionados. Teoricamente, o valor de  $T_2$  pode no máximo igualar-se a  $T_1$ , mas na prática  $T_2$  pode ser significativamente menor porque outros processos, além da interação com os fônons, afetam o tempo de vida do estado de sobreposição quântica. Quando o acoplamento spin-fônon é pouco eficiente em temperaturas baixas, ou seja,  $T_1$  é longo o suficiente para não afetar  $T_2$ , e a concentração de spins eletrônicos desemparelhados na amostra é mantida baixa, a presença de spins nucleares (de ligantes ou solventes) na vizinhança dos spins eletrônicos é um dos principais fatores que aceleram a decoerência.<sup>18, 21, 34</sup>

Outro experimento importante para os propósitos do presente trabalho é o de natação (“inclinação”), que é feito por RPE pulsada (como as medidas de  $T_1$  e  $T_2$ ), e investiga a possibilidade de se colocar um potencial qubit em diferentes estados de sobreposição quântica. Neste experimento, um pulso de micro-ondas de duração variável, chamado pulso de natação, é aplicado à amostra para perturbar a sua magnetização de equilíbrio (Figura 8). O pulso de natação é seguido por outros dois pulsos, de  $90^\circ$  ( $\pi$ ) e  $180^\circ$  ( $\pi/2$ ), que servem para detectar o ângulo de inclinação da magnetização (induzido pelo pulso inicial) em relação à sua orientação de equilíbrio, e permitem medir a intensidade do sinal induzido no detector (intensidade do eco).

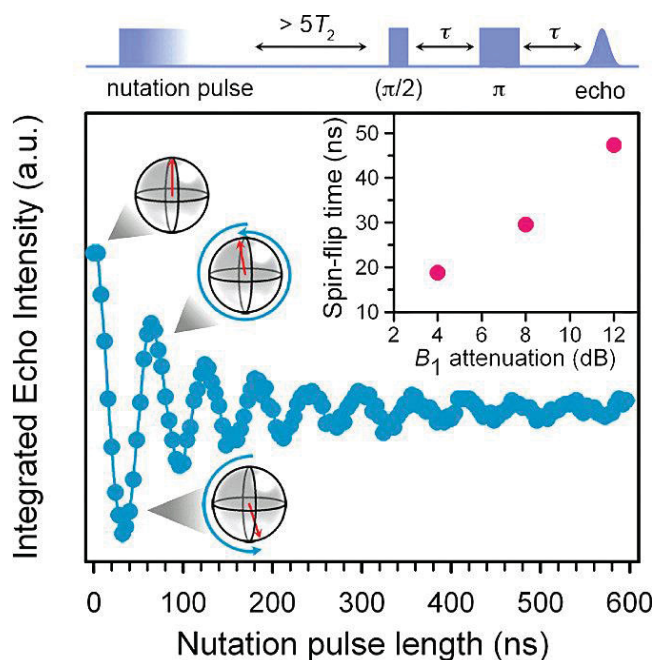


FIGURA 8: Oscilação de Rabi produzida por uma sucessão de experimentos em que a duração do pulso de nutação é alterada progressivamente. Na parte superior da figura é indicada a sequência de pulsos utilizada em cada experimento. As esferas de Bloch indicam a orientação da magnetização resultante, após a aplicação do pulso de nutação, em alguns pontos da coleção de experimentos. O inserto mostra como o tempo de inversão do spin (“flip time”), que corresponde ao intervalo de tempo entre máximos e mínimos adjacentes na oscilação de Rabi, varia com a potência do campo de micro-ondas.<sup>18</sup>

Todo este procedimento é realizado com a amostra mergulhada no campo magnético estático do espectrômetro de RPE. Nesta situação, é importante observar que, sem a aplicação do pulso de nutação, os spins eletrônicos quantizados adotam apenas as orientações correspondentes aos estados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  (Figura 1, à esquerda). Assim, qualquer alinhamento da magnetização fora das orientações quantizadas (“inclinação”), decorrente do pulso de nutação, constitui uma sobreposição dos dois níveis. A composição de cada sobreposição específica é por sua vez ditada pelo ângulo de nutação, o qual depende da potência e da duração do pulso de micro-ondas. O experimento é então repetido diversas vezes, aumentando-se a duração do pulso ou, alternativamente, modificando-se a sua potência. No primeiro caso, a variação na duração do pulso leva o sinal medido no detector (após cada sequência de três pulsos – parte superior da Figura 8) a exibir uma oscilação contínua (denominada oscilação de Rabi), com uma frequência característica (a frequência de Rabi; ver Figura 8).

Esta oscilação ocorre à medida que a composição da sobreposição recém-criada percorre todas as combinações possíveis dos dois estados quantizados.<sup>18</sup>

## 1.2 Sistemas de interesse deste trabalho

Diferentemente dos complexos estudados anteriormente (Figura 3), os sistemas de interesse neste trabalho abrangem compostos organometálicos do tipo sanduíche contendo vanádio(IV) não-óxido e titânio(III), para os quais não há praticamente nenhum estudo de coerência quântica. Desta forma, esta dissertação descreve a síntese, caracterização e investigação das propriedades de relaxação magnética de compostos organometálicos de íons  $d^1$  que poderão atuar como possíveis qubits moleculares com  $S = 1/2$ , e que serão estudados tanto na forma pura (*in bulk*) quanto como solutos em uma matriz diamagnética de titânio(IV). Estes compostos organometálicos possuem ligantes planares em arranjo estrutural do tipo sanduíche. Para o preparo dessas amostras, inicialmente foi empregada uma rota sintética análoga à descrita na literatura,<sup>35, 36</sup> a qual foi modificada posteriormente. Os produtos foram submetidos a caracterização estrutural por difração de raios X em monocristal e espectroscópica na região do infravermelho, além de análise elementar; em seguida, os complexos *in bulk* e as soluções (sólidas e líquidas) foram submetidos a análises magnéticas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e realizar estudos de tempos de relaxação magnética e coerência quântica de complexos organometálicos de titânio(III) e vanádio(IV) contendo ligantes orgânicos planares, com vistas à compreensão de requisitos para a obtenção de potenciais bits quânticos moleculares baseados no spin eletrônico.

### 2.2. Objetivos específicos

- Preparação e purificação de complexos organometálicos do tipo sanduíche de titânio(III) e vanádio(IV) de formulação geral  $[\text{CpM}^{\text{III/IV}}(\text{L})]$ , em que  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$  e  $\text{L}^{n-}$  é um ligante poli-insaturado planar (ver Materiais e Métodos), tanto por rotas inéditas quanto por modificação de procedimentos relatados na literatura;
- Caracterização de todos os produtos por análise elementar e difratometria de raios X em monocristais;
- Caracterização do comportamento espectroscópico dos novos complexos através do emprego de técnicas de absorção na região do infravermelho e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua e pulsada;
- Caracterização do comportamento magnético dos produtos em campo magnético estático e oscilante;
- Para os complexos mais promissores, realização de estudos de deposição sobre superfícies metálicas após evaporação em condições de vácuo ultra-alto (UHV), para análise do efeito da deposição sobre as propriedades magnéticas dos produtos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Informações gerais

Todos os experimentos descritos a seguir foram realizados em atmosfera de  $N_{2(g)}$  (pureza 99,999%, White Martins) e fazendo uso das técnicas de Schlenk e/ou *glove-box*.

#### 3.2 Técnicas experimentais e instrumentação

##### 3.2.1 Análise elementar

A análise elementar foi realizada pelo Laboratório Medac Ltd (Chobham, Surrey, Inglaterra). As amostras foram pesadas em atmosfera de argônio no interior de uma *glove-box*. Os equipamentos utilizados foram um analisador Thermal Scientific Flash EA 1112 Series Elemental Analyser (para a determinação dos teores de C e H por combustão) e o espectrômetro Varian Vista MPX ICP-OES (para as análises dos teores de titânio e vanádio).

##### 3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) médio (400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) foram registrados em emulsões com óleo mineral (Nujol) ou em pastilhas com KBr, com o uso de um espectrofotômetro Bruker Vertex 70 (resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ ). O óleo mineral apresentou bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) em  $2900\ \delta(\text{C-H, CH}_3)$ ,  $1450\ \nu(\text{C-H, CH}_2)$ ,  $1350\ \nu(\text{C-H, CH}_3)$  e  $720\ \rho(\text{C-H, CH}_2)$ , que serão indicadas nos espectros por asteriscos. Os espectros dos compostos estáveis ao ar foram feitos em pastilhas preparadas com KBr seco.

##### 3.2.3 Difratomia de raios X de monocristal

A análise por difratometria de raios X de monocristal foi realizada no Departamento de Química da UFPR, utilizando um difratômetro Bruker D8

Venture equipado com detector de área Photon100 com tecnologia CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), fontes de radiação monocromática de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) e dispositivo Kryoflex II para realização de coletas em temperaturas baixas. Para a realização da análise foi selecionado um fragmento cristalino de uma porção de cristais imersos em óleo mineral, o qual foi transferido cuidadosamente para um *microloop* MiTeGen que foi fixado no goniômetro do difratômetro. Os dados foram processados utilizando o programa APEX3<sup>37</sup> e as estruturas foram determinadas por métodos diretos – SHELXS-97<sup>38</sup> – ou por faseamento intrínseco – SHELXT-15 – utilizando o programa WinGX.<sup>39</sup> As figuras foram feitas utilizando os programas ORTEP3 for Windows<sup>40, 41</sup> e Diamond.<sup>42</sup> O método de correção da absorção utilizado foi o Multi-Scan. Os parâmetros de célula unitária encontrados nas medidas foram comparados com dados da literatura utilizando a base de dados do CSD (*Cambridge Structural Database*). As estruturas moleculares e cristalinas foram resolvidas e refinadas pela doutoranda Francielli Sousa Santana Seckler, do PPGQ/UFPR.

#### 3.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE de onda contínua em banda X (9,75 GHz) foram obtidos nos estados sólido e líquido (solução em tolueno com concentração igual a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), na temperatura ambiente e em baixa temperatura (77 K), em um espectrômetro Bruker EMX Micro disponível no Departamento de Química da UFPR. Nos experimentos no estado sólido, a amostra foi previamente pulverizada em atmosfera de N<sub>2(g)</sub> e em seguida analisada. Estas análises foram feitas com a colaboração do pós-doutorando Danilo Stinghen e do Prof. Ronny R. Ribeiro, do DQUI/UFPR.

#### 3.2.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pulsada

As medidas de RPE pulsada foram realizadas em um espectrômetro Bruker Elexsys E580 nas frequências das bandas X e Q, no Departamento de Química da Universidade de Torino (Itália). Temperaturas entre 4,5 e 250 K foram atingidas com o uso de um criostato de fluxo contínuo de hélio CF935, da Oxford

Instruments. As medidas de  $T_m$  foram feitas pelo uso de uma sequência spin-eco de Hahn com dois pulsos,  $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ - $\tau$ -eco. O intervalo entre pulsos ( $\tau$ ) foi variado a partir de um valor inicial de 120 ns, com incrementos de 8 ns (821 pontos). As durações dos pulsos  $\pi/2$  e  $\pi$  foram de 16 e 32 ns respectivamente. As medidas de  $T_1$ , por sua vez, foram realizadas com a sequência de inversão-recuperação,  $\pi$ -T- $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ - $\tau$ -eco, com um tempo de espera inicial entre pulsos (T) de 1000 ns (com incrementos posteriores), pulsos  $\pi/2$  e  $\pi$  de 16 e 32 ns respectivamente, e  $\tau$  fixo em 400 ns. As oscilações de Rabi foram coletadas pelo uso da sequência  $\pi_{\text{RABI}}$ -T- $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ - $\tau$ -eco, onde o pulso  $\pi_{\text{RABI}}$  foi incrementado de 2 a 3196 ns em passos de 4ns (800 pontos),  $\pi/2$  e  $\pi$  tiveram durações de 16 e 32 ns respectivamente, e  $\tau$  foi fixado em 400 ns. Estes experimentos de nutação foram realizados numa temperatura fixa (80 K), enquanto a atenuação do amplificador de micro-ondas foi variada de 0 a 9 dB. Os espectros no domínio do tempo foram então submetidos a transformada de Fourier para fornecer as frequências de Rabi características.

### 3.2.6. Medidas de susceptibilidade magnética em campo magnético oscilante (susceptometria AC)

As medidas de suscetibilidade AC foram realizadas na faixa de temperatura de 3,0 a 80 K, com campos magnéticos de até 8,5 T, em amostras policristalinas de [CpTi(cot)] (cot = ciclo-octatetraeno) e de [CpV(cht)] (cht = ciclo-heptatrieno) dissolvidos em [CpTi(cht)] na concentração nominal de 20% em mol. O equipamento utilizado foi um *Physical Property Measurement System* (PPMS) da Quantum Design, equipado com um susceptômetro AC operando na faixa de frequências de 10 Hz a 10 kHz. Os dados de susceptibilidade magnética foram corrigidos para as contribuições diamagnéticas dos ligantes e da matriz diamagnética usando constantes de Pascal.<sup>43</sup> Estes experimentos foram realizados pela Profa. Roberta Sessoli, no Departamento de Química da Universidade de Florença.

### 3.2.7. Ensaios de deposição do [CpTi(cot)] em superfícies de ouro metálico, Au(111)

Estes experimentos foram realizadas no Laboratório de Magnetismo Molecular (LaMM) da Universidade de Florença sob a coordenação da Dra. Giulia Serrano e supervisão dos professores Matteo Mannini e Roberta Sessoli. Devido à sensibilidade das moléculas do complexo [CpTi(cot)] ao ar, antes do transporte as amostras foram seladas em uma ampola de vidro em atmosfera inerte. Para a deposição em ultra-alto vácuo ( $2 \times 10^{-8}$  mbar, UHV), as amostras foram transferidas para o cadinho de sublimação em uma *glove-box* preenchida com N<sub>2</sub> seco; a seguir, o cadinho foi selado e colocado diretamente na conexão a vácuo do sublimador.

A superfície de Au(111) foi preparada em UHV a partir de um monocristal de Au(111) comercial por ciclos de pulverização catódica (*sputtering*) com íons Ar (energia de 1,5 keV), seguidos de recozimento (*annealing*) a 770 K. A limpeza e reconstrução da superfície do substrato metálico foram controladas e verificadas, após a preparação, por medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e microscopia de varredura por tunelamento (STM).

As moléculas de [CpTi(cot)] foram depositadas em UHV expondo a superfície de Au(111) ao fluxo molecular do complexo vaporizado, com o substrato e o cadinho mantidos à temperatura ambiente. A sublimação do composto organometálico a 100 °C produziu os mesmos resultados de deposição de monocamada observados no procedimento realizado à temperatura ambiente.

### 3.2.8. Análises por Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM)

A caracterização por STM dos filmes moleculares depositados na superfície de Au(111) foi realizada com o emprego de um microscópio de varredura por tunelamento de temperatura variável marca Omicron colocado em conexão a vácuo com a câmara de sublimação molecular. Imagens STM dos substratos metálicos limpos foram coletadas à temperatura ambiente, enquanto as amostras com depósitos moleculares foram resfriadas a 30 K, a fim de estabilizar as moléculas durante a varredura. Estas medidas também foram realizadas no LaMM (UNIFI) sob a coordenação da Dra. Giulia Serrano.

### 3.2.9. Análises por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As análises por XPS foram realizadas com uma fonte de radiação monocromática Al K $\alpha$  microfocada (XR-MF + Focus 600, marca SPECS,  $h\nu=1486,7$  eV) e um analisador de elétrons com detector multicanal (SPECS Phoibos 150 1DLD). Os espectros foram registrados em modo de emissão normal usando uma energia de passagem de 40 eV, com o feixe monocromático de raios X irradiando a amostra com um ângulo de 54,44 $^\circ$  em relação ao analisador. Os espectros de XPS foram analisados usando o software CasaXPS<sup>44</sup> e ajustados usando uma correção de fundo (*background*) do tipo Shirley.<sup>45</sup> Estas análises também foram coordenadas pela pós-doutoranda Giulia Serrano (LaMM, UNIFI).

## 3.3 Purificação dos Solventes

### 3.3.1 Purificação do tolueno<sup>46</sup>

Foram adicionados cerca de 4 g de sódio metálico na forma de fio a uma garrafa contendo 1 L de tolueno, e a mistura foi deixada em repouso por 24 horas. Em seguida, o solvente foi transferido para uma segunda garrafa, recebeu nova adição de sódio metálico em fio e foi deixado em repouso por mais 24 horas. Depois disso o tolueno foi transferido para um balão de 500 mL contendo fios de sódio metálico (2 g) e benzofenona (como indicador) para ser destilado para uso imediato.

### 3.3.2 Purificação do tetra-hidrofurano (thf)<sup>46</sup>

Em uma garrafa contendo 1 L de thf foram adicionados 10 g de sulfato ferroso. Depois de cinco dias, o solvente foi filtrado e transferido para outra garrafa contendo 5 g de hidróxido de potássio, na qual permaneceu em repouso por mais três dias. Em seguida, o thf foi filtrado e transferido para uma terceira garrafa onde foram adicionados cerca de 5 g de sódio metálico na forma de fio, sobre o qual permaneceu por outros quatro dias. O solvente então foi finalmente

transferido para um balão de 250 mL contendo fios de sódio metálico (2 g) e benzofenona (como indicador) para ser destilado para uso imediato.

### 3.3.3 Purificação do diclorometano<sup>46</sup>

Em um balão foram adicionados aproximadamente 500 mL de diclorometano juntamente com 10 g de hidreto de cálcio (CaH<sub>2</sub>). Depois de dois dias, o solvente foi transferido para outro balão e recebeu uma nova adição de 5 g de CaH<sub>2</sub>. O solvente foi então destilado a 50 °C e armazenado a 4 °C em frasco de Schlenk.

## 3.4 Reagentes

Os materiais de partida bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)diclorotitânio(IV), bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)diclorovanádio(IV), n-butil-lítio (soluções 2,5 e 1,6 mol L<sup>-1</sup> em hexano, Aldrich), ciclopentadienil-sódio (solução 2 mol L<sup>-1</sup> em thf) e cloreto de cobre(I) foram todos adquiridos da Aldrich e utilizados sem purificação adicional. O tetracloreto de titânio, TiCl<sub>4</sub>, foi fornecido pela Merck e também foi utilizado sem purificação adicional. Já o ciclo-octatetraeno (cot) e ciclo-heptatrieno (cht), também fornecidos pela Aldrich, passaram por cinco ciclos de congelamento-vácuo-descongelamento e em seguida foram estocados na *glove-box* sobre peneira molecular 4 Å previamente ativada a vácuo sob aquecimento. O fluoreno (Aldrich), por sua vez, foi recristalizado a -20 °C a partir de uma solução saturada em tolueno seco sob atmosfera inerte.

## 3.5 Sínteses

As sínteses descritas a seguir foram inicialmente baseadas na literatura,<sup>35, 36</sup> mas sofreram alterações de acordo com a disponibilidade de reagentes e a infraestrutura de laboratório disponível no DQUI/UFPR.

### 3.5.1 Síntese do complexo [CpTi(cot)]

Em um balão de Schlenk foram adicionados 1,18 g (4,74 mmol) de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)diclorotitânio(IV), [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>], que apresentava cor vermelha intensa. Em seguida, dentro da *glove-box*, foi pesado 0,748 g (7,11 mmol) de ciclo-octatetraeno, que foi transferido para um balão de Schlenk e diluído com 30 mL de thf, resultando em uma solução amarelada. Após essa etapa os dois reagentes foram misturados, formando uma suspensão vermelha que foi resfriada a -5 °C em banho de gelo e NaCl. Em seguida foram adicionados 5,68 mL (14,4 mmol) de solução de n-butil-lítio (2,6 mol L<sup>-1</sup> em hexano), o que imediatamente fez a cor do sistema mudar para castanho-esverdeada. A mistura foi deixada retornar lentamente até a temperatura ambiente, sendo mantida em agitação por 13 h. Após este período o solvente foi evaporado a vácuo, deixando um pó marrom no interior do balão. Este resíduo foi sublimado a vácuo por 4 h (temperatura máxima do banho de silicone igual a 160 °C), formando cristais verdes com rendimento de 90% com base na formulação [CpTi(cot)]. O produto verde foi recristalizado em tolueno a -20 °C (rendimento de recristalização de 42,7% com base na formulação [CpTi(cot)]).

### 3.5.2 Síntese do complexo [CpTi(cht)]

Esta síntese foi conduzida de forma semelhante à descrita no item 3.5.1. Inicialmente, 1,17 g (4,70 mmol) de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)diclorotitânio(IV), [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>], foram pesados em um balão de Schlenk. Em seguida, dentro da *glove-box*, 1,64 g (17,82 mmol) de ciclo-heptatrieno foram dissolvidos em 50 mL de thf, resultando em uma solução levemente amarelada. Após essa etapa os dois reagentes foram misturados, formando uma suspensão vermelha que foi resfriada a -5 °C. Em seguida, 8,72 mL de solução de n-butil-lítio (13,95 mmol, solução 1,6 mol L<sup>-1</sup> em hexano) foram adicionados à mistura reacional com auxílio de uma seringa, o que imediatamente levou a uma mudança de cor para azul intensa. A mistura foi deixada retornar lentamente até a temperatura ambiente, permanecendo em agitação por aproximadamente 16 h. Após este período o solvente foi evaporado a vácuo, produzindo um resíduo marrom que foi sublimado também a vácuo (aproximadamente 10<sup>-3</sup> Torr) por 6 h e 30 minutos (temperatura

máxima do banho de silicone igual a 160 °C). A sublimação produziu cristais azuis (que estavam recobertos por um óleo esverdeado) em rendimento de 83,28% com base na formulação [CpTi(cht)]. Estes cristais foram solubilizados em tolueno e resfriados a -20 °C para recristalização, produzindo finalmente cristais azuis claros com rendimento de recristalização igual a 43,09%.

### 3.5.3 Preparação da solução sólida de [CpTi(cot)] em [CpTi(cht)] a 3% em mol

[CpTi(cot)] (6,2 mg, 0,0285 mmol) e [CpTi(cht)] (178,7 mg, 0,875 mmol) foram pesados na glove-box e dissolvidos juntos em aproximadamente 20 mL de tolueno. A solução azul foi mantida em agitação à temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas, sendo então filtrada por Celite e resfriada a -20 °C. Após um dia, foram isolados 100 mg de cristais de cor azul intensa (rendimento: 54,1% em massa).

### 3.5.4 Síntese de [Cp<sub>2</sub>VCl<sub>2</sub>]

O material de partida triclorotris(tetra-hidrofurano)vanádio(III), *mer*-[VCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (2,54 g, 6,80 mmol), foi adicionado a uma mistura de 60 mL de thf e 15 mL de hexano, formando uma suspensão rosa. Após resfriamento a -5 °C, foram adicionados 6,8 mL de uma solução 2,0 mol L<sup>-1</sup> de ciclopentadieneto de sódio (NaCp) em thf (13,6 mmol), formando uma solução roxa escura. Esta suspensão foi mantida em agitação em temperatura baixa (-3 °C) por 40 minutos para então receber a adição de cloreto de cobre(I) sólido (1,00 g, 10,2 mmol). A mistura resultante foi colocada em refluxo por 3 horas a 80 °C, e depois disso foi mantida em agitação por 2 dias à temperatura ambiente. Após filtração, uma mistura de sólidos contendo o produto (verde) e cobre metálico (vermelho) foi isolada e separada por dissolução do produto verde em diclorometano, seguida por filtração por Celite. Após esta filtração, que é usualmente muito lenta, a solução verde resultante foi resfriada a -20 °C e, após 48 h, microcristais de cor verde foram isolados com rendimento de 39,9% com base na formulação [Cp<sub>2</sub>VCl<sub>2</sub>].

### 3.5.5 Síntese de [CpV(cht)]

Dentro da *glove-box* foi pesado o ciclo-heptatrieno (0,68 g, 7,37 mmol) que foi misturado a cerca de 50 mL de thf. A solução amarela clara formada foi retirada da *glove-box* e adicionada a 0,50 g (1,98 mmol) de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)diclorovanádio(IV), formando uma suspensão verde. O balão foi então resfriado a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  e recebeu a adição de 2,1 mL de solução de n-butil-lítio  $2,5\text{ mol L}^{-1}$  em hexano (5,25 mmol), quando se notou que a cor do sistema mudou para marrom. A mistura de reação foi mantida em agitação por 15 h para retornar lentamente à temperatura ambiente. Depois disso o solvente foi evaporado a vácuo em banho de óleo ( $35\text{ }^\circ\text{C}$ ), deixando um resíduo sólido roxo no balão. Este sólido foi sublimado primeiramente a  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 h, e os cristais roxos obtidos foram separados. Em seguida, o sólido remanescente foi sublimado a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura do banho de óleo) por 5 h, produzindo cristais de cor púrpura no gargalo do balão de sublimação, com um rendimento de 65,85%. O sólido cristalino foi raspado e dissolvido em 60 mL de tolueno, e a solução foi concentrada a vácuo até cerca de 15 mL e filtrada por Celite. Depois de cerca de 24h a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , cristais losangulares de cor púrpura foram isolados por filtração (rendimento de 40,7% com base na formulação [CpV(cht)]).

### 3.5.6 Preparação da solução sólida de [CpV(cht)] em [CpTi(cht)] a 2% em mol

[CpV(cht)] (5,0 mg, 0,025 mmol) e [CpTi(cht)] (0,2353 g, 1,153 mmol) foram pesados na *glove-box* e dissolvidos juntos em aproximadamente 24 mL de tolueno. A solução azul foi mantida em agitação à temperatura ambiente por aproximadamente uma hora. Em seguida, o volume de solvente foi reduzido a vácuo, a solução foi filtrada por Celite e foi em seguida resfriada a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Após um dia, foram isolados 90 mg de cristais de cor azul cobalto (rendimento da recristalização: 37,5% em massa).

### 3.5.7 Síntese de [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]

Essa síntese foi realizada pelo doutorando José Severiano Carneiro Neto, com a ajuda da doutoranda Sarita Wisbeck. Em um balão com 80 mL de hexano

resfriado em banho de gelo, foram adicionados 10 mL (91,2 mmol) de tetracloreto de titânio (medido com uma seringa bem seca e purgada com N<sub>2</sub>). Em seguida, 40 mL de thf foram adicionados à solução incolor, o que formou imediatamente uma grande quantidade de sólido amarelo; este último foi seco exaustivamente a vácuo e armazenado em atmosfera inerte. Rendimento: 28 g, 92%, com base na formulação [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>].

**Atenção:** o tetracloreto de titânio puro é um líquido incolor extremamente reativo frente à umidade presente no ar ou em solventes não tratados. A reação produz cloreto de hidrogênio (HCl) gasoso e dióxido de titânio, que tende a entupir agulhas quando formado. Este reagente (TiCl<sub>4</sub>) só deve ser manipulado em capela de exaustão e por pessoal treinado, utilizando vidraria e solventes bem secos.

### 3.5.8 Síntese de [FluTi(cot)], Flu\* = fluorenila

Em um balão de Schlenk, 0,554 g de fluoreno recristalizado (3,33 mmol) foram dissolvidos em 60 mL de tolueno. Esta solução foi resfriada a -5 °C para a adição de 1,33 mL (3,33 mmol) de n-butil lítio (2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexano), o que produziu uma solução amarelada; esta última foi mantida em agitação por três dias à temperatura ambiente. A suspensão alaranjada resultante foi usada *in situ* na etapa seguinte da reação, considerando-se um rendimento de 90% para a desprotonação do fluoreno. Na sequência, um balão com 40 mL de tolueno recebeu a adição de 0,3990 g (3,82 mmol) de ciclo-octatetraeno (cot), e foi resfriado a -5 °C para a adição de 3,1 mL (7,75 mmol) de n-butil lítio (mesma solução 2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexanos); a solução resultante permaneceu em agitação a baixa temperatura por cerca de 30 minutos. Em paralelo, 0,90 g (2,69 mmol) de tetraclorobis(tetra-hidrofurano)titânio(IV) foi dissolvido em 40 mL de tolueno, formando uma solução castanha escura que recebeu a adição da solução de cot<sup>2-</sup> e da suspensão de fluorenil-lítio, nesta ordem, sempre em banho de gelo. Após estas adições, a mistura reacional adquiriu uma cor roxa escura. O sistema permaneceu no banho de gelo, com agitação, até atingir a temperatura ambiente; depois disso foi mantido por mais dois dias em agitação nesta temperatura. Após este período, a mistura reacional foi filtrada, teve o seu volume reduzido sob vácuo e foi resfriada a -20 °C. Após 24 horas, 0,24 g de um sólido roxo

microcristalino foram isolados (rendimento de 28,4% com base na formulação  $C_{21}H_{17}Ti$ ).

### 3.5.9 Cálculos da estrutura eletrônica e dos espectros vibracionais de moléculas de [CpTi(cot)] isoladas e na cela unitária

Os orbitais moleculares de fronteira e o espectro vibracional da molécula [CpTi(cot)] isolada foram calculados ao nível de Teoria do Funcional de Densidade com o programa ORCA 4.0 em sistema operacional Linux.<sup>47</sup> A geometria da molécula foi otimizada primeiramente no vácuo, com o funcional PBE0. Os orbitais de fronteira e o tensor g foram calculados com o funcional B2PLYP. Os cálculos das frequências vibracionais também foram realizados no ORCA, em nível DFT e com o funcional PBE0. O espectro vibracional das moléculas no cristal foi calculado no mesmo nível de teoria e com o mesmo método numérico por meio do programa CP2K,<sup>48</sup> mas nesse segundo caso com condições de limite periódicas para simular o material no *bulk*. O pacote de programas CP2K<sup>48</sup> e o funcional PBE foram usados para executar todas as otimizações de geometria e as simulações de estrutura eletrônica por DFT para as moléculas na fase cristalina e na superfície. Estes cálculos foram realizados pelo pós-doutorando Matteo Briganti, com o uso da infraestrutura computacional do Departamento de Química da Universidade de Florença.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Preparação do complexo paramagnético de titânio(III), [CpTi(cot)]

A metodologia de síntese empregada na obtenção do complexo paramagnético [CpTi(cot)] foi inicialmente baseada na literatura.<sup>49</sup> Na rota adaptada em nosso laboratório, foi utilizada uma suspensão de [CpTiCl<sub>3</sub>] em tolueno, à qual foi adicionado o ciclooctatetraeno e magnésio metálico na proporção 1: 1,5: 1,3 em mol. Essa mistura de reação foi mantida em refluxo por sete horas a 135 °C e foi então filtrada a quente. O filtrado, verde esmeralda, foi resfriado a -20 °C por dois dias, após os quais foram isolados microcristais verdes claros com um rendimento médio de 22%.

Contudo, essa rota de síntese funcionou bem no nosso laboratório apenas duas vezes, e então se passou a observar a formação de um sólido microcristalino verde escuro ao invés do produto desejado. Esta descontinuidade no sucesso da reação se deve provavelmente ao lote de ciclo-octatetraeno utilizado, pois, após a 2<sup>a</sup> reação, foi empregado um novo lote de aspecto visivelmente diferente do primeiro, e em todas as reações subsequentes o pó verde escuro, microcristalino, foi obtido. Como a quantidade de cada lote deste reagente líquido adquirido da Aldrich é baixa (5 g), e o líquido ainda deve ser desaerado e secado antes do uso nas reações, tentativas de purificação adicional por destilação são dificultadas.

O sólido verde escuro foi submetido a uma verificação de cela unitária através de análise por difração de raios X em monocristal, que revelou a formação de um complexo binuclear de titânio(III), já antes sintetizado, com pontes cloretos e dois ligantes ciclopentadienilas (Cp), assim como mostra a Figura 9.<sup>50</sup> A obtenção deste dímero, que não contém o ânion cot<sup>2-</sup>, sugere problemas na redução do cot no decorrer da reação. Isso pode se dever à baixa qualidade do reagente, que se apresentava amarelo e com precipitação de um sólido vermelho, quando deveria ser um líquido incolor ou levemente amarelado.

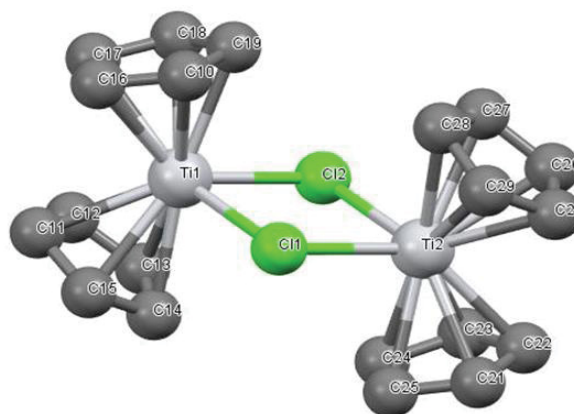


FIGURA 9: Esboço da estrutura do dímero de titânio(III) formado em algumas das tentativas de obtenção do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Os dados relativos à estrutura estão depositados no banco de dados cristalográficos de Cambridge (*Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC*) sob o código DCCPTI02.

Então essa metodologia foi novamente adaptada, substituindo-se o ciclooctatetraeno por um novo lote e optando-se pela utilização do *n*-butil-lítio<sup>36</sup> como redutor, em analogia com o uso de reagentes de Grignard como redutores na literatura, para outros compostos.<sup>36, 51</sup> Neste caso, após a sublimação o rendimento de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  foi de até 90%, comparado com rendimentos de 20-40% relatados nas sínteses por outros métodos.<sup>35, 49, 51</sup> Os outros autores não citam recristalização do produto após a sublimação, mas introduzimos esta etapa de purificação adicional por causa da sensibilidade das técnicas a serem empregadas nas etapas seguintes do projeto (espectroscopia de RPE e técnicas de deposição e análise em superfícies metálicas). Neste trabalho, após a sublimação e a recristalização em tolueno o rendimento global do produto foi de 42%. Os cristais verdes foram analisados por FT-IR em emulsão com Nujol; o espectro é apresentado na Figura 10 e as atribuições tentativas são apresentadas na Tabela 1. Estas atribuições foram baseadas na literatura<sup>35, 52</sup> e em cálculos teóricos pela Teoria do Funcional de Densidade realizados para o complexo no vácuo e no cristal (Figura 11) pelo pós-doutorando Matteo Briganti (Programa de Internacionalização PrInt/CAPES-UFPR). Bandas intensas de estiramento C–H previstas para as regiões de 2800-3000 e 1427  $\text{cm}^{-1}$  são mascaradas pelas absorções do óleo mineral (Nujol) utilizado na preparação da amostra. Por isso, estas bandas não são mencionadas na Tabela 1. Uma representação gráfica dos modos vibracionais em complexos organometálicos do tipo sanduíche é apresentada na Figura A1 (Anexo 3).<sup>53</sup>

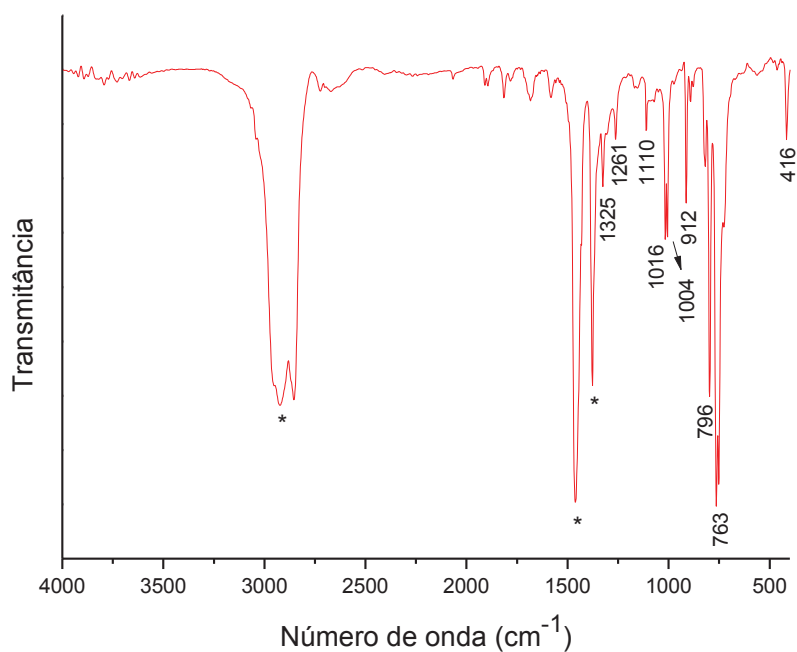


FIGURA 10: Espectro de absorção na região do infravermelho médio registrado para [CpTi(cot)]. As regiões de absorção do óleo mineral (Nujol) são indicadas por asteriscos.

TABELA 1: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV médio para o composto [CpTi(cot)]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )/Intensidade	Atribuições <sup>35, 52</sup> (*)
1325/f, 1261/f, 1110/f	$\nu(\text{C-C})$
1004 e 1016/m	$\delta(\text{C-H})$ no plano (anel C <sub>5</sub> )
912/m	$\delta(\text{C-H})$ no plano (anel C <sub>8</sub> )
796/F	$\delta(\text{C-H})$ fora do plano (anel C <sub>5</sub> )
763 e 748/F	$\delta(\text{C-H})$ fora do plano (anel C <sub>8</sub> )
416/f	$\nu(\text{C}_5\text{-Ti-C}_8)$ , "ring tilting" C <sub>5</sub> -Ti-C <sub>8</sub>

$\nu$  = estiramentos simétricos e assimétricos;  $\delta$  = deformação angular

f = fraca; m = média; F = forte

(\*) Os modos vibracionais são ilustrados na Figura A1 do Anexo 3.

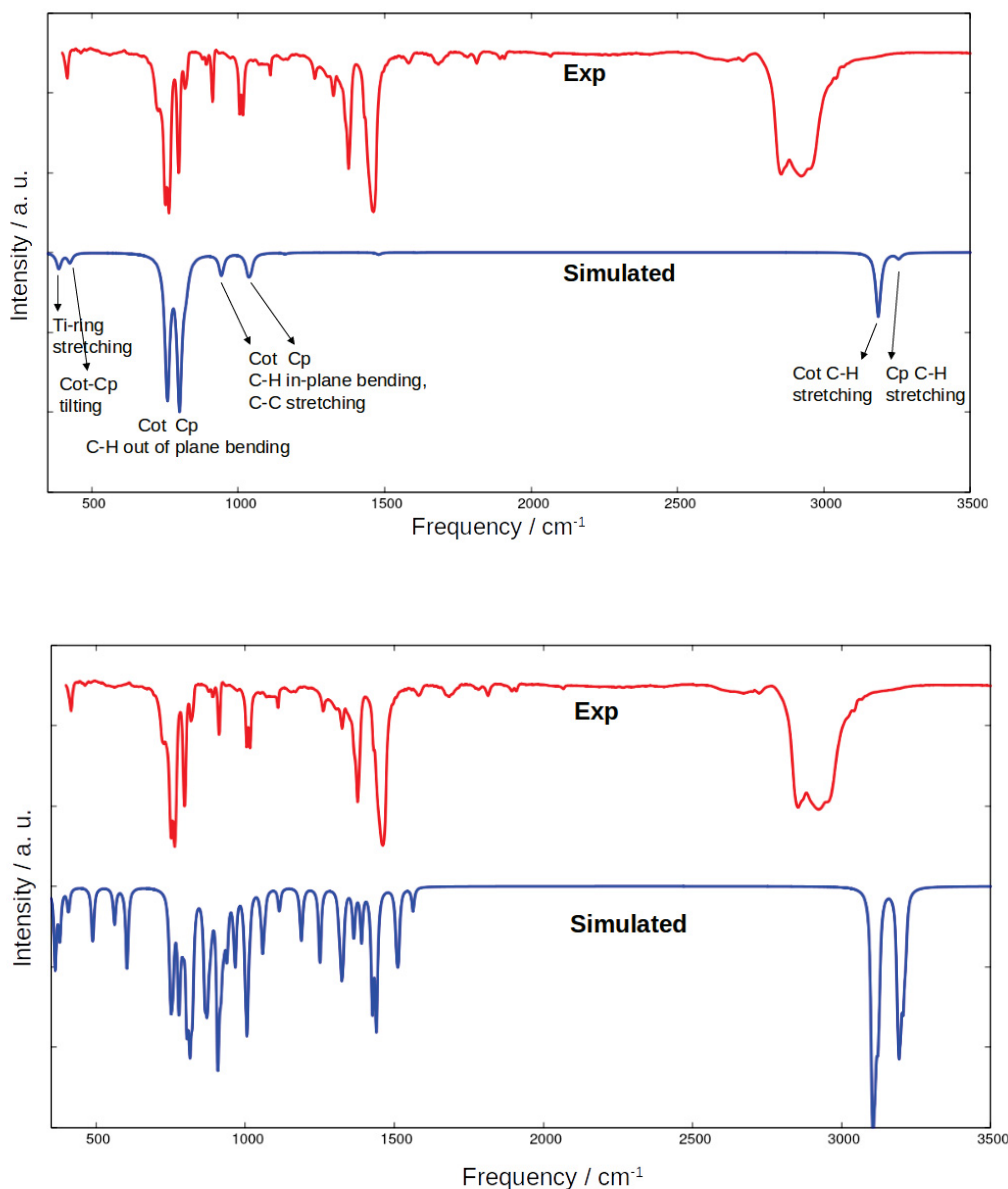


FIGURA 11: Comparação entre os espectros FT-IR experimental e calculados para o [CpTi(cot)] no vácuo (figura superior) e no cristal (inferior). Lembrar que, no espectro experimental, as absorções intensas em torno de 1440-1500 e 2900-3000 cm<sup>-1</sup> são características do óleo mineral usado para preparar a emulsão da amostra, e mascaram as bandas, menos intensas, do complexo.

Para o espectro calculado no cristal há um número muito maior de bandas quando comparado com o experimental porque as larguras das bandas experimentais podem causar uma sobreposição das bandas calculadas, além do método de cálculo utilizado superestimar a intensidade das bandas. Já comparando o espectro calculado no vácuo com o calculado no cristal, este

segundo apresenta mais bandas que são referentes a vibrações da rede cristalina, as quais resultam em cerca de quatro vezes mais bandas em relação às calculadas para a molécula no vácuo.

Também foi feito o acompanhamento da estabilidade do complexo frente à umidade e ao oxigênio do ar através desta técnica espectrofotométrica. Para isso, foi preparada uma emulsão em Nujol, na *glove-box*, que foi analisada e depois exposta ao ar, para em seguida ser analisada novamente. Como podemos ver na Figura A2 (Anexo 3), esta emulsão já apresenta bandas adicionais, provavelmente relacionadas à decomposição da amostra, após um minuto de exposição. As bandas que surgem em 669, 626 e 545  $\text{cm}^{-1}$  sugerem a formação do dióxido de titânio(IV),  $\text{TiO}_2$ .<sup>54, 55</sup> A região entre 1200 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , que inicialmente apresenta absorções bem definidas, após um minuto já apresenta bandas alargadas e, com o decorrer do tempo (até 5 min, Figura A3 – Anexo 3), o alargamento se intensifica. Interessantemente, não há bandas que indiquem a simples absorção de água pela emulsão durante o processo de decomposição da amostra. Parece haver reação com oxigênio molecular, levando à oxidação do titânio(III), e possivelmente com umidade, gerando o perfil espectral apresentado nas Figuras A2 e A3.

A análise dos cristais verdes claros por difratometria de raios X de monocristal confirmou a estrutura esperada para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  (Figura 12a), onde nota-se que o anel do  $\text{cot}^{2-}$  está mais próximo ao titânio do que o anel ciclopentadienila (distâncias de 1,4422(3) e 2,0282(3) Å respectivamente), o que indica uma interação mais forte do centro metálico com o ligante mais rico em elétrons. As medidas da distância entre os anéis planares foram realizadas a partir das centroides dos respectivos anéis, através do programa Diamond.<sup>42</sup> Já os hidrogênios de ambos os anéis estão aproximadamente à mesma distância do metal, medida em linha reta (3,019 e 2,892 Å). Na cela unitária é possível observar a disposição relativa das moléculas (Figura 12b); cada cela contém quatro moléculas do complexo, as quais se dispõem perpendicularmente umas às outras. A molécula do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  possui simetria  $C_s$ , e o único plano de reflexão presente é o que intercepta o carbono C3 e as ligações C4–C4' e C7–C7'. Na cela unitária não ocorrem interações do tipo C-H ...  $\pi$ , nem outras interações intermoleculares.

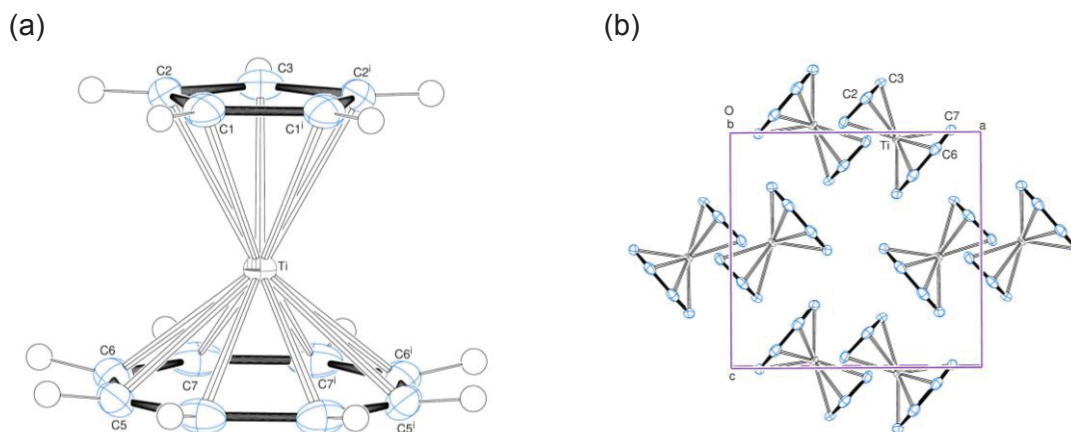


FIGURA 12: (a) Representação ORTEP da estrutura de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos englobam 50% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação ORTEP da célula unitária do composto, vista ao longo do eixo cristalográfico  $b$ .

TABELA 2: Principais dados cristalográficos para  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$

Fórmula molecular	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Ti}$
Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	217,13
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	$Pnma$
Parâmetros reticulares	$a = 10,0541(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,6842(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 9,6623(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Z / Volume da célula unitária ( $\text{\AA}^3$ )	4 / 1037,92(15)
Densidade calculada ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	1,390
Temperatura (K)	294(2)
Cor e forma dos cristais	Paralelepípedos verdes claros
Coefficiente de absorção ( $\text{mm}^{-1}$ ) / $F(000)$	0,778 / 452
Faixa de coleta de dados, $\theta$	4,0 a $28,5^\circ$
Faixa de coleta de dados, hkl	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	20812 / 1383 [ $R(\text{int}) = 0.033$ ]
Número of parâmetros	94
Goodness-of-fit em $F^2$	1,072
$R_1$ [ $ I  > 2\sigma$ ], $wR_2$ [ $ I  > 2\sigma$ ] (*) <sup>30</sup>	$R_1 = 0,028$ , $wR_2 = 0,065$
$R_1$ , $wR_2$ (todos os dados)	$R_1 = 0,035$ , $wR_2 = 0,068$
Densidade eletrônica residual ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	0,24 e -0,32 na ligação C6-C7

TABELA 3: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [CpTi(cot)]

Distâncias / Å			
Ti-C(1)	2,3578 (14)	Ti-C(4)	2,3245 (16)
Ti-C(2)	2,3478 (14)	Ti-C(5)	2,3283 (16)
Ti-C(3)	2,337 (2)	Ti-C(6)	2,3227 (16)
		Ti-C(7)	2,3131 (15)
Ângulos / °			
C(4)-Ti-C(1)	100,47(6)	C(4)-Ti-C(5)	34,61(7)
C(5)-Ti-C(1)	102,53(6)	C(6)-Ti-C(5)	34,90(7)
C(5)-Ti-C(2)	104,03(6)	C(7)-Ti-C(6)	34,92(7)
C(6)-Ti-C(2)	97,44(6)	C(7)#1-Ti-C(7)	35,37(11)
C(7)-Ti-C(3)	97,81(7)		
C(4)-Ti-C(4)#1	35,04(10)		
Distâncias entre o metal e os anéis aromáticos / Å			
Ti...C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	1,4422(3)	Ti...C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	2,0282(3)
Ti...Ti	6,5831(6)		

Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: #1 x, -y+1/2, z.

Também é possível notar o desvio dos átomos de hidrogênio em relação aos planos dos anéis aromáticos, sendo este desvio maior no caso do cot<sup>2-</sup>. Na literatura, este desvio é atribuído ao fato de que, para obter uma maior sobreposição com os orbitais 3d do metal, os orbitais p do carbono no cot (ou outro ligante planar insaturado com mais de cinco átomos de carbono) não se posicionam perpendicularmente ao plano do anel (Figura 13b). O anel Cp não apresenta esse desvio acentuado porque, devido ao tamanho do anel, os orbitais p estão mais bem orientados em relação aos orbitais 3d. Já em ligantes cíclicos planares com menos do que cinco carbonos, a tendência (prevista) seria de que os hidrogênios se desviassem para longe do metal (Figura 13a).<sup>56</sup>

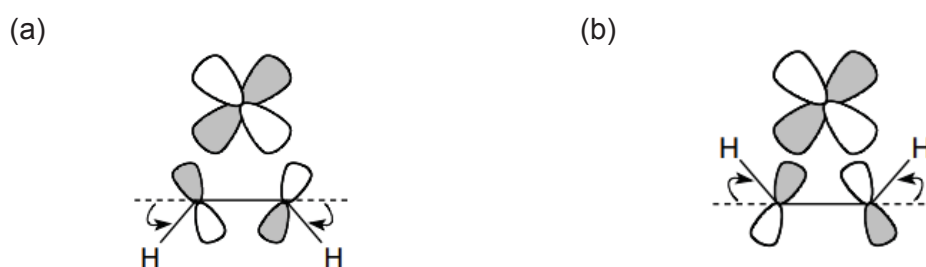


FIGURA 13: Desvios dos átomos de hidrogênio do plano dos ligantes cíclicos C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>, onde (a) representa anel com n < 5 e (b) representa anel com n > 5.<sup>57</sup>

Neste trabalho, os dados cristalográficos do [CpTi(cot)] foram coletados em duas temperaturas (294(2) e 99(2) K), sem que se observasse mudança significativa na estrutura cristalina a não ser a diminuição de cerca de 3% no

volume da cela unitária na temperatura mais baixa (1037,92(15) e 1006,5(3) Å<sup>3</sup> respectivamente). Esta diminuição de volume está relacionada com distâncias de ligação também menores a 99 K, como esperado. Ainda, diferentemente do relatado na literatura, a resolução da estrutura na temperatura de 99 K foi possível sem que ocorresse a transição de fase destrutiva reportada abaixo de 150 K por alguns autores.<sup>57</sup> A Tabela 2 apresenta os resultados da coleta de dados conduzida a 294 K. Os principais dados, distâncias e ângulos de ligação estão listados na Tabela 3.

A análise elementar rendeu teores de carbono e hidrogênio próximos aos esperados para a formulação C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Ti, apresentando um erro relativo de 0,04% e 1,99% para as porcentagens de carbono e hidrogênio respectivamente. Os erros encontrados são pequenos, confirmando a pureza da amostra (Tabela 4).

TABELA 4: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono e hidrogênio em [Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

Teores (% m/m)	C	H	N
Valores calculados	71,92	6,03	Zero
Valores obtidos	71,95	6,15	< 0,10

Este complexo também foi caracterizado por ressonância paramagnética eletrônica. O espectro de RPE de uma solução 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de [CpTi(cot)] em tolueno à temperatura ambiente (Figura 14a) apresenta uma banda alargada, centrada em 3555 G, com  $g_{\parallel} = 1,994$  e  $g_{\perp} = 1,958$ . Estes valores do parâmetro  $g$  foram obtidos por simulação com o software MATLAB, utilizando o pacote *Easyspin*,<sup>58</sup> com a colaboração do Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro do DQUI/UFPR. Este resultado é compatível com uma espécie paramagnética axial em solução. O valor médio de  $g$  ( $\bar{g} = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3}$ ), igual a 1,970, é compatível com o valor de 1,981 relatado por Samuel e colaboradores.<sup>59</sup> Já o espectro registrado na solução congelada a 77K (Figura 14b) revela um perfil espectral levemente rômbo com  $g_z$  muito próximo ao  $g$  do elétron livre (2,0023). Este resultado é compatível com uma configuração eletrônica para o complexo em que o orbital magnético (que contém o elétron desemparelhado) tem um alto caráter do orbital  $d_{z^2}$  (não ligante) do metal.<sup>60</sup> Cálculos de estrutura eletrônica do [CpTi(cot)] realizados pelo pós-doutorando Matteo Briganti confirmam esta atribuição.<sup>61</sup>

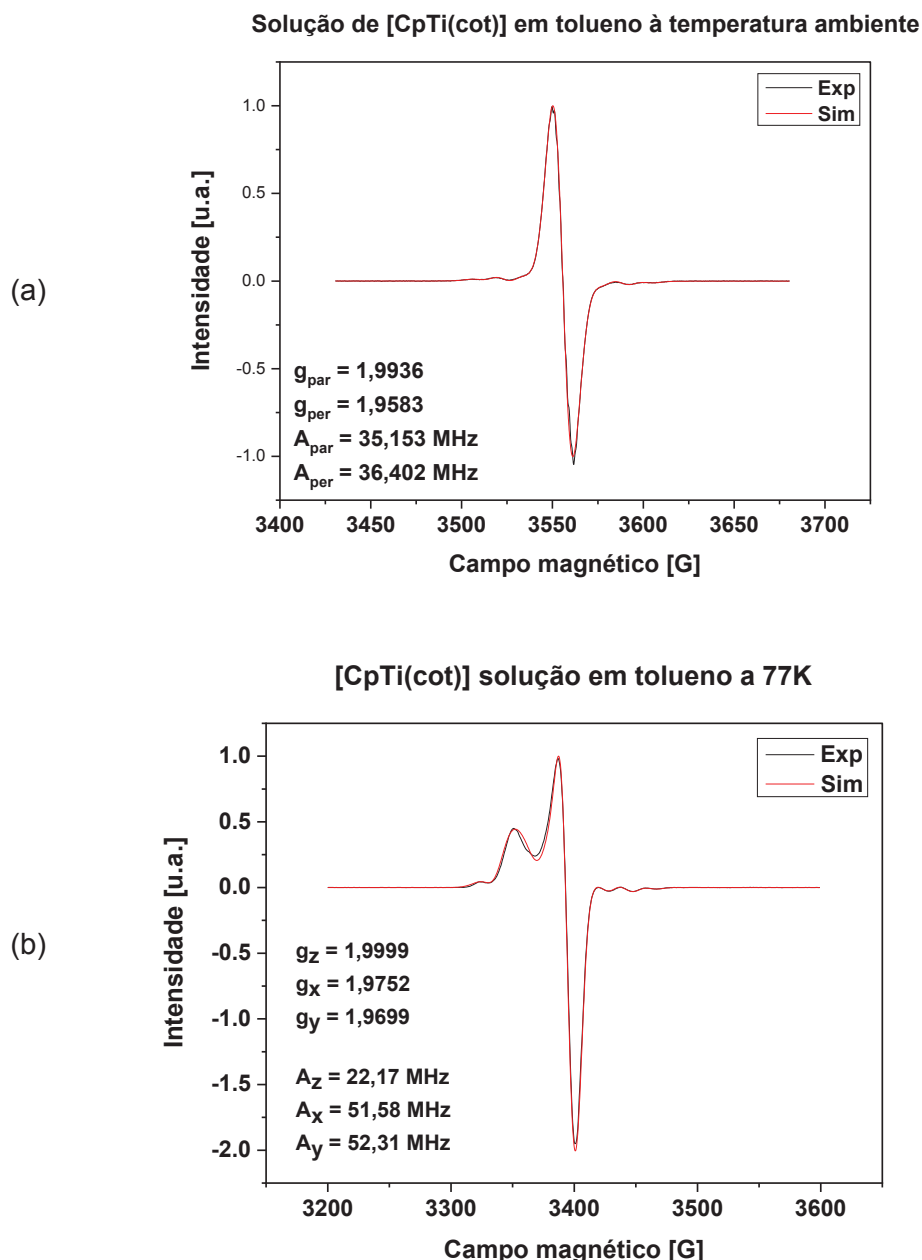


FIGURA 14: Espectros de RPE (banda X) registrados para uma solução de [CpTi(cot)] em tolueno na concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . (a) Temperatura ambiente; (b) 77 K. Os valores dos parâmetros de RPE ( $g$ ,  $A$ ) foram obtidos por simulação (linha vermelha) dos espectros experimentais (em preto).

Nos espectros da Figura 14 não são observadas linhas intensas geradas por interações hiperfinas entre os momentos magnéticos de spin do elétron desemparelhado e do núcleo do titânio. Isso se deve à composição isotópica do elemento metálico: o isótopo mais abundante,  $^{48}\text{Ti}$  (73,72%), não possui spin nuclear, enquanto dois dos outros quatro isótopos estáveis ( $^{47}\text{Ti}$  e  $^{49}\text{Ti}$ ) apresentam  $I \neq 0$  ( $I=5/2$  e  $I=7/2$  respectivamente), mas com abundâncias naturais

baixas de 7,44% e 5,41% respectivamente. Por esta razão, em ambos os espectros da Figura 14 foram registrados apenas sinais de baixa intensidade, atribuídos à interação hiperfina envolvendo estes núcleos, dos dois lados do sinal principal.

A análise da mesma solução de [CpTi(cot)] em tolueno por RPE com variação de temperatura gerou o perfil espectral apresentado na Figura 15. Observa-se que, à medida que a solução em tolueno é descongelada, torna-se possível observar o desdobramento do sinal de RPE que decorre da interação super-hiperfina, ou seja, da interação entre o momento magnético de spin do elétron desemparelhado do titânio(III) ( $S = \frac{1}{2}$ ) e os spins nucleares dos átomos de hidrogênio ( $I = \frac{1}{2}$ ) dos dois anéis planares, C<sub>5</sub> e C<sub>8</sub>. Este perfil espectral é bastante complexo e sua simulação, para obter o valor das constantes de acoplamento super-hiperfino relativas aos hidrogênios de cada anel planar, foi realizada pelo Prof. Lorenzo Sorace, da Universidade de Florença, também com o uso do *software Easy Spin*. Os valores de  $A_{\text{iso}}$  (constante de acoplamento super-hiperfino isotrópico) obtidos foram iguais a 4,1(3) e 8,8(3) MHz para os hidrogênios do Cp<sup>-</sup> e do cot<sup>2-</sup> respectivamente, compatíveis com uma interação mais forte do momento magnético de spin do elétron desemparelhado com os momentos magnéticos de spin nuclear dos hidrogênios do anel de oito membros.<sup>61</sup>

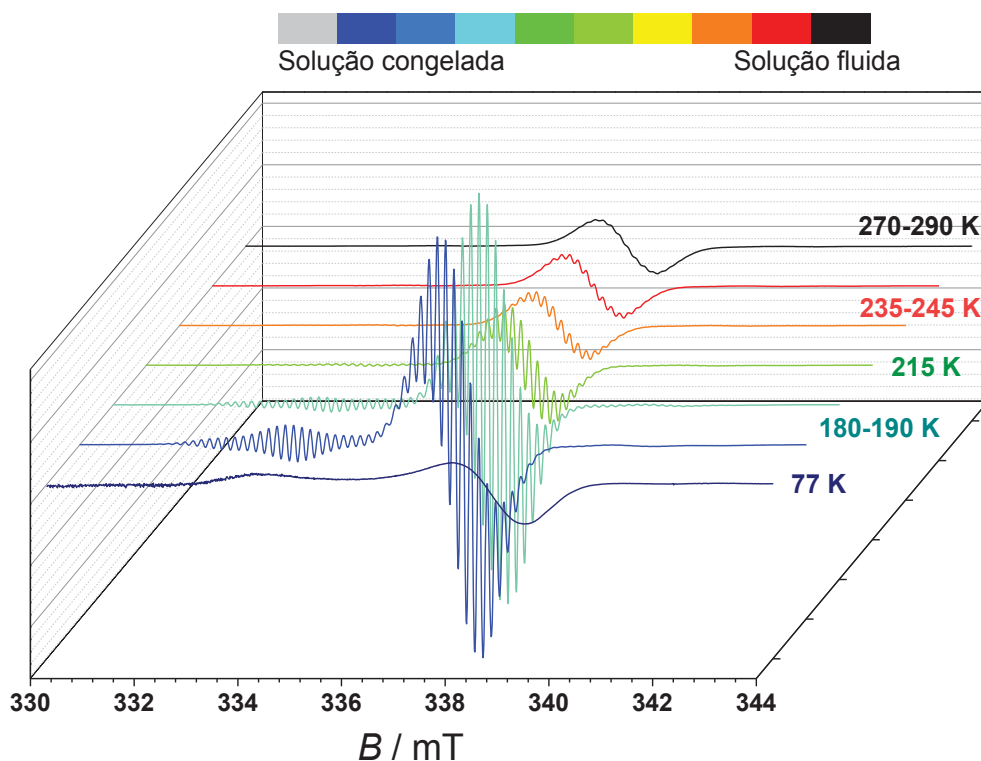


FIGURA 15: Espectros de RPE (banda X) registrados para  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  em solução  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em tolueno com variação de temperatura. A linha azul escura corresponde à solução congelada a  $77\text{K}$  (mesmos sinais da Figura 14 acima). Esta solução foi descongelada gradativamente até a temperatura ambiente enquanto os espectros eram registrados em intervalos regulares de tempo.

#### 4.2 Preparação do composto diamagnético de titânio(IV), $[\text{CpTi}(\text{cht})]$

O interesse na síntese do complexo sanduíche misto  $[\text{CpTi}^{\text{IV}}(\text{cht})]$ , ou  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}^{\text{IV}}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ , deve-se ao fato dele poder ser empregado como diluente (solvente) sólido diamagnético para o complexo  $d^1$   $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$ . Esta proposta baseia-se no fato de que, no  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$ , os anéis planares apresentam formalmente cargas  $1^-$  (no  $\text{Cp}^-$ ) e  $3^-$  (no  $\text{cht}^{3-}$ ), compatíveis com o estado de oxidação +IV do metal, que é  $d^0$  e, portanto, diamagnético.

Inicialmente tentou-se utilizar, na síntese, a mesma metodologia empregada anteriormente para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , com a dissolução do material de partida  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  em tolueno, seguida da adição de ciclo-heptatrieno e de magnésio como redutor (para o hidrocarboneto). A mistura de reação foi deixada em refluxo por 5h seguida de filtração a quente e resfriamento da solução resultante a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Contudo, a partir desta solução não foi obtido nenhum material sólido. Então se optou novamente pelo procedimento que emprega o n-

butil-lítio, de forma semelhante ao método utilizado na síntese do [CpTi(cot)] na seção 3.5.1 desta dissertação.

Desta forma, o ciclo-heptatrieno foi dissolvido em thf e recebeu a adição do precursor [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] (à temperatura ambiente) e do n-butil-lítio (a -5 °C). Após as adições, permitiu-se que a mistura de reação voltasse lentamente à temperatura ambiente, com agitação magnética. Em seguida o solvente foi retirado e a sublimação do resíduo foi feita a 160 °C (temperatura do banho de óleo) por 6 h e 30 minutos. Os cristais advindos da sublimação foram então raspados e dissolvidos em tolueno; a solução foi resfriada a -20 °C para recristalização. Depois de aproximadamente 24 h já foi possível isolar cristais azuis claros.

A estrutura do produto foi confirmada por difratometria de raios X de monocristal (Figura 16). Assim como na estrutura do material paramagnético [CpTi(cot)], no [CpTi(cht)] os hidrogênios do anel maior estão deslocados para fora do plano do anel, em direção ao metal. Também neste caso, a coleta de dados cristalográficos foi feita em temperatura não descrita na literatura, 100(2) K, para aumentar a precisão dos dados estruturais disponíveis.

Na Figura 16b está representada a cela unitária do [CpTi(cht)]. É importante notar que este complexo e seu análogo paramagnético possuem a mesma disposição das moléculas na cela unitária, além de ambos cristalizarem no mesmo grupo espacial (*Pnma*) do sistema ortorrômbico (Tabelas 2 e 5). A escolha do [CpTi(cht)] como solvente diamagnético foi feita com base nesta informação, para que a cristalização da solução sólida não provocasse distorções na estrutura molecular do composto similar de titânio(III). Contudo, como podemos notar na Tabela 5 em comparação com a Tabela 2, o volume da cela unitária é menor para o composto com cht<sup>3-</sup> do que para o composto com cot<sup>2-</sup> (929,2(3) Å<sup>3</sup> e 1037,92(15) Å<sup>3</sup> respectivamente). Isso poderia ser um empecilho na formação da solução sólida, pois o soluto [CpTi(cot)] poderia não se acomodar bem em uma cela menor. Esta compatibilidade será discutida durante a caracterização da mistura (“solução sólida”) dos dois complexos (a seguir). A Tabela 6 apresenta os ângulos e as distâncias de ligação que envolvem o íon central. Na cela deste cristal apenas os átomos C4-H4 do anel do cht<sup>3-</sup> interagem com o sistema π do anel do Cp<sup>-</sup> de uma molécula adjacente

no plano *ac*. A distância em linha reta entre os átomos C4-H4 e o sistema  $\pi$ , medida entre o átomo de carbono e a centroide do anel planar, é de 2,689(23)Å

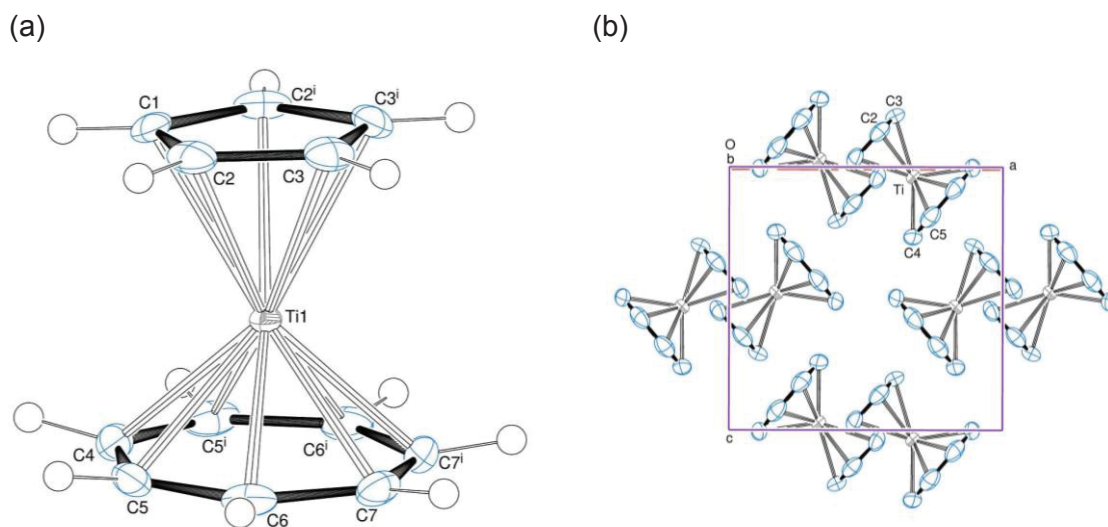


FIGURA 16: (a) Representação ORTEP<sup>41</sup> da estrutura de [CpTi(cht)], com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos englobam 50% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação ORTEP da célula unitária do composto.

TABELA 5: Principais dados cristalográficos para o [CpTi(cht)]

Fórmula molecular	$C_{12}H_{12}Ti$
Massa molar ( $g\ mol^{-1}$ )	204,12
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
Parâmetros reticulares	$a = 10,930(2)\ \text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,652(2)\ \text{Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 7,9815(15)\ \text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Z / Volume da célula unitária ( $\text{Å}^3$ )	4 / 929,2(3)
Densidade calculada ( $Mg\ m^{-3}$ )	1,459
Temperatura (K)	100(2)
Cor e forma dos cristais	Lâminas losangulares azuis claras
Coefficiente de absorção ( $mm^{-1}$ ) / F(000)	0,863 / 424
Faixa de coleta de dados, $\theta$	3,160 a 27,482°
Faixa de coleta de dados, hkl	$-14 \leq h \leq 14$ $-13 \leq k \leq 13$ $-10 \leq l \leq 10$
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	34125 / 1124 [R(int) = 0,052]
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	1044
Número de parâmetros	87
Goodness-of-fit em $F^2$	1,089
$R_1 [I > 2\sigma]$ , $wR_2 [I > 2\sigma]$ (*) <sup>30</sup>	$R_1 = 0,022$ , $wR_2 = 0,057$
$R_1$ , $wR_2$ (todos os dados)	$R_1 = 0,024$ , $wR_2 = 0,058$
Densidade eletrônica residual ( $e\ \text{Å}^{-3}$ )	0,69 e -0,34, sobre a ligação C4-C5

TABELA 6: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [CpTi(cht)]

Distâncias / Å			
Ti-C(1)	2,3234 (16)	Ti-C(4)	2,2007 (17)
Ti-C(2)	2,3313 (12)	Ti-C(5)	2,2091 (12)
Ti-C(3)	2,3388 (12)	Ti-C(6)	2,2141 (12)
		Ti-C(7)	2,2157 (12)
Ângulos / °			
C(4)-Ti(1)-C(1)	99,07(6)	C(2)-Ti(1)-C(3)	35,12(4)
C(5)-Ti(1)-C(1)	108,34(5)	C(3)-Ti(1)-C(3)#1	35,10(6)
C(5)-Ti(1)-C(2)	101,81(5)	C(4)-Ti(1)-C(5)	37,59(4)
C(6)-Ti(1)-C(2)	104,70(5)	C(5)-Ti(1)-C(6)	37,47(5)
C(7)-Ti(1)-C(3)	103,42(4)	C(6)-Ti(1)-C(7)	37,23(5)
C(1)-Ti(1)-C(2)	35,30(4)	C(7)#1-Ti(1)-C(7)	37,45(7)
Distâncias entre o metal e os anéis planares / Å			
Ti... C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	1,4883(3)	Ti... C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	2,0005(3)
Ti... Ti	6,3767(10)		

Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: #1 x, -y+1/2, z.

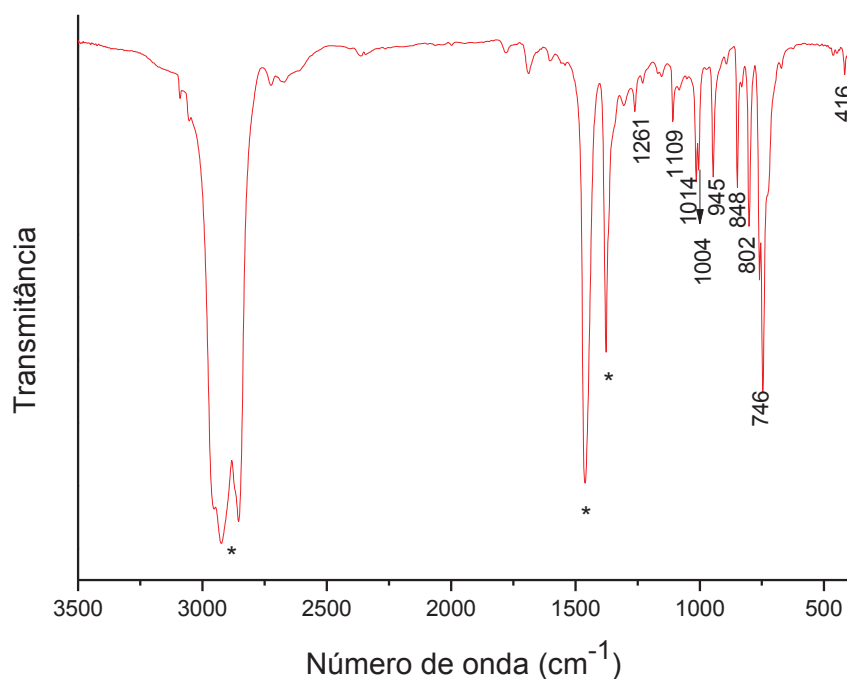


FIGURA 17: Espectro de absorção na região do infravermelho médio registrado para [CpTi(cht)] em emulsão com Nujol.

Os cristais azuis claros do produto foram analisados também por espectrofotometria de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR) e o espectro obtido é apresentado na Figura 17. As bandas de absorção e as suas respectivas atribuições são muito semelhantes ao relatado, na seção anterior

(4.1), para o [CpTi(cot)] (Tabela 7). Da mesma forma, as absorções previstas nas regiões que coincidem com as bandas do óleo mineral não são indicadas na Tabela 7.

TABELA 7: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para o composto [CpTi(cht)]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) / Intensidades	Atribuições <sup>36, 52</sup>
1004-1014/m	$\delta$ (C-H) no plano (anel C <sub>5</sub> )
945/m	$\delta$ (C-H) no plano (anel C <sub>7</sub> )
848, 802/m	$\delta$ (C-H) fora do plano (anel C <sub>5</sub> )
758-746/F	$\delta$ (C-H) fora do plano (anel C <sub>7</sub> )
414/f	$\nu$ (C <sub>5</sub> -Ti-C <sub>7</sub> ), “ <i>tilting</i> ” dos anéis C <sub>5</sub> e C <sub>7</sub> (ver Figura A1, Anexo 3)

Assim como para o composto paramagnético, para o [CpTi(cht)] também foi realizado o acompanhamento da estabilidade da amostra ao ar através da análise por FT-IR, como mostrado na Figura A4 (Anexo 3). Nesta figura fica evidente que, pelo menos até cinco minutos após a exposição ao ar o composto é resistente, pois não há deslocamento de máximos de absorção nem surgimento de novas bandas. Contudo, na Figura A5 (Anexo 3), é possível notar o surgimento de uma banda pouco intensa em 520 cm<sup>-1</sup> após uma exposição mais longa, o que pode indicar uma reação do complexo com umidade (hidrólise), possivelmente gerando óxido de titânio(IV).<sup>54, 55</sup> Portanto, o complexo [CpTi(cht)] é mais resistente ao ar do que o seu análogo paramagnético (como esperado em vista do estado de oxidação formal do metal), o que pode funcionar como uma proteção para o soluto paramagnético nos cristais da solução sólida.

A análise elementar, por sua vez, rendeu teores de carbono e hidrogênio muito próximos aos esperados para a formulação [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)], apresentando um erro relativo de apenas 0,09% para a porcentagem de carbono. Para o hidrogênio o valor determinado experimentalmente foi exatamente o calculado. Os resultados mostram que a formulação do “*bulk*” da amostra é compatível com a obtida por difratometria de raios X de monocristal e confirmam a pureza do produto (Tabela 8).

TABELA 8: Valores calculados e obtidos para porcentagem de carbono e hidrogênio para formulação  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)]$ 

Teores (% m/m)	C	H	N
Valores calculados	70,62	5,92	Zero
Valores obtidos	70,69	5,92	< 0,10

#### 4.3 Preparação da solução sólida de $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ em $[\text{CpTi}(\text{cht})]$ (3% em mol)

Como mencionado na Introdução desta dissertação, a diluição de amostras paramagnéticas em matrizes diamagnéticas, preferencialmente sólidas, tem sido utilizada para minimizar os efeitos de decoerência causados por interações dipolares (à distância) entre os momentos magnéticos das espécies portadoras de spin na rede cristalina. O uso de diluentes sólidos é interessante também por permitir a investigação de tempos de coerência quântica até a temperatura ambiente, evitando as dificuldades causadas pela fusão que ocorre com soluções congeladas quando a temperatura de análise é aumentada.

Neste trabalho, iniciamos os nossos estudos com a preparação de uma solução sólida contendo o soluto,  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , numa concentração aproximada de 3% em mol. Isso foi feito dissolvendo-se (em tolueno) os cristais do soluto e do solvente,  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$ , na proporção desejada, e baixando a temperatura da mistura para  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Nossa expectativa era de que os dois complexos co-cristalizassem com o abaixamento da temperatura, uma vez que eles são isoestruturais em fase cristalina. De fato, cristais azuis mais escuros do que os normalmente obtidos para o solvente sólido puro foram formados após cerca de 24 h a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , e foram isolados por filtração para serem caracterizados.

Os cristais azuis escuros foram analisados por FT-IR e os resultados são mostrados na Figura A6 (Anexo 3). Nota-se que o espectro referente aos cristais azuis escuros da solução sólida é praticamente idêntico ao espectro do  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$ , e as bandas distintivas do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  não são identificáveis. Isso é mais notável na Figura 18, onde foi feita a ampliação dos mesmos espectros na faixa de  $2000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ . Isso evidencia que esta técnica não é sensível o suficiente para detectar a presença do soluto nesta concentração. A análise elementar também não permite a distinção entre titânio(III) e titânio(IV), mas as medidas de RPE, mencionadas a seguir, evidenciam a presença do soluto paramagnético.

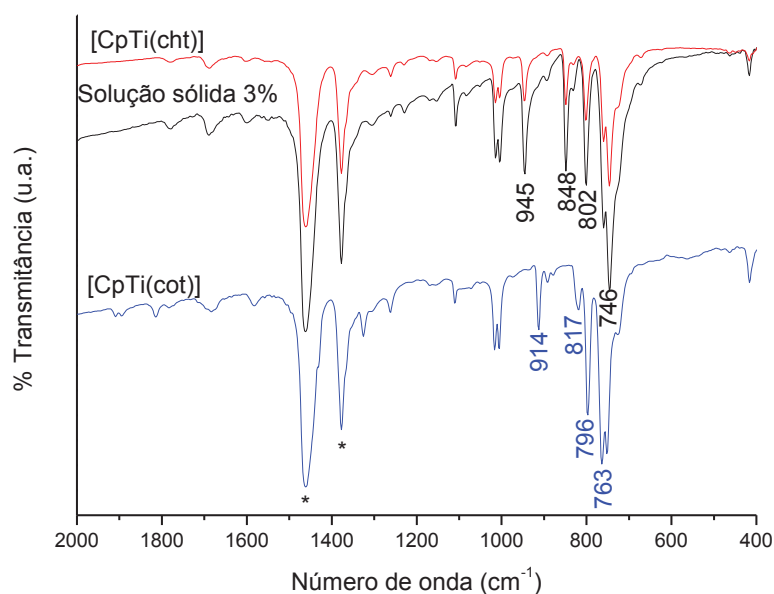


FIGURA 18: Espectros da solução sólida a 3% em mol do [CpTi(cot)] no [CpTi(cht)] e dos seus componentes puros, ampliados na região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para melhor visualização.

A confirmação da presença de titânio(III) nos cristais da solução sólida foi feita inicialmente por ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua (CW-EPR) em banda X nos cristais azuis escuros pulverizados, espectro apresentado na Figura 19. Os dados foram coletados na amostra sólida a 77K. O espectro é compatível com uma espécie química axial de  $S = \frac{1}{2}$ , com  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  claramente identificáveis.<sup>59</sup> Como o solvente sólido utilizado na preparação destes cristais é o [CpTi(cht)] diamagnético, que é silencioso na técnica de RPE (isso foi confirmado pela ausência de espectro de RPE para o [CpTi(cht)] puro nas mesmas condições de análise), o sinal registrado na Figura 19 é atribuído ao [CpTi(cot)] utilizado como soluto.

Como este experimento de RPE não é quantitativo, não foi possível determinar o teor de titânio(III) nos cristais azuis escuros. No entanto, num experimento paralelo realizado com uma solução sólida preparada na proporção de 20% em mol, medidas de susceptibilidade magnética em campo estático (DC) resultaram num valor do produto  $\chi_M T$  (susceptibilidade magnética molar vezes temperatura absoluta) igual a 0,325  $\text{emu K mol}^{-1}$  na faixa de 25 a 100 K, já considerada a diluição da espécie paramagnética. Por comparação com o valor constante de  $\chi_M T$  esperado para uma espécie química não acoplada com  $S = \frac{1}{2}$  e

$g = 2$  ( $0,375 \text{ emu K mol}^{-1}$ )<sup>62</sup>, este resultado indica um teor de aproximadamente 17% em mol de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  na solução sólida empregada no experimento, desconsiderando-se a presença de impurezas. Isso sugere uma boa incorporação do soluto na cocristalização com o solvente. O teor de 20% foi escolhido por causa da sensibilidade das medidas de susceptometria DC, que é menor do que a da espectroscopia de RPE. Esta análise foi feita pela Profa. Roberta Sessoli, no Departamento de Química da Universidade de Florença. Acima de 100 K as medidas se tornaram muito ruidosas por causa da contribuição diamagnética significativa do solvente sólido e do material utilizado no acondicionamento da amostra (cápsula plástica e fita de teflon).

Os cristais da solução sólida a 3% foram enviados para o Departamento de Química da Universidade de Torino (Itália), onde foram submetidos a análise por RPE pulsado para a determinação do  $T_m$  (tempo de memória de fase) do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  em colaboração com o Prof. Dr. Mario Chiesa.

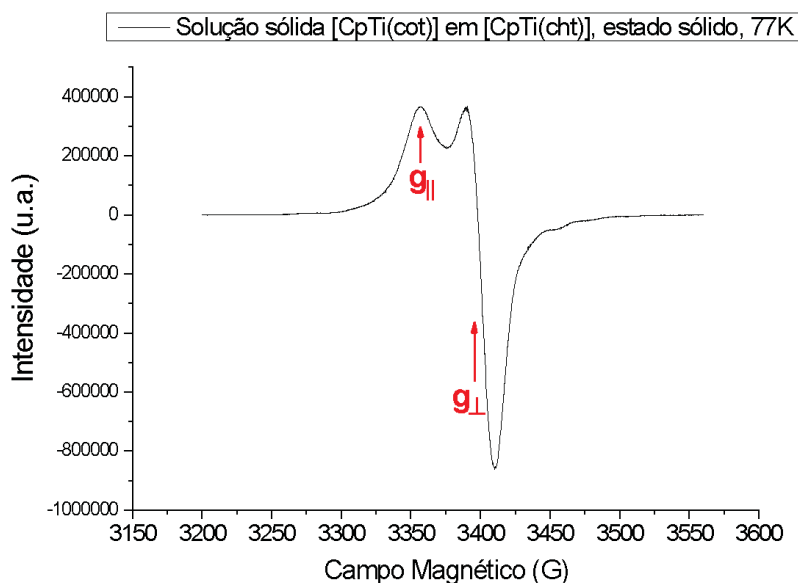


FIGURA 19: Espectro de RPE (banda X) dos cristais pulverizados de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  dispersos em  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  (concentração esperada 3% em mol) a 77K.

#### 4.4 Medidas de RPE pulsada para determinação de $T_1$ e $T_2$

As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Torino, na Itália, tanto na solução sólida de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  em  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  descrita acima, quanto em soluções congeladas de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  em tolueno deuterado nas concentrações de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . As

temperaturas utilizadas variaram entre 4,5 e 50 K (solução sólida e solução 0,5 mmol L<sup>-1</sup>) ou entre 4,5 e 150 K (solução 1,0 mmol L<sup>-1</sup>). Os resultados são apresentados na Figura 20. O uso de tolueno deuterado foi necessário por causa dos resultados inesperados obtidos com a solução sólida, descritos a seguir.

O tempo de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) do complexo de interesse atinge valores altos, com um máximo de  $3,0 \times 10^5 \mu\text{s}$  (300 ms) a 5 K na solução 0,5 mmol L<sup>-1</sup>. O valor a 10 K nesta mesma solução, cerca de 15 ms, é comparável aos determinados para o complexo de referência  $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$  (Figura 2) na mesma concentração (em diversos solventes), os quais variaram entre 6,5 e 36,2 ms.<sup>18</sup> Da mesma forma que no  $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$ , o valor de  $T_1$  para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  decai substancialmente com a elevação da temperatura, atingindo aproximadamente 3  $\mu\text{s}$  a 120K (Figura 20). Este processo de relaxação spin-rede parece ser determinado por acoplamento entre o spin eletrônico do titânio(III) e modos vibracionais de baixa energia do complexo, tanto na solução congelada quanto na solução sólida. Essas vibrações, que apresentam energias calculadas abaixo de 200 cm<sup>-1</sup>, foram medidas experimentalmente (por Goffart e colaboradores<sup>52</sup> e também pelo nosso grupo de pesquisa)<sup>61</sup> e foram atribuídas ao movimento concertado (“*bending*”) dos dois anéis aromáticos no complexo (Figuras 21 e A1, esta última no Anexo 3).

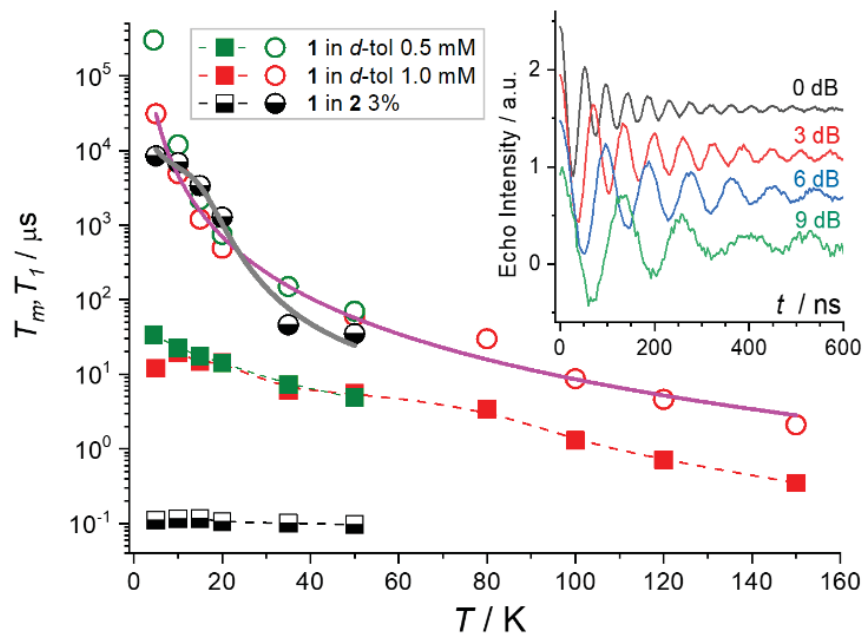


FIGURA 20: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_1$  (círculos) e  $T_m$  (quadrados) determinados por experimentos de RPE pulsada. O composto **1** é o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  e o composto **2** é o  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$ . Os símbolos em preto e branco referem-se, portanto, à solução sólida, enquanto os símbolos em verde e vermelho correspondem às medidas em tolueno deuterado. O inserto apresenta as oscilações de Rabi detectadas nos experimentos de nutação, realizados com variação na potência do campo de micro-ondas (atenuações entre 0 e 9 dB).

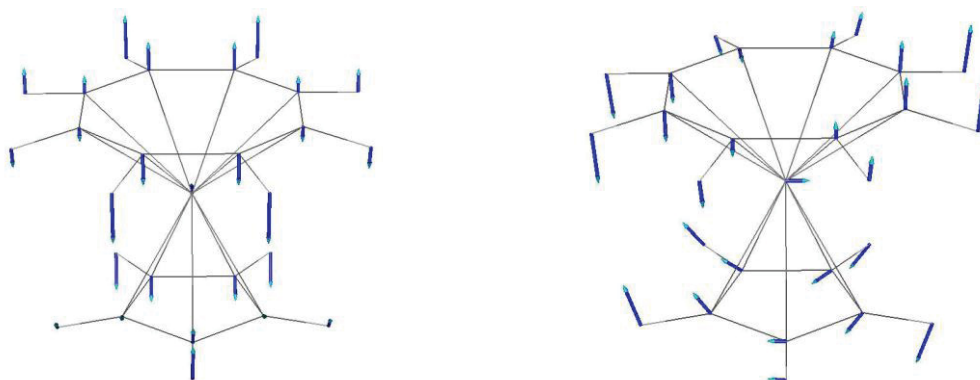


FIGURA 21: Vibrações degeneradas de baixa energia (*“ring bending”*) que envolvem o movimento simultâneo dos anéis de 5 e 8 membros no complexo sanduíche  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , e que contribuem para o processo de relaxação spin-rede. Estes modos vibracionais foram previstos por cálculo teórico realizado pelo pós-doutorando Matteo Briganti com o uso do software ORCA 4.0,<sup>47</sup> a partir da geometria otimizada com base nos dados experimentais de difração de raios X.<sup>61</sup>

Experimentos de decaimento spin-eco também foram realizados nas soluções para investigar os tempos de memória de fase,  $T_m$ , do soluto [CpTi(cot)]. Valores de  $T_m$  entre 10 e 50  $\mu\text{s}$  foram observados abaixo de 20 K nas soluções em tolueno deuterado, como mostra a Figura 20 (quadrados sólidos verdes e vermelhos). Este é um tempo de coerência muito significativo para uma molécula rica em átomos de hidrogênio como o [CpTi(cot)], excedendo ou sendo comparável aos valores observados para complexos em que os ligantes não têm spin nuclear em soluções líquidas congeladas<sup>63</sup> e sólidas,<sup>21</sup> respectivamente. Já na solução sólida (quadrados preto-e-brancos), os valores de  $T_m$  foram surpreendentemente baixos (da ordem de 0,1  $\mu\text{s}$ ) e praticamente independentes da temperatura. Este fenômeno foi atribuído principalmente à decoerência induzida por interação entre o spin eletrônico desemparelhado do titânio(III), nas moléculas do soluto, e os spins nucleares dos átomos de hidrogênio nas moléculas do solvente diamagnético. A minimização desta interação nas soluções em tolueno deuterado permitiu a obtenção dos valores de  $T_m$  muito mais altos, com um máximo de 34  $\mu\text{s}$  a 4,5 K. Isso indica que os spins nucleares dos hidrogênios das moléculas vizinhas do solvente diamagnético são muito eficientes na indução de decoerência. Já os spins nucleares dos hidrogênios na própria molécula do soluto estão fortemente acoplados ao spin eletrônico do titânio devido à menor distância H...Ti, e este acoplamento forte previne a decoerência (intramolecular). Relatos de literatura dão suporte a esta interpretação, e atribuem um papel mediador dominante dos spins nucleares em efeitos de decoerência observados em temperaturas baixas.<sup>18, 19</sup>

Outro efeito contribuinte para a decoerência na dispersão sólida foi provavelmente a interação spin-spin entre moléculas do soluto, algumas das quais não teriam sido suficientemente isoladas pelas moléculas do solvente diamagnético no decorrer da cocrystalização. A existência desta interação foi observada nos cristais de [CpTi(cot)]@[CpTi(cht)] pela detecção de sinais fracos de RPE (nos experimentos de RPE pulsado) gerados por estados tripletos ( $S = 1$ ). Ou seja, estados acoplados estariam sendo gerados por interação de troca intermolecular entre momentos com  $S = \frac{1}{2}$  em moléculas próximas na rede cristalina. Tal dispersão imperfeita das moléculas paramagnéticas na matriz diamagnética pode ter sido causada pelas diferenças nas células unitárias do soluto

e do solvente, que embora pertençam ao mesmo grupo espacial têm dimensões e volumes distintos à mesma temperatura (Tabelas 2 e 5).

Com base nos valores promissores de  $T_m$  obtidos nas soluções em tolueno deuterado, experimentos de nutação foram realizados a 80 K para verificar se estados de sobreposição quântica poderiam ser gerados para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  como um candidato a bit quântico molecular. Os resultados apresentados no inserto da Figura 20 e na Figura 22 mostram que as frequências de oscilação de Rabi detectadas para os diferentes ângulos de nutação variam linearmente com a intensidade do campo magnético das micro-ondas. Isso indica que a manipulação coerente do spin eletrônico é viável para este complexo.

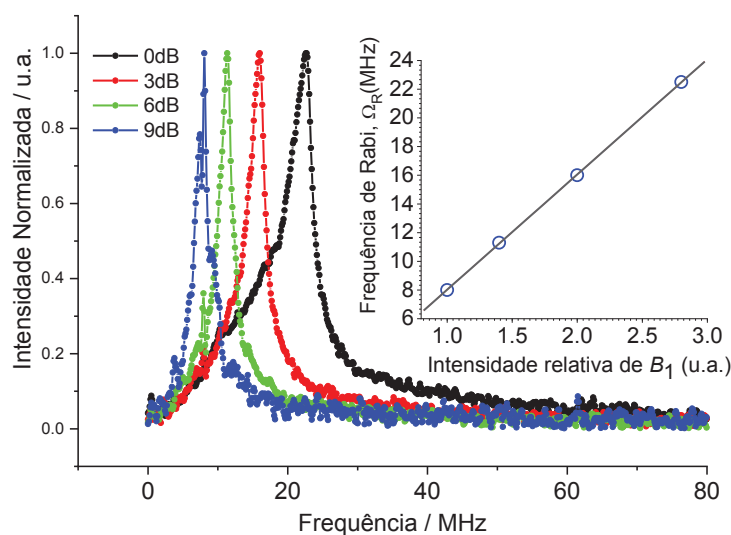


FIGURA 22: Resultado da Transformada de Fourier das oscilações de Rabi registradas na solução  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  (em tolueno deuterado) a 80 K, para diferentes atenuações das micro-ondas (banda Q), de acordo com o inserto da Figura 20. No gráfico menor, à direita, é mostrada a dependência linear da frequência das oscilações de Rabi com a intensidade do campo pulsado  $B_1$ .

#### 4.5 Deposição do $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ em superfície de Au(111)

Os estudos de deposição do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  mencionados a seguir foram coordenados pela Dra. Giulia Serrano, pós-doutoranda do Departamento de Química da Universidade de Florença, sob a supervisão dos professores Matteo Mannini e Roberta Sessoli. Já as simulações dos dados de microscopia de varredura por tunelamento (*scanning tunneling microscopy*, STM) foram realizadas em nível DFT pelo pós-doutorando Matteo Briganti, conforme descrito na seção de Materiais e Métodos desta dissertação. A Figura 23a apresenta uma

imagem de STM registrada em ultra-alto vácuo ( $2 \times 10^{-8}$  mbar) com uma diferença de potencial de  $-1,5$  V entre a ponta condutora do microscópio e a superfície de ouro metálico. A micrografia mostra um padrão de linhas e pontos que se alternam numa monocamada do complexo sanduíche depositada na superfície. Este perfil, que muda em função da diferença de potencial aplicada entre a ponta condutora e a superfície, sugere que o padrão de deposição do complexo não possa ser interpretado como um empacotamento simples de moléculas em que todas estejam orientadas na mesma direção. Esta hipótese tem suporte em análises realizadas nas monocamadas de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), que evidencia dois conjuntos de picos relativos aos orbitais 2p do “core” do íon metálico central (estados  $P_{1/2}$  e  $P_{3/2}$  gerados por acoplamento spin-órbita; Figura 23b). O desdobramento observado (em quatro picos) pode estar relacionado com diferentes modos de interação da molécula com a superfície metálica, os quais variam com as orientações de deposição.

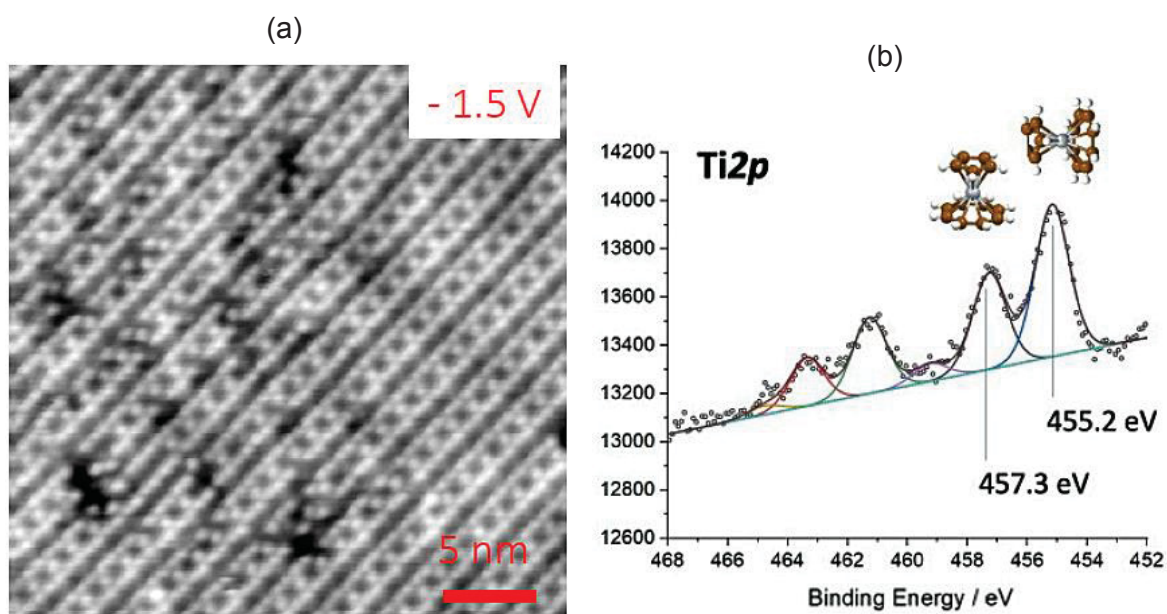


FIGURA 23: Monocamada de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  na superfície de  $\text{Au}(111)$ : (a) Imagem de microscopia STM registrada com uma diferença de potencial de  $1,5$  V. (b) Espectro fotoeletrônico na região de raios X (XPS) dos níveis internos 2p do Ti. Em (b), os dois picos identificados na figura ( $455$  e  $457$  eV) correspondem a ionizações do nível  $2p_{3/2}$  do titânio, cada um deles tentativamente associado com uma orientação de deposição do complexo sanduíche. Já os sinais entre  $460$  e  $464$  eV dizem respeito a ionizações análogas, partindo neste caso do nível  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ .

Através do cálculo teórico foi possível notar que, das geometrias de deposição mais prováveis apresentadas na Figura 24, duas delas são mais favorecidas energeticamente: uma em que a molécula está posicionada verticalmente, com o ligante ciclooctatetraeno (cot) em contato com a superfície, e aquela em que o complexo está posicionado de lado (disposto aproximadamente na horizontal em relação à superfície). Estas configurações correspondem à primeira e terceira representações na Figura 24, e apresentam energias de adsorção de  $-34$  e  $-33$  kcal mol<sup>-1</sup> (cerca de  $-142$  e  $-138$  kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente).

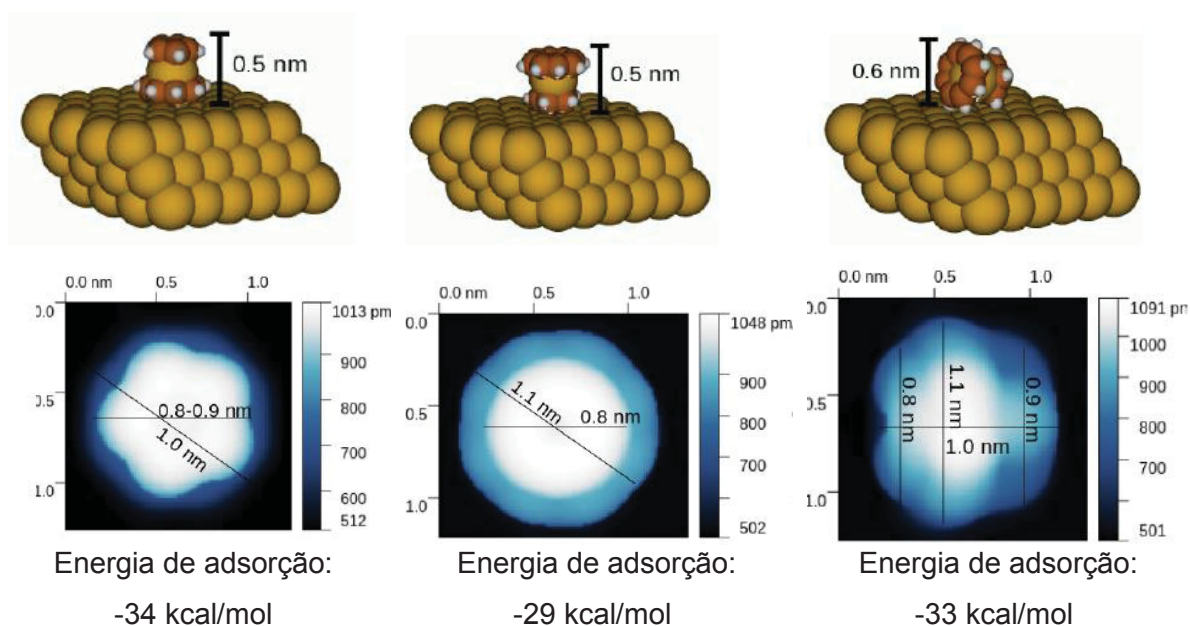


FIGURA 24: Geometrias otimizadas de três diferentes configurações de adsorção de uma molécula de [CpTi(cot)] numa superfície de ouro metálico. Esquerda: orientada verticalmente, adsorvida pelo cot. Centro: orientada verticalmente, adsorvida pelo anel Cp. Direita: adsorvida horizontalmente. As energias de adsorção e as imagens STM simuladas para cada geometria estão representadas logo abaixo de cada orientação.

A partir do resultado dessas otimizações foram realizados cálculos das variações de energia dos níveis 2p internos do titânio(III) na molécula do [CpTi(cot)] em função de cada geometria de adsorção. As energias calculadas desses níveis parecem se correlacionar bem com as energias medidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X mostradas na Figura 23b.

No momento estão sendo realizadas otimizações de quatro a oito moléculas na superfície (Figura 25), para simular as imagens de microscopia de tunelamento (STM) de monocamadas de [CpTi(cot)] adsorvidas em Au(111). Esta

segunda etapa de cálculo das interações na superfície metálica está ainda em andamento. Resultados preliminares mostraram que as características peculiares das imagens STM (Figura 23a) devem-se à presença de moléculas adsorvidas em duas das três possíveis configurações, as mesmas calculadas como as mais estáveis na primeira fase dos cálculos (energias de adsorção de -33 e -34 kcal/mol; Figura 24).



FIGURA 25: Modelo de quatro moléculas utilizado para simular o comportamento da monocamada para racionalização das imagens geradas por microscopia de tunelamento.

#### 4.6 Síntese do [CpV(cht)]

Embora o [CpTi(cot)] seja um complexo  $d^1$  interessante para o desenvolvimento de um potencial qubit molecular, este composto de titânio(III) é sensível ao ar, o que dificulta a sua manipulação mesmo no estado cristalino. Além disso, como já comentado na seção 4.2 acima, embora [CpTi(cot)] e [CpTi(cht)] cristalizem no mesmo sistema cristalino e mesmo grupo espacial, as duas moléculas têm números diferentes de átomos de carbono e apresentam uma diferença de volume na cela unitária (menor para o complexo diamagnético). Estas características poderiam limitar a incorporação do titânio(III) na rede cristalina do complexo de titânio(IV) nos estudos de diluição magnética, o que foi efetivamente observado nos estudos de decoerência discutidos acima. Por estas razões, optamos pela síntese de [CpV(cht)], que contém vanádio(IV) e é portanto também um complexo  $d^1$ , produz cristais isomórficos em relação aos do [CpTi(cht)] e é estável ao ar no estado sólido. Segundo a União Internacional de Cristalografia (IUCr), cristais isomórficos podem formar soluções sólidas.<sup>64</sup>

Uma dificuldade nesta preparação, no entanto, é a baixa disponibilidade do material de partida de vanádio(IV),  $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]$ , cujo fornecimento foi descontinuado pela Aldrich e pela Strem. O único fornecedor ainda acessível é a Alfa Aesar (Thermo Fisher, MA, USA), mas a importação é lenta e, na única ocasião em que fizemos a aquisição de 1g do complexo, o seu grau de pureza foi insatisfatório. Para contornar este problema, foi desenvolvida uma rota inédita de síntese para este material de partida no trabalho do bolsista de iniciação científica Matheus Henrique Moraes Mendes, membro do nosso grupo de pesquisa; esta rota foi posteriormente adaptada e otimizada no presente trabalho. O desenvolvimento de uma via sintética alternativa para o  $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]$  é importante porque o procedimento descrito na literatura<sup>42</sup> emprega reagentes de difícil manipulação, como  $\text{VCl}_4(\text{l})$  e  $\text{HCl}(\text{g})$  (cloreto de hidrogênio), e várias etapas de extração, evaporação e recristalização. Na seção 3.5.4 desta dissertação reportamos a rota de síntese otimizada, proposta no nosso laboratório, que é simples e acessível, e através da qual é possível obter um produto suficientemente puro para ser utilizado na etapa sintética posterior, como indicado através da análise CHN. De fato, os teores calculados (% m/m) de C e H para  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{VCl}_2$  são 47,66 e 4,00 respectivamente, enquanto os teores obtidos foram de 46,19 e 3,98 %, com erros relativos de 3,08 e 0,50 % em C e H. Estes resultados analíticos foram obtidos sem recristalização do produto e podem ser melhorados; mesmo assim, o sólido não recristalizado produziu resultados satisfatórios na síntese subsequente.

Para o vanádio(IV), a mesma rota que rendeu ótimos rendimentos para  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  produziu, quando se utilizou o precursor ainda disponibilizado pela Sigma-Aldrich, um produto puro mas com rendimento significativamente menor (11%). Já nas tentativas que empregaram o  $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]$  produzido no nosso laboratório, durante a sublimação foi possível isolar dois compostos cristalinos diferentes, o  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  (vanadoceno) e o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ . Felizmente eles sublimam em temperaturas distintas, o primeiro a 60-80 °C e o segundo a 120-140 °C (estas são as temperaturas do banho de aquecimento) e têm solubilidades diferentes. Como o material de partida,  $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]$ , foi preparado a partir de  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ , é possível que, em algum ponto do procedimento de síntese do  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ , tenha ocorrido desproporcionamento gerando vanádio(II) e vanádio(IV). Alternativamente, é possível que parte do agente redutor (butil-lítio) utilizado na

preparação do complexo sanduíche misto, [CpV(cht)], tenha sido consumida para a produção de vanadoceno. Estas ocorrências ainda precisam ser verificadas. Apesar destas dúvidas, que deverão ser esclarecidas nas etapas posteriores deste trabalho, esta segunda reação gerou um rendimento razoável para o [Cp<sub>2</sub>V], 9,5%, enquanto para o [CpV(cht)] o rendimento foi de 36,8%. Ainda, observamos posteriormente que uma redução de 10% na quantidade de matéria de butil-lítio (empregada para desprotonar e reduzir o ciclo-heptatrieno) já resultou num aumento significativo do rendimento de síntese do complexo desejado, [CpV(cht)], o qual atingiu 65,9%. Isso sugere que o butil-lítio talvez não seja o redutor mais adequado para esta reação, o que requer investigação adicional.

A identidade do vanadoceno foi confirmada por verificação da cela unitária nos cristais, a qual foi compatível com os dados cristalográficos relatados na literatura.<sup>65</sup> Foram também obtidos resultados de análise elementar, os quais, embora ainda precisem ser melhorados, são compatíveis com o produto. Os teores calculados (% m/m) de C e H para C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>V são 66,31 e 5,56 respectivamente, enquanto os teores obtidos foram de 64,86 e 5,51 %, com erros relativos de 2,2 e 0,90 % em C e H.

No que diz respeito ao complexo sanduíche de vanádio(IV), [CpV(cht)], apesar do rendimento mais baixo do que o esperado com base nas sínteses com Ti<sup>IV</sup>, foi possível isolar cristais losangulares roxos para análise por difratometria de raios X, a qual produziu os resultados apresentados na Figura 26 e nas Tabelas 9 e 10. O volume obtido para a cela unitária foi um pouco maior para o complexo de vanádio(IV) do que para o seu análogo de titânio (949,84(6) e 929,2(3) Å<sup>3</sup> respectivamente, comparar com a Tabela 5), mas esta diferença deve-se provavelmente às temperaturas de análise, 279(2) K no caso de [CpV(cht)] e 100(2) K para [CpTi(cht)]. Há um relato na literatura que mostra que, na mesma temperatura, a cela unitária do complexo organometálico de vanádio é ligeiramente menor do que a do titânio,<sup>57</sup> o que é muito interessante sob o ponto de vista da inserção homogênea do [CpV(cht)] na rede hospedeira do [CpTi(cht)] quando da preparação de uma solução sólida. Na cela deste cristal, assim como para o complexo [CpTi(cht)], apenas os átomos C4-H4 do anel do cht<sup>3-</sup> interagem com o sistema π do anel do Cp<sup>-</sup> de uma molécula adjacente no plano *ac*. A distância entre os átomos C4-H4 e o sistema π é de 2,651(23) Å, medida da mesma forma que para o [CpTi(cht)] (seção 4.2).

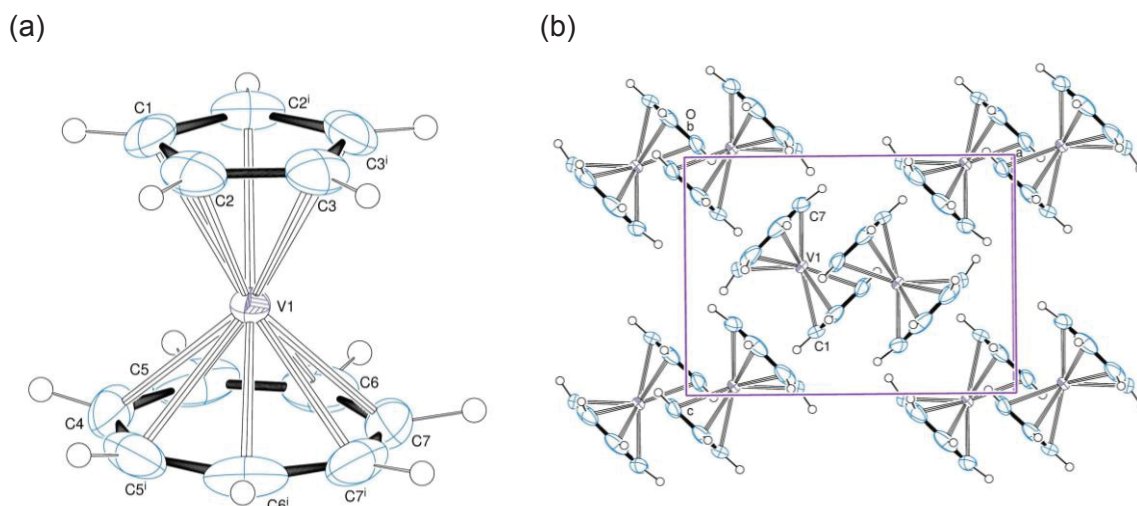


FIGURA 26: (a) Representação ORTEP<sup>41</sup> da estrutura de [CpV(cht)], com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos englobam 50% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação ORTEP da célula unitária do complexo.

TABELA 9: Principais dados cristalográficos para o [CpV(cht)]

Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> V
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	207,16
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
Parâmetros reticulares	$a = 11,0400(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,8159(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 7,9546(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	4 / 949,84(6)
Densidade Calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1,449
Temperatura (K)	279(2)
Cor e forma dos cristais	Paralelepípedos (losangulares) violetas
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0,988 / 428
Faixa de coleta de dados, $\theta$	3,2 a 28,0° -14 ≤ h ≤ 14
Faixa de coleta de dados, hkl	-14 ≤ k ≤ 14 -10 ≤ l ≤ 10
Reflexões coletadas/ Reflexões independentes	36212 / 1201 [R(int) = 0,039]
Reflexões com I > 2σ <sub>1</sub>	1093
Número de parâmetros	90
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1,115
R <sub>1</sub> [I > 2σ <sub>1</sub> ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ <sub>1</sub> ] (*) <sup>30</sup>	R <sub>1</sub> = 0,034, wR <sub>2</sub> = 0,083
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0,037, wR <sub>2</sub> = 0,086
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,49 e -0,36 (sobre a ligação C7-C7 <sup>i</sup> )

TABELA 10: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [CpV(cht)]

Distâncias / Å			
V-C(1)	2,241 (3)	V-C(4)	2,154 (3)
V-C(2)	2,250 (2)	V-C(5)	2,166 (2)
V-C(3)	2,2612 (19)	V-C(6)	2,197(2)
		V-C(7)	2,184 (2)
Ângulos / °			
C(4)-V(1)-C(1)	99,94(12)	C(2)-V(1)-C(3)	35,71(9)
C(5)#1-V(1)-C(1)	109,49(10)	C(3)#1-V(1)-C(3)	35,94(13)
C(7)#1-V(1)-C(3)	101,86(8)	C(4)-V(1)-C(5)	38,59(11)
C(5)#1-V(1)-C(2)	101,70(9)	C(5)-V(1)-C(6)	37,49(13)
C(6)#1-V(1)-C(2)	104,42(9)	C(6)-V(1)-C(7)	36,41(11)
C(1)-V(1)-C(2)	36,21(8)	C(7)#1-V(1)-C(7)	36,30(16)
Distâncias entre o metal e os anéis planares / Å			
V...C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1,9177(4)	V...C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	1,4671(4)
V...V	6,4847(7)		

Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: #1 x, -y+1/2, z.

Foi realizada também a análise do composto via espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 27) e as atribuições estão destacadas na Tabela 11. Neste caso, como a literatura descreve este complexo como estável ao ar no estado sólido,<sup>44</sup> a análise de FT-IR foi feita em pastilha com KBr.

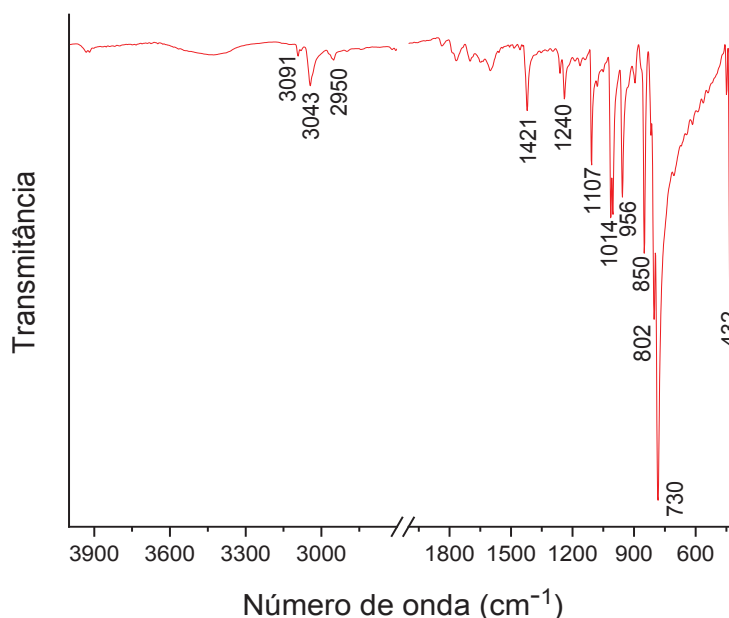


FIGURA 27: Espectro de absorção na região do infravermelho médio registrado para [CpV(cht)] em pastilha com KBr seco. A região entre 2700 e 2000 cm<sup>-1</sup> não apresentou absorções e por isso foi omitida no eixo X.

TABELA 11: Absorções características e intensidade relativa das bandas na região do IV para o composto [CpV(cht)]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) / Intensidades	Atribuições <sup>35, 52</sup>
2950-3091/f	v(C-H)
1421/f, 1240/f, 1107/m	v(C-C)
1002 e 1014/m	δ(C-H) no plano (anel C <sub>5</sub> )
956/m	δ(C-H) no plano (anel C <sub>7</sub> )
850 e 802/m	δ(C-H) fora do plano (anel C <sub>5</sub> )
730/F	δ(C-H) fora do plano (anel C <sub>7</sub> )
432/F	v(C <sub>5</sub> -V-C <sub>7</sub> ), "tilting" dos anéis C <sub>5</sub> e C <sub>7</sub> (ver Figura A1 do Anexo 3)

A Tabela 12 compara informações referentes aos compostos [CpTi(cot)] e [CpV(cht)], os quais contêm os metais nos estados de oxidação +III e +IV respectivamente. Observa-se que, com o aumento no estado de oxidação e a consequente diminuição do raio iônico do titânio para o vanádio, a distância entre o centro metálico e os anéis planares varia, sendo a diferença mais significativa para o anel C<sub>5</sub>. Este movimento sugere uma interação aumentada com o ligante ciclopentadienila, aparentemente balanceada pelo leve afastamento do anel maior, no composto de vanádio. As energias das vibrações que envolvem coletivamente o metal e os dois ligantes cíclicos, por sua vez, mostraram-se sensíveis a estas alterações, com um aumento de cerca de 30 cm<sup>-1</sup> nos números de onda calculados para o [CpV(cht)] em relação ao [CpTi(cot)] (Tabela 12). Os cálculos teóricos destes espectros vibracionais foram realizados pelo pós-doutorando Matteo Briganti com o uso da Teoria do Funcional de Densidade, a partir das coordenadas atômicas determinadas por DRX de monocristal.

TABELA 12: Correlação estrutural e espectroscópica entre os compostos [CpTi(cot)] e [CpV(cht)]

Parâmetro experimental ou calculado	[CpTi(cot)]	[CpV(cht)]
Distância entre o metal e o plano do anel C5 / Å	2,0282(3)	1,9177(4)
Distância entre o metal e o plano do anel C7 ou C8 / Å	1,4422(3)	1,4671(4)
Número de onda da vibração de “tilting” dos anéis (experimental, Fig. A1 – Anexo 3) / cm <sup>-1</sup>	416	432
Número de onda da vibração de “tilting” dos anéis (calculado, Fig. A1 – Anexo 3) / cm <sup>-1</sup>	425,38	457,34 460,57
Número de onda da vibração de rotação dos anéis (calculado, Fig. 31) / cm <sup>-1</sup>	9,32	43,16
Número de onda da vibração de “bending” dos anéis (calculado, Fig. 21) / cm <sup>-1</sup>	105,68 111,02	138,19 139,36
Raio iônico efetivo do metal para hexacoordenação / Å <sup>66</sup>	0,67	0,58

O aumento de energia calculado para as vibrações apresentadas na Tabela 12 tem suporte nas medidas experimentais da vibração de “tilting” dos anéis, que efetivamente apresenta número de onda mais alto no [CpV(cht)]. No caso das vibrações de energia mais baixa, as medidas para o complexo de vanádio ainda não foram realizadas, pois elas requerem uma infraestrutura experimental que opera na região de 10 a 300 cm<sup>-1</sup> em alto vácuo e temperaturas muito baixas. Estes estudos estão em andamento no Laboratório de Espectroscopia Não Linear (Departamento de Física) da Universidade de Florença, com a colaboração do Dr. Stefano Benci e do Prof. Renato Torre. Tais medidas são importantes para que se possa racionalizar os resultados das medidas de T<sub>1</sub> realizadas para o [CpV(cht)] (descritas a seguir), pois este conjunto de vibrações de energia mais baixa é muito relevante nos processos de relaxação spin-rede.

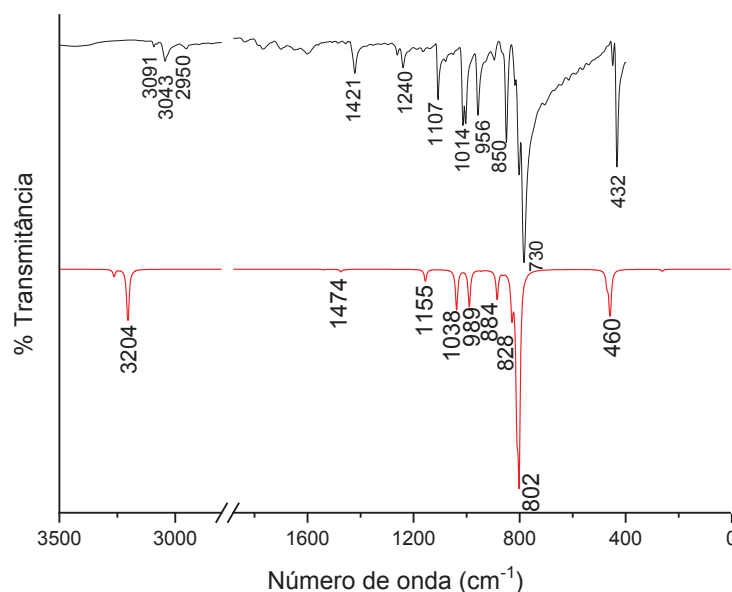


FIGURA 28: Comparação entre os espectros de FT-IR experimental (linha preta) e calculado (linha vermelha) para o [CpV(cht)] no vácuo.

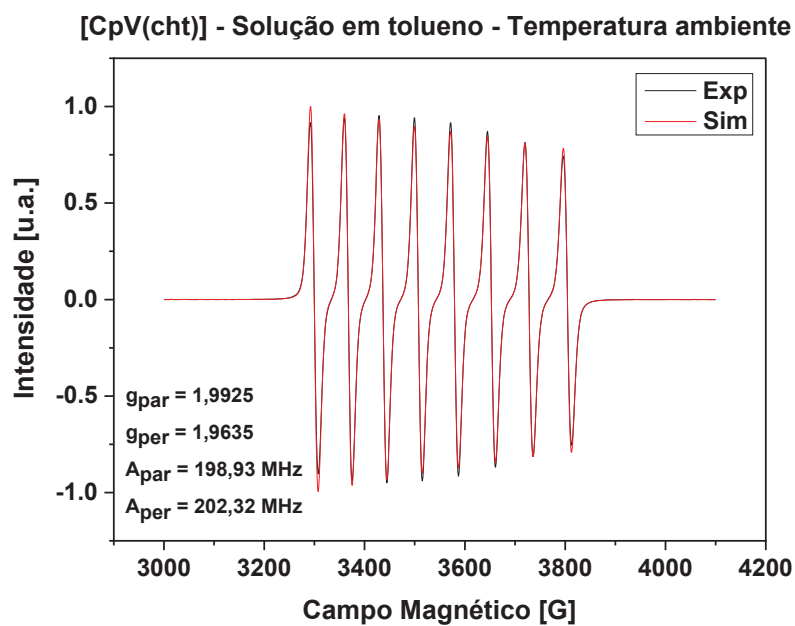
Para o [CpV(cht)], os espectros de RPE de onda contínua em banda X, experimentais e simulados, são apresentados na Figura 29. As simulações foram realizadas pelo Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro, do DQUI/UFPR. Os perfis espectrais são típicos de complexos de vanádio(IV) ( $S = 1/2$ ), nos quais o sinal de RPE é desdobrado pela interação hiperfina do momento magnético de spin do elétron desemparelhado com o momento magnético de spin do núcleo de vanádio ( $I = 7/2$ ). Diferentemente do que ocorre com o titânio(III), cujo isótopo mais abundante não tem spin nuclear ( $I = 0$ ), no vanádio(IV) a interação hiperfina é claramente observada nos espectros de RPE e gera as oito linhas registradas tanto no espectro à temperatura ambiente quanto na solução congelada. Na Figura 29 observa-se, em analogia com os resultados obtidos para o [CpTi(cot)] (Figura 14), que (i) o perfil espectral é de uma espécie química axialmente simétrica (a simulação distingue os parâmetros  $g$  e  $A$  paralelos e perpendiculares), e (ii) o valor de  $g_{\parallel}$  é novamente muito próximo do valor do  $g$  do elétron livre, o que é compatível com um estado fundamental  $d_{z^2}$  para o complexo paramagnético ( $d_{z^2}$  é o orbital magnético).<sup>56</sup>

Na figura 29b, o padrão hiperfino do componente espectral paralelo não é resolvido na análise, e a intensa linha central resulta da sobreposição deste

componente com a linha relativa ao  $m_l = -1/2$  do componente perpendicular. Ambas os espectros apresentados nas Figuras 29a e b apresentam apenas valores de  $g_{par}$  e  $g_{per}$ , diferentemente do complexo  $[CpTi(cot)]$  que apresenta componentes x, y e z para este fator. Isso indica que a molécula do  $[CpV(cht)]$  apresenta uma simetria maior em comparação ao análogo de titânio(III), e isto está de acordo com a estrutura cristalina, já que o ângulo entre os planos dos anéis no complexo de titânio(III) é maior ( $2,66^\circ$ ) do que no complexo de  $V^{IV}$  ( $1,56^\circ$ ). Estas medidas foram feitas entre os planos médios calculados, no software Mercury,<sup>67</sup> para os anéis planares do Cp, cot e cht dos complexos.

A Figura 30 revela que, diferentemente do que ocorre com o  $[CpTi(cot)]$  (ver Figura 15), as interações super-hiperfinas entre os momentos angulares de spin eletrônico do vanádio(IV) e nuclear dos hidrogênios dos anéis insaturados não são resolvidas, nem mesmo com variação na temperatura de análise. De acordo com Gourier e colaboradores,<sup>68</sup> estas linhas super-hiperfinas não são vistas por causa do alargamento de linha causado por interações dipolo-dipolo entre as diferentes moléculas dos complexos na amostra. Este mesmo comportamento foi observado nos análogos do  $[CpV(cht)]$  com nióbio(IV) e tântalo(IV).<sup>69</sup> No caso do  $[CpTi(cot)]$ , o movimento rápido dos anéis acima de 60K promedia esta contribuição dipolar, e em consequência as interações tornam-se detectáveis. Este resultado (a não observação da interação super-hiperfina no complexo de vanádio) está de acordo com a observação anterior de que, no  $[CpV(cht)]$ , o íon central interage mais fortemente com os anéis insaturados do que o titânio no  $[CpTi(cot)]$ , o que requer mais energia para as vibrações de “tilting”, “bending” e rotação dos anéis (Tabela 12 e Figura 31).

(a)



(b)

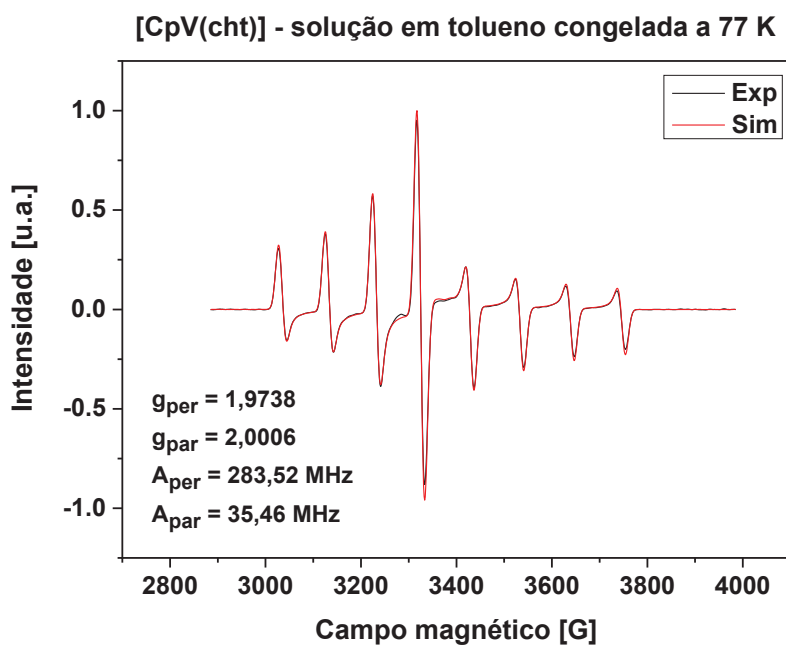


FIGURA 29: Espectros de RPE (onda contínua, banda X) para [CpV(cht)] em solução com tolueno na concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ : (a) Temperatura ambiente; (b) 77 K.

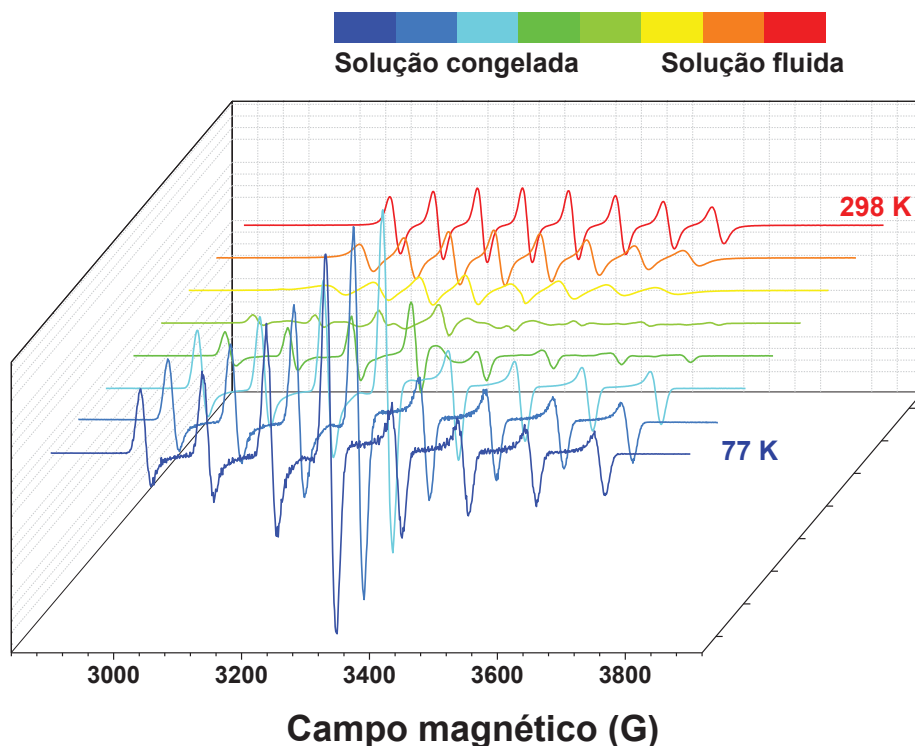


FIGURA 30: Espectro CW-EPR do  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  (banda X) em solução com tolueno ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) congelada rapidamente a 77 K (linha azul escura) e descongelada lentamente até a temperatura ambiente (linha vermelha). As interações super-hiperfinas com os hidrogênios dos anéis não são resolvidas.

De acordo com dados de literatura para o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ <sup>56</sup> e com cálculos de estrutura eletrônica realizados para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  pelo pós-doutorando Matteo Briganti,<sup>61</sup> o orbital molecular magnético (SOMO) baseado no  $d_{z^2}$  é de natureza não ligante, devido à sua diferença de energia em relação aos orbitais  $\pi$  dos anéis aromáticos dos ligantes. Esta propriedade tem dois reflexos principais neste trabalho: (a) alguns modos vibracionais de baixa energia que têm simetria axial, como a rotação relativa dos anéis Cp e cht em torno do eixo z (Figura 31, vibração observada em torno de  $80 \text{ cm}^{-1}$  para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ )<sup>52, 61</sup> não perturbam significativamente a densidade de spin neste orbital, que é simétrico em relação à operação de rotação em torno do eixo z. Portanto, estas vibrações têm baixo potencial para promover relaxação spin-rede e conseqüentemente contribuir para decoerência; (b) após a deposição do complexo em superfícies ou sua adsorção na ponta condutora de um microscópio de varredura por tunelamento (STM), a acessibilidade do spin neste orbital poderá permitir a manipulação dos estados de sobreposição quântica nas moléculas individuais e/ou a utilização do

complexo como sensor de efeitos magnéticos em outras moléculas ou átomos adsorvidos, como proposto recentemente para o niqueloceno,  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ , em dois artigos publicados na *Science* em 2019.<sup>70, 71</sup>

Ainda, a existência de spin nuclear ( $I = 7/2$ ) no isótopo mais abundante do vanádio ( $^{51}\text{V}$ , 99,75% de abundância natural), diferentemente do que ocorre no isótopo de maior abundância do titânio no  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , permitirá o estudo do efeito das interações hiperfinas (entre os momentos magnéticos do elétron desemparelhado e do núcleo do metal) como promotoras da relaxação spin-spin neste candidato a bit quântico molecular.

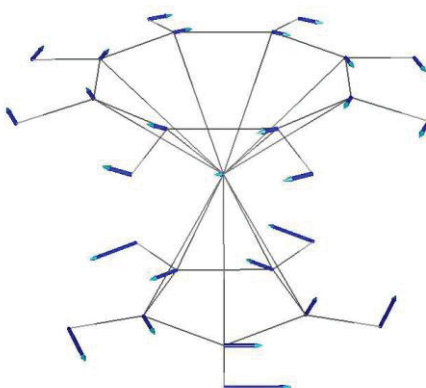


FIGURA 31: Representação da rotação dos anéis planares em torno do eixo que passa pelo centro dos anéis e pelo íon metálico nos complexos sanduíches mistos de interesse deste trabalho. Este modo vibracional foi previsto por cálculo teórico realizado pelo pós-doutorando Matteo Briganti com o uso do software ORCA 4.0,<sup>47</sup> a partir da geometria otimizada com base nos dados experimentais de difração de raios X.<sup>61</sup> Para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , uma banda de absorção atribuída a este modo vibracional foi observada em  $62\text{ cm}^{-1}$  por Goffart e colaboradores,<sup>52</sup> e em aproximadamente  $80\text{ cm}^{-1}$  pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>61</sup> Para o análogo de vanádio, esta medida no infravermelho de baixa energia ainda deverá ser feita, mas foi calculada em cerca de  $43\text{ cm}^{-1}$ , a partir da geometria de raios X do  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  (Tabela 12).

O complexo foi submetido também a análise elemental (Tabela 13). Os resultados são muito próximos dos esperados para o produto e dão suporte à formulação proposta. Os erros relativos nos teores de C e H foram de 0,34 e 2,05% respectivamente.

TABELA 13: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono e hidrogênio na formulação  $[V(C_5H_5)(C_7H_7)]$ 

Teores (% m/m)	C	H	N
Valores calculados	69,57	5,84	Zero
Valores obtidos	69,33	5,96	< 0,10

#### 4.7 Preparação da solução sólida de $[CpV(cht)]$ em $[CpTi(cht)]$

Para esta solução sólida, que foi preparada nas concentrações de aproximadamente 2% (para medidas de RPE pulsada) e 20% em mol de  $V@Ti$  (para medidas de susceptometria AC), havia uma expectativa maior em relação à distribuição homogênea do soluto paramagnético, pois, diferentemente do composto  $[CpTi(cot)]$ , o  $[CpV(cht)]$  possui um volume de cela unitária muito mais próximo do observado no solvente sólido (Tabelas 2, 5 e 9). Após o isolamento do produto de cocristalização, os microcristais azuis da concentração de 2% em mol foram caracterizados por FT-IR em KBr, como demonstrado na Figura A7 (Anexo 3). A solução cristalina na concentração de 20% foi caracterizada por CHN, análise de metais e por susceptometria DC e AC. Os dois tipos de amostra foram também analisados por RPE (onda contínua ou pulsada), como será discutido a seguir.

Da mesma forma que na solução sólida do  $[CpTi(cot)]$ , todas as bandas de absorção registradas na região do infravermelho para  $V(2%)@Ti$  são referentes ao solvente sólido, o que já era esperado devido à baixa concentração de vanádio na solução. Assim, também neste caso a espectroscopia de absorção no infravermelho não se mostrou uma técnica sensível o suficiente para detectar a presença do complexo de vanádio na matriz do complexo de titânio. Por outro lado, a análise dos teores de metais no sólido cristalino permitiu esta distinção. Os resultados são apresentados na Tabela 14 a seguir.

TABELA 14: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono, hidrogênio e metais na solução sólida de  $[CpV(cht)]$  em  $[CpTi(cht)]$  (concentração esperada 20% em mol)

Teores (% m/m)	C	H	Ti	V	N
Valores calculados	70,40	5,92	18,70	4,98	zero
Valores obtidos	69,56	5,94	18,47	4,97	< 0,10

Partindo dos teores acima como resultados da análise elementar total dos cristais, os resultados indicam uma formulação  $C_{11,85} H_{12,04} Ti_{0,79} V_{0,19}$  que é muito

próxima da formulação esperada  $C_{12}H_{12}Ti_{0,80}V_{0,20}$ ; os erros relativos são de 1,19% para o carbono, 0,34% para o hidrogênio, 0,20% para o vanádio e 1,23% para o titânio. Portanto, durante a formação deste lote de cristais da solução sólida ocorreu a incorporação do soluto em praticamente toda a sua totalidade.

A confirmação da presença de vanádio(IV) nos cristais da solução sólida foi feita também por ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua (CW-RPE) nos cristais azuis escuros pulverizados (Figura 32). Os dados foram coletados na amostra sólida a 77K. Como o solvente sólido utilizado na preparação destes cristais é o  $[CpTi(cht)]$  diamagnético (silencioso na técnica de RPE), o sinal registrado na Figura 32 é atribuído ao  $[CpV(cht)]$  utilizado como soluto. O espectro possui um perfil alargado devido às interações dipolares no estado sólido, que são ainda perceptíveis nesta concentração de vanádio, mas permite a visualização das oito linhas referentes às interações hiperfinas do elétron desemparelhado com o spin nuclear  $7/2$  do metal.

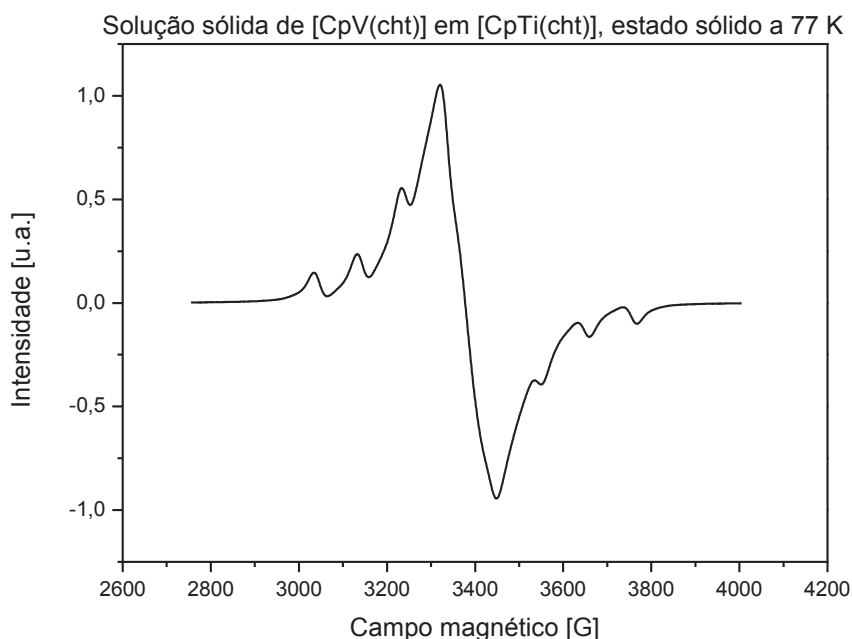


FIGURA 32: Espectro de RPE (banda X) dos cristais pulverizados de  $[CpV(cht)]$  disperso em  $[CpTi(cht)]$  (concentração esperada 20% em mol) a 77K.

Como este experimento de RPE não é quantitativo, não foi possível confirmar o teor de vanádio(IV) nos cristais azuis escuros empregados como amostra. No entanto, medidas de magnetização *versus* intensidade do campo

magnético em diferentes temperaturas ( $M \times H/T$ ), realizadas em outro lote desta solução sólida (concentração nominal de 20% em mol), resultaram em uma magnetização de  $1586 \text{ emu} \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}^{-1}$  sob um campo estático de 2500 Oe a 5 K ( $H/T = 0,5 \text{ kOe/K}$ , Figura 33). Neste cálculo, a temperatura foi selecionada, dentre os valores listados na Figura 33, para minimizar os efeitos da interação de troca magnética intermolecular (discutida a seguir). Este valor corresponde a aproximadamente 85% da magnetização esperada ( $1875 \text{ emu} \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) para um sistema não acoplado com  $S = \frac{1}{2}$ , como é o caso do  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  (assumindo-se  $g = 2$ ). Considerando que esta magnetização medida expressa o teor de vanádio na amostra, ela corresponde a uma concentração estimada de 17% em mol de  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  na solução sólida empregada no experimento. Tal resultado corrobora uma boa incorporação do soluto durante a cocrystalização com o solvente diamagnético, o que foi também confirmado pela análise do teor de vanádio (17,6 mol%) no mesmo lote de cristais.

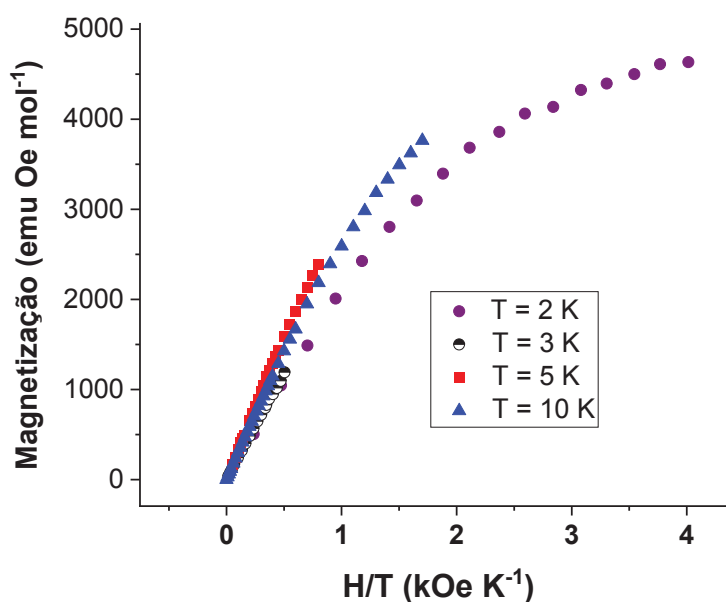


FIGURA 33: Curvas de magnetização *versus* campo magnético em diferentes temperaturas para a solução sólida de  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  em  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  (concentração nominal de 20% em mol; concentração estimada experimentalmente a 5 K = 17% em mol).

Na Figura 33 pode-se observar também que as curvas de magnetização medidas nas temperaturas mais baixas, 2 e 3 K, não se sobrepõem às curvas obtidas a 5 e 10 K, apresentando inclusive valores consistentemente inferiores. Estes resultados sugerem que a concentração de vanádio(IV) nestes cristais

ainda é alta o suficiente para evidenciar, nas temperaturas mais baixas, uma interação de troca antiferromagnética que envolve moléculas paramagnéticas suficientemente próximas nos cristais. Para evitar este tipo de interação seria necessário diminuir a concentração de vanádio(IV) na solução. No entanto, isso poderia dificultar as medidas de magnetização e de susceptibilidade magnética, as quais não são tão sensíveis quanto medidas de RPE.

#### 4.8 Medidas de RPE pulsada para determinação de $T_1$ e $T_2$

As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Torino, na Itália, tanto em soluções sólidas de  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  em  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  (concentração nominal de 2% em mol) quanto em soluções líquidas de  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  na concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em tolueno deuterado. As temperaturas utilizadas variaram entre 4,5 e 150 K.

A Figura 32 apresenta os valores de  $T_1$  obtidos para a solução sólida a 2% por RPE, os quais são comparados com os tempos de relaxação ( $\tau$ ) determinados por susceptometria AC na solução sólida a 20%. No ajuste das curvas dos experimentos de inversão-recuperação (RPE pulsada), foram obtidos dois componentes de relaxação, rápido e lento, apresentados na Figura 34 (gráfico à esquerda). O componente lento decai de aproximadamente 570 a  $40 \mu\text{s}$  no intervalo de temperatura da medida, enquanto o componente rápido apresenta valores de 50 a  $20 \mu\text{s}$ ; ambos são praticamente independentes da temperatura a partir de 60 K. A presença de um componente espúrio (rápido) da relaxação, juntamente com um componente lento que tem maior dependência da temperatura foi relatado por van Slageren e colaboradores para outros sistemas investigados como qubits moleculares.<sup>72</sup>

Observa-se também que os valores dos tempos de relaxação determinados por susceptometria AC na presença de um campo estático aplicado (4 T, gráfico à direita na Figura 34) são próximos dos resultados das medidas de RPE para o componente lento de  $T_1$ . Estes resultados corroboram as medidas de inversão-recuperação por RPE pulsada, mas são ambos muito baixos comparados com os obtidos na solução sólida do complexo de titânio(III),  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , já apresentados na seção 4.4 desta dissertação ( $T_1 = 8\text{-}9 \text{ ms}$  a 4,5 K; Figura 20). As razões para esta diferença significativa ainda estão sob investigação; é provável que exista um

acoplamento spin-fônon mais eficiente (entre o spin eletrônico desemparelhado no vanádio(IV) e as vibrações da rede cristalina na solução sólida) do que o observado no caso análogo do titânio(III).

É inclusive possível que, neste caso, a boa compatibilidade entre as celas unitárias de  $[\text{CpM}(\text{cht})]$  ( $M = \text{V}, \text{Ti}$ ) tenha potencializado a relaxação spin-fônon indesejada. De fato, nas medidas por RPE pulsada na solução sólida do  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  não se observou a formação de estados acoplados tripletos ( $S = 1$ , como descrito na seção 4.4 para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ ). Este bom resultado na cristalização do produto contendo vanádio pode ter contribuído, por outro lado, para uma relaxação spin-fônon mais rápida. Por outro lado, no caso do complexo de titânio(III), a dificuldade de inserção do soluto na rede cristalina do solvente pode ter causado alterações (defeitos pontuais) no retículo, diminuindo a eficiência do acoplamento spin-fônon. Estes resultados, contudo, são bastante recentes, e esta relação causa-efeito ainda requer a realização de medidas adicionais, talvez com outras concentrações da solução sólida ou com uma variedade de solutos paramagnéticos estruturalmente análogos, para que se possa verificar a sua reprodutibilidade.

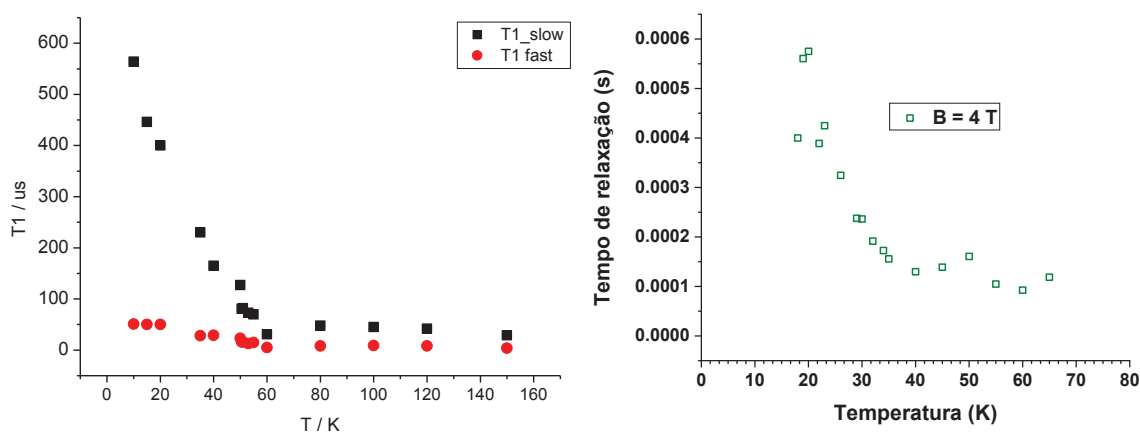


FIGURA 34: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_1$  determinados em soluções sólidas de  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  em  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  por experimentos de RPE pulsada (à esquerda, concentração nominal de 2% em mol) e de susceptometria AC (à direita, concentração nominal de 20% em mol). Os símbolos preenchidos em vermelho e preto no gráfico à esquerda se referem aos componentes lento e rápido de  $T_1$ , respectivamente, obtidos por ajuste de curva.

Dando suporte adicional a estas considerações, as medidas de  $T_1$  por RPE pulsada para o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  dissolvido em tolueno deuterado ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) forneceram um valor de 56 ms a 4,5 K (Figura 35, círculos vermelhos cheios), que é cerca de 100 vezes maior que o determinado na solução sólida do mesmo complexo a 2 mol% (0,57 ms). Adicionalmente, este resultado para o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  em tolueno tem a mesma ordem de grandeza do  $T_1$  obtido para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  (30 ms, Figura 20) nas mesmas condições de solvente, concentração e temperatura. Ou seja, na solução congelada são minimizados os efeitos de empacotamento observados na rede cristalina, e os dois candidatos a qubits (complexos sanduíche de  $\text{V}^{\text{IV}}$  e  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ) têm desempenho comparavelmente bom.

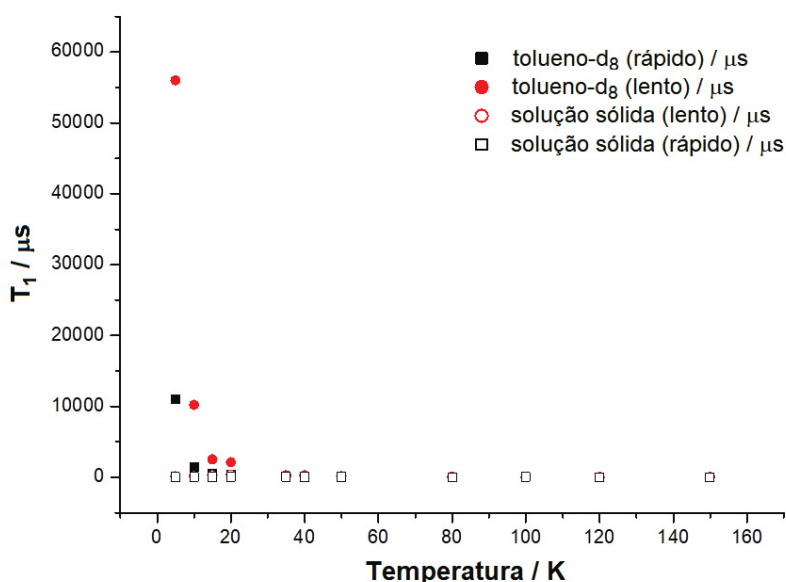


FIGURA 35: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_1$  determinados em soluções de  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  em tolueno deuterado e em  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  por experimentos de RPE pulsada. Os símbolos em vermelho e preto se referem aos componentes lento e rápido de  $T_1$ , respectivamente, obtidos por ajustes de curvas.

Experimentos de decaimento spin-eco também foram realizados nas soluções, neste caso para investigar os valores de  $T_m$  do soluto  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ . Os resultados são apresentados na Figura 36. Como a magnitude de  $T_1$  limita a de  $T_2$  ( $T_m$ ), e  $T_1$  é baixo na solução sólida de  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  pelas razões mencionadas acima, não é surpreendente que, na solução sólida,  $T_m$ , apresente valores muito baixos (máximo de  $0,72 \text{ µs}$  a 4,5 K, Figura 36). Este fenômeno, assim como no análogo de titânio, pode ser atribuído à decoerência induzida por interação entre o spin eletrônico do metal e os spins nucleares dos átomos de hidrogênio nas

moléculas do solvente diamagnético. Soma-se a isso o fato de que, no vanádio, o número quântico do momento angular de spin nuclear é diferente de zero ( $I = 7/2$ ) e assim a interação hiperfina (entre o spin eletrônico e o spin nuclear do metal) pode contribuir para a decoerência. Esta interação hiperfina se mantém na solução em tolueno deuterado, enquanto a interação com os spins nucleares dos átomos de hidrogênio do [CpTi(cht)] não está mais presente. Assim, em tolueno deuterado são obtidos valores de  $T_m$  relativamente altos, com um máximo de 11  $\mu\text{s}$  a 4,5 K (Figura 36). Este resultado é novamente comparável ao valor determinado para o [CpTi(cot)] em condições experimentais similares (máximo de 34  $\mu\text{s}$  a 4,5 K na solução 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ , Figura 20). A diferença, desfavorável ao [CpV(cht)], reforça o potencial de decoerência da interação hiperfina com o núcleo do vanádio.

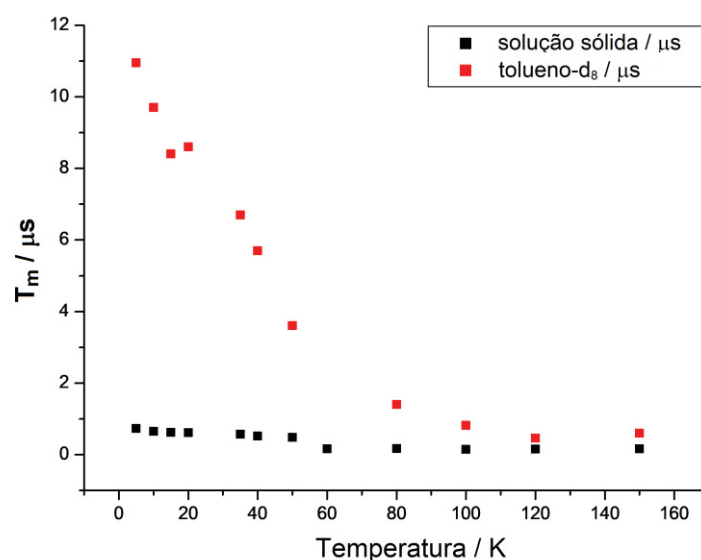


FIGURA 36: Efeito da temperatura sobre os valores de  $T_m$  determinados por experimentos de RPE pulsada. Os símbolos em vermelho são referentes à solução 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  em tolueno deuterado; em preto estão os resultados das medidas na solução sólida a 2 mol%.

#### 4.9 Síntese do [FluTi(cot)]

A síntese e a caracterização deste complexo foram desenvolvidas em conjunto com a doutoranda Sarita Wisbeck, do nosso grupo de pesquisa. Como visto na seção 4.5, o complexo [CpTi(cot)] pode ser depositado sobre uma superfície de ouro metálico formando uma monocamada ordenada. No entanto, observou-se que ele não forma camadas sobrepostas nem depois de muitas

modificações nas condições de evaporação e deposição. Isso possivelmente se deve a uma interação fraca entre as moléculas do complexo, e delas com a superfície metálica. Com o interesse crescente na construção de dispositivos com alta densidade de moléculas magnéticas em superfícies e na formação de filmes de espessura controlada, optamos pela alternativa de sintetizar o complexo [FluTi(cot)], onde Flu\* = fluorenila (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>\*), visando aumentar a área superficial do complexo. Este pré-ligante aromático potencialmente penta-hapto possui oito carbonos a mais, em três anéis conjugados, do que o ligante ciclopentadienila.

A rota sintética utilizada foi desenvolvida no nosso laboratório. O primeiro passo, a reação de desprotonação do fluoreno (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>) com n-butil-lítio, foi conduzida por cerca de três dias, no decorrer dos quais se observou uma intensificação da cor laranja na suspensão do produto em tolueno. Como este composto litiado é muito sensível ao ar, em todas as tentativas de isolá-lo feitas após a reação ocorreram perdas significativas, com parte do sólido amarelo-ouro tornando-se rapidamente branco. Nas ocasiões em que o sólido foi isolado, o rendimento médio foi de 90%; por isso, decidiu-se considerar este rendimento e conduzir a etapa subsequente *in situ*, sem isolar o fluorenil-lítio.

A redução do ciclo-octatetraeno a cot<sup>2-</sup> foi feita em seguida, e o produto foi adicionado primeiro à suspensão do precursor de titânio, [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>], juntamente com um excesso de butil-lítio para reduzir o titânio(IV). Esta estratégia foi adotada porque, caso o fluorenil-lítio fosse adicionado antes do Li<sub>2</sub>cot, o titânio(IV) do precursor oxidaria o carbânion Flu<sup>-</sup> e levaria à formação do bis-fluoreno (Figura 37),<sup>73</sup> com a redução concomitante do precursor de titânio(IV) a titânio(III). Esta oxidação indesejada do Flu<sup>-</sup> foi observada em nosso laboratório pela doutoranda Sarita Wisbeck, e a identidade do bisfluoreno foi verificada por DRX de monocristal. Após esta variação na rota sintética, o complexo de interesse foi obtido em rendimento satisfatório (cerca de 30%, sem necessidade de sublimação), o que foi confirmado através de difratometria de raios X de monocristal, como vemos na Figura 38 e nas Tabelas 15 e 16. Neste sistema, apenas os átomos C8-H8 do anel do cot<sup>2-</sup> interagem com o sistema π do cot<sup>2-</sup> de uma molécula adjacente no plano *ac*, sendo que o anel da fluorenila não está envolvido em interações intermoleculares. A distância entre os átomos C8-H8 e o sistema π é de 2,572(34) Å, medida da mesma forma que para o [CpTi(cht)] e para o [CpV(cht)] (seções 4.2 e 4.6, respectivamente).

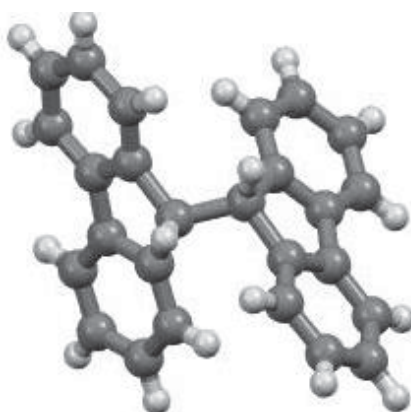


FIGURA 37: Estrutura do composto dimérico bisfluoreno, isolado em algumas das tentativas de obtenção do  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ . Os dados relativos à estrutura estão depositados no banco de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC) sob o código BIFUOR.

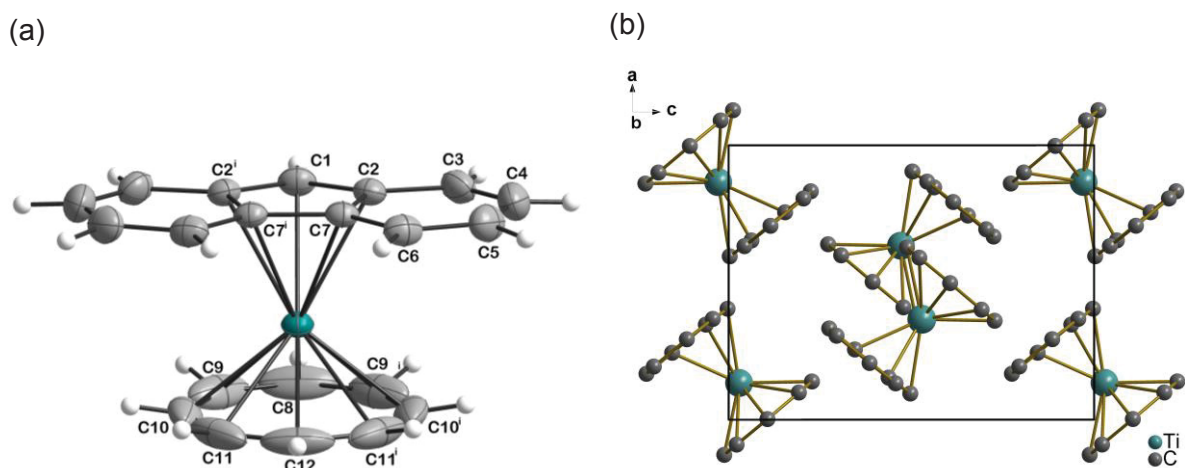


FIGURA 38: (a) Representação estrutural do  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , com o esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides térmicos englobam 30% da densidade de probabilidade eletrônica. (b) Representação da célula unitária do complexo.

TABELA 15: Principais dados cristalográficos para o [FluTi(cot)]

Fórmula molecular	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> Ti
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	317,24
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
Parâmetros reticulares	$a = 8,5539(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,9444(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 11,4097(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	4 / 1556,13(16)
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1,354
Temperatura (K)	299(2)
Cor e forma dos cristais	Paralelepípedos violetas
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0,543 / 660
Faixa de coleta de dados, $\theta$	3,0 to 27,0°
	-10 ≤ h ≤ 10
Faixa de coleta de dados, hkl	-20 ≤ k ≤ 20
	-14 ≤ l ≤ 14
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	57525 / 1760 [R(int) = 0,055]
Reflexões com I > 2σ (I)	1507
Número de parâmetros	143
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1,062
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ] (*) <sup>30</sup>	R <sub>1</sub> = 0,038, wR <sub>2</sub> = 0,104
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0,054, wR <sub>2</sub> = 0,113
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,64 e -0,77, próxima ao átomo C12

TABELA 16: Ângulos e distâncias de ligação que envolvem o íon central no [FluTi(cot)]

Distâncias / Å			
Ti-C(1)	2,342(3)	Ti-C(9)	2,274(3)
Ti-C(2)	2,3861(19)	Ti-C(10)	2,284(3)
Ti-C(7)	2,4013(17)	Ti-C(11)	2,288(3)
Ti-C(8)	2,276(4)	Ti-C(12)	2,287(4)
Ângulos / °			
C(1)-Ti(1)-C(2)	34,96(6)	C(11)-Ti(1)-C(7)#1	97,89(9)
C(8)-Ti(1)-C(1)	97,66(14)	C(12)-Ti(1)-C(7)#1	102,02(12)
C(9)#1-Ti(1)-C(1)	104,80(13)	C(9)-Ti(1)-C(8)	35,08(19)
C(2)#1-Ti(1)-C(7)#1	34,83(7)	C(9)-Ti(1)-C(10)	35,3(2)
C(9)#1-Ti(1)-C(2)	100,95(11)	C(10)-Ti(1)-C(11)	34,6(2)
C(10)#1-Ti(1)-C(2)	99,80(10)	C(12)-Ti(1)-C(11)	33,98(18)
C(10)-Ti(1)-C(7)#1	107,25(13)		
Distâncias entre o metal e os anéis aromáticos / Å			
Ti...C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	1,4269(4)	Ti...C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>	2,0494(4)
Ti...Ti	7,6600(7)		

Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: #1 x, -y+1/2, z.

Este complexo cristaliza no mesmo grupo espacial de todos os demais compostos descritos nesta dissertação, *Pnma*, e possui uma disposição das moléculas na cela cristalina idêntica à do [CpTi(cot)] e análogos. As distâncias entre o íon metálico e os planos dos anéis dos ligantes também são bastante semelhantes para o [CpTi(cot)] e o [FluTi(cot)], como evidenciado na Tabela 17,

sugerindo ligações metal-ligante do mesmo tipo e de intensidade similar. Como a resolução da estrutura deste complexo por difratometria de raios X de monocristal é inédita na literatura, cálculos teóricos da estrutura eletrônica do produto agora podem ser feitos com base nas coordenadas atômicas experimentais. Este estudo foi iniciado recentemente no nosso grupo de pesquisa.

TABELA 17: Distâncias entre os metais e os anéis aromáticos nos complexos [CpTi(cot)] e [FluTi(cot)]

Complexo	Distâncias entre o metal e os anéis aromáticos / Å			
[FluTi(cot)]	Ti...C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	1,4269(4)	Ti...C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>	2,0494(4)
[CpTi(cot)]	Ti...C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	1,4422(3)	Ti...C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	2,0282(3)

Esta molécula também possui simetria C<sub>s</sub>, na qual o único plano de reflexão presente é o que intercepta os átomos de carbono C1, C8 e C12 e a ligação C7–C7'. Também é possível notar, na Figura 38, que os elipsoides térmicos dos átomos de carbono do anel do cot<sup>2-</sup> estão bem alongados. Isso acontece devido à temperatura de coleta de dados (299 K), já que nessa temperatura o anel tem mais liberdade para girar, fazendo com que os dados coletados sejam referentes a uma média de densidade eletrônica na cela.

O complexo [FluTi(cot)] também foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio, e o espectro experimental foi comparado com o calculado pela Teoria do Funcional de Densidade para a molécula isolada no vácuo (Figura 39). Há uma boa correspondência entre os dois resultados, mesmo considerando que muitas bandas são mascaradas no espectro experimental pelo uso do óleo mineral (Nujol). As atribuições das absorções mais intensas do espectro calculado são apresentadas na Tabela 18; estes cálculos foram realizados pelo pós-doutorando Matteo Briganti.

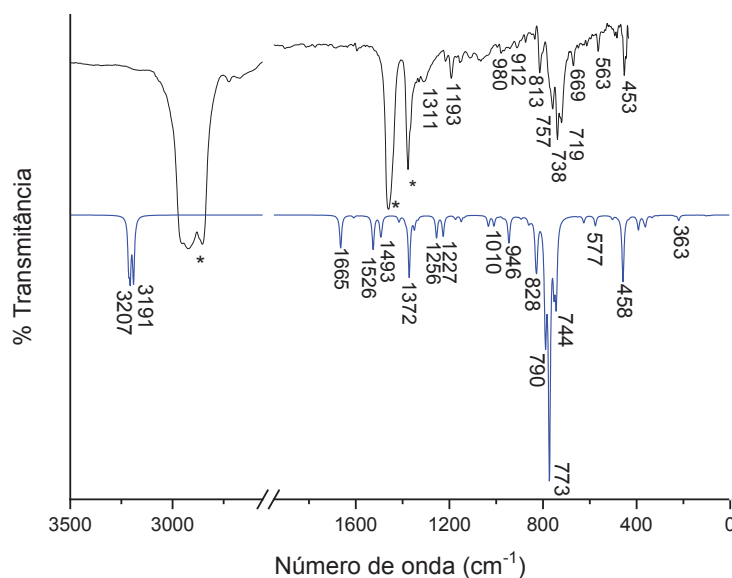


FIGURA 39: Comparação entre os espectros de FT-IR experimental e calculado por DFT para o [FluTi(cot)] no vácuo (linha azul) e no cristal (linha preta).

TABELA 18: Atribuições das bandas mais intensas do espectro vibracional calculado por DFT para o complexo [FluTi(cot)] no infravermelho médio

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade (*)	Atribuição
362,44	5,9490	“tilting” dos anéis em relação ao metal
458,17	39,7222	$\delta$ (C–C) fora do plano (cot)
576,40	6,1179	$\delta$ (C–C) fora do plano (Flu)
742,48	23,1381	
744,54	24,1510	$\delta$ (C–H) simétrico fora do plano (Flu)
753,17	30,3763	
772,58	148,0087	$\delta$ (C–H) simétrico fora do plano (cot)
788,58	45,7551	Respiração do anel (cot)
791,80	25,9182	$\delta$ (C–H) assimétrico fora do plano (cot)
826,47	21,5916	$\delta$ (C–C) no plano (cot)
831,01	17,0757	$\delta$ (C–H) assimétrico fora do plano (Flu)
944,98	8,9258	$\delta$ (C–H) assimétrico fora do plano (cot)
946,52	7,7595	$\delta$ (C–H) assimétrico fora do plano (Flu)
1009,72	6,0836	$\delta$ (C–H) assimétrico fora do plano (cot)
1226,69	10,8521	$\delta$ (C–H) no plano (cot)
1255,00	13,2587	$\delta$ (C–H) no plano (Flu)
1371,84	36,7338	$\delta$ (C–H) no plano (cot)
1493,80	10,0170	$\delta$ (C–H) no plano (cot)
1526,19	19,0602	$\nu$ (C–C) (cot)
1664,73	19,7397	$\nu$ (C–C) (Flu)
3189,97	14,6313	
3190,68	18,4227	$\nu$ (C–H) (cot)
3206,88	27,9464	
3214,57	25,8176	$\nu$ (C–H) (Flu)

(\*) Intensidade estimada pelo valor do quadrado do momento de dipolo da transição.

Num momento seguinte, tentou-se comparar os espectros experimentais dos dois complexos de titânio(III), [CpTi(cot)] e [FluTi(cot)], os quais são apresentados juntos na Figura 40. No entanto, apesar de observarmos algumas tendências coerentes com as esperadas em vista da presença, no [FluTi(cot)], de um ligante com um número maior de átomos e ligações químicas,<sup>(\*)</sup> a análise cuidadosa de todas as vibrações calculadas para o complexo com a fluorenila revelou uma complexidade espectral muito mais alta, a qual dificulta a comparação direta. Isto se deve à presença dos dois anéis conjugados adicionais no ligante maior, que cria uma segunda direção preferencial na molécula do [FluTi(cot)] e dá origem a uma variedade de modos vibracionais (e suas combinações) que não são observados no [CpTi(cot)]. Observa-se, por exemplo, no espectro calculado do [FluTi(cot)], que 11 modos vibracionais de energia baixa ( $< 250 \text{ cm}^{-1}$ ) podem ser atribuídos a movimentos rotacionais e de *bending* dos anéis fluorenila e  $\text{cot}^{2-}$ , enquanto o número destas vibrações é muito inferior no [CpTi(cot)]. Estas absorções não são listadas na Tabela 18 por apresentarem intensidades muito baixas. Em princípio, é possível que este número maior de vibrações de baixa energia resulte em valores menores de  $T_1$  para o [FluTi(cot)] do que para o [CpTi(cot)]; cálculos da intensidade do acoplamento spin-fônon para estas vibrações serão realizados para ajudar a prever (e interpretar) o comportamento da relaxação spin-rede envolvendo o complexo com a fluorenila.

---

<sup>(\*)</sup> Como, por exemplo, a ocorrência da primeira vibração de rotação dos anéis em energia maior no [FluTi(cot)] do que no [CpTi(cot)] (31,74 *versus* 9,32  $\text{cm}^{-1}$ ; ver Tabela 12).

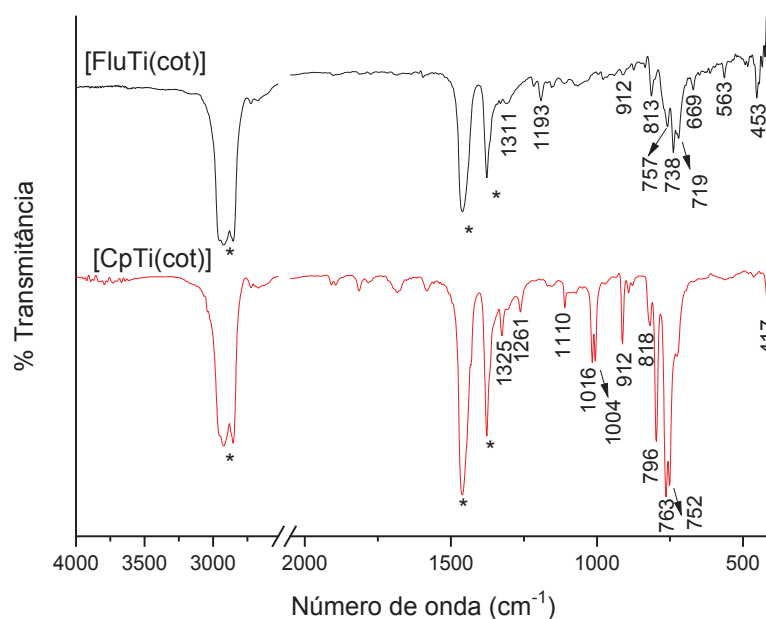


FIGURA 40: Comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho médio registrados para os complexos [FluTi(cot)] e [CpTi(cot)] em emulsão com Nujol.

A análise elementar, por sua vez, rendeu teores de carbono e hidrogênio próximos aos esperados para a formulação  $C_{21}H_{17}Ti$ , apresentando um erro de 1,78% e 0,18% para as porcentagens de carbono e hidrogênio respectivamente (Tabela 19). Os cristais submetidos a esta análise foram obtidos diretamente a partir da mistura reacional, sem recristalização nem sublimação, e é possível que contenham uma pequena quantidade de contaminantes (como LiCl) ou de um subproduto da reação, considerando o rendimento relativamente baixo da síntese (28,4%). Uma nova análise será realizada em uma amostra recristalizada, assim que as restrições impostas pela pandemia da COVID-19 assim permitirem.

TABELA 19: Valores calculados e obtidos para os teores de carbono e hidrogênio em  $[(C_{13}H_9)Ti(C_8H_8)]$

Teores (% m/m)	C	H
Valores calculados	79,51	5,40
Valores obtidos	78,09	5,39

Este complexo também foi caracterizado por ressonância paramagnética eletrônica em banda X. Os espectros de RPE de uma solução  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  do complexo [FluTi(cot)] em tolueno a 77 K e à temperatura ambiente são

apresentados na Figura 41. O espectro da solução congelada a 77 K apresenta um perfil semelhante ao registrado para o [CpTi(cot)] (Figura 14b), mas os valores dos componentes do tensor  $g$  obtidos através da simulação foram  $g_x = 1,962$ ,  $g_y = 1,974$  e  $g_z = 2,002$ , os quais são compatíveis com os valores relatados na literatura (1,966 / 1,975 / 2,000 respectivamente)<sup>59</sup> e caracterizam uma espécie química significativamente mais rômica do que o [CpTi(cot)] em solução. Este resultado é perfeitamente compatível com a estrutura molecular do complexo, pois a fusão dos três anéis que compõem a fluorenila abaixa a simetria deste ligante (em relação ao Cp) quando coordenado ao íon central. Este comportamento difere do que ocorre no [CpTi(cot)] e provavelmente afeta a distribuição de densidade de spin nos orbitais moleculares do [FluTi(cot)]. Nesta simulação não foi possível incluir as linhas hiperfinas relativas aos isótopos  $^{47}\text{Ti}$  e  $^{49}\text{Ti}$  que têm spin nuclear, pois estas linhas são bem pouco intensas no espectro experimental.

No espectro registrado na solução à temperatura ambiente, pode-se notar a presença das interações super-hiperfinas entre o momento magnético do elétron desemparelhado do titânio(III) ( $S = \frac{1}{2}$ ) e os spins nucleares dos átomos de hidrogênio ( $I = \frac{1}{2}$ ) dos dois anéis aromáticos. Contudo, a simulação desse espectro é bastante complexa devido ao grande número de átomos de hidrogênio do composto, o que aumenta muito o número de componentes a serem simulados, tanto na linha principal quanto nas linhas satélites. Além disso, as interações super-hiperfinas não possuem todas a mesma magnitude (já que os átomos de hidrogênio não são equivalentes na molécula), o que aumenta ainda mais a complexidade da simulação. Por esta razão o espectro simulado não é apresentado na Figura 41(b), uma vez que ele ainda precisa ser melhorado.

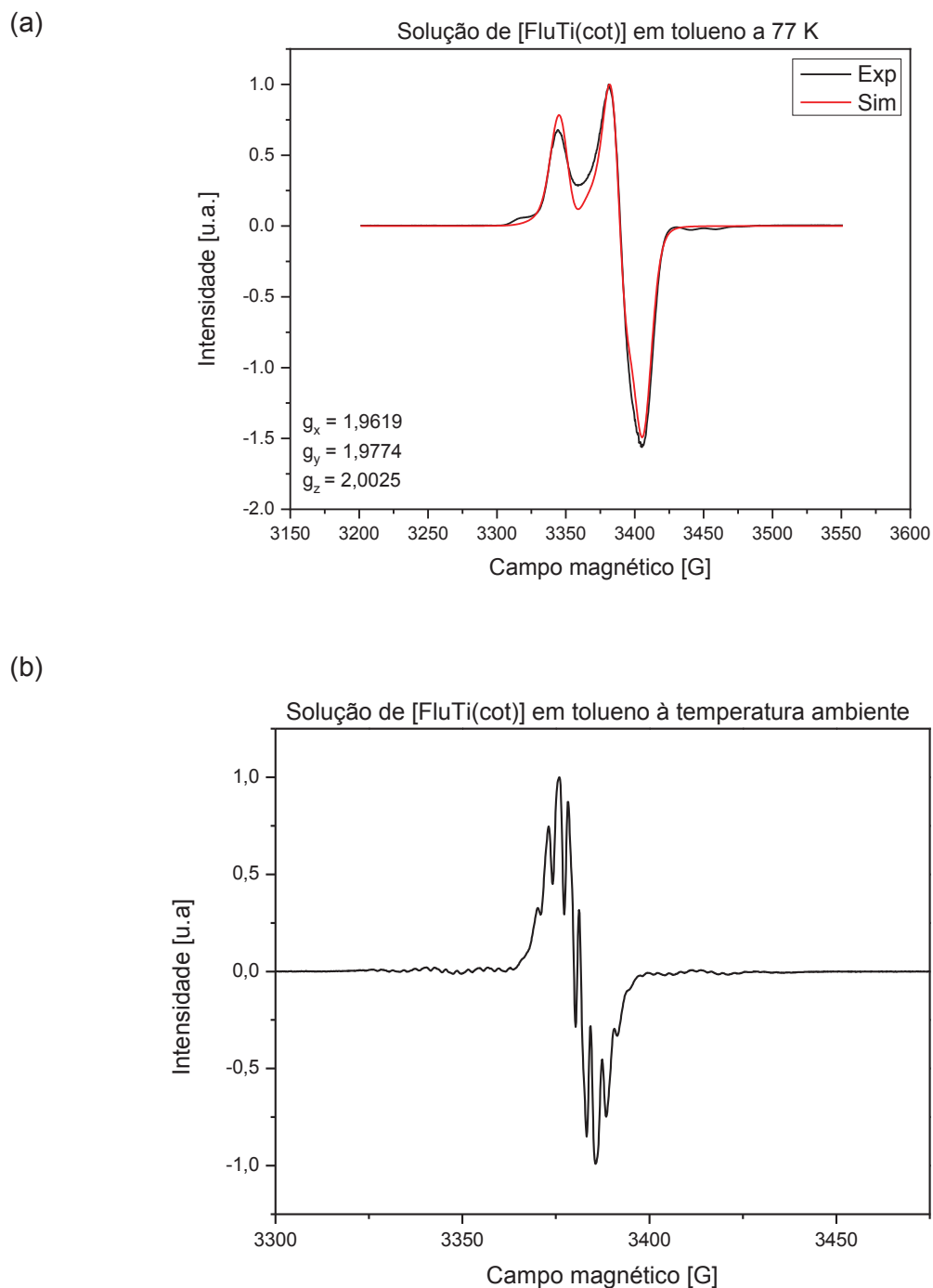


FIGURA 41: Espectros de RPE (banda X) registrados para uma solução de [FluTi(cot)] em tolueno na concentração de  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ . (a) 77 K; (b) Temperatura ambiente. Em (a), os valores dos parâmetros de RPE foram obtidos por simulação (linha vermelha) do espectro experimental (em preto).

Este complexo foi enviado para a Universidade de Torino para as medidas de  $T_1$  e tempo de coerência em solução com tolueno deuterado. Por um lado, é possível que o produto apresente um valor maior de  $T_2$  considerando a existência de apenas um átomo de hidrogênio no anel de cinco membros ligado diretamente

ao metal, mas a presença de oito hidrogênios nos anéis laterais da fluorenila, mais distantes do íon central, pode afetar significativamente a relaxação spin-spin. O produto também foi enviado para a Universidade de Florença para que os estudos de deposição em superfície possam ser iniciados. No próximo passo deste trabalho, está previsto o desenvolvimento de rotas sintéticas para o análogo diamagnético [FluY(cot)] ou [FluSc(cot)], para que as soluções sólidas possam ser preparadas.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Os complexos de formulação  $[\text{CpM}^{\text{III/IV}}(\text{L})]$  com os ligantes  $\text{L} = \text{cht}^{3-}$  e  $\text{cot}^{2-}$  foram sintetizados com sucesso para o titânio e o vanádio, gerando os produtos diamagnético e paramagnético necessários para este trabalho. Podemos também enfatizar o alto rendimento obtido para os complexos  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$ , 90% e 83% respectivamente, que nunca haviam sido relatados tão altos na literatura. Já no procedimento de síntese do complexo  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  foi isolado também um segundo produto, o  $[\text{Cp}_2\text{V}]$ , o qual é facilmente separado através de sublimação e recristalização.

Todos os produtos foram caracterizados por FT-IR, análise elementar, espectroscopia de RPE (onda contínua, banda X) e difratometria de raios X, que, além de confirmarem a identidade dos complexos, mostraram que eles apresentam um grau de pureza relativamente alto, principalmente o  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$ .

Com estes compostos organometálicos foi possível preparar as soluções sólidas (nominalmente 3% em mol para o titânio(III) e 2% e 20% em mol para vanádio(IV)), as quais também foram caracterizadas por FT-IR e RPE. O resultado da análise elementar para a solução 20% de  $\text{V@Ti}$  revelou a formulação  $\text{C}_{11,85}\text{H}_{12,04}\text{Ti}_{0,79}\text{V}_{0,19}$ , o que corresponde a um resultado muito satisfatório de incorporação do soluto paramagnético.

Os experimentos de spin-eco por RPE pulsada revelaram valores de  $T_m$  entre 10 e 50  $\mu\text{s}$  em temperaturas abaixo de 20 K nas soluções deuteradas do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ . Esse valor é bem alto para uma molécula com tantos hidrogênios, e pode ainda ser otimizado. A dissolução em tolueno deuterado foi necessária já que as medidas na solução sólida produziram valores baixos na ordem de 0,1  $\mu\text{s}$ , praticamente independentes da temperatura. Este efeito é atribuído principalmente aos spins nucleares dos hidrogênios do solvente sólido, que são muito eficazes em gerar decoerência. Este resultado também pode ter sido afetado pela interação entre as moléculas do soluto paramagnético nos cristais, as quais não foram efetivamente isoladas na dispersão sólida. Este fenômeno pode ser sido causado pela diferença no volume das celas unitárias do composto paramagnético (1037,92(15)  $\text{\AA}^3$ ) e diamagnético (929,2(3)  $\text{\AA}^3$ ).

A possibilidade de manipulação coerente do spin eletrônico desemparelhado no titânio(III) e no vanádio(IV) foi confirmada através dos

experimentos de nutação. O complexo [CpV(cht)] também apresentou valores de  $T_m$  maiores em solução deuterada (8 a 11  $\mu$ s abaixo de 20 K) comparados com os medidos em solução sólida (menores do que 1  $\mu$ s na mesma faixa de temperatura), confirmando o efeito de decoerência gerado pelos spins nucleares dos hidrogênios do solvente [CpTi(cht)].

Os estudos de deposição do complexo sanduíche de  $Ti^{III}$  revelaram a formação de uma monocamada na superfície de ouro metálico. Através de cálculos teóricos foi confirmado que a deposição pode ocorrer verticalmente, com a molécula adsorvida pelo ligante  $cot^{2-}$ , ou horizontalmente. Também foi confirmado que o elétron desemparelhado do titânio(III) é conservado após a deposição, o que preserva a possibilidade de se colocar o spin eletrônico em uma diversidade de sobreposições de estados quânticos. Este composto é, portanto, um potencial qubit molecular, e pode também ser empregado em estudos posteriores como sensor de efeitos magnéticos em superfícies, como descrito para o niqueloceno.

Para avançar além da deposição em monocamada, uma nova classe de complexos do tipo sanduíche passou a ser explorada em nosso laboratório com o desenvolvimento da rota sintética para o [FluTi(cot)]. Este produto já foi caracterizado por FT-IR, espectroscopia de RPE (banda X), difratometria de raios X e análise elementar; estas técnicas, além de confirmarem a identidade do composto, indicam também que ele apresenta um grau de pureza satisfatório. As medidas de  $T_1$  e  $T_2$ , os experimentos de nutação e os ensaios de deposição em superfícies se estenderão além da duração deste projeto de mestrado.

Desta forma, acreditamos que os objetivos deste projeto tenham sido atingidos após dois anos e três meses de trabalho, e que os desdobramentos dos resultados aqui descritos possam resultar em diversos novos qubits moleculares. Nas etapas futuras deve-se continuar o desenvolvimento da rota para a obtenção de um solvente diamagnético, [FluY(cot)] ou [FluSc(cot)], e estender esta síntese e análise de tempos de coerência para complexos-sanduíche contendo íons lantanídeos(III).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HARTREE, D. R. The ENIAC, an electronic calculating machine. **Nature**, v. 157, n. 3990, p. 527-527, 1946.
- 2 Timeline of Computer History. **Computer History Museum**, Mountain View, CA 2015. <https://www.computerhistory.org/timeline/computers/>. Acesso em: 24/04/2021.
- 3 Meet two of the most powerful supercomputers on the planet. **IBM**, Armonk, New York, 2020. <https://www.ibm.com/thought-leadership/summit-supercomputer/>. Acesso em: 24/04/2021.
- 4 KRÄMER, K. Quantum computing can go chemical with molecular qubits. **Chemistry World**, Cambridge, England, 2018. <https://www.chemistryworld.com/news/quantum-computing-can-go-chemical-with-molecular-qubits/3008827.article>. Acesso em: 24/04/2021.
- 5 MORENO-PINEDA, E.; GODFRIN, C.; BALESTRO, F. *et al.* Molecular spin qubits for quantum algorithms. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 2, p. 501-513, 2018.
- 6 TESI, L.; LUNGI, A.; ATZORI, M. *et al.* Giant spin-phonon bottleneck effects in evaporable vanadyl-based molecules with long spin coherence. **Dalton Trans.**, v. 45, p. 16635, 2016.
- 7 LADD, T. D.; JELEZKO, F.; LAFLAMME, R. *et al.* Quantum computers. **Nature**, v. 464, n. 7285, p. 45-53, 2010.
- 8 GIBNEY, E. Quantum computer race intensifies as alternative technology gains steam. **Nature**, 2020. <https://www.nature.com/articles/d41586-020-03237-w>. Acesso em: 24/04/2024.
- 9 TAKAHASHI, S.; HANSON, R.; VAN TOL, J. *et al.* Quenching Spin Decoherence in Diamond through Spin Bath Polarization. **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, n. 4, p. 047601, 2008.
- 10 BALASUBRAMANIAN, G.; NEUMANN, P.; TWITCHEN, D. *et al.* Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. **Nature Materials**, v. 8, n. 5, p. 383-387, 2009.
- 11 AROMÍ, G.; AGUILÀ, D.; GAMEZ, P. *et al.* Design of magnetic coordination complexes for quantum computing. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 537, 2012.
- 12 ATZORI, M.; MORRA, E.; TESI, L. *et al.* Quantum Coherence Times Enhancement in Vanadium(IV)-based Potential Molecular Qubits: The Key Role of the Vanadyl Moiety. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 35, p. 11234, 2016.

- 13 DIVINCENZO, D. P. The physical implementation of quantum computation. **Fortschr. Phys.**, v. 48, p. 771, 2000.
- 14 BADER, K.; WINKLER, M.; VAN SLAGEREN, J. Tuning of molecular qubits: very long coherence and spin–lattice relaxation times. **Chemical Communications**, v. 52, n. 18, p. 3623-3626, 2016.
- 15 CLARIDGE, T. D. W. **High-resolution NMR techniques in organic chemistry**. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. ISBN 9780080508122.
- 16 HUBER, M.; LINDGREN, M.; HAMMARSTRÖM, P. *et al.* Phase memory relaxation times of spin labels in human carbonic anhydrase II: pulsed EPR to determine spin label location. **Biophysical Chemistry**, v. 94, n. 3, p. 245-256, 2001.
- 17 LINDGREN, M.; R. EATON, G.; S. EATON, S. *et al.* Electron spin echo decay as a probe of aminoxyl environment in spin-labeled mutants of human carbonic anhydrase II†. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. 2549-2554, 1997.
- 18 ZADROZNY, J. M.; NIKLAS, J.; POLUEKTOV, O. G. *et al.* Millisecond Coherence Time in a Tunable Molecular Electronic Spin Qubit. **ACS Cent. Sci.**, v. 1, n. 9, p. 488, 2015.
- 19 GRAHAM, M. J.; ZADROZNY, J. M.; FATAFTAH, M. S. *et al.* Forging Solid-State Qubit Design Principles in a Molecular Furnace. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 5, p. 1885-1897, 2017.
- 20 BENJAMIN, S. C.; ARDAVAN, A.; BRIGGS, G. A. D. *et al.* Towards a fullerene-based quantum computer. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 21, p. S867-S883, 2006.
- 21 BADER, K.; DENGLER, D.; LENZ, S. *et al.* Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit. **Nat. Commun.**, v. 5, p. 5304, 2014.
- 22 ATZORI, M.; TESI, L.; MORRA, E. *et al.* Room-Temperature Quantum Coherence and Rabi Oscillations in Vanadyl Phthalocyanine: Toward Multifunctional Molecular Spin Qubits. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 7, p. 2154, 2016.
- 23 MALAVOLTI, L.; BRIGANTI, M.; HÄNZE, M. *et al.* Tunable Spin–Superconductor Coupling of Spin 1/2 Vanadyl Phthalocyanine Molecules. **Nano Letters**, v. 18, n. 12, p. 7955-7961, 2018.
- 24 EGUCHI, K.; TAKAGI, Y.; NAKAGAWA, T. *et al.* Molecular Orientation and Electronic States of Vanadyl Phthalocyanine on Si(111) and Ag(111) Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 44, p. 22843-22851, 2013.

- 25 NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HERBST, M. H. *et al.* The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 6, n. 9, p. 1278, 2003.
- 26 NUNES, G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; DOS SANTOS, J. L. B. *et al.* The first thermochromic vanadium(IV) alkoxide system. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 8, n. 1, p. 83, 2005.
- 27 REIS, D. M.; WESTRUP, K. C. M.; NUNES, G. G. *et al.* Vanadium-Lithium Alkoxides: Synthesis, Structure, Spectroscopic Characterisation and Accidental Degradation of Silicone Grease. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 4, p. 613, 2009.
- 28 WESTRUP, K. C. M.; GREGORIO, T.; STINGHEN, D. *et al.* Non-oxo vanadium(IV) alkoxide chemistry: solid state structures, aggregation equilibria and thermochromic behaviour in solution. **Dalton Trans.**, v. 40, p. 3198, 2011.
- 29 STINGHEN, D.; ATZORI, M.; FERNANDES, C. M. *et al.* A Rare Example of Four-Coordinate Nonoxido Vanadium(IV) Alkoxide in the Solid State: Structure, Spectroscopy, and Magnetization Dynamics. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 18, p. 11393-11403, 2018.
- 30 ATZORI, M.; BENCI, S.; MORRA, E. *et al.* Structural Effects on the Spin Dynamics of Potential Molecular Qubits. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 731-740, 2018.
- 31 GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.; VILLAIN, J. **Molecular Nanomagnets**. New York, NY: Oxford University Press, 2006.
- 32 RIBEIRO, R. R. **Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica de onda contínua e pulsada em poli(o-metoxianilina)**. 2002. Dissertação (Mestrado em Física Básica) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 33 CLARIDGE, T. D. W. **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry**. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 2008.
- 34 FATAFTAH, M. S.; FREEDMAN, D. E. Progress towards creating optically addressable molecular qubits. **Chemical Communications**, v. 54, n. 98, p. 13773-13781, 2018.
- 35 VAN OVEN, H.-O.; DE LIEFDE MEIJER, H. Cyclopentadienylcyclooctatetraenetitanium. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 373-376, 1969.
- 36 VAN OVEN, H.; DE LIEFDE MEIJER, H. Cyclopentadienylcycloheptatrienyltitanium. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 159-163, 1970.
- 37 APEX3, P. Madison, WI Bruker AXS Inc 2015.

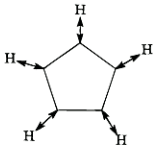
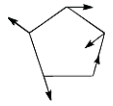
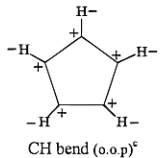
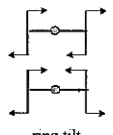

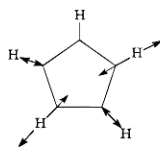
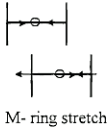
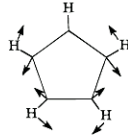
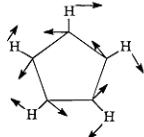
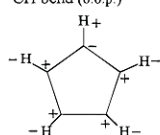

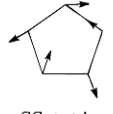
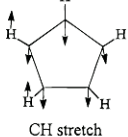
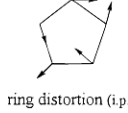
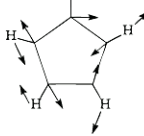
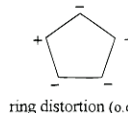
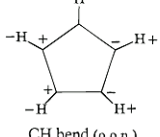
- 38 (SHELXL-2014), S. P. F. C. S. D. S.-A. R. CRYST, A. 2015.
- 39 FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *Journal of Applied Crystallography*. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 45, p. 849-854, 2012.
- 40 \_\_\_\_\_. ORTEP 3 for Windows a version of ORTEP III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 5-1, p. 565-565, 1997.
- 41 \_\_\_\_\_. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 45, p. 849-854, 2012.
- 42 BRANDENBURG, K. **Diamond** Bonn, Germany: Crystal Impact GbR 2006.
- 43 BAIN, G. A.; BERRY, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. **J. Chem. Educ.**, v. 85, n. 4, p. 532, 2008.
- 44 CASAXPS: PROCESSING SOFTWARE FOR XPS, A., SIMS AND MORE. Clearwater, FL: Casa Software Ltd 2020.
- 45 VÉGH, J. The Shirley background revised. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 151, n. 3, p. 159-164, 2006.
- 46 PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. 1997.
- 47 NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
- 48 KÜHNE, T. D.; IANNUZZI, M.; DEL BEN, M. *et al.* CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 19, p. 194103, 2020.
- 49 KOOL, L. B.; RAUSCH, M. D.; ROGERS, R. D. The formation, crystal and molecular structure of  $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^7\text{-cycloheptatrienyl})$  titanium and  $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^8\text{-cyclooctatetraene})$  titanium. **J Journal of organometallic chemistry**, v. 297, n. 3, p. 289-299, 1985.
- 50 LACROIX, F.; PLECNIK, C. E.; LIU, S. *et al.* Cyclic organohydroborate complexes of metallocenes: VIII. Triphenylsiloxy derivatives of Group IV organometallic systems,  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OSiPh}_3)\text{X}$  (M=Ti, Zr, Hf; X=Cl,  $\{(\mu\text{-H})_2\text{BC}_8\text{H}_{14}\}$ ). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 687, n. 1, p. 69-77, 2003.
- 51 VAN OVEN, H. O.; GROENENBOOM, C. J.; DE LIEFDE MEIJER, H. J. Cyclopentadienylcycloheptatrienylmetal compounds of zirconium, niobium, molybdenum and chromium. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 379-384, 1974.

- 52 GOFFART, J.; HOCKST, L. Vibrational spectra of the ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) Ti ( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) and ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>) Ti ( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) compounds. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 37, n. 8, p. 609-614, 1981.
- 53 DIANA, E.; ROSSETTI, R.; STANGHELLINI, P. L. *et al.* Vibrational Study of ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)metal Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 382-391, 1997.
- 54 ZHANG, H.; WANG, X.; LI, N. *et al.* Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate. **RSC Advances**, v. 8, n. 60, p. 34241-34251, 2018.
- 55 COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.
- 56 GREEN, M. L. H.; NG, D. K. P. Cycloheptatriene and -enyl Complexes of the Early Transition Metals. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 2, p. 439-473, 1995.
- 57 LYSSENKO, K. A.; ANTIPIN, M. Y.; KETKOV, S. Y. Electron density distribution in vanadocene ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>V and mixed metallocenes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M( $\eta^5$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) (M = Ti, V, or Cr) and ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). Effect of the nature of the cyclic ligand on the character of the M--( $\pi$ -ligand) bond. **Russian Chemical Bulletin**, v. 50, n. 1, p. 130-141, 2001.
- 58 STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **J. Magn. Reson.**, v. 178, n. 1, p. 42, 2006.
- 59 SAMUEL, E.; LABAUZE, G.; VIVIEN, D. Studies on cyclo-octatetraene compounds of titanium by electron spin resonance and electronic absorption spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 6, p. 956-961, 1979.
- 60 GOURIER, D.; SAMUEL, E. Proton, titanium-47 and titanium-49 ENDOR study on frozen solutions of [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)] and [( $\eta^5$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Ti( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 15, p. 4571-4578, 1987.
- 61 DE CAMARGO, L. C.; BRIGANTI, M.; SANTANA, F. S. *et al.* Exploring the Organometallic Route to Molecular Spin Qubits: The [CpTi(cot)] Case. **Angew. Chem.**, v. 60, n. 5, p. 2588-2593, 2021.
- 62 CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. 1. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- 63 YU, C. J.; GRAHAM, M. J.; ZADROZNY, J. M. *et al.* Long Coherence Times in Nuclear Spin-Free Vanadyl Qubits. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 44, p. 14678, 2016.

- 64 NOMENCLATURE, C. O. C. Online Dictionary of Crystallography. NOMENCLATURE, C. O. C. Chester, England: International Union of Crystallography 2017.
- 65 ALEKSANYAN, V. T.; LOKSHIN, B. V.; BORISOV, G. K. *et al.* Raman spectra of cyclopentadienyl complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$  (M = Mn, Cr, V, Ru, Os). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 124, n. 3, p. 293-298, 1977.
- 66 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- 67 MACRAE, C. F.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P. *et al.* Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 39, p. 453, 2006.
- 68 GOURIER, D.; SAMUEL, E.; BACHMANN, B. *et al.* Bis(cyclooctatetraene)vanadium: x-ray structure and study of molecular motions by EPR and ENDOR spectroscopy in frozen solution. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 1, p. 86-95, 1992.
- 69 GREEN, J. C.; GREEN, M. L. H.; KALTSOYANNIS, N. *et al.* Synthesis and electronic and molecular structures of  $\eta^5$ -cycloheptatrienyl  $\eta^5$ -cyclopentadienyl derivatives of vanadium, niobium, and tantalum: photoelectron spectroscopic, electrochemical, and x-ray crystallographic study. **Organometallics**, v. 11, n. 10, p. 3353-3361, 1992.
- 70 CZAP, G.; WAGNER, P. J.; XUE, F. *et al.* Probing and imaging spin interactions with a magnetic single-molecule sensor. **Science**, v. 364, n. 6441, p. 670-673, 2019.
- 71 VERLHAC, B.; BACHELLIER, N.; GARNIER, L. *et al.* Atomic-scale spin sensing with a single molecule at the apex of a scanning tunneling microscope. **Science**, v. 366, n. 6465, p. 623, 2019.
- 72 STOLL, S.; JESCHKE, G.; WILLER, M. *et al.* Nutation-Frequency Correlated EPR Spectroscopy: The PEANUT Experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 130, n. 1, p. 86-96, 1998.
- 73 PAQUETTE, L. A.; BUNSON, R. L. Substituent influences on the cope equilibrium in semibullvalene: Symmetrical heteroatomic 2.8-pentamethylene derivatives. **Tetrahedron**, v. 34, n. 9, p. 1301-1306, 1978.

## ANEXO 1

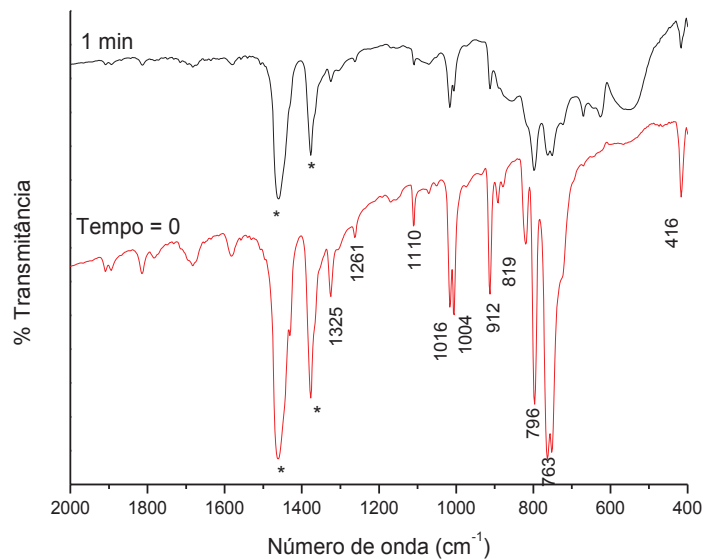
Figura A1: Modos vibracionais de moléculas de metallocenos,  $[\text{Cp}_2\text{M}]$  (\*)Table 1. Description of the Fundamental Modes of Vibration of  $\text{Cp}_2\text{M}$  Molecules

mode			mode			mode			mode	
symmetry <sup>b</sup>	number	description <sup>a</sup>	number	symmetry <sup>b</sup>	symmetry <sup>b</sup>	number	description <sup>a</sup>	number	symmetry <sup>b</sup>	
$A_{1g}$	1	 CH stretch	8	$A_{2u}$	$E_{1g}$	15		20	$E_{1u}$	
	2	 CH bend (o.o.p.) <sup>c</sup>	9			16		21		
	3	 ring breath	10		$E_{2g}$	23		29	$E_{2u}$	
	4	 M-ring stretch	11			24		30		
$A_{2g}$	7	 CH bend (i.p.)	5	$A_{1u}$		25		31		
		 torsion	6			26		32		
$E_{1g}$	12	 CH stretch	17	$E_{1u}$		27		33		
	13	 CH bend (i.p.) <sup>c</sup>	18			28		34		
	14	 CH bend (o.o.p.)	19							

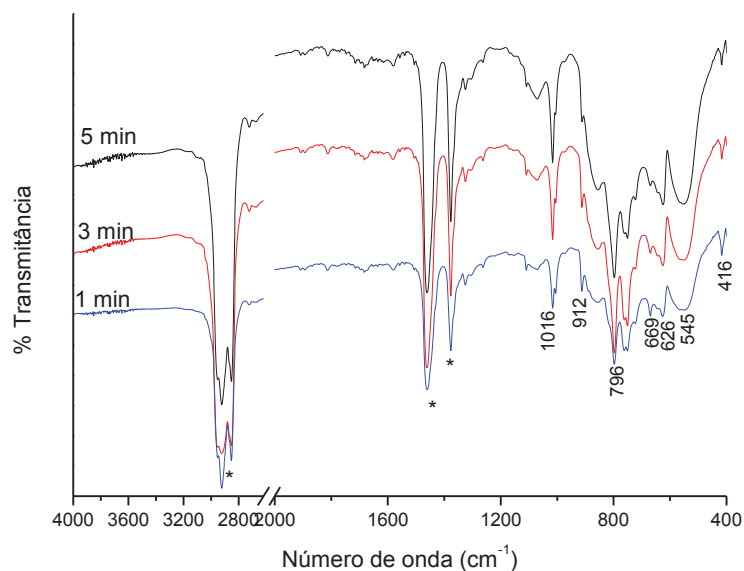
<sup>a</sup> The description shows schematically the main component of the mode referred to a single  $\text{C}_5\text{H}_5$  ring. The modes on the left column represent the in-phase coupling; those on the right column, the out-of-phase coupling. <sup>b</sup> The symmetry corresponds to the  $D_{5d}$  point group. <sup>c</sup> The in-phase (i.p. or  $\delta$ ) and the out-of-phase (o.o.p. or  $\gamma$ ) notation refers to the  $\text{C}_5\text{H}_5$  plane.

(\*) E. Diana, R. Rossetti, P. L. Stanghellini and S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 382-39.

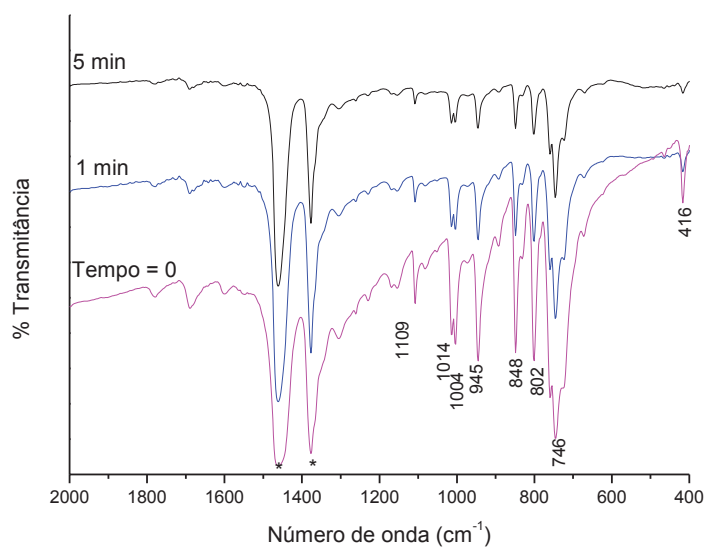
**Figura A2:** Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho médio registrados para [CpTi(cot)] no tempo zero e após um minuto de exposição ao ar



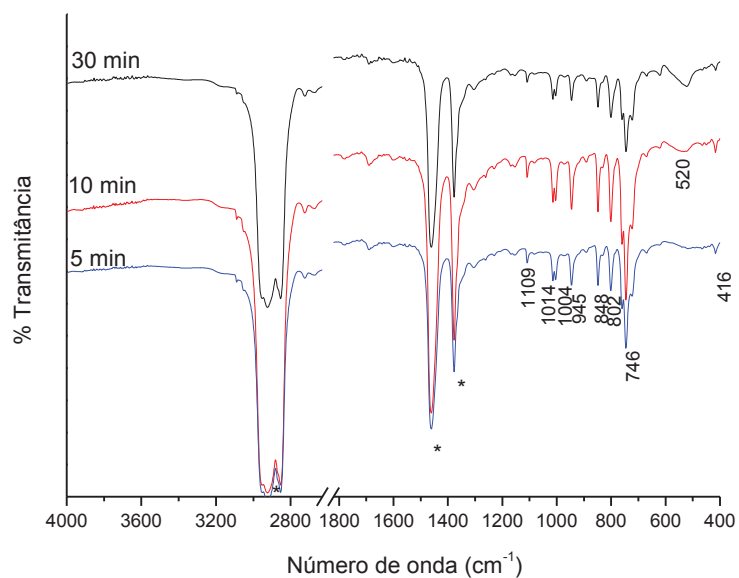
**Figura A3:** Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho registrados para [CpTi(cot)] medidos até 5 minutos após a exposição ao ar



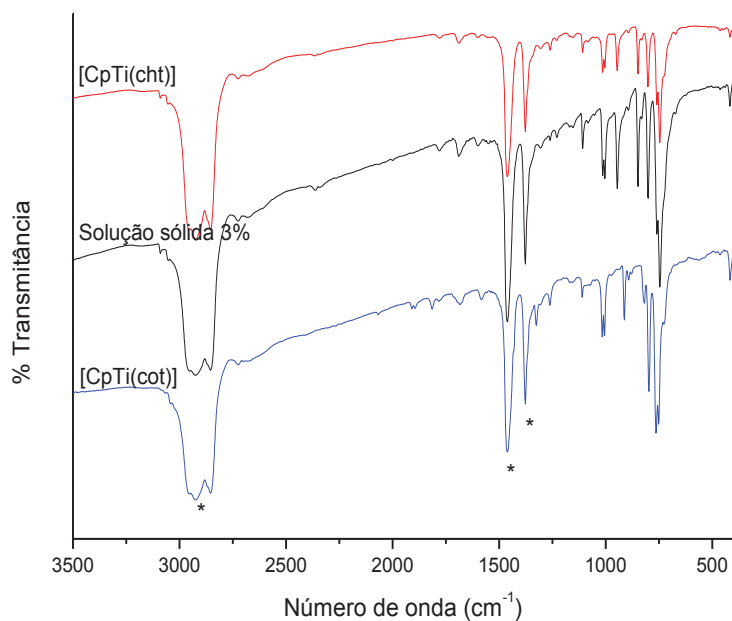
**Figura A4:** Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho registrados para o [CpTi(cht)] no tempo zero até 5 minutos



**Figura A5:** Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho registrados para o [CpTi(cht)] entre 5 e 30 minutos



**Figura A6:** Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para a solução sólida de [CpTi(cot)] em [CpTi(cht)] na concentração de 3% em mol, comparado com os espectros registrados para os cristais do soluto e do solvente puros



**Figura A7:** Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para a solução sólida de [CpV(cot)] em [CpTi(cht)] na concentração de 3% em mol, comparado com os espectros dos cristais do soluto e do solvente puros

