

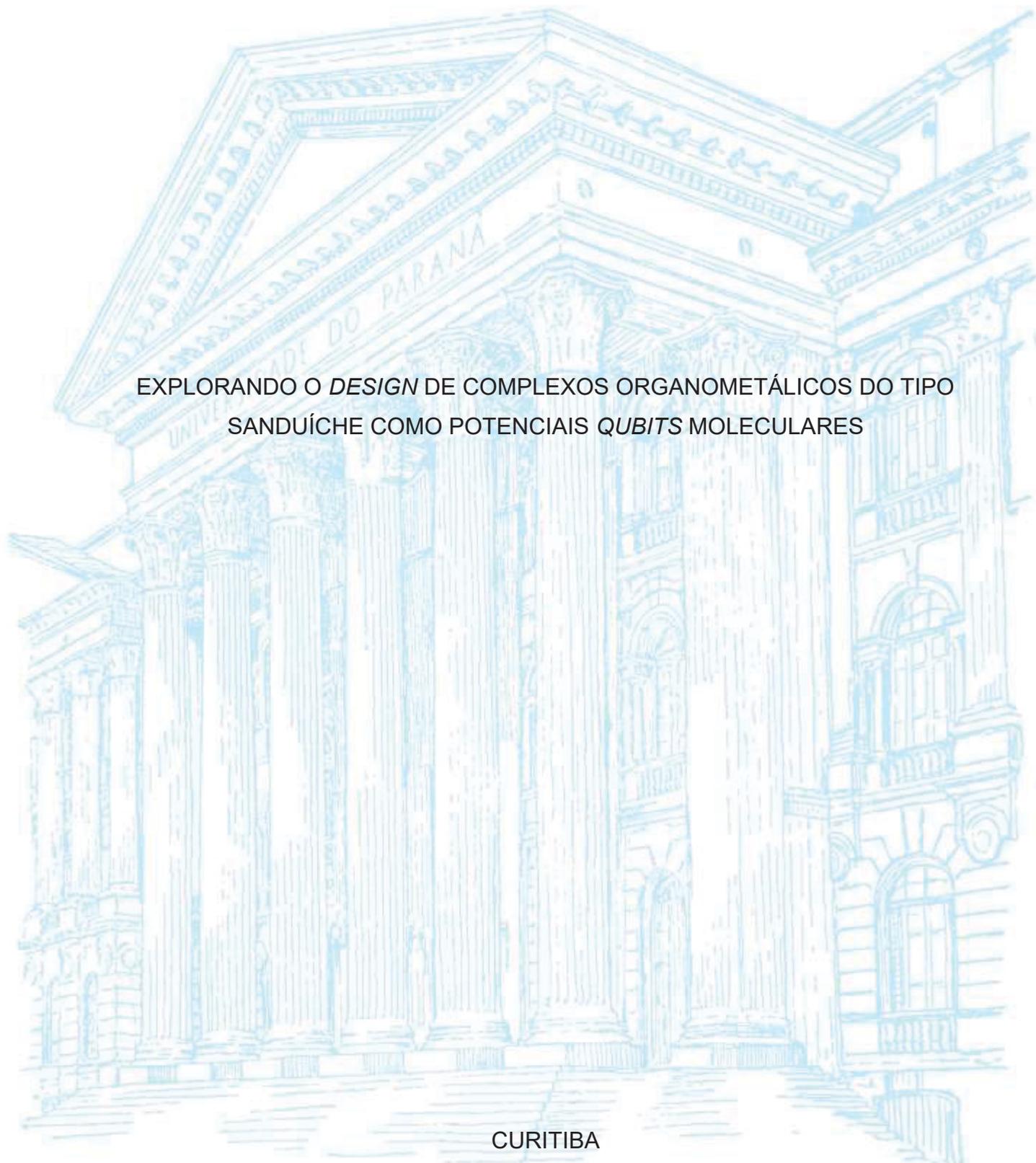
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SARITA WISBECK

EXPLORANDO O *DESIGN* DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DO TIPO SANDUÍCHE COMO POTENCIAIS *QUBITS* MOLECULARES

CURITIBA

2024



SARITA WISBECK

EXPLORANDO O *DESIGN* DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DO TIPO  
SANDUÍCHE COMO POTENCIAIS *QUBITS* MOLECULARES

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

Orientadora: Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares

Coorientadores: Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes  
e Prof. Dr. Matteo Briganti

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Wisbeck, Sarita

Explorando o design de complexos organometálicos do tipo sanduíche como potenciais qubits moleculares / Sarita Wisbeck. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Jaísa Fernandes Soares

Coorientadores: Giovana Gioppo Nunes; Matteo Briganti

1. Compostos organometálicos. 2. Relaxação spin-rede. 3. Relaxação spin-spin. 4. Qubits moleculares. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Soares, Jaísa Fernandes. IV. Nunes, Giovana Gioppo. V. Briganti, Matteo. VI. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **SARITA WISBECK** intitulada: **Explorando o Design de Complexos Organometálicos do Tipo Sanduíche como Potenciais Qubits Moleculares**, 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 doutora 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, 20 de Dezembro de 2024.

Assinatura Eletrônica  
20/01/2025 11:09:49.0  
JAÍSA FERNANDES SOARES  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
20/01/2025 10:37:24.0  
GIORDANO PONETI  
Avaliador Externo (UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA)

Assinatura Eletrônica  
20/01/2025 13:12:26.0  
RONNY ROCHA RIBEIRO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
20/01/2025 12:58:47.0  
FÁBIO SOUZA NUNES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
21/01/2025 10:09:50.0  
ROSELY APARECIDA PERALTA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

## AGRADECIMENTOS

Nestes agradecimentos, gostaria de exaltar a relevância dos programas de permanência estudantil das universidades e institutos federais. Desde a minha entrada na universidade, esses programas foram fundamentais para que eu pudesse continuar e delinear minha trajetória até a conclusão deste doutorado.

Agradeço imensamente à minha orientadora, professora Jaísa. Sua dedicação à pesquisa e aos seus alunos é uma inspiração. Obrigada, professora. Você é um exemplo de dedicação e conhecimento, e, sem dúvida, a melhor escolha que fiz durante este doutorado. Você representa o que eu gostaria que todos os servidores públicos e educadores fossem. Agradeço também aos meus coorientadores, professora Giovana e professor Matteo, por toda a ajuda e apoio ao longo deste processo.

Agradeço ao meu marido, Antonio, que esteve ao meu lado em todas as situações, mostrando como é valioso compartilhar a vida, especialmente em momentos tão desafiadores quanto este. Obrigada, Antonio, por me lembrar todos os dias do que sou capaz. Agradeço à minha família e as minhas amigas, que, mesmo à distância, foram um apoio indispensável. Além disso, reconheço a coragem que tive ao longo deste doutorado. As circunstâncias não foram as mais favoráveis, mas transformaram esta jornada em algo muito maior do que um título acadêmico. O crescimento pessoal e profissional que tive nesses quatro anos não aconteceria de outra forma.

Faço um agradecimento especial aos meus amigos do grupo LABISSC, em especial ao José, Eduardo, Maria e Eli. Vivi dias muito felizes com vocês, e nunca ouvi um “não” quando precisei de ajuda. Isso não tem preço. Meus agradecimentos se estendem aos colegas do laboratório de bioinorgânica, que participaram ativamente de todo este processo. Agradeço a Dra. Francielli S. S. Seckler pelo refinamento das estruturas de raios X, ao professor Ronny R. Ribeiro pelas simulações dos espectros de EPR, e ao Me. Lucas G. Fachini pela disponibilidade em ajudar com os cálculos.

Agradeço aos órgãos de fomento e às instituições envolvidas nesta pesquisa, incluindo a parceria internacional com o grupo de pesquisa da professora Roberta Sessoli na Universidade de Florença (Itália). Por fim, agradeço aos professores da banca pela disponibilidade para avaliar e contribuir com este trabalho.

Você tem que agir como se fosse possível transformar radicalmente o mundo. E você tem que fazer isso o tempo todo. (ANGELA DAVIS)

## RESUMO

Estudos sobre decoerência em *qubits* moleculares têm despertado grande interesse devido à sua relevância para a computação quântica. Em uma colaboração internacional recente, nosso laboratório demonstrou que o complexo sanduíche misto [CpTi<sup>III</sup>(cot)], Cp<sup>-</sup>=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>; cot<sup>2-</sup>=η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>2-</sup>, apresenta um tempo de coerência (T<sub>2</sub>) de 34 μs a 4,5 K, um valor surpreendentemente alto para uma molécula rica em átomos de hidrogênio. Relatamos também que, em uma monocamada de [CpTi(cot)] depositada em Au(111), ocorre uma oxidação do íon central dependente da orientação molecular e de uma contribuição eletrônica (cooperativa) das moléculas vizinhas. Neste trabalho, exploramos a síntese de novos complexos organometálicos do tipo sanduíche visando a investigação dos mecanismos de decoerência em qubits moleculares baseados no spin eletrônico. Dentre os novos compostos, sintetizamos o [FluTi(cot)], Flu<sup>-</sup>=η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub><sup>-</sup>, substituindo o ligante Cp por fluorenila para aumentar a área superficial de interação das moléculas com diferentes superfícies. Após a deposição do [FluTi(cot)] sobre Au(111), imagens STM experimentais e simuladas revelaram uma única orientação molecular, enquanto análises XPS confirmaram a ausência de oxidação do titânio(III) ao titânio(IV) diamagnético. Estes resultados demonstram que a escolha racional dos ligantes poli-hapto planares influencia significativamente as propriedades de deposição. Experimentos de RPE pulsada em solução com tolueno-d<sub>8</sub> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) mostraram T<sub>2</sub>=11μs a 5 K, consistente com o número maior de núcleos de <sup>1</sup>H no ligante η<sup>5</sup>. Nossos estudos anteriores também incluíram [CpV<sup>IV</sup>(cht)] cht<sup>3-</sup>=η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>3-</sup>, que destacou as interações hiperfinas de spin com o núcleo <sup>51</sup>V (I=7/2) como uma fonte de decoerência, uma vez que alcançou T<sub>2</sub>=11 μs (5 K), ou seja, três vezes menor do que no análogo estrutural [CpTi(cot)], ajudando a estimar a magnitude da contribuição hiperfina. Neste trabalho, sintetizamos outros complexos de vanádio com estruturas e números de elétrons desemparelhados distintos. Entre estes, o [V(cot)<sub>2</sub>] apresentou um T<sub>2</sub> aumentado de 24,4 μs (4 K), cuja racionalização ainda exige cálculos teóricos para esclarecer a relação entre a estrutura única do complexo e a natureza dos modos vibracionais responsáveis pelos mecanismos de decoerência atuantes no sistema. Já o [Cp<sub>2</sub>V], S=3/2, não apresentou um tempo de coerência significativo (T<sub>2</sub> = 180 ns), possivelmente devido à pequena diferença de energia entre os estados M<sub>S</sub> = ±3/2 e ±1/2 favorecendo vias de relaxação spin-rede. Sintetizamos também derivados do [CpV(cht)] com pontes interanulares contendo silício, [CpV(cht)]\_SiMe<sub>2</sub> e [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>, com o objetivo de limitar a rotação simultânea dos anéis e reduzir as fontes de decoerência relacionadas ao tempo de relaxação spin-rede, T<sub>1</sub>. Dentre estes complexos, o [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> aguarda as medidas de tempo de coerência e o [CpV(cht)]\_SiMe<sub>2</sub> precisa ter a sua caracterização finalizada. Por fim, a obtenção acidental do complexo *triple-decker* [Ti<sub>2</sub>(cot)<sub>3</sub>] abre a possibilidade de exploração dos fatores que afetam a coerência quântica em uma nova classe de compostos. A caracterização estrutural, espectroscópica e magnética deste produto está em andamento.

Palavras-chave: Complexos-sanduíche; *qubits* moleculares; tempo de coerência; relaxação spin-rede; relaxação spin-spin.

## ABSTRACT

Studies on decoherence in molecular qubits have attracted great interest due to their relevance for quantum computing. In a recent international collaboration, our research group demonstrated that the mixed sandwich complex  $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$ ,  $\text{Cp}^- = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ ;  $\text{cot}^{2-} = \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{2-}$ , presents a coherence time ( $T_2$ ) of 34  $\mu\text{s}$  at 4.5 K, a surprisingly high value for a molecule rich in hydrogen atoms. We also reported that, in a monolayer of  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  deposited on Au(111), oxidation of the central ion occurs depending on molecular orientation and electronic (cooperative) contribution from neighboring molecules. In this work, we explore the synthesis of novel sandwich-type organometallic complexes to investigate the decoherence mechanisms in electron spin-based molecular qubits. Among the new compounds, we synthesized  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ ,  $\text{Flu}^- = \eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9^-$ , replacing the  $\text{Cp}^-$  ligand with fluorenyl to increase the surface area for molecular interaction with different surfaces. After deposition of  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  on Au(111), experimental and simulated STM images revealed a single molecular orientation. At the same time, XPS analyses confirmed the absence of oxidation of titanium(III) to diamagnetic titanium(IV). These results demonstrate that the rational choice of planar polyhapto ligands significantly influences the deposition properties. Pulsed EPR experiments in solution with toluene- $d_8$  (1.0 mmol  $\text{L}^{-1}$ ) showed  $T_2 = 11 \mu\text{s}$  at 5 K, consistent with the higher number of  $^1\text{H}$  nuclei in the  $\eta^5$  ligand. Our previous studies also included  $[\text{CpV}^{\text{IV}}(\text{cht})]$   $\text{cht}^{3-} = \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^{3-}$ , which highlighted the hyperfine spin interactions with the  $^{51}\text{V}$  nucleus ( $I = 7/2$ ) as a decoherence source, since it reached  $T_2 = 11 \mu\text{s}$  (5 K), i.e., three times lower than in the structural analog  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , helping to estimate the magnitude of the hyperfine contribution. In this work, we synthesized other vanadium complexes with distinct structures and numbers of unpaired electrons. Among these,  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  presented an increased  $T_2$  of 24.4  $\mu\text{s}$  (4 K), whose rationalization still requires theoretical calculations to clarify the relationship between the unique structure of the complex and the nature of the vibrational modes responsible for the decoherence mechanisms acting in the system.  $[\text{Cp}_2\text{V}]$ ,  $S = 3/2$ , did not present a significant coherence time ( $T_2 = 180 \text{ ns}$ ), possibly due to the small energy difference between the  $M_S = \pm 3/2$  and  $\pm 1/2$  states favoring spin-lattice relaxation pathways. We also synthesized derivatives of  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  with inter-ring bridges containing silicon,  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{-SiMe}_2$  and  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{-Si}_2\text{Me}_4$ , to limit the simultaneous rotation of the rings and reduce the sources of decoherence related to the spin-lattice relaxation time,  $T_1$ . Among these complexes,  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{-Si}_2\text{Me}_4$  awaits coherence time measurements, and  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{-SiMe}_2$  needs to have its characterization completed. Finally, the accidental discovery of the triple-decker complex  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  opens the possibility of exploring the factors that affect quantum coherence in a new class of compounds. The structural, spectroscopic, and magnetic characterization of this product is underway.

Keywords: Sandwich complexes; molecular qubits; coherence time; spin-lattice relaxation; spin-spin relaxation.

## SUMÁRIO

<b>1 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>11</b>
1.1 COERÊNCIA E OS TEMPOS DE RELAXAÇÃO $T_1$ E $T_2$ .....	17
1.2 INVERSÃO-RECUPERAÇÃO ( $T_1$ ) E SPIN-ECO ( $T_2$ ).....	20
1.3 FATORES QUE AFETAM $T_1$ E $T_2$ .....	24
1.4 EXEMPLOS PROMISSORES DE QUBITS DE SPIN ELETRÔNICO .....	29
1.5 SISTEMAS DE INTERESSE DESTE TRABALHO:COMPLEXOS-SANDUÍCHE	33
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>41</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	41
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
3.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	42
3.2 TÉCNICAS E INSTRUMENTAÇÃO.....	42
3.2.1 Difratomia de raios X de monocristal.....	42
3.2.2 Análise elementar .....	43
3.2.3 Difratomia de raios X de pó .....	43
3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier .....	44
3.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN) .....	44
3.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) .....	44
3.2.7 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pulsada...44	
3.2.8 Ensaios de deposição do [FluTi(cot)] em superfície de ouro metálico.....	45
3.2.9 Análises por Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) .....	46
3.2.10 Análises por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) .....	46
3.3 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS.....	46
3.4 SÍNTESES .....	47
3.4.1 Novos sistemas com $S=1/2$ .....	49
3.4.1.1 Síntese do ( $\eta^8$ -ciclo-octatetraeno)( $\eta^5$ -fluorenil)titânio, [FluTi(cot)].....	49
3.4.1.2 Tentativas de síntese dos análogos diamagnéticos .....	50
3.4.1.3 Síntese do $\eta^4, \eta^8$ -bis(ciclo-octatetraeno)vanádio, [V(cot) $_2$ ].....	51
3.4.1.4 Síntese do $\eta^4, \eta^8$ -bis(ciclo-octatetraeno)titânio(IV), [Ti(cot) $_2$ ] .....	52
3.4.2 Complexo do tipo sanduíche <i>triple-decker</i> .....	53

3.4.2.1 Síntese do <i>trans</i> -[Ti(cot)] <sub>2</sub> {μ-η <sup>4</sup> (1,2,3,4):η <sup>4</sup> (3,4,5,6)cot}], [Ti <sub>2</sub> (cot) <sub>3</sub> ].....	53
3.4.3 Estudos com vanadoceno, [Cp <sub>2</sub> V], S=3/2.....	53
3.4.3.1 Síntese do η <sup>5</sup> -bis(ciclopentadienil)vanádio(II), [Cp <sub>2</sub> V].....	53
3.4.3.2 Preparação da solução sólida [Cp <sub>2</sub> V] no complexo diamagnético [Cp <sub>2</sub> Fe] ...	54
3.4.4 Derivatização <i>ansa</i> (S=1/2) .....	55
3.4.4.1 Síntese do <i>ansa</i> -tetrametildisilaciclopentadienilciclo-heptatrieniltitânio, [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> (η <sup>7</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> )Ti] .....	55
3.4.4.2 Síntese do complexo de partida [Cp <sup>IV</sup> V(cht)], trovaceno .....	56
3.4.4.3 Síntese do <i>ansa</i> -tetrametildisilaciclopentadienilcicloheptatrienilvanádio, [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> (η <sup>7</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> )V].....	58
3.4.4.4 Síntese do <i>ansa</i> -dimetilsilaciclopentadienilcicloheptatrieniltitânio, [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> (η <sup>7</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> )Ti].....	59
3.4.4.5 Síntese do <i>ansa</i> -dimetilsilaciclopentadienilcicloheptatrienilvanádio, [(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> (η <sup>7</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> )V] .....	60
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
4.1 NOVOS SISTEMAS COM S=1/2.....	63
4.1.1 Síntese e caracterização do [FluTi(cot)] .....	63
4.1.2 Tentativas de síntese solventes sólidos diamagnéticos para o [FluTi(cot)] .....	73
4.1.3 Síntese e caracterização do complexo [V(cot) <sub>2</sub> ].....	75
4.1.4 Síntese e caracterização do [Ti(cot) <sub>2</sub> ] – análogo diamagnético do [V(cot) <sub>2</sub> ].....	85
4.1.5 Medidas espectroscópicas de tempos de relaxação e estudos de deposição em Au(111) – complexos [FluTi(cot)] e [V(cot) <sub>2</sub> ].....	92
4.1.6 Experimentos em CS <sub>2</sub> .....	110
4.2 Complexo sanduíche <i>Triple-decker</i> , [Ti <sub>2</sub> (cot) <sub>3</sub> ] .....	122
4.3 Estudos com vanadoceno (vanádio(III), S=3/2) .....	132
4.3.1 Síntese do vanadoceno, [Cp <sub>2</sub> V] .....	132
4.3.2 Preparação da Solução Sólida Cp <sub>2</sub> V@Cp <sub>2</sub> Fe.....	135
4.4 Silametalocenofanos – Derivatização <i>ansa</i> (S=1/2).....	138
4.4.1 Considerações sobre a síntese dos complexos <i>ansa</i> de V <sup>IV</sup> (d <sup>1</sup> ) e Ti <sup>IV</sup> (d <sup>0</sup> ) ....	144
4.4.2 Análise do complexo diamagnético com dois átomos de silício [CpTi(cht)]_Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	146
4.4.3 Caracterização do complexo diamagnético [CpTi(cht)]_Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	148

4.4.4 Análise do complexo diamagnético [CpTi(cht)]_Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> por DRX de pó.....	150
4.4.5 Caracterização do complexo paramagnético [CpV(cht)]_Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> .....	151
4.4.6 Caracterização do complexo diamagnético com um átomo de silício em ponte: [CpTi(cht)]_SiMe <sub>2</sub> .....	155
4.4.7 Caracterização do complexo paramagnético com um átomo de silício em ponte: [CpV <sup>IV</sup> (cht)]_SiMe <sub>2</sub> .....	158
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>162</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>166</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>174</b>

## 1 REVISÃO DE LITERATURA

A possibilidade do *design* molecular, aliada à natureza quântica da matéria, demonstra um grande potencial na área da ciência da informação quântica, que resultou da fusão de dois dos principais feitos intelectuais do século 20: a mecânica e a computação quânticas.<sup>1,2</sup>

A primeira revolução quântica, ocorrida no início do século passado, foi impulsionada pela descoberta fundamental da dualidade onda-partícula. Na sequência, a mecânica quântica foi empregada para compreender fenômenos que já haviam sido observados e explicar o comportamento de materiais como metais e semicondutores. Atualmente estamos vivendo o início de uma segunda revolução quântica, baseada na exploração bem fundamentada dos princípios da mecânica quântica. Agora já é possível, pelo menos parcialmente, projetar ou modificar materiais, ou suas propriedades, de acordo com os objetivos do seu uso, em vez de apenas compreendê-los. Em paralelo, no campo tecnológico, a tendência predominante de miniaturização de dispositivos impulsiona o desenvolvimento de materiais em escala molecular, trazendo a expectativa de grandes avanços tecnológicos ainda neste século.<sup>3</sup> As conquistas da segunda revolução quântica têm aplicações amplas, por exemplo, no desenvolvimento de computadores, sistemas de comunicação e sensores.<sup>3,4</sup>

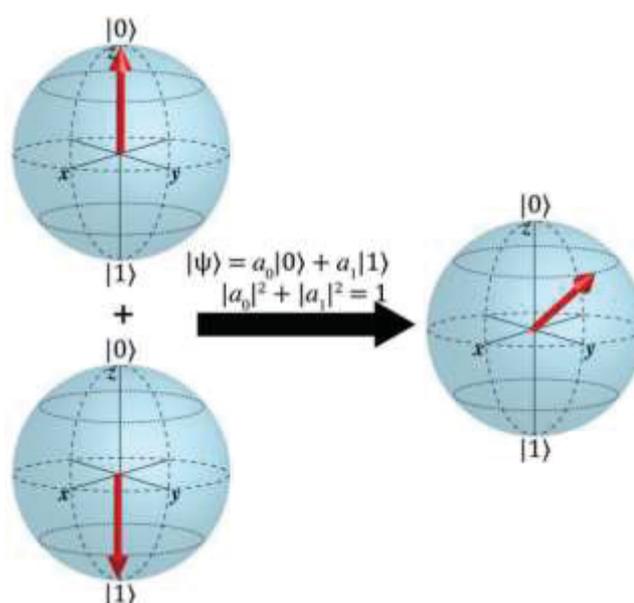
Os primeiros computadores quânticos já são uma realidade e têm sido utilizados por pesquisadores, empresas e entidades governamentais em caráter experimental, embora ainda em constante estágio de desenvolvimento. A criação de um computador quântico funcional, capaz de rivalizar com os supercomputadores convencionais, ainda é um desafio com potencial de transformar o cenário digital atual, pois o processamento quântico de informações permitiria a solução de problemas matemáticos que os computadores clássicos levariam a idade do universo para resolver.<sup>4-7</sup>

Na computação clássica, mesmo com o uso dos supercomputadores mais potentes, algumas simulações requerem aproximações matemáticas significativas que seriam evitadas com o uso da computação quântica. O grande potencial desses novos processadores, em sua enorme capacidade de realizar operações simultâneas, reside em permitir a simulação da natureza de formas jamais acessadas antes.<sup>8</sup> O

impacto desta tecnologia sobre a economia, as comunicações, os transportes, a segurança criptográfica, os estudos climáticos, o tratamento de doenças, a astronomia, entre outras áreas, ainda é inimaginável. Na área da química, a utilização do processamento quântico de informações permitirá, no futuro, simular sistemas extremamente complexos, como interações bioquímicas dinâmicas e a ação de catalisadores em superfícies, com alta precisão.<sup>8-11</sup>

Pode-se dizer que a era dos computadores quânticos foi inaugurada no ano 2000, com base nos cinco critérios de DiVincenzo.<sup>6</sup> Estes critérios constituem fundamentos sólidos para a construção de processadores quânticos e descrevem propriedades específicas dos *qubits*.<sup>1</sup> O *qubit*, como é chamado o *bit* quântico, é a unidade fundamental de informação quântica, e peça importante na distinção entre a computação clássica e quântica (FIGURA 1).<sup>4</sup> Um *bit*, empregado nos computadores clássicos, assume dois estados distintos — 0 (desligado) ou 1 (ligado). Nesse sistema binário, os estados podem ser combinados em muitos arranjos.

FIGURA 1 – 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



FONTE: Moreno-Pineda *et al.* (2018).<sup>10</sup>

Como é possível observar na esfera de Bloch da FIGURA 1, *qubits* também apresentam os estados-limite  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ , indicados pelos polos norte e sul da esfera, mas além disso podem ser colocados em qualquer combinação linear destes estados,

$|\Psi\rangle = a_0|0\rangle + a_1|1\rangle$ , cada uma delas representada por um ponto distinto dos demais na superfície da esfera. Os coeficientes  $a_0$  e  $a_1$  correspondem às contribuições das funções de onda componentes da sobreposição.<sup>12</sup> Os inúmeros estados sobrepostos disponíveis para os *qubits* permitem a realização de cálculos paralelos e um processamento imensamente mais rápido de dados.<sup>13</sup>

A construção e disponibilização de computadores quânticos ao grande público é um desafio científico e tecnológico,<sup>14</sup> uma vez que requer a resolução de problemas técnicos relevantes e exige a disponibilização de uma infraestrutura de alto custo, como, por exemplo, operações em temperaturas muito baixas, na faixa de milésimos de Kelvin.<sup>9-11</sup> Empresas gigantes de tecnologia da informação (TI) fazem investimentos substanciais em pesquisa nessa área, como a IBM, Google, Honeywell e Amazon, que têm obtido os resultados mais significativos. A IBM pesquisa computação quântica desde 1996, e revelou, em 2016, o seu primeiro computador quântico de 5 *qubits*, disponibilizado através da nuvem, para cientistas e desenvolvedores.<sup>15</sup> A mesma IBM aumentou essa capacidade para 20 *qubits* em 2019,<sup>16</sup> mesmo ano em que a Google anunciou que havia alcançado a supremacia quântica com seu processador de 54 *qubits*, capaz de realizar, em 200 segundos, um cálculo em que o supercomputador mais poderoso do mundo gastaria cerca de 10.000 anos.<sup>17-19</sup> A relevância desta descoberta foi contestada por empresas rivais e por pesquisadores, que argumentaram que a correção de erros de processamento é, de longe, o objetivo mais relevante na área, muito além do aumento no número de *qubits*.<sup>17,19</sup>

Em 2020 surgiu uma nova métrica, o chamado volume quântico, proposta pela IBM. Essa métrica leva em conta o número de *qubits*, a sua taxa de erro e quanto tempo o sistema pode ser mantido calculando antes que os *qubits* parem de funcionar. Em julho de 2020, a Honeywell anunciou o “computador quântico mais poderoso do mundo”, pelo menos duas vezes mais potente do que os competidores operados pela IBM e pela Google, com um volume quântico de 64.<sup>20,21</sup> Apenas um mês depois, a IBM também atingiu o mesmo marco. Ainda em 2020, nos últimos dias de outubro, a Honeywell apresentou o seu novo computador, com um volume quântico de 128. Além dos pesquisadores, o sistema foi disponibilizado para empresas através da nuvem, expandindo o poder da computação quântica para a esfera empresarial.<sup>22-24</sup>

Em 2021, a Honeywell atingiu um volume quântico de 512, quadruplicando o seu desempenho em relação ao equipamento anterior e atingindo um novo recorde, em relação a esta métrica, pela terceira vez em nove meses.<sup>25</sup> Já em novembro de 2022, a IBM lançou o *Osprey*, com 433 *qubits* conectados, o maior processador quântico já construído, alcançando uma liderança robusta na área.<sup>26</sup>

Em junho de 2023, a IBM fez outro avanço significativo, publicado na capa da revista *Nature*,<sup>27,28</sup> demonstrando pela primeira vez que os computadores quânticos podem produzir resultados precisos em uma escala de mais de 100 *qubits*. A equipe da IBM demonstrou que é possível superar as principais simulações clássicas por meio da aprendizagem e mitigação de erros. "*Esta é a primeira vez que vimos computadores quânticos modelarem com precisão um sistema físico da natureza para além das abordagens clássicas líderes*", disse o diretor de pesquisa da IBM. "*Esse marco sinaliza que estamos, de fato, entrando em uma nova era de utilidade para a computação quântica.*"<sup>28</sup> O que foi demonstrado pelos pesquisadores da IBM é que, mesmo sem que ferramentas de correção de erros estejam plenamente desenvolvidas e disponíveis, é possível que os sistemas quânticos operem corretamente para solucionar problemas insolúveis para a computação clássica.<sup>28</sup>

Nos últimos dois anos, os avanços da IBM em computação quântica têm sido evidentes. Em dezembro de 2023, a empresa atingiu o marco de 1.121 *qubits* em seu processador quântico *Condor*, aumentando em cerca de 50% a densidade de *bits* quânticos em relação à geração anterior (433 *qubits*). No mesmo mês, a IBM também anunciou *Heron*, um processador com 133 *qubits* que representa um passo significativo para a confiabilidade dos computadores quânticos. Embora tenha menos *qubits*, o *Heron* não é um retrocesso, pois a instabilidade dos resultados é um dos maiores desafios da computação quântica. Operações como definir, manter e ler os estados dos *qubits* são extremamente suscetíveis a erros, sendo afetadas até por pequenas variações de temperatura. O *Heron* é cinco vezes mais eficiente na redução de erros que o processador anterior *Osprey*. Considerando que o desafio de "quanto mais *qubits*, melhor" continua vigente, a IBM vem perseguindo os dois caminhos, pois reduzir a suscetibilidade a erros é tão crucial quanto aumentar a quantidade de *qubits*.<sup>29</sup>

Anunciada em março deste ano (2024), uma potente colaboração entre a IBM e o governo do Japão tem como objetivo desenvolver, até 2029, um computador

quântico com mais de 10.000 *qubits* conectados capaz de realizar cálculos sem erros. De acordo com cientistas, para que os computadores quânticos se tornem comercialmente viáveis, o hardware deve atingir entre 20.000 e 30.000 *qubits*.<sup>30,31</sup> Portanto, na última década, a computação quântica transcendeu o âmbito acadêmico e se tornou um empreendimento de grande porte, abrindo espaço para uma intensa corrida por avanços tecnológicos que atrai investimentos e colaborações globais, envolvendo tanto governos quanto grandes empresas e centros de pesquisa.

Sendo assim, o *design* de *qubits* viáveis e sua subsequente alocação em um computador quântico funcional é um dos grandes desafios científicos da era atual. Exemplos concretos de *qubits* incluem circuitos supercondutores, que são utilizados pela Google e IBM em seus computadores quânticos, e átomos e íons aprisionados em matrizes; estes, por sua vez, são utilizados pela empresa Honeywell.<sup>25</sup> Em dezembro de 2023, a utilização de moléculas (em vez de átomos) como *qubits* foi relatada pela primeira vez. As moléculas, por serem mais complexas e possuírem interações intermoleculares, oferecem novas maneiras de codificar e processar informações quânticas. Neste relato, *qubits* de monofluoreto de cálcio representaram os estados "0" e "1" com moléculas quase imóveis, resfriadas próximas ao zero absoluto, e moléculas com rotação controlada. A interação dipolar permitiu que as moléculas se entrelaçassem, formando um sistema quântico coletivo, essencial para a execução de algoritmos em computadores quânticos. É uma conquista que demonstra que as moléculas podem se tornar uma plataforma competitiva dentro da computação quântica.<sup>32</sup>

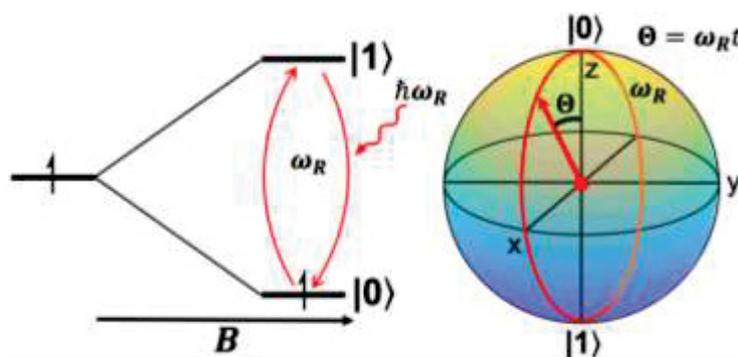
Em cada plataforma (baseada em supercondutores, semicondutores, átomos, íons, fótons, spins, moléculas) é possível identificar vantagens, como robustez, e desvantagens, como a dificuldade em alcançar um número elevado de unidades coerentes. Uma mesma característica pode assumir um caráter positivo ou negativo, como a sensibilidade do *qubit* ao seu ambiente.<sup>33</sup>

Uma abordagem investigativa promissora envolve o uso de spins eletrônicos ou nucleares como unidades elementares de informação, uma vez que spins são "objetos" intrinsecamente quânticos e a sobreposição dos seus estados pode ser controlada através de pulsos de radiação eletromagnética como os empregados na ressonância magnética nuclear (RMN) ou ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pulsadas.<sup>34-36</sup> Em função da acessibilidade dessas técnicas em universidades

e centros de pesquisa científica, a sua empregabilidade permite um envolvimento amplo de pesquisadores e o estabelecimento de parcerias com empresas de alta tecnologia. Uma vantagem adicional reside na facilidade com que vários *qubits* de spin podem ser emaranhados, ou seja, compor um único sistema mecânico quântico acoplado. Essa capacidade é fundamental para a construção de sistemas escaláveis e para a correção de erros.<sup>4</sup>

Moléculas paramagnéticas podem servir como plataformas de *qubits* de spin eletrônico. Em um campo magnético, devido ao efeito Zeeman, os subníveis  $M_s = \pm 1/2$  de um elétron desemparelhado geram um sistema mecânico-quântico de dois níveis que podem ser colocados em sobreposição coerente (FIGURA 2). Os estados quânticos dos spins dos elétrons podem então ser inicializados, manipulados e estudados usando pulsos na região de frequência das micro-ondas, empregando para isso espectrômetros de RPE.<sup>12</sup>

FIGURA 2 – SUBNÍVEIS DO SPIN ELETRÔNICO DESDOBRADOS PELA AÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO PODEM SERVIR COMO UMA PLATAFORMA DE QUBIT. O ESTADO QUÂNTICO PODE SER CONTROLADO PELA DURAÇÃO DO PULSO DE MICRO-ONDAS, “t”, QUE ALTERA O ÂNGULO DE NUTAÇÃO ( $\theta$ ) NA ESFERA DE BLOCH PARA O QUBIT



FONTE: Mirzoyan et al. (2021).<sup>12</sup>

Um dos requisitos mais desafiadores para *qubits* de spin eletrônico consiste em atingir longos tempos de coerência, uma característica imprescindível para a realização de operações lógicas de maneira eficaz. O tempo de coerência, quantificado por meio do tempo de relaxação spin-spin  $T_2$  (ou tempo de memória de fase,  $T_m$ ), é o tempo de vida médio do estado de sobreposição, relacionado ao armazenamento de informação sem perdas decorrentes da interação com as vizinhanças.<sup>37</sup> Altos valores de  $T_2$  são desafiadores porque, para spins eletrônicos, as interações com o ambiente local induzem o colapso rápido do frágil estado de sobreposição, em um processo conhecido como decoerência.<sup>4</sup> Na seção 1.1 a seguir,

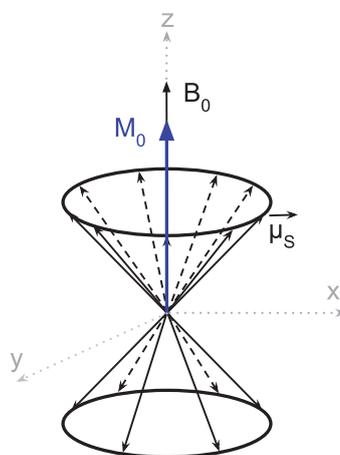
serão abordados os conceitos de tempo de coerência e os processos de relaxação, elementos essenciais para a compreensão dos resultados deste trabalho.

### 1.1 COERÊNCIA E OS TEMPOS DE RELAXAÇÃO $T_1$ E $T_2$

Apesar da coerência dos estados de spin eletrônico ser um fenômeno quântico, é possível descrevê-la de maneira clássica, conforme originalmente delineado por Bloch para spins nucleares. A aplicação de um campo magnético externo ( $B_0$ ) diferencia, através do efeito Zeeman, as energias dos dois estados  $\pm M_S$  do momento magnético de spin eletrônico (FIGURA 2). Nesta situação, a população dos dois estados atinge uma distribuição de equilíbrio térmico que é regida pela estatística de Boltzmann, a qual depende da diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre os estados e da energia térmica ( $k_B T$ ) disponível para o sistema ( $k_B$  é a constante de Boltzmann).<sup>1</sup> Nesta condição de equilíbrio, existe um excesso natural de população no estado fundamental  $M_S = -1/2$  para um sistema de  $S=1/2$ .<sup>38,39</sup>

Os momentos magnéticos de spin individuais  $\vec{\mu}_S$  precessam em torno da direção do campo magnético externo ( $B_0$ ), aqui tomada como a direção z no sistema cartesiano (FIGURA 3). Nesta condição, o excesso de população dá origem a uma magnetização macroscópica  $M_0$  na direção deste campo, resultante da soma vetorial das componentes z dos momentos magnéticos individuais na amostra.

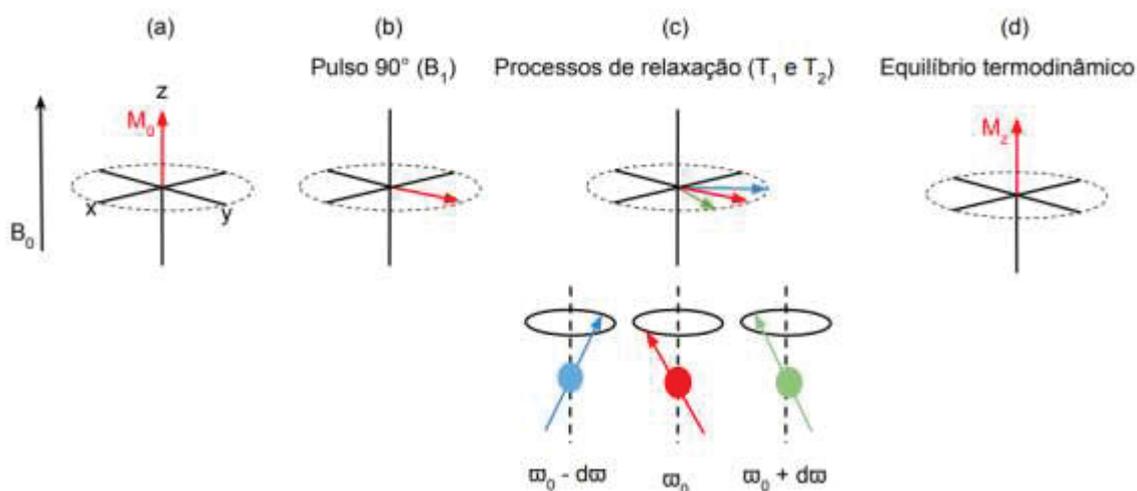
FIGURA 3 – DIAGRAMA VETORIAL DO MOVIMENTO PRESSIONAL DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS DE SPIN INDIVIDUAIS EM TORNO DA DIREÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO  $B_0$ , RESULTANDO NA MAGNETIZAÇÃO MACROSCÓPICA  $M_0$



FONTE: Adaptada de Borgosano, F. (2012).<sup>40</sup>

Esta magnetização resultante tem magnitude nula no plano transversal (xy), FIGURA 4a, uma vez que as componentes dos vetores  $\vec{\mu}_S$  neste plano se cancelam. Na RPE pulsada, esta condição de equilíbrio pode ser alterada pela aplicação de um campo magnético oscilante ( $B_1$ ), perpendicular a  $M_0$ , que modifica a distribuição de equilíbrio das populações de spin nos dois estados  $M_s$ . A absorção de energia do pulso pelos spins eletrônicos resulta em transições entre os estados de spin que, dependendo da duração e potência do pulso, podem deslocar a magnetização para o plano transversal (ângulo de nutação ou ângulo de pulso de  $90^\circ$ ).<sup>38,39</sup> Logo após a aplicação de um pulso de  $90^\circ$ , a magnitude da componente  $M_z$  (longitudinal) da magnetização passa a ser nula, enquanto a componente transversal ( $M_{xy}$ ) é máxima (FIGURA 4b).

FIGURA 4 – (a) DIAGRAMA VETORIAL DA MAGNETIZAÇÃO MACROSCÓPICA (RESULTANTE) AO LONGO DO EIXO Z, AQUI TOMADO COMO A DIREÇÃO DO CAMPO  $B_0$ ; (b) DESLOCAMENTO DA MAGNETIZAÇÃO PARA O PLANO XY APÓS A APLICAÇÃO DE UM PULSO DE  $90^\circ$ ; (c) DISPERSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE, POR EXEMPLO, TRÊS COMPONENTES DA MAGNETIZAÇÃO (ISOCROMATAS) EM UM REFERENCIAL GIRATÓRIO DE FREQUÊNCIA  $\omega_{REF}$ . PARA A COMPONENTE QUE PRECESSA COM FREQUÊNCIA  $\omega_0 = \omega_{REF}$ , O VETOR (EM VERMELHO) FICA ESTACIONÁRIO NO REFERENCIAL; SE  $\omega_0 < \omega_{REF}$ , O VETOR (EM AZUL) SOFRE UM ATRASO, E, SE  $\omega_0 > \omega_{REF}$ , O VETOR (EM VERDE) SE ADIANTA. AS DIFERENTES FREQUÊNCIAS DE PRECESSÃO SE DEVEM A PEQUENAS VARIAÇÕES NA INTENSIDADE DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO SENTIDO PELOS SPINS ELETRÔNICOS. EM (d), APÓS A REMOÇÃO DO PULSO, OS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO RESTABELECEM O EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE POPULAÇÕES NOS DOIS ESTADOS DE ENERGIA E RETORNAM  $M_z$  (A RESULTANTE DAS COMPONENTES Z DOS VETORES  $\vec{\mu}_S$ ) À CONDIÇÃO DE  $M_z = M_0$



FONTE: Adaptada de Moraes *et al.* (2014).<sup>38</sup>

Depois da remoção de  $B_1$ , as diferenças nas frequências de precessão dos spins individuais em torno da direção de  $B_0$  causam um efeito de espalhamento dos

momentos magnéticos no plano transversal, que diminui a intensidade da magnetização no plano xy. Esse fenômeno, ilustrado na FIGURA 4c, é denominado **relaxação transversal**. Ele se deve à falta de homogeneidade do campo  $B_0$  sentido pelas isocromatas (uma imperfeição instrumental) e ao efeito de campos magnéticos locais decorrentes de interações spin-spin intramoleculares e intermoleculares na amostra. Os processos de relaxação spin-spin são chamados de processos de relaxação transversal “genuínos”, uma vez que não decorrem simplesmente de problemas instrumentais.<sup>38,41</sup>

Como a aplicação de  $B_1$  desloca a magnetização da sua posição de equilíbrio alinhada com o eixo z, após o pulso ela tende a se recompor (FIGURA 4d) através de relaxação spin-spin e spin-rede. A **relaxação longitudinal** (spin-rede) leva ao restabelecimento da diferença de população a favor do estado fundamental por perda da energia absorvida do pulso e se dá por acoplamento do sistema de spins com os estados vibracionais (fônons) da rede cristalina. Este processo de relaxação está associado a uma constante de velocidade  $k_1$  e à respectiva constante de tempo  $T_1$  (o inverso de  $k_1$ ) e decorre da perda global de energia dos spins, transferida para o ambiente na forma de calor (processo entálpico).<sup>41</sup> Já a relaxação transversal (spin-spin), quantificada pela taxa de desaparecimento da magnetização no plano transversal ( $k_2$ ), está associada a uma constante de tempo  $T_2$ . As equações de Bloch para o sistema mostram que o desaparecimento (plano xy) e a recomposição (eixo z) da magnetização ocorrem de forma exponencial, segundo as equações de 1ª ordem apresentadas a seguir:<sup>38</sup>

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad \text{Eq. 1}$$

$$M_{xy}(t) = M_0(e^{-t/T_2}) \quad \text{Eq. 2}$$

No processo de relaxação spin-spin (caracterizado por  $T_2$ ), o movimento das isocromatas leva à perda de coerência de fase dos vetores  $\vec{\mu}_S$  no plano transversal e, conseqüentemente, à diminuição exponencial na magnitude de  $M_{xy}$  em função do tempo. Esta coerência de fase não existe na ausência de  $B_1$  e é induzida pela aplicação do pulso. Por esta razão, a constante de tempo  $T_2$ , que corresponde ao inverso da constante de velocidade do processo de relaxação transversal ( $T_2 = \frac{1}{k_2}$ ), é também denominada **tempo de coerência**. Na relaxação spin-spin, diferentemente

da relaxação spin-rede, a energia total do sistema não é alterada, uma vez que a relaxação de um spin é acompanhada pela excitação simultânea de outro. Desta forma, o fenômeno é entrópico e não entálpico.<sup>38,41</sup>

A maximização do tempo de coerência ( $T_2$ ) dos spins eletrônicos nos *qubits* é de interesse do processamento quântico de informações, pois  $T_2$  (ou  $T_m$ ) corresponde ao tempo de sobreposição dos estados de spin induzida pela aplicação do pulso. Assim, é importante minimizar os processos que levam à decoerência e, portanto, diminuem  $T_2$ . Isso implica em aumentar  $T_1$  e  $T_2$ , pois os processos de relaxação spin-rede e spin-spin, apesar de serem convencionalmente separados para compreensão, estão na realidade intimamente relacionados: a perda de energia para a rede (que restabelece a diferença de populações e recompõe  $M_z$ ) também diminui  $M_{xy}$ . Por outro lado,  $T_1$  é quase sempre maior do que  $T_2$ , uma vez que os processos de relaxação spin-spin (que determinam  $T_2$ ), por não envolverem troca de energia com a rede, não contribuem para  $T_1$ .<sup>42</sup> Em outras palavras, os mecanismos de relaxação que operam para restaurar a magnetização longitudinal também agem para destruir a magnetização transversal, uma vez que não há componentes no plano xy quando a magnetização de equilíbrio é restaurada no eixo z.<sup>41</sup>

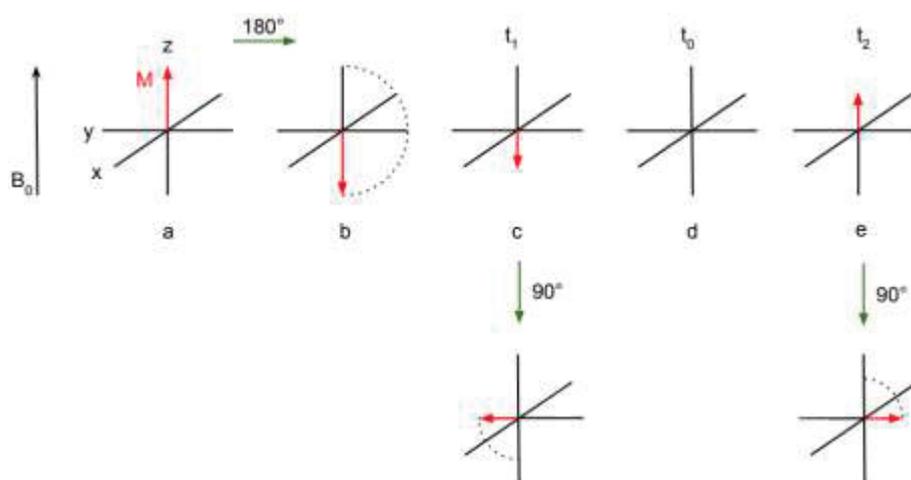
A determinação do valor de  $T_1$  para um sistema de spins candidato a *qubit* pode ser feita através de um experimento chamado “inversão-recuperação” na RPE pulsada, em analogia com o experimento homônimo realizado na RMN. Já a determinação de  $T_2$  é realizada através de um experimento “spin-eco”, mais especificamente chamado “*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*” (CPMG). Os princípios básicos desta medida são baseados no experimento de spin-eco tradicional, também relevante na espectroscopia de RMN.<sup>39</sup> Uma discussão simplificada destes experimentos é brevemente apresentada na seção 1.2 a seguir.

## 1.2 INVERSÃO-RECUPERAÇÃO ( $T_1$ ) E SPIN-ECO ( $T_2$ )

Em essência, para determinar  $T_1$  é necessário perturbar o sistema de spins em equilíbrio térmico e acompanhar a recuperação da magnetização longitudinal ( $M_z$ ) em função do tempo.<sup>41</sup> Para compreender o experimento de inversão-recuperação, considera-se a magnetização de equilíbrio, neste caso  $M_0 = M_z$ , no sistema de coordenadas cartesianas (FIGURA 5a). Um pulso de radiação eletromagnética de

duração e potência correspondentes a um ângulo de nutação de  $180^\circ$  produz uma magnetização resultante no sentido negativo da direção z, uma vez que inverte as populações de spin nos dois estados (b, etapa de *inversão*). Após a remoção de  $B_1$ , a magnitude da resultante  $-M_z$  diminui com o passar do tempo em vista da perda de energia para a rede (relaxação spin-rede, situação c), passa por zero (d) e aumenta no sentido positivo de z (e), até recuperar o seu valor inicial (*recuperação*).<sup>41</sup>

FIGURA 5 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO EXPERIMENTO DE MEDIDA DE  $T_1$  ATRAVÉS DA TÉCNICA DE INVERSÃO-RECUPERAÇÃO



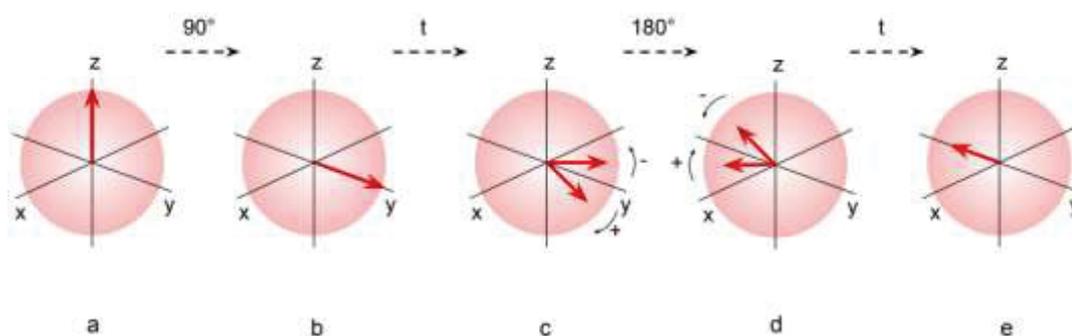
FONTE: Adaptada de Gunther. (1995).<sup>39</sup>

Nos experimentos de RPE e RMN, a magnetização do sistema de spins não pode ser detectada na direção z, uma vez que os espectrômetros são configurados para detecção no plano xy. Por isso, para detectar a magnetização em qualquer instante do experimento, é preciso gerar magnetização transversal pela aplicação de um pulso de  $90^\circ$ . Assim, se caracterizarmos as situações (c), (d) e (e) através dos tempos  $t_1$ ,  $t_0$  e  $t_2$  após o pulso de  $180^\circ$ , a magnetização poderá ser detectada pela aplicação de pulsos de  $90^\circ$  em  $t_1$  e  $t_2$  (por exemplo), que geram as magnetizações transversais correspondentes ao longo do eixo y, no sentido positivo ou negativo. Quando t (o tempo entre os pulsos de  $180^\circ$  e  $90^\circ$ ) for suficientemente longo, o sistema de spins relaxará completamente e, após a aplicação do pulso de  $90^\circ$ , o sinal positivo máximo será registrado.<sup>41</sup>

Já a medida do tempo de relaxação transversal genuíno ( $T_2$  genuíno) pode, em princípio, ser feita quando a contribuição da falta de homogeneidade do campo magnético, proveniente da limitação instrumental, é removida, o que é possível

através da utilização de uma sequência spin-eco.<sup>41</sup> O diagrama da FIGURA 6 é uma referência para esta discussão. O caso (a) mostra o vetor magnetização macroscópica  $M_0$  ao longo do eixo z do sistema. Após um pulso de  $90^\circ$ , a magnetização é transferida para o plano xy (b). Como resultado da falta de homogeneidade do campo  $B_0$ , as componentes individuais do vetor magnetização começam a se espalhar e a magnitude da magnetização transversal (resultante  $M_{xy}$ ) diminui com o passar do tempo (c). Após um certo tempo de espera  $t$ , um pulso de  $180^\circ$  é aplicado, o que resulta na inversão da magnetização no plano transversal e do sentido do movimento das isocromatas (d). Após um tempo  $2t$ , todas as componentes  $\mu_{xy}$  dos momentos magnéticos individuais refocalizam em -y (e), produzindo uma magnetização transversal menor do que na situação (b) (por causa da relaxação spin-spin genuína e da relaxação spin-rede), mas livre do efeito da falta de homogeneidade do campo  $B_0$ . Assim, a magnetização transversal remanescente é detectada na bobina receptora como um sinal chamado de “eco de spin”.<sup>38,39</sup> O experimento é então repetido com diferentes tempos de espera  $t$ , o que produz diferentes magnitudes do eco em função do tempo. Esta dependência temporal de  $M_{xy}$  é então ajustada com a Equação 2 para a determinação de  $T_2$  genuíno.<sup>41</sup>

FIGURA 6 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO EXPERIMENTO DE MEDIDA DA CONSTANTE DE TEMPO  $T_2$  ATRAVÉS DA TÉCNICA DE SPIN-ECO



FONTE: Adaptada de Gunther (1995).<sup>39</sup>

Neste tipo de experimento, a intensidade do “eco de spin” deveria depender apenas da taxa de relaxação spin-spin genuína, uma vez que as contribuições da falta de homogeneidade do campo são eliminadas pelo processo de reorientação após o pulso de  $180^\circ$ . No entanto, durante o período  $2t$  também ocorre perda de coerência de fase por difusão de spins, a qual não é refocalizada no eco.<sup>41</sup> Este termo, “difusão de spins”, foi proposto por Bloembergen<sup>43</sup> num estudo sobre o efeito de elétrons

desemparelhados sobre os tempos de relaxação de spins nucleares no estado sólido. A recíproca é verdadeira, e a presença de spins nucleares na vizinhança dos spins eletrônicos, assim como de interações dipolares elétron-núcleo, diminuem significativamente o tempo de relaxação  $T_2$  do spin eletrônico, sendo, portanto, prejudiciais na área do processamento quântico de informações. Isso ocorre porque as mudanças de estado (“*flipping*”) de spins nucleares fracamente acoplados aos spins eletrônicos geram um campo magnético flutuante sobre os elétrons desemparelhados que induz relaxação spin-spin e, portanto, leva à perda de informação estocada nos spins eletrônicos (decoerência). Evitar a presença desses spins nucleares, principalmente de  $^1\text{H}$ , nas proximidades dos spins eletrônicos de interesse é, portanto, uma estratégia relevante no *design* de candidatos a *qubits*.

Sendo assim, uma abordagem mais eficiente para a determinação de  $T_2$ , que minimiza o efeito da difusão de spins, emprega a sequência de pulsos denominada Carr-Purcell-Meiboom-Gill (“carrossel” CPMG), onde o componente [t ...  $180^\circ$  ... t] do experimento spin-eco clássico (ver FIGURA 6) é repetido várias vezes no mesmo experimento, empregando tempos de espera (t) curtos. Esse intervalo (t) é mantido curto em relação à taxa de difusão de spin (tipicamente  $t < 100$  ms), tornando as perdas de sinal devidas à difusão insignificantes durante esse período.<sup>41</sup> Em cada experimento CPMG, a soma destes intervalos curtos é igual ao tempo de espera que seria empregado no experimento convencional, mas as medidas produzem resultados melhores porque minimizam os erros causados pelas interações com os spins nucleares.

Em resumo, a decoerência de um sistema de spins com  $S = \frac{1}{2}$  pode ser descrita por dois processos de relaxação com constantes de tempo  $T_1$  e  $T_2$ . A constante  $T_1$  relaciona-se com o retorno do sistema ao equilíbrio termodinâmico após uma excitação, o que requer a dissipação de energia para o ambiente. Já  $T_2$  espelha o tempo necessário para um conjunto de spins perder suas relações de fase de maneira independente da dissipação de energia para o retículo, e resulta das transições entre os estados  $M_s$  de spin eletrônico e dos acoplamentos entre os spins eletrônicos dos *qubits* e os spins nucleares no ambiente. A seção 1.3, a seguir, aborda os principais fatores que levam à relaxação spin-rede e spin-spin em um *qubit* de spin eletrônico, ou seja, determinam os tempos  $T_1$  e  $T_2$ .<sup>12</sup>

### 1.3 FATORES QUE AFETAM $T_1$ E $T_2$

Dentre os *qubits* de spin eletrônico já investigados, aqueles baseados em defeitos em materiais estendidos como os pares nitrogênio-vacância (NVC) em diamantes,<sup>44</sup> impurezas de fósforo em silício,<sup>45–48</sup> e sais inorgânicos dopados com íons lantanídeos,<sup>49</sup> apresentam um conjunto promissor de características essenciais para a implementação do processamento quântico de informações, principalmente relacionados ao quesito tempo de coerência. Porém, a implementação destes *qubits* em plataformas de interesse prático enfrenta dois grandes desafios. O primeiro se refere à ausência de controle espacial sobre a localização dos spins. De fato, até o momento não é possível sintetizar matrizes com defeitos espaçados de forma consistente e reproduzível, que são essenciais para a computação quântica em larga escala. O segundo desafio, relacionado ao primeiro, é que os sistemas de estado sólido não apresentam controle sintético, implicando na impossibilidade de se ajustar deliberadamente as propriedades eletrônicas ou magnéticas de cada sítio de defeito para permitir a sua integração e a construção de dispositivos.<sup>3</sup> Em contrapartida, esse controle é alcançável em sistemas moleculares, em razão da viabilidade da modulação das propriedades de forma sintética.<sup>1,50</sup> Assim, a síntese química oferece a oportunidade de construir novos sistemas para o processamento quântico de informações a partir de materiais de partida relativamente simples, aproveitando plenamente as propriedades quânticas da matéria na escala atômica.<sup>1</sup>

Sendo assim, os *qubits* moleculares baseados em moléculas paramagnéticas passaram a ser uma classe em ascensão.<sup>51</sup> Em *qubits* moleculares operando em temperaturas baixas, é  $T_2$  quem determina o número de operações lógicas que podem ser realizadas antes que a coerência de fase seja perdida, uma vez que  $T_1$  é, geralmente, muito mais longo do que  $T_2$ . A decoerência, sem dúvida, é o maior obstáculo no caminho para a computação quântica e uma figura central no *design* de *qubits*.<sup>49</sup> Em temperaturas mais elevadas (acima da temperatura de ebulição do He líquido, 4,2 K), no entanto, o tempo de relaxação spin-rede,  $T_1$ , pode atuar como um fator restritivo do tempo de coerência.<sup>52</sup>

Os *qubits* moleculares apresentam três vantagens em relação aos *qubits* de sistemas estendidos: a fabricação reproduzível por meio de síntese química, a possibilidade de ajuste do ambiente dos spins por meio de *design* químico e a notável

capacidade dos *qubits* moleculares formarem matrizes ordenadas em grande escala. Essas propriedades inspiraram estudos do impacto de diversos parâmetros sintéticos nas propriedades dos *qubits*, resultando em um aumento de duas ordens de magnitude no tempo de coerência ao longo da última década. Nesse contexto, os químicos sintéticos desempenham um papel fundamental ao proporem o *design* de novos candidatos a *qubits* moleculares.<sup>4</sup> Apesar de existirem exemplos bem-sucedidos de *qubits* moleculares, o interesse por eles ainda é relativamente recente, mesmo que eles satisfaçam melhor alguns dos critérios de DiVincenzo em comparação com *qubits* em sólidos estendidos.<sup>14,37,42,50,53</sup> Entre esses critérios, destacam-se a possibilidade de endereçamento individual – quando depositados em superfícies – para a obtenção de uma resposta específica, e o controle do emaranhamento de *qubits*. Além disso, as moléculas são altamente escaláveis, uma vez que podem ser replicadas em altos números, arranjadas em superfícies e conectadas por meio de processos de reconhecimento molecular, que fazem uso de uma variedade de interações.<sup>42</sup>

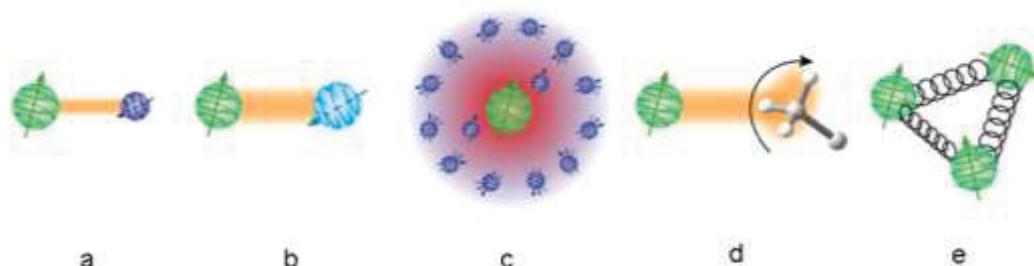
No entanto, o tempo de vida curto da sobreposição quântica de estados de spin eletrônico ( $T_2$ ) em sistemas moleculares tem imposto, até agora, limitações em relação ao emprego de moléculas paramagnéticas como *qubits*.<sup>25,54,55</sup> Neste contexto, a “volatilidade” dos *qubits*, caracterizada pela sua sensibilidade aos ruídos magnéticos (no seu ambiente químico) que levam à decoerência, é um desafio relevante que precisa ser superado.<sup>37</sup> A presença de ruídos introduz erros nas operações quânticas, agravando-se à medida que mais *qubits* são conectados. Portanto, para permitir a manipulação de um grande número de *qubits* (possivelmente na ordem de milhões), cada um deles deve apresentar taxas de erro suficientemente baixas, permitindo que esses erros possam ser detectados e corrigidos com precisão.<sup>56</sup> Sendo assim, antes que as aplicações possam se concretizar, alguns problemas científicos e tecnológicos precisam ser solucionados, uma vez que os diferentes tipos de *qubits* investigados apresentam suas vantagens e desvantagens específicas, não havendo uma definição de quais plataformas terão sucesso apesar do progresso experimental significativo em todas as direções.<sup>5,13,57</sup>

Os objetivos da preparação de *qubits* moleculares concentram-se principalmente em alcançar valores de  $T_2$  longos, nas temperaturas mais altas possíveis, o que, por sua vez, requer a obtenção de valores elevados de  $T_1$ .<sup>4</sup> Em *qubits*

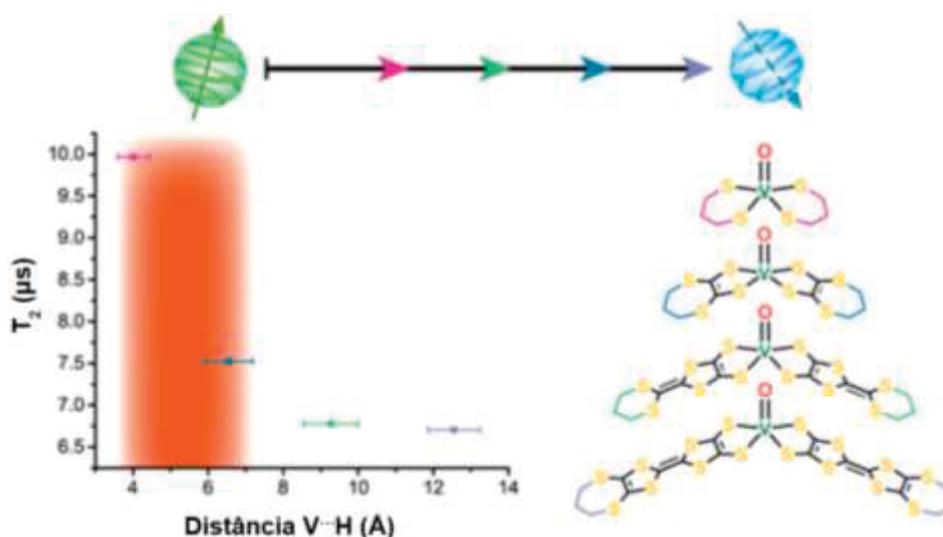
operando em temperaturas baixas ( $<40$  K), as interações dipolares e hiperfinas entre spins são as principais fontes de decoerência, enquanto para *qubits* em temperaturas mais altas o acoplamento spin-fônon desempenha um papel limitante em  $T_1$  e, conseqüentemente,  $T_2$ .<sup>12</sup> As interações dipolares e hiperfinas ocorrem quando um *qubit* de spin eletrônico interage com outros spins, eletrônicos (dipolar) e nucleares (hiperfina), presentes no ambiente. Tanto os spins eletrônicos quanto os nucleares na molécula e no ambiente podem sofrer inversões de spin com conservação de energia térmica, o que nos dois casos resulta na decoerência (FIGURA 7(i)a, b).<sup>4,58</sup>

FIGURA 7 – (i) FATORES QUE INFLUENCIAM O TEMPO DE COERÊNCIA EM *QUBITS* MOLECULARES DE SPIN ELETRÔNICO: (a) INTERAÇÕES HIPERFINAS (DO ELÉTRON COM O NÚCLEO DO MESMO ÁTOMO) E SUPERHIPERFINAS (COM NÚCLEOS DE ÁTOMOS VIZINHOS); (b) ACOPLAMENTO COM SPINS ELETRÔNICOS DA VIZINHANÇA (INTERAÇÃO DIPOLAR); (c) DIFUSÃO DE SPIN (ENVOLVE O ELÉTRON E OS NÚCLEOS DE ÁTOMOS VIZINHOS); (d) DINÂMICA DE *TUMBLING* E OUTROS MOVIMENTOS MOLECULARES EXEMPLIFICADOS PELA ROTAÇÃO DE UM GRUPO METILA; (e) DISTORÇÕES MOLECULARES INDUZIDAS POR VIBRAÇÕES, QUE CARACTERIZAM O REGIME DE DECOERÊNCIA SPIN-FÔNON/RELAXAÇÃO SPIN-REDE ( $T_1$ ). (ii) GRÁFICO DE  $T_2$  VS DISTÂNCIA MÉDIA V...H PARA QUATRO COMPLEXOS DE VANADILA

(i)



(ii)



FONTE: Adaptada de Graham *et al.* (2017).<sup>4</sup>

Para minimizar as contribuições das interações dipolares (b), é comum utilizar a estratégia de diluir o *qubit* paramagnético em uma matriz contendo um análogo diamagnético. Além disso, é possível suprimir o acoplamento hiperfino (a) pelo emprego de ligantes e metais cujos átomos não possuam spins nucleares e de solventes que também sejam livres de spins, como o dissulfeto de carbono. Embora a decoerência causada por interação hiperfina (entre spin eletrônico e spin nuclear) possa ser resolvida removendo-se todos os spins nucleares do ambiente, como no diamante purificado isotopicamente, essa estratégia só é eficaz para um número limitado de espécies químicas.<sup>59</sup> Há também outro fator relevante, que é a chamada "barreira de difusão de spin nuclear" (FIGURA 7(i)c e 7(ii)): núcleos que se encontram dentro dessa barreira têm um acoplamento forte com os spins eletrônicos próximos, o que os dessintoniza dos demais núcleos no ambiente e reduz a contribuição das mudanças de estado de spin nuclear para a decoerência.<sup>59</sup> Isso ocorre porque a proximidade entre o spin nuclear e o spin eletrônico gera um único sistema mecânico-quântico acoplado (elétron-núcleo), o que limita as inversões de orientação dos spins nucleares individuais.

Em 2017, um estudo sintético com quatro complexos de vanadila (grupo  $V^{IV}=O$ ) demonstrou um aumento significativo nos valores de  $T_2$  quando a distância média  $V\cdots H$  foi reduzida de 6,6 para 4,0 Å, confirmando que spins nucleares suficientemente próximos do spin eletrônico não contribuem para a decoerência (FIGURA 7(ii)).<sup>59</sup> O conceito de barreira de difusão de spin define regiões com diferentes intensidades de acoplamento entre spins nucleares (geralmente de  $^1H$ , por serem os mais abundantes e de momento magnético maior) e eletrônicos, considerado o principal causador de decoerência em temperaturas baixas. Esses resultados ilustram, mais uma vez, a importância da química sintética em contribuir para o *design* racional de *qubits* eletrônicos de coerência longa.<sup>59</sup>

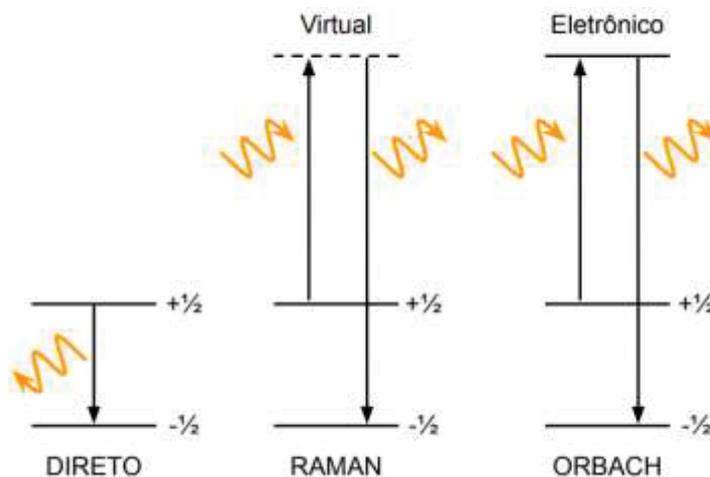
Movimentos moleculares, ou de grupos de átomos na molécula do *qubit*, exemplificados por rotações de substituintes metílicos nos ligantes (FIGURA 7(i)d), também são fontes de decoerência. Neste caso específico, o aumento da obstrução estérica do grupo metila eleva a barreira de energia necessária para a rotação e suprime parcialmente este efeito indesejado. A discussão deste tema também reforça a relevância da química sintética em compreender e contornar as fontes de decoerência.<sup>4</sup> Ainda, devido à anisotropia característica dos tensores  $g$  e  $A$  em

complexos de metais dos blocos  $d$  e  $f$ , a qual reflete a anisotropia da distribuição da densidade de spin eletrônico e da sua interação com o spin nuclear, o valor de  $T_2$  de *qubits* baseados nesses metais é frequentemente sensível à orientação molecular em relação ao campo magnético aplicado.<sup>4</sup>

A FIGURA 7(i) representa a fonte de decoerência conhecida como acoplamento spin-fônon, que envolve a influência das vibrações moleculares e da rede na relaxação do spin eletrônico. Controlar a relaxação spin-rede é crucial para viabilizar a utilização de *qubits* moleculares em temperaturas mais elevadas. Os fônons correspondem às vibrações na rede cristalina e causam a relaxação através da troca de energia com o sistema de spins, restaurando o equilíbrio térmico após a criação de coerência. A energia liberada nesse processo é absorvida por fônons de energias ressonantes. Quanto mais fônons estiverem disponíveis para ressonância, mais rápida será a relaxação. Portanto, em temperaturas mais altas, onde um número maior de estados vibracionais da rede está populado, ocorre a diminuição mais rápida de  $T_2$ .<sup>12</sup>

Nos processos de relaxação mediados pelo mecanismo spin-fônon, o requisito de conservação de energia deve ser atendido, permitindo apenas o acoplamento a modos vibracionais da rede que correspondam à energia exata da inversão do spin. Essa troca de energia pode ocorrer por meio (i) da emissão de um único fônon com a energia correta de inversão do spin (mecanismo direto), que é dominante nas temperaturas mais baixas (<20 K); (ii) pelo espalhamento inelástico de dois fônons com a diferença de energia adequada, através de um estado eletrônico virtual (mecanismo Raman), que ocorre geralmente até 150 K; ou (iii) pela relaxação de dois fônons através de um estado eletrônico excitado real (mecanismo Orbach), conforme ilustrado na FIGURA 8. Em *qubits* de  $S = 1/2$ , as contribuições do mecanismo Orbach geralmente são insignificantes devido à falta de estados eletrônicos excitados acessíveis termicamente.<sup>4,12</sup>

FIGURA 8 – MECANISMOS DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE. SETAS CURVAS EM LARANJA REPRESENTAM A EMISSÃO OU ABSORÇÃO DE FÔNONS



FONTE: Adaptada de Mirzoyan *et al.* (2021).<sup>12</sup>

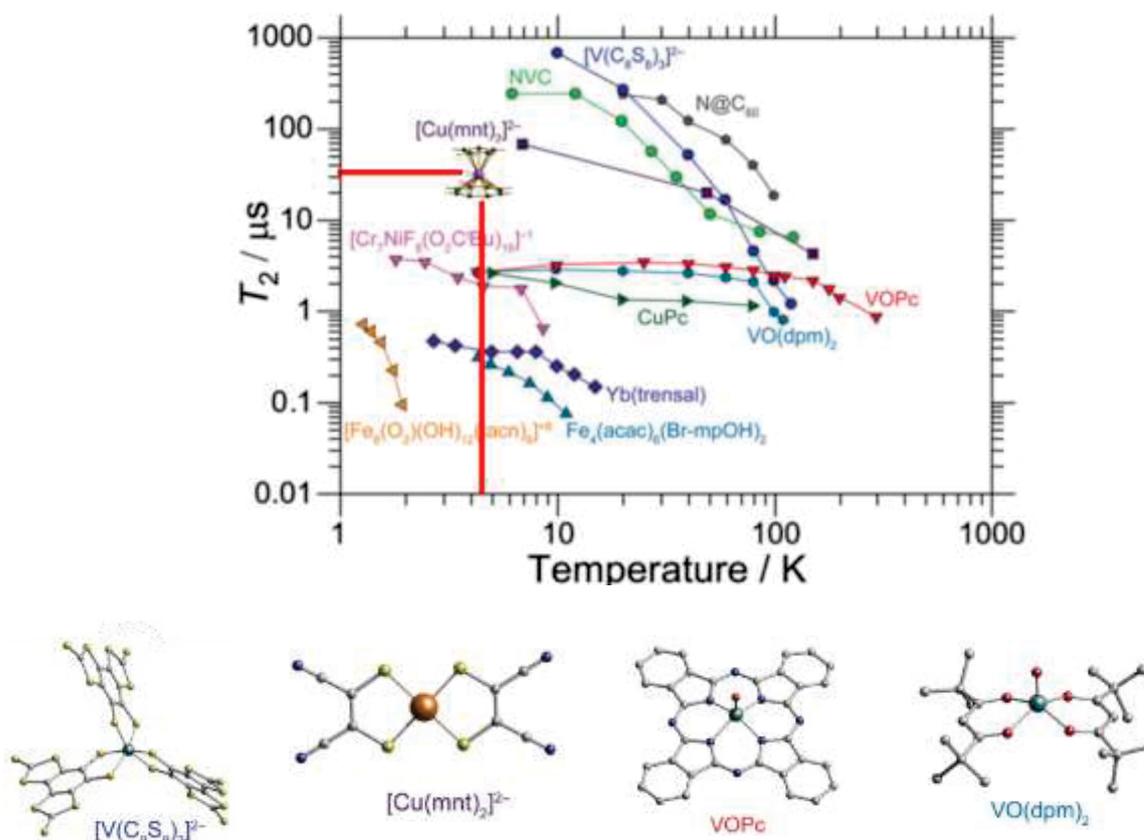
#### 1.4 EXEMPLOS PROMISSORES DE QUBITS DE SPIN ELETRÔNICO

Para que se cumpram os objetivos da computação quântica, os tempos de coerência devem ser, pelo menos,  $10^4$  vezes mais longos do que o tempo necessário (*gate time*) para que uma operação básica de computação seja executada.<sup>11,53</sup> Atualmente, busca-se moléculas com  $T_2$  em torno ou acima de  $100 \mu\text{s}$ ,<sup>33</sup> de preferência acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para reduzir custos operacionais. A FIGURA 9 compila os principais sistemas candidatos a *qubits* baseados no spin eletrônico descritos até o momento e compara suas performances com relação ao quesito  $T_2$  versus temperatura, evidenciando tendências que merecem destaque nesta discussão.

Inicialmente, observa-se que o limite desejado de  $100 \mu\text{s}$  em temperaturas superiores a 77 K ainda não foi atingido em nenhum dos sistemas estudados até o momento.<sup>60</sup> No entanto, *qubits* moleculares com valores de  $T_2$  comparáveis ou superiores aos exibidos por sistemas sólidos estendidos, como NVC, foram obtidos pelo controle químico cuidadoso das fontes de decoerência. Por exemplo, as interações spin-spin (eletrônico e nuclear), que diminuem o tempo de vida da sobreposição quântica, podem ser minimizadas pelo uso de amostras diluídas magneticamente e que não apresentem spin nuclear na vizinhança do spin eletrônico, seja nos ligantes ou nos solventes.<sup>57</sup> Isso foi demonstrado por Freedman e colaboradores e por van Slageren e colaboradores para complexos mononucleares

de vanádio(IV)<sup>57</sup> e de cobre(II)<sup>58</sup> com ligantes ditiolenos,  $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$ , respectivamente, os quais constituem os sistemas moleculares de melhor performance reportados até o momento (FIGURA 9). Uma dessas moléculas,  $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$ , revelou um valor notável de  $T_2$  de 675  $\mu\text{s}$  a 10 K em solução com dissulfeto de carbono. Este valor de  $T_2$  é maior do que o medido para qualquer outro *qubit* eletrônico não enriquecido isotopicamente, incluindo os centros de vacância de nitrogênio (NVC) em diamante ou átomos de N implantados dentro de  $\text{C}_{60}$ .<sup>4</sup> A inserção feita no gráfico da FIGURA 9 é referente ao primeiro relato na literatura sobre a dinâmica de relaxação de spins em complexos organometálicos do tipo sanduíche, o qual foi publicado pelo nosso grupo de pesquisa. Neste caso, o candidato a *qubit* molecular é o complexo de titânio(III) ( $S=1/2$ )  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , ( $\eta^8$ -ciclo-octatetraeno)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)titânio, que apresentou um valor de  $T_2$  de 34  $\mu\text{s}$  a 4,5 K.<sup>61</sup>

FIGURA 9 – VALORES MEDIDOS DE  $T_2$  EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA COMPLEXOS CANDIDATOS A *QUBITS* MOLECULARES. DADOS REPORTADOS PARA PARES NITROGÊNIO-VACÂNCIA (NVC) E  $\text{N@C}_{60}$  (ÁTOMO DE NITROGÊNIO HOSPEDADO NO INTERIOR DE UMA MOLÉCULA DE FULERENO) FORAM INCLUÍDOS PARA COMPARAÇÃO. A LINHA EM VERMELHO REPRESENTA O TEMPO DE COERÊNCIA ATINGIDO PELO COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  (34  $\mu\text{s}$ ), PUBLICADO PELO NOSSO GRUPO DE PESQUISA EM COLABORAÇÃO COM A UNIVERSIDADE DE FLORENÇA, ITÁLIA



FONTE: Adaptada de Moreno-Pineda *et al.* (2018).<sup>10</sup>

Pela análise criteriosa da FIGURA 9, é possível perceber que vários candidatos a *qubits* moleculares que apresentam bons resultados são mononucleares e contêm apenas um elétron desemparelhado ( $S=1/2$ ),<sup>58,62</sup> como ocorre em complexos mononucleares de oxidovanádio(IV).<sup>34–36,62–66</sup> Alguns destes sistemas estão representados no gráfico, como  $[V(O)Pc]$  (Pc = ftalocianina)<sup>66</sup> e  $[VO(dpm)_2]$ <sup>62</sup> (Hdpm = dipivaloilmetano), nos quais a presença da ligação curta V=O no ambiente piramidal de base quadrada é responsável por reduzir a energia do orbital  $d_{xy}$  em relação aos demais orbitais  $3d$  de valência. Esta estabilização, em combinação com o único elétron desemparelhado do vanádio(IV) e a rigidez estrutural imposta pela ligação dupla (que restringe modos vibracionais de baixa energia, potencialmente responsáveis pela relaxação spin-rede), torna esses complexos excelentes candidatos para atuarem como um sistema de dois estados-limite em um *qubit*.<sup>62</sup>

No caso do complexo  $[VO(dpm)_2]$ , a rigidez estrutural desempenha um fator relevante na determinação de valores altos do tempo de relaxação spin-rede,  $T_1$ , mesmo com o aumento de temperatura e a aplicação de um campo magnético externo na ordem de vários Teslas.<sup>62</sup> Essa característica de  $T_1$  contribui para a obtenção de valores de  $T_2$  resistentes ao aumento de temperatura. Estudos teóricos recentes analisaram, detalhadamente, a natureza dos modos vibracionais considerados mais relevantes para o relaxamento do spin,<sup>67–69</sup> incluindo a investigação da magnitude do acoplamento spin-fônon e a identificação das vibrações moleculares mais prejudiciais à coerência. Nesta área, há um espaço amplo para a otimização de estruturas moleculares por meio de *design* químico. Os melhores resultados atualmente são dos complexos que possuem maior rigidez molecular, como aqueles que apresentam quelantes ou anéis macrocíclicos, os quais minimizam a relaxação spin-rede e possibilitam o estudo de coerência quântica até a temperatura ambiente, como mostrado na FIGURA 9 para o complexo  $[V(O)Pc]$ .<sup>70,71</sup>

É importante salientar que, na molécula  $[VO(dpm)_2]$ ,  $T_2$  assume valores consideravelmente altos, mesmo na presença de ligantes ricos em átomos de hidrogênio e, portanto, ricos em spins nucleares que podem atuar como agentes de relaxação.<sup>66</sup> Outra característica importante em relação a essa molécula é que a robustez da estrutura molecular, combinada à sua pressão de vapor, permitiu a deposição do complexo, na forma de monocamada ordenada, sobre uma superfície de ouro metálico. A caracterização morfológica e espectroscópica deste depósito

revelou que as moléculas permaneceram intactas na superfície, abrindo caminho para estudos de endereçamento individual por microscopia de varredura por tunelamento (STM).<sup>62</sup> Estudos similares foram reportados pelo nosso grupo de pesquisa para monocamadas de [CpTi(cot)] depositadas sobre superfícies de ouro e prata metálicas.<sup>72</sup> Estes avanços espetaculares no estudo de superfícies recobertas por moléculas magnéticas enfatizam o potencial para o desenvolvimento de dispositivos compostos por *qubits* em superfície, desde que as espécies químicas sejam sintetizadas para permitir esse avanço.<sup>4</sup>

Noutro sistema químico estudado pelo interesse no endereçamento de moléculas isoladas (depositadas em superfícies condutoras) para analisar as suas respostas elétricas e magnéticas, o composto [V(O)Pc] foi preparado inicialmente em solução sólida (com o análogo diamagnético [Ti(O)Pc] como solvente) e analisado por uma combinação de técnicas que incluíram susceptometria de corrente alternada (AC), RPE pulsada e de onda contínua. O uso do análogo diamagnético possibilitou a preparação de materiais cristalinos que contêm diferentes proporções do soluto paramagnético no hospedeiro diamagnético, com os objetivos de: (i) reduzir as interações entre os momentos magnéticos eletrônicos, que afetam significativamente o tempo de relaxação spin-spin,  $T_2$ , e (ii) permitir a investigação de coerência quântica até a temperatura ambiente, evitando a inconveniência técnica do derretimento de soluções congeladas preparadas com solventes orgânicos.<sup>66</sup>

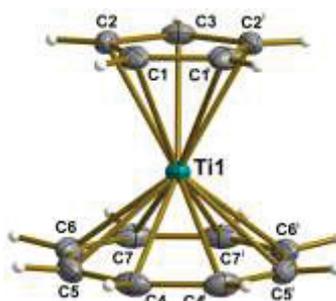
Nesse estudo, demonstrou-se que o [V(O)Pc], que apresenta notável estabilidade térmica e alta processabilidade para o desenvolvimento de dispositivos, constitui um dos poucos exemplos de potenciais *qubits* moleculares que apresentaram coerência quântica à temperatura ambiente (FIGURA 9).<sup>58,66</sup> Adicionalmente, a configuração quase planar característica dessas moléculas possibilitou sua deposição em duas orientações diferentes. Essa propriedade, combinada à capacidade do complexo de manter seu comportamento paramagnético ao entrar em contato direto com superfícies metálicas, tem viabilizado investigações recentes sobre a deposição em uma superfície supercondutora de Pb(111).<sup>73</sup> Na próxima seção, serão apresentados os sistemas candidatos a *qubits* moleculares de interesse deste trabalho, explorando as características que justificam a sua relevância.

## 1.5 SISTEMAS DE INTERESSE DESTE TRABALHO: COMPLEXOS-SANDUÍCHE

Complexos organometálicos do tipo sanduíche têm atraído a atenção dos pesquisadores desde a descoberta do ferroceno. Mais recentemente, por suas propriedades eletrônicas e magnéticas diferenciadas, estes compostos se tornaram candidatos promissores à próxima geração de dispositivos eletrônicos e spintrônicos.<sup>74</sup> Tais complexos, quando paramagnéticos, apresentam grande potencial para o desenvolvimento de ímãs de molécula única (*single-molecule magnets, SMM*),<sup>75</sup> devido ao ambiente de simetria axial no qual o metal está inserido. Além disso, a poli-hapiticidade dos ligantes planos reduz a eficiência das vibrações moleculares de baixa energia na promoção da relaxação magnética.<sup>76</sup>

No tema da coerência quântica, os estudos envolvendo metallocenos ou complexos-sanduíche heterolépticos que contêm os *early transition ions* titânio(III) e vanádio(IV) foram iniciados muito recentemente, em contraste com os dos complexos de coordenação de oxidovanádio(IV) já amplamente explorados. O primeiro relato sobre a dinâmica da relaxação de spins nesta classe de complexos foi publicado com a participação do nosso grupo de pesquisa. Esse estudo, realizado com o complexo  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{cot})]$ , cot = ciclo-octatetraeno (FIGURA 10), em solução congelada e na matriz diamagnética de  $[\text{Cp}^{\text{IV}}\text{Ti}(\text{cht})]$ , cht = cicloheptatrieno, revelou características importantes destas moléculas para coerência quântica.<sup>61</sup>

FIGURA 10 – ESTRUTURA DO COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$



FONTE: Francielli S. S. Seckler (2024).

Uma destas características positivas em relação a outros candidatos a *qubits* moleculares de spin eletrônico, como porfirinas e ftalocianinas de cobre ou vanadila, é a localização do elétron desemparelhado num orbital não ligante baseado no orbital  $d_{z^2}$  do metal, que corresponde ao SOMO do complexo. A natureza não ligante do

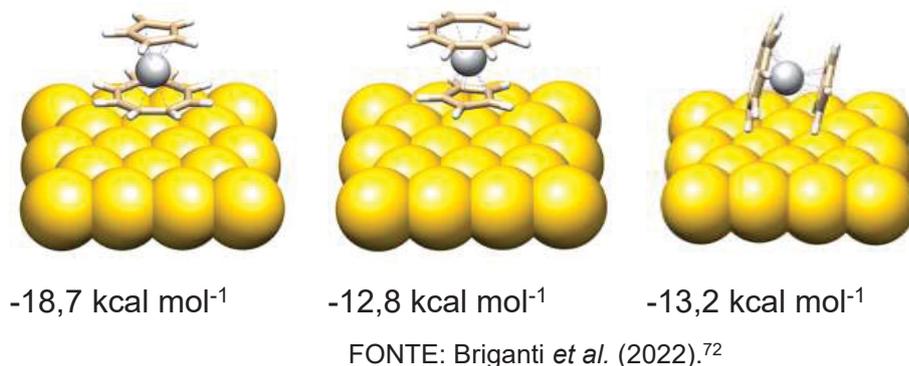
SOMO diminui a interação da densidade de spin com os ligantes planares, reduzindo o efeito das vibrações dos anéis sobre a relaxação spin-rede. Além disso, este orbital é acessível para hibridização com substratos metálicos em estudos de deposição em superfícies<sup>72</sup> e para interação com a ponta condutora de um microscópio de varredura por tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*, STM). Isso é de interesse para aplicações de sensoriamento magnético em experimentos de detecção de spin, como os publicados para o niqueloceno na *Science* em 2019.<sup>77,78</sup> Nestes ensaios, ajustar a distância entre o sensor quântico (a molécula ancorada na ponta condutora) e um analito de interesse na superfície possibilita detectar pequenos momentos magnéticos, uma vez que a interação spin-spin tem caráter dipolar, que depende da distância.

Outra característica importante do [CpTi(cot)] é a distância dos hidrogênios em relação ao spin eletrônico, a qual se encontra dentro da barreira de spin nuclear, permitindo que o [CpTi(cot)] alcance tempos de coerência superiores a 30  $\mu$ s apesar de ser uma molécula rica em átomos de hidrogênio. Após a publicação do artigo que descreve as medidas de  $T_1$  e  $T_2$  para o [CpTi(cot)], outro complexo sanduíche de titânio(III) foi incorporado em arquiteturas moleculares com porfirinas, formando um sistema de dois qubits que viabilizou o endereçamento espectral específico de cada sítio metálico. Isso ressalta o grande potencial de aplicação dessa classe de moléculas.<sup>79</sup>

Além disso, complexos-sanduíche como o [CpTi(cot)] e outros compostos organometálicos neutros de interesse deste trabalho são sublimáveis em condições experimentais (vácuo e temperatura) bastante acessíveis, o que viabiliza os ensaios de vaporização e deposição controladas que são importantes para estas aplicações.

Antes do [CpTi(cot)], não havia relatos sobre a deposição de complexos-sanduíche com configuração  $d^1$  em superfícies metálicas.<sup>72</sup> Nos estudos reportados pelo nosso grupo de pesquisa juntamente com pesquisadores da Universidade de Florença, constatou-se que, quando as moléculas de [CpTi(cot)] se organizam na superfície de ouro metálico, Au(111), elas adotam duas orientações para formar um empacotamento molecular. A cela unitária da monocamada molecular contém duas moléculas do complexo verticalmente dispostas, com o ligante planar  $\text{cot}^{2-}$  em contato com a superfície, e seis moléculas em orientação aproximadamente horizontal (possibilidades 1 e 3 da FIGURA 11).

FIGURA 11 – POSSIBILIDADES DE DEPOSIÇÃO DO [CpTi(cot)] EM Au(111), COM AS RESPECTIVAS ENERGIAS DE ADSORÇÃO

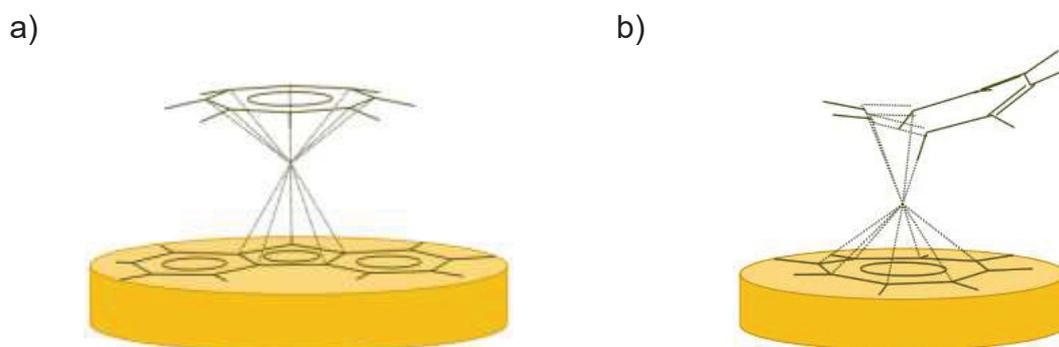


As moléculas dispostas horizontalmente exibem uma transferência de carga desprezível para a superfície. Já nas moléculas depositadas verticalmente, em que o orbital  $d_{z^2}$  pode acessar diretamente os orbitais do substrato metálico, ocorre uma transferência significativa de densidade de spin para a superfície, o que resulta na mudança de estado de oxidação do titânio (de +III para +IV). Este processo de oxidação é seletivo, ou seja, ocorre apenas para as moléculas na orientação vertical, mas depende de interações destas moléculas com as depositadas horizontalmente na monocamada (o que estabiliza o estado de oxidação mais alto), e da interação com a superfície (que drena a densidade de spin). Estes resultados têm suporte em cálculos computacionais e medidas de microscopia de varredura por tunelamento (STM) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).<sup>72</sup> Essa descoberta sugeriu a possibilidade de explorar a deslocalização seletiva de densidade eletrônica, dependente da orientação da molécula em relação à superfície, nesta classe de moléculas magnéticas.

Considerando o notável tempo de coerência obtido para o complexo [CpTi(cot)] (34  $\mu$ s) e a ampla possibilidade de *design* sintético dos complexos-sanduíche, este trabalho de doutorado inseriu-se na investigação de potenciais *qubits* moleculares, através da preparação, caracterização e do estudo da dinâmica da relaxação de spins em compostos organometálicos do tipo sanduíche baseados em titânio(III), vanádio(IV) ( $S=1/2$ ) e vanádio(II) ( $S=3/2$ ). Os complexos preparados neste trabalho apresentam diferenças estruturais que permitem uma análise aprofundada das fontes de decoerência desta classe de potenciais *qubits* moleculares. Os compostos de interesse apresentam ligantes predominantemente planares<sup>80–84</sup> e são sublimáveis, tornando-os consideravelmente atrativos para experimentos de deposição e interação com superfícies (metálicas ou não) para a construção de dispositivos magnéticos.

Conforme mencionado, apesar do bom tempo de coerência, ocorreu uma oxidação indesejada das moléculas de  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  verticalmente dispostas, as quais apresentam o ligante  $\text{cot}^{2-}$  em contato com a superfície de  $\text{Au}(111)$ . Com isso, decidiu-se investigar possíveis alterações nos ligantes que pudessem modificar a orientação preferencial da molécula durante o processo de deposição. Neste contexto, utilizamos um ligante com área superficial maior, a fluorenila ( $\text{Flu}^-$ ) (FIGURA 12a), além de investigarmos um complexo em que um dos ligantes não é planar (FIGURA 12b). Neste segundo caso, o metal de transição também foi modificado, de titânio(III) para vanádio(IV), o que nos forneceu informações sobre a relevância da interação hiperfina (entre o spin do elétron desemparelhado e o spin nuclear do vanádio) para o tempo de coerência do spin eletrônico. Além disso, esperamos que este complexo,  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , revele se há maior ou menor facilidade de oxidação do centro metálico de vanádio(IV) com o mesmo ligante  $\text{cot}^{2-}$  em contato com o  $\text{Au}(111)$ .

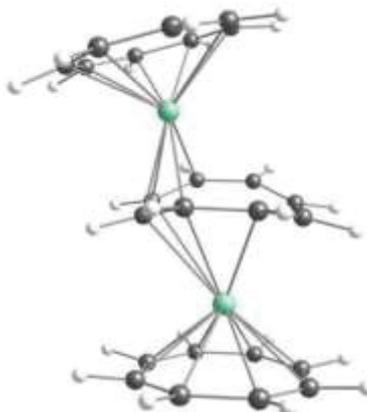
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DA POSSÍVEL ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL DAS MOLÉCULAS (a)  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  E (b)  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  QUANDO DEPOSITADAS EM SUPERFÍCIES METÁLICAS



FONTE: A autora (2023).

Além das moléculas organometálicas em forma de sanduíche mais conhecidas, existem também os complexos do tipo *triple-decker*, que consistem em estruturas sanduíche em “camadas”, com mais de um metal por complexo. O primeiro exemplo de complexos *triple-decker* envolvendo metais de transição foi o cátion tris(ciclopentadienil)diníquel, sintetizado por Werner e Salzer em 1972.<sup>85</sup> Desde então, esta classe tornou-se particularmente interessante devido às possibilidades de ajuste das propriedades eletrônicas e magnéticas através da combinação de metais e ligantes. Neste trabalho, abriu-se a possibilidade de explorar essa classe de complexos a partir obtenção do complexo  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  (FIGURA 13).

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO *TRIPLE-DECKER*  $[Ti_2(cot)_3]$  SINTETIZADO NESTE TRABALHO



FONTE: A autora (2024).

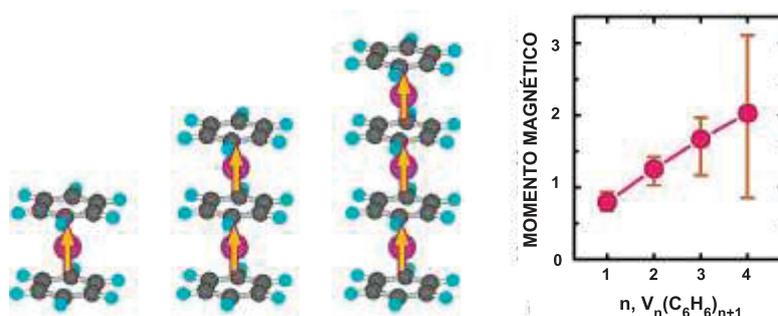
Nos estudos do magnetismo de moléculas, a estrutura singular dos complexos sanduíche já foi bastante investigada, e resultados de destaque foram obtidos em magnetismo molecular<sup>75</sup> e spintrônica,<sup>77</sup> por exemplo. Não é diferente para os complexos *triple-* ou *multi-deckers*, que também são explorados como candidatos para a nova geração de dispositivos magnéticos,<sup>85–90</sup> porém sua possível aplicação em coerência quântica ainda não foi avaliada. Uma das classes de complexos *multidecker* de metais de transição mais investigadas são os compostos de vanádio-benzeno (V-Bz). Eles formam fios moleculares onde a interação de troca entre os átomos de vanádio gera um estado fundamental ferromagnético, com momentos magnéticos que aumentam conforme o tamanho da cadeia (FIGURA 14a). Além disso, altas polarizações de spin podem ser alcançadas no transporte de spin em sistemas moleculares contendo *clusters* V-Bz entre eletrodos de nanotubos de carbono ou ouro (FIGURA 14b).<sup>88</sup> Dependendo do objetivo desejado, as propriedades eletrônicas e magnéticas dos fios moleculares podem ser ajustadas pela escolha dos átomos envolvidos,  $[BzVBzMT]_{\infty}$  (MT = metal de transição).

Fios moleculares ferromagnéticos e com comportamentos ajustáveis também são obtidos com o ligante ciclopentadienila ( $Cp^-$ ) formando estruturas do tipo  $(MTCp)_{\infty}$ ;<sup>86</sup> porém, ainda não há informações sobre complexos similares que contenham o ligante  $cot^{2-}$ . A interação magnética (ou a ausência dela) entre os centros metálicos é um ponto chave dos estudos desses complexos, pois, se houver interação, o momento magnético da molécula pode aumentar, o que é interessante para diversas aplicações; se não houver, é possível estudar a viabilidade de um *qubit*

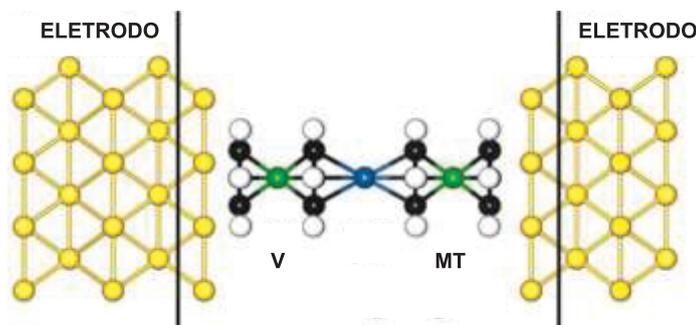
duplo sem interação dipolar entre os spins. Essas possibilidades são de interesse para possíveis aplicações desses complexos na área de coerência quântica.

FIGURA 14 – (a) ESQUEMA DEMONSTRATIVO DO AUMENTO DO MOMENTO MAGNÉTICO COM O AUMENTO DO NÚMERO DE ÁTOMOS METÁLICOS EM *CLUSTERS* V-Bz. (b) REPRESENTAÇÃO DO *CLUSTER* [BzVBzMT] $_{\infty}$  CONECTADO A DOIS ELETRODOS DE OURO (110)

a)



b)



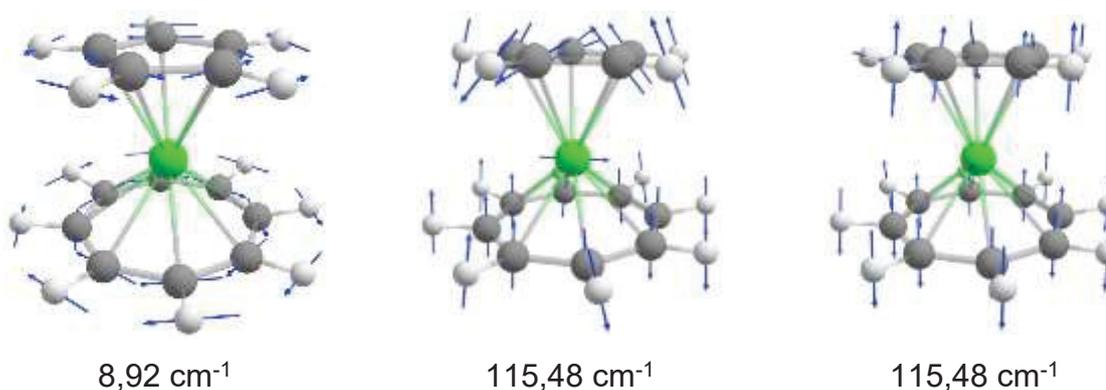
FONTE: Adaptado de Miyajima, K. *et al.* (2004) e Lu, K. *et al* (2020).<sup>88</sup>

O presente trabalho também buscou explorar o potencial de um dos metallocenos paramagnéticos mais conhecidos, o vanadoceno, [Cp<sub>2</sub>V]. Este complexo sanduíche com anéis Cp não substituídos é especialmente relevante porque, na sua estrutura, os átomos de hidrogênio são mantidos dentro da barreira de difusão de spin nuclear, minimizando a sua interação com o spin eletrônico desemparelhado como fonte de decoerência. Com isso, é possível avaliar separadamente a influência do número de elétrons desemparelhados ( $S = 3/2$  no vanadoceno) sobre  $T_2$  neste candidato a *qubit* molecular. Embora os exemplos mais bem estudados de *qubits* moleculares apresentem  $S=1/2$ , a oportunidade de comparar um complexo com  $S=3/2$  a análogos já sintetizados pelo grupo, como o [CpV(cht)]<sup>91</sup> ( $S=1/2$ ) é interessante, e poderá fornecer mais informações sobre as fontes de decoerência nesta classe de complexos.

Outro objeto de estudo deste trabalho surgiu da observação de que, no caso do [CpTi(cot)], o valor de  $T_1$  é limitado pelo acoplamento entre o spin eletrônico do

titânio(III) e alguns dos modos vibracionais da molécula abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$ . Estas vibrações estão relacionadas ao movimento de rotação dos dois anéis planares em torno do eixo centroide-Ti-centroide, e ao movimento concertado de inclinação (*bending*) dos dois anéis em relação ao centro metálico (FIGURA 15).<sup>61</sup> Ainda, após a publicação do trabalho do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , um estudo envolvendo o cátion ferrocênio,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ , confirmou que o modo vibracional mais eficiente para produzir a relaxação do spin corresponde à rotação dos anéis ( $\bar{\nu} = 25\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>52</sup> Em ambos os casos,  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  e ferrocênio, estes modos vibracionais apresentam um baixo coeficiente de acoplamento spin-fônon, mas os modos vibracionais de energias mais altas, que possuem um acoplamento spin-fônon maior, não são populados nas temperaturas de análise. Desta forma, nas temperaturas baixas em que as medidas dos tempos de coerência são realizadas, os modos vibracionais com os maiores valores de acoplamento spin-fônon não contribuem significativamente para a relaxação spin-rede, sendo os modos vibracionais de menor energia os maiores responsáveis pela relaxação.<sup>52</sup>

FIGURA 15 – VIBRAÇÕES DE ENERGIA BAIXA QUE ENVOLVEM O MOVIMENTO SIMULTÂNEO DOS ANÉIS DE 5 E 8 MEMBROS NO COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ . O PRIMEIRO MODO VIBRACIONAL APRESENTADO É O DE ROTAÇÃO SIMULTÂNEA DOS ANEIS, ENQUANTO OS DOIS SEGUINTE SE REFEREM AO MOVIMENTO DE *BENDING*. ESTES MODOS VIBRACIONAIS FORAM IDENTIFICADOS POR CÁLCULO TEÓRICO COM O USO DO PROGRAMA ORCA 5.0.4<sup>92</sup>

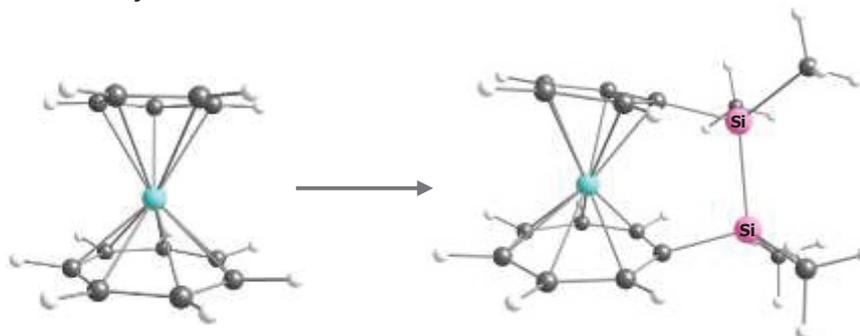


FONTE: A autora (2023).

Com base nesses resultados, considerou-se neste trabalho a possibilidade da introdução de pontes conectando os anéis planares do complexo-sanduíche (FIGURA 16), para aumentar a energia desses primeiros modos vibracionais e, portanto, diminuir a sua atividade no processo de decoerência. Neste contexto, espera-se que a introdução de uma ligação interanular, como amplamente reportada em complexos

do tipo silametalocenofanos (FIGURA 16), restrinja o movimento de rotação dos anéis, permitindo aumentar  $T_1$  e verificar o efeito desta alteração sobre o tempo de coerência.

FIGURA 16 – DIFERENÇA ESTRUTURAL INTRODUZIDA EM UM COMPLEXO-SANDUÍCHE MISTO APÓS A ADIÇÃO DE UMA PONTE DISILIL, FORMANDO UM SILAMETALOCENOFANO



FONTE: A autora (2023).

Após a síntese e a caracterização estrutural e espectroscópica de todos os complexos mencionados nesta seção, eles foram empregados em medidas dos tempos de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) e spin-spin ( $T_2$ ) na forma de sólidos puros (*in bulk*), em soluções congeladas com solventes deuterados, e, quando possível, diluídos (soluções sólidas) nos seus análogos diamagnéticos. A racionalização dos resultados das medidas foi conduzida em paralelo por meio de cálculos teóricos em nível da Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Diante do exposto, durante a execução deste trabalho de tese quatro subprojetos foram parcial ou completamente desenvolvidos:

- i. Ampliação dos estudos de deposição já realizados com  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , utilizando complexos em que os ligantes apresentam uma área superficial maior (FIGURA 12a) ou possíveis orientações preferenciais de deposição (FIGURA 12b);
- ii. Avaliação da viabilidade de aplicação de um complexo *triple-decker* em estudos de coerência quântica;
- iii. Análise da dinâmica de spins em um sistema de vanádio(II), o vanadoceno,  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $S = 3/2$ ;
- iv. Estudo da influência das características estruturais dos produtos de síntese sobre o tempo de relaxação spin-rede,  $T_1$ , utilizando silametalocenofanos (FIGURA 16). Esta variação estrutural teve o propósito de dificultar a rotação simultânea dos anéis planares e reduzir o número de vibrações de energia baixa que afetam negativamente o tempo de coerência.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e realizar estudos da dinâmica de relaxação de spins eletrônicos em diferentes categorias de complexos organometálicos do tipo sanduíche de titânio(III) e vanádio(II)/(IV), dissolvidos em seus respectivos análogos diamagnéticos (quando possível), com vistas à compreensão dos requisitos sintéticos, estruturais e eletrônicos para a obtenção de potenciais qubits moleculares.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação e purificação de complexos organometálicos do tipo sanduíche contendo titânio(III) e vanádio(II)-(IV) com os ligantes poli-insaturados e planares ciclopentadieno (Cp,  $C_5H_5^-$ ), ciclo-octatetraeno, (cot,  $C_8H_8^{2-}$ ), ciclo-heptatrieno (cht,  $C_7H_7^{3-}$ ) e fluoreno ( $C_{13}H_{10}^-$ );
- Preparação dos análogos diamagnéticos com titânio(IV) dos complexos supramencionados, com o objetivo de obter matrizes para as diluições magnéticas;
- Caracterização dos produtos por análise elementar e difratometria de raios X de monocristal;
- Investigação do comportamento espectroscópico dos complexos por técnicas de absorção na região do infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua e ressonância magnética nuclear (RMN);
- Determinação de tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$  por RPE pulsada;
- Realização de estudos de deposição em superfícies metálicas após evaporação em condições de vácuo ultra alto (UHV) e análise da integridade das moléculas depositadas por microscopia de varredura por tunelamento (STM) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS);
- Realização de cálculos computacionais para a descrição da estrutura eletrônica dos complexos sintetizados quando isolados em fase gasosa, empacotados no estado cristalino ou depositados em superfícies, para apoiar a racionalização dos resultados das medidas experimentais.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os experimentos foram realizados em atmosfera de  $N_{2(g)}$  (pureza 99,999%, White Martins ou Air Liquide), aplicando técnicas de Schlenk e *glove-box*. Todos os reagentes e solventes foram adquiridos comercialmente das empresas Aldrich ou Merck. Os solventes tolueno, hexano, heptano e tetra-hidrofurano foram previamente secos conforme a literatura e destilados imediatamente antes do uso,<sup>93</sup> enquanto o pentano, éter de petróleo, diclorodimetilsilano, ciclopentadienilsódio (solução 2,4 mol  $L^{-1}$  em thf), *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina e *n*-butillítio (solução 1,6 ou 2,5 mol  $L^{-1}$  em hexanos) foram adquiridos comercialmente na forma anidra e em atmosfera inerte. O agente filtrante Celite (diatomita) foi submetido a um processo de secagem em estufa (100 °C) durante pelo menos cinco dias antes do uso. Os reagentes 1,2-diclorotetrametildisilano, ciclo-octatetraeno e ciclo-heptatrieno, e os solventes benzeno- $d_6$  e tolueno- $d_8$  foram submetidos a purificação por ciclos de congelamento-vácuo-descongelamento (5x) e estocados sobre peneira molecular (4Å) previamente ativada a vácuo sob aquecimento. Os reagentes fluoreno e ferroceno foram recristalizados em hexano seco a -20 °C antes do uso. Os demais reagentes empregados nas sínteses foram utilizados sem purificação adicional.

#### 3.2 TÉCNICAS E INSTRUMENTAÇÃO

##### 3.2.1 Difractometria de raios X de monocristal

As análises por difratometria de raios X de monocristal foram conduzidas no DQUI/UFPR, utilizando um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com detector de área Photon 100 e monocromador de grafite, 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. Os dados foram processados com o auxílio do programa APEX3<sup>94</sup> e as estruturas foram determinadas por métodos diretos – SHELXS-97<sup>95</sup> – ou por faseamento intrínseco – SHELXT-15 – utilizando o programa WinGX.<sup>96</sup> As representações das estruturas foram construídas com os programas

ORTEP 3 para Windows<sup>97</sup> e *Diamond*.<sup>98</sup> Os parâmetros de cela unitária medidos experimentalmente foram comparados com dados da base CSD (*Cambridge Structural Database*). As estruturas cristalinas foram resolvidas e refinadas pela Dra. Francielli Sousa Santana Seckler, servidora técnica do DQUI/UFPR.

### 3.2.2 Análise elementar

A análise elementar foi conduzida em atmosfera de argônio pelo Laboratório Medac Ltd. (Chobham, Surrey, Inglaterra), empregando um equipamento Thermal Scientific Flash EA 1112 Series Elemental Analyser (para os teores de C e H) e um espectrômetro Varian Vista MPX ICP-OES para a determinação dos teores de metais.

### 3.2.3 Difractometria de raios X de pó

As análises por difratometria de raios X de pó foram realizadas pelo técnico Daniel da Silva Costa no Departamento de Física da UFPR, sob supervisão do professor Fabiano Yokaichiya. Para a análise, as amostras foram acondicionadas em capilares de Lindemann (marca Hilgenberg, 0,5 e 0,7mm de diâmetro externo, espessura da parede 0,01 mm). O equipamento utilizado foi um difratômetro D8 Discovery da Bruker, que dispõe de uma fonte de raios X de alto brilho do tipo microfoco (50 micrômetros) com alvo de Cu, e uma óptica de dois espelhos multicamadas (espelho Montel). O feixe de raios X atinge a amostra com uma largura a meia altura de aproximadamente 0,5 mm, com o capilar posicionado verticalmente durante a análise. O porta-amostras para capilar foi alinhado ao feixe de raios X através de um suporte goniométrico, com dois graus de liberdade no movimento de translação e dois graus de liberdade no movimento angular. O detector de raios X é do tipo cintilador e, perto da janela de coleta dos raios difratados, foi colocada uma fenda de 0,6 mm a uma distância de 300 mm da amostra. As amostras foram maceradas e transferidas para os capilares no interior da *glove-box* pelo doutorando José Severiano Carneiro Neto.

### 3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker Vertex 70 (resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ ) no DQUI/UFPR. As análises foram realizadas em emulsão com óleo mineral (Nujol, previamente seco com sódio metálico), que apresenta bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) nas regiões de 2900  $\delta(\text{C-H, CH}_3)$ , 1450  $\nu(\text{C-H, CH}_2)$ , e 1350  $\nu(\text{C-H, CH}_3)$ , indicadas nos espectros por asteriscos.

### 3.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN)

As análises por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (200,11 MHz) e de  $^{13}\text{C}$  (50,35 MHz) foram realizadas com o auxílio do doutorando Eduardo Mariano Iwaya, membro do nosso grupo de pesquisa, em um espectrômetro Bruker Ascend 200 Mz. Os deslocamentos químicos foram expressos em relação ao TMS (tetrametilsilano) ou ao sinal residual de  $^1\text{H}$  no solvente deuterado.

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

Os espectros de RPE (banda X, onda contínua, 9,75 GHz) foram registrados em um espectrômetro Bruker EMX Micro (DQUI/UFPR) nos estados sólido (cristais pulverizados) e em solução congelada com tolueno, thf ou heptano a 77 K ou à temperatura ambiente. Nos experimentos no estado sólido, a amostra foi previamente pulverizada em atmosfera de  $\text{N}_{2(g)}$ , no interior da *glove-box*. As simulações dos espectros foram realizadas com o pacote de programas EasySpin<sup>99</sup> para a plataforma Matlab pelo professor Ronny R. Ribeiro.

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

As medidas de RPE pulsada foram realizadas em colaboração com o Prof. Mario Chiesa (Departamento de Química da Universidade de Torino, Itália) em um espectrômetro Bruker Elexsys E580 nas frequências das bandas X (9,8 GHz) e Q (34

GHz). Temperaturas entre 4,0 e 250 K foram atingidas com o uso de um criostato de fluxo contínuo de hélio CF935, da Oxford Instruments. As medidas de  $T_2$  (ou  $T_m$ ) foram feitas pelo uso de uma sequência spin-eco de Hahn com dois pulsos,  $\pi/2$ -t- $\pi$ -t-eco e, para comparação, com uma sequência CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). Na sequência de Hahn, o intervalo entre pulsos (t) 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. Para o experimento CPMG, 20 pulsos de refocalização foram utilizados, com intervalo interpulso  $t = 200$  ns. As medidas de  $T_1$ , por sua vez, foram realizadas com a sequência de inversão-recuperação,  $\pi$ -T- $\pi/2$ -t- $\pi$ -t-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 t fixo em 400 ns.

### 3.2.8 Ensaios de deposição do [FluTi(cot)] em superfície de ouro metálico, Au(111)

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Magnetismo Molecular (LaMM) da Universidade de Florença sob a coordenação da professora Giulia Serrano e supervisão dos professores Matteo Mannini e Roberta Sessoli. Devido à sensibilidade das moléculas do complexo [FluTi(cot)] ao ar, 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  $N_2$  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 [FluTi(cot)] foram depositadas em UHV expondo-se a superfície de Au(111) ao fluxo molecular do complexo vaporizado, com o substrato e o cadinho aquecidos a 100 °C, com tempos de deposição de 20 min (submonocamada) e 70 min (monocamada). Ensaios de deposição à temperatura ambiente também foram realizados para comparação.

### 3.2.9 Análises por Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM)

A caracterização por STM dos filmes moleculares de [FluTi(cot)] depositados na superfície de Au(111) foi realizada com o emprego de um microscópio de varredura por tunelamento de temperatura variável da marca Omicron, colocado em conexão a vácuo com a câmara de sublimação molecular. Imagens STM dos substratos metálicos limpos foram coletadas em temperatura ambiente, enquanto as amostras com depósitos moleculares foram resfriadas a 35 K para estabilizar as moléculas durante a varredura. Estas medidas também foram realizadas no LaMM (UNIFI) sob a coordenação da professora Giulia Serrano.

### 3.2.10 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° em relação ao analisador. Os espectros foram calibrados usando o componente Au 4f a 84,0 eV, analisados usando o software CasaXPS e ajustados usando uma função mista Gaussiana e Lorentziana (70/30). Estas análises também foram coordenadas pela Profa. Giulia Serrano (LaMM, UNIFI).

## 3.3 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Os espectros vibracionais das moléculas isoladas foram calculados pela Teoria do Funcional de Densidade com o programa ORCA 5.0.4<sup>92</sup> em um sistema operacional Windows. A otimização da geometria das moléculas foi realizada no vácuo, empregando os funcionais PBE<sup>100</sup> e PBE0,<sup>101</sup> e utilizando o conjunto de bases def2-SVP ou def2-TZVP.<sup>102</sup> A presença do solvente foi simulada por meio do modelo do contínuo polarizável (*conductor-like polarizable continuum model*, CPCM).<sup>103</sup> As coordenadas utilizadas nos arquivos de entrada dos cálculos foram as obtidas por análise de difração de raios X de monocristal ou utilizando dados da literatura

presentes na base de dados CSD (*Cambridge Structural Database*). Os orbitais de fronteira foram calculados utilizando os mesmos funcionais, em conjunto com a aproximação RIJCOSX<sup>104</sup> e com a base auxiliar def2/J. As representações dos orbitais e dos espectros vibracionais foram obtidas por meio do programa Chemcraft.<sup>105</sup> O tensor g e os acoplamentos hiperfinos foram computados na estrutura otimizada final no vácuo, empregando o funcional B2PLYP<sup>106</sup> e o conjunto de bases def2-VQZP. Os cálculos de pDFT foram realizados pelo coorientador deste trabalho, Matteo Briganti, com o software CP2K.<sup>107</sup> Uma célula unitária ortorrômbica contendo quatro camadas de átomos de Au, com dimensões de 17,310 Å × 19,980 Å × 40,000 Å, foi usada como substrato. As dimensões foram escolhidas para evitar interações entre réplicas de [FluTi(cot)]. Os parâmetros da célula foram mantidos fixos durante as otimizações. O funcional RevPBE,<sup>108,109</sup> juntamente com correções de dispersão empíricas rVV10,<sup>110</sup> foi usado em todas as otimizações geométricas. Pseudo-potenciais norm-conservativos Goedecker–Tetter–Hutter<sup>111</sup> e o conjunto de bases de dupla zeta com funções de polarização DZVP-MOLOPT-SR foram empregados para todos os átomos. Um parâmetro U de Hubbard de 2,2 eV, dentro da implementação de Dudarev,<sup>112</sup> foi aplicado aos orbitais 3d do átomo de Ti, conforme já realizado para [CpTi(cot)] em Au(111).<sup>72</sup> O valor de corte da onda-plano foi definido em 450 Ry. O limite de convergência da função de onda (EPS\_SCF) foi definido em  $1,0 \times 10^{-6}$  hartree, enquanto a força máxima para a otimização geométrica foi definida em  $4,5 \times 10^{-3}$  hartree bohr<sup>-1</sup>.<sup>76</sup>

### 3.4 SÍNTESES

Algumas das sínteses descritas a seguir foram inicialmente baseadas na literatura,<sup>83,113–120</sup> mas foram modificadas de acordo com a disponibilidade de reagentes e a infraestrutura disponível no DQUI/UFPR. Adicionalmente, outras rotas sintéticas foram desenvolvidas no nosso laboratório. Atualmente, o nosso grupo de pesquisa dedica-se à análise da dinâmica de relaxação de spins eletrônicos em complexos organometálicos do tipo sanduíches mistos<sup>61</sup> e esta tese visa expandir os estudos sobre os sistemas já sintetizados, promovendo modificações estruturais para coletar informações mais detalhadas acerca dos mecanismos de relaxação de spins nesses compostos. Baseadas nisto, as sínteses relatadas neste documento foram

divididas em quatro categorias, conforme descrito no item 1.5 da Revisão de Literatura desta tese:

- i.* Novos sistemas ( $S=1/2$ )
- ii.* Complexo do tipo sanduíche *triple-decker*
- iii.* Estudos com vanadoceno (vanádio(II),  $S=3/2$ )
- iv.* Derivatização *ansa* ( $S=1/2$ ).

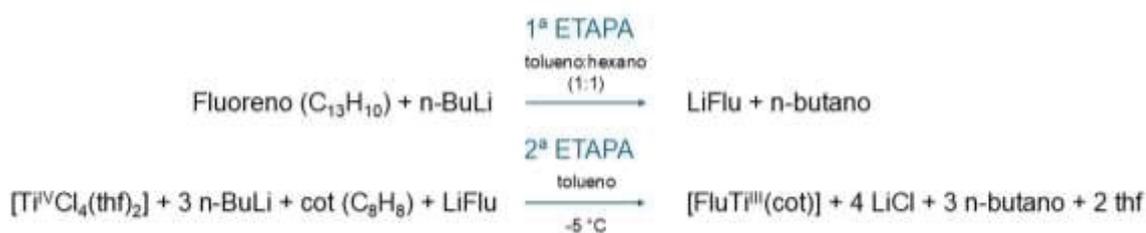
Além das menções feitas (a seguir) durante a descrição e discussão das sínteses, é importante destacar que os procedimentos realizados neste trabalho exigem cuidados específicos, muitas vezes desconhecidos para aqueles que não têm familiaridade com reagentes ou produtos sensíveis ao ar. Nas sínteses descritas, em alguns casos, os ligantes foram desprotonados ou reduzidos com *n*-butil-lítio. Além do cuidado necessário no manuseio deste reagente, os compostos litiados resultantes são extremamente sensíveis ao ar, devendo-se evitar qualquer manipulação desnecessária. O ideal é que esses compostos sejam gerados durante a reação ou utilizados *in situ*, sem isolamento desses intermediários. Nos casos em que o estado de oxidação do metal é muito baixo, como no caso do vanádio(II), é fundamental realizar as manipulações (após a formação do produto) em uma *glove box*, pois mesmo utilizando técnicas de Schlenk é difícil controlar a oxidação do metal. Quanto às filtrações, é necessário um cuidado especial, pois devem ser realizadas de forma rápida. Filtrações demoradas tendem a degradar os produtos, em razão da quantidade de conexões exigidas pela vidraria de Schlenk, o que aumenta o risco de entrada de ar. Sendo assim, é importante avaliar as características do sólido a ser filtrado. No caso de sólidos muito finos, o melhor é deixá-lo no balão de origem até quase o término de toda passagem de líquido pelo filtro. Adicionalmente, é crucial atentar para a vedação das torneiras da vidraria de Schlenk, juntas e a quantidade de graxa adequada que deve ser utilizada na vidraria, pois qualquer entrada de ar comprometerá a reação.

### 3.4.1 Novos sistemas com $S=1/2$

#### 3.4.1.1 Síntese do $(\eta^8\text{-ciclo-octatetraeno})(\eta^5\text{-fluorenil})\text{titânio}$ , [FluTi(cot)]

Este composto paramagnético apresenta uma estrutura análoga à do [CpTi(cot)] (FIGURA 10), com a substituição do anel de cinco membros do ligante ciclopentadienila pelos três anéis conjugados do ligante fluorenila. Esta substituição foi planejada para aumentar a área superficial do ligante planar e possivelmente levar a uma orientação preferencial do complexo quando depositado sobre superfícies metálicas.

ESQUEMA 1 – ETAPAS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO [FluTi(cot)]



FONTE: A autora (2025).

Em um balão de 125 mL, 1,03 g (6,20 mmol) de fluoreno recristalizado foram dissolvidos em 60 mL de uma mistura tolueno/hexano (1:1). Esta solução foi resfriada a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  para a adição de 2,5 mL (6,2 mmol) de solução de n-butil-lítio ( $2,5\text{ mol L}^{-1}$  em hexanos), produzindo uma solução amarelada que foi mantida em agitação até retornar lentamente à temperatura ambiente. A mistura ficou em agitação por 48 h, mas uma quantidade significativa de sólido já havia se formado nas primeiras 24h. Nas primeiras vezes em que esta síntese foi realizada, a suspensão alaranjada resultante foi filtrada para a obtenção de um sólido de cor laranja, caracterizado por FT-IR como fluorenil-lítio. No entanto, devido à rápida degradação deste sólido após o isolamento, o reagente passou a ser preparado e utilizado *in situ* nas sínteses subsequentes, considerando-se um rendimento de 90% para a desprotonação do fluoreno (valor resultante da média de rendimentos obtidos das reações em que a filtração foi empregada).

Para a síntese do complexo, por sua vez, um balão contendo 40 mL de tolueno recebeu a adição de 1,86 g (5,58 mmol) de tetraclorobis(tetra-hidrofurano)titânio(IV),  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ , formando uma suspensão amarela que ficou em agitação por 1h. O

[TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] foi sintetizado por uma adaptação de rota descrita na literatura.<sup>121</sup> Em paralelo, 0,87 g (8,37 mmol) de ciclo-octatetraeno foi adicionado a um balão contendo 30 mL de tolueno. A suspensão contendo [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] foi então adicionada à solução amarelada do cot, formando novamente uma suspensão amarela que foi resfriada a -5 °C para a adição de 6,7 mL (16,7 mmol) de n-butil-lítio (solução 2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexanos). Neste momento, a mistura reacional apresentou uma coloração vermelha escura e um aspecto de suspensão. Finalmente, a suspensão de cor alaranjada de fluorenil-lítio, preparada anteriormente, foi adicionada à mistura reacional, sempre em banho de gelo+NaCl. Após estas adições, permitiu-se que a mistura atingisse lentamente a temperatura ambiente, e, depois disso, ela foi mantida em agitação nessa temperatura por 18 horas.

Após este período, a suspensão foi filtrada, primeiramente por uma filtração comum, gerando um sólido roxo impuro, e depois por Celite, e foi resfriada a -20 °C. Após 24 horas, 0,33 g de um sólido púrpura microcristalino foi isolado da solução obtida na filtração. O sólido impuro, por sua vez, foi extraído com 50 mL de tolueno, produzindo outra suspensão que foi filtrada através de Celite e resfriada a -20 °C. Após 24 horas, este filtrado produziu 0,41 g do produto na forma de um sólido microcristalino roxo. No total, foram obtidos 0,74 g do produto, correspondendo a um rendimento de 41,8%, com base na formulação esperada (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>Ti). O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, RPE e DRX de monocristal.

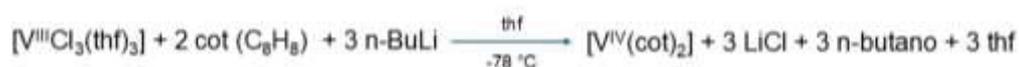
#### 3.4.1.2 Tentativas de síntese dos análogos diamagnéticos

Diversas tentativas de obtenção de um análogo diamagnético para o composto [FluTi(cot)] – incluindo [FluY<sup>III</sup>(cot)], [FluTi<sup>IV</sup>(cht)], [FluCr<sup>IV</sup>(cht)], [FluV<sup>III</sup>(cot)], [FluCo<sup>III</sup>(cot)] e [FluIn<sup>III</sup>(cot)] – foram realizadas, porém não houve sucesso. Para esses testes, foram sintetizados e caracterizados diversos precursores metálicos como o *trans*-[YCl<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>]*trans*-[YCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]<sup>122</sup> (nova rota desenvolvida no laboratório) e o [InCl<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub>].<sup>123</sup> Apesar da ausência de um análogo diamagnético para estudos de relaxação nas soluções sólidas em temperaturas elevadas (quando as soluções em solventes deuterados não se mantêm congeladas), estas dificuldades não afetaram a comparação entre o [FluTi(cot)] e o [CpTi(cot)] depositados em Au(111), pois estes estudos em superfície não dependiam da utilização de soluções sólidas.

### 3.4.1.3 Síntese do $\eta^4, \eta^8$ -bis(ciclo-octatetraeno)vanádio, $[V(\text{cot})_2]$

Nos estudos de deposição em superfícies, esperamos que este composto apresente uma orientação espacial preferencial de deposição, devido às diferenças nos modos de coordenação dos dois anéis do ligante  $\text{cot}^{2-}$ , e nos forneça informações sobre a oxidação (ou não) do vanádio(IV) em contato com a superfície. Este composto foi inicialmente obtido durante a tentativa de síntese do  $[\text{FluV}(\text{cot})]$ , despertando o interesse pela simetria baixa da sua estrutura molecular. A síntese racional do complexo já está descrita na literatura,<sup>83</sup> porém foi realizada, neste trabalho, com algumas adaptações.

ESQUEMA 2 – EQUAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO  $[V(\text{cot})_2]$



FONTE: A autora (2025).

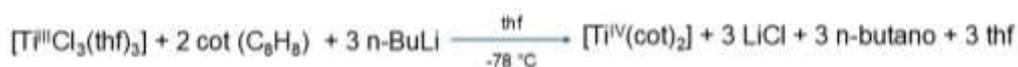
O pré-ligante neutro ciclo-octatetraeno ( $\text{cot}$ , 1,56 g; 15,0 mmol) foi pesado no interior da *glove-box* e solubilizado em 30 mL de  $\text{thf}$ . A sua redução parcial foi realizada com  $n$ -butil-lítio (6,0 mL; 15,0 mmol; 2,5 mol  $\text{L}^{-1}$  em hexanos), em banho de gelo e sal ( $-5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), produzindo rapidamente uma solução azul escura. Paralelamente, o precursor metálico *mer*-triclorotris(tetra-hidrofurano)vanádio(III),  $[VCl_3(\text{thf})_3]$  (1,86 g; 5,00 mmol), previamente sintetizado por rota amplamente utilizada no nosso laboratório, foi solubilizado em 50 mL de  $\text{thf}$ , formando uma solução de coloração vermelha, que foi resfriada a  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$ , através de um banho de acetona e gelo seco. A solução azul escura do  $\text{cot}$  com  $n$ -butil-lítio foi então adicionada lentamente, com o auxílio de um funil de adição, sobre a solução vermelha do complexo de vanádio(III). O retorno à temperatura ambiente foi realizado de forma lenta e, após 16 horas, uma suspensão castanha avermelhada havia se formado. O solvente foi totalmente removido a vácuo, formando um sólido preto brilhante, que foi suspenso em 100 mL de tolueno para a separação do subproduto cloreto de lítio. Esta suspensão, de cor castanha avermelhada, foi submetida a um refluxo a  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$  (temperatura do banho de óleo) por 1h. Após o refluxo, a suspensão foi filtrada a quente por Celite e a solução castanha avermelhada resultante foi resfriada a  $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Após 16 h, formaram-se cristais pequenos muito brilhantes, de cor preta, no fundo do balão. Os cristais foram isolados com 79% de rendimento (1,02 g), com base na formulação esperada. Uma

recristalização (rendimento de 36%, 0,37 g) foi realizada em tolueno a quente para o isolamento de um produto com maior pureza. O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, RPE e DRX de monocristal.

#### 3.4.1.4 Síntese do $\eta^4, \eta^8$ -bis(ciclo-octatetraeno)titânio(IV), [Ti(cot)<sub>2</sub>]

O complexo [Ti(cot)<sub>2</sub>] foi sintetizado para servir como um análogo diamagnético do [V(cot)<sub>2</sub>] nos estudos de coerência quântica. A síntese, que não está disponível na literatura, seguiu um procedimento semelhante ao descrito para o [V(cot)<sub>2</sub>], com ajustes de tratamento do produto.

ESQUEMA 3 – EQUAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO [Ti(cot)<sub>2</sub>]



FONTE: A autora (2025).

O pré-ligante ciclo-octatetraeno (1,68 g; 16,16 mmol) foi pesado no interior da *glove-box* e solubilizado em 40 mL de thf. A sua redução parcial foi realizada com n-butil-lítio (6,5 mL; 16,2 mmol; 2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexanos) em banho de gelo e sal (-5 °C), produzindo rapidamente uma solução azul escura. Paralelamente, o precursor *mer*-triclortris(tetra-hidrofurano)titânio(III), [TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (1,99 g; 5,38 mmol), previamente sintetizado por rota adaptada de uma patente,<sup>124</sup> foi solubilizado em 50 mL de thf para formar uma solução de coloração azul clara que foi resfriada a -78 °C num banho de acetona e gelo seco.

A solução azul escura do cot com n-butil-lítio foi então adicionada lentamente (durante 1 h), com o auxílio de um funil de adição, sobre a solução azul clara do complexo de titânio(III). O retorno à temperatura ambiente foi realizado de forma lenta e, após 20 horas, uma suspensão vermelha havia se formado. O solvente foi totalmente removido a vácuo, formando um sólido vermelho brilhante (sólido A), que foi lavado com 80 mL de tolueno. A solução resultante foi filtrada por Celite e resfriada a -20 °C, produzindo cristais vermelhos após 18 h. No sólido A havia uma mistura de produto e LiCl; como este último não é solúvel em tolueno, ele foi separado após uma sequência de três extrações do sólido A, seguidas de resfriamentos das soluções obtidas depois de filtração por Celite. Após os procedimentos de lavagem e

recristalização, o produto puro foi obtido em forma cristalina com um rendimento de 63% (0,87 g). Os cristais vermelhos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar, DRX de monocristal, e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

### 3.4.2 Complexo do tipo sanduíche *triple-decker*

#### 3.4.2.1 Síntese do *trans*- $[\{\text{Ti}(\text{cot})\}_2\{\mu\text{-}\eta^4(1,2,3,4):\eta^4(3,4,5,6)\text{cot}\}]$ , $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$

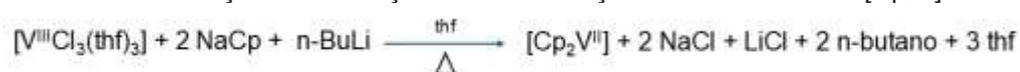
Nas sínteses do complexo  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$ , o refluxo do sólido A em tolueno (ver descrição acima) é uma estratégia eficaz para separar o cloreto de lítio do produto organometálico. No entanto, durante essas tentativas, observou-se a formação de uma pequena quantidade de um subproduto verde após o refluxo, e sua cristalização permitiu a análise por DRX de monocristal, que revelou a formulação do composto como  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$ . O complexo também foi caracterizado por espectroscopia na região do IV e RPE. Nas últimas semanas de trabalho experimental deste doutorado, algumas tentativas de racionalizar a síntese deste complexo foram realizadas, mas não houve sucesso, apesar de resultados promissores. Assim, até o momento sabemos que o complexo se forma quando o meio reacional da síntese do  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$  é aquecido até  $120^\circ\text{C}$ .

### 3.4.3 Estudos com vanadoceno, $[\text{Cp}_2\text{V}]$ , $S=3/2$

É de interesse do nosso grupo de pesquisa comparar os complexos organometálicos do tipo sanduíche com  $S = 1/2$  que já sintetizamos, especialmente  $[\text{CpV}(\text{cht})]^{91}$  e  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , com compostos similares que contenham mais de um elétron desemparelhado. Neste contexto também sintetizamos o vanadoceno,  $[\text{Cp}_2\text{V}]$ , e sua respectiva solução sólida em ferroceno,  $\text{V}@\text{[Cp}_2\text{Fe]}$ .

#### 3.4.3.1 Síntese do $\eta^5$ -bis(ciclopentadienil)vanádio(II), $[\text{Cp}_2\text{V}]$

ESQUEMA 4 – EQUAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO  $[\text{Cp}_2\text{V}]$



FONTE: A autora (2025).

O complexo de partida *mer*-triclorotris(tetra-hidrofurano)vanádio(III),  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$  (2,06 g; 5,51 mmol), foi solubilizado em 50 mL de thf, resultando em uma solução de coloração vermelha que foi resfriada a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Após o resfriamento, o reagente ciclopentadienil-sódio (5,5 mL; 11,0 mmol; solução  $2,0\text{ mol L}^{-1}$  em thf) foi adicionado sem que houvesse mudança significativa na coloração da solução. Já a adição de 2,2 mL de *n*-butil-lítio (5,5 mmol; solução  $2,5\text{ mol L}^{-1}$  em hexanos) a esta mistura reacional produziu uma solução marrom escura. A mistura foi então mantida em agitação por 18 horas, produzindo uma suspensão marrom da qual todo o solvente foi removido por evaporação a vácuo. O resíduo marrom escuro foi sublimado a  $55\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$  por três horas, produzindo uma quantidade significativa de cristais roxos escuros. Nesta primeira etapa de sublimação, foram obtidos 0,58 g do produto, correspondendo a 59% de rendimento para o vanadoceno. A formulação do produto foi confirmada por DRX de monocristal, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e RPE. A sublimação foi retomada no dia seguinte, e, embora poucos cristais do  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  tenham sido obtidos a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , nesta mesma temperatura também ocorreu a sublimação de uma pequena quantidade de cristais azuis escuros em forma de agulhas muito finas que foram caracterizados por DRX de monocristal como  $[\text{Cp}_2\text{VCl}]$ .

#### 3.4.3.2 Preparação da solução sólida do $[\text{Cp}_2\text{V}]$ no complexo diamagnético $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ , $\text{V}@\text{[Cp}_2\text{Fe}]$

Diversas tentativas de obtenção desta solução sólida foram realizadas, sendo que uma pequena contaminação com vanádio(IV) (resultante da oxidação do vanadoceno) foi um dos maiores obstáculos encontrados. Como tal oxidação foi observada principalmente nas tentativas de cocrystalização em solução com tolueno, decidiu-se promover a cossublimação dos dois metalocenos. Assim,  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  (0,0219 g; 0,121 mmol) e  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  (2,0605 g; 11,070 mmol) foram misturados em um balão de sublimação e solubilizados completamente em 70 mL de hexano. Após a dissolução, o solvente foi removido a vácuo e o resíduo sólido resultante foi sublimado a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h30min. A sublimação foi interrompida quando uma névoa roxa escura – vapor de  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  – começou a se formar (acima de  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ), pois esta névoa já havia contaminado o produto durante tentativas anteriores. A diluição do vanadoceno e a pureza da solução sólida foram confirmadas por RPE. O produto foi caracterizado

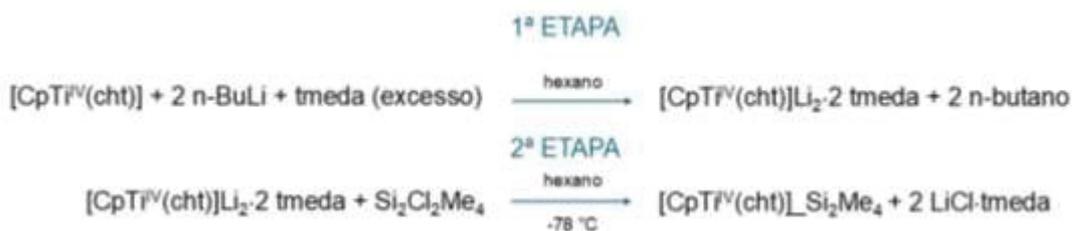
também por análise elementar, determinando-se a porcentagem de metais, e a estrutura cristalina foi checada por difratometria de raios X. Uma segunda sublimação foi realizada na mesma temperatura e outra fração da solução sólida foi obtida. Esta fração também foi caracterizada pelas mesmas técnicas aplicadas anteriormente.

#### 3.4.4 Derivatização *ansa* ( $S=1/2$ )

As sínteses descritas nesta seção referem-se aos complexos denominados silametalocenofanos (FIGURA 16, Revisão de Literatura). A introdução de pontes silila, conectando os anéis do complexo sanduíche, tem o objetivo de aumentar a frequência dos primeiros modos vibracionais, relacionados aos movimentos rotacionais simultâneos dos anéis e, assim, gerar um impacto positivo sobre o tempo de relaxação spin-rede,  $T_1$ . As sínteses descritas a seguir tratam de duas classes de silametalocenofanos: na primeira, há **dois átomos de silício** que fazem a ponte entre os anéis do complexo sanduíche, enquanto na segunda apenas **um átomo de silício** exerce essa função. Cada classe possui dois complexos análogos, um diamagnético de titânio(IV) e um paramagnético de vanádio(IV).

##### 3.4.4.1 Síntese do *ansa*-tetrametildisilaciclopentadienilciclo-heptatrieniltitânio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}_2\text{Me}_4(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Ti}]$

ESQUEMA 5 – ETAPAS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$



FONTE: A autora (2025).

Neste documento, o produto será chamado de  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  para simplificação. A síntese do complexo de partida,  $[\text{Cp}^{\text{IV}}\text{Ti}(\text{cht})]$  (troticeno), foi realizada de acordo com a metodologia desenvolvida previamente pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>61</sup> Foi suspenso 0,85 g (4,19 mmol) de  $[\text{CpTi}(\text{cht})]$  em 50 mL de hexano e recebeu a adição lenta, ao longo de 1h30min, de uma solução composta por 4,2 mL (10,5 mmol) de n-butil-lítio (solução 2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexanos) e 1,8 mL (12,3 mmol) de

*N,N,N',N'*-tetrametiletenodiamina, tmeda, em 20 mL de hexano. A suspensão do troceno possuía cor azul clara, tornando-se uma solução marrom após a adição da solução fracamente amarelada do organolítio. Depois de 16h de agitação à temperatura ambiente, a mistura reacional continha um sólido marrom, como era esperado para o produto diluído  $[C_{12}H_{10}TiLi_2] \cdot 2tmeda$ .

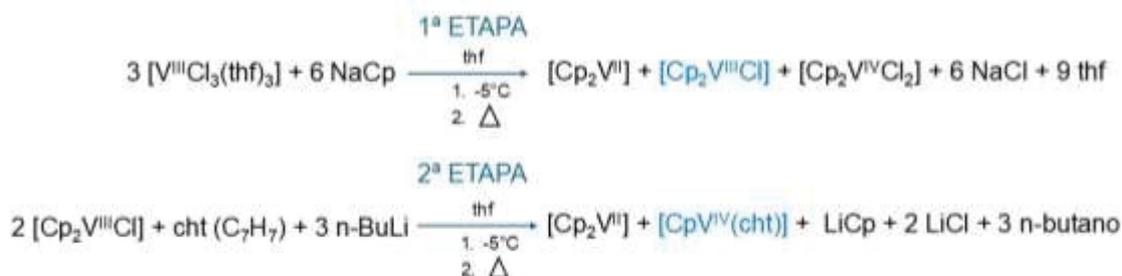
Na próxima etapa, o reagente 1,2-diclorotetrametildisilano (1,57 g; 8,38 mmol) foi pesado no interior da *glove-box* e dissolvido em 15 mL de hexano. A mistura reacional da etapa anterior, contendo o complexo diluído, foi então resfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  em um banho de acetona e gelo seco para receber a adição da solução do disilano, gota a gota, com o auxílio de um funil de adição. O processo de adição durou cerca de 1h30min e a mistura de reação permaneceu a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  por mais 2h. Após este período, a mistura foi mantida em agitação para retornar gradualmente à temperatura ambiente, momento em que se percebeu uma suspensão de cor verde oliva, em contraste com a coloração marrom observada na etapa anterior. O sólido precipitado nesta suspensão, fino e muito claro, apresentava o aspecto usual do LiCl, neste caso LiCl-tmeda. A suspensão foi filtrada por Celite para a obtenção de uma solução verde oliva. Os voláteis foram retirados a vácuo e um sólido verde-azulado brilhante foi obtido, o qual foi lavado com hexano no interior da *glove-box*. O sobrenadante foi resfriado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e o sólido foi novamente seco a vácuo, resultando em 0,57 g (1,79 mmol) de um produto verde azulado, correspondendo a um rendimento de 43% em relação ao produto esperado. O sobrenadante da lavagem com hexano produziu uma pequena quantidade de um sólido policristalino de mesma cor. Em função da sua alta solubilidade, todo o sólido obtido na reação foi recristalizado em hexano a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  para possibilitar a caracterização do produto puro (espectroscopia na região do IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e DRX de pó). Depois de recristalizado, o sólido microcristalino apresentou cor azul clara, muito semelhante à do complexo de partida,  $[CpTi(cht)]$ .

#### 3.4.4.2 Síntese do complexo de partida $[Cp^{IV}V(cht)]$ , trovaceno

Este composto paramagnético já foi objeto de estudo do grupo<sup>91</sup> e sua síntese incluía o preparo do complexo de partida  $[Cp_2VCl_2]$ , envolvendo etapas trabalhosas que afetavam diretamente o rendimento do produto final. Neste trabalho, uma nova rota de síntese foi desenvolvida sem a utilização deste intermediário, facilitando a

obtenção do produto nas quantidades necessárias para as etapas seguintes de introdução da ponte interanular.

ESQUEMA 6 – ETAPAS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO [CpV(cht)]



FONTE: A autora (2025).

A síntese começa pela preparação de  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ , realizada conforme o procedimento descrito na literatura.<sup>125</sup> Depois de isolado na forma de cristais vermelhos, este material de partida (4,90 g; 13,15 mmol) foi solubilizado em 60 mL de thf, produzindo uma solução vermelha que foi resfriada a  $-5^\circ\text{C}$ . Em seguida, 11,0 mL (26,0 mmol) de ciclopentadienilsódio (solução  $2,4 \text{ mol L}^{-1}$  em thf) foram adicionados, formando uma suspensão de cor bordô no momento da adição, que, em poucos minutos, tornou-se azul escura. A reação prosseguiu a  $-5^\circ\text{C}$  e a mistura reacional retornou lentamente à temperatura ambiente. Após 18h do início da reação, o solvente foi retirado a vácuo, o gargalo do balão de sublimação foi limpo no interior da *glove-box*, e um procedimento inicial de sublimação foi realizado a  $80^\circ\text{C}$  para retirar o subproduto vanadoceno, que também foi removido do balão de sublimação no interior da *glove-box*. Em seguida, o produto desejado  $[\text{Cp}_2\text{VCl}]$  foi sublimado a  $180^\circ\text{C}$  por 4h (temperatura do banho de óleo) no formato de agulhas finas azuis escuras. Foram obtidos 2,05 g (9,47 mmol) de  $[\text{Cp}_2\text{VCl}]$ , com 72% de rendimento. Os parâmetros de cela unitária dos cristais azuis escuros foram confirmados por DRX de monocristal. O subproduto  $[\text{Cp}_2\text{V}^{\text{IV}}\text{Cl}_2]$  não sublima nas condições empregadas no laboratório e possivelmente é descartado com o resíduo sólido da sublimação.

A segunda etapa de síntese consistiu em solubilizar o  $[\text{Cp}_2\text{VCl}]$  (2,05 g; 9,47 mmol) em 60 mL de thf no interior da *glove-box*, onde também o cht (ciclo-heptatrieno) foi pesado e adicionado à mistura reacional (1,72 g; 18,94 mmol). A solução, de cor azul escura, foi resfriada a  $-5^\circ\text{C}$  e recebeu a adição de 7,5 mL (18,9 mmol) de n-butil-lítio (solução  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  em hexanos) com o auxílio de uma seringa. A mistura reacional retornou lentamente à temperatura ambiente, permanecendo em agitação

por 18h. A suspensão formada possuía cor verde oliva e foi seca a vácuo, produzindo um sólido marrom que foi sublimado a 80 °C, novamente com o objetivo de retirar o subproduto vanadoceno. Após a repetição das etapas de limpeza anteriores, os cristais roxos escuros do [CpV(cht)] foram isolados por sublimação a 165 °C por 3h. Os cristais estavam impuros, cobertos de um óleo amarelo que refluxou no gargalo do balão de sublimação. O rendimento da sublimação foi de 46% e uma recristalização em tolueno gerou cristais puros com 63% de rendimento em relação à sublimação. Massa total de produto recristalizado: 0,57 g (2,74 mmol).

#### 3.4.4.3 Síntese do *ansa*-tetrametildisilaciclopentadienilcicloheptatrienilvanádio, [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)V]



FONTE: A autora (2025).

Neste documento, o produto será chamado de [CpV(cht)]<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> para simplificação. O trovaceno previamente sintetizado (0,57 g, 2,74 mmol) foi suspenso em 50 mL de heptano e recebeu a adição de uma solução composta por 2,7 mL (6,8 mmol) de n-butil-lítio (solução 2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexanos) e 1,2 mL (8,2 mmol) de tmeda. A adição foi feita durante 1h por gotejamento com um funil de adição. A suspensão do trovaceno possuía coloração roxa e tornou-se castanha ao misturar-se à solução fracamente amarela do organolítio. Ao final da adição, ainda era possível observar uma grande quantidade do trovaceno em suspensão. Passadas 16h desde a adição, um sólido rosado havia se formado, entretanto ainda se observava um resquício de trovaceno em suspensão. Passadas 24h desde a adição, notou-se o desaparecimento completo do trovaceno, dando espaço ao sólido rosado do produto diluído, [C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>VLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2tmeda, que foi utilizado *in situ* no passo seguinte.

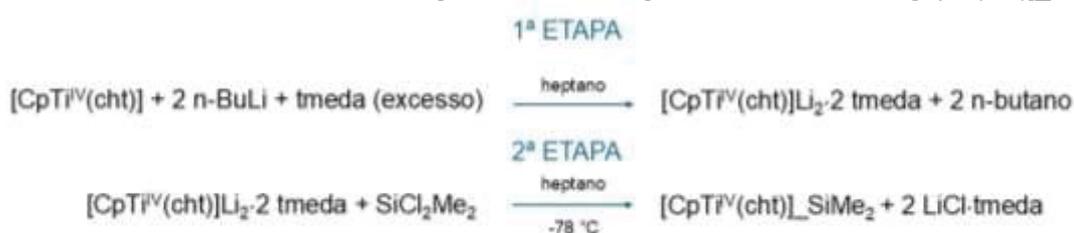
Na segunda etapa, o reagente 1,2-diclorotetrametildisilano (1,09 g; 5,80 mmol) foi pesado no interior da *glove-box* e dissolvido em 15 mL de hexano. A mistura reacional da etapa anterior, contendo o [C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>VLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2tmeda, foi então resfriada a -78

°C em um banho de acetona e gelo seco, e recebeu a adição da solução do disilano, gota a gota, com o auxílio de um funil de adição. A adição foi realizada durante 1h e a mistura permaneceu a -78 °C por mais 1h30m. Após esse período, a suspensão retornou lentamente à temperatura ambiente e observou-se que a cor havia voltado a ser roxa, diferindo do castanho observado na etapa anterior. O sólido precipitado era fino e muito claro, como esperado para o subproduto LiCl·tmeda. A suspensão permaneceu 16h em agitação à temperatura ambiente e não sofreu mudança de coloração; observou-se apenas um aumento na quantidade do sólido precipitado. Após filtração por Celite, uma solução roxa foi obtida. Os voláteis foram retirados a vácuo, produzindo um sólido lilás brilhante que foi solubilizado em 50 mL de hexano e resfriado a -20 °C, gerando um produto lilás policristalino após 12h com rendimento de 38% a partir da formulação do produto esperado (0,35 g). Devido à alta solubilidade do produto, as recristalizações foram realizadas a -80 °C, produzindo uma quantidade do produto microcristalino adequada para a caracterização por RPE e espectroscopia de absorção na região do IV. Uma nova recristalização a partir de uma solução muito diluída em pentano ou heptano a -20 °C resultou em cristais adequados para a análise elementar e por DRX de monocristal.

#### 3.4.4.4 Síntese do *ansa*-dimetilsilaciclopentadienilcicloheptatrieniltitânio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Ti}]$

Neste documento, o produto será chamado de  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_{\text{-SiMe}_2}$  para simplificação. A síntese dos complexos com apenas **um átomo de silício** em ponte segue o mesmo procedimento descrito anteriormente, diferenciando-se apenas pelo silano utilizado. Conforme já mencionado, a síntese do complexo de partida,  $[\text{Cp}^{\text{IV}}\text{Ti}(\text{cht})]$  (troticeno), foi realizada de acordo com a metodologia desenvolvida previamente pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>61</sup>

ESQUEMA 8 – ETAPAS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_{\text{-SiMe}_2}$



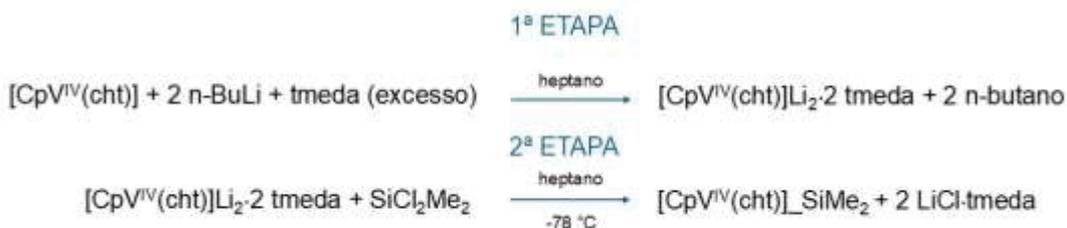
FONTE: A autora (2025).

Na sequência, 0,45 g (2,20 mmol) de [CpTi(cht)] foi suspenso em 50 mL de heptano e recebeu a adição lenta, ao longo de 1h30min, de uma solução composta por 2,2 mL (5,51 mmol) de n-butil-lítio (solução 2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexanos) e 1,0 mL (6,62 mmol) de *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina, tmeda, em 30 mL de heptano. A suspensão do troceno possuía cor azul clara, tornando-se uma solução marrom após a adição da solução fracamente amarelada do organolítio. Em 2h, todo o [CpTi(cht)] havia sido consumido na mistura reacional, e a segunda etapa de reação foi realizada em sequência.

A mistura reacional da etapa anterior foi resfriada a -78 °C para receber a adição do diclorodimetilsilano (2,0 mL; 17,0 mmol) dissolvido em 30 mL de heptano. A adição foi realizada gota a gota, com o auxílio de um funil de adição, em um processo que durou cerca de 1h30min. Após esse período, a mistura de reação permaneceu a -78 °C por mais 2h e retornou lentamente à temperatura ambiente, ficando cerca de mais 16 h em agitação. Uma suspensão de cor verde azulada, em contraste com a coloração marrom observada na etapa anterior, foi formada. O sólido precipitado nesta suspensão, fino e muito claro, apresentava o aspecto usual do LiCl, neste caso LiCl·tmeda. A suspensão foi filtrada por Celite e os voláteis foram retirados a vácuo, gerando um sólido verde azulado brilhante, com rendimento de 48% (1,06 mmol; 0,275 g). Neste trabalho, apenas as análises por espectroscopia na região do IV e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram realizadas, pois, mesmo após diversas tentativas de recristalização, não foi possível obter cristais adequados para a análise por DRX de monocristal. Tanto esta síntese quanto a descrita no item a seguir ainda deverão ser otimizadas para a obtenção de cristais adequados à realização das análises complementares.

#### 3.4.4.5 Síntese do *ansa*-dimetilsilaciclopentadienilcicloheptatrienilvanádio, [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)V]

ESQUEMA 9 – ETAPAS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO [CpV(cht)]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>



FONTE: A autora (2025).

O produto será chamado de  $[\text{CpV}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$  para simplificação. A síntese do complexo de partida,  $[\text{Cp}^{\text{IV}}\text{V}(\text{cht})]$  (trovaceno), foi realizada de acordo com o descrito no item 3.4.4.2. Recém preparado, o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  (0,44 g, 2,12 mmol) foi suspenso em 40 mL de heptano e recebeu a adição lenta, ao longo de 1h, de uma solução composta por 2,1 mL (5,31 mmol) de *n*-butil-lítio (solução 2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexanos) e 1,0 mL (6,62 mmol) de *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina, tmeda, em 30 mL de heptano. A suspensão do trovaceno possuía cor roxa, tornando-se uma solução marrom após a adição da solução fracamente amarelada do organolítio. Nesse caso, o desaparecimento completo dos cristais roxos do  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  só ocorreu após 48 h de agitação à temperatura ambiente (isto se repetiu em outras tentativas de síntese).

Após esse período, a mistura reacional da etapa anterior contendo o complexo diluído foi resfriada a -78 °C para receber a adição do diclorodimetilsilano (2,0 mL; 17,0 mmol) dissolvido em 30 mL de heptano. A adição foi realizada gota a gota, com o auxílio de um funil de adição, em um processo que durou cerca de 1h30min. Após esse período, a reação permaneceu a -78 °C por mais 2 h e retornou lentamente à temperatura ambiente, ficando cerca de 18 h em agitação no total. Uma suspensão de cor lilás, em contraste com a coloração marrom observada na etapa anterior, foi formada. O sólido precipitado nesta suspensão, fino e muito claro, apresentava o aspecto usual do LiCl, neste caso LiCl·tmeda. A suspensão foi filtrada por Celite e os voláteis foram retirados a vácuo, formando um sólido lilás brilhante com rendimento de 41% (0,87 mmol; 0,229 g). Foram realizadas tentativas de recristalização deste sólido em heptano e pentano a -20 °C, mas a quantidade muito pequena de produto e a sua alta solubilidade não permitiram o isolamento de cristais em quantidades adequadas. Sendo assim, a pequena quantidade de sólido microcristalino obtido foi caracterizada por espectroscopia na região do IV e análise elementar. Da mesma maneira que no complexo anterior, ainda não foi possível obter cristais adequados para a análise por DRX de monocristal.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado brevemente na Revisão de Literatura desta tese, nosso grupo de pesquisa observou anteriormente que o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  não forma camadas sobrepostas (apenas monocamadas) sobre superfícies de ouro e prata, mesmo após várias modificações nas condições de evaporação e deposição do complexo.<sup>72</sup> Ainda, a cela unitária da monocamada depositada em ouro, Au(111), é composta por oito moléculas em duas orientações (proporção 2:6): uma vertical, com o ligante  $\text{cot}^{2-}$  interagindo com a superfície, e outra praticamente horizontal (FIGURA 11). As moléculas dispostas horizontalmente exibem uma transferência de densidade de spin desprezível para o substrato, enquanto a interação com a superfície metálica leva à oxidação do  $\text{Ti}^{\text{III}}$  para  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  nas moléculas verticalmente dispostas, o que limita os estudos de coerência quântica nas moléculas depositadas.<sup>72</sup>

Estas características despertaram interesse na exploração de complexos dotados de outros ligantes, os quais poderiam influenciar o perfil de deposição e a consequente interação com o substrato. Neste contexto optamos por sintetizar o complexo  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , que contém o ligante planar fluorenila ( $\text{Flu}^- = \text{C}_{13}\text{H}_9^-$ ) em substituição à ciclopentadienila ( $\text{Cp}^-$ ), com o objetivo de aumentar a área superficial para deposição. A fluorenila é um pré-ligante aromático potencialmente penta-hapto que apresenta três anéis conjugados e oito átomos de carbono a mais do que o ligante ciclopentadienila. Além da área superficial maior, a massa molecular mais alta e a pressão de vapor mais baixa no  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  poderiam permitir um controle melhor, comparado com o atingido com o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , sobre a cinética da sublimação. No caso do  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , apesar de diversas tentativas, o análogo diamagnético para as análises de coerência quântica em solução sólida não foi obtido; porém, como o foco desta parte do trabalho residia nos estudos em superfície, o potencial desta molécula foi explorado com sucesso.<sup>76</sup>

Também realizamos a síntese do complexo de vanádio(IV)  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , que apresenta ligantes  $\text{cot}^{2-}$  com diferentes hapticidades ( $\eta$ ) e arranjos espaciais:  $\eta^8\text{-cot}$  planar e  $\eta^4\text{-cot}$  não-planar, como será discutido a seguir. Considerando a planaridade de apenas um dos anéis, o  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  também poderá orientar-se preferencialmente no processo de deposição. De forma semelhante ao observado para o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , o  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  também apresenta uma massa molecular maior do que a do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ ,

embora a diferença seja menor. Além disso, a substituição do metal fornecerá informações valiosas sobre a possível oxidação do vanádio(IV) na superfície. Para este complexo foi sintetizado o análogo diamagnético com titânio(IV),  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$ , embora limitações de tempo ainda não tenham permitido a obtenção da solução sólida na quantidade necessária para a caracterização completa e as medidas dos tempos de relaxação. A preparação desta solução sólida  $\text{V}@\text{[Ti}(\text{cot})_2]$  tornou-se uma demanda importante na continuidade deste trabalho, devido aos excelentes resultados de  $T_1$  obtidos para o  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , os quais serão discutidos a seguir. Tais resultados indicam a necessidade de um estudo mais aprofundado das vibrações moleculares em temperaturas mais elevadas do que as empregadas em soluções líquidas congeladas, temperaturas estas que podem ser acessadas na solução sólida. A discussão da caracterização destas moléculas e os resultados das medidas dos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$  são apresentados na seção a seguir.

#### 4.1 NOVOS SISTEMAS COM $S=1/2$

##### 4.1.1 Síntese e caracterização do $[\text{FluTi}(\text{cot})]$

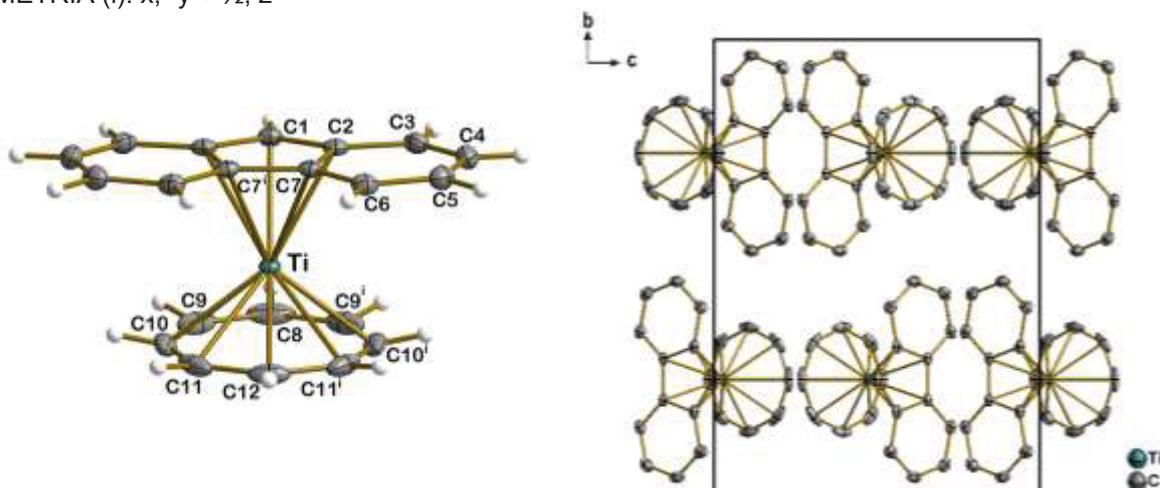
A rota de síntese deste complexo foi desenvolvida no nosso laboratório e a primeira etapa, a reação de desprotonação do fluoreno ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ ) com n-butil-lítio, foi realizada por 48 h à temperatura ambiente, durante as quais observou-se uma intensificação da cor laranja e o aparecimento do produto sólido na suspensão em tolueno/hexano. Como esse composto litiado é pirofórico e extremamente sensível ao ar, houve uma perda significativa do produto em todas as tentativas de isolá-lo por filtração. Nas ocasiões em que o sólido foi isolado, o rendimento médio foi de 90%; assim, decidiu-se considerar esse rendimento nas sínteses subsequentes e utilizar esse composto *in situ*, sem isolar o fluorenil-lítio da mistura reacional.

A redução do ciclo-octatetraeno a  $\text{cot}^{2-}$  foi realizada em conjunto com uma suspensão do precursor de titânio  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  e n-butil-lítio em excesso, com o intuito de reduzir o titânio(IV) a titânio(III). Essa estratégia evita a oxidação indesejada da fluorenila, que ocorre se o  $\text{Flu}^-$  for adicionado ao precursor de titânio(IV) antes da redução deste último com n-butil-lítio. Tal oxidação, já observada no nosso laboratório, resulta na formação do dímero 9,9'-bifluorenil<sup>76</sup> e de um complexo de titânio(III)-thf, o

que inviabiliza a obtenção do complexo sanduíche de interesse. A estrutura da 9,9'-bifluorenila, confirmada em cristais obtidos no nosso laboratório, é apresentada na FIGURA 1 do ANEXO 1.

A preparação do [FluTi(cot)], após ajustes na rota sintética que minimizaram o número de etapas e a consequente exposição a oxigênio e umidade, produziu o complexo de interesse em rendimento satisfatório, cerca de 42%. A estrutura inédita foi confirmada através de difratometria de raios X de monocristal, como é possível ver na FIGURA 17 e na TABELA 1 do ANEXO 1. A análise por difração de raios X de monocristal foi realizada a 100 K e revelou que o grupo espacial é o *Pnma* do sistema cristalino ortorrômbico, com quatro moléculas na cela unitária. Planos de reflexão moleculares e cristalográficos (*ac*) passam por Ti, C1, C8, C12 e pelo ponto médio da ligação C7-C7i, e correspondem ao único elemento de simetria molecular, semelhante ao que ocorre na molécula do [CpTi(cot)].<sup>61</sup>

FIGURA 17 – À ESQUERDA, REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO [FluTi(cot)], COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ELÍPSOIDES TÉRMICOS ENGLOBALAM 50% DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE ELETRÔNICA. DIREITA: REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO, VISTA AO LONGO DO EIXO CRYSTALOGRAFICO a. CÓDIGO DE SIMETRIA (i):  $x, -y + \frac{1}{2}, z$



FONTE: Francielli S. S. Seckler (2020).

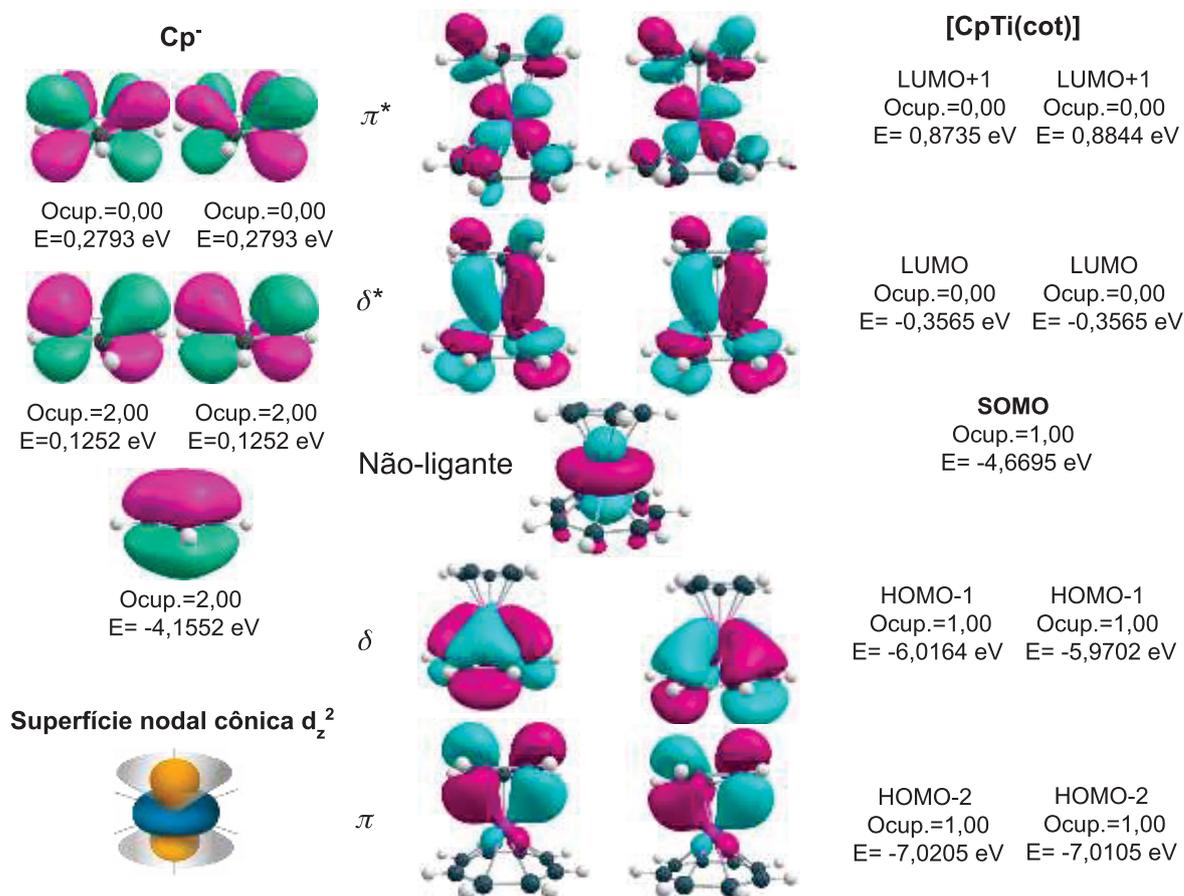
Os dois anéis estão mais próximos de serem paralelos no complexo [FluTi(cot)] (ângulo diédrico de  $1,71^\circ$ ) do que no [CpTi(cot)] ( $2,93^\circ$ ) medidos na mesma temperatura,<sup>61</sup> sugerindo uma geometria ligeiramente melhor para a sobreposição orbitalar M-L no [FluTi(cot)]. O plano do anel  $\text{cot}^{2-}$  está mais próximo do centro de titânio(III) do que o anel de cinco membros do  $\text{Flu}^-$ , o que é consistente com o ligante

de carga negativa mais alta interagindo mais fortemente com o metal. Essa distância Ti-cot<sup>2-</sup> é marginalmente menor no [FluTi(cot)] do que no [CpTi(cot)] (1,420 *versus* 1,442 Å), enquanto a distância até o plano Flu<sup>-</sup> aumenta ligeiramente em comparação com a separação Ti...Cp<sup>-</sup> em [CpTi(cot)] (2,056 e 2,028 Å, respectivamente).<sup>61</sup> Ou seja, o plano do cot<sup>2-</sup> está mais próximo do metal e o ligante derivado do Cp está mais distante do que em [CpTi(cot)], mas as diferenças são pequenas. Isso implica em uma natureza e magnitude similares para as interações metal-ligante nos dois complexos, o que é corroborado pelas pequenas diferenças de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, 4,31 *versus* 3,79 eV para [CpTi(cot)] e [FluTi(cot)], respectivamente. Nestes complexos, o orbital molecular ocupado de maior energia é definido por apenas um elétron e é chamado de SOMO (*Singly Occupied Molecular Orbital*). Como a resolução da estrutura do complexo por difração de raios X de monocristal era inédita na literatura, os cálculos teóricos da estrutura eletrônica do produto também foram realizados pela primeira vez neste trabalho.

Ambos os complexos, [FluTi(cot)] e [CpTi(cot)], apresentam o orbital d<sub>z</sub><sup>2</sup>, que tem caráter não-ligante, como o orbital magnético (SOMO). A localização do elétron desemparelhado neste orbital é de interesse para experimentos de coerência, pois minimiza a interação da densidade de spin com os ligantes planares, reduzindo o efeito das vibrações do anel na relaxação spin-rede. Este orbital magnético não-ligante também é uma característica promissora em experimentos de detecção de spin, como anteriormente relatado para o níqueloceno (acoplado à ponta condutora de um STM), pois o d<sub>z</sub><sup>2</sup> tende a interagir com átomos ou moléculas paramagnéticas depositadas em diferentes substratos.<sup>77,78</sup> Além disso, de forma semelhante à observada para o [CpTi(cot)] (FIGURA 18), os orbitais d<sub>x</sub><sup>2</sup>-y<sup>2</sup> e d<sub>xy</sub> interagem seletivamente com o ciclo-octatetraeno para a formação das ligações δ, enquanto os orbitais d<sub>xz</sub> e d<sub>yz</sub> interagem com o fluorenil nas ligações π.

Os cálculos da composição, das energias e das superfícies de contorno dos orbitais moleculares do [CpTi(cot)] foram realizados pelo Dr. Matteo Briganti, professor da Universidade de Florença, UNIFI.<sup>61</sup> Esses cálculos foram reproduzidos pela doutoranda no presente trabalho (FIGURA 18) para permitir a comparação com os cálculos inéditos realizados nesta tese para o [FluTi(cot)], os quais foram publicados recentemente pelo nosso grupo de pesquisa em colaboração com o Laboratório de Magnetismo Molecular da UNIFI (Figura 20).<sup>76</sup>

FIGURA 18 – ENERGIAS E SUPERFÍCIES DE CONTORNO (30%) DOS ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA DO LIGANTE CICLOPENTADIENIL ANIÔNICO ( $\text{Cp}^-$ ) (ESQUERDA) E DO COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  (DIREITA) (SPIN  $\alpha$ ), E REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE NODAL CÔNICA DO ORBITAL  $d_z^2$



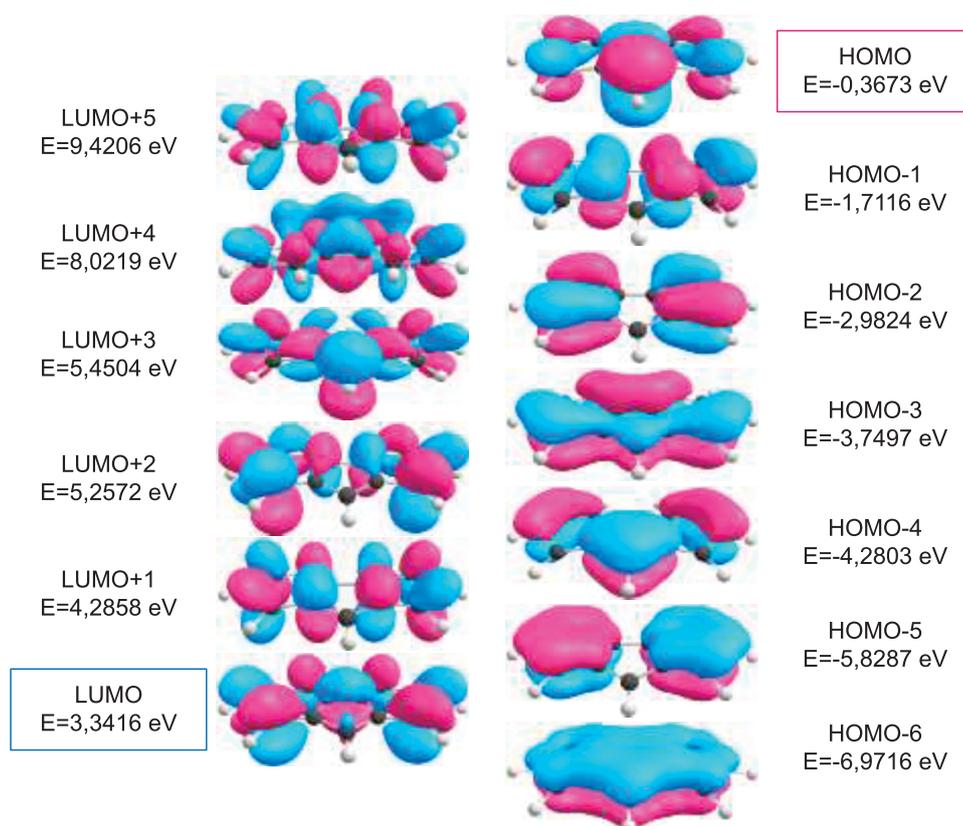
FONTE: A autora (2023).

Os orbitais moleculares  $\pi$  do pré-ligante  $\text{Cp}^-$  são amplamente conhecidos na literatura e compreendem, em ordem energética, (i) um orbital não degenerado sem nós (no que diz respeito a superfícies nodais perpendiculares ao plano do anel  $\text{C}_5$ ), seguido por (ii) orbitais duplamente degenerados de energia intermediária, cada um deles apresentando um plano nodal contendo o eixo principal, e (iii) orbitais duplamente degenerados com dois planos nodais verticais (FIGURA 18, à esquerda). As combinações lineares desses orbitais  $\pi$  do  $\text{Cp}^-$  com os orbitais  $\pi$  do  $\text{cot}^{2-}$  produzem, na interação com os orbitais 3d do titânio(III), quatro conjuntos de orbitais moleculares (OM) duplamente degenerados,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\delta^*$  e  $\pi^*$  em  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , FIGURA 18 (à direita). Os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  do metal participam principalmente de ligações  $\delta$  com o anel maior (cot), enquanto  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  formam ligações  $\pi$  com o anel Cp. O orbital  $d_z^2$  estaria envolvido em ligação  $\sigma$  com os anéis; no entanto, sua região nodal cônica

(FIGURA 18) coincide com a região de maior densidade de elétrons  $\pi$  dos ligantes planares, resultando em sobreposição baixa e tornando esse orbital predominantemente não-ligante.

O ânion fluorenila, por sua vez, pertence ao grupo pontual  $C_{2v}$  e, portanto, não apresenta orbitais  $\pi$  degenerados de mesma simetria (FIGURA 19). As combinações lineares dos orbitais  $2p_z$  perpendiculares ao plano do anel  $\text{Flu}^-$  dão origem a treze orbitais moleculares  $\pi$ , dos quais sete são ocupados pelos 14 elétrons  $\pi$  disponíveis.<sup>126</sup> O maior número de orbitais moleculares  $\pi$  e a falta de degenerescência em  $\text{Flu}^-$ , em comparação com  $\text{Cp}^-$ , são características que influenciam também a degenerescência dos orbitais moleculares do complexo  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ .

FIGURA 19: ENERGIAS E SUPERFÍCIES DE CONTOURO (30%) DOS ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA DO PRÉ-LIGANTE ANIÔNICO FLUORENILA ( $\text{Flu}^-$ )

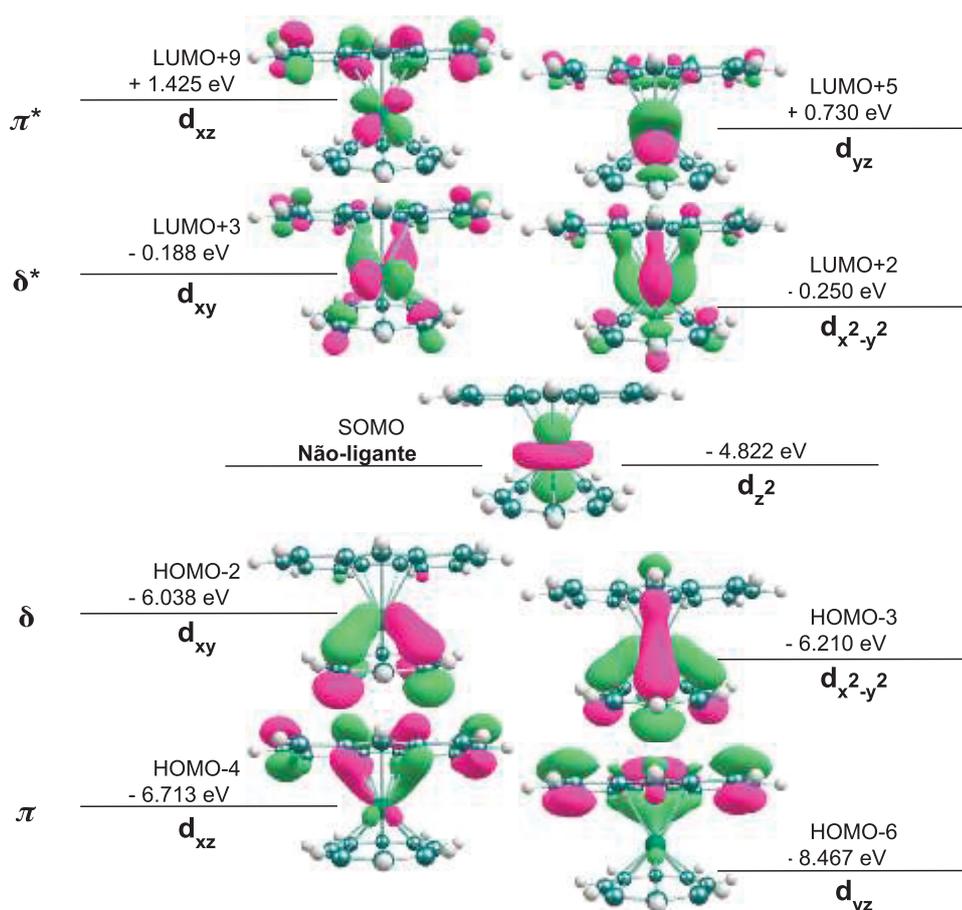


FONTE: A autora (2023).

As combinações lineares dos orbitais não degenerados do  $\text{Flu}^-$  com os orbitais do  $\text{cot}^{2-}$  e a interação destas com os orbitais  $3d$  do metal levam à estrutura eletrônica apresentada na FIGURA 20 para o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ . A retroligação  $\delta$   $\text{M} \rightarrow \text{L}$  envolve,

principalmente, os orbitais  $\pi$  do  $\text{cot}^{2-}$  e uma participação de 24,7% de  $d_{xy}$  (HOMO-2) e 24,8% de  $d_{x^2-y^2}$  (HOMO-3) nos orbitais ligantes, bem como 69,2% de  $d_{xy}$  e 68,9% de  $d_{x^2-y^2}$  nos OMs  $\delta$  antiligantes LUMO+2 e LUMO+3, respectivamente. O SOMO não-ligante, por sua vez, apresenta uma contribuição de 80,5% do  $d_z^2$ . Já as interações  $\pi$  (L $\rightarrow$ M) ocorrem predominantemente entre o metal e o ligante fluorenila e são reconhecidas nos orbitais ligantes HOMO-4 (14,2% de  $d_{yz}$ ) e HOMO-6 (15,8% de  $d_{xz}$ ) e nos orbitais antiligantes LUMO+5 (68,3% de  $d_{xz}$ ) e LUMO+9 (71,8% de  $d_{yz}$ ). É possível observar, nas energias listadas na FIGURA 20, que os dois orbitais moleculares de cada natureza ( $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\delta^*$ ,  $\pi^*$ ) são não degenerados, diferentemente do que ocorre no  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  (FIGURA 18), em decorrência dos orbitais  $\pi$  não degenerados do pré-ligante fluorenila (FIGURA 19).

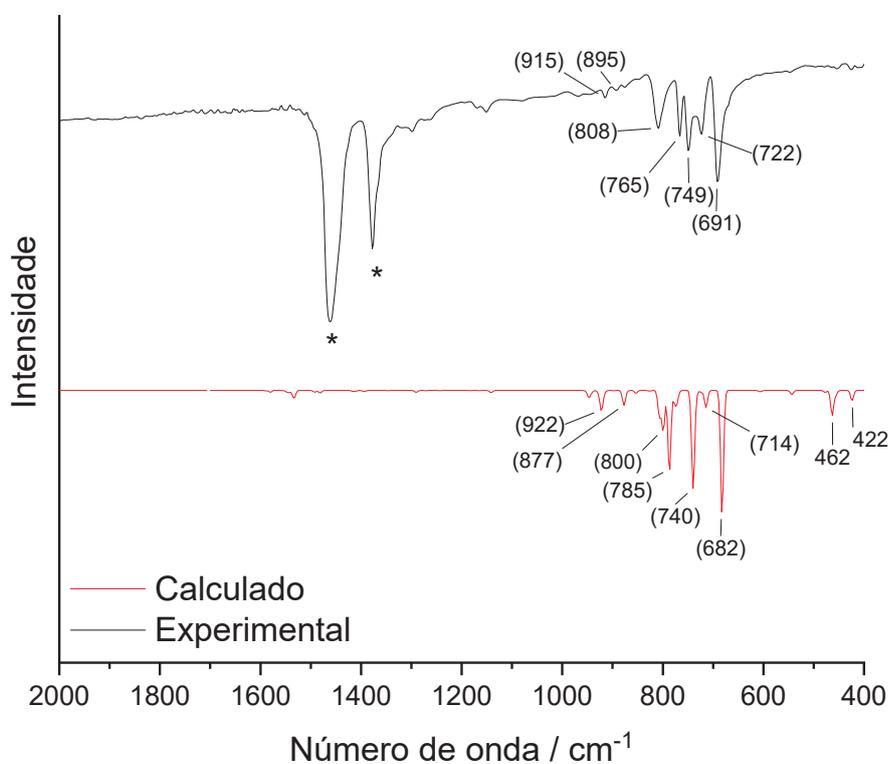
FIGURA 20 – ENERGIAS E SUPERFÍCIES DE CONTORNO (30%) DOS ORBITAIS MOLECULARES DO COMPLEXO  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  (SPIN  $\alpha$ )



FONTE: A autora (2024).

Os cristais do complexo [FluTi(cot)] foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio, e o espectro experimental foi comparado com o calculado pela Teoria do Funcional da Densidade para a molécula isolada no vácuo (FIGURA 21). Uma ótima correspondência entre os dois resultados foi observada, mesmo sem a aplicação de nenhum fator de correção às energias calculadas. Os números de onda listados na TABELA 1 têm uma pequena diferença em relação aos apresentados na FIGURA 21 porque os primeiros correspondem à saída direta do cálculo, enquanto os últimos foram processados através de uma aproximação gaussiana para gerar larguras de bandas semelhantes às observadas experimentalmente. As atribuições das absorções mais intensas do espectro calculado são apresentadas na TABELA 1. O espectro completo experimental/calculado (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) está apresentado na FIGURA 2 do ANEXO 1.

FIGURA 21 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E CALCULADO POR DFT PARA O [FluTi(cot)] NO VÁCUO (LINHA VERMELHA). NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS INTENSAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM ÀS ABSORÇÕES DO ÓLEO MINERAL (NUJOL) EMPREGADO COMO MATRIZ



FONTE: A autora (2023).

TABELA 1: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS MAIS INTENSAS DO ESPECTRO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO [FluTi(cot)]

Frequência calculada (cm <sup>-1</sup> )	Frequência experimental (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade (calculada)*	Atribuição
454,42	451	36,96	δ(C–C) simétrica fora do plano (Flu)
576,04	564	4,52	δ C–C) simétrica fora do plano (Flu)
625,29	612	4,20	ν(C–C) antissimétrico no plano (Flu)
738,83	720	40,86	δ(C–C) simétrica no plano (Flu)
745,44	720	17,64	δ(C–H) simétrica fora do plano (Flu)
751,24	720	30,52	δ(C–H) simétrica fora do plano (Flu)
765,96	739	147,46	δ(C–H) simétrica fora do plano (cot)
782,41	759	54,36	δ(C–H) simétrica fora do plano (Flu)
790,82	759	16,15	Respiração do anel, <i>breathing</i> (cot)
822,15	815	20,00	δ(C–H) antissimétrica fora do plano (cot)
824,78	815	15,13	δ(C–H) simétrica fora do plano (cot)
944,93	909	9,00	δ(C–H) simétrica no plano (cot)
1034,37	979	4,20	δ(C–H) antissimétrica no plano (Flu)
1226,46	1192	13,46	δ(C–H) simétrica no plano (Flu)
1252,19	1217	14,31	δ(C–H) simétrica no plano (Flu)
1681,77	1597	18,30	δ(C–H) antissimétrica no plano (Flu)

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

FONTE: A autora (2023).

O espectro calculado para o complexo mostra um número significativamente maior de absorções quando comparado ao experimental, uma vez que a largura das linhas experimentais resulta em sobreposição de bandas. A presença de três anéis conjugados no ligante fluorenila gera uma grande variedade de modos vibracionais (e suas combinações) relacionados aos dois anéis benzênicos adjacentes ao anel central de cinco membros. Algumas das vibrações apresentadas na FIGURA 21 e na TABELA 1 podem ser relacionadas às já relatadas para o complexo [CpTi(cot)],<sup>127</sup> como por exemplo as vibrações de deformação angular C–H no plano, observadas na região de 1003-1012 cm<sup>-1</sup> para o anel ciclopentadienila e 910 cm<sup>-1</sup> para o ciclo-octatetraeno no [CpTi(cot)]. No [FluTi(cot)], para o anel fluorenila estes modos vibracionais abrangem a região de 979-1217 cm<sup>-1</sup> e de 909 cm<sup>-1</sup> para o anel cot. Além disso, como no complexo com Cp, a banda de absorção experimental em 739 cm<sup>-1</sup> e calculada em 765,96 cm<sup>-1</sup> corresponde principalmente à deformação angular C–H fora do plano do anel ciclo-octatetraeno.<sup>127</sup>

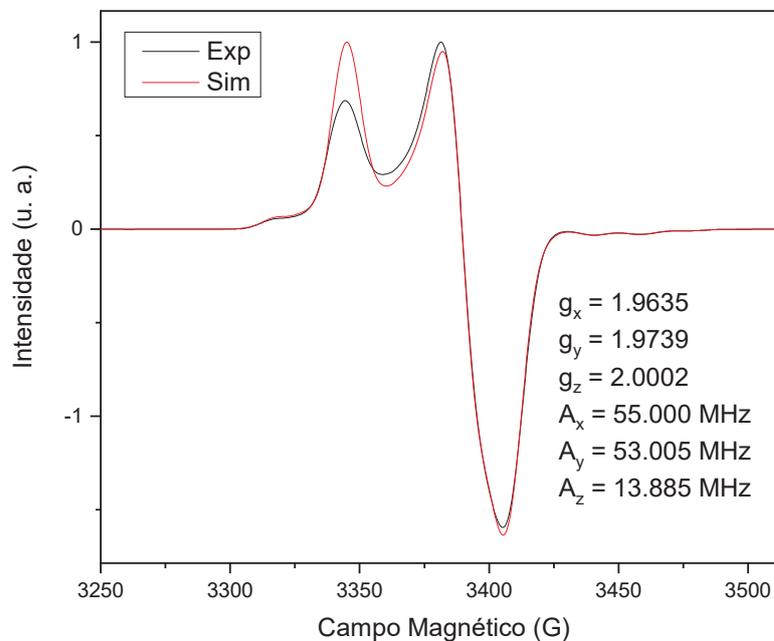
Além da análise espectroscópica na região do infravermelho, o complexo também foi caracterizado por análise elementar, que resultou em teores de carbono e hidrogênio compatíveis com os esperados para a fórmula C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>Ti (calculados: 79,51% para C e 5,40% para H; obtidos: 80,16 e 5,60%, respectivamente).

O [FluTi(cot)] também foi caracterizado por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua em banda X (9,75 GHz) e as simulações dos espectros foram realizadas pelo Prof. Ronny Rocha Ribeiro. Os espectros de RPE de uma solução na concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  do [FluTi(cot)] em tolueno, a 77 K e à temperatura ambiente, são mostrados na FIGURA 22. O espectro da solução congelada a 77 K (a) apresenta valores dos componentes do tensor  $g$  obtidos por simulação compatíveis com os parâmetros relatados na literatura (1,966/1,975/2,000),<sup>128</sup> caracterizando uma espécie rômica na solução congelada, diferentemente do encontrado para o [CpTi(cot)]. Isso ocorre devido à menor simetria do ligante fluorenila em comparação com o  $\text{Cp}^-$ . O componente  $g_z$ , muito próximo ao valor do elétron livre  $g_e$  (2,002319), é uma evidência clara de que o elétron desemparelhado está em um orbital  $d_{z^2}$ , em conformidade com os resultados dos cálculos de orbitais moleculares. As linhas fracas geradas pelas interações hiperfinas do elétron desemparelhado com os núcleos dos isótopos  $^{47}\text{Ti}$  ( $I = 5/2$ ) e  $^{49}\text{Ti}$  ( $I = 7/2$ ) foram simuladas considerando suas abundâncias naturais baixas de 7,75% e 5,51%, respectivamente. Os valores da constante de acoplamento hiperfino ( $A$ ) obtidos tanto a 77 K quanto à temperatura ambiente ( $A_{\text{iso}}(\text{Ti}) = 39,5 \text{ MHz}$ , FIGURA 22b) também estão de acordo com um relato anterior na literatura (41,0 MHz).<sup>128</sup>

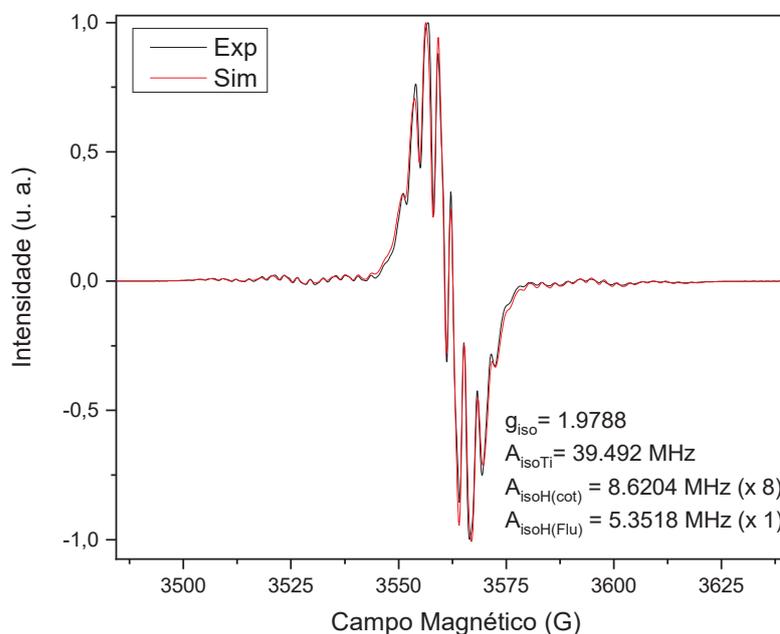
A estrutura de linhas do espectro registrado à temperatura ambiente, FIGURA 22b, evidencia a presença de interações super-hiperfinas do elétron desemparelhado com os spins nucleares dos átomos de hidrogênio nos anéis  $\text{cot}^{2-}$  e fluorenila. Essas interações têm magnitudes distintas para  $A_{\text{iso}}\text{H}(\text{cot})$  e  $A_{\text{iso}}\text{H}(\text{Flu})$  (legenda interna da FIGURA 22b), refletindo átomos de hidrogênio não equivalentes. Ao contrário do relatado para [CpTi(cot)], onde as linhas espectrais geradas por interações super-hiperfinas foram observadas apenas a aproximadamente  $-30^\circ\text{C}$ ,<sup>61,129</sup> estas interações já são resolvidas para o [FluTi(cot)] à temperatura ambiente. Isso é atribuído à rotação consideravelmente mais lenta do anel fluorenila, mais pesado, em torno do eixo que une a centroide (centro geométrico) do anel  $\text{C}_5$  ao átomo de Ti. Este fenômeno resulta em uma frequência de reorientação mais baixa dos momentos magnéticos nucleares em relação ao campo magnético em comparação com o ligante ciclopentadienila em [CpTi(cot)], permitindo a diferenciação das interações.<sup>61,129</sup>

FIGURA 22 – ESPECTROS DE RPE (ONDA CONTÍNUA, BANDA X) REGISTRADOS PARA UMA SOLUÇÃO DE [FluTi(cot)] EM TOLUENO (1 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

a)



b)



FONTE: A autora (2024).

A magnitude do acoplamento super-hiperfino aos núcleos de hidrogênio dos dois anéis foi estimada por meio dos valores  $a_{isoH(cot)} = 8,62 \text{ MHz (3,13 G)}$  e  $a_{isoH(Flu)} = 5,35 \text{ MHz (1,92 G)}$ . Esses valores de  $a_{isoH}$  são comparáveis aos encontrados na

literatura:  $a_{\text{cot}} = 3,08 \text{ G}$  e  $a_{\text{Flu}} = 1,87 \text{ G}$ .<sup>128</sup> Nossos dados reforçam o acoplamento mais forte com o anel C<sub>8</sub> em comparação com o Flu<sup>-</sup>, o que tem sido associado à maior proximidade entre o único hidrogênio do anel C<sub>5</sub> e o cone nodal do orbital  $d_{z^2}$  do Ti.<sup>128</sup> De acordo com a estrutura cristalina relatada pela primeira vez nesta tese, as distâncias diretas Ti...H para os hidrogênios da fluorenila são significativamente diferentes: no anel C<sub>5</sub>, 2,979 Å (1H), e nos C<sub>6</sub>, média de 3,882 Å (2x2H) e 4,876 Å (2x2H). Devido à maior distância entre o íon titânio(III) e os núcleos de hidrogênio nos anéis benzo substituintes, o acoplamento super-hiperfino com estes spins nucleares é pequeno demais para ser resolvido. Desta forma, apenas o acoplamento com o hidrogênio do anel C<sub>5</sub>, mais próximo do metal, foi identificado na simulação da FIGURA 22b. O conjunto completo de espectros registrados no experimento com variação de temperatura é apresentado na FIGURA 3 do ANEXO 1.

Na seção 4.1.5 desta tese serão apresentados os resultados das medidas de  $T_1$  e  $T_2$  para o [FluTi(cot)] em solução com tolueno deuterado, realizadas no Departamento de Química da Universidade de Torino (grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Mario Chiesa), e dos estudos de deposição em superfície realizados no Laboratório de Magnetismo Molecular (LaMM) da Universidade de Florença (grupo de pesquisa liderado pela Profa. Roberta Sessoli).

Como já mencionado na descrição dos procedimentos experimentais, apesar dos nossos esforços não foi possível sintetizar um análogo estrutural para o [FluTi(cot)], cristalino e diamagnético, para ser utilizado como solvente sólido nas medidas de  $T_1$  e  $T_2$  em temperaturas mais altas. Na próxima seção, relatamos algumas das tentativas de preparação desse análogo diamagnético, as quais, embora não tenham sido bem-sucedidas, produziram informações valiosas para a síntese dos demais complexos desta tese.

#### 4.1.2 Tentativas de síntese dos solventes sólidos diamagnéticos para o [FluTi(cot)]

Várias tentativas de sintetizar um análogo diamagnético do composto [FluTi(cot)] foram realizadas, mas sem sucesso. A obtenção desse análogo seria importante para os estudos da dinâmica de relaxação de spins, pois permitiria as medidas de  $T_1$  e  $T_2$  em uma faixa ampla de temperaturas em soluções sólidas diluídas. Tais medidas também podem ser realizadas em soluções congeladas com solventes

deuterados, mas, neste caso, o ponto de fusão do solvente congelado torna-se um fator limitante. Os esforços sintéticos foram inicialmente direcionados para a obtenção do composto  $[\text{FluY}^{\text{III}}(\text{cot})]$ , que poderia servir como análogo diamagnético para complexos do bloco **d**, e, em estudos futuros, também para a série **4f**, uma vez que o ítrio é um elemento das terras raras. No entanto, não se observou a coordenação da fluorenila, e o complexo  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Y}(\text{cot})_2]$  foi isolado da mistura reacional (e teve sua identidade confirmada por DRX de monocristal) ao invés do produto desejado.

Já com elementos da 1ª série de transição, foram realizadas tentativas de síntese dos seguintes complexos diamagnéticos:  $[\text{FluTi}^{\text{IV}}(\text{cht})]$ ,  $[\text{FluCr}^{\text{IV}}(\text{cht})]$ ,  $[\text{FluV}^{\text{III}}(\text{cot})]$ , e  $[\text{FluCo}^{\text{III}}(\text{cot})]$ . Em alguns destes casos, conseguimos obter complexos análogos com ciclopentadienila ao invés da fluorenila, inclusive produtos não triviais como o  $[\text{CpCr}(\text{cht})]$ , que contém cromo no estado de oxidação +IV. O ligante fluorenila, por sua vez, não gerou produtos estáveis nestas sínteses por duas razões principais: (i) a sua tendência para reduzir os cátions metálicos para os estados de oxidação +II e +III, e se oxidar produzindo 9,9'-bifluorenila (FIGURA 1 do ANEXO 1); e (ii) a afinidade maior do diânion do ciclo-octatetraeno pelos mesmos cátions metálicos centrais quando comparada com a da fluorenila, o que levou à obtenção de complexos com dois ligantes  $\text{cot}^{2-}$  como o  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Y}(\text{cot})_2]$  e o  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ .

No caso (i), o  $\text{Flu}^-$  se oxida gerando o respectivo radical livre que dimeriza, formando uma nova ligação C-C e produzindo o bifluoreno. Este dímero orgânico, que cristaliza a partir da mistura reacional, já foi isolado em diversas reações conduzidas no nosso laboratório. Em (ii), compostos bis(ciclo-octatetraeno) similares ao  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Y}(\text{cot})_2]$  contendo íons do bloco **f** foram descritos anteriormente.<sup>130-134</sup> Relatos de literatura demonstram que o ligante ciclo-octatetraeno apresenta uma capacidade coordenante notável em relação a íons lantanídeos, atribuída à sua habilidade de interagir de forma efetiva com os quatro lóbulos de um mesmo orbital ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  em complexos-sanduíche do bloco **d**, por exemplo), além de proporcionar uma proteção espacial eficaz ao átomo de lantanídeo, evitando outras formas de coordenação.<sup>135</sup> Esse raciocínio pode ser estendido aos complexos de ítrio(III), devido às similaridades eletrônicas e reacionais entre este elemento e a série **4f**.

Também foi realizada uma tentativa de síntese com um metal do bloco **p**, visando obter  $[\text{FluIn}^{\text{III}}(\text{cot})]$ , mas nenhum sólido foi isolado da mistura reacional. Para viabilizar estas tentativas de obtenção de análogos diamagnéticos do  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ ,

foram sintetizados e caracterizados (com sucesso) diversos precursores metálicos como o *trans*-[YCl<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>]*trans*-[YCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] e o [InCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>]. No entanto, estes resultados não serão apresentados por não serem relevantes para as discussões a seguir.

#### 4.1.3 Síntese e caracterização do complexo [V(cot)<sub>2</sub>]

Interessantemente, nas primeiras vezes em que o complexo [V(cot)<sub>2</sub>] foi isolado neste trabalho, ele ocorreu como subproduto nas tentativas de síntese do complexo diamagnético [FluV(cot)]. Nas reações mencionadas, o material de partida de vanádio empregado, [V<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>], foi colocado para reagir com *n*-butil-lítio, este último destinado à obtenção dos ânions cot<sup>2-</sup> e Flu<sup>-</sup>. Nesse caso, é possível que o vanádio(III) tenha sofrido desproporcionamento para produzir vanádio(IV) – que dá origem ao [V(cot)<sub>2</sub>] – e vanádio(II), que não foi isolado na forma de nenhum produto caracterizável. Esta hipótese é sugerida porque, na síntese de [CpV<sup>IV</sup>(cht)] a partir de [Cp<sub>2</sub>V<sup>III</sup>Cl], ciclo-heptatrieno e *n*-butil-lítio (rota descrita na seção 3.4.4.3), dois produtos cristalinos são isolados, [Cp<sub>2</sub>V<sup>II</sup>] (vanadoceno) e o complexo de interesse, [CpV<sup>IV</sup>(cht)].

Como já mencionado na seção anterior desta tese, complexos de íons das terras raras com dois ligantes η<sup>8</sup>-cot<sup>2-</sup> planares são conhecidos na literatura.<sup>130–134</sup> Entretanto, os complexos do mesmo tipo com metais do bloco *d* apresentam estruturas distintas das obtidas com lantanídeos (quanto à planaridade e hapticidade do cot), em função do tamanho dos cátions e da observância da Regra dos 18 elétrons. Para os metais de interesse deste trabalho, titânio e vanádio, a estrutura mais estável é (η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)M(η<sup>4</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), com 12 dos 16 átomos de carbono dos anéis C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> coordenados ao metal, resultando em complexos de 16 e 17 elétrons, respectivamente.<sup>134</sup>

No caso do complexo de vanádio(IV), a perda da planaridade de um dos anéis cot<sup>2-</sup> é uma característica estrutural relevante, uma vez que pode determinar uma orientação preferencial do complexo nos estudos de deposição. Sendo assim, depois das primeiras ocorrências como subproduto, optamos por realizar a síntese racional do [V(cot)<sub>2</sub>] conforme descrita na literatura,<sup>83</sup> apenas com algumas modificações que levaram a um produto mais puro. A representação estrutural do produto desta síntese,

obtida por DRX de monocristal, é apresentada na FIGURA 23. Os principais dados cristalográficos são apresentados na TABELA 1 do ANEXO 2.

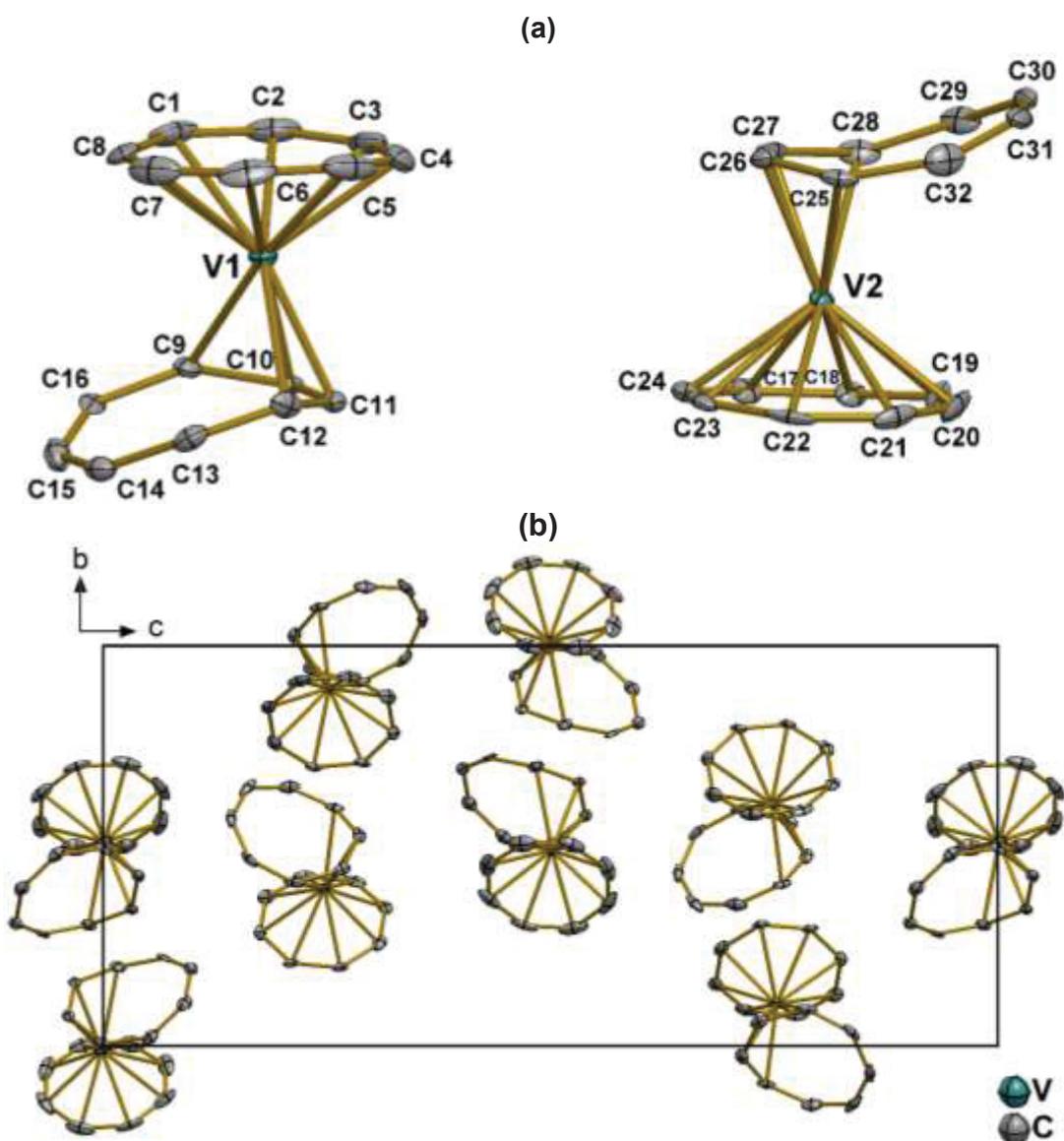
A estrutura de raios X do  $[V(\text{cot})_2]$  (FIGURA 23a) confirma que o metal está coordenado a um dos anéis de forma  $\eta^8$  e ao outro de forma  $\eta^4$ , com duas moléculas (I e II) cristalograficamente distintas na cela unitária. O complexo cristaliza no grupo espacial  $P2_12_12_1$  do sistema ortorrômbico e o ligante  $\eta^8$ -cot está coordenado ao vanádio com uma distância média V–C de 2,287 Å em I e 2,297 Å em II. As distâncias V–C dos átomos coordenados “internos” do ligante  $\eta^4$ , C10 (2,172 Å), C11 (2,152 Å) e C26 (2,146 Å), C27 (2,179 Å) são consideravelmente mais curtas do que as distâncias V–C correspondentes dos átomos de C “terminais” C9 (2,414 Å), C12 (2,358 Å) e C25 (2,326 Å), C28 (2,508 Å). Conforme já relatado para a estrutura,<sup>83</sup> os comprimentos de ligação V–C28 (2,508 Å) e V–C9 (2,414 Å) são incomuns, porém estão de acordo com o somatório dos raios de van der Waals dos átomos de carbono e vanádio,<sup>136</sup> sendo, portanto, compatíveis com a existência de ligação entre os dois átomos.

Os ligantes  $\eta^4$ -cot em I e II estão ligeiramente “torcidos”, e os melhores planos dos carbonos coordenados (C9-C12 para I e C25-C28 para II) estão inclinados em relação aos melhores planos dos ligantes  $\eta^8$ -cot correspondentes (C1-C8 para I e C25-C32 para II) em 5,17 e 9,58°, respectivamente (FIGURA 24). Estes desvios da coplanaridade nos cristais obtidos em nosso laboratório são maiores do que os descritos na literatura (5,0 e 7,7°),<sup>83</sup> provavelmente devido às diferenças de temperatura de análise, conforme já relatado para outros complexos do tipo sanduíche.<sup>61</sup>

O raio grande do anel do  $\text{cot}^{2-}$ , quando comparado aos de outros ligantes poli-insaturados cíclicos, requer que a distância do plano  $\eta^8$ -cot até o vanádio seja pequena (neste caso 1,387 Å) para que ocorra uma sobreposição efetiva dos orbitais do ligante com os do metal.<sup>83</sup> No  $[V(\text{cot})_2]$ , esta distância é menor do que a dimensão análoga para o titânio nos complexos  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ ,<sup>61</sup> a qual, por sua vez, já é significativamente mais curta do que a distância Ti–Cp ou Ti–(anel  $\eta^5$  no  $\text{Flu}^-$ ). No caso do complexo de vanádio, esta distinção é compatível com o estado de oxidação formal mais alto do centro metálico (+IV). Nos três complexos, em consequência desta aproximação significativa, o centro metálico fica “mergulhado” na densidade eletrônica do anel  $\eta^8$ , o que blinda o metal da aproximação de grupos de ataque para reações

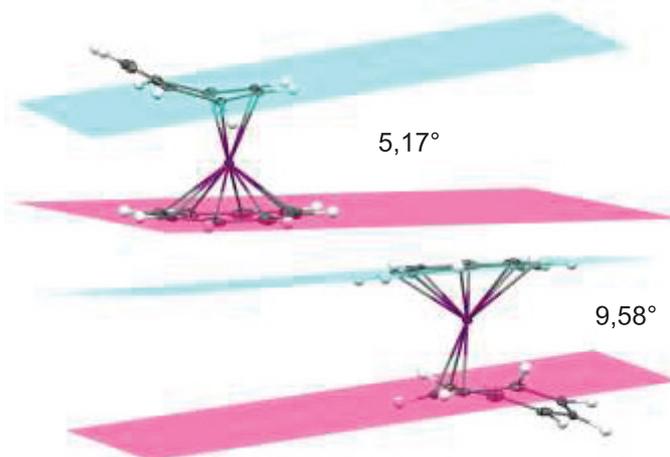
de substituição ou decomposição. Esta pode ser uma das razões para a maior estabilidade da ligação M–cot nos complexos-sanduíche mistos e da tendência para a formação de produtos do tipo  $M(\text{cot})_2$  nas tentativas de síntese que envolvem o  $\text{cot}^{2-}$  e outros ligantes planares poli-insaturados, como a fluorenila.<sup>83</sup>

FIGURA 23 – (a) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS ENGLOBALAM 50% DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE ELETRÔNICA. (b) REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO, VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRÁFICO  $a$ . CÓDIGO DE SIMETRIA (i):  $x, -y + \frac{1}{2}, z$



FONTE: Francielli S. S. Seckler (2023).

FIGURA 24 – COMPARAÇÃO DOS MELHORES PLANOS OBTIDOS, COM OS RESPECTIVOS ÂNGULOS DIÉDRICOS, ENTRE OS LIGANTES  $\eta^4$ -cot e  $\eta^8$ -cot DE CADA MOLÉCULA (I E II) DA CELA UNITÁRIA DO  $[V(\text{cot})_2]$

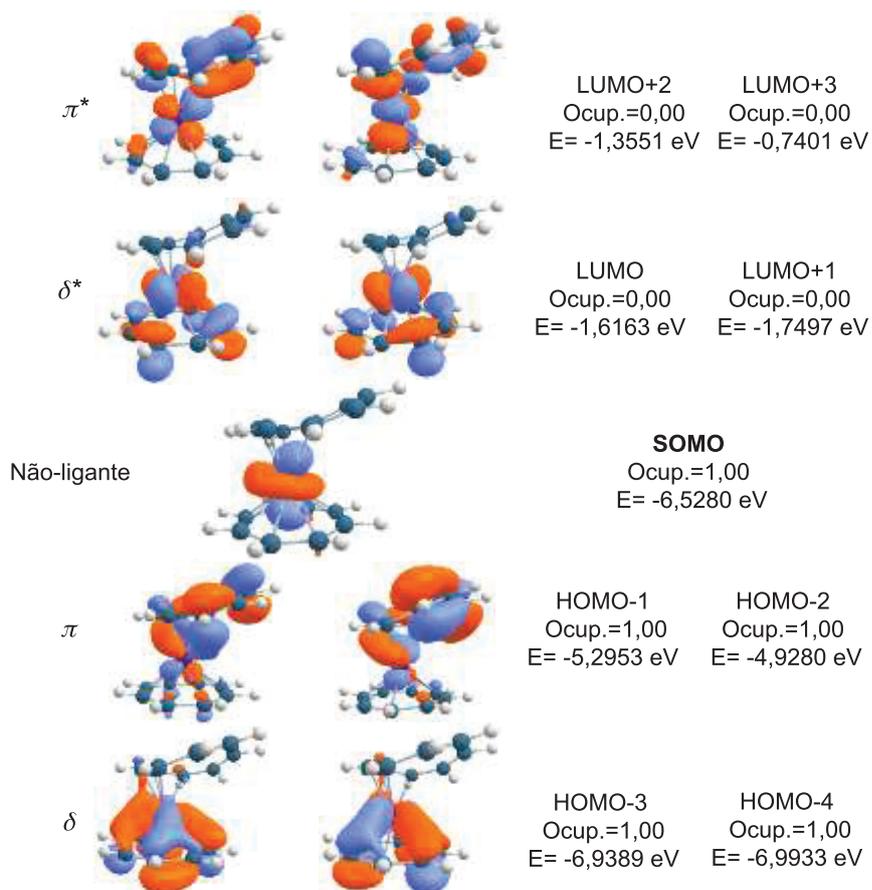


FONTE: A autora (2024).

A análise elementar do  $[V(\text{cot})_2]$  comprovou a pureza no *bulk* (valores teóricos: 74,13% para C e 6,22% para H, e experimentais: C 74,58% e H 6,45%). Estes resultados foram obtidos no produto recristalizado em tolueno a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta etapa de purificação levou à obtenção de cristais losangulares bem formados e grandes, diferentemente do sólido isolado diretamente da mistura reacional (microcristalino e contaminado com quantidades variáveis de LiCl).

A descrição da composição dos orbitais moleculares de fronteira do  $[V(\text{cot})_2]$  é apresentada na FIGURA 25 e é compatível com a relatada na literatura.<sup>134</sup> Assim como nos outros complexos do tipo sanduíche discutidos neste trabalho, o orbital molecular ocupado (semipreenchido) de maior energia, o SOMO, é predominantemente não ligante e baseado no orbital  $d_{z^2}$ . Os orbitais moleculares de energia imediatamente abaixo do SOMO, HOMO-1 e HOMO-2, são responsáveis pela interação M–L do tipo  $\pi$ , a qual envolve principalmente os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do metal e os quatro átomos de carbono do anel tetra-hapto. Esta ocorrência difere dos outros complexos aqui discutidos, nos quais os orbitais HOMO-1 (no  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ ) e HOMO-1/HOMO-2 (no  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ ) estão envolvidos na sobreposição do tipo  $\delta$ . Isto provavelmente ocorre devido ao “dobramento” do anel tetrahapto, que torna a interação  $\pi$  menos efetiva do que a delta (ver abaixo) na estabilização do complexo.

FIGURA 25 – ENERGIAS E SUPERFÍCIES DE CONTOURO DOS ORBITAIS MOLECULARES DO  $[V(\text{cot})_2]$  (SPIN  $\alpha$ ) OTIMIZADAS NO VÁCUO. O DIAGRAMA NÃO ESTÁ APRESENTADO EM ESCALA PARA FACILITAR O DIMENSIONAMENTO DA FIGURA



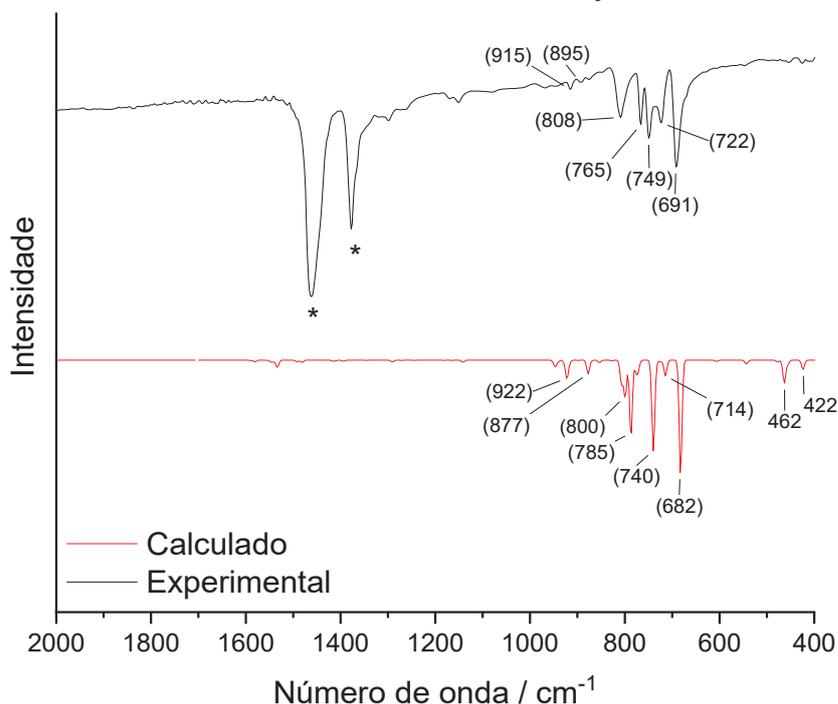
FONTE: A autora (2024).

Os dois OM ligantes seguintes na ordem decrescente de energia (HOMO-3 e HOMO-4), resultam da sobreposição dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  do metal com os SALCs (*Symmetry-adapted Linear Combinations*)  $\delta$  do anel octa-hapto. Tal sobreposição forma as ligações  $\delta$ , como já observado no  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ . Este parece ser o modo mais usual de coordenação do ligante  $\eta^8\text{-cot}^{2-}$  a metais do bloco **d**. Outra observação interessante é de que os orbitais moleculares do tipo  $\pi$  do  $[V(\text{cot})_2]$  apresentam uma diferença significativa de energia: 0,3673 eV entre os dois orbitais  $\pi$  ligantes (HOMO-1 e HOMO-2) e 0,6150 eV entre os antiligantes (LUMO+2 e LUMO+3) quando comparados aos orbitais moleculares  $\delta$  (0,0544 para os ligantes e 0,1334 eV para os antiligantes). Esta quebra maior na degenerescência dos orbitais  $\pi$  provavelmente reflete o fato de que o ligante  $\eta^4$  (responsável pela interação  $\pi$  no complexo) interage com o metal de forma semelhante à de um ligante 1,3-butadieno, em que as ligações duplas no anel estão pelo menos parcialmente localizadas. Neste

caso, as interações dos dois OM  $\pi$  desta unidade butadieno (os quais têm características nodais e energias distintas um do outro) com os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do metal não são equivalentes.<sup>137</sup>

De forma análoga à discussão apresentada acima para o [FluTi(cot)], o complexo [V(cot)<sub>2</sub>] também foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio, e o espectro experimental foi comparado com o calculado por DFT para a molécula isolada no vácuo (FIGURA 26). Aqui também não houve aplicação de nenhum fator de correção aos valores teóricos e, pelos mesmos motivos citados anteriormente, os números de onda (calculados) listados na TABELA 2 têm uma pequena diferença quando comparados àqueles apresentados na FIGURA 26. O espectro completo experimental/simulado (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) está apresentado na FIGURA 1 do ANEXO 2.

FIGURA 26 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO, EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E CALCULADO POR DFT (LINHA VERMELHA), PARA O [V(cot)<sub>2</sub>] NO VÁCUO. NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM ÀS ABSORÇÕES DO ÓLEO MINERAL (NUJOL)



FONTE: A autora (2023).

Os espectros vibracionais de complexos de lantanídeos e actinídeos com dois ligantes  $\text{cot}^{2-}$  planares ( $\eta^8$ ) apresentam (i) duas bandas de absorção na faixa de 3100-2900  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de estiramento C–H (simétricas e antissimétricas), (ii) duas bandas referentes aos modos simétricos e antissimétricos do estiramento

C–C (1300-1450  $\text{cm}^{-1}$ ), e (iii) uma banda para a vibração de deformação angular C–H no plano (880  $\text{cm}^{-1}$ ). A deformação angular fora do plano, por sua vez, é muito influenciada pela coordenação e sofre um deslocamento de cerca de 60  $\text{cm}^{-1}$  para frequências mais altas. Isso ocorre porque o movimento fora do plano se torna mais difícil quando os orbitais do metal interagem com os orbitais do ânion  $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ , sendo a vibração no plano normalmente menos sensível a esta interação.<sup>138</sup>

TABELA 2: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS MAIS INTENSAS DO ESPECTRO VIBRACIONAL (EXPERIMENTAL E CALCULADO POR DFT) PARA O COMPLEXO  $[\text{V}(\text{cot})_2]$

Frequência calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade (calculada)*	Atribuição
423,70	-	4,51	$\nu(\text{V-C})$ simétrico ( $\eta^4, \eta^8\text{-cot}$ ) / $\delta(\text{C-C})$ ( $\eta^4\text{-cot}$ )
463,36	-	10,89	$\nu(\text{V-C})$ ( $\eta^4, \eta^8\text{-cot}$ )
682,20	691	55,32	$\delta(\text{C-H})$ simétrica fora do plano ( $\eta^8\text{-cot}$ )
714,13	722	7,40	$\delta(\text{C-H})$ simétrica fora do plano ( $\eta^4\text{-cot}$ )
739,84	749	42,65	$\delta(\text{C-H})$ simétrica fora do plano ( $\eta^8\text{-cot}$ )
786,94	765	36,57	$\delta(\text{C-H})$ simétrica fora do plano ( $\eta^4, \eta^8\text{-cot}$ )
806,82	808	11,64	$\delta(\text{C-H})$ simétrica fora do plano ( $\eta^4, \eta^8\text{-cot}$ )
877,59	895	4,68	$\delta(\text{C-H})$ antissimétrica fora do plano ( $\eta^4\text{-cot}$ )
922,67	915	4,22	$\delta(\text{C-H})$ antissimétrica fora do plano ( $\eta^8\text{-cot}$ )

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

FONTE: A autora (2023).

No caso do complexo  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , as bandas referentes às vibrações de estiramento C–H (simétricas e antissimétricas) para os anéis  $\eta^4$  e  $\eta^8$  na região de 3100  $\text{cm}^{-1}$  são encobertas pelas bandas do óleo mineral Nujol (FIGURA 1, ANEXO 2), assim como as absorções referentes ao estiramento C–C na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Como podemos observar no espectro calculado (FIGURA 26), estas últimas possuem intensidades muito baixas, o que de qualquer forma dificultaria a sua observação experimental. A quebra de simetria no  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  em relação aos complexos com os dois ligantes  $\text{cot}^{2-}$  planares causa um aumento no número de vibrações de estiramento, o que é bastante claro no caso das vibrações de deformação angular C–H. Estas são reportadas em apenas duas regiões para os complexos  $D_{8h}$  (880  $\text{cm}^{-1}$  no plano e 750  $\text{cm}^{-1}$  fora do plano) e, na TABELA 2, foram atribuídas em toda a região entre 915 e 690  $\text{cm}^{-1}$ . Já as bandas calculadas em 422 e 462  $\text{cm}^{-1}$  referem-se às vibrações de *bending*, ou seja, o movimento simultâneo dos anéis em relação ao metal. Estas vibrações também apresentam intensidades baixas para serem observadas experimentalmente.

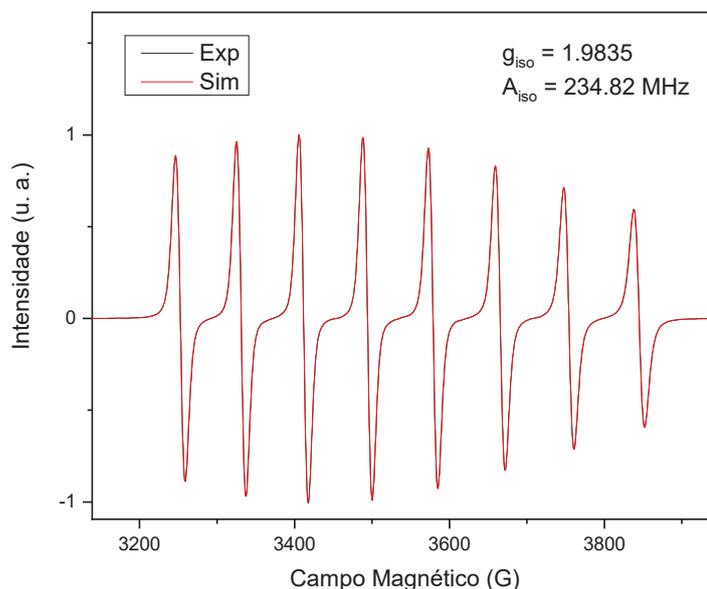
O complexo  $[V(\text{cot})_2]$  também foi caracterizado por RPE, conforme a FIGURA 27. No vanádio, o isótopo mais abundante (99,8%) é o  $^{51}\text{V}$ , que possui spin nuclear  $I=7/2$ . Quando o momento magnético do spin do elétron desemparelhado do complexo interage com o momento magnético do spin nuclear, ele pode se alinhar de diferentes maneiras em relação ao campo magnético do núcleo, gerando o desdobramento de 8 linhas característico de complexos mononucleares de vanádio(IV) ( $2I+1=8$ ). Esse acoplamento é chamado de acoplamento hiperfino; já o acoplamento do spin eletrônico com átomos do ligante que possuem spin nuclear é chamado de acoplamento super-hiperfino.<sup>139</sup> Os espectros foram registrados em solução com tolueno à temperatura ambiente e em solução congelada (77 K) e as simulações foram realizadas pelo Prof. Ronny Rocha Ribeiro nas duas temperaturas.

À temperatura ambiente, FIGURA 27a, os valores do tensor  $g$  e da constante de acoplamento hiperfino ( $A$ ) isotrópicos simulados são condizentes com a literatura (1,985 / 233,06 MHz).<sup>83</sup> Já o espectro em solução congelada revelou uma espécie rômica (embora de rombicidade baixa), diferente do apresentado na literatura,<sup>83</sup> onde o complexo foi considerado axial. A diferença nas magnitudes dos componentes perpendiculares dos tensores  $g$  ( $g_x$  e  $g_y$ ) e  $A$  ( $A_x$  e  $A_y$ ) decorre da simetria significativamente baixa do composto, que se deve às diferentes hapticidades do cot.

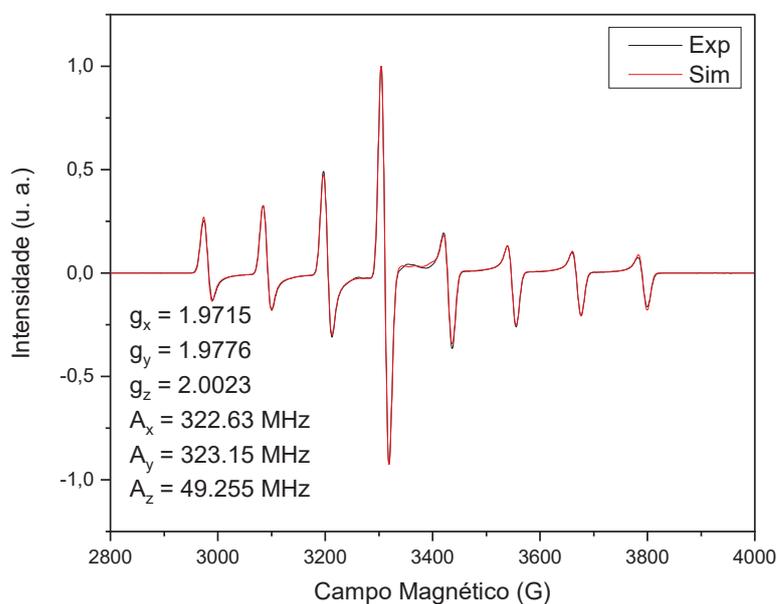
Em concordância com o relatado para os complexos sanduíche neste trabalho, o SOMO corresponde ao orbital  $d_{z^2}$  e é caracterizado como não ligante, o que torna as suas interações com os orbitais dos ligantes orgânicos muito fracas. Isso resulta em poucas perturbações no tensor  $g$  axial e em um valor de  $g_z$  muito próximo ao  $g$  do elétron livre, como no complexo  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ . Esta característica é relevante para uma pequena perturbação do orbital magnético em decorrência das vibrações dos ligantes e, conseqüentemente, para o aumento do tempo de relaxação spin-rede ( $T_1$ ), com reflexo no tempo de coerência.

FIGURA 27 – ESPECTROS DE RPE (BANDA X) REGISTRADOS PARA UMA SOLUÇÃO DE  $[V(\text{cot})_2]$  EM TOLUENO ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ): (a) TEMPERATURA AMBIENTE; (b) 77 K. OS VALORES DOS PARÂMETROS DE RPE FORAM OBTIDOS POR SIMULAÇÃO (LINHA VERMELHA SOBREPOSTA) DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS

a)



b)

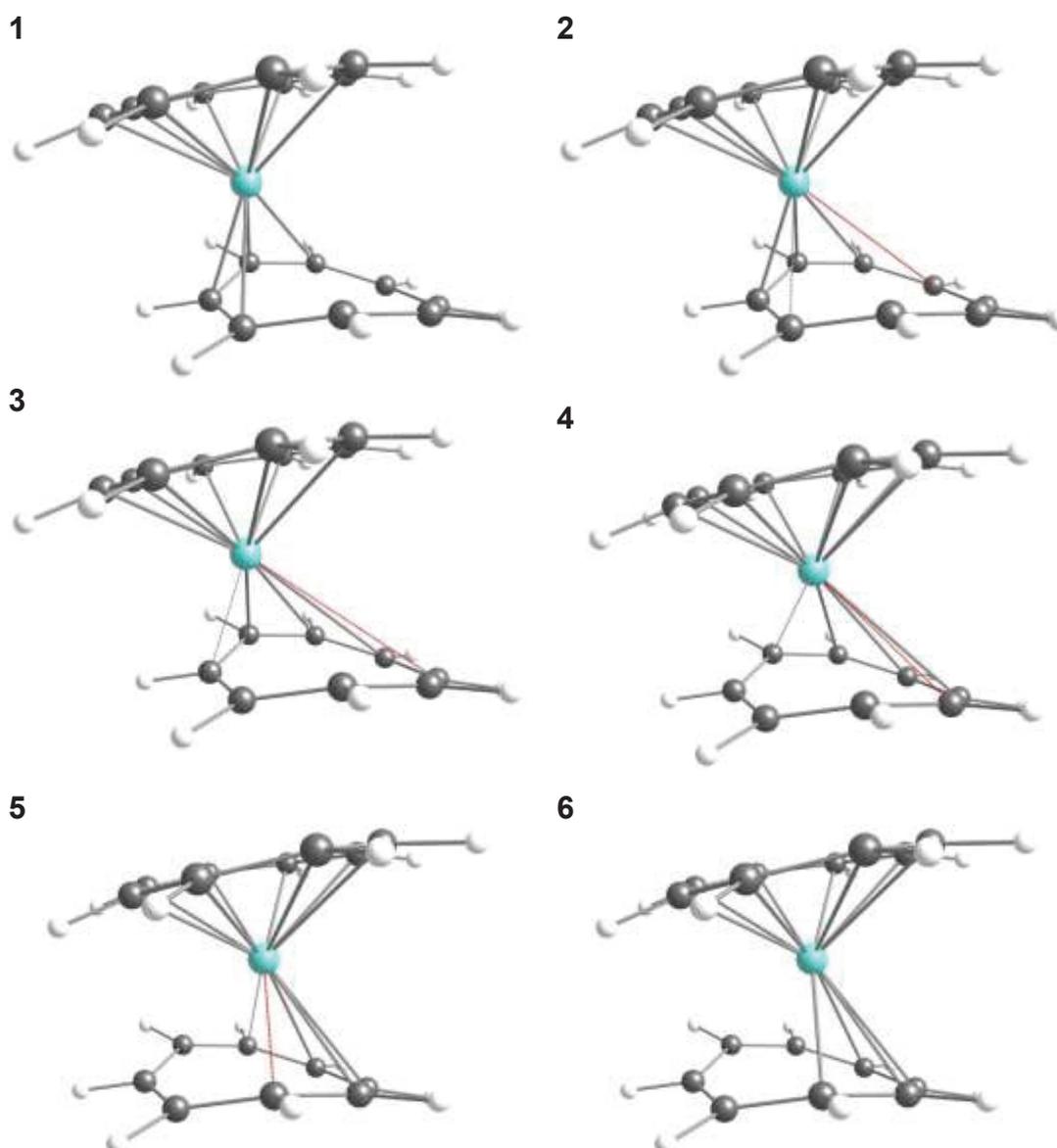


FONTE: A autora (2023).

No  $[V(\text{cot})_2]$ , alguns tipos de movimentos intramoleculares podem ocorrer em solução, assim como no análogo de titânio discutido na próxima seção. O primeiro movimento é a rotação do anel  $\eta^8$  em torno do eixo da sua ligação ao vanádio. Em relação ao anel  $\eta^4$ , pode ocorrer o deslocamento (“walking” – FIGURA 28) do metal

no perímetro do anel, variando os quatro carbonos que fazem a ligação, o que já foi demonstrado para alguns compostos diamagnéticos por RMN,<sup>140</sup> e paramagnéticos por ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*).<sup>83</sup> Este deslocamento pode ser visto como uma migração da unidade “M–butadieno” na extensão do anel, e, como os demais tipos de movimento, tem frequência dependente da temperatura. Além destes, as evidências de RMN indicam a existência de um terceiro movimento, a fluxionalidade (interconversão de hapticidade) entre os anéis  $\eta^4$  e  $\eta^8$  para complexos bis-ciclo-octatetraeno.<sup>83</sup>

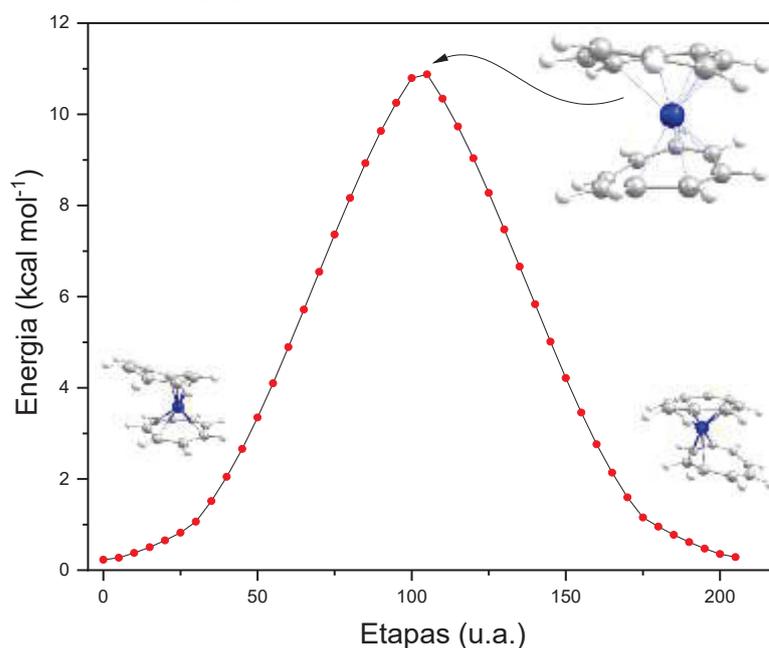
FIGURA 28 – REPRESENTAÇÃO DO MOVIMENTO DE “WALKING” DOS COMPLEXOS  $[V(\text{cot})_2]$  E  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$ . AS LINHAS TRACEJADAS VERMELHAS REPRESENTAM AS NOVAS LIGAÇÕES FORMADAS, ENQUANTO AS TRACEJADAS CINZAS INDICAM AS LIGAÇÕES QUE SERÃO DESFEITAS PARA A FORMAÇÃO DAS NOVAS



FONTE: A autora (2024).

É importante ressaltar que os estudos de RMN da literatura são antigos e não apresentam cálculos teóricos das barreiras de energia e dos estados de transição destas interconversões moleculares.<sup>140,141</sup> Estudos de ENDOR realizados para o  $[V(\text{cot})_2]$  sugerem que, em solução congelada, os movimentos intramoleculares apresentem uma distribuição de energias de ativação, as quais dependeriam da geometria (não muito bem definida) da “gaiola” formada pelas moléculas do solvente na solução congelada. Um cálculo de estado de transição, realizado pelo doutorando Lucas G. Fachini do PPGQ/UFPR, mostrou que o processo da interconversão (fluxionalidade)  $\eta^4 \leftrightarrow \eta^8$  apresenta uma barreira de 11 kcal mol<sup>-1</sup>, quando simulado no vácuo (FIGURA 29), que é compatível com a fluxionalidade observada por RMN para análogos diamagnéticos como o  $[Ti(\text{cot})_2]$  e  $[Zr(\text{cot})_2]$  em solução à temperatura ambiente.<sup>140,141</sup>

FIGURA 29 – ESTADO DE TRANSIÇÃO E BARREIRA DE INTERCONVERSÃO DOS ANEIS  $\eta^4 \leftrightarrow \eta^8$  PARA O  $[V(\text{cot})_2]$ . OS CÁLCULOS FORAM REALIZADOS POR OTIMIZAÇÃO DO ESTADO DE TRANSIÇÃO, SEGUIDO DE CÁLCULO DE IRC (COORDENADA INTRÍNSECA DE REAÇÃO) NO NÍVEL DE TEORIA wb97xd/def2-qzvp<sup>102,142</sup>



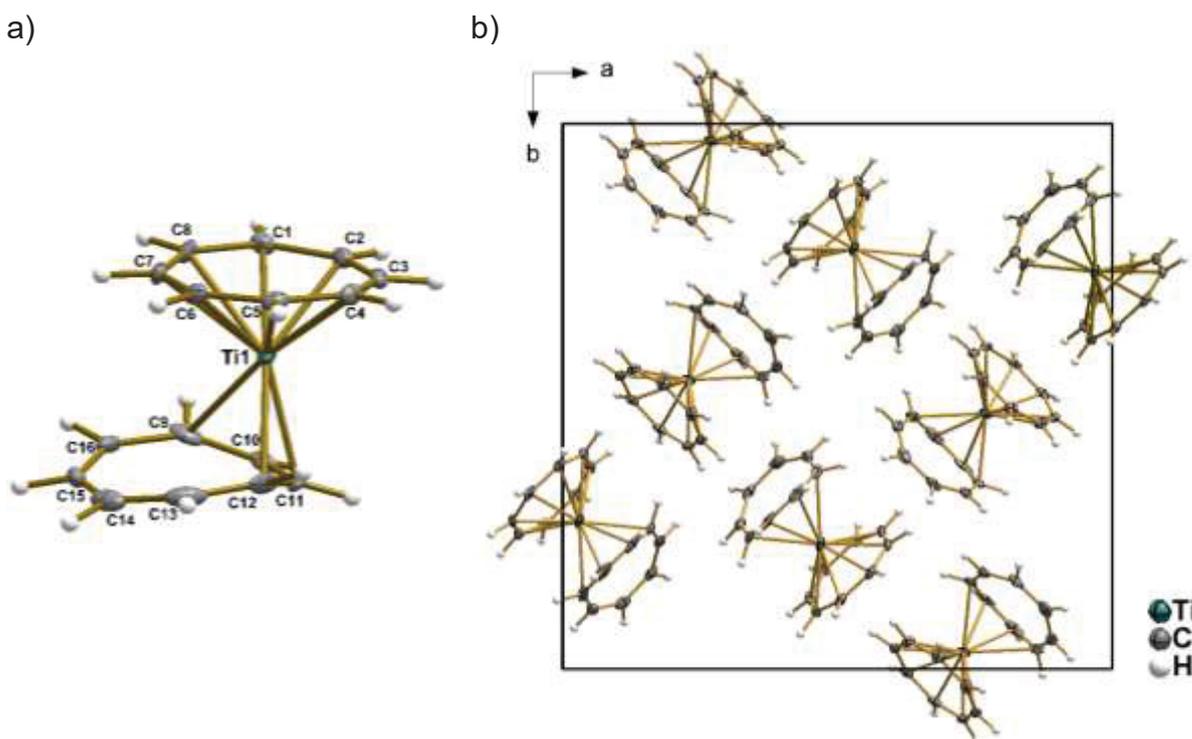
FONTE: Lucas G. Fachini (2023).

#### 4.1.4 Síntese e caracterização do $[Ti(\text{cot})_2]$ – análogo diamagnético do $[V(\text{cot})_2]$

A estrutura cristalográfica parcial desta molécula foi brevemente documentada na literatura, sem que dados completos tenham sido apresentados.<sup>143</sup> A publicação menciona a obtenção acidental do  $[Ti(\text{cot})_2]$  na reação de alcóxidos de titânio com

alquilas de alumínio, na presença de excesso de ciclo-octatetraeno.<sup>144</sup> Neste trabalho, conduzimos uma síntese equivalente à utilizada para o  $[V(\text{cot})_2]$ , a qual é mais simples e direta comparada à já descrita. Durante a síntese, o  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  é colocado para reagir com uma solução do ciclo-octatetraeno à qual é adicionado n-butil-lítio equivalente à metade da quantidade necessária para produzir o  $\text{cot}^{2-}$ . Os elétrons adicionais necessários à redução do cot são providos pela oxidação do titânio(III) ao estado de oxidação +IV, dando origem ao produto. Os cristais obtidos possuem formato de agulha e cor castanha-avermelhada e foram analisados por DRX de monocristal (FIGURA 30 e TABELA 1 DO ANEXO 3).

FIGURA 30 – (a) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$ , COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ÉLIPSÓIDES ENLOBAM 50% DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE ELETRÔNICA. (b) REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO AO LONGO DO EIXO c. CÓDIGO DE SIMETRIA (i):  $x, -y + \frac{1}{2}, z$



FONTE: Francielli S.S. Seckler (2023).

Conforme citado, a estrutura cristalina foi apenas parcialmente descrita na literatura, num relato de 1969 em que os autores citam a existência de desordem cristalográfica e afirmam que o refinamento estava em andamento; porém, não houve atualização desses dados posteriormente.<sup>143</sup> Os dados cristalográficos mencionados

nessa publicação (cristalização no sistema monoclinico  $Pb(C_2^2)$ ) são bastante diferentes dos determinados para o monocristal obtido neste trabalho (tetragonal  $I_4$ ).

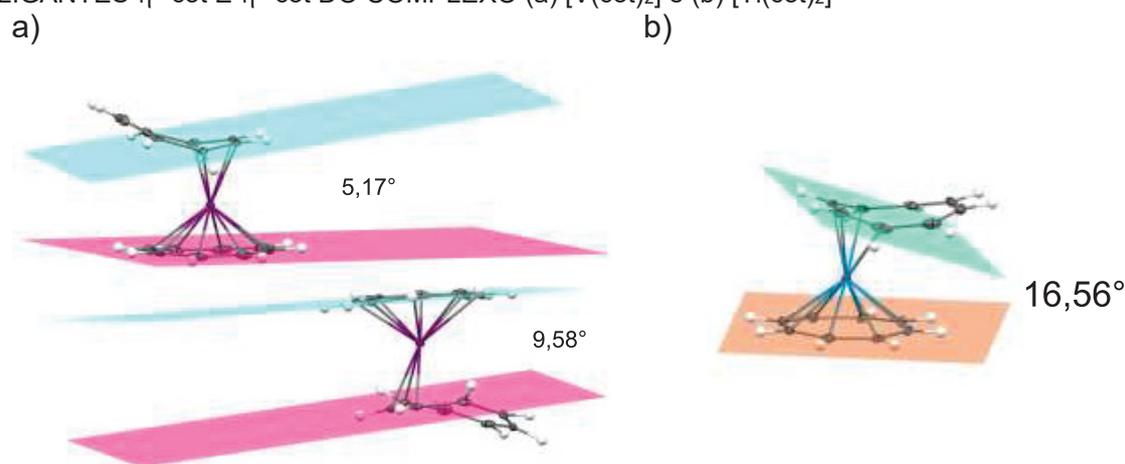
No caso desta molécula, a estrutura cristalográfica é de grande importância, pois o composto servirá como solvente sólido diamagnético para o  $[V(cot)_2]$ . Para que ocorra uma boa cocrystalização na preparação da solução sólida, é preciso que o complexo paramagnético se aloje da melhor maneira possível dentro da cela diamagnética e se dilua na extensão do cristal, evitando as interações dipolares entre os centros paramagnéticos. Diferenças significativas no volume das celas unitárias causaram problemas de cocrystalização e consequente piora dos tempos  $T_1$  e  $T_2$  nos estudos de coerência do  $[CpTi^{III}(cot)]$  (configuração  $d^1$ ) dissolvido em  $[CpTi^{IV}(cht)]$  ( $d^0$ ).<sup>61</sup>

Apesar da estrutura molecular análoga, com os anéis do ligante cot em hapticidades  $\eta^4$  e  $\eta^8$ , existem diferenças de cristalização do complexo paramagnético  $[V(cot)_2]$  e do diamagnético  $[Ti(cot)_2]$ . O sistema cristalino e o grupo espacial das duas moléculas são distintos ( $P2_12_12_1$  do sistema ortorrômbico para o vanádio *versus*  $I_4$  do sistema tetragonal para o titânio). O hábito cristalino também varia significativamente, de placa hexagonal (vanádio) para o formato acicular (agulha) no titânio. Apesar disso, a quantidade de moléculas que compõem a cela unitária (8) é a mesma e o volume também é muito semelhante,  $2360,9(3) \text{ \AA}^3$  para o complexo de vanádio e  $2368,2(3) \text{ \AA}^3$  para o de titânio, na mesma temperatura de coleta de dados (100K). A síntese da solução sólida, em quantidade necessária para caracterização e medidas, não foi concluída a tempo para a defesa desta tese, mas representa uma importante continuidade deste trabalho. Isto porque, como será discutido posteriormente, os resultados de  $T_1$  para o complexo  $[V(cot)_2]$  foram surpreendentemente bons, tornando essencial um estudo em temperaturas mais elevadas na solução sólida.

As distâncias de ligação Ti–C para o anel  $\eta^8$  (média de  $2,316 \text{ \AA}$ ) são semelhantes às encontradas para V–C no complexo paramagnético ( $2,287 \text{ \AA}$  na molécula **I**;  $2,288 \text{ \AA}$  em **II**). Assim como no  $[V(cot)_2]$ , este complexo apresenta comprimentos de ligação incomuns em relação aos carbonos “terminais” da unidade “ $\eta^4$ -butadieno” ( $2,434$  e  $2,495 \text{ \AA}$ ), mas que também são consideradas ligações por serem menores do que a soma dos raios de van der Waals. Por outro lado, o ângulo de inclinação do melhor plano do anel  $\eta^8$  em relação ao melhor plano dos quatro carbonos ligados ao metal no anel  $\eta^4$  é bem maior no caso do complexo com titânio.

Ou seja, há um grande desvio da coplanaridade dos anéis neste caso (FIGURA 31), embora não haja diferença de temperatura, pois ambas as coletas de dados para a resolução das estruturas moleculares foram feitas a 100(2) K. O impacto destas diferenças de cristalização só poderá ser avaliado após as análises da solução sólida.

FIGURA 31 – ÂNGULO DIÉDRICO ENTRE OS MELHORES PLANOS OBTIDOS PARA OS LIGANTES  $\eta^4$ -cot E  $\eta^8$ -cot DO COMPLEXO (a)  $[V(\text{cot})_2]$  e (b)  $[Ti(\text{cot})_2]$



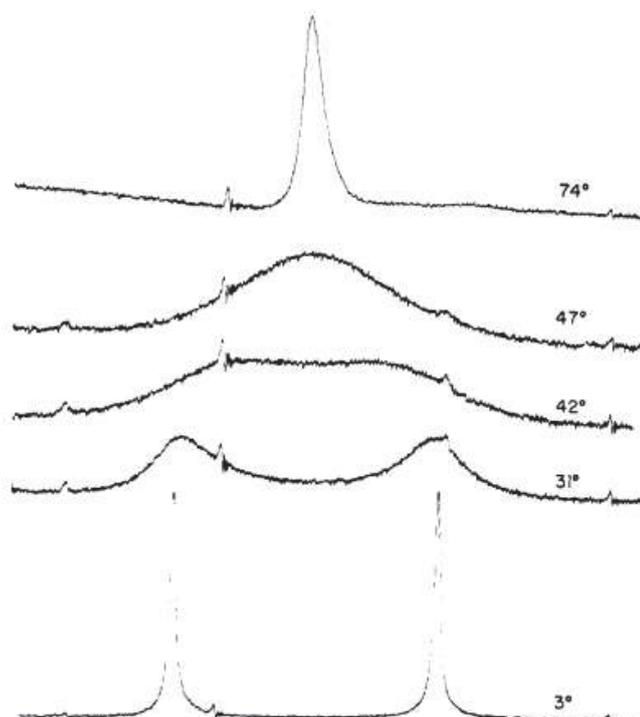
FONTE: A autora (2024).

Um estudo por RMN de  $^1\text{H}$  de um complexo semelhante contendo tântalo(V),  $[Ta(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CH}_3)]$ , mostrou que cada um dos ligantes ( $\eta^4$ ,  $\eta^8$ ) apresenta um pico de ressonância distinto na faixa de temperaturas de 3 °C até cerca de 30 °C (FIGURA 32). A menor temperatura empregada nestes experimentos foi de -10 °C, limitada pelo ponto de fusão do solvente *o*-diclorobenzeno (-17,03 °C), pela viscosidade da solução e a solubilidade do complexo. No caso do anel  $\eta^8$  um sinal único de ressonância de  $^1\text{H}$  já era esperado, uma vez que o movimento de rotação do anel em solução faz com que os spins nucleares experimentem o mesmo campo magnético externo e produzam apenas um sinal.<sup>145</sup> Porém, para o anel  $\eta^4$  esperava-se inicialmente que outros sinais, referentes aos hidrogênios dos carbonos não coordenados e que experimentam um ambiente químico distinto dos demais, fossem detectados. Porém, conforme mencionado anteriormente, o movimento de “walking” pode explicar o único sinal registrado também para o anel tetra-hapto nas temperaturas relativamente altas empregadas na análise de RMN.

Com o aumento da temperatura (FIGURA 32), os dois singletos se alargam e se fundem em um único sinal com integral 16; ainda, os autores afirmam que este processo é reversível. Tal observação refere-se ao fenômeno de interconversão

(fluxionalidade) dos anéis  $\eta^4$  e  $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, conforme discutido para o complexo [V(cot)<sub>2</sub>].<sup>145</sup> Os valores de  $\Delta G$  de ativação obtidos experimentalmente para o processo de inversão de anel ( $\eta^4 \leftrightarrow \eta^8$  "ring flipping") nos complexos [M( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(CH<sub>3</sub>)], M = Nb (17,5 kcal mol<sup>-1</sup>) e Ta (15,7 kcal mol<sup>-1</sup>), são comparáveis ao  $\Delta G$  experimental relatado para [Ti( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)] (16,7 kcal mol<sup>-1</sup>),<sup>140,145</sup> e ao calculado como 11 kcal mol<sup>-1</sup> para o [V(cot)<sub>2</sub>] neste trabalho. Infelizmente, em vista dos problemas sérios de manutenção dos espectrômetros de RMN enfrentados no DQUI/UFPR, não houve tempo hábil para a realização de medidas análogas para o [Ti(cot)<sub>2</sub>] por RMN de <sup>1</sup>H com um campo magnético mais forte e em temperaturas mais baixas, nas quais acreditamos ser possível observar a resolução dos sinais do anel tetra-hapto e caracterizar experimentalmente o fenômeno de interconversão dos anéis.

FIGURA 32 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup>H (100 MHz) COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA REGISTRADO PARA O COMPLEXO [Ta( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(CH<sub>3</sub>)] EM O-DICLOROBENZENO



FONTE: Schrock *et al.* (1976).

Este processo fluxional também foi relatado em 1973, embora muito brevemente, para o [Ti(cot)<sub>2</sub>]. Como os dados preliminares da estrutura cristalina, reportados em 1972, já mostravam ligações metal-anel não equivalentes em um anel C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> planar e outro "dobrado", os autores propuseram que o ciclo-octatetraeno dobrado seria neutro, enquanto o polieno planar seria aniônico (2-). Assim, o metal

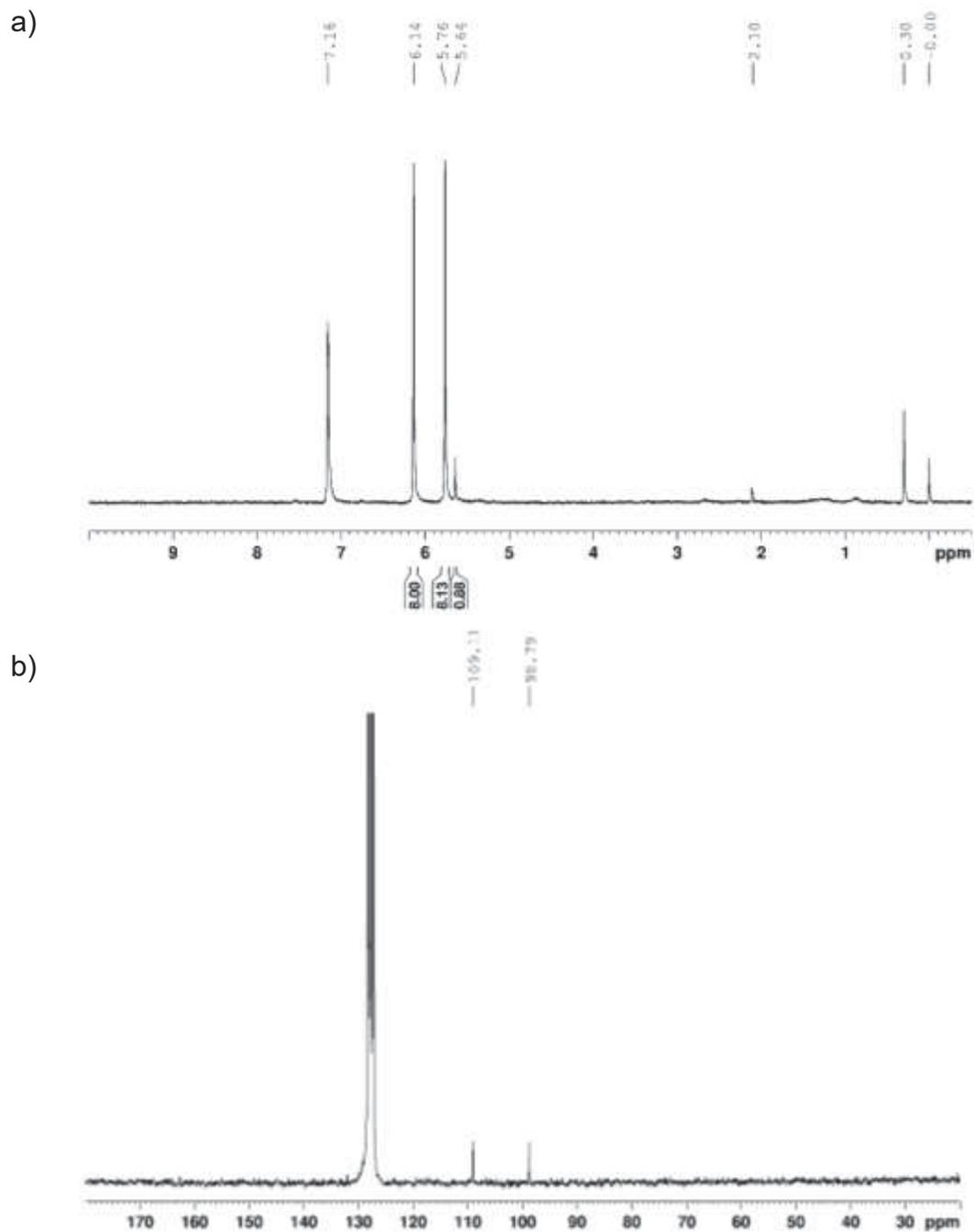
apresentaria um estado de oxidação formal +II e a fluxionalidade seria racionalizada por uma reação redox intramolecular, na qual ocorreria a transferência formal de dois elétrons de um anel C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> para o outro, levando à inversão desses dois anéis.<sup>140</sup> No entanto, tal proposta foi baseada apenas em dados de RMN de <sup>1</sup>H similares aos apresentados na FIGURA 32, sem qualquer evidência clara de transferência de elétrons. Ainda, o titânio é um *early-transition metal* que, no estado de oxidação +II tem uma alta tendência à oxidação, particularmente para titânio(IV), e à formação de metalaciclos na coordenação com alcenos. Esta tendência é pouco compatível com a manutenção do estado de oxidação baixo como sugerido pelos autores.

No presente trabalho, a rota sintética foi projetada para envolver a oxidação do titânio(III) do material de partida a titânio(IV) e a concomitante redução do ciclo-octatetraeno a cot<sup>2-</sup>, uma vez que o n-butil-lítio não foi adicionado em quantidade suficiente para suprir todos os elétrons necessários. Seria possível supor que, no lugar da oxidação, uma quantidade estequiométrica de n-butil-lítio reduzisse o titânio(III) a titânio(II); conseqüentemente, a metade das moléculas do ligante permaneceria neutra. Isto geraria titânio(II) no meio reacional, conforme sugerido na literatura.<sup>140</sup> Entretanto, a mesma estratégia sintética foi utilizada para o complexo de vanádio e levou a um produto com o metal no estado de oxidação formal +IV, confirmado pela técnica de RPE. Já no [Ti(cot)<sub>2</sub>], a RMN e a RPE não são capazes de distinguir o estado de oxidação do titânio, pois, no campo ligante dos complexos-sanduíche, tanto a configuração d<sup>0</sup> do titânio(IV) quanto a d<sup>2</sup> do titânio(II) geram complexos diamagnéticos. Dados de XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raios X) poderiam contribuir para esta distinção, e uma investigação completa da estrutura destas moléculas (experimental e teórica) será realizada como continuidade deste trabalho, a fim de contribuir com a elucidação destes mecanismos de interconversão molecular em solução.

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H que registramos em C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> neste trabalho (FIGURA 33a) foi obtido num espectrômetro de 200 MHz à temperatura ambiente. Observamos dois simpletos em 6,14 e 5,76 ppm, sem resolução de multipletos em vista do processo de “walking” citado anteriormente. O sinal em 7,16 ppm deve-se ao solvente e o sinal em 0,30 ppm à graxa de silicone que é utilizada na vidraria de Schlenk.<sup>146</sup> Os sinais em 2,10 (metila do tolueno do meio reacional) e 5,64 ppm (ciclo-octatetraeno livre) são resíduos da síntese. De forma análoga, o espectro de RMN de <sup>13</sup>C mostrou sinais

em 109,11 e 98,79 ppm para carbonos equivalentes em cada um dos ligantes (FIGURA 33b). Conforme mencionado, não tivemos a oportunidade de conduzir o estudo com variação de temperatura para avaliar a coalescência ou possível separação desses sinais.

FIGURA 33 – ESPECTRO (a) DE RMN DE  $^1\text{H}$  (200,11 MHz); (b) DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  (50,35 MHz) DO  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$  EM  $\text{C}_6\text{D}_6$ . A REFERÊNCIA INTERNA UTILIZADA FOI O TETRAMETILSILANO (0,00 ppm)



O complexo também foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho; porém, devido à similaridade da discussão apresentada para o complexo  $[V(cot)_2]$ , o espectro experimental comparado ao do complexo de vanádio encontra-se na FIGURA 1 DO ANEXO 3. A análise elementar do complexo apresentou valores próximos ao esperado para a fórmula molecular (valores teóricos: 75,02% para C e 6,30% para H, e experimentais: C 72,31% e H 6,04%). Este resultado ainda precisará ser melhorado na continuidade deste trabalho.

#### 4.1.5 Medidas espectroscópicas de tempos de relaxação e estudos de deposição em Au(111) – complexos $[FluTi(cot)]$ e $[V(cot)_2]$

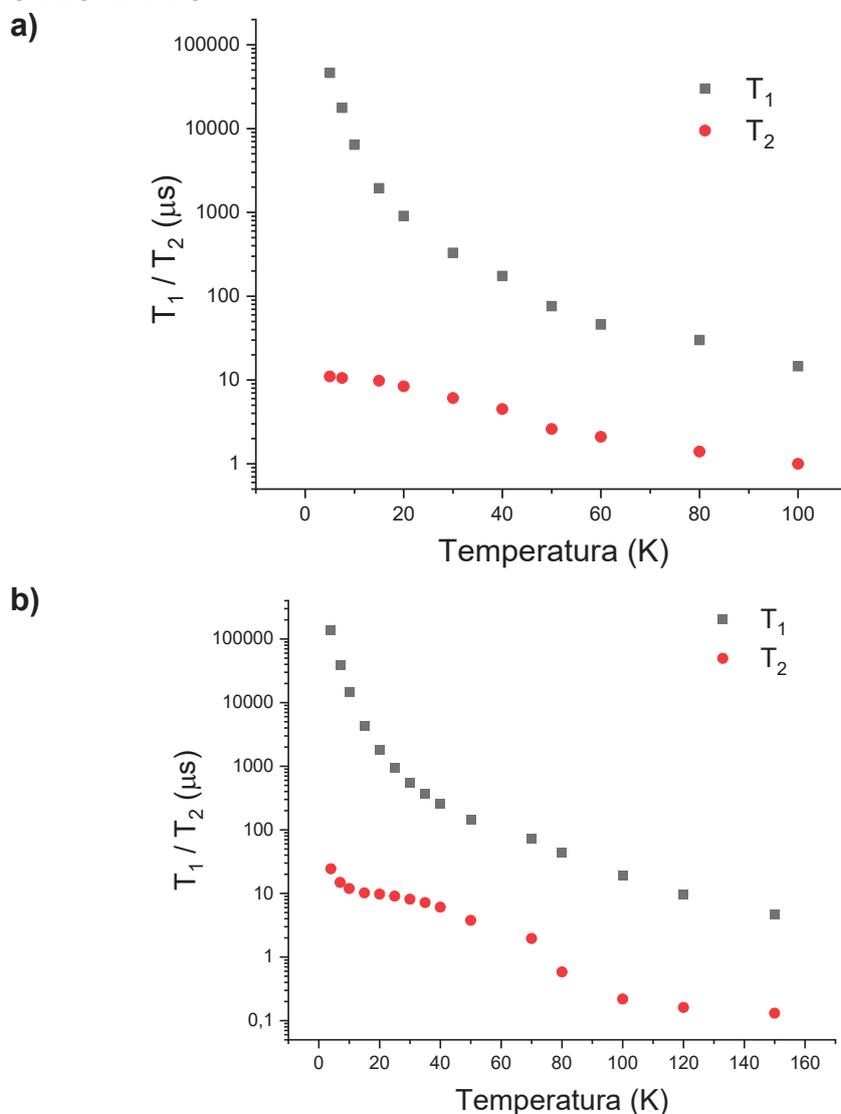
##### 4.1.5.1 Medidas de $T_1$ e $T_2$

As medidas de  $T_1$  e  $T_2$  com variação de temperatura para os complexos  $[FluTi(cot)]$  e  $[V(cot)_2]$  foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Torino, na Itália, em soluções congeladas dos complexos em tolueno deuterado ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ). O solvente deuterado foi utilizado para minimizar a interação spin-spin entre o elétron desemparelhado nos candidatos a *qubit* e os núcleos dos átomos de hidrogênio ( $^1H$ ) no solvente, que contribuem para a diminuição do tempo de coerência. Estes estudos poderão ser expandidos futuramente com a solução sólida de  $[V(cot)_2]$  em  $[Ti(cot)_2]$ . Apesar desta possibilidade, é relevante lembrar que, nos resultados obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa nas soluções sólidas do  $[CpTi^{III}(cot)]$  e  $[CpV^{IV}(cht)]$  (complexos de íons  $d^1$ ), ambas preparadas por cocrystalização em  $[CpTi^{IV}(cht)]$  ( $d^0$ ), os valores de  $T_2$  foram mais baixos do que os medidos nas respectivas soluções congeladas em tolueno- $d_8$ .<sup>91</sup> Isso foi atribuído à interação dipolar (intermolecular) entre o spin eletrônico dos complexos paramagnéticos e o spin nuclear dos hidrogênios nos anéis do solvente sólido.

Na cela unitária da solução sólida, os núcleos de  $^1H$  das moléculas do solvente  $[CpTi^{IV}(cht)]$  encontram-se numa distribuição de distâncias em relação aos íons centrais das moléculas do soluto paramagnético. Nesta distribuição, é possível que um número suficientemente alto de núcleos esteja situado a uma distância eficiente em causar decoerência.<sup>91</sup> Outra dificuldade está no ajuste da concentração da solução sólida, pois os spins eletrônicos precisam estar suficientemente diluídos para

minimizar a decoerência, mas ainda devem ser detectáveis pela técnica de RPE pulsada, através da qual as medidas de  $T_1$  e  $T_2$  são feitas. Em outras palavras, ainda há muito a ser desenvolvido com relação a estes procedimentos de cocristalização ou cossублиmação para otimizar o acesso a resultados que realmente reflitam as propriedades de relaxação do spin eletrônico “isolado” em temperaturas mais altas (principal vantagem da solução sólida). Os resultados de  $T_1$  e  $T_2$  em solução com tolueno deuterado são apresentados na FIGURA 34 para os complexos (a) [FluTi(cot)] e (b) [V(cot)<sub>2</sub>].

FIGURA 34 – EFEITO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NOS VALORES DE  $T_1$  E  $T_2$  PARA (a) [FluTi(cot)] E (b) [V(cot)<sub>2</sub>], DETERMINADOS POR RPE PULSADA EM SOLUÇÕES 1,0 mmol L<sup>-1</sup> EM TOLUENO DEUTERADO



FONTE: A autora (2023).

Os valores de  $T_1$  para os complexos [FluTi(cot)] e [V(cot)<sub>2</sub>], comparados aos obtidos para os outros dois complexos já sintetizados pelo grupo, [CpTi(cot)] e [CpV(cht)],<sup>91</sup> são apresentados na TABELA 3.

TABELA 3: VALORES DE  $T_1$  (5 K) PARA OS COMPLEXOS-SANDUÍCHE DE INTERESSE DESTE TRABALHO E NÚMEROS DE ONDA DAS VIBRAÇÕES DE ENERGIA MAIS BAIXA, CALCULADAS NO VÁCUO/EM TOLUENO POR DFT. OS RESULTADOS SÃO APRESENTADOS PARA AS MEDIDAS REALIZADAS A 5 K PARA PERMITIR COMPARAÇÃO NAS MESMAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Complexo	$T_1$ (ms) <sup>(a)</sup>	$\bar{\nu}_{rotação}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}_{bending}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}_{outros}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>(b)</sup>
[CpTi(cot)]	<b>30</b> (5 K)	8,9 / 22,0	115,5 / 111,0 115,5 / 115,0	-
[CpV(cht)]	<b>16</b> (5 K)	43,2 / 42,4	138,2 / 135,5 139,4 / 138,0	-
[FluTi(cot)]	<b>46</b> (5 K)	31,7 / 31,5	87,15 / 83,1 90,17 / 84,7	102,1 / 101,4 129,4 / 129,6 130,9 / 130,1 156,0 / 154,9
[V(cot) <sub>2</sub> ]	<b>105</b> (5 K)	8,9 / 10,1	79,2 / 80,5 140,8 / 140,1	69,2* / 66,6* 150,7 / 152,0

<sup>(a)</sup> As temperaturas de medida são apresentadas entre parênteses. Concentração das soluções em tolueno deuterado: 1,0 mmol L<sup>-1</sup>.

\* Modo vibracional que envolve apenas a “parte dobrada” (não coordenada) do anel tetra-hapto.

<sup>(b)</sup> Outros modos vibracionais de energia baixa (< 200 cm<sup>-1</sup>).

FONTE: A autora (2024).

Para os complexos [CpTi(cot)], [CpV(cht)] e [FluTi(cot)], os tempos de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) apresentam a mesma ordem de grandeza. Por outro lado, é importante destacar o valor medido para o [V(cot)<sub>2</sub>], que chegou a atingir 140 ms a 4 K. Para o [V(cot)<sub>2</sub>], o valor encontrado a 10 K (14,8 ms) é superior ao reportado para o complexo recorde de referência, [V(C<sub>8</sub>S<sub>8</sub>)<sub>3</sub>] (10,8 ms), nas mesmas condições experimentais.<sup>57</sup> Para este último, [V(C<sub>8</sub>S<sub>8</sub>)<sub>3</sub>], a temperatura de 10 K foi a mais baixa empregada nas análises publicadas na literatura.

Conforme se pode observar na FIGURA 34,  $T_1$  diminui substancialmente com a elevação da temperatura. O processo de relaxação spin-rede parece ser determinado pelo acoplamento entre o spin eletrônico do metal e alguns modos vibracionais de energia baixa (abaixo de 200 cm<sup>-1</sup>) característicos destes complexos e ativos nas temperaturas de análise. Para o [CpTi(cot)] e o cátion ferrocênio, [Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>, o primeiro destes modos (rotação simultânea dos dois anéis poli-insaturados) foi identificado como o principal responsável por este tipo de relaxação

nas temperaturas mais baixas (até 30-50K dependendo do complexo), com contribuição dos modos seguintes à medida que a temperatura aumenta.<sup>52,61</sup> Nas temperaturas baixas, os estados vibracionais de menor energia são os mais populados e, mesmo que não possuam um alto coeficiente de acoplamento spin-fônon, tornam-se os principais responsáveis pela relaxação.<sup>52,61</sup> Para ampliar esta discussão, comparamos na TABELA 3 os valores medidos de  $T_1$  e as energias dos primeiros modos vibracionais (calculados no vácuo e em tolueno, neste caso pelo modelo CPCM) para os complexos aqui sintetizados e os obtidos anteriormente pelo grupo.<sup>91</sup> A magnitude do coeficiente de acoplamento spin-fônon é igual à primeira derivada da variação do fator  $g$  dos complexos (um dos parâmetros do Hamiltoniano de spin) em função do movimento relativo a cada vibração molecular.

Num primeiro momento, consideramos que complexos com anéis maiores e mais pesados, como o do  $\text{Flu}^-$ , apresentariam frequências mais altas nos primeiros modos vibracionais. Isso poderia resultar em  $T_1$  também mais alto, pois estes modos não estariam populados em temperaturas baixas. Isso foi verdade, mas o aumento em  $T_1$  não foi significativo. Uma possível explicação é que o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  apresenta sete modos vibracionais abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , os quais incluem outros movimentos além dos rotacionais e de *bending* dos anéis fluorenila e  $\text{cot}^{2-}$ , aumentando o número dessas vibrações em relação à molécula do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ . Em outras palavras, anéis mais complexos, como o do  $\text{Flu}^-$ , apresentam um número maior de vibrações possíveis, o que mostrou que o raciocínio não é tão simples.

Para o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , as medidas de  $T_1$  foram realizadas usando a sequência de pulsos de inversão-recuperação, como descrito no Experimental. O ajuste da curva de  $T_1$  versus temperatura da FIGURA 34a foi feito com a EQUAÇÃO 3 a seguir, que foi empregada com o objetivo de identificar as vibrações da rede cristalina (fônons ópticos) responsáveis pela relaxação spin-rede.<sup>76</sup> Os melhores parâmetros de ajuste para o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  foram bastante semelhantes aos obtidos para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , especialmente no que se refere à vibração de energia baixa,  $E_{\text{opt}}$  ( $29,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ), cujo valor está de acordo com a energia calculada de  $31,5 \text{ cm}^{-1}$  (TABELA 3). Esta vibração corresponde à rotação em sentidos opostos dos dois ligantes planares no  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , a qual, embora apresente um baixo coeficiente de acoplamento spin-fônon,<sup>61</sup> corresponde a um modo vibracional ativo nas temperaturas em que os dados da FIGURA 34 foram coletados. As vibrações subsequentes apresentam energias

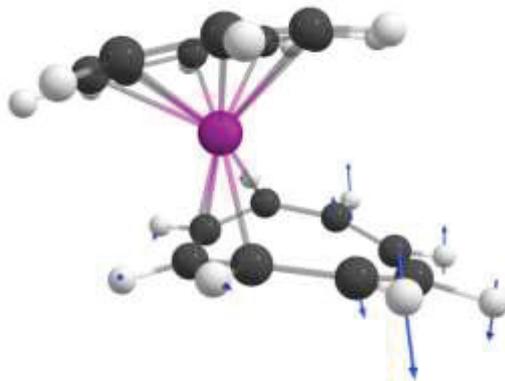
significativamente mais altas, acima de  $80 \text{ cm}^{-1}$ , e não influenciam significativamente os valores experimentais de  $T_1$  na faixa de temperaturas investigada.

$$T_1^{-1} = aT + b \frac{\exp\left(\frac{E_{opt}}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E_{opt}}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \quad \text{Eq. 3}$$

Na EQUAÇÃO 3, que expressa a dependência da taxa de relaxação spin-rede ( $1/T_1$ ) com a temperatura, o parâmetro  $a$  corresponde ao coeficiente de contribuição do mecanismo de relaxação do tipo direto, enquanto  $b$  é o coeficiente para a contribuição do mecanismo Raman, e está relacionado ao acoplamento spin-fônon.<sup>147</sup> A constante de Boltzmann é representada por  $k_B$ , e  $E_{opt}$  fornece o número de onda do modo óptico de menor energia responsável pela relaxação. No ajuste dos dados da Figura 3,  $a = 4,01 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$ ,  $b = 7600 \pm 600 \text{ s}^{-1}$  e  $E_{opt} = 29,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$  para o [FluTi(cot)], valores próximos aos determinados para o [CpTi(cot)] ( $a = 6,20 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$ ;  $b = 15900 \pm 50 \text{ s}^{-1}$ ;  $E_{opt} = 33,0 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ). No [CpTi(cot)], o acoplamento spin-fônon é mais significativo ( $b$  maior), o que é compatível com um valor menor de  $T_1$  (TABELA 3). Isto indica que, nas duas moléculas, a relaxação spin-rede se dá pelo mesmo mecanismo (Raman) através do acoplamento com fônons de energias próximas.

O [V(cot)<sub>2</sub>], por outro lado, apresentou um valor de  $T_1$  muito superior aos dos demais compostos, mesmo com vibrações de rotação e *bending* (movimento simultâneo dos anéis) em frequências mais baixas (TABELA 3). Neste caso, é possível que, devido à estrutura molecular distorcida do [V(cot)<sub>2</sub>], o elétron desemparelhado no SOMO ( $d_{z^2}$ ) seja menos sensível às vibrações de baixa energia dos ligantes do que nos outros complexos-sanduíche. Somado a isto, o segundo modo vibracional de menor energia, marcado com (\*) na TABELA 3, não inclui significativamente o metal, envolvendo principalmente a parte não-coordenada do anel tetra-hapto (FIGURA 35).

FIGURA 35 – REPRESENTAÇÃO DO MODO VIBRACIONAL (DE ENERGIA CALCULADA 69,2  $\text{cm}^{-1}$  NO VÁCUO OU 66,6  $\text{cm}^{-1}$  EM TOLUENO) QUE ENVOLVE PRINCIPALMENTE OS CARBONOS NÃO-COORDENADOS DO ANEL TETRA-HAPTO NO COMPLEXO  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ . ESTE MODO VIBRACIONAL FOI PREVISTO POR CÁLCULO TEÓRICO COM O USO DO PROGRAMA ORCA 5.0.4<sup>92</sup>



FONTE: A autora (2024).

Como as medidas de  $T_1$  e  $T_2$  para os complexos descritos nesta tese foram realizadas em soluções congeladas com tolueno- $d_8$ , investigamos se a presença do solvente afetaria a energia dos modos vibracionais da rede e poderia, portanto, influenciar os tempos de relaxação. No estudo anterior do nosso grupo de pesquisa com os complexos  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ ,<sup>61,91</sup> mostramos que os dois complexos apresentam sensibilidades diferentes à adição do solvente. Para o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , o modo vibracional de rotação dos anéis muda de aproximadamente 9  $\text{cm}^{-1}$  no vácuo para 22  $\text{cm}^{-1}$  com a adição do solvente; já no  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  ele muda minimamente, de 43,2  $\text{cm}^{-1}$  para 42,4  $\text{cm}^{-1}$ . Isto mostra que no  $[\text{CpV}^{\text{IV}}(\text{cht})]$ , que é uma molécula mais compacta do que a do  $[\text{CpTi}^{\text{III}}(\text{cot})]$  e já apresenta vibrações mais energéticas no vácuo (ver TABELA 3 para exemplos), o efeito do solvente é menos perceptível. Neste trabalho, realizamos cálculos vibracionais semelhantes para os complexos  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  considerando o efeito do campo eletrostático do solvente, mas concluímos que as diferenças apresentadas na TABELA 3 não permitem racionalizar os valores altos de  $T_1$  registrados para o  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ . Sendo assim, a distorção molecular continua sendo a resposta mais coerente para os valores altos do tempo de relaxação spin-rede apresentados pelo  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ . Já os resultados das medidas de  $T_2$  (nas mesmas soluções empregadas para a determinação de  $T_1$ ) foram resumidos na TABELA 4 para os quatro complexos de interesse do grupo, visando possibilitar uma comparação produtiva.

TABELA 4: VALORES DE  $T_2$  E DISTÂNCIAS M...H INTRAMOLECULARES MÉDIAS PARA OS COMPLEXOS-SANDUÍCHE DE INTERESSE DESTE TRABALHO

Complexo	$T_2$ ( $\mu\text{s}$ ) a 10 K <sup>(a)(b)</sup>	Distâncias M...H médias (Å)
[CpTi(cot)]	19,5	2,94 (5H) 3,04 (8H)
[CpV(cht)]	9,7	2,89 (5H) 2,87 (7H)
[FluTi(cot)]	10,6	C <sub>5</sub> / 2,979 (1H) C <sub>6</sub> / 3,882 (2x2H) C <sub>6</sub> / 4,876 (2x2H)
[V(cot) <sub>2</sub> ]	11,9	$\eta^8$ / 3,10 (8H) $\eta^4$ / 3,83 (2H) $\eta^4$ / 2,62 (2H) $\eta^4$ / 4,65 (2H) $\eta^4$ / 2,72 (2H)

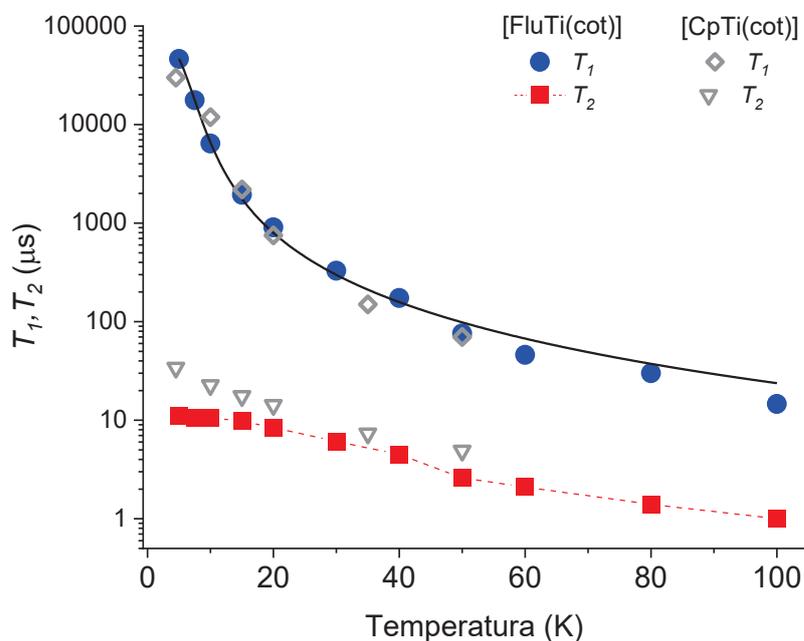
<sup>(a)</sup> Valores medidos à mesma temperatura, para facilitar a comparação.

<sup>(b)</sup> Concentração das soluções em tolueno deuterado: 1,0 mmol L<sup>-1</sup>.

FONTE: A autora (2023).

No caso de  $T_2$  (ou  $T_m$ , TABELA 4), a presença de apenas um hidrogênio no anel de cinco membros (mais próximo do metal) no [FluTi(cot)] poderia reduzir as interações spin-spin do elétron desemparelhado com o ligante  $\eta^5$  em comparação com o [CpTi(cot)]. No entanto, este hidrogênio (do anel C<sub>5</sub> da fluorenila) está localizado dentro da barreira de difusão de spin (fortemente acoplado com o spin eletrônico do titânio), não possuindo influência significativa no tempo de vida útil do estado de sobreposição quântica, aqui quantificado por  $T_2$ . Por outro lado, o ligante Flu<sup>-</sup> apresenta oito átomos de hidrogênio nos anéis benzênicos conjugados, os quais estão mais afastados do íon central. Isto afetou a relaxação spin-spin, pois, mesmo que a ordem de grandeza de  $T_2$  tenha sido mantida em relação ao [CpTi(cot)] (para o qual  $T_2 = 19,5 \mu\text{s}$  a 10 K na solução congelada a 1,0 mmol L<sup>-1</sup>),<sup>61</sup> o valor foi de aproximadamente a metade no [FluTi(cot)] (10,6  $\mu\text{s}$  na mesma temperatura e concentração). Nos valores experimentais de  $T_2$ , diferenças na decoerência induzida por fônons podem ser descartadas, uma vez que os espectros vibracionais de baixa energia do [FluTi(cot)] e [CpTi(cot)] são semelhantes, como discutido anteriormente. De fato, os valores de  $T_2$  dos dois compostos tendem a convergir com o aumento da temperatura, onde os fônons têm uma maior influência (FIGURA 36).

FIGURA 36 – VARIAÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO  $T_1$  E  $T_2$  COM A TEMPERATURA EM UMA SOLUÇÃO  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  DE  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  EM TOLUENO- $d_8$ , COMPARADA À DO  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ . A LINHA SÓLIDA PRETA PARA O  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  CORRESPONDE AOS VALORES DE  $T_1$  CALCULADOS COM A EQUAÇÃO 3. OBSERVAR QUE A ESCALA DA ORDENADA É LOGARÍTMICA



FONTE: A autora (2024).

Para confirmar a origem desta diferença nos valores de  $T_2$  entre o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  e o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , calculamos o tempo de coerência do  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  desconsiderando a importância da difusão de spins nucleares de  $^1\text{H}$ . Tal cálculo é descrito em detalhes na literatura<sup>61</sup> e considera que, das duas contribuições para  $T_m$  geralmente relevantes em temperaturas baixas (interações spin-spin dipolares e hiperfinas com núcleos magneticamente ativos), a primeira é desprezível na solução congelada (deuterada) devido à concentração muito baixa do complexo paramagnético. Assim, pode-se assumir que o tempo de coerência é determinado apenas pela interação super-hiperfina entre o spin eletrônico e os núcleos de  $^1\text{H}$ . Para esta última, por sua vez, que depende da distância na proporção  $1/r^3$ , na solução deuterada apenas os átomos de hidrogênio pertencentes à própria molécula podem contribuir.

Esta abordagem forneceu valores teóricos de  $T_2$  de  $59 \mu\text{s}$  e  $44 \mu\text{s}$  para  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , respectivamente. Para este último, o valor experimental ( $10,6 \mu\text{s}$ ) é quatro vezes menor do que o calculado. Esta diminuição acentuada de  $T_2$  no  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  pode ser atribuída com segurança à presença de oito átomos de hidrogênio fracamente acoplados dos grupos benzo (no ligante fluorenila) em comparação com os cinco átomos de hidrogênio fortemente acoplados e distribuídos

de maneira mais uniforme no ligante Cp do [CpTi(cot)]. A maior distância entre os átomos de hidrogênio dos anéis benzênicos e o centro paramagnético os coloca no limite da barreira de difusão de spin nuclear, diminuindo a proteção do elétron desemparelhado do titânio contra os mecanismos de decoerência por difusão de spin.

Já no caso dos complexos com vanádio, [CpV(cht)] ( $T_2 = 9,7 \mu\text{s}$  a 10 K na solução  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  ( $T_2 = 11,9 \mu\text{s}$ ), é provável que a interação hiperfina com o núcleo magneticamente ativo do  $^{51}\text{V}$  tenha causado a diminuição de  $T_2$ . Na comparação dos dois complexos sintetizados anteriormente pelo grupo,<sup>91</sup> [CpTi(cot)] e [CpV(cht)], que possuem estruturas análogas e nos quais todos os hidrogênios estão dentro da barreira de difusão de spin, parece seguro afirmar que a fonte de decoerência no [CpV(cht)] seja a presença de spin nuclear no vanádio. Neste contexto, cabe ressaltar que o isótopo 51 do vanádio ( $I = 7/2$ ) tem abundância natural de 99,8%, enquanto no titânio o isótopo de maior abundância (73,7%),  $^{48}\text{Ti}$ , não tem spin nuclear ( $I = 0$ ).

Para o [FluTi(cot)], como discutido acima, que possui oito hidrogênios distantes do núcleo de titânio (TABELA 4) e no limite da difusão de spin, a decoerência parece ser causada pela interação super-hiperfina do spin eletrônico desemparelhado com o spin nuclear desses átomos de hidrogênio. Porém, no caso do  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , que possui as duas fontes de decoerência, ainda não foi possível resolver ou quantificar a contribuição de cada tipo de spin nuclear ( $^{51}\text{V}$  ou  $^1\text{H}$ ) na dinâmica de spins do complexo. De qualquer forma, o  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  tem um desempenho superior aos complexos [CpV(cht)] e [FluTi(cot)], o que ainda precisa ser racionalizado, mas é um resultado bastante interessante, principalmente considerando a estabilidade ao ar do complexo  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ .

Cabe ressaltar que a TABELA 4 apresenta os dados de  $T_2$  determinados a 10 K para comparação, embora se saiba que valores mais altos são obtidos em temperaturas mais baixas. No caso do [CpTi(cot)], por exemplo, o melhor valor de  $T_2$ , de  $34 \mu\text{s}$ , foi registrado na solução congelada ( $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a 4,5 K, da mesma forma que para o  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , o valor máximo de  $24,4 \mu\text{s}$  tenha sido atingido a 4 K em concentração mais elevada ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Ou seja, um abaixamento de aproximadamente cinco graus levou a quase o dobro da constante de tempo da relaxação spin-spin nestes complexos.

Com esses resultados, concluímos que o [CpTi(cot)] possui a melhor combinação das características desejáveis para estudos de coerência envolvendo complexos-sanduíche do bloco *d* ( $S=1/2$ ). Neste caso, os hidrogênios estão dentro da barreira de difusão de spin nuclear e o titânio não tem núcleo magneticamente ativo abundante. Porém, quando depositado em monocamada sobre uma superfície de Au(111), ocorreu uma oxidação de parte das moléculas do complexo, o que limita seu uso como qubit molecular. Ainda, mesmo valores de  $T_2$  de 10-20  $\mu\text{s}$ , como os observados para o [FluTi(cot)] e o [V(cot)<sub>2</sub>], são bastante atrativos para moléculas ricas em hidrogênios e que possuem grande potencial para deposição em superfície. Para investigar a aplicação destas moléculas como *qubits*, nos quais o estado de sobreposição coerente deve ser criado na molécula depositada num substrato, o [FluTi(cot)] e o [V(cot)<sub>2</sub>] estão sendo testados em diferentes superfícies metálicas, sendo que os resultados para o [FluTi(cot)] em Au(111) já foram obtidos,<sup>76</sup> conforme a seção a seguir.

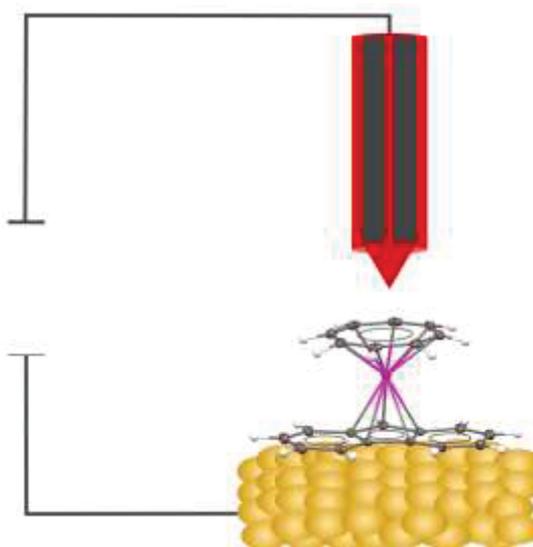
#### 4.1.5.2 Deposição em superfície – [FluTi(cot)] em Au(111)

O estudo da deposição de candidatos a *qubits* em superfícies tornou-se mais acessível devido aos avanços recentes em experimentos de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*), onde campos de micro-ondas acoplados à junção de tunelamento permitiram tanto a resolução de assinaturas de ressonância de spin eletrônico (RPE) de átomos e moléculas magnéticas, quanto o controle de suas propriedades coerentes de spin.<sup>148,149</sup> Os estudos de deposição de interesse desta tese foram realizados com o complexo [FluTi(cot)], porém, devem estender-se às outras moléculas conforme ocorra a continuidade do trabalho. Os resultados aqui obtidos podem ser comparados com os gerados pelo [CpTi(cot)] em ensaios de deposição semelhantes.<sup>72</sup> Os experimentos de deposição do [FluTi(cot)] e [CpTi(cot)] em Au(111) foram coordenados pela Profa. Giulia Serrano (Universidade de Florença, UNIFI), sob a supervisão da Professora Roberta Sessoli, da mesma universidade, em colaboração com o nosso grupo de pesquisa.

A racionalização dos resultados foi realizada através de diversas técnicas experimentais, incluindo STM, XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) e XMCD (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*), além de

cálculos teóricos no nível da Teoria do Funcional de Densidade em sistemas periódicos (pDFT) realizados pelo Prof. Matteo Briganti, também da UNIFI. De forma resumida, a técnica de STM consiste em deslocar uma ponta muito fina (geralmente composta por um material supercondutor) sobre uma superfície (FIGURA 37).

FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA INTERAÇÃO DA PONTA CONDUTORA DO MICROSCÓPIO STM COM UMA MOLÉCULA DE [FluTi(cot)] DEPOSITADA EM Au(111)



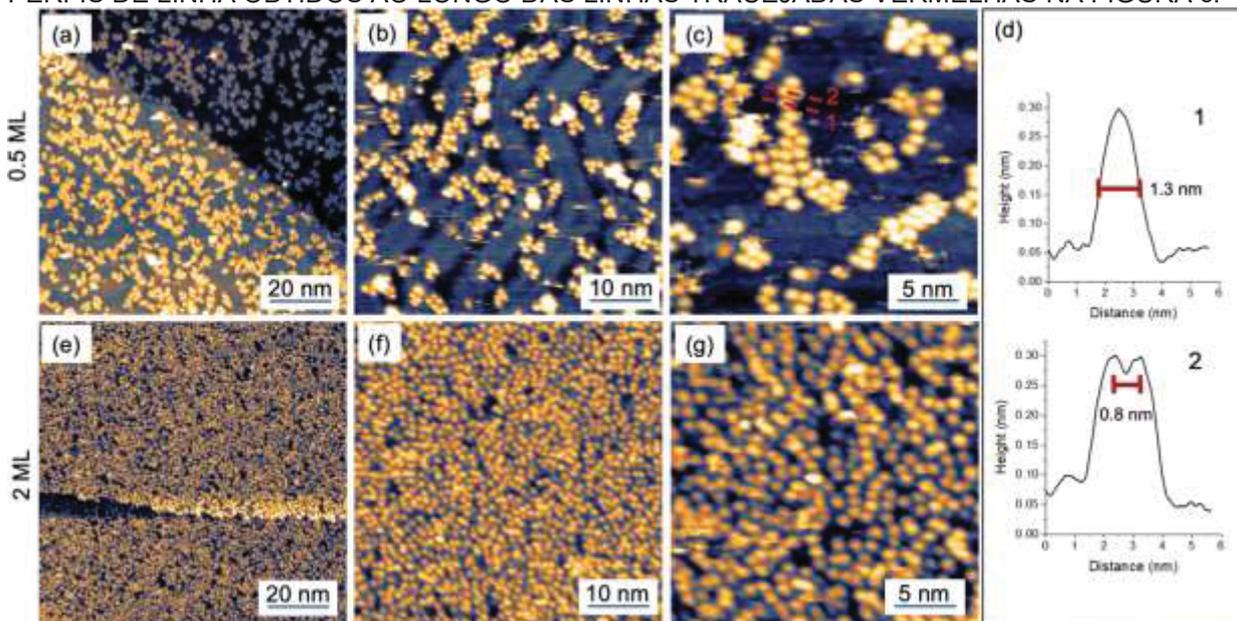
Fonte: A autora (2024).

A aplicação de uma diferença de potencial entre a ponta e a superfície gera tunelamento quântico, o que determina um fluxo de elétrons. Movendo a ponta sobre a superfície é possível medir as variações desse fluxo e obter uma imagem topográfica da superfície como resposta. Isso permite uma análise detalhada da deposição de moléculas, como foi realizado com o [FluTi(cot)] e é apresentado na FIGURA 38. A alta resolução da STM depende da variação da corrente de tunelamento com a distância entre os dois eletrodos de tunelamento, ou seja, a ponta metálica e a superfície escaneada.<sup>150,151</sup>

O complexo [FluTi(cot)] foi depositado por sublimação a uma temperatura de 385 K em condições de UHV (*Ultra High Vacuum* – Ultra Alto Vácuo) sobre um cristal único de Au(111), como descrito no Experimental. Com a exposição do substrato de Au(111) a um fluxo molecular por 20 minutos, foi observada uma sub-monocamada (ML, *monolayer*) com aproximadamente 50% de cobertura da superfície (0,5 ML), particularmente visível na FIGURA 38a. Na FIGURA 38b, o perfil de espinha de peixe, característico da superfície de Au(111), pode ser observado sob a camada molecular.

Apesar do substrato ter sido resfriado a 35 K para as medidas de STM, a alta mobilidade das moléculas dificultou a obtenção de imagens de alta resolução. Essa mobilidade sugere uma interação fraca com o substrato, o que é corroborado pelos cálculos de DFT.

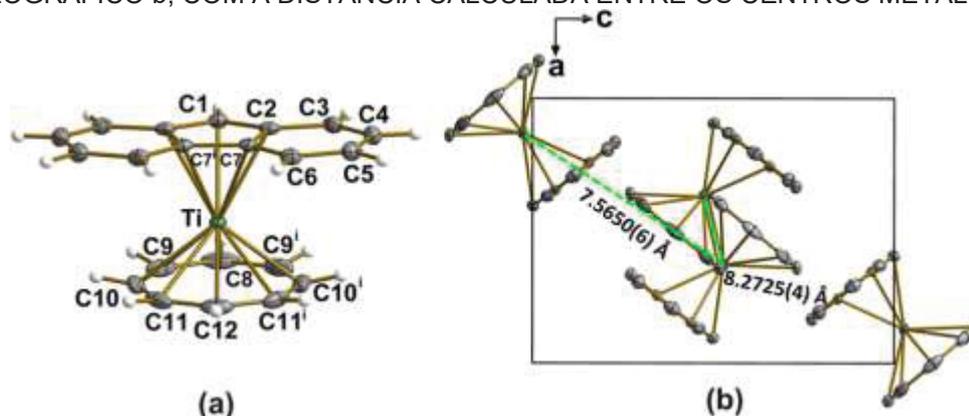
FIGURA 38 – IMAGENS DE STM (T= 35 K) DE UMA SUBCAMADA (50% DE COBERTURA) (a-c) E DE UM DEPÓSITO DE DUAS MONOCAMADAS (2 ML) (e-g) DO [FluTi(cot)] EM Au(111). (d) PERFIS DE LINHA OBTIDOS AO LONGO DAS LINHAS TRACEJADAS VERMELHAS NA FIGURA c.



FONTE: Wisbeck, S. *et al.* (2024).

Em ampliações maiores (FIGURA 38c e 38g), as moléculas aparecem arredondadas e brilhantes na superfície de ouro, sem exibir uma ordem preferencial. Essa ausência de organização molecular está em consonância com a baixa simetria do [FluTi(cot)], o que dificulta o empacotamento denso e de longo alcance em uma rede bidimensional, como aconteceu com o [CpTi(cot)]. O perfil de linha de uma única molécula e de duas moléculas adjacentes (linhas vermelhas tracejadas na FIGURA 38c) é mostrado na FIGURA 38d. A molécula individual, como observada no perfil de linha 1, possui uma dimensão lateral de cerca de 1,3 nm, em acordo com a simulação de STM via DFT para o [FluTi(cot)] (discutida abaixo), enquanto a distância entre moléculas, estimada pelo perfil de linha 2, é de aproximadamente 0,8 nm. Esse valor é comparável às distâncias entre as moléculas vizinhas mais próximas no cristal, que variam entre 0,76 e 0,83 nm (FIGURA 39b).

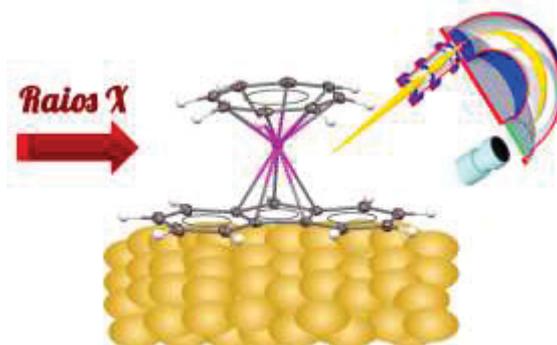
FIGURA 39 – (a) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE [FluTi(cot)], COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. (b) REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA AO LONGO DO EIXO CRISTALÓGRAFICO b, COM A DISTÂNCIA CALCULADA ENTRE OS CENTROS METÁLICOS



FONTE: Wisbeck, S. *et al.* (2024).<sup>76</sup>

As FIGURAS 38e–g mostram imagens de STM para uma amostra obtida aumentando o tempo de deposição para 70 minutos. Em concordância com as observações de sub-monocamada, as moléculas empacotam na superfície sem evidências de ordem e com uma distância média entre moléculas de cerca de 0,8 nm. Para verificar a ocorrência ou não de transferência de carga na interface entre a molécula e a superfície metálica no caso do [FluTi(cot)], uma camada molecular depositada em Au(111) foi investigada por espectroscopia XPS. Essa técnica é baseada no efeito fotoelétrico e utiliza raios X para ejetar elétrons do cerne (de átomos ou moléculas) presentes na superfície de uma amostra. A energia cinética e o número de elétrons ejetados são medidos, fornecendo informações detalhadas sobre o potencial de ionização dos elétrons nos subníveis internos dos átomos, e permitindo diferenciar os seus ambientes químicos e estados de oxidação (FIGURA 40).<sup>152</sup>

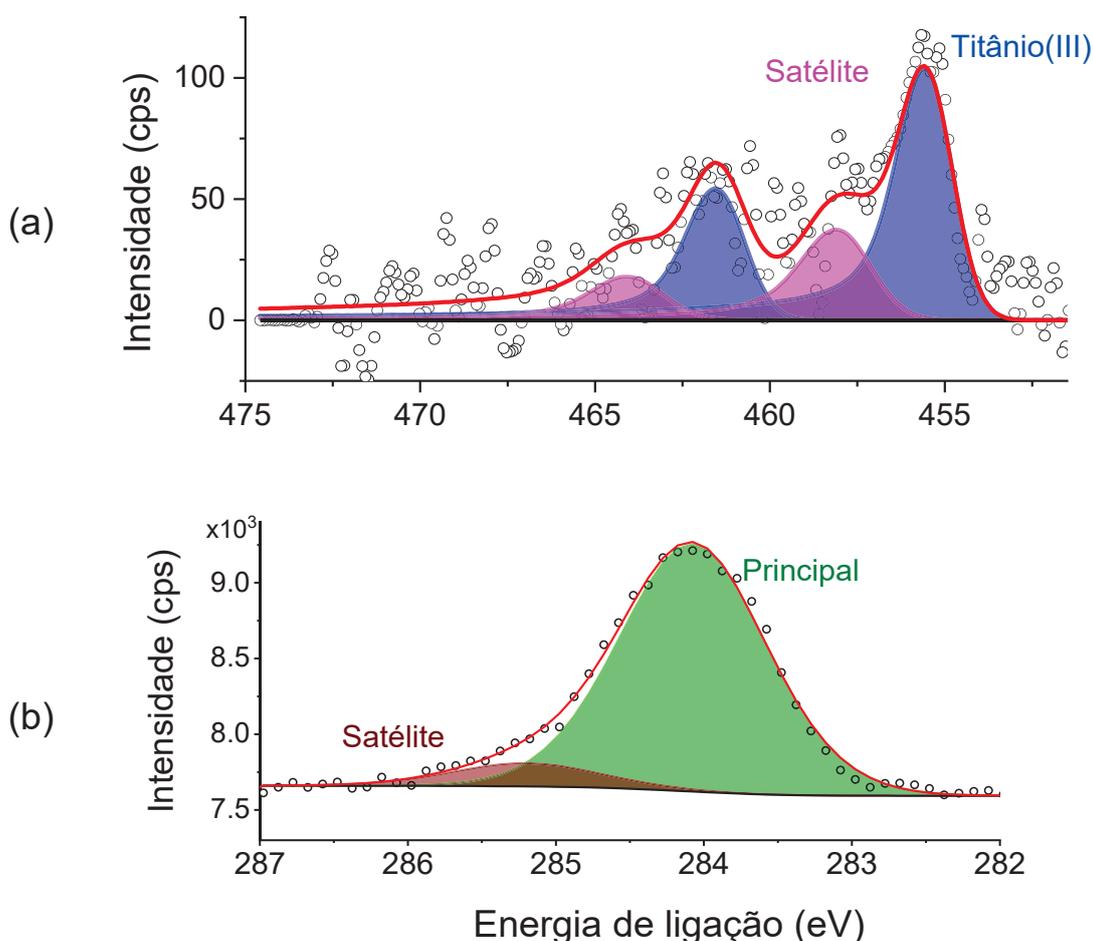
FIGURA 40 – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO PROCESSO DE EJEÇÃO DE ELÉTRONS DE NÍVEIS INTERNOS DOS ÁTOMOS DO [FluTi(cot)] PELA TÉCNICA DE XPS



FONTE: A autora (2024).

Os espectros gerados pela fotoexcitação dos subníveis Ti 2p (a) e C 1s (b) são apresentados na FIGURA 41. Os diferentes níveis de ruído nas regiões de C 1s e Ti 2p são decorrentes da baixa quantidade de centros de Ti na sub-monocamada de [FluTi(cot)] e da baixa razão Ti/C (1:21) na estrutura molecular. Na FIGURA 41a, o pico principal do estado Ti 2p<sub>3/2</sub> e o componente de acoplamento spin-órbita, Ti 2p<sub>1/2</sub>, são observados a 455,4 eV e 461,4 eV respectivamente (áreas azuis). Esses valores condizem com as energias de ligação de elétrons em espécies de titânio(III) apresentadas na literatura.<sup>72</sup> Os respectivos picos satélite (áreas rosas) aparecem em energias mais altas e são atribuídas à presença dos centros paramagnéticos de titânio(III) em um ambiente organometálico,<sup>153,154</sup> excluindo assim uma alteração redox em quantidade significativa de moléculas.

FIGURA 41 – ESPECTROS DE XPS DE Ti 2p (a) E C 1s (b) DE UMA SUBMONOCAMADA DE [FluTi(cot)] DEPOSITADA EM Au(111). CORES DOS PICOS: AZUL, PICOS PRINCIPAIS DE Ti<sup>III</sup>; ROSA, PICOS SATÉLITE DE Ti<sup>III</sup>; VERDE, COMPONENTE PRINCIPAL DE C 1s; MARROM, COMPONENTE SATÉLITE/SHAKE-UP DE C 1s



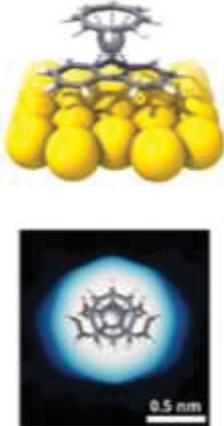
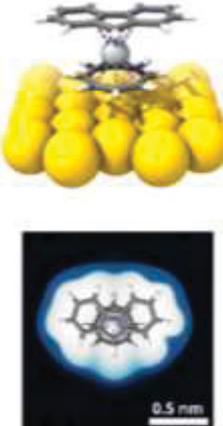
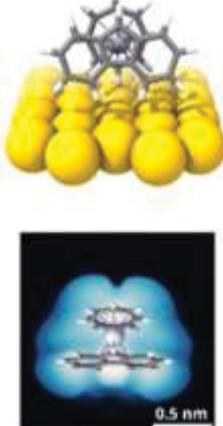
FONTE: Wisbeck, S. *et al.* (2024).<sup>76</sup>

As áreas em rosa referem-se aos vários processos de *shake-up* dos estados Ti 2p<sub>3/2</sub> e Ti 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. Os picos de *shake-up* são observados em espectros de XPS como sinais satélites, sendo geralmente registrados em energias ligeiramente superiores (energias de ligação maiores) em relação aos picos principais de fotoelétrons. Eles representam transições eletrônicas secundárias no material. Quando um elétron é ejetado de um átomo, pode haver transferência de energia para outros elétrons, suficiente para excitá-los para estados de energia mais altos. O relaxamento subsequente desses estados pode resultar na emissão de fotoelétrons adicionais, levando à observação de picos espectrais de *shake-up*.<sup>155</sup> Caso moléculas com titânio no estado de oxidação +IV estivessem presentes na camada de moléculas de [FluTi(cot)] em contato com a superfície, outros picos (principais, componentes de spin-órbita e *shake-up*) teriam sido registrados experimentalmente no espectro de XPS. Isso é observado porque a mudança no estado de oxidação altera a energia necessária para remover os elétrons do metal, como ocorreu para a molécula do [CpTi(cot)].<sup>72</sup>

O espectro de XPS do nível C 1s (FIGURA 41b) compreende um componente em 284,0 eV e um fraco pico de satélite, atribuível aos átomos de carbono aromáticos, com uma razão Ti/C de acordo com a estequiometria da molécula. No caso do complexo [CpTi(cot)], duas características distintas na região C 1s foram observadas, o que foi atribuído a uma transferência de elétrons das moléculas que possuem o ligante cot<sup>2-</sup> em contato com a superfície, suportada pela presença de moléculas vizinhas com geometria de adsorção alternada. Assim, os espectros de XPS do [FluTi(cot)] excluem tal processo de oxidação seletiva.<sup>76</sup>

Para apoiar nossa hipótese e entender o comportamento do [FluTi(cot)] em superfície, foram realizados cálculos periódicos de DFT (pDFT), pelo coorientador deste trabalho, Prof. Matteo Briganti, visando simular o processo de adsorção de [FluTi(cot)] em Au(111). A molécula pode ser adsorvida em quatro orientações diferentes: duas verticais, com os anéis cot<sup>2-</sup> ou Flu<sup>-</sup> em contato com a superfície, e duas horizontais, onde os eixos moleculares estão quase paralelos à superfície (TABELA 5).

TABELA 5: VALORES CALCULADOS DE ENERGIA DE ADSORÇÃO E DENSIDADE DE SPIN COM AS RESPECTIVAS ORIENTAÇÕES SIMULADAS DO COMPLEXO [FluTi(cot)] NA SUPERFÍCIE DE OURO

	Vertical <sub>Flu</sub>	Vertical <sub>cot</sub>	Horizontal <sub>1</sub>	Horizontal <sub>2</sub>
$E_{\text{Ads}} =$ (kcal/mol)	-32,1	-24,7	-23,8	-24,4
Densidade de spin no Ti	1,17	1,16	0,02	0,23
				

Fonte: Wisbeck, S. *et al.* (2024).<sup>76</sup>

Na configuração Horizontal<sub>1</sub>, o anel penta-hapto do ligante Flu<sup>-</sup> está em contato mais próximo com a superfície do que na Horizontal<sub>2</sub>. Quando a molécula está em pé sobre o ligante fluorenila (orientação Vertical<sub>Flu</sub>), a energia de adsorção é estabilizada em mais de 7 kcal mol<sup>-1</sup> em comparação com as outras possibilidades, que, por sua vez, diferem por menos de 1 kcal mol<sup>-1</sup>. A magnitude da interação dos 13 carbonos sp<sup>2</sup> do fluorenil com a superfície Au(111) é aumentada em 12,8 kcal mol<sup>-1</sup> em comparação com a orientação Vertical<sub>Cp</sub> análoga no [CpTi(cot)].<sup>76</sup>

As imagens de STM simuladas para as diferentes orientações moleculares sobre Au(111) (parte inferior da TABELA 5) mostram que os pontos circulares regulares detectados experimentalmente são esperados apenas para a orientação Vertical<sub>Flu</sub>, que também é compatível com a largura aparente de 1,3 nm (FIGURA 38d). Para a configuração Vertical<sub>cot</sub>, uma forma oval/elíptica seria observada, enquanto uma aparência irregular seria esperada para as disposições deitadas. As energias de adsorção calculadas e as imagens de STM simuladas indicam fortemente que a adsorção do [FluTi(cot)] sobre Au(111) ocorra predominantemente com o ligante fluorenila em contato com a superfície.

A junção de dados experimentais e cálculos mecânico-quânticos tornou possível observar que as densidades de carga e spin do átomo de Ti na superfície de

Au são totalmente preservadas na configuração Vertical<sub>Flu</sub>, que é a mais estável (dados de densidade de spin na TABELA 5). A orientação Vertical<sub>cot</sub> também preservaria a densidade de spin da molécula; no entanto, ela é significativamente menos estabilizada do que a orientação Vertical<sub>Flu</sub>. Por outro lado, observa-se deslocalização de spin na superfície de Au para as duas orientações horizontais, ao nível da molécula isolada. Na configuração Horizontal<sub>1</sub>, o elétron desemparelhado é completamente deslocalizado na superfície, enquanto na Horizontal<sub>2</sub> ele é parcialmente preservado no átomo de Ti. Esse efeito é bastante robusto, e foi extensivamente confirmado por cálculos teóricos. Sendo assim, a ausência de evidências experimentais de oxidação do titânio na superfície concorda com as energias de adsorção menos favoráveis das moléculas deitadas.

A espectroscopia RPE poderia ser usada para detectar a persistência do spin desemparelhado na superfície de Au(111), mas apenas recentemente foram dados os primeiros passos para o desenvolvimento de um espectrômetro de RPE que opere em condições de UHV. No entanto, o estado de oxidação e a densidade de spin do íon de titânio foram claramente identificados por meio de experimentos de STM e XPS, com suporte de cálculos teóricos, além de experimentos com síncrotron na sub-monocamada de [FluTi(cot)], como a Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). Essa técnica revelou que o perfil observado está de acordo com estudos anteriores com titânio(III) em diferentes materiais. No caso das investigações das propriedades magnéticas por XMCD (Dicroísmo Magnético Circular de Raios X), devido à ausência de estudos prévios sobre titânio(III) em sistemas organometálicos, não há comparações disponíveis na literatura. Mesmo assim, tanto a energia quanto o formato do espectro de XMCD são comparáveis aos de TiO<sub>2</sub> fotorreduzido, o que reforça a evidência de que uma fração significativa de moléculas mantém o spin desemparelhado no íon metálico na configuração de adsorção.<sup>76</sup>

O cenário complexo de adsorção para o [CpTi(cot)], com perda parcial da densidade de spin no átomo de Ti, foi substituído, nesta tese, por um candidato mais promissor, o [FluTi(cot)]. A substituição do Cp pelo ligante fluorenila, mais volumoso, não afeta as propriedades vibracionais de baixa energia calculadas, e taxas de relaxação spin-rede semelhantes são observadas em experimentos de EPR pulsada. O aumento no número de prótons e, mais importante, seu acoplamento mais fraco com o spin do titânio(III) reduzem a coerência de spin nas temperaturas baixas. No

entanto, essa coerência ainda supera a de outros qubits moleculares utilizados para deposição em superfície, como os complexos de ftalocianina ou porfirina de cobre<sup>156</sup> e vanadila.<sup>62</sup>

A deposição de [FluTi(cot)] em uma superfície de metal nobre, estudada por STM e espectroscopia de fotoelétrons, mostrou que o ligante fluorenila determina apenas uma orientação de adsorção para a molécula sanduíche, graças à maior interação do anel C<sub>13</sub> com a superfície comparada com a do anel C<sub>5</sub> do [CpTi(cot)]. Embora a deslocalização de spin calculada por DFT pareça não estar relacionada à energia de adsorção, a configuração mais estável preserva o spin dos íons de Ti na interface molécula-metal, conforme confirmado pela espectroscopia XPS e XMCD, tornando [FluTi(cot)] um candidato muito promissor para experimentos de spin único na superfície.

O notável progresso no controle de spins individuais ao combinar STM com micro-ondas atingiu o nível de operação em plataformas atômicas de múltiplos qubits, abrindo perspectivas promissoras para qubits de spin molecular na ciência quântica coerente em nanoescala. Para o [FluTi(cot)], observou-se que, além do ouro, as moléculas também aderem a outras superfícies como chumbo e óxido de magnésio. O resultado de adsorção em MgO é muito relevante, pois foi demonstrado recentemente que para átomos de Ti em superfície de MgO, é possível fazer a manipulação coerente de um único spin utilizando um microscópio de tunelamento por varredura.<sup>157</sup> Sendo assim, o [FluTi(cot)] é o primeiro complexo-sanduíche organometálico que poderá ser investigado neste substrato. Como estes resultados são muito recentes e precisam de dados adicionais, não serão apresentados nesta tese. Adicionalmente, diferente de outros candidatos a *qubits* moleculares, o elétron desemparelhado dos complexos sintetizados neste trabalho está localizado no orbital  $d_{z^2}$ , que é mais propenso a hibridização com a ponta condutora do microscópio de tunelamento, sendo muito interessante para experimentos de detecção de spin local. Esse resultado confirma a possibilidade de modulação de propriedades importantes dos *qubits* com pequenas mudanças no *design* molecular.

Em resumo, a análise dos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ , juntamente com os estudos de deposição das moléculas do [FluTi(cot)] realizados até o momento revelaram que, embora a introdução de um ligante com átomos de hidrogênio fora da barreira de difusão de spins possa ter afetado negativamente o tempo de relaxação

$T_2$ , esta mudança impactou positivamente as propriedades de deposição. Essa descoberta é um passo no estudo da excitação e detecção de spins em moléculas isoladas e na construção de dispositivos em que as espécies candidatas a *qubits* sejam depositadas em superfícies e posteriormente induzidas à coerência. Portanto, o desenvolvimento de complexos-sanduíche com ligantes que favoreçam orientações específicas de deposição apresenta-se como uma estratégia promissora na pesquisa de possíveis *qubits* moleculares.

#### 4.1.6 Experimentos em $CS_2$

Um dos trabalhos mais relevantes sobre *qubits* moleculares foi conduzido por Danna Freedman e colaboradores,<sup>57</sup> e detém o recorde de tempo de coerência ( $\cong 0.7$  ms). Conforme discutido na Revisão de Literatura desta tese, esse recorde foi alcançado por um complexo tris-quelato de vanádio(IV),  $S=1/2$  (FIGURAS 9 e 42). Dada a relevância do trabalho para a área, tanto a estrutura molecular do complexo quanto os resultados das medidas de tempo de coerência merecem uma análise detalhada, pois são fundamentais para a compreensão dos fatores contribuintes para o excelente desempenho desse sistema candidato a *qubit* molecular.

FIGURA 42 – ESTRUTURA DO TRIS-QUELATO ANIÔNICO  $[V(C_8S_8)_3]^{2-}$ , QUE DETÉM O RECORDE DE  $T_2$ . PARA EVITAR A DECOERÊNCIA CAUSADA PELA INTERAÇÃO COM SPINS NUCLEARES DE  $^1H$ , AS MEDIDAS DESCRITAS NA LITERATURA FORAM REALIZADAS COM  $[Ph_4P-d_{20}]^+$  COMO CONTRAÍON



FONTE: Zadrozny, M. J., *et al.* (2014).<sup>35</sup>

A molécula em questão, um complexo aniônico com fórmula molecular  $[V(C_8S_8)_3]^{2-}$ , apresentou um tempo de coerência de 675  $\mu s$  a 10 K, um valor superior

ao observado para qualquer outro *qubit* de spin eletrônico, incluindo centros de vacância de nitrogênio em diamante e átomos de nitrogênio implantados em fulereno.<sup>10</sup> A obtenção desse resultado elevado foi atribuído ao uso dos ligantes ditiolenos cujos átomos não possuem spin nuclear nos seus isótopos de maior abundância natural ( $I = \text{zero}$ ), eliminando o acoplamento super-hiperfino (intramolecular), uma das principais fontes de decoerência. Além disso, cátions tetrafenilfosfônio deuterados ( $\text{Ph}_4\text{P-}d_{20}$ )<sup>+</sup> foram utilizados como contraíons para evitar a interação dipolar do spin eletrônico desemparelhado do vanádio(IV) com os spins nucleares de  $^1\text{H}$  nos cátions. Ainda, os resultados foram alcançados sob condições bastante específicas, como uma concentração extremamente baixa de  $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$  do composto em  $\text{CS}_2$ , um solvente também livre de spin nuclear. Essa diluição permitiu um isolamento ideal do spin eletrônico de interações dipolares com os spins eletrônicos de outras moléculas do complexo presentes na solução. A concentração, possivelmente limitada pela solubilidade do composto iônico no solvente apolar, foi tão baixa que até a obtenção de dados de RPE de onda contínua foi relatada como um desafio.<sup>57</sup>

Nos estudos de coerência em solução, as medidas são comumente realizadas em solventes deuterados porque o deutério ( $^2\text{H}$ ), apesar de possuir um momento angular de spin nuclear maior que zero ( $I=1$ ), tem um momento magnético menor do que o do  $^1\text{H}$  ( $\mu_D/\mu_H = 0,307$ ).<sup>158</sup> Isso reduz significativamente a perturbação do ambiente do spin eletrônico durante as medidas e ajuda a preservar o estado de coerência quântica. No  $\text{CS}_2$ , no entanto, não há átomos com spin nuclear, o que elimina esta interferência.

Na temperatura mais baixa (10 K), o complexo aniônico alcançou um tempo de coerência de  $6,5 \mu\text{s}$  quando dissolvido ( $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF/tolueno deuterado, e de  $675 \mu\text{s}$  em  $\text{CS}_2$  ( $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Quando estes resultados são comparados com os dos complexos do tipo sanduíche estudados pelo nosso grupo de pesquisa – os quais possuem um número considerável de átomos de hidrogênio nos ligantes – observa-se que os tempos de coerência determinados em tolueno- $d_8$  são maiores nos complexos-sanduíche  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  descritos nesta tese (SEÇÃO 4.1.5 e FIGURA 34) do que no  $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$  em DMF/tolueno- $d_8$ .

Diante destas observações, decidimos investigar a estabilidade dos complexos-sanduíche em solução com  $\text{CS}_2$  para viabilizar medidas posteriores de  $T_1$

e  $T_2$  neste solvente. Para isso, foi necessário avaliar algumas questões teóricas e práticas, que serão discutidas a seguir. O  $CS_2$  é um solvente com elevada toxicidade, incluindo efeitos agudos, toxicidade sistêmica por exposição repetida (principalmente no sistema nervoso) e toxicidade reprodutiva, o que exige um manuseio cuidadoso.<sup>159</sup> Além disso, é preciso considerar a solubilidade dos complexos neste solvente, que costuma ser baixa. Por fim, é fundamental investigar se há alteração na estrutura molecular e eletrônica dos complexos após a dissolução, considerando a possibilidade de reações redox (como discutido a seguir). Considerando esses fatores, iniciamos estudos de caracterização dos complexos sanduíche em solução de  $CS_2$ .

Para os estudos de coerência, o conhecimento da natureza da espécie em solução é essencial, uma vez que só é possível racionalizar e interpretar os resultados quando se conhece o ambiente químico do spin eletrônico desemparelhado. Por este motivo, é necessário considerar a possibilidade de reação ou coordenação do  $CS_2$  em contato com os complexos. Nesse contexto, dentre todos os complexos sanduíche investigados pelo nosso grupo de pesquisa, os estudos com o [FluTi(cot)] são os mais avançados até o momento.

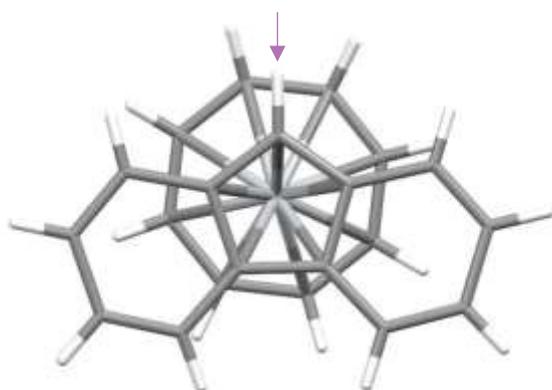
A dissolução do [FluTi(cot)] em  $CS_2$  resultou em uma solução de cor roxa intensa, semelhante à observada na dissolução em tolueno. Como a solubilidade do complexo se mostrou satisfatória, foi realizada uma recristalização do [FluTi(cot)] (0,52 g) em 20 mL de  $CS_2$ . Após filtração por Celite e resfriamento a  $-20^\circ C$ , os cristais obtidos foram analisados por difração de raios X. Eles apresentaram cor bordô e formato retangular, em contraste com os losangos de cor violeta observados na cristalização em tolueno. Além da mudança no hábito cristalino, ocorreu também uma alteração na simetria molecular.

A molécula cristalizada em tolueno (grupo espacial  $Pnma$ , volume da cela unitária  $1513,22 \text{ \AA}^3$ ) possui um plano de simetria que divide o anel de cinco membros da fluorenila e o ligante cot (FIGURA 43b). Por outro lado, na cristalização em  $CS_2$  (FIGURA 43a, grupo espacial  $Pbca$ , volume da cela  $3000,30 \text{ \AA}^3$ ) esse elemento de simetria não está presente. Os dados completos de cristalização podem ser encontrados na TABELA 1 do ANEXO 4. Fenômeno semelhante já foi descrito para o ferroceno, que cristaliza em sistemas diferentes (triclínico, monoclínico ou ortorrômbico) dependendo da temperatura, com a orientação relativa dos anéis Cp variando de eclipsada a (próxima da) alternada, uma vez que a barreira para a rotação

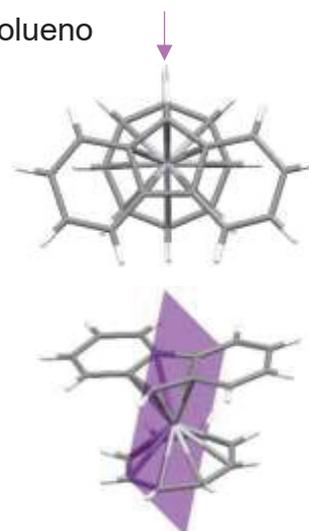
dos anéis em torno das centroides é pequena.<sup>160,161</sup> O complexo [CpTi(cot)] também foi recristalizado em CS<sub>2</sub>, mas nesse caso não houve alteração na estrutura molecular ou cristalina.

FIGURA 43 – DIFERENÇA DE SIMETRIA DO COMPLEXO [FluTi(cot)] QUANDO RECRISTALIZADO NO SOLVENTE (a) CS<sub>2</sub> E (b) TOLUENO

a) CS<sub>2</sub>



b) Tolueno

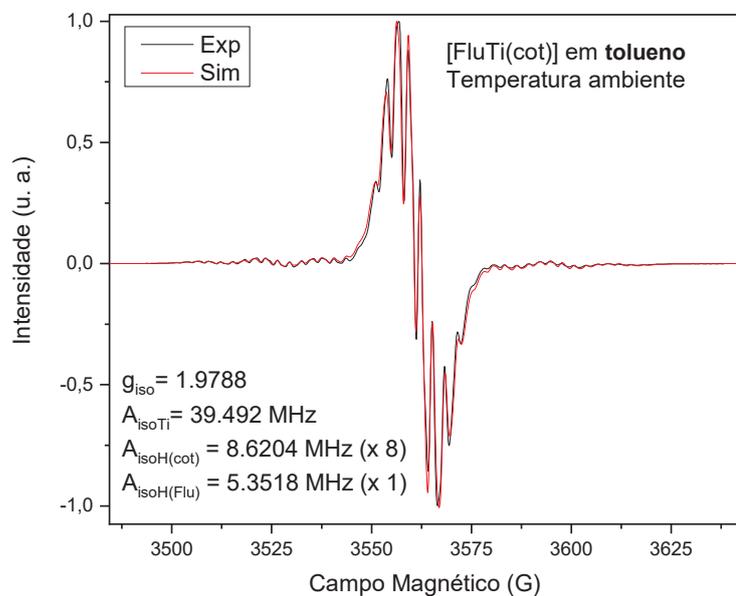


FONTE: A autora (2024).

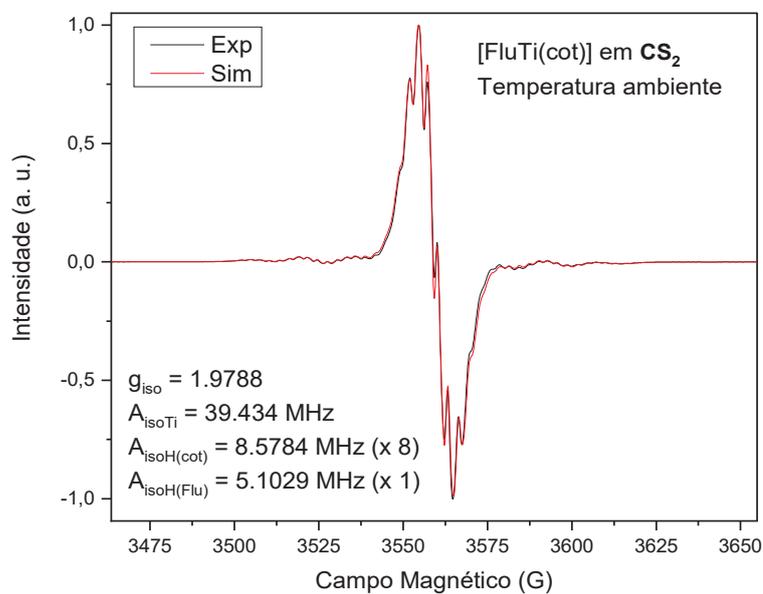
Uma vez que o complexo se manteve praticamente inalterado após a recristalização, foi realizado um estudo em solução por RPE. O espectro obtido à temperatura ambiente em CS<sub>2</sub> é muito semelhante ao registrado em tolueno, incluindo os parâmetros  $g$  e  $A$  determinados por simulação (FIGURA 44). A única diferença observada foi na largura das linhas do espectro, pois as interações super-hiperfinas são ligeiramente mais bem resolvidas em tolueno. O perfil espectral e os valores das constantes de acoplamento super-hiperfino isotrópico ( $A_{iso}$ , FIGURA 44) mostram que, à temperatura ambiente, não houve alteração no estado de oxidação do metal nem na distribuição da densidade de spin (do elétron desemparelhado) em relação ao complexo dissolvido em tolueno.

FIGURA 44 – ESPECTROS DE RPE (ONDA CONTÍNUA, BANDA X) REGISTRADOS PARA UMA SOLUÇÃO DE [FluTi(cot)] EM (a) TOLUENO E (b) CS<sub>2</sub> (1 mmol L<sup>-1</sup>) À TEMPERATURA AMBIENTE. OS VALORES DOS PARÂMETROS DE RPE FORAM OBTIDOS POR SIMULAÇÃO (LINHA VERMELHA) DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS. O ESPECTRO (c) SERVE PARA COMPARAÇÃO ENTRE AS DUAS CONDIÇÕES DE MEDIDA

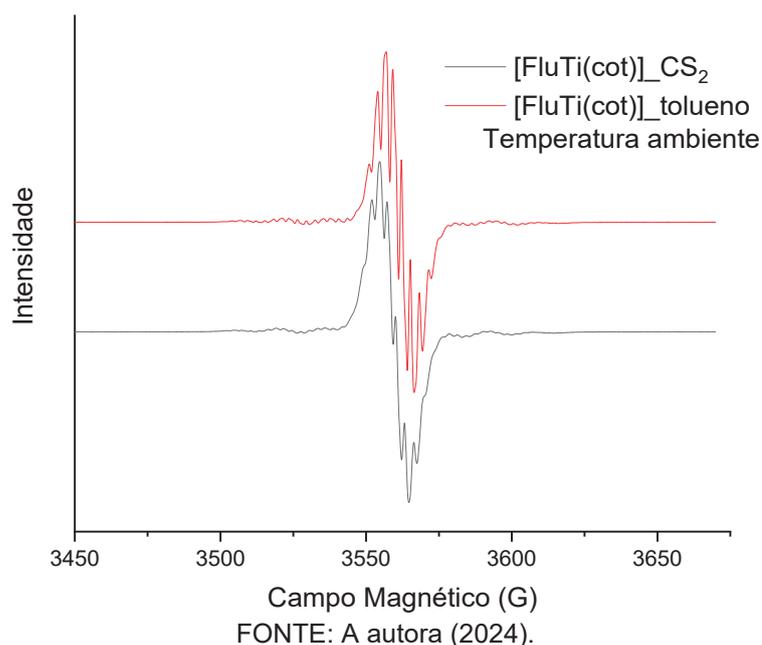
a)



b)



c)



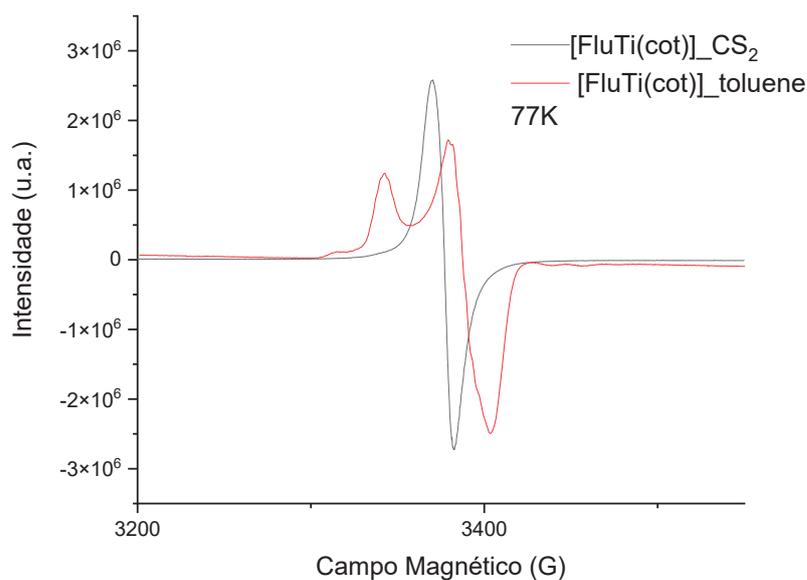
Os espectros de RPE registrados a 77 K mostraram-se mais complexos, pois existem diferenças significativas entre os dois solventes (tolueno e CS<sub>2</sub>, FIGURA 45). Estas diferenças também foram registradas para os espectros das soluções congeladas dos complexos [CpV(cht)] e [V(cot)<sub>2</sub>], indicando um comportamento consistente.

O espectro de RPE registrado para o complexo [FluTi(cot)] a 77 K em CS<sub>2</sub> é isotrópico (FIGURA 45). Como o espectro de onda contínua (*continuous wave, CW*) de uma solução congelada é uma soma ponderada de todas as orientações moleculares possíveis, a obtenção de um espectro isotrópico ( $g_x = g_y = g_z$ ) – diferente do perfil levemente rômboico registrado para o [FluTi(cot)] em tolueno na mesma temperatura ( $g_z > g_y > g_x$ , FIGURAS 22 e 45) – indica a presença de formas moleculares isotrópicas (octaédrica, tetraédrica, ou outra de simetria relativamente alta) na solução congelada em CS<sub>2</sub>. No caso dos complexos sanduíche, é possível que a coordenação de ligantes adicionais, resultando num complexo análogo aos metallocenos dobrados (*bent metallocenes*, FIGURA 46), contribua para este resultado.<sup>162</sup> Consistentemente, cálculos DFT (Teoria do Funcional de Densidade) mostraram que, em complexos Cp<sub>2</sub>M (M = metal do bloco *d*), as configurações eletrônicas *d*<sup>1</sup> e *d*<sup>2</sup> são fortemente propensas a formar complexos sanduíche dobrados.<sup>160</sup> Este processo parece ser reversível, pois o aumento de temperatura da solução (FIGURA 45b) tende a restaurar o espectro observado à temperatura

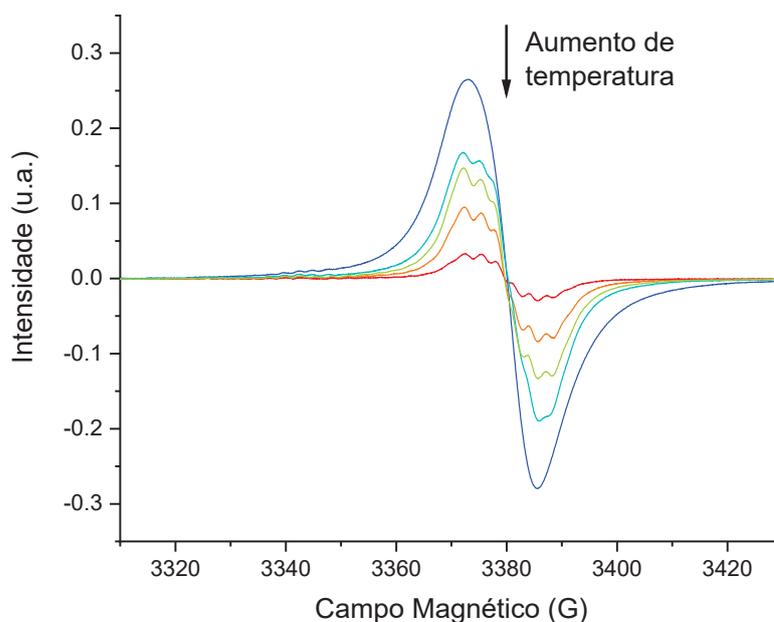
ambiente. No entanto, as condições de medida destes espectros com variação de temperatura no DQUI/UFPR não são ideais e levaram à decomposição gradativa do complexo à medida que a temperatura foi aumentada.

FIGURA 45 – (a) ESPECTROS DE RPE (ONDA CONTÍNUA, BANDA X) REGISTRADOS PARA SOLUÇÕES DE [FluTi(cot)] EM TOLUENO E CS<sub>2</sub> (1 mmol L<sup>-1</sup>) A 77 K. (b) ESPECTROS DE [FluTi(cot)] (1 mmol L<sup>-1</sup>) EM CS<sub>2</sub> REGISTRADOS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

a)

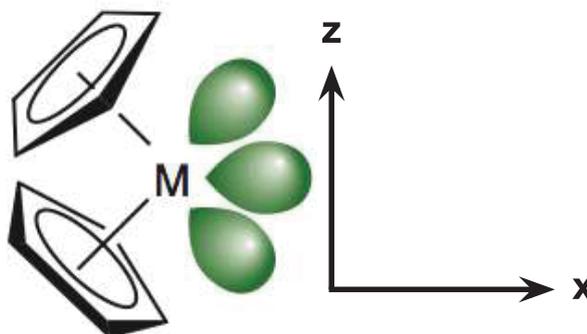


b)



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 46 – COMPOSTOS SANDUÍCHE PODEM SER “DOBRADOS” E APRESENTAR ATÉ TRÊS LIGANTES ADICIONAIS NO LADO ABERTO (MAIS EXPOSTO) DO COMPLEXO. OS TRÊS ORBITAIS DE FRONTEIRA ENVOLVIDOS NESTAS LIGAÇÕES SÃO DE CARÁTER “d” DO METAL E TÊM SUA DENSIDADE DE PROBABILIDADE MÁXIMA NO PLANO XZ<sup>160</sup>

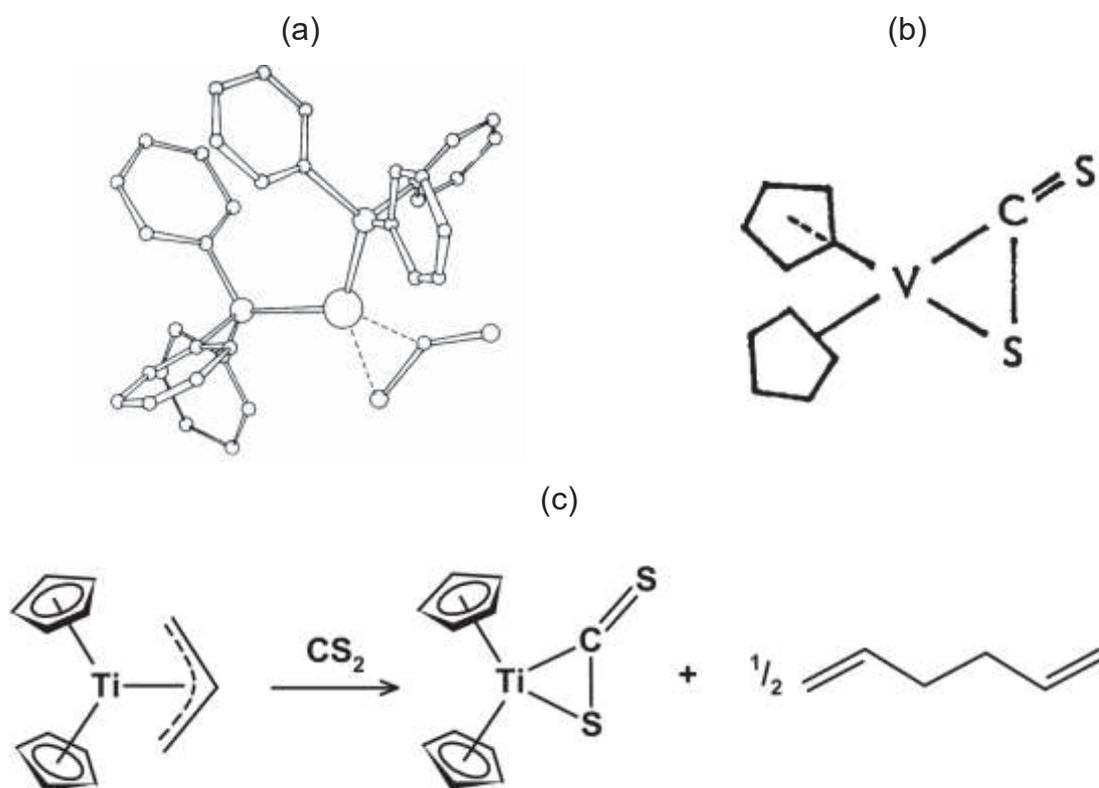


FONTE: ChemTube 3D (2024).<sup>162</sup>

Como a alteração no espectro não era esperada, pois a solução continha apenas o [FluTi(cot)] e o solvente, foi necessário buscar exemplos na literatura que pudessem auxiliar na identificação da espécie química presente na temperatura baixa. Existem diversos relatos de complexos em que o CS<sub>2</sub> atua como ligante para metais de transição com dois modos possíveis de coordenação,  $\sigma$  e  $\pi$ , os quais podem ser caracterizados, por exemplo, por espectroscopia na região do infravermelho.<sup>163,164</sup>

Na coordenação sigma, o CS<sub>2</sub> liga-se no modo terminal por meio de um dos átomos de enxofre, agindo como uma base  $\sigma$  sem alterar o estado de oxidação do metal. Os complexos  $\sigma$ -CS<sub>2</sub> são relativamente raros e são formados por reações de substituição de ligantes carbonílicos ou fosfínicos. Exemplos de complexos  $\sigma$ -CS<sub>2</sub> incluem metais de transição como ródio, irídio, ferro e cromo em estados de oxidação baixos, os quais também podem coordenar-se ao CS<sub>2</sub> no modo  $\pi$ , em que o ligante ocupa dois sítios de coordenação do metal (FIGURA 47). No caso do irídio, por exemplo, o complexo [IrCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] reage com CS<sub>2</sub> formando [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>( $\sigma$ -CS<sub>2</sub>)( $\pi$ -CS<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.<sup>163</sup> Contudo, este sal perde facilmente o CS<sub>2</sub> coordenado de forma  $\sigma$  à temperatura ambiente ou sob vácuo leve, resultando no isolamento de um complexo contendo apenas a coordenação  $\pi$ . Esse comportamento também foi observado para os complexos de ródio.<sup>163,165</sup>

FIGURA 47 – (a) ESTRUTURA DE RAIOS X DE  $[\text{Pt}(\pi\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>166</sup> (b) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO COMPLEXO  $\pi$  PRODUZIDO POR ADIÇÃO OXIDATIVA DE  $\text{CS}_2$  AO VANADOCENO.<sup>167</sup> (c) REAÇÃO DE  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}(\eta^3\text{-alila})]$  COM  $\text{CS}_2$ .<sup>168,169</sup>



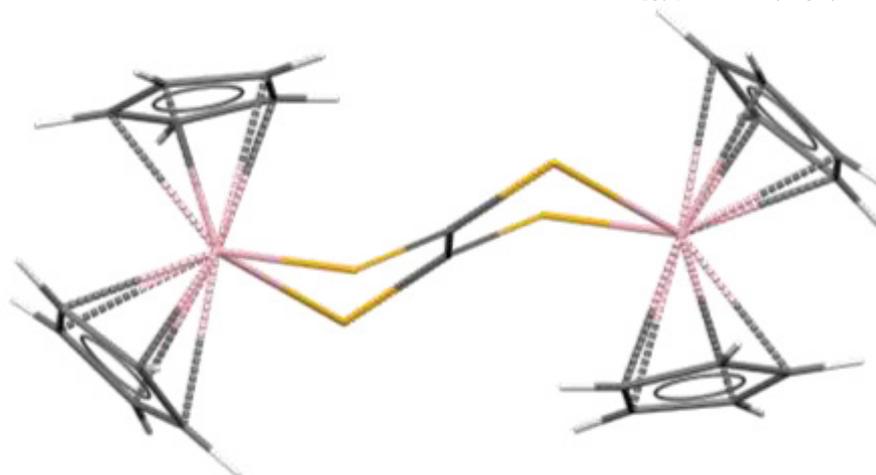
FONTE: Baird *et al.*, (1967),<sup>166</sup> Baird *et al.*, (1967),<sup>167</sup> Klei *et al.*, (1982),<sup>168</sup> Klei *et al.*, (1980).<sup>169</sup>

No caso de *early-transition metals* em estados de oxidação baixos e complexos de ródio(I) e irídio(I), a coordenação do tipo  $\pi$  ( $\eta^2\text{-C,S}$ ) envolve retroligação e a adição oxidativa de  $\text{CS}_2$  ao metal. Um exemplo é o complexo  $[\text{Cp}_2\text{V}(\pi\text{-CS}_2)]$ , em que o produto da adição ao vanadoceno,  $[\text{Cp}_2\text{V}^{\text{IV}}]$ , foi caracterizado por RPE como contendo vanádio(IV), FIGURA 47(b). Tal reatividade é compatível com o caráter redutor dos íons centrais nos complexos de partida dissolvidos em  $\text{CS}_2$ . Os produtos são intensamente coloridos devido a transições de transferência de carga.

Inicialmente, os exemplos de coordenação  $\pi$  estavam restritos a complexos de platina e paládio, como na síntese de  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\pi\text{-CS}_2)]$ , FIGURA 47(a), a partir de  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ) e  $\text{CS}_2$ . No entanto, estudos recentes mostram esse tipo de coordenação para outros metais de transição, incluindo irídio, rutênio, manganês, nióbio, ósmio, vanádio e cobalto. Também há diversos exemplos com ligantes comuns da química organometálica, como ciclopentadieno e carbonilas.<sup>165</sup>

Há ainda relatos na literatura envolvendo derivados do titanoceno nos quais a coordenação do CS<sub>2</sub> é do tipo  $\pi$ , como no caso de [Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^3$ -alil)], que reage com CS<sub>2</sub> para formar Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -CS<sub>2</sub>), FIGURA 47(c).<sup>168,170</sup> Em outros casos, observa-se a dimerização do CS<sub>2</sub> e a formação de uma ponte entre duas unidades do complexo, que resulta na oxidação do centro metálico devido ao alto grau de retroligação.<sup>171</sup> O primeiro exemplo de um composto bimetálico com ponte C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> foi o complexo de níquel [({ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ni]<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>).<sup>172</sup> De maneira análoga, na reação de [Ti<sup>II</sup>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] com CS<sub>2</sub>, forma-se o complexo com o ligante C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>4-</sup> coordenado em ponte às duas unidades Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> equivalentes, formando anéis 1,2-ditioquelatos (FIGURA 48).<sup>170</sup> Cálculos teóricos pela Teoria do Funcional de Densidade reproduzem muito bem a estrutura experimental desse complexo e dão suporte ao estado de oxidação formal do titânio no produto como +IV.<sup>173</sup> O mesmo tipo de complexo se forma com oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores nos ligantes em ponte (no lugar do enxofre). No entanto, nestes casos não ocorre a oxidação do centro metálico, pois o ditioleno é um receptor  $\pi$  mais eficiente do que oxalatos e amidinatos, o que possibilita a variação de carga da ponte C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>n-</sup> de 2- até 4-.<sup>174</sup> Neste contexto, Harris *et al.*<sup>175</sup> apresentaram uma comparação das características magnéticas, eletroquímicas e geométricas contrastantes do complexo [({ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ti]<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), FIGURA 48) com aquelas dos complexos eletronicamente equivalentes [({ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti]<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), com ponte oxalato, e [({ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti]<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>(NR)<sub>4</sub>), com ponte tetra-p-toliloxalilamidinato (R = p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Os resultados fornecem evidências convincentes de configurações elétron-localizadas envolvendo a interação do diânion C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou C<sub>2</sub>(NR)<sub>4</sub><sup>2-</sup> com dois fragmentos (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti<sup>+</sup> (titânio(III), d<sup>1</sup>), enquanto o complexo com enxofre tem uma configuração elétron-deslocalizada que é intermediária entre um diânion tetratiooxalato, C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e um tetraânion etilenotetratiolato, C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>4-</sup>, interagindo com dois fragmentos (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti<sup>2+</sup> (titânio(IV), d<sup>0</sup>).

No caso do [FluTi(cot)], é possível que a deslocalização eletrônica do titânio(III) para o ligante C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>n-</sup> seja geometricamente prejudicada pelo volume maior dos ligantes fluorenila e cot<sup>2-</sup>, contribuindo para a observação de uma espécie paramagnética em toda a faixa de temperatura em que os espectros de RPE foram medidos.

FIGURA 48 – ESTRUTURA DE RAIOS X DO COMPLEXO  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}]_2(\mu\text{-C}_2\text{S}_4)$ 

FONTE: Adaptado de Harris *et al.*, (2024).<sup>171</sup>

A natureza binuclear dos complexos de titânio(III) com oxalato ou amidinato em ponte é geralmente confirmada pela técnica de RPE.<sup>176</sup> No nosso caso, não encontramos evidências claras de dimerização nos espectros de RPE em banda X, como a presença de uma transição proibida ( $S=1$ ) na metade do campo da linha principal ( $\cong 1700$  G), tampouco sinais de oxidação do centro metálico, o que nos leva a concluir que a interação do  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  com  $\text{CS}_2$  seja menos extensa do que a relatada até o momento para os outros complexos desta classe. No momento, estamos trabalhando na otimização da geometria e cálculos de estrutura eletrônica da espécie hipotética  $[(\text{FluTi}(\text{cot}))_2(\mu\text{-C}_2\text{S}_4)]$  para investigar a consistência da proposta de deslocalização eletrônica limitada na formação do dímero.

De acordo com a literatura, seria possível acompanhar o surgimento das bandas de estiramento do ligante em ponte por espectroscopia de absorção no infravermelho. No entanto, para os complexos  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ , a análise do estiramento das ligações C–S não é possível, uma vez que, no estado sólido, o  $\text{CS}_2$  não está coordenado ao complexo. Esse fato sugere a ausência de uma interação forte do tipo  $\pi$  entre o  $\text{CS}_2$  e o titânio, mesmo nas temperaturas baixas, o que tem suporte no reisolamento de cristais do complexo mononuclear a partir de uma solução em  $\text{CS}_2$ , como mostrado na FIGURA 43. Outra possibilidade é a ocorrência de uma coordenação no modo sigma ( $\sigma$ ) nas temperaturas mais baixas, pois nesse tipo de interação não há relatos de oxidação do centro metálico. A recristalização do complexo e os resultados das análises de RPE realizadas à temperatura ambiente também são compatíveis com essa interpretação, indicando que a coordenação  $\sigma$ -

CS<sub>2</sub> seria facilmente desfeita, como já observado para os complexos de ródio e irídio. Ambas as hipóteses (dimerização ou coordenação no modo  $\sigma$ ) levantam a questão importante de qual seria o efeito da coordenação do solvente sobre as medidas de T<sub>2</sub> e T<sub>1</sub> em CS<sub>2</sub>, as quais são feitas em temperaturas muito baixas. Isso poderia levar a mudanças significativas no ambiente químico do elétron desemparelhado, afetando o tempo de vida do estado de coerência.

Em relação aos outros complexos deste trabalho ou do grupo, a solução de [CpTi(cot)] em CS<sub>2</sub> possui cor roxa, diferente da verde observada em tolueno; esta mudança de coloração também é compatível com uma interação com o solvente em moldes semelhantes à observada para o [FluTi(cot)]. Apesar disso, foi possível realizar uma recristalização em CS<sub>2</sub>, e os cristais obtidos foram verdes, sem alterações nos parâmetros de cristalização. O complexo [CpV(cht)], que é roxo no estado sólido e em solução em tolueno, produz uma solução amarela em CS<sub>2</sub>, mas não houve tempo suficiente para tentar uma recristalização. No caso do [V(cot)<sub>2</sub>], a solução em CS<sub>2</sub> e tolueno é marrom, mas neste caso a recristalização seria muito difícil devido à solubilidade muito baixa do complexo. As mudanças de coloração são extensivamente citadas durante os trabalhos,<sup>163,165,171,174,176</sup> justamente pela labilidade do ligante, particularmente no modo de coordenação  $\sigma$ .

Também foram realizados estudos preliminares de RPE a 77K dos complexos [CpTi(cot)], [CpV(cht)] e [V(cot)<sub>2</sub>] em CS<sub>2</sub>. Os espectros das soluções congeladas de [CpV(cht)] e [V(cot)<sub>2</sub>] (FIGURAS 1 e 2 do ANEXO 5) são isotrópicos e muito semelhantes aos do [FluTi(cot)], sugerindo o mesmo tipo de coordenação. Já para o [CpTi(cot)] (FIGURA 3, ANEXO 5), o espectro também difere do registrado em tolueno, mas não apresentou características de uma espécie isotrópica, o que sugere outro tipo de interação com o solvente. Um estudo mais completo da variação de temperatura das análises precisa ser realizado para que se possa avançar na interpretação destes resultados. Todas estas observações experimentais fazem do [FluTi(cot)] e do [CpTi(cot)] adições muito interessantes ao conjunto de dados já reportados na literatura, uma vez que não há publicações que tratam da interação de complexos sanduíches mistos com CS<sub>2</sub> e há, portanto, muito a elucidar a este respeito.

Ainda, caso o complexo [CpTi(cot)] permaneça estruturalmente inalterado em soluções congeladas com CS<sub>2</sub>, as medidas experimentais de T<sub>2</sub> neste solvente

poderão validar os resultados de cálculos teóricos realizados na Universidade de Florença em colaboração com o nosso grupo de pesquisa,<sup>76</sup> que preveem um tempo máximo de coerência de 58  $\mu$ s para esse complexo (o valor experimental foi de 34  $\mu$ s). Este limite seria imposto por mecanismos de decoerência relacionados à presença de núcleos de  $^1\text{H}$  nos ligantes poli-hapto, algo que não se pode evitar nos complexos sanduíche aqui descritos e que não ocorre no complexo com  $T_2$  recorde descrito por Freedman e colaboradores (e ilustrado na FIGURA 42).

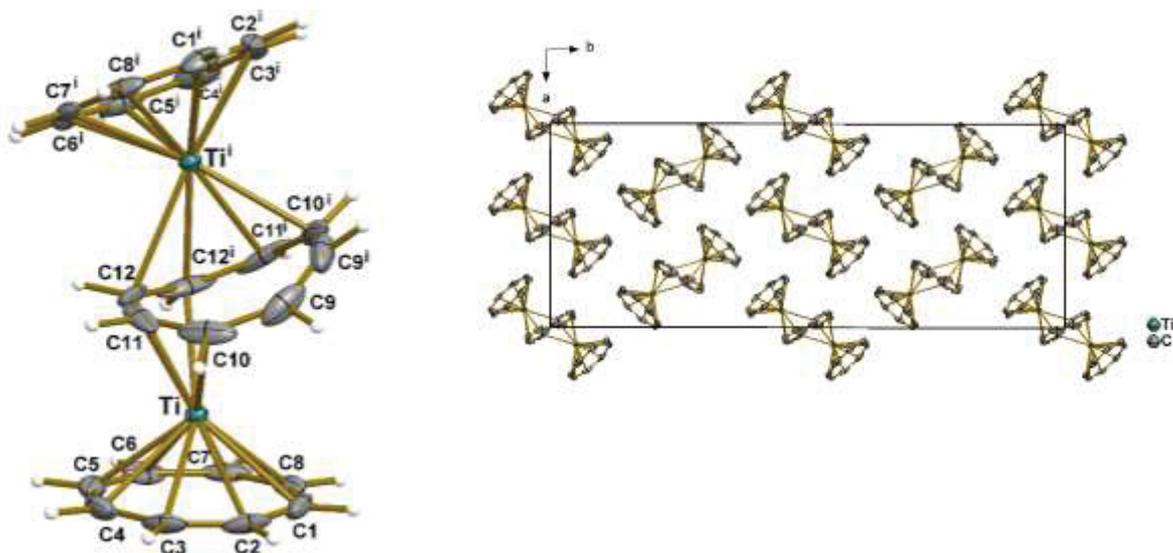
#### 4.2 Complexo sanduíche *Triple-decker*, $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$

A ideia de explorar complexos *triple-decker* como possíveis *qubits* moleculares surgiu após a cristalização do composto binuclear  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$ , ocorrida durante a síntese do  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$ . Nesta síntese, já havíamos observado a formação de um subproduto verde, mas ele não foi investigado (inicialmente) devido à sua pequena quantidade e facilidade de remoção da mistura reacional por diferença de solubilidade. Em uma das sínteses, no entanto, durante uma etapa de refluxo, observou-se a cristalização desse subproduto, que teve a sua identidade confirmada por difratometria de raios X (FIGURA 49). A síntese e a caracterização deste complexo foram realizadas em conjunto com a aluna de iniciação científica Maria Eduarda Cavali Vieira.

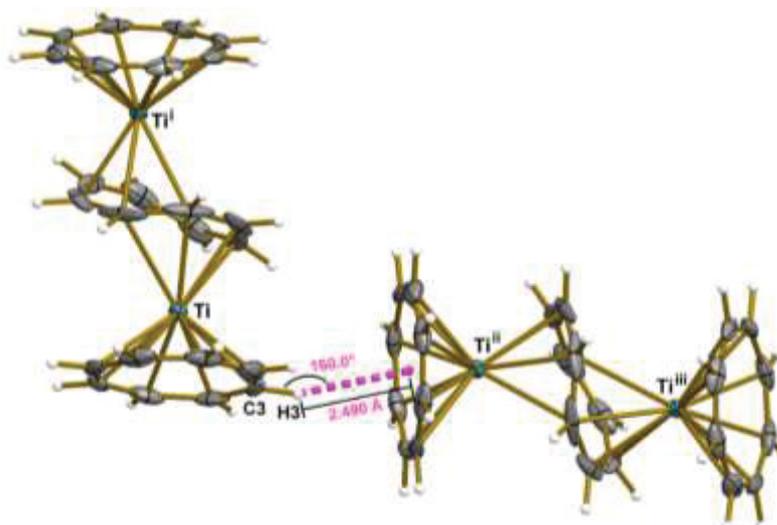
Com a cristalização bem-sucedida do  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$ , compreendemos alguns problemas que ocorriam na síntese do  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$ . Por exemplo, entendemos o porquê da etapa de refluxo reduzir o rendimento da síntese, pois pode haver interconversão entre esses dois complexos.<sup>177</sup> Os poucos relatos existentes na literatura indicam que, a 60°C e após 40 horas de reação, o  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$  é convertido no  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  na presença de trietilalumínio, o qual provavelmente age como redutor do titânio(IV). No entanto, à época desses relatos (década de 1960), a estrutura do  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$  ainda não havia sido elucidada, e continua inédita na literatura.

FIGURA 49 – (a) ESQUERDA: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$ , COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS ENLOBAM 50% DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE ELETRÔNICA. DIREITA: REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO, VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRÁFICO  $c$ . (b) INTERAÇÃO  $\pi$  DO TIPO C-H...Cg (LINHA TRACEJADA ROSA; Cg = ANEL FORMADO PELOS ÁTOMOS C1 A C8). CÓDIGO DE SIMETRIA (I):  $-x+2, -y, z$ ; (II):  $x+1/4, -y+1/4, z+1/4$ ; (III):  $-x+7/4, y+1/4, -z+1/4$ . A DISTÂNCIA  $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$  NA MOLÉCULA É IGUAL A 4,354 Å

a)



b)



FONTE: Francielli S. S. Seckler (2024)

Há também informações desencontradas sobre a estrutura eletrônica do  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$ , particularmente sobre o estado de oxidação de metal no complexo. Os trabalhos originais sugerem que o titânio estaria no estado de oxidação +II nesse complexo *triple-decker*, com o ligante cot em ponte assumido como neutro devido à

sua estrutura dobrada em forma de barco.<sup>177,178</sup> Esses dados foram obtidos entre 1960 e 1980<sup>177-180</sup> e até hoje existe uma lacuna significativa de conhecimento sobre o produto, inclusive sobre uma possível síntese racional. A obtenção do complexo *triple-decker* nos permitiu otimizar a síntese do  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$  e, além disso, despertou a curiosidade sobre uma possível aplicação do  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  em estudos de coerência quântica.

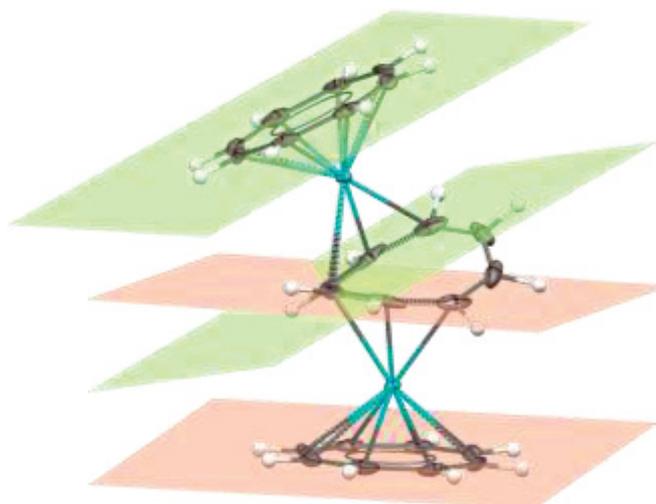
Complexos *triple-decker* homolépticos são bastante explorados e têm suas estruturas eletrônicas bem esclarecidas para os ligantes Cp e benzeno.<sup>85</sup> Já para o ligante cot, os exemplos disponíveis se limitam aos compostos  $[\text{Cr}_2(\text{cot})_3]$ ,  $[\text{W}_2(\text{cot})_3]$  e  $[\text{Mo}_2(\text{cot})_3]$ , além do complexo de titânio sintetizado neste trabalho. O tamanho maior do cot – em relação aos ligantes Cp e benzeno – aumenta as possibilidades de coordenação. No caso do complexo  $[\text{Cr}_2(\text{cot})_3]$ , o único que possui a estrutura cristalina resolvida, uma coordenação no modo  $\text{cis-}\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$  de um dos ligantes cot (FIGURA 1, ANEXO 6) foi observada, além de uma ligação metal-metal bastante curta (2,214 (1) Å) que levou à proposição de uma ordem de ligação igual a quatro.<sup>181</sup> Acredita-se que as estruturas de  $[\text{W}_2(\text{cot})_3]$  e  $[\text{Mo}_2(\text{cot})_3]$  sejam semelhantes à de  $[\text{Cr}_2(\text{cot})_3]$ , devido ao aumento da força da ligação metal-metal à medida que se desce no grupo da tabela periódica, mas todas elas são bastante distintas da estrutura do  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  descrita nesta tese.<sup>85,182</sup>

A partir dessas informações, o objetivo desta parte do trabalho foi ampliar o volume de dados estruturais, espectroscópicos e de estrutura eletrônica disponíveis para este sistema binuclear<sup>86,87,89,90</sup> para permitir avaliar o seu potencial para estudos inéditos de coerência quântica. Os resultados aqui descritos são muito recentes, pois a identidade do produto só foi confirmada nas últimas semanas de trabalho experimental deste doutorado. Tentativas de racionalização da síntese ainda estão sendo realizadas, envolvendo o ajuste das proporções de redutor, metal e ligante, além do tempo de refluxo, que é uma etapa chave para a formação do complexo *triple-decker*. Devido à solubilidade muito baixa deste produto no meio reacional, a sua cristalização se dá logo após o término do refluxo, mesmo na mistura de reação ainda quente.

A estrutura cristalina do complexo isolado neste trabalho coincide com a descrita na literatura,<sup>177</sup> onde os dois anéis cot terminais são planares e octahaptos e o anel intermediário, que é tetrahapto para cada átomo de titânio, apresenta-se

dobrado (FIGURA 49a).<sup>85</sup> Os dados cristalográficos são apresentados na TABELA 1 do ANEXO 6. Os átomos de carbono 12 e 12<sup>i</sup> interagem simultaneamente com os dois átomos de titânio, enquanto C9 e C9<sup>i</sup> não participam de ligação com o centro metálico. Cada um dos dois grupos de quatro átomos de carbono é quase plano e paralelo ao anel cot externo correspondente (FIGURA 50), com ângulos muito pequenos entre os planos de 3,42° e 1,45°. Esses ângulos são menores do que os observados (entre os anéis Cp<sup>-</sup> e cot<sup>2-</sup>) para os complexos sanduíches [CpTi(cot)], [FluTi(cot)] e [CpV(cht)].<sup>91</sup> No empacotamento cristalino, há uma interação entre o hidrogênio de um anel planar do cot e a nuvem eletrônica π de outro anel planar na molécula vizinha (FIGURA 49b).

FIGURA 50 – REPRESENTAÇÃO DOS PLANOS ENTRE OS ANÉIS PLANARES E O MELHOR PLANO OBTIDO ENTRE OS QUATRO CARBONOS COORDENADOS NO ANEL TETRA-HAPTO. ÂNGULO DOS PLANOS EM VERDE (3,42°), E EM ROSA (1,45°)



FONTE: A autora (2024).

Como já obtivemos, neste trabalho, complexos com dois ligantes cot como o [V(cot)<sub>2</sub>] e o [Ti(cot)<sub>2</sub>], sendo que neles um anel é octa-hapto e outro tetra-hapto como ocorre para o produto *triple-decker*, podemos utilizá-los como auxílio na discussão do estado de oxidação do centro metálico. Esta informação é fundamental para os estudos de coerência quântica e está inevitavelmente relacionada à carga nos ligantes cot. Como já mencionado, em um estudo anterior sobre essa molécula acreditava-se que os centros metálicos possuíam estado de oxidação +II, com os dois ligantes cot planares (nas extremidades) com carga 2<sup>-</sup>, e o anel central neutro, gerando uma molécula neutra.<sup>177</sup>

No entanto, ao compararmos as distâncias de ligação C–C apresentadas na TABELA 6, parece existir o mesmo tipo de ligação carbono-carbono nos ligantes cot, tanto nos anéis planares (octahaptos) quanto no anel tetrahapto, pois não há um desvio significativo de nenhuma das distâncias. Sabemos que, no caso dos complexos mononucleares  $[V(cot)_2]$  e  $[Ti(cot)_2]$  (FIGURAS 23 e 30), o anel tetrahapto, apesar de não ser planar, possui carga 2– (como a do anel planar), o que garante que as moléculas sejam neutras e os estados de oxidação dos centros metálicos estejam definidos (+IV em ambos os casos). Sendo assim, podemos estender esse raciocínio para o  $[Ti_2(cot)_3]$ , e sugerir que a carga dos três ligantes cot da estrutura é a mesma (2–), independente da planaridade do anel. O fato de todos os anéis cot possuírem carga 2– é condizente também com a quantidade de redutor adicionado na síntese.

TABELA 6: COMPARAÇÃO ENTRE AS DISTÂNCIAS DE LIGAÇÃO CARBONO-CARBONO NOS COMPLEXOS  $[V(cot)_2]$ ,  $[Ti(cot)_2]$  e  $[Ti_2(cot)_3]$

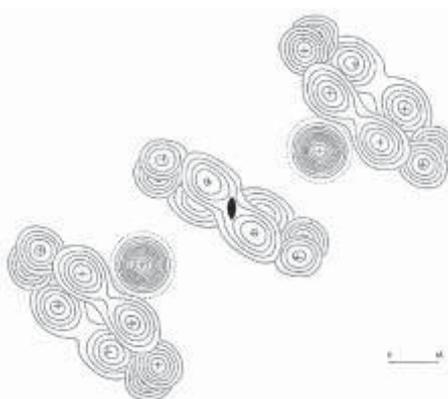
Complexo	Distância média C-C do ligante $\eta^8$ -cot (Å)	Maior distância C-C do ligante $\eta^4$ -cot (Å)	Menor distância C-C do ligante $\eta^4$ -cot (Å)
$[V(cot)_2]$	1,397	1,430	1,363
$[Ti(cot)_2]$	1,403	1,434	1,379
$[Ti_2(cot)_3]$	1,396	1,415	1,372

FONTE: A autora (2024).

A literatura relata brevemente uma tentativa de análise do  $[Ti_2(cot)_3]$  por meio de RMN de  $^1H$ , mas nenhum sinal foi obtido.<sup>183</sup> Isso pode ter ocorrido devido à baixa solubilidade do produto nos solventes deuterados mais comuns, um problema que também enfrentamos ao realizar experimentos com o complexo. Outra explicação seria o paramagnetismo do produto, e neste caso a janela espectral utilizada na análise não teria sido adequada à detecção dos sinais. No mesmo trabalho, uma medida de suscetibilidade magnética (pelo método de Gouy) indicou um momento magnético de 2,56  $\mu B$ . Esse valor é referente a dois elétrons desemparelhados ( $\mu_{eff} = 2,45 \mu B$  para dois centros metálicos de  $S=1/2$  não acoplados magneticamente), indicando o estado de oxidação +III para os átomos de titânio.<sup>180</sup> Isso concorda com a proposta de três ligantes cot de mesma carga (cot<sup>2-</sup>) no produto, independentemente do formato dos anéis. Cabe ressaltar que o complexo tem um eixo rotacional próprio

de ordem 2 passando pelo anel central (FIGURA 51), o que requer, por simetria, que os dois centros metálicos sejam equivalentes.

FIGURA 51 – MAPA DE CONTOURO DE DENSIDADE ELETRÔNICA DETERMINADO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA O  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$ . EVIDENCIANDO O EIXO ROTACIONAL PRÓPRIO DE ORDEM 2 NO ANEL CENTRAL (ELIPSE EM PRETO)



Fonte: Hinrich, V. (1968).<sup>184</sup>

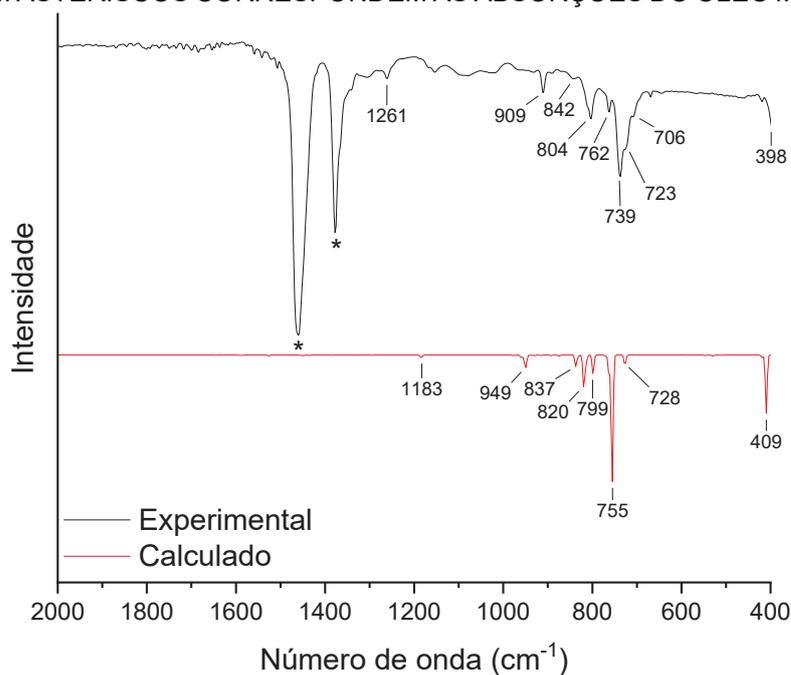
Hoffmann e colaboradores mencionaram, para um complexo  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  hipotético com três ligantes cot octa-hapto, a possibilidade de um par degenerado de orbitais HOMO, cada um ocupado por um elétron, o que seria compatível com dois centros de titânio(III). No entanto, os autores não apresentaram dados adicionais e mencionaram não haver explicação para a conformação específica do anel central (obtida experimentalmente) nos cristais do  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$ .<sup>180,185</sup>

No presente trabalho, otimizamos a estrutura molecular e realizamos cálculos preliminares de estrutura eletrônica do complexo *triple decker* por DFT. O menor valor de energia global para a molécula correspondeu ao estado de oxidação +III para cada centro metálico num sistema dimérico com  $S=1$ . Foram testadas também combinações de estados de oxidação +II, +III e +IV; porém, a diferença de energia entre as espécies é pequena e não é suficiente para fazer afirmações, apesar de ser mais um indicativo do estado de oxidação +III para cada cátion titânio. Este resultado é compatível com a estrutura eletrônica dos complexos sanduíche mononucleares de titânio(III) descritos nesta tese, os quais apresentam um elétron desemparelhado no SOMO baseado no  $d_z^2$ . Se o estado de oxidação do metal fosse titânio(II), como sugerido nos relatos originais da literatura, este orbital estaria preenchido e o complexo seria diamagnético.

A solubilidade extremamente baixa do  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  em diversos solventes, como tolueno, benzeno, thf e diclorometano, gerou um desafio para as análises. Além disso, o complexo não sublimou nas condições disponíveis em nosso laboratório. Essas duas limitações poderão, além de dificultar a caracterização, prejudicar os estudos de coerência (realizados em solução) e a eventual deposição do produto dimérico em superfície. Ainda não sabemos se ele sublimará sob condições de ultra-alto vácuo (UHV), da mesma maneira que ocorreu com o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ , que não havia sublimado em nosso laboratório.

O complexo também foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e o espectro experimental foi comparado ao calculado teoricamente.

FIGURA 52 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E CALCULADO POR DFT PARA O  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  NO VÁCUO (LINHA VERMELHA). NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM ÀS ABSORÇÕES DO ÓLEO MINERAL (NUJOL)



FONTE: A autora (2024).

Da mesma maneira que nos complexos  $[\text{M}(\text{cot})_2]$  (bis-cot,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ) deste trabalho, a simetria da molécula faz com que poucas bandas sejam observadas no espectro. Novamente, a correspondência entre os dois resultados (experimental e calculado) foi observada, mesmo sem a aplicação de nenhum fator de correção às energias calculadas. As atribuições das absorções mais intensas do espectro

calculado são apresentadas na TABELA 7, na qual os números de onda listados diferem levemente em relação aos apresentados na FIGURA 52 devido à aproximação gaussiana utilizada no formato das bandas. Os espectros experimental e calculado completos (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) estão apresentados na FIGURA 2 do ANEXO 6.

TABELA 1: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS MAIS INTENSAS DO ESPECTRO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$

Frequência calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade (calculada)*	Atribuição
409,62	398	128,43	Respiração do anel, <i>breathing</i> (cot)
726,74	723	20,68	$\delta(\text{C-H})$ simétrica fora do plano ( $\mu$ -cot)
755,43	739	288,62	$\delta(\text{C-H})$ simétrica fora do plano ( $\mu, \eta^4, \eta^8$ -cot)
798,61	762	32,97	$\nu(\text{C-C})$ simétrica no plano (cot)
819,58	804	74,75	$\delta(\text{C-H})$ antissimétrica fora do plano ( $\eta^8$ -cot)
837,26	842	26,12	$\delta(\text{C-H})$ antissimétrica fora do plano ( $\mu, \eta^4, \eta^8$ -cot)
949,00	909	30,60	$\delta(\text{C-H})$ antissimétrica no plano ( $\eta^8$ -cot)
1182,75	1261	5,64	$\delta(\text{C-H})$ antissimétrica no plano ( $\eta^4$ -cot)

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

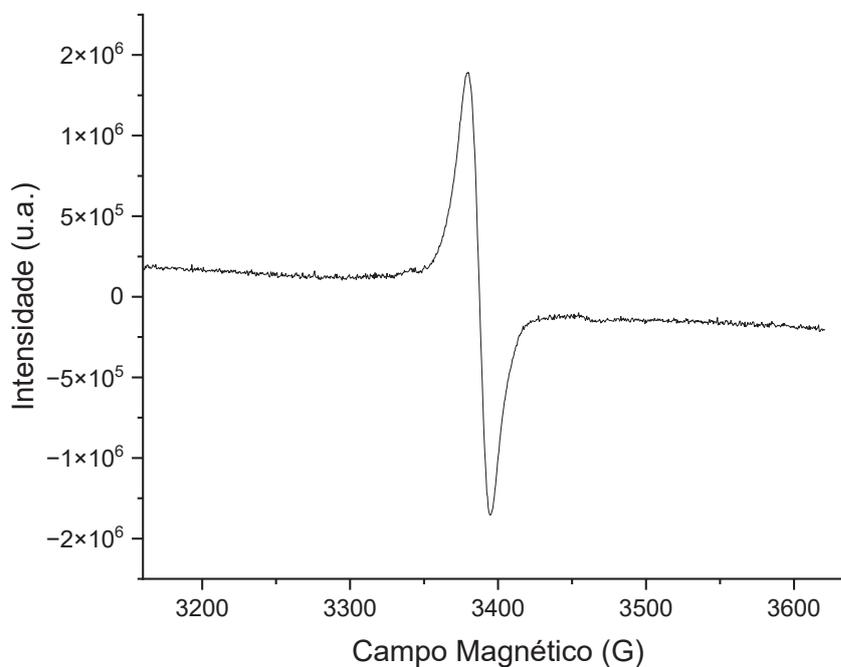
FONTE: A autora (2023).

As pequenas diferenças observadas entre as frequências calculadas e experimentais são usuais, pois os cálculos são realizados no vácuo, enquanto os experimentos são conduzidos no estado sólido. Os modos vibracionais caracterizados incluem vibrações de estiramento e de deformação angular, tanto simétricas quanto antissimétricas, das ligações C–H e C–C nos anéis cot planares e no anel em ponte.

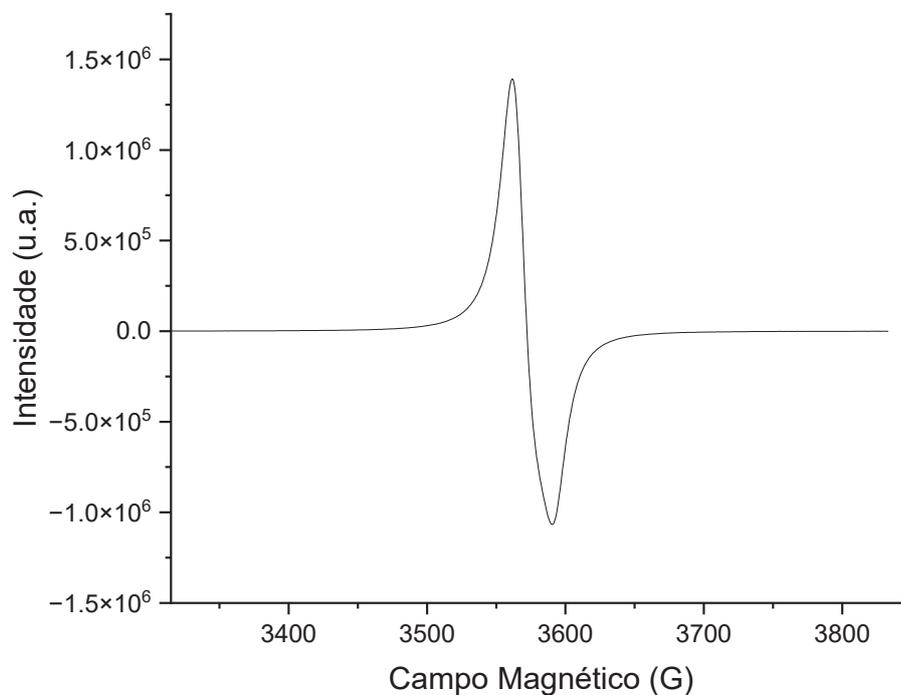
Os experimentos de RPE foram realizados em thf, solvente no qual o complexo apresenta uma solubilidade levemente mais alta do que nos demais solventes testados (FIGURA 53a). A espécie detectada em solução é paramagnética, o que exclui a presença de titânio(IV), uma hipótese que já seria remota devido às cargas dos ligantes. Para investigar se esta espécie paramagnética era realmente o complexo e não alguma impureza dissolvida, também registramos o espectro de RPE no estado sólido (FIGURA 53b).

FIGURA 53 – ESPECTROS DE RPE DE ONDA CONTÍNUA (BANDA X) REGISTRADOS A 77 K PARA (a) UMA SOLUÇÃO DE  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  EM THF; (b) COMPLEXO NO ESTADO SÓLIDO. NÃO FOI OBSERVADO NENHUM SINAL ADICIONAL EM TODA A FAIXA DE VARREDURA DO CAMPO MAGNÉTICO (ZERO A 5000 G)

a)



b)



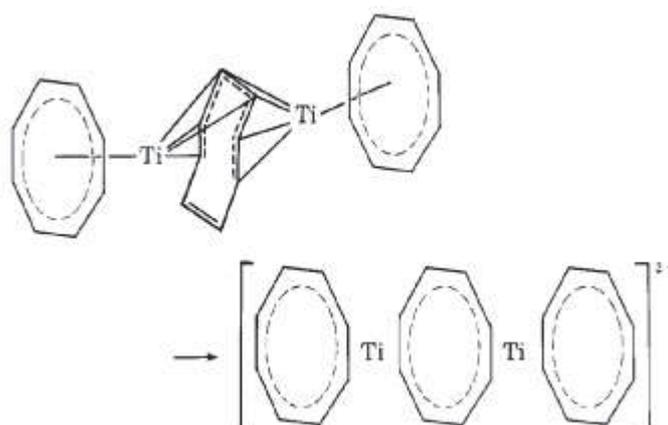
FONTE: A autora (2024).

As linhas espectrais das FIGURAS 53(a) e (b) são intensas, isotrópicas e estreitas, indicando um ambiente de simetria relativamente alta para os dois centros

metálicos e uma interação dipolar fraca entre as espécies paramagnéticas no sólido pulverizado ou na solução congelada. A ausência de um sinal pouco intenso na metade do campo da linha principal (cerca de 1700 G), que poderia ser atribuído a uma transição proibida da espécie binuclear ( $S = 1$  no caso de dois centros de titânio(III), por exemplo) sugere pouca ou nenhuma interação magnética intramolecular.

Nas notas de uma breve carta ao editor do *Journal of the American Chemical Society* em fevereiro de 1978, Kolesnikov e colaboradores reportam a observação de um sinal forte, sem divisão hiperfina (3298 G; 9,035 GHz;  $g = 1,95538$ )<sup>183</sup> para o  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  em solução com thf, ou seja, um resultado compatível com o apresentado na FIGURA 53(a). Os autores também reportam que o complexo pode ser reduzido com potássio metálico, também em solução com thf, para produzir uma solução verde límpida do produto diamagnético que eles formulam como  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]^{2-}$  com base no diamagnetismo, na análise elementar, e na presença de um único simpleto agudo no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , compatível com três ligantes  $\text{cot}^{2-}$  equivalentes (FIGURA 54). Este resultado também concorda com um estado de oxidação +III para o titânio no complexo original, paramagnético, que se tornaria +II no complexo reduzido  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]^{2-}$  diamagnético.

FIGURA 54 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRODUTO DA REDUÇÃO DO  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  PROPOSTO POR KOLESNIKOV E COLABORADORES<sup>183</sup>



Fonte: Kolesnikov, P. S. (1977).

A definição do estado de oxidação do metal e da magnitude da interação magnética entre os centros metálicos desempenha um papel crucial na compreensão

e aplicação desses complexos, especialmente no caso da coerência quântica. Sendo assim, os resultados obtidos até o momento precisam de aprofundamento, incluindo cálculos teóricos detalhados para que seja possível elucidar a estrutura eletrônica do complexo e avaliar as suas implicações.

#### 4.3 Estudos com vanadoceno (vanádio(III), $S=3/2$ )

##### 4.3.1 Síntese do vanadoceno, $[\text{Cp}_2\text{V}]$

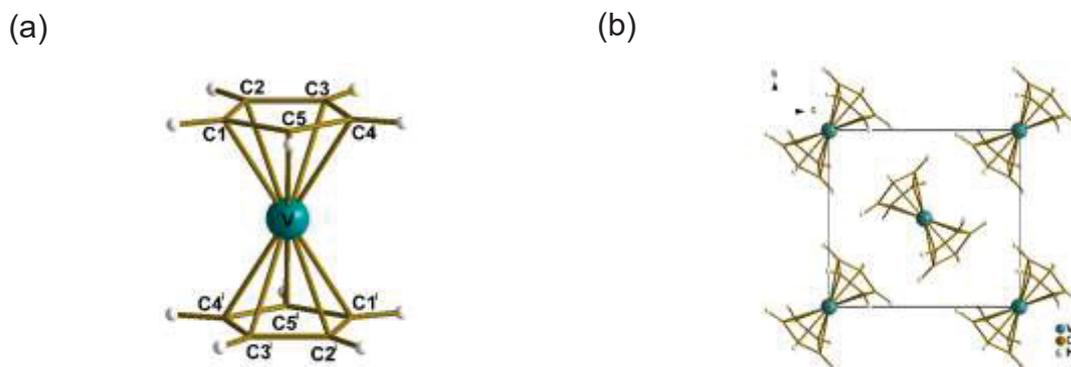
Na literatura, os estudos relacionados ao vanadoceno utilizam frequentemente o composto comercial.<sup>186–188</sup> No entanto, no Laboratório de Magnetismo Molecular da Universidade de Florença, que atua em colaboração com o nosso grupo de pesquisa, tentativas de realização de medidas magnéticas utilizando o vanadoceno comercial constataram que o grau de pureza não era satisfatório. Por esta razão, realizamos a síntese do complexo no nosso laboratório. A inclusão do vanadoceno entre os complexos-sanduíche de vanádio do nosso grupo, ou seja,  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ ,  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  e  $[\text{Cp}_2\text{V}]$ , permitirá comparações entre sistemas químicos que, embora tenham estruturas semelhantes, apresentam números diferentes de elétrons desemparelhados. Isso é importante para a sistematização das propriedades eletrônicas e estruturais envolvidas nos processos de decoerência.

Na síntese realizada neste trabalho, uma solução de  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$  em thf foi resfriada e recebeu a adição de ciclopentadienilsódio e de n-butil-lítio. O n-butil-lítio foi adicionado estequiometricamente para reduzir o vanádio(III) para vanádio(II), uma vez que a ciclopentadienila já foi adicionada à mistura reacional na sua forma desprotonada (sal NaCp). Durante a síntese, observamos a alta sensibilidade do produto ao ar, o que exigiu o uso extensivo da *glove-box* em todas as ocasiões em que a mistura reacional precisou ser manipulada. Após 18h de reação, o solvente foi evaporado a vácuo até a *secura* e o resíduo sólido foi sublimado, resultando em cristais do produto com um rendimento aproximado de 60%. Após a retirada do vanadoceno da mistura reacional, uma segunda sublimação foi realizada, em temperatura mais alta, e o complexo de vanádio(III)  $[\text{Cp}_2\text{VCl}]$  foi isolado. A produção de  $[\text{Cp}_2\text{VCl}]$  é compatível com a utilização de vanádio(III) no material de partida da síntese,  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ , e evidencia a ausência de contaminação por oxigênio em todas

as etapas de síntese. Além disso, esse composto é de interesse para o nosso trabalho, pois serve como precursor para o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ .

Os cristais roxos obtidos por sublimação foram caracterizados por difratometria de raios X em monocristal (FIGURA 55 e Tabela 1 do ANEXO 7) e confirmaram a formulação do produto  $[\text{Cp}_2\text{V}]$ . O complexo cristaliza no grupo espacial  $P2_1/n$  do sistema monoclinico. As distâncias entre o íon metálico e os planos dos anéis dos ligantes são uniformes, como esperado, e, no que se refere aos dados cristalográficos do vanadoceno, os resultados deste trabalho corroboram os relatos de literatura.<sup>188</sup>

FIGURA 55 – (a) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO  $[\text{Cp}_2\text{V}]$ , COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ELIPSÓIDES TÉRMICOS ENLOBAM 50% DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE ELETRÔNICA. (b) REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO  $a$ . CÓDIGO DE SIMETRIA (I):  $x, -y + 1/2, z$



FONTE: A autora (2022).

O vanadoceno é um metalloceno clássico que apresenta o íon metálico no estado de oxidação +II e cujo estado fundamental tem  $S=3/2$ . Na sua estrutura eletrônica, a pequena diferença energética entre os orbitais  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  (simetria  $E_{2g}$  no grupo  $D_{5h}$ ) e  $d_z^2$  ( $A_{1g}$ ) faz com que o sistema apresente três elétrons desemparelhados. Novamente, em virtude das (in)compatibilidades energéticas e de simetria entre os orbitais do metal e os SALCs dos anéis Cp, o orbital não-ligante  $d_z^2$  é o orbital molecular semipreenchido de energia mais alta.<sup>186</sup>

O complexo foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FIGURA 1 do ANEXO 7), que evidenciou as principais vibrações conforme amplamente conhecidas na literatura.<sup>189</sup> A análise elementar, por sua vez (valores calculados: C 66,31; H 5,56%, valores obtidos: C 65,40; H 5,69%), mostrou teores bastante próximos aos esperados para a formulação  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{V}$ , com erros de 1,37% e 0,54% para as proporções de carbono e hidrogênio, respectivamente. Os

cristais submetidos à análise foram obtidos a partir da sublimação da mistura reacional.

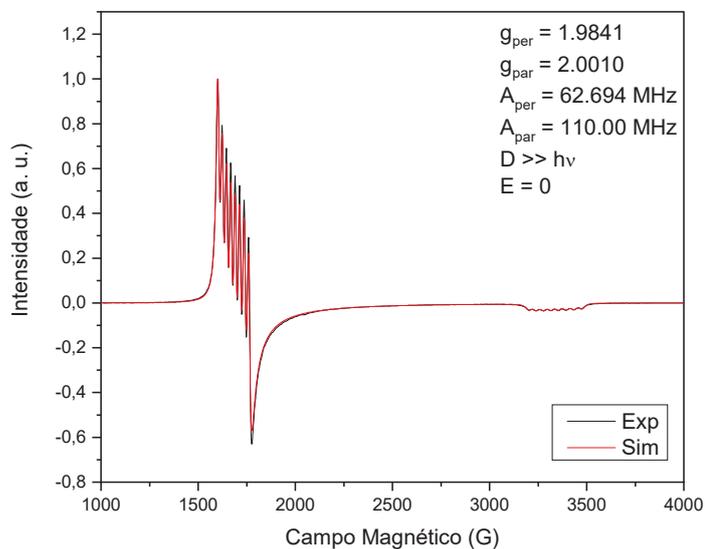
A pureza do produto foi confirmada principalmente por espectroscopia de RPE. Novamente, a manipulação do complexo exigiu a utilização de uma atmosfera estritamente inerte para evitar a oxidação do centro metálico. A pureza foi demonstrada nos espectros registrados em solução com tolueno e na solução sólida com ferroceno como solvente, uma vez que nenhum sinal atribuível à presença de vanádio(IV) – que tem um perfil espectral bastante típico na RPE – foi detectado. Segundo Jackson *et al.*,<sup>186</sup> o composto  $[V(O)Cp_2]$  é formado rapidamente na presença de  $O_2$ , sendo claramente ativo na RPE ( $S=1/2$ ). A sua ausência nas amostras confirmou o sucesso da manipulação sob  $N_2$ .

O espectro de RPE da solução congelada do  $[Cp_2V]$  em tolueno, registrado a 77 K, está ilustrado na FIGURA 56. O perfil é característico de uma espécie axial com  $S=3/2$  em que o parâmetro de desdobramento de campo zero ( $D = +2,836(2) \text{ cm}^{-1}$ )<sup>186,190</sup> é muito maior do que a energia dos fótons empregados na excitação do espectro de RPE (banda X, neste caso,  $\bar{\nu} \cong \frac{1}{3} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>191</sup> Assim, o que se observa no espectro registrado em solução congelada ou solução sólida são as 16 linhas, bem resolvidas, dos espectros anisotrópicos de espécies químicas estritamente axiais com  $S' = 1/2$ . Nesta condição, a diferença entre os valores de  $g_{\parallel}$  (muito próximo ao  $g$  do elétron livre) e  $g_{\perp}$  é evidenciada pela grande separação entre as oito linhas do espectro perpendicular, mais intensas, e o espectro paralelo (linhas fracas centradas em 3400 G).

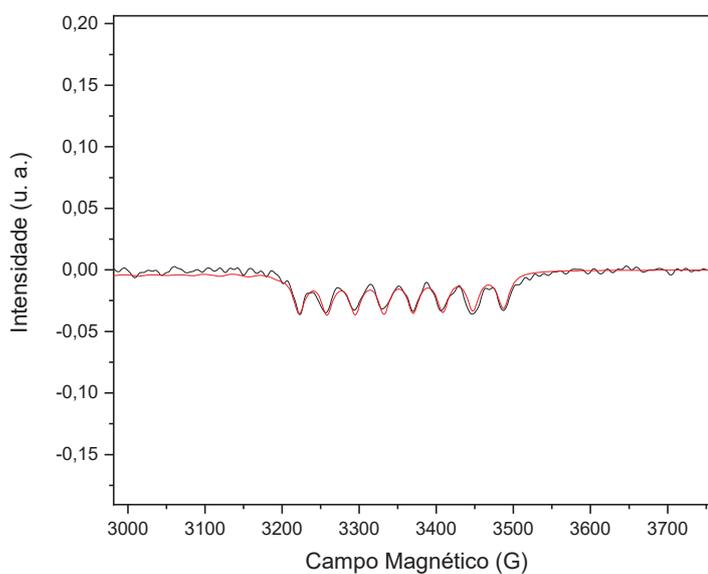
Neste caso em que  $S' = 1/2$ , as transições observadas ocorrem entre os estados de spin eletrônico que apresentam  $m_s=+1/2$  e  $m_s=-1/2$  acoplados aos estados  $m_l$  de spin nuclear ( $I = 7/2$ ) do  $^{51}V$ . Os valores dos parâmetros de EPR ( $g$  e  $A$ ) obtidos na simulação coincidem de maneira satisfatória com a literatura. Mais uma vez, esse 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.

FIGURA 56 – ESPECTRO DE RPE (ONDA CONTÍNUA, BANDA X) REGISTRADO PARA UMA SOLUÇÃO DE  $[Cp_2V]$  ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) EM TOLUENO A 77 K. OS VALORES DOS PARÂMETROS DE RPE FORAM OBTIDOS POR SIMULAÇÃO (LINHA VERMELHA) DO ESPECTRO EXPERIMENTAL. O ESPECTRO (b) É UMA AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO PARALELO EM (a)

a)



b)



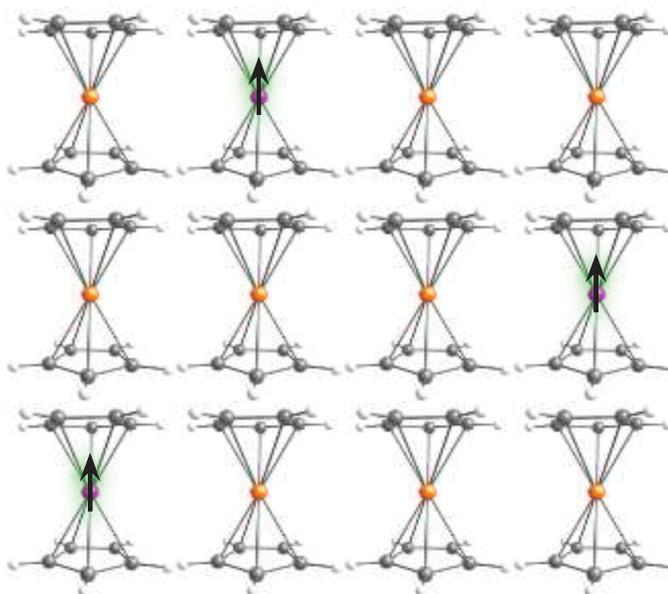
FONTE: A autora (2022).

#### 4.3.2 Preparação da Solução Sólida $Cp_2V@Cp_2Fe$

Conforme a discussão feita na Revisão de Literatura desta tese, uma das maneiras de minimizar os efeitos de decoerência decorrentes de acoplamentos spin-spin é a diluição das amostras paramagnéticas em matrizes diamagnéticas sólidas. O uso de solventes congelados, como tolueno deuterado, limita a realização de medidas

em temperaturas “altas” (acima da temperatura de congelamento do solvente), o que, por outro lado, é possível em soluções sólidas. A matriz sólida diamagnética utilizada para o vanadoceno foi o ferroceno (ferro(II),  $d^6$  spin baixo,  $S = 0$ ). Uma ilustração tentativa da diluição magnética do  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  em  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  é apresentada na FIGURA 57, onde a seta preta representa o paramagnetismo do vanadoceno, neste caso isolado de outros centros de vanádio pelas moléculas diamagnéticas do ferroceno.

FIGURA 57 – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA DILUIÇÃO MAGNÉTICA DO  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  EM  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$

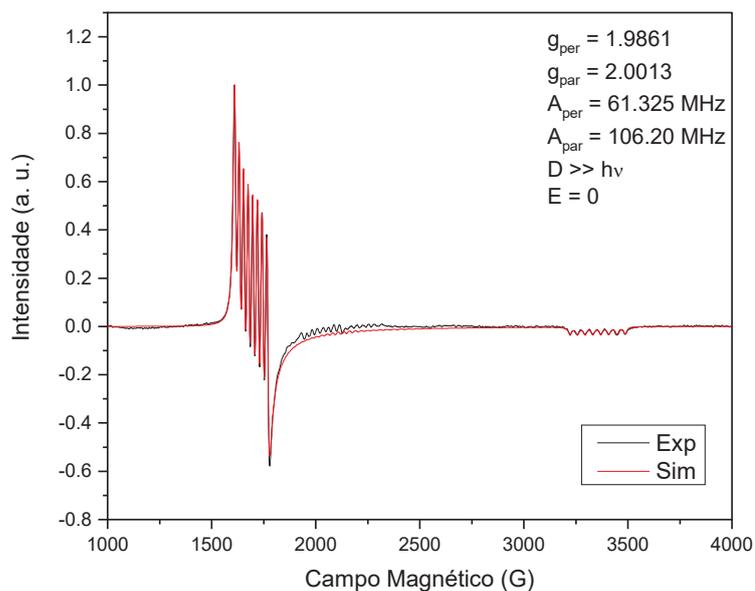


FONTE: A autora (2024).

As primeiras tentativas da obtenção da solução sólida foram realizadas por cocristalização de uma mistura de  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  e  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  em tolueno, resfriada a  $-20^\circ\text{C}$ . A expectativa era de que a cocristalização fosse viável nestas condições, considerando que os compostos são isoestruturais em fase cristalina. Entretanto isso não ocorreu, provavelmente por causa da alta solubilidade dos dois metallocenos em tolueno. Partiu-se, então, para a estratégia da cossублиmação, em que, após diversas adaptações, a diluição funcionou.

A técnica utilizada para confirmar a presença de vanádio(II) na matriz sólida do ferroceno foi novamente a RPE de onda contínua em banda X. Os cristais castanhos foram pulverizados e o sólido policristalino resultante foi congelado em nitrogênio líquido a 77K; o espectro é apresentado na FIGURA 58.

FIGURA 58 – ESPECTROS DE RPE (BANDA X) EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E SIMULADO (LINHA VERMELHA) PARA UMA SOLUÇÃO SÓLIDA DE [Cp<sub>2</sub>V] EM [Cp<sub>2</sub>Fe] A 77 K



FONTE: A autora (2022).

Devido ao diamagnetismo do ferroceno, ele é silencioso (não gera sinal) na RPE e o espectro apresenta as mesmas características do espectro do [Cp<sub>2</sub>V] registrado na solução com tolueno a 77 K. Portanto, o sinal apresentado na FIGURA 58 é exclusivamente do complexo de vanádio(II), que novamente é compatível com uma espécie química axial de  $S' = 1/2$ , com  $g_{\text{per}}$  e  $g_{\text{par}}$  claramente identificáveis.

A análise da solução sólida por DRX de monocristal revelou uma cela unitária compatível com a depositada no CCDC<sup>192</sup> para o ferroceno, o que mostra que o empacotamento não foi alterado com a inserção do vanadoceno. Interessantemente, a medida mostrou uma pequena diferença entre os volumes das celas unitárias do vanadoceno (414,54 Å<sup>3</sup>), do ferroceno (395,2 Å<sup>3</sup>), e da solução sólida (406,44 Å<sup>3</sup>), todas a 100 K, a qual corrobora a obtenção de uma cela intermediária. O volume de cela é um parâmetro importante, uma vez que diferenças grandes podem dificultar a obtenção de uma solução sólida verdadeira, gerando “ilhas” do soluto paramagnético no solvente diamagnético. Nestas “ilhas”, a interação entre os spins eletrônicos das espécies paramagnéticas pode resultar em decoerência, como observado no caso do [CpTi(cot)] disperso na matriz diamagnética do [CpTi(cht)].<sup>61</sup>

Antes da sublimação, a mistura dos sólidos foi feita em uma proporção que buscava uma concentração de 1% em mol de vanadoceno em ferroceno, mas não havia como controlar essa concentração por meio da sublimação. Duas frações da

solução sólida (A e B) foram então submetidas a uma análise elementar que incluiu a dosagem dos metais. Os resultados revelaram teores de carbono e hidrogênio próximos aos esperados para os metallocenos, enquanto a análise de metais mostrou a concentração real de ferro e vanádio nas soluções. A fração A contém 1,2% de  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  e 98,8% de  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ , e a fração B apresenta 0,9% de  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  e 99,1% de  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ . Em outras palavras, os teores nos sublimados são bastante compatíveis com a proporção em que os dois sólidos foram misturados antes da sublimação. A solução sólida foi também caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho, porém o espectro obtido é basicamente o espectro do ferroceno,<sup>193</sup> uma vez que a concentração de vanadoceno é muito baixa.

Infelizmente, as medidas de  $T_1$  e  $T_2$  por RPE pulsada na solução congelada de  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  em tolueno- $d_8$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) geraram resultados muito baixos mesmo nas temperaturas mais baixas de medida. A 3,8 K,  $T_1$  é igual a  $10 \mu\text{s}$  (*versus*  $16 \text{ ms}$  para o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  a 5 K, TABELA 3), e caindo para  $1 \mu\text{s}$  a 10 K, enquanto  $T_2$  a 3,8 K é igual a  $180 \text{ ns}$  para o vanadoceno, comparado a  $9,7 \mu\text{s}$  a 10 K para o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  (TABELA 4). Este resultado inesperado provavelmente se deve um desdobramento de campo zero pequeno, ou seja, uma diferença de energia ( $2D$ ) de  $5,6 \text{ cm}^{-1}$  entre os dubletos de Kramers com  $M_s = \pm 1/2$  e  $M_s = \pm 3/2$  no complexo.<sup>185</sup> Com esta pequena diferença, o estado de energia mais alta oferece uma via de relaxação acessível termicamente para a relaxação spin-rede por mecanismos Orbach e Raman, reduzindo  $T_1$  e limitando, conseqüentemente, o valor de  $T_2$ . As medidas na solução sólida não foram conclusivas, gerando espectros de RPE spin-eco (*electron spin echo EPR spectroscopy*, ESE-EPR) pouco resolvidos. É possível que a concentração do paramagneto na solução sólida (cerca de 1% em mol) ainda tenha sido muito alta para minimizar a interação dipolar entre os centros paramagnéticos na amostra, alargando os sinais e prejudicando a medida. Estes resultados, juntamente com os obtidos para os demais complexos-sanduíche de vanádio,  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  e  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , ainda estão sendo racionalizados para fundamentar a publicação em conjunto.

#### 4.4 Silametalocenofanos – Derivatização ansa ( $S=1/2$ )

Considerando os complexos  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  sintetizados anteriormente pelo grupo,<sup>91</sup> embora o primeiro tenha apresentado valores mais altos de  $T_1$  e  $T_2$  em

solução congelada, o complexo de vanádio(IV) oferece algumas vantagens significativas para estudos de coerência como a estabilidade ao ar e a possibilidade de emprego de um solvente diamagnético isoestrutural, o [CpTi(cht)]. Levando essas vantagens em consideração, ampliamos nossos estudos para incluir silametalocenos derivados do [CpV<sup>IV</sup>(cht)] (d<sup>1</sup>) e de seu análogo diamagnético, [CpTi<sup>IV</sup>(cht)] (d<sup>0</sup>). Estes compostos apresentam uma ligação interanular que conecta os dois ligantes planares (FIGURA 16, Revisão de Literatura), reduzindo-lhes a mobilidade e podendo afetar significativamente o processo de relaxação spin-rede.

Conforme discutido na Revisão de Literatura deste trabalho, sabemos que, no caso do [CpTi(cot)], a limitação na magnitude de T<sub>1</sub> foi atribuída à operação de um mecanismo de relaxação spin-rede do tipo Raman, que opera através de vibrações moleculares de energia baixa (< 200 cm<sup>-1</sup>).<sup>61</sup> A relaxação ocorre devido ao acoplamento entre o spin eletrônico do titânio(III) e esses modos vibracionais (FIGURA 15, Revisão de Literatura). A mesma observação também foi feita para o cátion ferrocênio, onde atribui-se a relaxação ao movimento de rotação simultânea dos dois anéis planares.<sup>52</sup>

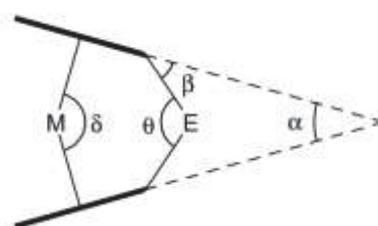
Para o [CpTi(cot)], a magnitude do acoplamento spin-fônon foi estimada e os cálculos revelaram que as duas vibrações (degeneradas) de *bending* são até oito vezes mais eficientes no processo de relaxação spin-rede do que o modo de rotação do anel, que tem energia mais baixa (primeiro modo vibracional).<sup>61</sup> Este resultado concorda com o fato de que o SOMO da molécula é um orbital não ligante d<sub>z<sup>2</sup></sub>, cuja interação com os ligantes planares não é significativamente afetada pela rotação dos anéis devido à simetria desta vibração. Porém, nas temperaturas mais baixas de medida, este primeiro modo vibracional (rotação) é o mais ativo na relaxação, afetando o valor de T<sub>1</sub>. Isso ocorre porque os modos vibracionais de frequências mais altas não estão populados nas temperaturas de análise.<sup>52</sup>

Nos estudos com silametalocenos, esperamos que a introdução de uma ligação interanular reduza os movimentos simultâneos dos anéis, permitindo identificar e minimizar as contribuições das vibrações de baixa energia para a relaxação spin-rede. Isso nos ajudará a estimar a magnitude da contribuição do modo de rotação para o tempo de relaxação spin-rede (T<sub>1</sub>), separando-a dos efeitos causados pelas demais vibrações de baixa energia. A introdução desta ponte também poderá afetar T<sub>2</sub>, pois os hidrogênios dos anéis serão menos móveis. Por outro lado,

o ganho em  $T_2$  (com a redução da mobilidade dos anéis) pode ser perdido devido à adição de mais átomos de hidrogênio (os da ponte), sendo que essa alteração estrutural também permitirá um aprofundamento de estudos sobre os fatores que afetam  $T_2$ .

A estrutura diferenciada dessas moléculas em relação aos complexos sanduíche de partida afeta as suas propriedades espectroscópicas, magnéticas e redox. Para os nossos objetivos de coerência quântica, isso implica na possibilidade de modular ainda melhor as características desejadas no *design* das moléculas em estudo. Nos metallocenos, ou *ansa-complexos*, a inclinação relativa dos anéis planares depende de qual substituinte é escolhido para formar a ponte e afeta as propriedades eletrônicas que, por sua vez, determinam as propriedades magnéticas.<sup>194</sup>

FIGURA 59 – NOS METALOCENOFANOS, A INCLINAÇÃO DOS ANÉIS É REPRESENTADA POR  $\alpha$  E A DISTORÇÃO MOLECULAR É QUANTIFICADA PELO ÂNGULO  $\beta$



FONTE: Paganelli, F. *et al* (2003).

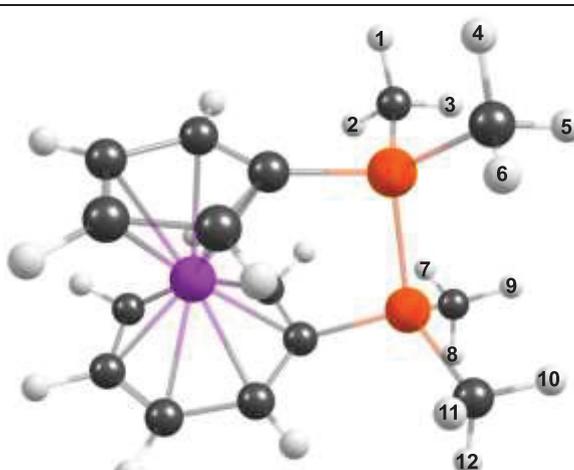
A extensão da tensão molecular depende de uma série de parâmetros, como a natureza do centro metálico, o número de átomos na ponte e os seus raios covalentes. Em nossos estudos, o raio covalente consideravelmente grande do silício (em relação ao carbono), permite o alongamento das ligações e, conseqüentemente, o alívio da tensão causada pela ponte, possibilitando uma disposição energeticamente mais favorável dos anéis da estrutura (a mais paralela possível).<sup>194</sup> Nos complexos derivatizados a partir de  $[\text{CpM}(\text{cht})]$ , os anéis continuam coordenados nos modos  $\eta^5$  e  $\eta^7$ , mesmo nas pontes que geram tensões maiores.<sup>115</sup>

Além da tensão molecular, a outra mudança inevitável – o aumento do número de spins nucleares de  $^1\text{H}$  – devido às metilas ligadas aos átomos de silício, deve reduzir  $T_2$ , como observado recentemente para o  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$ .<sup>76</sup> Conforme já discutido, os spins nucleares dentro da barreira de difusão estão fortemente acoplados ao spin eletrônico e não induzem a decoerência. Esse fenômeno é a razão pela qual um spin

nuclear pode estar presente em uma molécula sem afetar negativamente o  $T_2$ ,<sup>4</sup> como no caso dos hidrogênios dos ligantes planares no [CpTi(cot)] e [CpV(cht)] (distância M...H de aproximadamente 3 Å). A barreira de difusão de spins foi calculada teoricamente (para núcleos de <sup>1</sup>H) em torno de 4 Å,<sup>73,115</sup> e observada experimentalmente na faixa de 4-6 Å para outros sistemas moleculares com  $S=1/2$ .<sup>4</sup> Mais recentemente, após o trabalho concluído com o complexo [FluTi(cot)], que possui hidrogênios distantes do metal a 3,9 e 4,9 Å, sabemos que pelo menos uma dessas distâncias foi suficiente para reduzir o tempo de coerência em três vezes em relação ao [CpTi(cot)].<sup>76</sup>

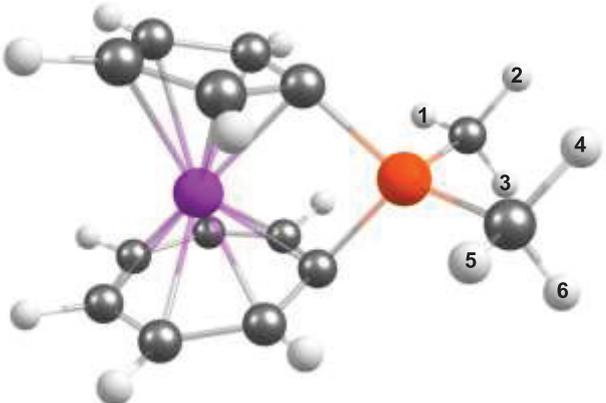
Neste contexto, com a adição dos hidrogênios nas pontes, teremos respostas adicionais sobre a magnitude da barreira de difusão de spin (distância M...H) para os complexos do tipo sanduíche. Nas TABELAS 8 e 9, apresentamos as distâncias (obtidas no cristal/calculadas no vácuo) entre o centro metálico e os hidrogênios das metilas nos complexos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}_2\text{Me}_4(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{V}]$  e  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{V}]$ , aqui chamados de [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> e [CpV(cht)]\_SiMe<sub>2</sub>, respectivamente. No caso do complexo com **um átomo de silício em ponte**, as distâncias apresentadas no cristal são para o complexo que contém titânio(IV) como centro metálico, pois o análogo paramagnético de vanádio(IV) não possui estrutura relatada na literatura.

TABELA 8: DISTÂNCIAS INTERNUCLEARES ENTRE O ÁTOMO DE VANÁDIO E OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO DAS METILAS NO [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>. AS DISTÂNCIAS FORAM OBTIDAS A PARTIR DOS DADOS DE DRX DE MONOCRISTAL OU CALCULADAS ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

Complexo	Distância até o vanádio no cristal (Å)		
	Distância até o vanádio no cristal (Å)	Distância calculada (Å)	
	H1	5,171	5,027
	H2	4,588	4,247
	H3	5,546	5,454
	H4	5,196	5,501
	H5	5,642	5,907
	H6	4,741	5,096
	H7	4,665	5,025
	H8	5,191	5,465
	H9	5,593	5,871
	H10	5,599	5,566
	H11	4,678	4,439
	H12	5,196	5,081

FONTE: A autora (2024).

TABELA 9: DISTÂNCIAS INTERNUCLEARES ENTRE O METAL E OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO DAS METILAS NO [CpV(cht)]\_SiMe<sub>2</sub>. AS DISTÂNCIAS FORAM OBTIDAS A PARTIR DOS DADOS DE DRX DE MONOCRISTAL (LITERATURA)<sup>195</sup> OU CALCULADAS ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

Complexo	Distância até o metal no cristal (Å)		Distância até o vanádio calculada (Å)
	H1	4,236	4,250
	H2	4,825	5,043
	H3	4,941	5,000
	H4	4,825	5,043
	H5	4,236	4,250
	H6	4,941	5,000

FONTE: A autora (2024).

Como observado nas tabelas, as distâncias variam de aproximadamente 4,5 a 5,5 Å no complexo com **dois** átomos de silício, e de 4,2 a 5,0 Å no complexo com **um átomo de silício** em ponte. Assim, a espécie com apenas **um átomo de silício** apresenta a vantagem de mesmo os hidrogênios mais distantes estarem em uma faixa semelhante à observada no [FluTi(cot)], onde o tempo de coerência mostrou valores consideráveis.

Outra característica que pode ser explorada nos complexos *ansa* baseados em complexos sanduíche é a composição dos orbitais moleculares. Durante o desenvolvimento desta tese, realizamos cálculos teóricos que identificaram que, no [CpV(cht)], o SOMO possui 79,6% de contribuição do orbital  $d_{z^2}$  do metal, enquanto este valor cai ligeiramente para 74,3% no derivado com a ponte **disilano**, [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>. Isto concorda com o relatado em outros trabalhos<sup>115,194</sup> nos quais a adição de pontes interanulares com **dois átomos** de silício não altera significativamente os orbitais de fronteira; isso preserva as características do SOMO (não-ligante) necessárias para a realização dos estudos de coerência. À medida que a distorção molecular aumenta, como no caso do [CpV(cht)]\_SiMe<sub>2</sub> com apenas **um silício** na ponte, a porcentagem de caráter de  $d_{z^2}$  cai para 45,5%. Sendo assim, estes dois derivados do [CpV(cht)] permitirão avaliar os efeitos da limitação no movimento de rotação, a magnitude experimental da barreira de difusão de spin nuclear, e o quanto o caráter não ligante do orbital SOMO influenciará os resultados de coerência.

Em contrapartida à diminuição do caráter não-ligante do SOMO, o espectro vibracional calculado para as moléculas (TABELA 10) revela que o  $[\text{CpV}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$  apresenta um potencial mais promissor em relação ao  $[\text{CpV}(\text{cht})]_{\text{Si}_2\text{Me}_4}$  na limitação das vibrações de energia baixa, uma vez que a maior parte destes modos vibracionais são relativos às metilas. É preciso ressaltar que ainda são necessários cálculos teóricos mais extensivos para avaliar o acoplamento spin-fônon entre o vanádio(IV) e os modos vibracionais provenientes das metilas, para verificar se haverá influência nos tempos de relaxação.

TABELA 10: COMPARAÇÃO ENTRE OS MODOS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO CALCULADOS POR DFT NO VÁCUO, ATÉ 200  $\text{cm}^{-1}$ , PARA O  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  E OS COMPLEXOS DERIVADOS COM PONTE INTERANULAR

$[\text{CpV}(\text{cht})]$	$[\text{CpV}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$	$[\text{CpV}(\text{cht})]_{\text{Si}_2\text{Me}_4}$	
46,13 (rotação)	91,97 (rotação)	27,15	158,35
138,19 ( <i>bending</i> )	106,33	75,98	159,54
139,36 ( <i>bending</i> )	132,59	107,77 (rotação)	169,56
	135,32	112,69	174,39
	148,86 ( <i>bending</i> )	126,46 ( <i>bending</i> )	184,38
	166,18 ( <i>bending</i> )	131,59 ( <i>bending</i> )	191,73
	182,44	146,73	
	190,12	151,13	
	197,62	157,38	

FONTE: A autora (2024).

No caso do  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ , o HOMO-1 e HOMO-2 correspondem a dois pares de orbitais moleculares degenerados. Já nos complexos com as pontes contendo silício, esses orbitais perdem a sua degenerescência em função da distorção estrutural, embora permaneçam energeticamente próximos. A quebra de degenerescência se repete nos orbitais LUMO, por sua vez também degenerados no  $[\text{CpV}(\text{cht})]$ . No entanto, já observamos essa quebra de degenerescência em outros complexos, como  $[\text{FluTi}(\text{cot})]$  e  $[\text{V}(\text{cot})_2]$ , e não houve influência significativa nos tempos de coerência.

Assim, as mudanças estruturais nessa classe de compostos fornecem informações acerca de diversos parâmetros que podem ser relevantes para o *design* de *qubits* moleculares, e por isso precisam ser analisadas no âmbito teórico e prático. Esses derivados foram sintetizados, assim como os análogos diamagnéticos com titânio(IV), mas nem todos foram caracterizados por todas as técnicas disponíveis. A caracterização desses produtos foi dificultada porque eles são muito solúveis em solventes não coordenantes e a sua cristalização em quantidade significativa só ocorre em temperatura muito baixa ( $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que dificultou a obtenção de

monocristais na pureza desejada. Os complexos **com dois átomos de silício** em ponte foram completamente caracterizados e o complexo paramagnético já foi enviado para as medidas de  $T_1$  e  $T_2$ . No caso dos complexos (paramagnético e análogo diamagnético) com apenas **um átomo de silício** em ponte, a caracterização ainda é bastante inicial e precisa ter continuidade após o término deste trabalho, para que possa ser empregado nas medidas de coerência.

#### 4.4.1 Considerações sobre a síntese dos complexos *ansa* de $V^{IV}$ ( $d^1$ ) e $Ti^{IV}$ ( $d^0$ )

As sínteses dos derivados com ponte interanular foram iniciadas pela funcionalização do complexo diamagnético  $[CpTi(cht)]$  (titânio(IV),  $d^0$ ), denominado “troticeno” na literatura, uma vez que a preparação deste complexo de partida é muito mais simples do que a do “trovaceno”,  $[CpV(cht)]$  (vanádio(IV),  $d^1$ ). Após testarmos diferentes metodologias descritas na literatura, uma rota sintética única foi estabelecida para todos os complexos *ansa* aqui descritos. A primeira etapa consiste na remoção de um dos hidrogênios de cada anel planar do complexo de partida pelo carbânion da *n*-butila; as cargas negativas no produto dianiônico são contrabalançadas por cátions lítio. Nesta etapa, o *n*-butil-lítio é utilizado na presença de uma amina bidentada (*N,N,N',N'*-tetrametiletlenodiamina, *tmeda*) para aumentar a reatividade do carbânion. As condições de síntese podem determinar o número de átomos de hidrogênio removidos dos anéis, pois existem relatos na literatura da tetrametalização seletiva do ferroceno, por exemplo.<sup>113</sup>

Alguns autores aconselham a separação do composto dilitiado (insolúvel) por decantação a partir da mistura reacional, antes de utilizá-lo em reações subsequentes. No entanto, constatou-se que esse passo é desnecessário, uma vez que o composto dilitiado reage com o halossilano mais rapidamente do que o *n*-butil-lítio residual. A reação funciona em equilíbrio de solubilidade – à medida que o produto dilitiado é formado, ele precipita e o reagente (complexo-sanduíche) entra em solução, reagindo para formar mais produto.

Como os hidrogênios dos anéis nos complexos sanduíche têm um caráter só fracamente ácido, a adição de aminas terciárias, como é o caso da *tmeda*, acelera a litição (coordenando o lítio) e promove a dissociação das estruturas agregadas (polinucleares) do reagente organolítio em solução, potencializando a sua reatividade.

Os compostos de coordenação formados entre o reagente organolítio e a amina terciária são consideravelmente mais reativos do que o n-butil-lítio comercial, uma vez que ocorre uma interação da diamina com os orbitais  $sp^3$  vazios do cátion lítio. Esse processo diminui a deficiência eletrônica do  $Li^+$  e aumenta a polaridade da ligação carbono-lítio a ponto de tornar o carbânion  $Bu^-$  um nucleófilo mais potente, permitindo a metalação de anéis com hidrogênios fracamente ácidos. A presença da diamina não afeta as reações subsequentes.<sup>196</sup>

A segunda etapa de síntese envolve a reação de eliminação de sal entre o composto dilítio e o halossilano (ou halodisilano) em um solvente alifático não polar, resultando nos metalocenos correspondentes. Os silanos halogenados reagem vigorosamente com água residual no meio de reação, formando HCl gasoso e derivados alquilados do óxido de silício, que têm a aparência pastosa do “silicone”. Após diversas dificuldades sintéticas, essa observação revelou-se um marco na síntese dos compostos. Em decorrência desta decomposição parcial dos silanos – mesmo nas melhores condições possíveis de manipulação em atmosfera inerte – e da sua volatilidade, alteramos a proporção dos reagentes (em relação à descrita na literatura) para garantir halossilano suficiente no meio reacional. Após esta mudança, com a adição de dois equivalentes dos silanos por equivalente do complexo de partida, foi possível obter os produtos desejados. Os rendimentos das sínteses correspondem aos relatados na literatura.<sup>113,115,194,197–201</sup>

A alta solubilidade dos complexos na maioria dos solventes orgânicos prejudica o processo de cristalização, resultando na formação de pouquíssimos cristais a  $-20^\circ C$ , mesmo após tentativas com vários solventes como hexano, tolueno, pentano e THF, ou suas combinações. A separação de sólido microcristalino em quantidade adequada para completar as análises só foi possível a  $-80^\circ C$ , temperatura que pode precipitar quantidades pequenas de impurezas presentes na solução. Estas condições permitiram a cristalização satisfatória apenas do complexo  $[CpV(cht)]_2Si_2Me_4$ , que foi então analisado por DRX de monocristal. O derivado diamagnético (com  $Ti^{IV}$ ) deste produto com dois átomos de silício, por sua vez, foi caracterizado por DRX de pó, além de técnicas espectroscópicas.

Por outro lado, a caracterização dos complexos com **um átomo de silício em ponte** ainda está incompleta, o que representa um aspecto crucial na continuidade deste estudo. O complexo paramagnético (de vanádio) com apenas um átomo de

silício ainda não possui estrutura relatada na literatura, e as informações disponíveis são de que o material se apresenta como um óleo à temperatura ambiente.<sup>115</sup> Em nossos experimentos foi possível obter um sólido microcristalino, mas com tamanho insuficiente para difração de raios X de monocristal. Devido a estas dificuldades, a solução sólida dos complexos também não foi preparada a tempo. É importante ressaltar que as sínteses e a caracterização dos complexos com um átomo de silício em ponte foram realizadas em conjunto com a aluna de iniciação científica Maria Eduarda Cavali Vieira.

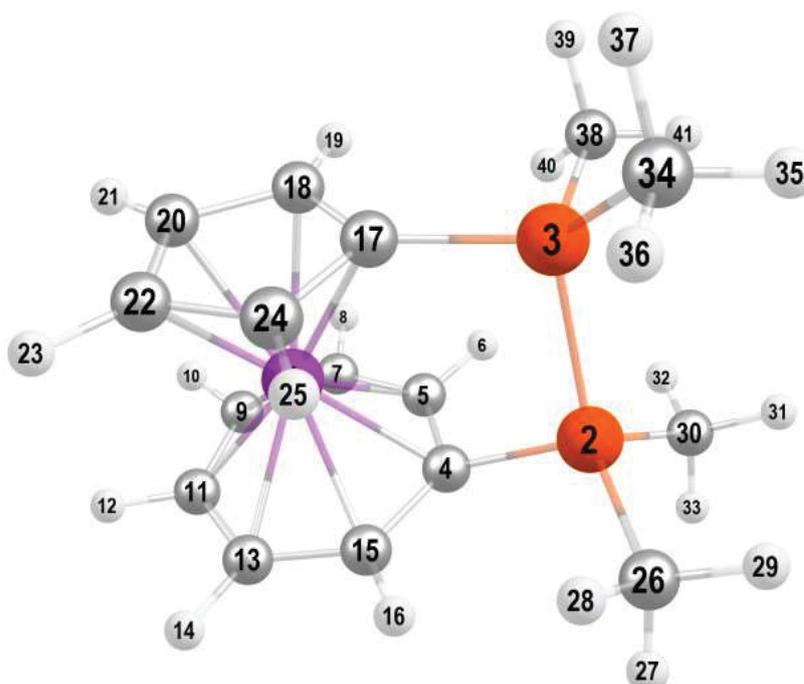
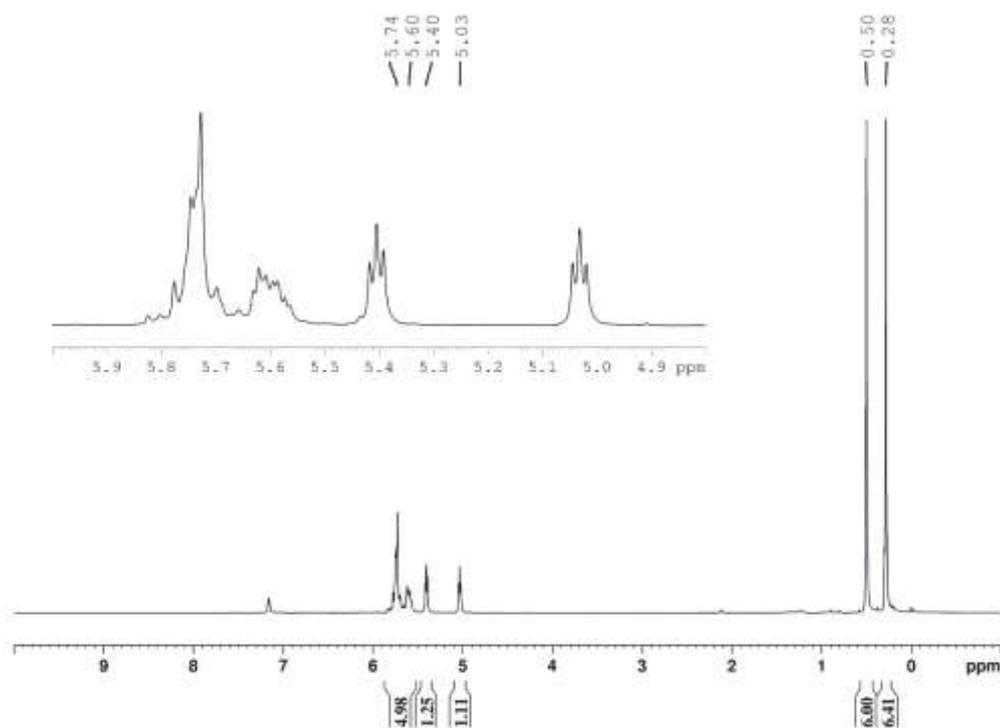
#### 4.4.2 Análise do complexo **diamagnético** com **dois átomos de silício** [CpTi(cht)]\_**Si**<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

Os dados espectroscópicos de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C obtidos para o [CpTi(cht)]\_**Si**<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> são apresentados nas FIGURAS 60 e 61, e correspondem aos relatos publicados na literatura.<sup>202</sup> A inserção da ponte silila é facilmente identificável nos espectros, pois, enquanto cada um dos anéis C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> e C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> gera apenas um sinal de ressonância nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do [CpTi(cht)], a introdução da ponte **Si**<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> produz um padrão espectral bem distinto, como relatado abaixo.

Para o anel Cp, os hidrogênios numerados como 19 e 25 possuem ambientes químicos equivalentes, assim como os hidrogênios 21 e 23. Esses sinais foram registrados em 5,03 e 5,40 ppm. Para o ligante cht, a equivalência ocorre para os hidrogênios 6 e 16; 8 e 14; e 10 e 12. Teoricamente, os sinais 8, 10, 12 e 14 deveriam ser pseudotripletos, mas, em vista da resolução relativamente baixa do espectrômetro de 200 MHz utilizado na medida, eles foram registrados como dois multipletos em 5,60 e 5,74 ppm. As áreas das integrais destes hidrogênios aromáticos têm somatória baixa (7,34 H *versus* 10 H esperados), especialmente se comparada com as integrais dos hidrogênios metílicos (12,41 H *versus* 12H) registrados em 0,28 e 0,50 ppm.<sup>202</sup> Apesar disso, não há outros sinais no espectro do produto, o que sugere uma pureza relativamente alta. Para solucionar este problema, foi realizado um segundo experimento utilizando tolueno como solvente (sinais próximos a 2 e 7 ppm no espectro, FIGURA 1, ANEXO 8). Neste caso, foi possível observar o número correto de hidrogênios aromáticos (10 H). No entanto, um dos sinais correspondentes às metilas do complexo não pode ser integrado, pois está sobreposto ao sinal da graxa

de silicone usada nas sínteses ( $\delta = 0,3$  ppm em tolueno- $d_8$ ). O outro sinal relativo às metilas foi então utilizado como referência para as integrações, permitindo confirmar o número de hidrogênios aromáticos presentes.

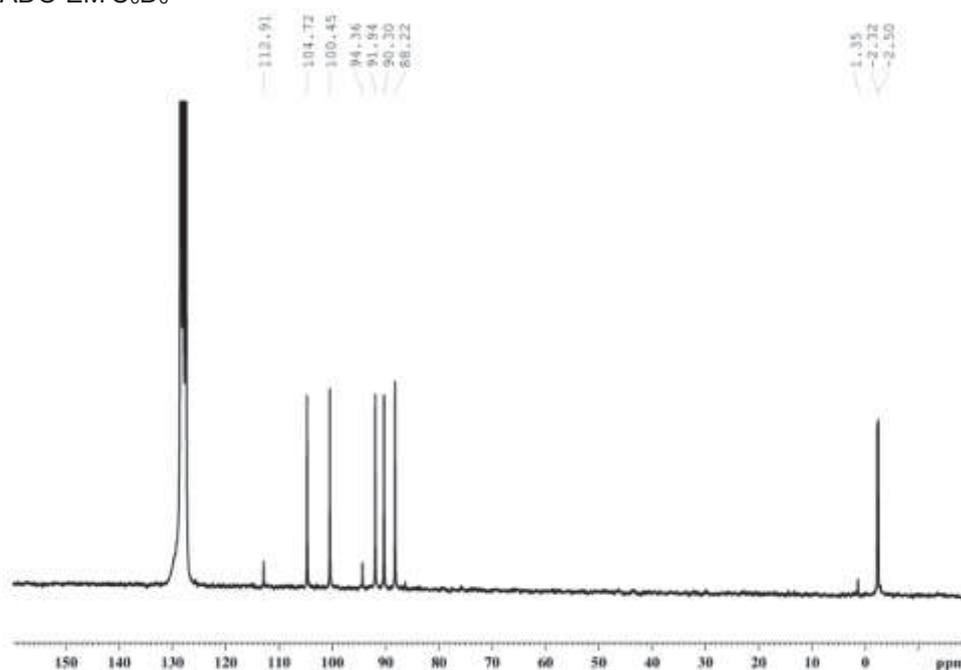
FIGURA 60 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  (200,11 MHz) DO COMPOSTO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  REGISTRADO EM  $\text{C}_6\text{D}_6$ . A REGIÃO DE RESSONÂNCIA DOS HIDROGÊNIOS AROMÁTICOS FOI AMPLIADA NO INSERTO



FONTE: A autora (2024).

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do mesmo produto, apresentado na FIGURA 61, os sinais dos átomos de carbono 17 e 4 foram observados em  $\delta = 112,91$  ppm ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ) e  $94,36$  ppm ( $\text{C}_7\text{H}_6$ ), confirmando a formação do produto. Além disso, o espectro apresenta os sinais de ressonância esperados para os átomos de carbono equivalentes 18 e 24; 20 e 22 ( $100,45$  e  $104,72$  ppm), e três sinais para os átomos equivalentes 5 e 15; 7 e 13; 9 e 11 ( $88,22$ ;  $90,30$  e  $91,94$  ppm). Os dois sinais registrados em  $\delta = -2,50$  e  $-2,32$  ppm referem-se aos carbonos metílicos equivalentes 34 e 38; 26 e 30. Estes deslocamentos químicos negativos são conhecidos na literatura e são típicos de metilas em silanos substituídos.<sup>202</sup> Também neste caso, a ausência de sinais adicionais (intensos) no espectro sugere um produto relativamente puro.

FIGURA 61 – ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  (50,32 MHz) DO COMPOSTO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  REGISTRADO EM  $\text{C}_6\text{D}_6$



FONTE: Eduardo Mariano Iwaya (2023).

4.4.3 Caracterização do complexo **diamagnético**  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A FIGURA 62 compara o espectro experimental registrado para o produto  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  na região do infravermelho e o espectro calculado pela Teoria do Funcional de Densidade para a molécula isolada no vácuo. Estes resultados também dão suporte à formação do produto, uma vez que as vibrações referentes às ligações

da ponte  $\text{Si}_2\text{Me}_4$  foram bem caracterizadas, de acordo com a TABELA 11. O espectro completo encontra-se na FIGURA 2 do ANEXO 8.

FIGURA 62 – ESPECTROS DE FTIR EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E CALCULADO NO VÁCUO (LINHA VERMELHA) PARA O COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ . AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM ÀS ABSORÇÕES DO ÓLEO MINERAL (NUJOL)

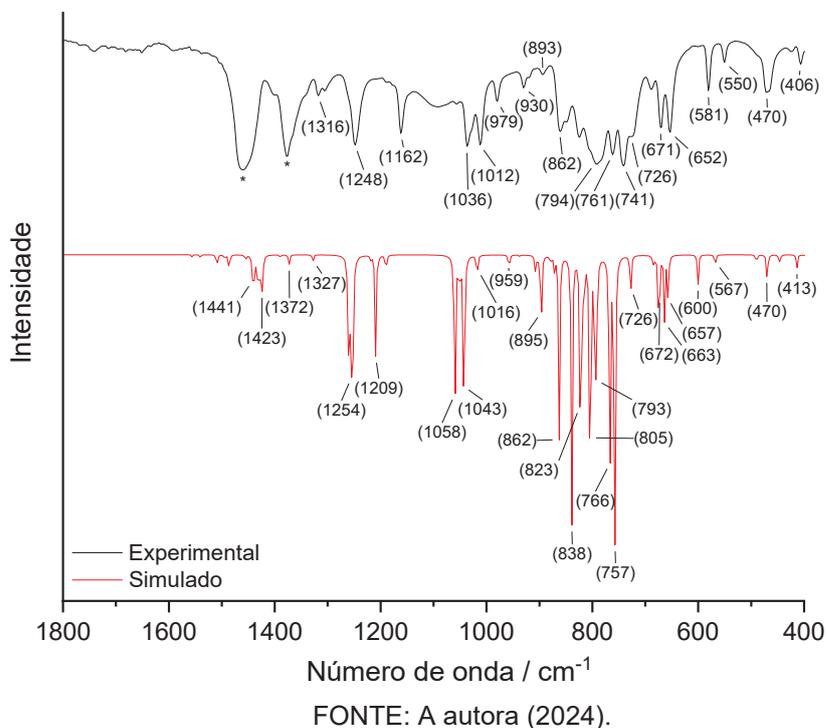


TABELA 11: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS MAIS INTENSAS DO ESPECTRO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$

Frequência calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade (calculada)*	Atribuição
422,17	406	2,11	"tilting" inclinação dos anéis em relação ao metal (**)
460,73	470	10,08	"tilting" (**)
607,90	581	5,24	$\delta(\text{C}-\text{C})$ fora do plano (Cp)
652,60	652	3,00	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ antissimétrica no plano
671,38	671	31,37	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ antissimétrica no plano
727,81	726	11,04	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ antissimétrica no plano
753,25	741	2,58	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica no plano
766,83	761	56,58	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ antissimétrica no plano
795,82	794	46,19	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica no plano
864,66	862	59,98	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cp e cht}))$ antissimétrica fora do plano
894,95	893	5,87	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{cht}))$ antissimétrica fora do plano
1052,94	1012	7,89	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cp}))$ antissimétrica no plano
1062,14	1036	34,57	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{cht}))$ antissimétrico no plano
1212,92	1162	18,93	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
1254,39	1248	63,47	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano

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

(\*\*) Neste caso, diferentemente do *bending*, não existe deformação das ligações C-C dos anéis durante o movimento de inclinação.

FONTE: A autora (2023).

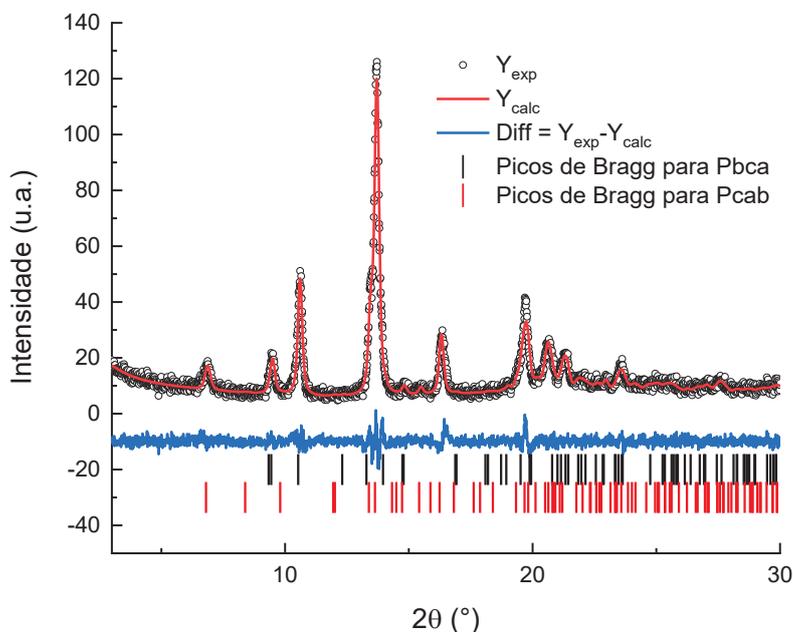
#### 4.4.4 Análise do complexo diamagnético [CpTi(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> por DRX de pó

A difratometria de raios X em monocristal é uma técnica muito poderosa para a determinação de estruturas moleculares. No entanto, a exigência de obtenção de cristais com tamanho e qualidade adequados nem sempre pode ser atendida. No caso de sólidos policristalinos, que não podem ser analisados por difração em monocristais, a difração de raios X de pó apresenta-se como uma alternativa viável.<sup>203</sup> Neste trabalho, diante da dificuldade de cristalização dos complexos-sanduíche com ponte interanular mencionada anteriormente, optou-se por analisar este produto por meio da técnica de difração de raios X de pó.

O objetivo da análise foi comparar o difratograma de pó (experimental) registrado para o produto (linha preta na FIGURA 63) com o difratograma calculado a partir dos dados de DRX de monocristal reportados na literatura. O grupo espacial de cristalização do [CpTi(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> é o *Pbca* (sistema ortorrômbico), diferente dos análogos de cromo(IV) e vanádio(IV), que cristalizam no grupo *P2<sub>1</sub>* (sistema monoclinico). Essa discrepância não é observada nos complexos sanduíche de partida [CpM(cht)] (M = Ti, Cr, V), os quais cristalizam todos no mesmo grupo espacial (ortorrômbico *Pnma*), independentemente da mudança do átomo metálico.

O resultado da análise de raios X de pó revelou a necessidade de se utilizar dois grupos espaciais bastante similares, os quais são gerados simplesmente pela troca entre os eixos cristalográficos *a*, *b*, *c*; *Pbca* e *Pcab*, para obter um bom ajuste (“*fitting*”) do difratograma experimental com os calculados para estes dois grupos tomados em conjunto (FIGURA 63, linha vermelha). Não encontramos registros dessa situação na literatura e acreditamos que essa diferença de padrão cristalográfico tenha ocorrido durante a cristalização rápida do produto a -80 °C, condição que não é empregada usualmente para estes complexos. Apesar da junção dos dois grupos espaciais, o produto pode ser bem caracterizado e nenhum pico de impureza foi encontrado.

FIGURA 63 – DIFRATOGRAMAS DE PÓ (EXPERIMENTAL E CALCULADO) PARA O PRODUTO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ . OS PICOS EXPERIMENTAIS SÃO REPRESENTADOS PELOS CÍRCULOS VAZADOS E OS PICOS TEÓRICOS PELA LINHA CONTÍNUA EM VERMELHO. OS DIFERENTES PADRÕES DE DIFRAÇÃO GERADOS PELO COMPLEXO NOS GRUPOS *pbca* E *pcab* SÃO APRESENTADOS NOS TRAÇOS PRETOS E VERMELHOS NA PARTE INFERIOR DA FIGURA, CONFORME O INSERTO

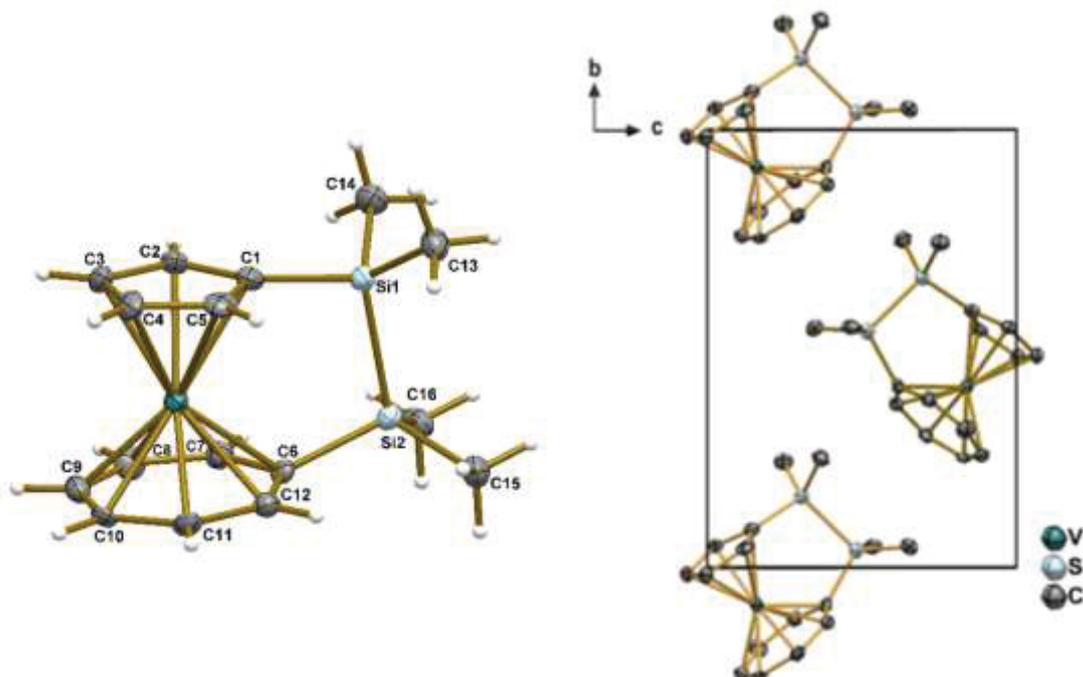


FONTE: A autora (2023).

#### 4.4.5 Caracterização do complexo paramagnético $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$

No caso do complexo *ansa* paramagnético de vanádio(IV) com **dois átomos de silício** em ponte, foi possível obter cristais adequados para análise por DRX de monocrystal (FIGURA 64). A cristalização ocorreu em dois grupos espaciais distintos, um deles não quiral (centrossimétrico,  $P-1$ ), obtido por recristalização em pentano, e, posteriormente, um grupo espacial quiral ( $P2_1$ ), obtido por recristalização em heptano. A comparação entre esses grupos espaciais é apresentada na TABELA 12, com os dados completos de cristalização disponíveis nas TABELAS 1 e 2 do ANEXO 9. A obtenção de cristais adequados para análise de DRX em monocrystal ocorreu em soluções muito diluídas do complexo em pentano ou heptano a  $-20^\circ\text{C}$ . É importante ressaltar que a quantidade de cristais obtida é muito pequena. Após esse resultado recente, acreditamos que é possível obter cristais adequados também para os outros complexos *ansa* discutidos nesta tese.

FIGURA 64 – (a) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPLEXO  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ , COM O ESQUEMA DE NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS ENGLOBALAM 50% DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE ELETRÔNICA. (b) REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA DO COMPLEXO AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRÁFICO  $a$ . CÓDIGO DE SIMETRIA (i):  $x, -y + 1/2, z$



FONTE: A autora (2024).

TABELA 12: COMPARAÇÃO DOS DADOS CRISTALOGRÁFICOS OBTIDOS NAS DUAS CRISTALIZAÇÕES DO COMPLEXO  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$

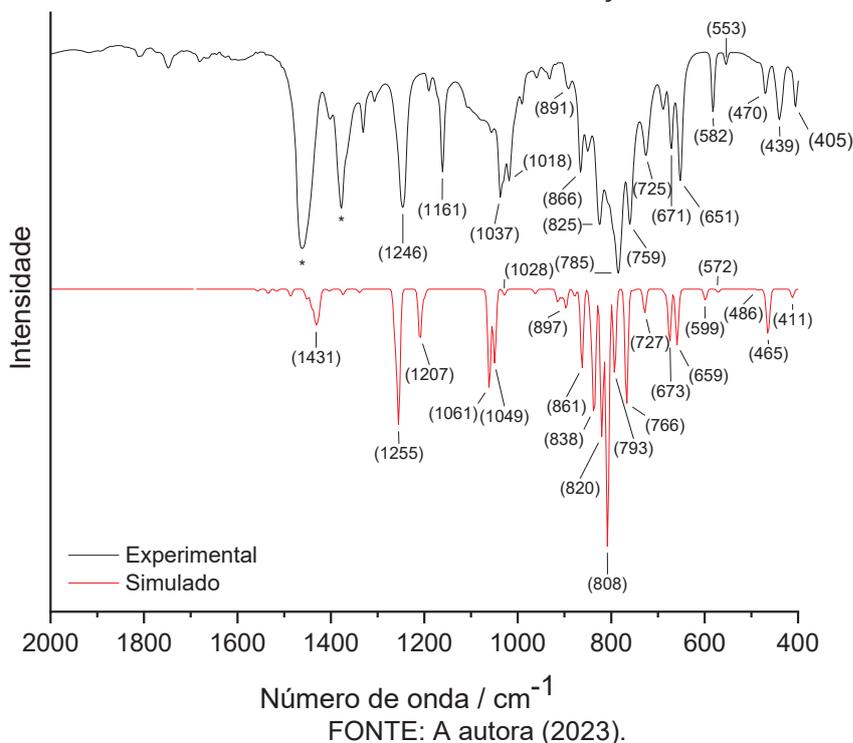
Frequência calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Espacial Não-quiral	Grupo Espacial Quiral
Temperatura (K)	100	100
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P-1$	$P2_1$
Dimensões da cela	$a = 13,6608$ $\alpha = 68,636^\circ$ $b = 15,8916$ $\beta = 76,149^\circ$ $c = 16,2980$ $\gamma = 86,540^\circ$	$a = 6,5941$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,0631$ $\beta = 104,492^\circ$ $c = 9,4344$ $\gamma = 90^\circ$
Volume ( $\text{Å}^3$ )	3197,8	786,82
Nº de moléculas na cela	8	2
Forma do cristal	Placa lilás	Bloco violeta
Solvente de Cristalização	Pentano	Heptano

FONTE: A autora (2024).

Dos silametalocenofanos com dois átomos de silício em ponte descritos na literatura, os complexos com vanádio(IV) e cromo(IV) cristalizam nos grupos espaciais  $P2_1$  e  $Pbca$ , respectivamente. Sendo assim, o relato do sistema triclínico, obtido na cristalização em pentano, é inédito.

O produto também foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros experimental e calculado (DFT para a molécula isolada no vácuo) do complexo  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  são comparados na FIGURA 65.

FIGURA 65 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> (LINHA VERMELHA). NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM ÀS ABSORÇÕES DO ÓLEO MINERAL (NUJOL)



FONTE: A autora (2023).

TABELA 13: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS MAIS INTENSAS DO ESPECTRO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>

Frequência calculada (cm <sup>-1</sup> )	Frequência experimental (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade (calculada)*	Atribuição
466,06	439	0,27	"tilting"/ inclinação dos anéis em relação ao metal
571,12	553	4,48	δ(Si-C(cht)) fora do plano
585,11	582	0,52	δ(C-C) fora do plano (Cp)
661,19	651	1,24	δ(C-H(Me)) antissimétrica no plano
664,16	671	3,49	δ(C-H(Me)) antissimétrica no plano
766,06	725	46,82	δ(C-H(Me)) antissimétrica no plano
793,83	759	66,67	δ(C-H(Me)) simétrica no plano
810,51	785	3,51	δ(C-H(cht)) antissimétrica fora do plano
836,12	825	20,58	δ(C-H(Cp)) simétrica fora do plano
861,53	866	3,64	δ(C-H(Cp e cht)) antissimétrica fora do plano
903,49	891	0,11	δ(C-H(cht)) antissimétrica fora do plano
1035,61	1018	0,37	δ(C-H(Cp)) antissimétrica no plano
1061,59	1037	4,01	δ(C-H(cht)) antissimétrico no plano
1206,08	1161	46,76	δ(C-H(Me)) simétrica fora do plano
1254,95	1246	12,87	δ(C-H(Me)) simétrica fora do plano

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

\*\* Neste caso, diferentemente do *bending*, não existe deformação das ligações C-C dos anéis durante o movimento de inclinação.

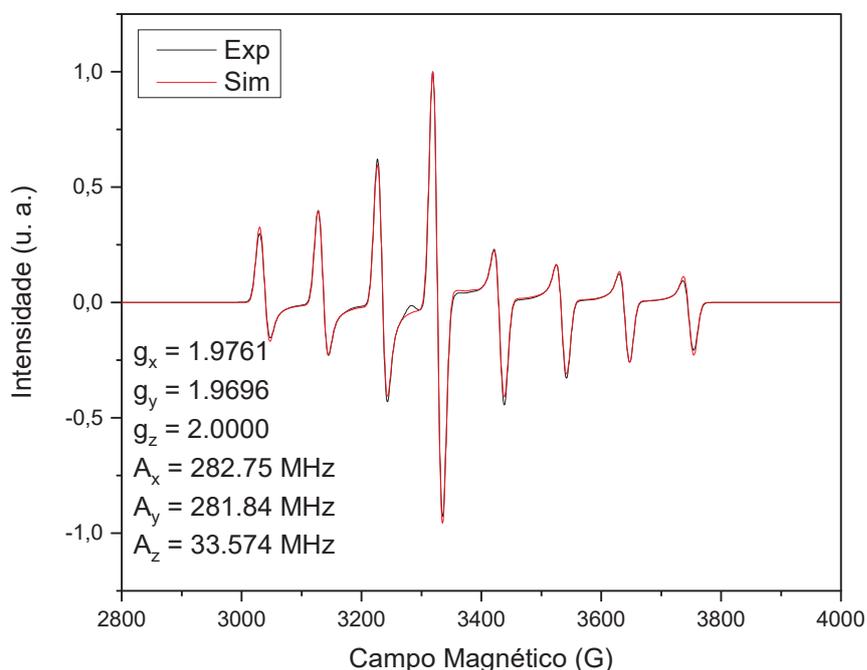
FONTE: A autora (2023).

O espectro vibracional dá suporte à obtenção do produto, uma vez que as deformações angulares referentes às ligações C-H (metilas) e Si-C (cht) foram bem

caracterizadas, de acordo com a TABELA 13 e FIGURA 65. O espectro teórico foi comparado ao espectro experimental apenas no intervalo de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , pois as absorções na região de 3000  $\text{cm}^{-1}$  são sobrepostas pelas bandas do meio de dispersão Nujol. Os espectros (calculado e experimental) completos e a comparação entre os espectros do produto *ansa* e do complexo de partida [CpV(cht)] são apresentados nas FIGURAS 1 e 2 do ANEXO 9.

O complexo também foi caracterizado por RPE, conforme apresentado na FIGURA 66. Por causa da similaridade entre as estruturas eletrônicas (natureza dos orbitais moleculares e extensão das contribuições dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares, particularmente o SOMO), o [CpV(cht)] e o silametalocenofano **com dois átomos de silício** apresentam espectros de RPE muito semelhantes em banda X (frequência de micro-ondas 9,75 GHz), impossibilitando a diferenciação dos dois complexos por meio dessa técnica.

FIGURA 66 – ESPECTRO DE EPR EM BANDA X REGISTRADO PARA O COMPOSTO [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> A 77 K EM SOLUÇÃO COM TOLUENO



FONTE: A autora (2023).

Em contrapartida, eles diferem substancialmente em banda Q (33,8 GHz);<sup>115</sup> entretanto, esta banda não está disponível no Departamento de Química da UFPR. O espectro experimental obtido em banda X para o [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> revelou uma

espécie rômica, o que é compatível com a simetria baixa do complexo. Ainda assim, o valor do parâmetro  $g_z$  obtido por simulação do espectro (e de acordo com a literatura)<sup>115</sup> é próximo ao  $g$  do elétron livre (2,0023). Isso confirma que, neste complexo, o estado fundamental também é o  $d_{z^2}$ .

O resultado da análise elementar do complexo *ansa* de vanádio(IV) com **dois átomos de silício** (valores calculados: 59,78 % para C e 6,90 % para H, valores obtidos: 59,20 e 6,79%, respectivamente) apresentou teores compatíveis com a formulação do produto e confirmou a sua pureza. Conforme já mencionado, este complexo foi enviado para análise dos tempos de coerência na Universidade de Torino (Itália), mas o espectrômetro de RPE pulsada tem apresentado problemas de manutenção desde o último mês de setembro (2024) e, infelizmente, ainda não foi possível realizar as medidas.

4.4.6 Caracterização do complexo **diamagnético** com **um átomo de silício** em ponte:  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_{-}\text{SiMe}_2$

O complexo foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e, como os demais produtos nesta tese, seu espectro foi comparado ao espectro teórico calculado por DFT. A comparação é apresentada na FIGURA 67, com as bandas atribuídas na TABELA 14. O espectro completo pode ser encontrado na FIGURA 1 do ANEXO 10.

Da mesma forma que nos *ansa*-complexos com dois átomos de silício na ponte interanular, foram identificadas as bandas referentes à introdução da ponte, como as deformações angulares C–H nas metilas e as deformações C–Si, que não estão presentes no complexo sanduíche de partida. Apesar do alargamento das bandas no espectro experimental em comparação

com o espectro calculado, observou-se uma boa correspondência entre eles em termos de frequência e intensidade.

FIGURA 67 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_{-}\text{SiMe}_2$  (LINHA VERMELHA). NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTÉRICOS CORRESPONDEM ÀS ABSORÇÕES DO ÓLEO MINERAL (NUJOL)

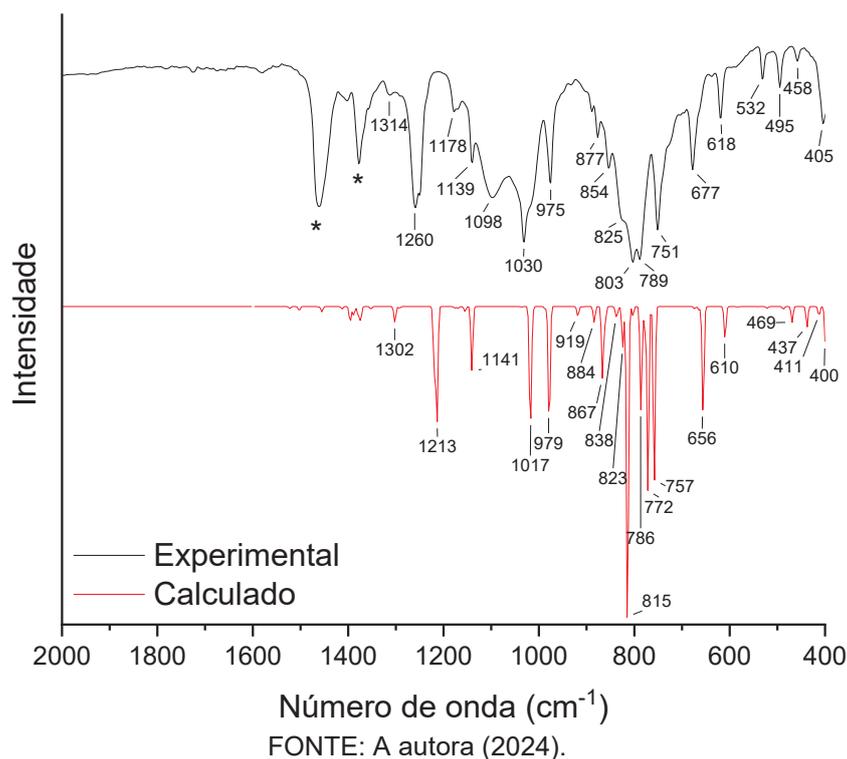


TABELA 14: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS MAIS INTENSAS DO ESPECTRO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{SiMe}_2$

Frequência calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade (calculada)*	Atribuição
398,49	405	13,85	"tilting" / inclinação dos anéis em relação ao metal**
412,65	458	03,14	"tilting"***
437,72	495	06,79	bending dos anéis
469,08	532	05,22	"tilting"
609,30	618	10,82	$\delta(\text{C}-\text{Si}(\text{Cht}))$ fora do plano
655,82	677	36,60	$\delta(\text{C}-\text{Si})$ simétrica fora do plano
757,96	751	61,03	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
771,10	789	63,15	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cp}, \text{Cht}))$ simétrica fora do plano
785,70	789	34,63	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
815,08	803	113,30	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
824,34	825	12,85	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cht}))$ simétrica fora do plano
838,08	825	02,79	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cp}))$ antissimétrica fora do plano
866,36	825	23,88	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cp}))$ antissimétrica fora do plano
884,32	854	05,52	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cht}))$ antissimétrica fora do plano
918,16	877	03,26	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cht}))$ antissimétrica fora do plano
978,54	975	41,65	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cht}))$ antissimétrica no plano
1017,90	1030	40,00	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cp}))$ antissimétrica no plano
1140,21	1098	21,21	Breathing Cp
1213,83	1260	38,34	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
1301,15	1314	05,21	$\delta(\text{C}-\text{H}(\text{Cp}))$ antissimétrica no plano

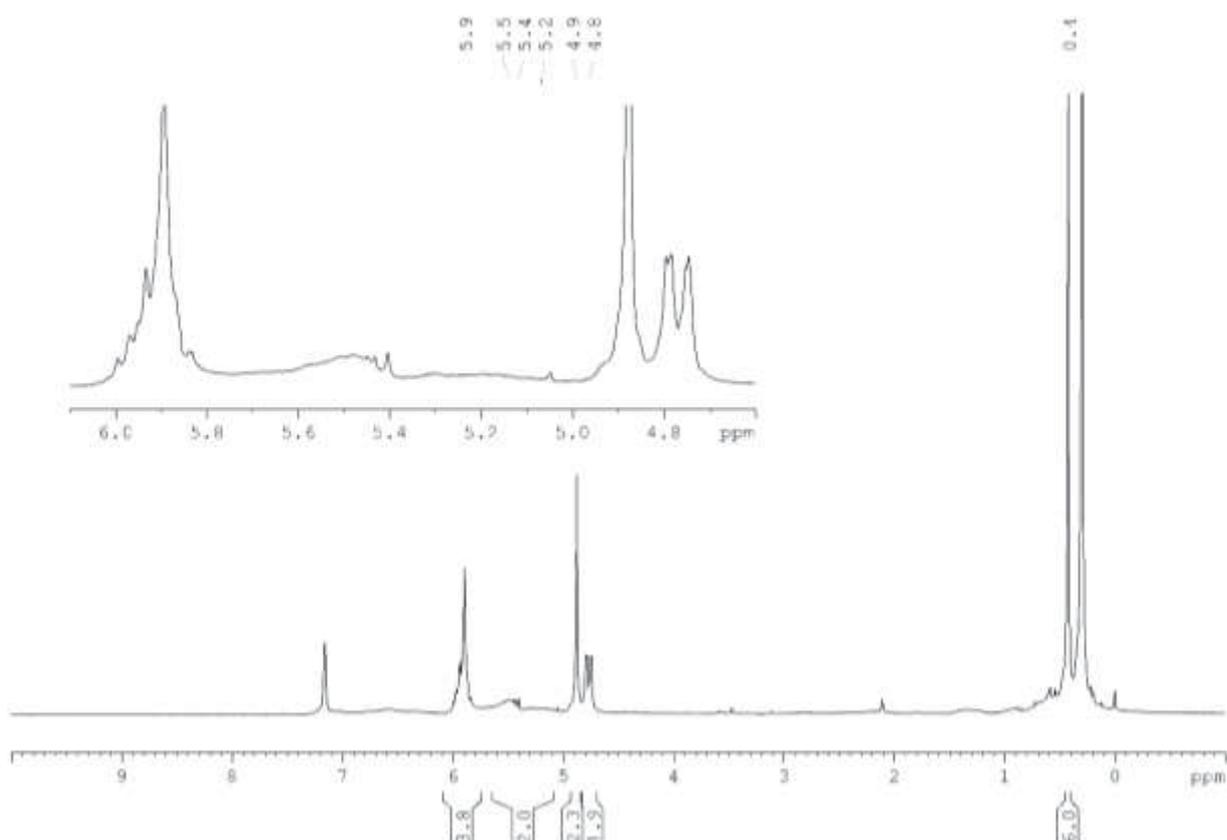
(\*) Intensidade estimada pelo valor do quadrado do momento de dipolo da transição;

(\*\*) Neste caso, diferentemente do *bending*, não existe deformação das ligações C-C dos anéis durante o movimento de inclinação.

FONTE: A autora (2024).

Os dados espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para o composto  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{SiMe}_2$  são apresentados nas Figuras 68 e 69. Na região correspondente aos hidrogênios aromáticos, observa-se uma baixa separação/definição dos sinais, resultando em multipletos e sinais alargados em vez de picos bem resolvidos, o que evidencia a presença de impurezas na amostra. Ainda assim, foi possível identificar os 10 hidrogênios aromáticos presentes no complexo. Neste caso, devido à presença de apenas **um átomo de silício**, o número de grupos metila foi reduzido para 2, resultando em 6 hidrogênios nesta região do espectro, em vez dos 12 observados anteriormente. Mais uma vez, a presença de multipletos referentes aos sinais dos hidrogênios aromáticos (sinal único para cada anel no complexo de partida), juntamente com a quantificação desses hidrogênios e dos hidrogênios das metilas, confirma a formação do produto esperado. No entanto, devido ao grau de dificuldade da síntese e à limitação de tempo, o único espectro registrado também apresentou contaminação pela graxa de silicone utilizada na vidraria durante a síntese, visível em  $\delta \cong 0,3$  ppm.

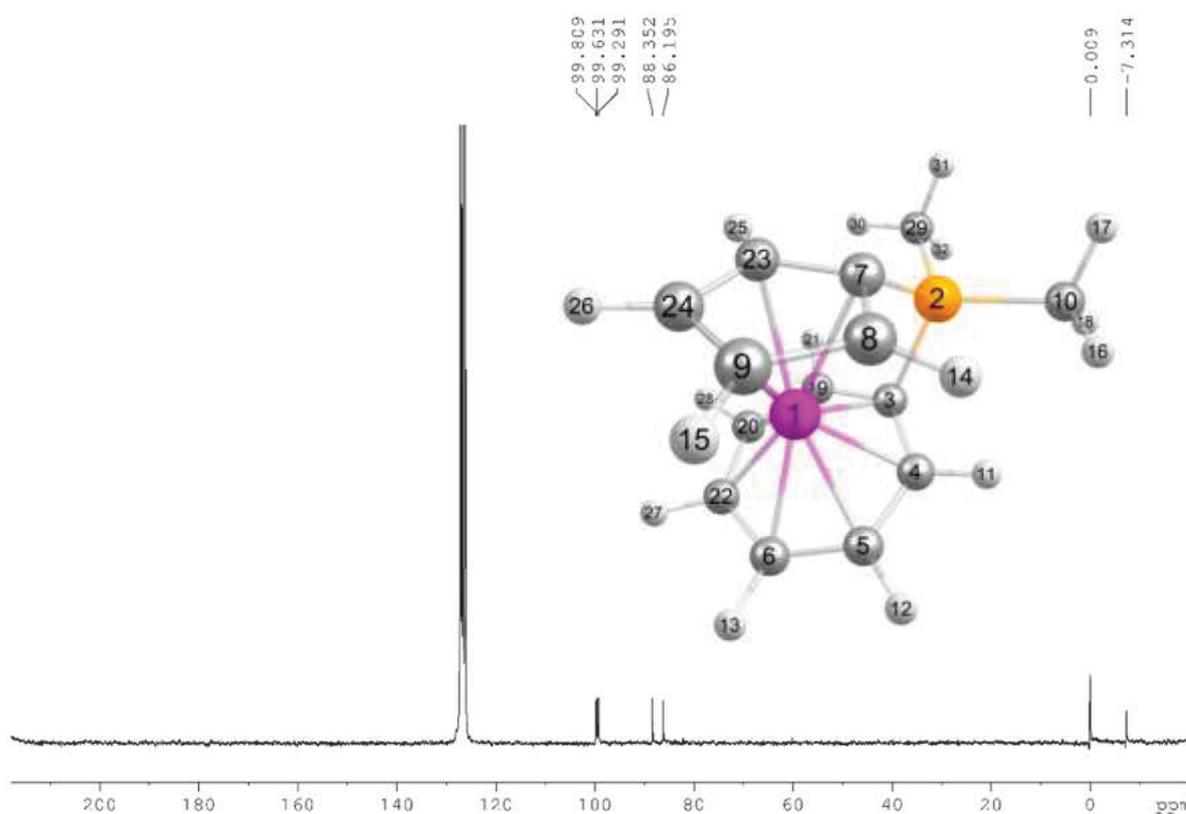
FIGURA 68 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  (200,11 MHz) DO COMPOSTO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_2\text{SiMe}_2$  REGISTRADO EM  $\text{C}_6\text{D}_6$ . A REGIÃO DE RESSONÂNCIA DOS HIDROGÊNIOS AROMÁTICOS FOI AMPLIADA NO INSERTO



FONTE: Eduardo Mariano Iwaya (2024).

No espectro de  $^{13}\text{C}$ , o tempo de análise não foi suficiente para registrar os sinais dos carbonos 3 e 7 (FIGURA 69), devido ao seu tempo de relaxação mais longo. Isso geralmente requer várias horas de análise dependendo da concentração da amostra. Apesar disso, os átomos de carbono identificados confirmam a formação do produto. Os carbonos equivalentes 23 e 8 foram registrados em 86,19 ppm, enquanto os carbonos 24 e 9 aparecem em 88,35 ppm. No ligante cht, as duplas de carbonos equivalentes 4 e 19, 5 e 20, 6 e 22 foram caracterizadas em 99,29, 99,63 e 99,81 ppm, respectivamente.

FIGURA 69 – ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  (50,32 MHz) DO COMPOSTO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$  REGISTRADO EM  $\text{C}_6\text{D}_6$



FONTE: Sarita Wisbeck (2024).

4.4.7 Caracterização do complexo **paramagnético** com **um átomo de silício** em ponte:  $[\text{CpV}^{\text{IV}}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$

Da mesma forma que seu análogo diamagnético, o complexo foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e comparado ao espectro teórico (FIGURA 70). As bandas atribuídas são apresentadas na TABELA 15; já os espectros

experimental/calculado completos, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser encontrado na FIGURA 2 do ANEXO 10.

FIGURA 70 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{SiMe}_2$  (LINHA VERMELHA). NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTÉRICOS CORRESPONDEM ÀS ABSORÇÕES DO ÓLEO MINERAL (NUJOL)

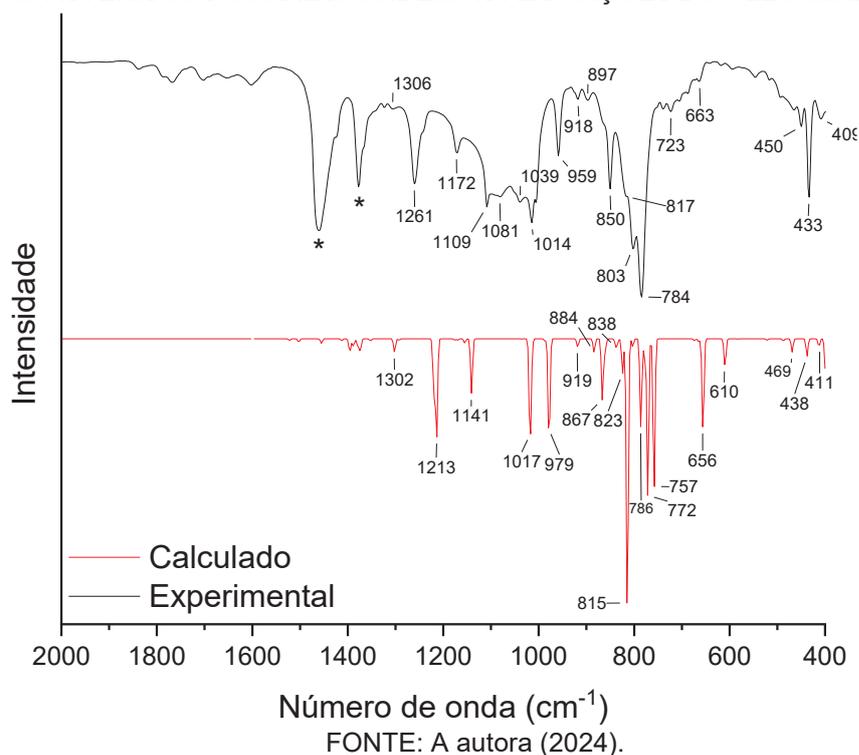


TABELA 15: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS MAIS INTENSAS DO ESPECTRO VIBRACIONAL CALCULADO POR DFT PARA O COMPLEXO  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{SiMe}_2$

Frequência calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade (calculada)*	Atribuição
408,32	409	01,98	"tilting"/ inclinação dos anéis em relação ao metal**
437,09	433	03,87	<i>bending</i> dos anéis
463,87	450	02,85	"tilting"
609,87	663	06,77	$\delta(\text{C-Si}(\text{Cht}))$ fora do plano
659,38	723	37,28	$\delta(\text{C-Si})$ simétrica fora do plano
757,39	784	59,32	$\delta(\text{C-H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
770,01	803	60,13	$\delta(\text{C-H}(\text{Cp}, \text{Cht}))$ simétrica fora do plano
786,12	817	59,18	$\delta(\text{C-H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
815,41	850	51,28	$\delta(\text{C-H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano
865,42	959	109,12	$\delta(\text{C-H}(\text{Cp}))$ antissimétrica fora do plano
977,20	1014	43,94	$\delta(\text{C-H}(\text{Cht}))$ antissimétrica no plano
1015,92	1109	47,01	$\delta(\text{C-H}(\text{Cp}))$ antissimétrica no plano
1141,08	1172	37,97	<i>Breathing Cp</i>
1210,97	1261	55,27	$\delta(\text{C-H}(\text{Me}))$ simétrica fora do plano

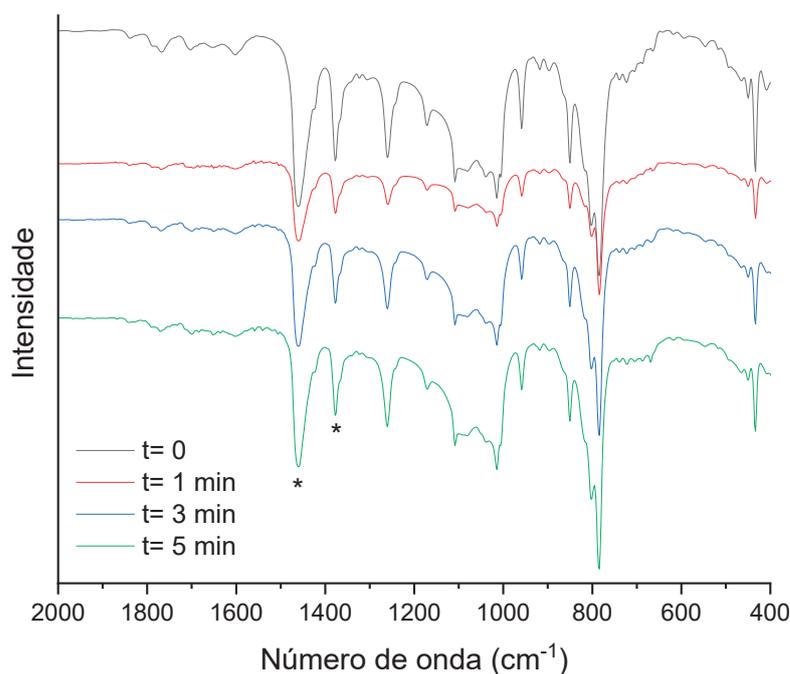
(\*) Intensidade estimada pelo valor do quadrado do momento de dipolo da transição;

(\*\*) Neste caso, diferentemente do *bending*, não existe deformação das ligações C-C dos anéis planares.

FONTE: A autora (2024).

Da mesma forma que nos outros casos, foram identificadas as bandas referentes à introdução da ponte, como as deformações angulares C–H das metilas e a deformação C–Si, que não estão presentes no complexo sanduíche de partida. O espectro é muito semelhante ao do seu análogo diamagnético, mas com um alargamento menor das bandas. Realizou-se também uma análise de estabilidade por FTIR, com o objetivo de avaliar como este complexo paramagnético (contendo apenas **um átomo de silício**), que apresenta uma distorção estrutural maior do que o análogo com ponte  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ , responde à exposição ao ar, pois uma maior distorção tende a facilitar a oxidação do metal. Conforme observado na Figura 66, o complexo mostrou resistência significativa, mantendo a integridade das bandas por até 10 minutos de exposição ao ar.

FIGURA 71 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO REGISTRADOS PARA O COMPLEXO  $[\text{CpV}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$  COM VARIAÇÃO NO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO AR



FONTE: A autora (2024).

Foi realizada também uma comparação entre os espectros de infravermelho simulados do complexo de partida e do derivado com um átomo de silício na ponte interanular, bem como com o espectro experimental deste último. Observou-se um aumento no número de bandas no *ansa*-complexo, o que está em concordância com

o espectro simulado e não era observado no complexo sanduíche de partida. A comparação dos espectros é apresentada na FIGURA 3 do ANEXO 10.

Na análise elementar do complexo, os valores teóricos de porcentagem de carbono e hidrogênio são 63,86% e 6,12%, respectivamente, enquanto os teores encontrados foram 65,83% e 5,62%. Esses resultados indicam que a pureza do complexo ainda não é adequada para prosseguir com a determinação dos tempos de relaxação. Embora a cristalização deste complexo de vanádio(IV) não esteja descrita na literatura, mesmo com vários exemplos dessa classe cristalizados (outros metais e outros átomos em ponte), é essencial cristalizar tanto o complexo diamagnético quanto o paramagnético. Isto porque, como já mencionado, é necessário conhecer precisamente o ambiente do spin eletrônico para conseguir uma interpretação confiável dos resultados de coerência.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho, integrando resultados experimentais e de cálculos teóricos, forneceu informações importantes que podem orientar caminhos racionais para a aplicação de complexos organometálicos do tipo sanduíche – e de outras classes – em coerência quântica. Além disso, os avanços obtidos na síntese e caracterização estrutural dos compostos aqui descritos oferecem contribuições para a química organometálica, tanto no desenvolvimento de novas rotas sintéticas quanto na elucidação de estruturas inéditas e na correção de dados incompletos (ou equivocados) reportados na literatura.

Entre os resultados, destaca-se a deposição controlada do complexo [FluTi(cot)] na superfície de Au(111), alinhada aos objetivos racionalmente estabelecidos para essa molécula, como o aumento da área superficial e da massa molar do ligante em relação ao [CpTi(cot)]. Os resultados obtidos para o complexo permitiram avaliar a influência do distanciamento dos núcleos de  $^1\text{H}$  em relação ao centro metálico no tempo de coerência e, assim, estimar experimentalmente a barreira de difusão de spin nuclear para esta classe de complexos. Na superfície de ouro metálico, Au(111), o complexo apresentou (i) uma orientação única de deposição, (ii) a preservação da integridade estrutural e (iii) a manutenção do estado de oxidação formal do titânio em +III, avanços significativos em relação ao complexo de referência [CpTi(cot)].

Apesar da redução no valor de  $T_2$  em comparação com o [CpTi(cot)], as características do [FluTi(cot)] o posicionam como a molécula com o maior tempo de coerência entre os potenciais qubits moleculares (que mantêm o estado de oxidação) depositados em superfície. Com base nestes achados, estudos futuros de excitação dessa molécula por RPE em microscópio STM poderão ser realizados. Esta técnica utiliza o campo elétrico na junção de túnel e uma ponta STM polarizada por spin para excitar coerentemente o spin de átomos e moléculas individuais (depositadas em superfície). Por fim, resultados preliminares (não mencionados nesta tese) de deposição do [FluTi(cot)] e do [CpTi(cot)] em outros substratos, como chumbo metálico e MgO, também apontam um grande potencial para avanços futuros.

Embora não tenha sido possível obter uma solução sólida para o complexo [FluTi(cot)], as tentativas realizadas geraram *insights* valiosos para a otimização de

condições experimentais como o controle do tempo, temperatura, ordem de adição de reagentes e escolha de solventes. Em vista do objetivo de se estudar a molécula em superfície, os experimentos não foram impedidos pela falta do análogo diamagnético.

Os resultados das medidas dos tempos de relaxação para o  $[V(cot)_2]$  foram inesperados e promissores, pois, apesar da presença de spin nuclear ( $I = 7/2$ ) no vanádio e de átomos de hidrogênio mais distantes do íon metálico do que no  $[CpTi(cot)]$  ou  $[CpV(cht)]$ , a valor de  $T_2$  é o dobro do obtido para o  $[CpV(cht)]$  e  $[FluTi(cot)]$ . Além disso, o tempo de relaxação spin-rede  $T_1$  é quase 5 vezes maior do que para o  $[CpTi(cot)]$ , o complexo-sanduíche de referência. Com os resultados obtidos até a etapa atual deste trabalho, ainda não foi possível afirmar quais as causas desse desempenho surpreendente, apesar da distorção molecular ser uma hipótese bastante coerente. Estudos teóricos sobre a influência das vibrações dos ligantes no orbital  $d_{z^2}$  poderão esclarecer os resultados obtidos para este sistema. Neste caso, o análogo diamagnético  $[Ti(cot)_2]$  foi sintetizado, mas não houve tempo hábil para o preparo da solução sólida. Especialmente neste caso, o preparo da solução sólida é muito importante para completar este trabalho, uma vez que a influência das vibrações moleculares no tempo de coerência poderá ser estudada em temperaturas mais elevadas do que em soluções líquidas congeladas.

Quanto aos resultados obtidos para o  $[FluTi(cot)]$  em  $CS_2$ , as hipóteses propostas até o momento sugerem que ocorra (i) uma ligação no modo *end-on* (terminal) entre o  $CS_2$  e o metal em temperaturas baixas, ligação esta que seria desfeita com o aumento da temperatura, ou (ii) a dimerização reversível do complexo com formação de uma ponte tetratioleno,  $C_2S_4^{n-}$ , à luz de resultados descritos na literatura para o  $[Cp_2Ti(CO)_2]$  no mesmo solvente. A primeira hipótese preservaria o estado de oxidação do metal, sendo compatível com os resultados das medidas por RPE.

Em qualquer um dos dois casos, medidas do tempo de coerência em  $CS_2$  seriam prejudicadas pelas mudanças estruturais no  $[FluTi(cot)]$  (e outros complexos-sanduíche descritos nesta tese) nas temperaturas baixas. Por outro lado, prosseguir na investigação das estruturas presentes nestas soluções certamente trará contribuições relevantes para a química dos organometálicos. No caso do  $[CpTi(cot)]$ , o espectro de RPE a 77 K em  $CS_2$  é anisotrópico, diferente do observado com o  $[FluTi(cot)]$  e o  $[CpV(cht)]$ , mas a natureza da espécie química gerada nestas

condições ainda requer elucidação. Caso a medida do tempo de coerência do  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$  em  $\text{CS}_2$  seja possível, ela poderá confirmar os resultados dos cálculos teóricos que revelaram um valor limite de  $58 \mu\text{s}$  para  $T_2$  no  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ ; <sup>76</sup> tal limite se deveria à presença de núcleos de  $^1\text{H}$  na vizinhança do centro paramagnético de titânio(III).

A obtenção do complexo *triple-decker*  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  como subproduto durante as sínteses do  $[\text{Ti}(\text{cot})_2]$ , além de viabilizar a otimização da rota sintética da espécie mononuclear, abriu a oportunidade de exploração de um novo grupo de complexos em coerência quântica. Embora haja diversos estudos das propriedades magnéticas de compostos *triple decker* na literatura, aplicações em coerência quântica permanecem inexploradas. Por se tratar de um resultado recente, ainda é necessário otimizar a rota sintética, além de esclarecer, tanto experimental quanto teoricamente, a estrutura eletrônica e o estado de oxidação dos centros metálicos, bem como investigar a existência (ou ausência) de comunicação intermetálica. Os resultados já obtidos com este complexo, apesar de incompletos, reforçam o número de possibilidades a serem exploradas nos complexos do tipo sanduíche, representando uma nova frente de investigação como fruto deste trabalho.

Em relação ao vanadoceno ( $S=3/2$ ) e sua solução sólida em ferroceno, os resultados permitiram avaliar o impacto da baixa magnitude do desdobramento de campo zero (*zero-field splitting*) sobre os tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ . Combinados aos resultados prévios obtidos pelo grupo, foi possível isolar, neste caso, a influência de estados do momento magnético de spin eletrônico (próximos em energia) como a principal causa da relaxação spin-rede, a qual limita o tempo de coerência. Isto porque, no vanadoceno, todos os núcleos de  $^1\text{H}$  estão dentro da barreira de difusão de spin nuclear, e a contribuição do acoplamento hiperfino com o núcleo do  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) já havia sido previamente avaliada para o  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  em comparação com o  $[\text{CpTi}(\text{cot})]$ .

As sínteses dos complexos *ansa* representam um passo importante e inédito nos estudos da dinâmica do spin eletrônico em complexos organometálicos do tipo sanduíche. Os resultados experimentais, somados aos cálculos teóricos aqui apresentados, demonstram a variedade de propriedades que poderão ser estudadas com modificações estruturais, como a barreira de difusão de spin nuclear, a influência dos modos vibracionais abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  sobre o acoplamento spin-fônon, e a

influência do caráter não-ligante do SOMO nas propriedades magnéticas. Para esta parte do trabalho, as dificuldades sintéticas e de cristalização geraram um atraso na obtenção dos tempos de coerência, mas o *ansa*-complexo com dois átomos de silício na ponte interanular já foi enviado para as análises e resultados devem ser obtidos em breve.

Esperamos que as investigações realizadas neste trabalho, assim como aquelas que vierem a derivar dele, contribuam para a compreensão dos mecanismos de decoerência em *qubits* organometálicos – e de outras classes de *qubits* moleculares. Finalmente, considerando o extenso trabalho sintético desenvolvido, esperamos que os conhecimentos adquiridos por meio de muitas tentativas e ajustes sirvam como ponto de partida para o desenvolvimento de novas rotas de preparação dessa classe de compostos.

## REFERÊNCIAS

1. Wasielewski, M. R. *et al.* Exploiting chemistry and molecular systems for quantum information science. *Nat Rev Chem* **4**, 490–504 (2020).
2. Deutsch, I. H. Harnessing the Power of the Second Quantum Revolution. *PRX Quantum* **1**, (2020).
3. Dowling, J. P. & Milburn, G. J. Quantum technology: The second quantum revolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol. **361** 1655–1674, (2003).
4. Graham, M. J., Zadrozny, J. M., Fataftah, M. S. & Freedman, D. E. Forging Solid-State Qubit Design Principles in a Molecular Furnace. *Chemistry of Materials* **29**, 1885–1897 (2017).
5. Sato, K. *et al.* Molecular electron-spin quantum computers and quantum information processing: Pulse-based electron magnetic resonance spin technology applied to matter spin-qubits. *J Mater Chem* **19**, 3739–3754 (2009).
6. Bennett, C. H. & Divincenzo, D. P. *Quantum information and computation*. *NATURE* vol. **404**, (2000).
7. Madsen, L. S. *et al.* Quantum computational advantage with a programmable photonic processor. *Nature* **606**, 75–81 (2022).
8. Extance, A. Industry adopts quantum computing, qubit by qubit. *Royal Society of Chemistry* (2019).
9. Ladd, T. D. *et al.* Quantum computers. *Nature* vol. **464** 45–53 (2010).
10. Moreno-Pineda, E., Godfrin, C., Balestro, F., Wernsdorfer, W. & Ruben, M. Molecular spin qubits for quantum algorithms. *Chemical Society Reviews* vol. **47** 501–513 (2018).
11. National Academies of Sciences. Quantum Computing: Progress and Prospects. *The National Academies Press* **272** (2019).
12. Mirzoyan, R., Kazmierczak, N. P. & Hadt, R. G. Deconvolving Contributions to Decoherence in Molecular Electron Spin Qubits: A Dynamic Ligand Field Approach. *Chemistry - A European Journal* vol. **27** 9482–9494 (2021).
13. Tuna, F. Reaction: Molecular Spins as Qubits. *Chem* **6**, 799–800 (2020).
14. Divincenzo, D. P. *The Physical Implementation of Quantum Computation*. (2000).
15. Kramer, K. IBM's first commercial quantum computer paves way to overhaul of molecular simulations. *Royal Society of Chemistry* (2017).
16. Jeffrey, C. IBM VP says quantum computer commercialization is coming in next 3-5 years. *Techspot: Fresno* (2019).
17. Cho, A. The biggest flipping challenge in quantum computing. *Science AAAS* (2020).
18. Arute, F. *et al.* Quantum supremacy using a programmable superconducting processor. *Nature* **574**, 505–510 (2019).
19. Metz, C. Google Claims a Quantum Breakthrough That Could Change Computing. *The New York Times* (2019).
20. Honeywell. Honeywell The World's Highest Performing Quantum Computer is Here. *Honeywell International* (2020).
21. Crane, L. Honeywell claims it has built the most powerful quantum computer ever. *New Scientist* (2020).
22. Katz, N. Honeywell Releases Next Generation Of Quantum Computer. *Honeywell Inc.* (2020).
23. Stephen, S. Honeywell Fires Up the H1, its Second-Generation Quantum Computer. *CNET Home* (2020).
24. Leonardo, S. IBM Atinge Novo Marco da Computação Quântica. *SempreUpdate* (2020).
25. Quantum Milestone. Quantum Milestone: How We Quadrupled Performance. *Honeywell: Quantum Milestone* (2021).
26. Alecrim, E. IBM dá salto gigante na computação quântica com chip de 433 qubits. *Tecnoblog* (2022).
27. Kim, Y. *et al.* Evidence for the utility of quantum computing before fault tolerance. *Nature* **618**, 500–505 (2023).
28. IGN Brasil. Descoberta sobre computação quântica pode mudar tudo: estes computadores estão prontos para resolver problemas reais. (2023).
29. Emerson Alecrim. O avanço da IBM com o Condor, processador quântico que supera 1.000 qubits. *Tecnoblog* (2024).
30. Nagao, R. IBM e Japão se unem para desenvolver o computador quântico mais poderoso do mundo. *O cafezinho* (2024).
31. Redação Inforchannel. IBM anuncia expansão da capacidade de seu Data Center quântico na Nuvem. *Infor Channel* (2024).
32. Castelvechi, D. Quantum-computing approach uses single molecules as qubits for first time. *Nature* (2023) doi:10.1038/d41586-023-03943-1.

33. Fataftah, M. S. & Freedman, D. E. Progress towards creating optically addressable molecular qubits. *Chemical Communications* **54**, 13773–13781 (2018).
34. Graham, M. J., Krzyaniak, M. D., Wasielewski, M. R. & Freedman, D. E. Probing Nuclear Spin Effects on Electronic Spin Coherence via EPR Measurements of Vanadium(IV) Complexes. *Inorg Chem* **56**, 8106–8113 (2017).
35. Zadrozny, J. M., Niklas, J., Poluektov, O. G. & Freedman, D. E. Multiple quantum coherences from hyperfine transitions in a vanadium(IV) complex. *J Am Chem Soc* **136**, 15841–15844 (2014).
36. Atzori, M. *et al.* Quantum Coherence Times Enhancement in Vanadium(IV)-based Potential Molecular Qubits: The Key Role of the Vanadyl Moiety. *J Am Chem Soc* **138**, 11234–11244 (2016).
37. Coronado, E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices. *Nature Reviews Materials* vol. **5** 87–104 (2020).
38. Moraes, T. B. & Colnago, L. A. Simulação de sinais de RMN através das equações de bloch. *Quim Nova* **37**, 1410–1416 (2014).
39. Gunther Harald. *NMR spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*. (Wiley Blackwell, 1995).
40. Borgosano, F. Studies of the influence of thermodynamical parameters on the production rate of hyperpolarized <sup>129</sup>Xe and the degree of hyperpolarisation. Doctoral Dissertation – Carola University of Heidelberg, Germany (2012)
41. Claridge, W. D. T. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. *Tetrahedron Organic Chemistry* **19**, (2006).
42. Gaita-Ariño, A., Luis, F., Hill, S. & Coronado, E. Molecular spins for quantum computation. *Nature Chemistry* vol. **11** 301–309 (2019).
43. Bloembergen, N. On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice. *Physica*, **1S**, 386-426 (1949).
44. Balasubramanian, G. *et al.* Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nat Mater* **8**, 383–387 (2009).
45. Watson, T. F. *et al.* A programmable two-qubit quantum processor in silicon. *Nature* **555**, 633–637 (2018).
46. Freer, S. *et al.* A single-atom quantum memory in silicon. *Quantum Sci Technol* **2**, (2017).
47. Tyryshkin, A. M. *et al.* Electron spin coherence exceeding seconds in high-purity silicon. *Nat Mater* **11**, 143–147 (2012).
48. Zhong, M. *et al.* Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time. *Nature* **517**, 177–180 (2015).
49. Pedersen, K. S. *et al.* Toward molecular 4f single-ion magnet qubits. *J Am Chem Soc* **138**, 5801–5804 (2016).
50. Atzori, M. & Sessoli, R. The Second Quantum Revolution: Role and Challenges of Molecular Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* vol. **141** 11339–11352 (2019).
51. Timco, G. A. *et al.* Engineering the coupling between molecular spin qubits by coordination chemistry. *Nat Nanotechnol* **4**, 173–178 (2009).
52. Amoza, M., Maxwell, L., Aliaga-Alcalde, N., Gómez-Coca, S. & Ruiz, E. Spin-Phonon Coupling and Slow-Magnetic Relaxation in Pristine Ferrocenium. *Chemistry - A European Journal* **27**, 16440–16447 (2021).
53. Aromí, G., Aguilà, D., Gamez, P., Luis, F. & Roubeau, O. Design of magnetic coordination complexes for quantum computing. *Chem Soc Rev* **41**, 537–546 (2012).
54. Tesi, L. *et al.* Giant spin-phonon bottleneck effects in evaporable vanadyl-based molecules with long spin coherence. *Dalton Transactions* **45**, 16635–16643 (2016).
55. Lunghi, A. & Sanvito, S. Electronic spin-spin decoherence contribution in molecular qubits by quantum unitary spin dynamics. *J Magn Magn Mater* **487**, (2019).
56. Gibney, E. Quantum computer race intensifies as alternative technology gains steam. *Nature* **587**, 342–343 (2020).
57. Zadrozny, J. M., Niklas, J., Poluektov, O. G. & Freedman, D. E. Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit. *ACS Cent Sci* **1**, 488–492 (2015).
58. Bader, K., Winkler, M. & Van Slageren, J. Tuning of molecular qubits: Very long coherence and spin-lattice relaxation times. *Chemical Communications* **52**, 3623–3626 (2016).
59. Graham, M. J., Yu, C. J., Krzyaniak, M. D., Wasielewski, M. R. & Freedman, D. E. Synthetic Approach To Determine the Effect of Nuclear Spin Distance on Electronic Spin Decoherence. *J Am Chem Soc* **139**, 3196–3201 (2017).
60. Fursina, A. A. & Sinitskii, A. Toward Molecular Spin Qubit Devices: Integration of Magnetic Molecules into Solid-State Devices. *ACS Applied Electronic Materials* **5**, 3531–3545 (2023).

61. de Camargo, L. C. *et al.* Exploring the Organometallic Route to Molecular Spin Qubits: The [CpTi(cot)] Case. *Angewandte Chemie - International Edition* **60**, 2588–2593 (2021).
62. Tesi, L. *et al.* Quantum coherence in a processable vanadyl complex: New tools for the search of molecular spin qubits. *Chem Sci* **7**, 2074–2083 (2016).
63. Yu, C. J. *et al.* Long Coherence Times in Nuclear Spin-Free Vanadyl Qubits. *J Am Chem Soc* **138**, 14678–14685 (2016).
64. Atzori, M. *et al.* Structural Effects on the Spin Dynamics of Potential Molecular Qubits. *Inorg Chem* **57**, 731–740 (2018).
65. Atzori, M. *et al.* Spin Dynamics and Low Energy Vibrations: Insights from Vanadyl-Based Potential Molecular Qubits. *J Am Chem Soc* **139**, 4338–4341 (2017).
66. Atzori, M. *et al.* Room-Temperature Quantum Coherence and Rabi Oscillations in Vanadyl Phthalocyanine: Toward Multifunctional Molecular Spin Qubits. *J Am Chem Soc* **138**, 2154–2157 (2016).
67. Lunghi, A., Totti, F., Sanvito, S. & Sessoli, R. Intra-molecular origin of the spin-phonon coupling in slow-relaxing molecular magnets. *Chem Sci* **8**, 6051–6059 (2017).
68. Garlatti, E. *et al.* Unveiling phonons in a molecular qubit with four-dimensional inelastic neutron scattering and density functional theory. *Nat Commun* **11**, (2020).
69. Lunghi, A. & Sanvito, S. *How do phonons relax molecular spins?* <http://advances.sciencemag.org/> (2019).
70. Albino, A. *et al.* First-Principles Investigation of Spin-Phonon Coupling in Vanadium-Based Molecular Spin Quantum Bits. *Inorg Chem* **58**, 10260–10268 (2019).
71. Escalera-Moreno, L., Suaud, N., Gaita-Ariño, A. & Coronado, E. Determining Key Local Vibrations in the Relaxation of Molecular Spin Qubits and Single-Molecule Magnets. *Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 1695–1700 (2017).
72. Briganti, M. *et al.* Mixed-Sandwich Titanium(III) Qubits on Au(111): Electron Delocalization Ruled by Molecular Packing. *Nano Lett* **22**, 8626–8632 (2022).
73. Malavolti, L. *et al.* Tunable Spin-Superconductor Coupling of Spin 1/2 Vanadyl Phthalocyanine Molecules. *Nano Lett* **18**, 7955–7961 (2018).
74. Lu, K. *et al.* Spin Transport Properties of One-Dimensional Benzene Ligand Organobimetallic Sandwich Molecular Wires. *ACS Omega* **5**, 5534–5539 (2020).
75. Escalera-Moreno, L., Baldoví, J. J., Gaita-Ariño, A. & Coronado, E. Exploring the High-Temperature Frontier in Molecular Nanomagnets: From Lanthanides to Actinides. *Inorg Chem* **58**, 11883–11892 (2019).
76. Wisbeck, S. *et al.* ( $\eta^8$ -Cyclooctatetraene)( $\eta^5$ -fluorenyl)titanium: a processable molecular spin qubit with optimized control of the molecule-substrate interface. *Chem Sci* **15**, 14390–14398 (2024).
77. Czap, G. *et al.* Probing and imaging spin interactions with a magnetic single-molecule sensor. *Science* vol. **364** (2019).
78. Verlhac, B. *et al.* Atomic-scale spin sensing with a single molecule at the apex of a scanning tunneling microscope. *Science* vol. **366** (2019).
79. Von Kugelgen, S. *et al.* Spectral Addressability in a Modular Two Qubit System. *J Am Chem Soc* **143**, 8069–8077 (2021).
80. Birmingham, M. J., Wilkinson, G. Bis-cyclopentadienyl Compounds of Ti, Zr, V, Nb and Ta. *ACS Publications*. Vol. **76** 4281–4284 (1954).
81. Kroon, P. A. & Helmholdt, R. B. Structure of cyclopentadienylcyclooctatetraene-titanium. *Journal of Organometallic Chemistry* (1970)
82. Kool, L. B., Rausch, M. D. & Rogers, R. D. The formation, Crystal and molecular structure of ( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)titanium and ( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^8$ -cyclooctatetraene)Titanium. *Journal of Organometallic Chemistry*. vol. **297** 289–299 (1985).
83. Gourier, D., Samuel, E., Bachmann, B., Hahn, F. & Heck, J. Bis(cyclooctatetraene)vanadium: X-ray Structure and Study of Molecular Motions by EPR and ENDOR Spectroscopy in Frozen Solution. *Inorg. Chem* vol. **31** (1992).
84. Císařová, I., Varga, V., Horáček, M., Kubišta, J. & Mach, K. Exceptionally symmetric crystal structure of (pentabenzocyclopentadienyl)(cyclooctatetraene)titanium(III). *Collect Czechoslov Chem Commun* **69**, 2036–2044 (2004).
85. Beck, V. & O'Hare, D. Triple-decker transition metal complexes bridged by a single carbocyclic ring. *Journal of Organometallic Chemistry* **689**, 3920–3938 (2004).
86. Zhang, X., Tian, Z., Yang, S. W. & Wang, J. Magnetic manipulation and half-metal prediction of one-dimensional bimetallic organic sandwich molecular wires [CpTM<sub>1</sub>CpTM<sub>2</sub>]<sup>∞</sup> (TM<sub>1</sub> = Ti, Cr, Fe; TM<sub>2</sub> = Sc-Co). *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 2948–2953 (2011).

87. Zhang, X. & Wang, J. Ab initio study of bond characteristics and magnetic properties of mixed-sandwich  $\text{vBzmCpk}$  clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 2319–2323 (2010).
88. Lu, K. *et al.* Spin Transport Properties of One-Dimensional Benzene Ligand Organobimetallic Sandwich Molecular Wires. *ACS Omega* **5**, 5534–5539 (2020).
89. Yang, F., Yan, P., Li, Q., Chen, P. & Li, G. Salen-type triple-decker trinuclear  $\text{Dy}_3$  complexes showing slow magnetic relaxation behavior. *Eur J Inorg Chem* 4287–4293 **27**, (2012).
90. Wang, L. *et al.* Novel one-dimensional organometallic half metals: Vanadium- cyclopentadienyl, vanadium-cyclopentadienyl-benzene, and vanadium-anthracene wires. *Nano Lett* **8**, 3640–3644 (2008).
91. De Camargo, C. L. 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 de Mestrado – PPGQ UFPR (2021)
92. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 5.0.4. *WIREs Computational Molecular Science*, **8**, n.1, 1327, (2023).
93. Perrin, D. D., Armarego, F. L. W. Purification of Laboratory Chemicals, 4° Edition. *Butterworth Heinemann* (1997).
94. APEX4, v2022.10-0 program: Bruker APEX3, Saint and Sadabs Software, Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA (2022).
95. SHELXL program: Sheldrick, G. M., Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sec. C: Struct. Chem.* **71**, 3-8 (2015).
96. Farrugia, L. J., Wingx and Ortep for Windows: An Update. *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849-854 (2012).
97. ORTEP 3 for Windows a version of ORTEP III with a Graphical User Interface (GUI). *J Appl Crystallogr* **30**, 565–565 (1997).
98. Brandenburg, K. Diamond; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany (2006).
99. Stoll, S. & Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* **178**, 42–55 (2006).
100. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
101. Adamo, C. & Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *Journal of Chemical Physics* **110**, 6158–6170 (1999).
102. Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 3297–3305 (2005).
103. Barone, V. & Cossi, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J. Phys. Chem. A* **102**, 1995-2001 (1998).
104. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 5.0.4. *WIREs Computational Molecular Science* **8**, n.1, 1327 (2023).
105. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682.
106. Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *Journal of Chemical Physics* **124**, (2006).
107. Vandevonle, J. *et al.* Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Comput Phys Commun* **167**, 103–128 (2005).
108. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
109. Zhang, Y. and Yang, W. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *The American Physical Society* **80**, 44 (1998).
110. Sabatini, R., Gorni, T. & De Gironcoli, S. Nonlocal van der Waals density functional made simple and efficient. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **87**, (2013).
111. Goedecker, S., Teter, M. & Hutter, J. Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **54**, 1703 – (1996).
112. Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. & Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDAU Study. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
113. Braunschweig, H., Lutz, M. & Radacki, K. Synthesis of ansa-[2]boracyclopentadienylcycloheptatrienylchromium and its reaction to the ansa-platinabis(boryl) complex by oxidative addition of the boron-boron bond. *Angewandte Chemie - International Edition* **44**, 5647–5651 (2005).
114. Braunschweig, H., Fuss, M., Kupfer, T. & Radacki, K. Selective dilithiation of  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  and subsequent conversion into neutral and cationic ansa -complexes. *J Am Chem Soc* **133**, 5780–5783 (2011).

115. Elschenbroich, C., Paganelli, F., Nowotny, M., Neumüller, B. & Burghaus, O. Trovacene chemistry: The [1]- and [2]siltrovacenophanes ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6$ )V( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiR}_2$ ) and ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6$ )V( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiR}_2\text{SiR}_2$ ) (R = Me, Ph): Synthesis, structure, and ring opening. *Z Anorg Allg Chem* **630**, 1599–1606 (2004).
116. Putzer, M. A., Lachicotte, R. J. & Bazan, G. C. Synthesis and crystal structure of titanium(III) boratabenzene and titanium(III) fluorenyl complexes. vol. **2** *Inorganic Chemistry* (1999).
117. Goffaert, J. & Duyckaerts, G. A new organometallic compound of Titanium: indenylcyclooctatetraenyltitanium(III). *Journal of Organometallic Chemistry* (1975).
118. Barbosa, A. G. Complexos polinucleares de metais dos blocos *d* e *f* como potenciais *single-molecule magnets* (SMM): Síntese e caracterização estrutural, espectroscópica e magnética. Tese de Doutorado – PPGQ UFPR (2019).
119. Roitershtein, D. M. *et al.* Polyphenylcyclopentadienyl Ligands as an Effective Light-Harvesting  $\mu$ -Bonded Antenna for Lanthanide +3 Ions. *Inorg Chem* **57**, 10199–10213 (2018).
120. King, B. R., Bisnette, B. M. Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl derivatives of chromium and molybdenum. *Tetrahedron Letters* N. **18**, 1137-1141 (1963).
121. Krempner, C., Reinke, H. & Weichert, K. Synthesis and structure of titanium and zirconium disilane-1,2-diolates. *Polyhedron* **26**, 3633–3637 (2007).
122. Sobota, P., Utko, J. & Szafert, S. Ionization of YCl<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran. Crystal Structures of the [trans-YCl<sub>2</sub>(THF)<sub>5</sub>][trans-YCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] Salt and Polymeric [YCl<sub>3</sub>.2THF] Compounds. *Inorg. Chem* **33**, 5203-5206 (1994).
123. Self, M. F., Mcphail, A. T. & Wells, R. L. X-ray crystal structure of InCl<sub>3</sub>.thf, a neutral five-coordinate bis-adduct of an indium(III) trihalide. *Polyhedron* **12**, 455-459 (1993).
124. Handlovic, M., Miklos, D. & Zikmund, M. *The S Structure of Trichlorotris(Tetrahydrofuran)Titanium(III)*. *Acta Cryst* **37**, 811-814 (1981).
125. J.P. Fackler, Jr. *Inorganic Syntheses*. vol. **21** 135-140 (1982).
126. Boatc, B. H. *et al.* Theoretical and jet spectroscopic investigations of energetics and structures for the low-lying singlet states of fluorene and 9,9'-spirobifluorene. *Journal of Journal of Molecular Structure* vol. **377** (1996).
127. Goffaert, J. & Hockst, L. Vibrational spectra of the ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Ti( $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ ) and ( $\eta^5\text{-C}_5\text{D}_5$ )Ti( $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ ) compounds. *Spectrochimica Acta* vol. **WA** (1981).
128. Samuel, E., Labauze, G. & Vivien, D. Studies on ( $\eta$ -cyclo-octatetraene)( $\eta^5$ -fluorenyl)titanium by Electron Spin Resonance and Electronic Absorption Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transition* **12**, 2353-2356 (1981).
129. 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* **956** (1979).
130. Stone, J. A., R Jones, aa E., EdelsteiP, N., Fritz, H. P. & Keller, H. German Patent 1191375, Studiengesellschaft Kohle, MulheimiRuhr; British Patent 1128128. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* vol. **16** (1961).
131. Starks, D. F. *et al.* Bis( $\pi$ -cyclooctatetraene)protactinium. *Inorg. Chem. Lett* vol. **13**, N. 6 (1974).
132. Streitwieser, A., Yoshida, N. Jr. Di- $\pi$ -cyclooctatetraenethorium. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 26, 7528, (1969),
133. Streitwieser, A. and Westerhoff-Mueller, U. Bis(cyclooctatetraenyl)uranium (uranocene). A new class of sandwich complexes that utilize atomic f orbitals. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 26, 7364 (1968).
134. Feng, H., Wang, H., Xie, Y., King, R. B. & Schaefer, H. F. Variable hapticity of the cyclooctatetraene ring in sandwich compounds of the first row transition metals. *J Organomet Chem* **695**, 2461–2468 (2010).
135. Evans, J. W. *et al.* Structural Diversity in Solvated Lanthanide Halide Complexes Supplemental. *Inorganic Chemistry*, **34**, 576-585 (1995).
136. Batsanov, S. S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorganic Materials* **37**, N. 9, 871-885 (2001).
137. Elschenbroich, C. & Salzer, A. *Organometallics: A Concise Introduction*. (Wiley-VCH, 1992).
138. Fischer, D. and Marks, J. T. Organometallics of the f-Elements. *Nato Scientific Affairs Division*. Italy (1978).
139. Chem. Texts. Hyperfine Splitting. *Department of Education Open Textbook Pilot Project* (2024).
140. Jeffrey Schwartz, B. & Evan Sadler, J. Ring 'Flipping' in Bis(cyclo-octatetraene)titanium(II); an Organometallic Intramolecular Redox Reaction which involves only the Geometrical Deformation of Organic Ligands. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **5**, 172-173 (1973).
141. Rogers, D. M., Wilson, S. R. & Girolami, G. S. Bis(cyclooctatetraenyl)zirconium: X-ray Crystal Structure and Solution and Solid-State NMR Spectra. *Organometallics* **10**, 2419-2424 (1991).
142. Chai, J. Da & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6615–6620 (2008).

143. Soltwisch, M. and Dietrich, H. Crystal Structure of Bis(cyclooctatetraene)titanium. *Angew. Chem.* **81**, 785 (1969).
144. Dietrich, H. and Dierks, H. Crystal Structure of Bis(cyclooctatetraene)titanium. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **5**, 10 (1966).
145. Schrock, R. R., Guggenberger, L. J. & English, A. D. Cyclooctatetraene Complexes of Niobium and Tantalum and the Structure of  $\text{Nb}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)[\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8(\text{C}_6\text{H}_5)][(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ . *Journal of the American Chemical Society*, **98** 903-913 (1976).
146. Fulmer, G. R. *et al.* NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics* **29**, 2176–2179 (2010).
147. Eaton, S. S., Harbridge, J., Rinard, G. A., Eaton, G. R. & Weber, R. T. Applied Magnetic Resonance Frequency Dependence of Electron Spin Relaxation for Three  $S = 1/2$  Species Doped into Diamagnetic Solid Hosts. *Appl. Magn. Reason.* **20**, 151-157 (2001).
148. Zhang, X. *et al.* Electron spin resonance of single iron phthalocyanine molecules and role of their non-localized spins in magnetic interactions. *Nat Chem* **14**, 59–65 (2022).
149. Baumann, S. *et al.* Electron paramagnetic resonance of individual atoms on a surface. *Science* **350**, 417-420 (2015).
150. Lawrence, J. *et al.* Combining high-resolution scanning tunnelling microscopy and first-principles simulations to identify halogen bonding. *Nat Commun* **11**, (2020).
151. Anderson, A. C. *et al.* *Granato*, in *Internal I<sup>r</sup>reaction and Ultrasonic Attenuation in Crystalline Solids*. *Phys. Rev* vol. **49** (1975).
152. Stevie, F. A. & Donley, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **38**, (2020).
153. Jaeger, D. & Patscheider, J. Single Crystalline Oxygen-free Titanium Nitride by XPS. *Surface Science Spectra* **20**, 1–8 (2013).
154. Jaeger, D. & Patscheider, J. A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **185**, 523–534 (2012).
155. Morgan, D. J. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): An introduction." *Cardiff Catalysis Institute, School of Chemistry, Cardiff University*, (2014).
156. Warner, M. *et al.* Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor. *Nature* **503**, 504–508 (2013).
157. Yang, K. *et al.* Coherent Spin Manipulation of Individual Atoms on a Surface. *Science* **366**, N. 6464 509-512 (2019).
158. Arnold, W. R. & Roberts, A. The Magnetic Moments of the Neutron and the Deuteron. *Phys. Rev.* **71** 878 (1947).
159. Êxodo Científica. Dissulfeto de carbono Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Data de revisão: 2020.
160. Green, C. J. Bent metallocenes revisited. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 263-272 (1998).
161. Elschenbroich, Ch. *Organometallics*. **3<sup>rd</sup> ed.** 484-485 Weinheim: Wiley-VCH, (2006).
162. ChemTube 3D. Bent metallocene compounds. *University of Liverpool* (2024).
163. Yagupsky, M. P. & Wilkinson, G. Cationic  $\pi$ -Carbon Disulphide Complexes of Rhodium and Iridium; Thio-Carbonyl Complexes of Iridium. *Inorg. Phys. Theor.* 2813-2817 (1968).
164. Pandey, K. K. Reactivities of carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) with transition metal complexes. *Coord. Chem. Reviews* **140**, 37-114 (1995).
165. Yaneff, P. V. XPSThiocarbonyl and related complexes of the transition metals. *Coord. Chem. Reviews* **23**, 183-220 (1977).
166. Baird, M., Hartwell, G., Mason, R., Rae, A. I. M. & Wilkinson, G. Carbon Disulphide Complexes of Some Transition-Metal Ions. *Chem. Commun.* 92-94 (1967).
167. Baird, B. M., Hartwell, G. & Wilkinson, G. Carbon Disulphide Complexes of Vanadium, Iron, Cobalt, Ruthenium, and Iridium; the Preparation of *trans* -Bis(triphenylphosphine)thiocarbonylhalogenorhodium(I) and-rhodium(III) Complexes. *J. chem. Soc. A* 2037-2040 (1967).
168. Klei, E. *et al.* Reactions of titanocene allyls. *Journal of Organometallic Chemistry* **224**, 327-339 (1982).
169. Klei, E. & Teuben, J. H. On the nature and reactivity of  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3$ . *Journal of Organometallic Chemistry* **188**, 97-107 (1980).
170. Horáček, M. Titanocene sulfide chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **314** 83–102 (2016).
171. Harris, A. H. *et al.* Titanium-Activated Carbon-Carbon Bond Formation by Reductive Head-to-Head Coupling of Carbon Disulfide: Synthesis of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2(\text{C}_2\text{S}_4)$  and Comparative Analysis of This Electron-Delocalized Tetrathiolene-Bridged Ditungsten Complex with the Electronically Equivalent, Electron-Localized Oxalate-and Tetra-*p* tolyloxalylamidine-Bridged Ditungsten Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4739-4741 (1987).

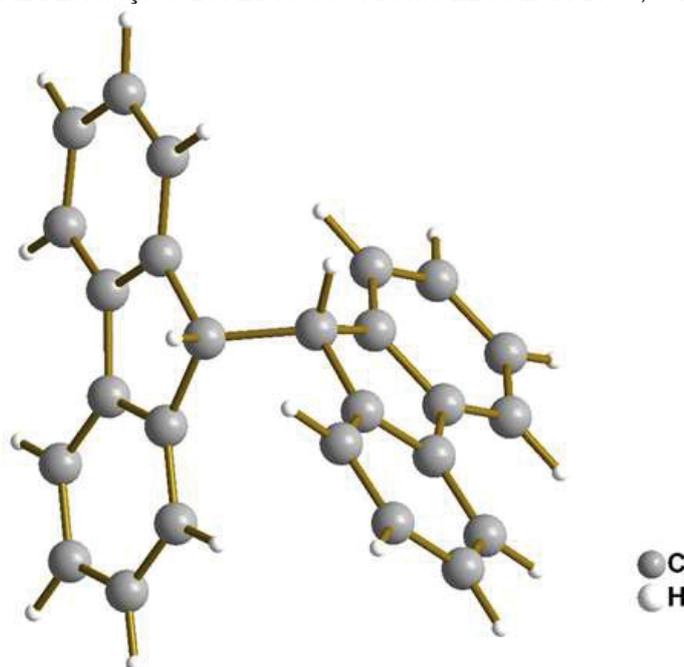
172. Maj, J. J. *et al.* Transition-Metal-Promoted Carbon-Carbon Bond Formation by Reductive Dimerization of Carbon Disulfide: Direct Synthesis of the Bis(1,2-dithiolene-like) Tetrathiooxalato (C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) Ligand from Carbon Disulfide by Reaction with the Dimeric Nickel(I) Complexes Ni<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>2</sub> (R = H, Me). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4278-4280 (1982).
173. Flemmig, B., Strauch, P. & Reinhold, J. Chelate ring folding in titanocene complexes with bidentate sulfur- and oxygen-containing ligands: A theoretical study. *Organometallics* **22**, 1196–1202 (2003).
174. Bottomley, F., Lin, I. J.-B. & White, P. S. The crystal and molecular structure of μ-oxalatobis[di(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)titanium]. *Journal of Organometallic Chemistry* **212**, 341-349 (1981).
175. Harris, A. H. *et al.* Titanium-Activated Carbon-Carbon Bond Formation by Reductive Head-to-Head Coupling of Carbon Disulfide: Synthesis of [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti]<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) and Comparative Analysis of This Electron-Delocalized Tetrathiolene-Bridged Ditungsten Complex with the Electronically Equivalent, Electron-Localized Oxalate-and Tetra-*p* tolyloxalylamidine-Bridged Ditungsten Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4739-4741 (1987).
176. Francesconi, L. C., Corbin, D. R., Clauss, A. W., Hendrickson, D. N. & Stucky, G. D. Contribution from the School of Chemical Sciences and the Materials Research Laboratory. *Inorg. Chem* **20**, 2078-2083 (1981).
177. W Schenk, V. P., Leutner, Chem B, Breil, V. H. & Wilke, G. Zur Existenz Ternarer Verbindungen Zwischen Phosphor, Schwefel Und Wasserstoff Bis-Cyclooctatetraen-Titan Und Tris-Cyclooctatetraen-Dititan. *Angew. Chem. internat. Edlt* **78** 942 (1965).
178. Hinrich, V., Und, D. & Dietrich, H. *Die Kristallstruktur Yon Tris-Eyeloetatetraen-Dititan. Acta Cryst* **24** (1968).
179. Dietrich, H. and Dierks, H. Crystal Structure of Bis(cyclooctatetraene)titanium. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **5**, 10 (1966).
180. Kolesnikov, P. S. *et al.* Triple decker sandwich compounds: paramagnetic tris(cyclooctatetraene)ditungsten and its dianion. *American Chemical Society* **99** (1977)
181. Brauer, D. J. & Kruger, C. Tris(Cyclooctatetraene)Dichromium Tris(Cyclooctatetraene)Dichromium, a Novel Stereochemistry for a Compound Containing a Quadruple Metal-Metal Bond. *Inorganic Chemistry* **15** (1976).
182. Brauer, D. J. & Krüger, C. *Contribution from the Tris(Cyclooctatetraene) Dichromium, a Novel Stereochemistry for a Compound Containing a Quadruple Metal-Metal Bond. Tris(cyclooctatetraene)dichromium Inorganic Chemistry* **15** (1976).
183. Kolesnikov, P. S. *et al.* Triple decker sandwich compounds: paramagnetic tris(cyclooctatetraene)ditungsten and its dianion. *American Chemical Society* **99** (1977)
184. Hinrich, V., Und, D. & Dietrich, H. *Die Kristallstruktur Yon Tris-Eyeloetatetraen-Dititan. Acta Cryst* **24** (1968).
185. Lauher, W. J. *et al.* Triple-Decker Sandwiches. *Journal of the American Chemical Society* **98**, 3219-3224 (1976)
186. Jackson, T. A. *et al.* Vanadocene de novo: Spectroscopic and computational analysis of bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)vanadium(II). *Organometallics* **31**, 8265–8274 (2012).
187. Rogers, R. D., Atwood, J. L., Foust, D. & Rausch, M. D. Crystal structure of vanadocene (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>V. *Journal of Crystal and Molecular Structure* vol. **11** (1981).
188. Antipin, M. Y. & Boese, A. R. Structure of Vanadocene in the Temperature Interval 108-357 K and the Nature of the Ring Disorder. *Acta Cryst* vol. **52** (1996).
189. Diana, E., Rossetti, R., Stanghellini, P. L. & Kettle, S. F. A. Vibrational Study of (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)metal Complexes. *Inorg. Chem.* **36**, 3, 382–391 (1997).
190. Prins, R., Biloen, P. & Van Voorst, J. D. W. Electron spin resonance of vanadocene. *The Journal of Chemical Physics* **46**, 1216–1217 (1967).
191. Salerno, J. C. Nitric Oxide Complexes of Metalloproteins: An Introductory Overview. *Nitric Oxide: Principles and Actions, Academic Press, San Diego*, 83-110, (1996).
192. Fusao Takusagawa, B. & Koetzlet, T. F. The Disordered Crystal Structure of Ferrocene. A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of Ferrocene\*. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8** (1976).
193. Phillips, L., Lacey, A. R. & Cooper, M. K. Analysis of Substituted Ferrocenes by Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **5**, 1383-1391(1988).
194. Paganelli, F. New Derivatives of trovacene (η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)V(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>): Studies of redox splitting, Exchange coupling and hydrogen bonding. Inaugural-Dissertation – Philipps-Universität (2003).
195. Braunschweig, H. *et al.* Synthesis and reactivity of boron-, silicon-, and tin-bridged ansa-cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl titanium complexes (trocenophanes). *Chemistry - A European Journal* **16**, 11732–11743 (2010).

196. Bartole-Scott, A. *et al.* Synthesis of ansa- [n]silacyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chromium complexes (n = 1, 2): Novel precursors for polymers bearing chromium in the backbone. *Chemistry - A European Journal* **12**, 1266–1273 (2006).
197. Braunschweig, H., Kupfer, T., Lutz, M. & Radacki, K. Ansa [1]trochrocenophanes and their related unstrained 1,1'- disubstituted counterparts: Synthesis and electronic structure. *J Am Chem Soc* **129**, 8893–8906 (2007).
198. Braunschweig, H. *et al.* Facile syntheses of trovacene, the formation of [n]boratrovacenophanes (n = 1, 2), and their reactivity toward [Pt(PET<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. *Organometallics* **25**, 4433–4435 (2006).
199. Tamm, M. Synthesis and reactivity of functionalized cycloheptatrienyl- cyclopentadienyl sandwich complexes. *Chemical Communications* **27**, 3089–3100 (2008).
200. Tamm, M., Kunst, A., Bannenberg, T., Randoll, S. & Jones, P. G. Synthesis and reactivity of silicon- and germanium-bridged ansa-cycloheptatrienyl-cyclopentadienyl titanium complexes. *Organometallics* **26**, 417–424 (2007).
201. Mohapatra, S. K., Büschel, S., Daniliuc, C., Jones, P. G. & Tamm, M. Selective lithiation and phosphane-functionalization of [( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Ti( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (troticene) and its use for the preparation of early-late heterobimetallic complexes. *J Am Chem Soc* **131**, 17014–17023 (2009).
202. Tamm, M. *et al.* Ansa-cycloheptatrienyl-cyclopentadienyl complexes. *Angewandte Chemie - International Edition* **43**, 5530–5534 (2004).
203. Harris, M. D. K. *et al.* X-Ray Powder Diffraction. *Angew. Chem. Int.* **40**, 1626 ± 1651 (2001)

## ANEXOS

## ANEXO 1 – DADOS COMPLEMENTARES PARA O COMPLEXO [FluTi(cot)]

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DA 9,9'-BIFLUORENILA



FONTE: Wisbeck *et al.*, (2024).<sup>76</sup>

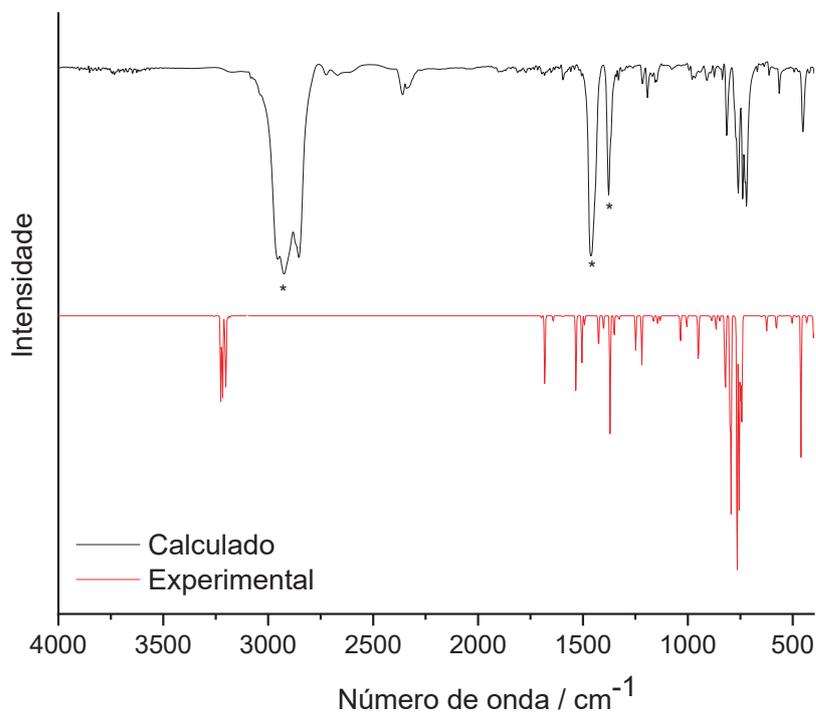
TABELA 1: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [FluTi(cot)]

[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 = 8,3693(5) Å α = 90° b = 15,9237(8) Å β = 90° c = 11,3545(6) Å γ = 90°
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	4 / 1513,22(14)
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1,393
Temperatura (K)	100(2)
Cor e forma dos cristais	Losangos violetas
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0,558 / 660
Faixa de coleta de dados, θ	2,2 a 27,5°

Faixa de coleta de dados, hkl	-10≤h≤10 -20≤k≤20 -14≤l≤14		
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	33264 / 1805 [R(int) = 0,029]		
Reflexões com I > 2σ (I)	1679		
Número de parâmetros	144		
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1,048		
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ]	R <sub>1</sub> = 0,029, wR <sub>2</sub> = 0,070		
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0,032, wR <sub>2</sub> = 0,071		
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,85 e -0,48, próxima ao átomo de Ti		
<b>Distâncias (Å) de ligação que envolvem o íon central no [FluTi(cot)]</b>			
Ti-C(8)	2,301(2)	Ti-C(12)	2,323(2)
Ti-C(9)	2,3098(15)	Ti-C(1)	2,3413(18)
Ti-C(10)	2,3141(15)	Ti-C(2)	2,3836(12)
Ti-C(11)	2,3187(15)	Ti-C(7)	2,4008(12)
<b>Ângulos (°) de ligação que envolvem o íon central no [FluTi(cot)]</b>			
Ti-C(1)-C(2)-C(3)	113,41(15)	C(1)-C(2)-C(7)-Ti	61,97 (10)
Ti-C(1)-C(2)-C(7)	-63,43(9)	C(3)-C(2)-C(7)-Ti	-115,35(11)
C(2)#1-C(1)-C(2)-Ti	67,24(12)	Ti-C(8)-C(9)-C(10)	-39,9(2)
Ti-C(2)-C(3)-C(4)	-88,30(14)	C(9)#1-C(8)-C(9)-Ti	41,3(2)
C(5)-C(6)-C(7)-Ti	87,00(14)	Ti-C(9)-C(10)-C(11)	-39,62(18)
Ti-C(2)-C(7)-C(6)	116,46(11)	C(8)-C(9)-C(10)-Ti(1)	39,8(2)
Ti-C(2)-C(7)-C(7)#1	-64,34(3)	Ti-C(11)-C(12)-C(11)#1	-38,8(2)
Ti-C(10)-C(11)-C(12)	-40,12(19)	C(10)-C(11)-C(12)-Ti	40,33(19)
C(9)-C(10)-C(11)-Ti	39,51(18)		
<b>Distâncias (Å) entre o metal e os anéis aromáticos</b>			
Ti...C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	1,42	Ti...C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>	2,044

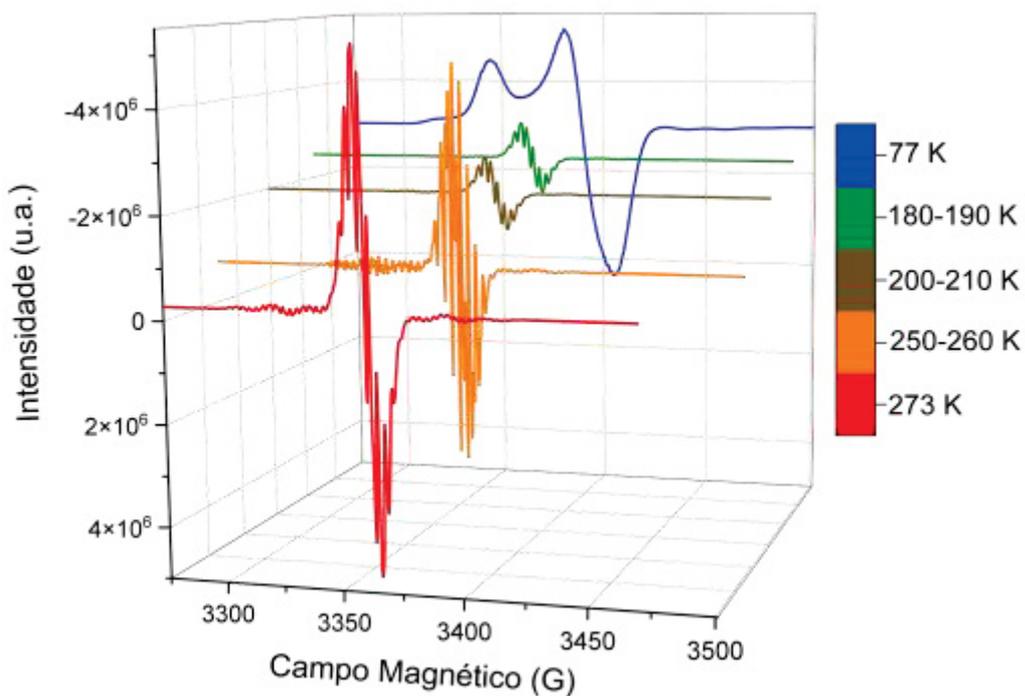
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE O ESPECTRO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E O ESPECTRO CALCULADO POR DFT (LINHA VERMELHA) NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (4000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ ) PARA O [FluTi(cot)] NO VÁCUO. NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM A ABSORÇÕES DO NUJOL



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 3 – ESPECTROS SELECIONADOS DE RPE EM BANDA X DO [FluTi(cot)] REGISTRADOS DURANTE O DESCONGELAMENTO LENTO DE UMA SOLUÇÃO 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  EM TOLUENO



FONTE: A autora (2024).

## ANEXO 2 – DADOS COMPLEMENTARES PARA O COMPLEXO [V(cot)<sub>2</sub>]

TABELA 1: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [V(cot)<sub>2</sub>]

<b>[V(cot)<sub>2</sub>]</b>			
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> V		
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	259,23		
Sistema cristalino	Ortorrômbico		
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>		
Parâmetros reticulares	a = 8,2008(5) Å    α = 90° b = 11,3948 (8) Å    β = 90° c = 25,2642(18) Å    γ = 90°		
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	8 / 2360,9(3)		
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1,459		
Temperatura (K)	100(2)		
Cor e forma dos cristais	Placas hexagonais / roxo escuro		
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0,811 / 1080		
Faixa de coleta de dados, θ	2,407 a 25,199°		
Faixa de coleta de dados, hkl	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -30 ≤ l ≤ 30		
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	94617 / 4251 [R(int) = 0,051]		
Reflexões com I > 2σ (I)	4163		
Número de parâmetros	302		
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1,166		
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ]	R <sub>1</sub> = 0,049, wR <sub>2</sub> = 0,123		
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0,051, wR <sub>2</sub> = 0,124		
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,01 e -0,82, próxima ao átomo H17		
<b>Distâncias (Å) de ligação no [V(cot)<sub>2</sub>]</b>			
V(1)-C(11)	2.152(6)	C(4)-C(5)	1.407(12)
V(1)-C(10)	2.172(6)	C(5)-C(6)	1.406(11)
V(1)-C(3)	2.241(7)	C(6)-C(7)	1.374(12)
V(1)-C(4)	2.257(7)	C(7)-C(8)	1.389(12)
V(1)-C(7)	2.279(7)	C(9)-C(16)	1.420(9)
V(1)-C(2)	2.288(7)	C(9)-C(10)	1.421(8)
V(1)-C(8)	2.296(7)	C(10)-C(11)	1.407(9)

V(1)-C(6)	2.301(7)	C(11)-C(12)	1.420(9)
V(1)-C(5)	2.315(8)	C(12)-C(13)	1.422(9)
V(1)-C(1)	2.316(7)	C(13)-C(14)	1.373(9)
V(1)-C(12)	2.358(6)	C(14)-C(15)	1.415(10)
V(1)-C(9)	2.414(6)	C(15)-C(16)	1.363(10)
V(2)-C(26)	2.146(6)	C(17)-C(18)	1.397(9)
V(2)-C(27)	2.179(6)	C(17)-C(24)	1.410(9)
V(2)-C(24)	2.247(6)	C(18)-C(19)	1.406(9)
V(2)-C(23)	2.255(6)	C(19)-C(20)	1.405(10)
V(2)-C(20)	2.293(6)	C(20)-C(21)	1.397(10)
V(2)-C(17)	2.306(6)	C(21)-C(22)	1.405(10)
V(2)-C(19)	2.312(6)	C(22)-C(23)	1.401(10)
V(2)-C(21)	2.313(7)	C(23)-C(24)	1.407(10)
V(2)-C(22)	2.316(7)	C(25)-C(26)	1.396(9)
V(2)-C(25)	2.326(6)	C(25)-C(32)	1.423(9)
V(2)-C(18)	2.334(6)	C(26)-C(27)	1.406(9)
V(2)-C(28)	2.508(7)	C(27)-C(28)	1.430(9)
C(1)-C(2)	1.389(11)	C(28)-C(29)	1.416(10)
C(1)-C(8)	1.403(12)	C(29)-C(30)	1.373(10)
C(2)-C(3)	1.402(11)	C(30)-C(31)	1.402(11)
C(3)-C(4)	1.403(12)	C(31)-C(32)	1.384(10)
<b>Ângulos (°) de ligação que envolvem o íon central no [V(cot)<sub>2</sub>]</b>			
C(11)-V(1)-C(10)	38.0(2)	C(17)-V(2)-C(25)	158.9(2)
C(11)-V(1)-C(3)	109.4(2)	C(19)-V(2)-C(25)	132.3(2)
C(10)-V(1)-C(3)	100.1(3)	C(21)-V(2)-C(25)	90.0(2)
C(11)-V(1)-C(4)	99.9(2)	C(22)-V(2)-C(25)	88.8(2)
C(10)-V(1)-C(4)	114.7(3)	C(26)-V(2)-C(18)	144.2(3)
C(3)-V(1)-C(4)	36.3(3)	C(27)-V(2)-C(18)	106.7(2)
C(11)-V(1)-C(7)	136.6(2)	C(24)-V(2)-C(18)	68.9(2)
C(10)-V(1)-C(7)	148.9(3)	C(23)-V(2)-C(18)	95.5(2)
C(3)-V(1)-C(7)	107.4(3)	C(20)-V(2)-C(18)	67.9(2)
C(4)-V(1)-C(7)	96.2(3)	C(17)-V(2)-C(18)	35.1(2)
C(11)-V(1)-C(2)	128.7(2)	C(19)-V(2)-C(18)	35.2(2)

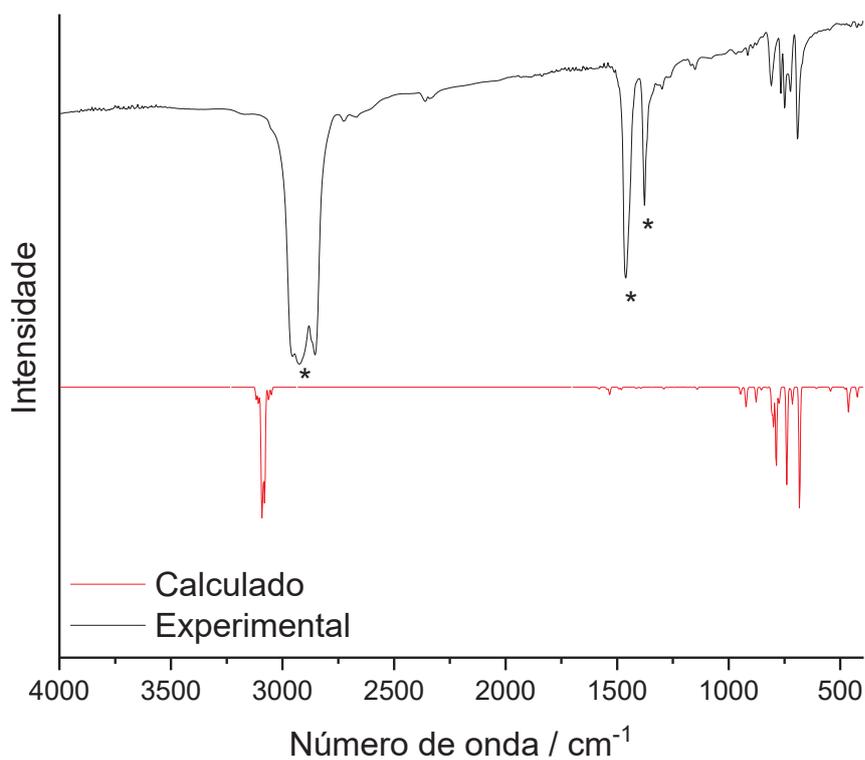
C(10)-V(1)-C(2)	99.2(2)	C(21)-V(2)-C(18)	93.1(2)
C(3)-V(1)-C(2)	36.1(3)	C(22)-V(2)-C(18)	103.9(2)
C(4)-V(1)-C(2)	69.5(3)	C(25)-V(2)-C(18)	161.7(2)
C(7)-V(1)-C(2)	94.7(3)	C(26)-V(2)-C(28)	66.4(2)
C(11)-V(1)-C(8)	152.2(2)	C(27)-V(2)-C(28)	34.6(2)
C(10)-V(1)-C(8)	128.4(3)	C(24)-V(2)-C(28)	116.6(2)
C(3)-V(1)-C(8)	96.3(3)	C(23)-V(2)-C(28)	147.0(2)
C(4)-V(1)-C(8)	107.3(3)	C(20)-V(2)-C(28)	113.7(3)
C(7)-V(1)-C(8)	35.3(3)	C(17)-V(2)-C(28)	93.6(2)
C(2)-V(1)-C(8)	68.6(3)	C(19)-V(2)-C(28)	90.9(2)
C(11)-V(1)-C(6)	118.7(2)	C(21)-V(2)-C(28)	143.9(2)
C(10)-V(1)-C(6)	155.6(2)	C(22)-V(2)-C(28)	171.8(2)
C(3)-V(1)-C(6)	95.5(3)	C(25)-V(2)-C(28)	82.9(2)
C(4)-V(1)-C(6)	69.2(3)	C(18)-V(2)-C(28)	84.1(2)
C(7)-V(1)-C(6)	34.9(3)	C(2)-C(1)-V(1)	71.3(4)
C(2)-V(1)-C(6)	104.4(3)	C(8)-V(1)-C(6)	67.5(3)
C(11)-V(1)-C(5)	104.6(2)	C(1)-C(2)-V(1)	73.6(4)
C(10)-V(1)-C(5)	137.3(3)	C(3)-C(2)-V(1)	70.1(4)
C(3)-V(1)-C(5)	69.2(3)	C(2)-C(3)-V(1)	73.8(4)
C(4)-V(1)-C(5)	35.8(3)	C(4)-C(3)-V(1)	72.4(4)
C(7)-V(1)-C(5)	68.3(3)	C(3)-C(4)-V(1)	71.2(4)
C(2)-V(1)-C(5)	94.4(3)	C(5)-C(4)-V(1)	74.3(4)
C(8)-V(1)-C(5)	94.3(3)	C(6)-C(5)-V(1)	71.7(5)
C(6)-V(1)-C(5)	35.5(3)	C(4)-C(5)-V(1)	69.8(4)
C(11)-V(1)-C(1)	148.2(3)	C(7)-C(6)-V(1)	71.7(4)
C(10)-V(1)-C(1)	110.3(3)	C(5)-C(6)-V(1)	72.8(5)
C(3)-V(1)-C(1)	68.9(3)	C(6)-C(7)-V(1)	73.4(4)
C(4)-V(1)-C(1)	95.3(3)	C(8)-C(7)-V(1)	73.0(4)
C(7)-V(1)-C(1)	68.0(3)	C(7)-C(8)-V(1)	71.7(4)
C(2)-V(1)-C(1)	35.1(3)	C(1)-C(8)-V(1)	73.1(4)
C(8)-V(1)-C(1)	35.4(3)	C(16)-C(9)-V(1)	111.0(4)
C(6)-V(1)-C(1)	92.8(3)	C(10)-C(9)-V(1)	62.9(3)
C(5)-V(1)-C(1)	104.1(3)	C(11)-C(10)-V(1)	70.2(3)

C(11)-V(1)-C(12)	36.3(2)	C(9)-C(10)-V(1)	81.5(4)
C(10)-V(1)-C(12)	68.5(2)	C(10)-C(11)-V(1)	71.8(4)
C(3)-V(1)-C(12)	134.7(3)	C(12)-C(11)-V(1)	79.8(3)
C(4)-V(1)-C(12)	106.8(3)	C(11)-C(12)-V(1)	63.9(3)
C(7)-V(1)-C(12)	100.4(2)	C(2)-V(1)-C(9)	90.7(3)
C(2)-V(1)-C(12)	164.8(3)	C(8)-V(1)-C(9)	93.1(3)
C(8)-V(1)-C(12)	125.8(3)	C(6)-V(1)-C(9)	147.9(3)
C(6)-V(1)-C(12)	87.3(2)	C(5)-V(1)-C(9)	172.2(3)
C(5)-V(1)-C(12)	89.6(2)	C(1)-V(1)-C(9)	83.5(3)
C(1)-V(1)-C(12)	156.3(3)	C(12)-V(1)-C(9)	84.0(2)
C(11)-V(1)-C(9)	67.6(2)	C(26)-V(2)-C(27)	37.9(2)
C(10)-V(1)-C(9)	35.6(2)	C(26)-V(2)-C(24)	105.8(2)
C(3)-V(1)-C(9)	112.5(3)	C(27)-V(2)-C(24)	100.4(2)
C(4)-V(1)-C(9)	142.8(3)	C(26)-V(2)-C(23)	98.7(2)
C(7)-V(1)-C(9)	117.2(3)	C(27)-V(2)-C(23)	117.0(2)
C(8)-C(1)-V(1)	71.5(4)	C(24)-V(2)-C(23)	36.4(2)
C(26)-V(2)-C(20)	141.6(2)	C(21)-C(20)-V(2)	73.1(4)
C(27)-V(2)-C(20)	146.7(3)	C(19)-C(20)-V(2)	73.0(4)
C(24)-V(2)-C(20)	107.3(2)	C(20)-C(21)-V(2)	71.6(4)
C(23)-V(2)-C(20)	96.4(3)	C(22)-C(21)-V(2)	72.4(4)
C(26)-V(2)-C(17)	123.9(2)	C(23)-C(22)-V(2)	69.8(4)
C(27)-V(2)-C(17)	97.2(2)	C(21)-C(22)-V(2)	72.2(4)
C(24)-V(2)-C(17)	36.1(2)	C(22)-C(23)-V(2)	74.5(4)
C(23)-V(2)-C(17)	69.7(2)	C(24)-C(23)-V(2)	71.5(4)
C(20)-V(2)-C(17)	94.5(2)	C(23)-C(24)-V(2)	72.1(4)
C(26)-V(2)-C(19)	153.6(2)	C(17)-C(24)-V(2)	74.2(4)
C(27)-V(2)-C(19)	124.3(2)	C(26)-C(25)-V(2)	64.9(3)
C(24)-V(2)-C(19)	96.2(2)	C(19)-V(2)-C(21)	68.2(2)
C(23)-V(2)-C(19)	107.7(2)	C(26)-V(2)-C(22)	106.7(2)
C(20)-V(2)-C(19)	35.5(2)	C(27)-V(2)-C(22)	141.0(2)
C(17)-V(2)-C(19)	68.4(2)	C(24)-V(2)-C(22)	69.0(3)
C(26)-V(2)-C(21)	122.7(2)	C(23)-V(2)-C(22)	35.7(3)
C(27)-V(2)-C(21)	158.1(2)	C(20)-V(2)-C(22)	68.5(3)

C(24)-V(2)-C(21)	95.4(2)	C(17)-V(2)-C(22)	94.1(2)
C(23)-V(2)-C(21)	69.1(3)	C(19)-V(2)-C(22)	94.5(3)
C(20)-V(2)-C(21)	35.3(3)	C(21)-V(2)-C(22)	35.3(3)
C(17)-V(2)-C(21)	104.5(2)	C(26)-V(2)-C(25)	36.1(2)
C(13)-C(12)-V(1)	109.5(4)	C(27)-V(2)-C(25)	68.3(2)
C(14)-C(13)-H(13)	112.3	C(24)-V(2)-C(25)	128.7(2)
C(12)-C(13)-H(13)	112.3	C(23)-V(2)-C(25)	102.4(2)
C(16)-C(15)-C(14)	130.9(6)	C(20)-V(2)-C(25)	106.0(2)
C(15)-C(16)-C(9)	136.0(6)	C(32)-C(25)-V(2)	106.4(4)
C(18)-C(17)-V(2)	73.6(3)	C(25)-C(26)-V(2)	79.0(4)
C(24)-C(17)-V(2)	69.7(3)	C(27)-C(26)-V(2)	72.3(4)
C(17)-C(18)-V(2)	71.4(3)	C(26)-C(27)-V(2)	69.8(3)
C(19)-C(18)-V(2)	71.6(4)	C(28)-C(27)-V(2)	85.4(4)
C(20)-C(19)-V(2)	71.5(4)	C(29)-C(28)-V(2)	112.1(5)
C(18)-C(19)-V(2)	73.2(4)	C(27)-C(28)-V(2)	60.0(3)

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 1 – COMPARAÇÃO ENTRE O ESPECTRO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E O ESPECTRO CALCULADO POR DFT (LINHA VERMELHA) NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (4000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ ) PARA O  $[\text{V}(\text{cot})_2]$  NO VÁCUO. NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM A ABSORÇÕES DO NUJOL



FONTE: A autora (2024).

### ANEXO 3 – DADOS COMPLEMENTARES PARA O COMPLEXO [Ti(cot)<sub>2</sub>]

TABELA 1: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [Ti(cot)<sub>2</sub>]

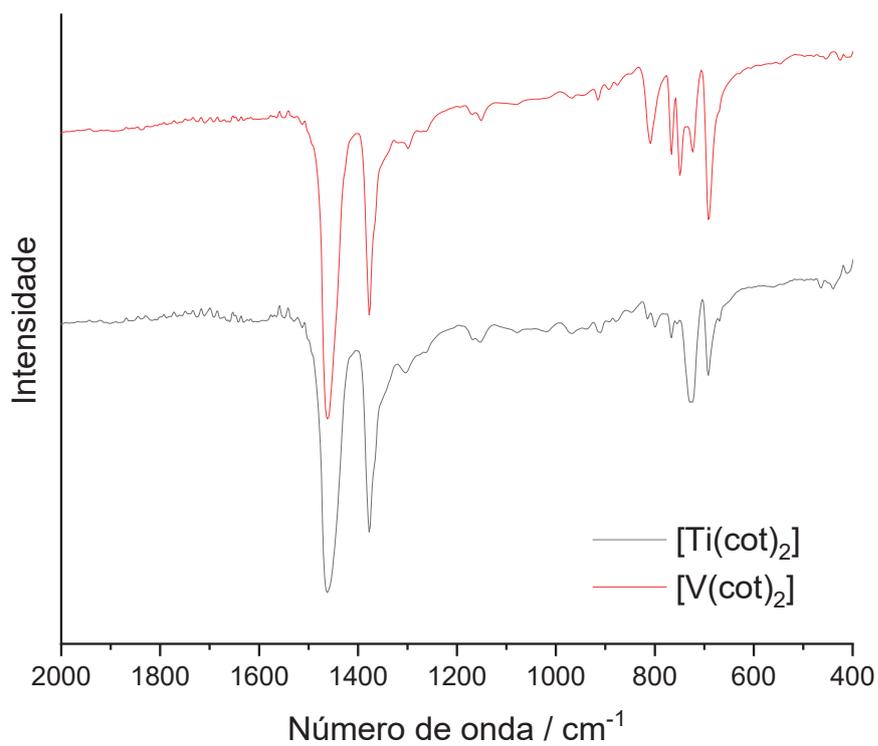
<b>[Ti(cot)<sub>2</sub>]</b>			
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Ti		
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	256,19		
Sistema cristalino	Tetragonal		
Grupo espacial	I-4		
Parâmetros reticulares	a = 18,7297(9) Å α = 90° b = 18,7297(9) Å β = 90° c = 6,7509(4) Å γ = 90°		
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	8 / 2368,2(3)		
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1,437		
Temperatura (K)	100(2)		
Cor e forma dos cristais	Paralelepípedos / vermelhos		
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0,694 / 1072		
Faixa de coleta de dados, θ	3,1 a 27,5°		
Faixa de coleta de dados, hkl	-24 ≤ h ≤ 24 -24 ≤ k ≤ 24 -8 ≤ l ≤ 8		
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	39591 / 2714 [R(int) = 0,072]		
Reflexões com I > 2σ (I)	2550		
Número de parâmetros	154		
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1,046		
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ]	R <sub>1</sub> = 0,048, wR <sub>2</sub> = 0,122		
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0,052, wR <sub>2</sub> = 0,125		
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,70 e -0,37, próxima ao átomo de Ti		
<b>Distâncias (Å) de ligação no [Ti(cot)<sub>2</sub>]</b>			
Ti(1)-C(11)	2.179(5)	C(2)-C(3)	1.401(7)
Ti(1)-C(10)	2.182(5)	C(3)-C(4)	1.399(7)
Ti(1)-C(3)	2.296(5)	C(4)-C(5)	1.402(7)
Ti(1)-C(2)	2.297(5)	C(5)-C(6)	1.398(7)
Ti(1)-C(7)	2.310(5)	C(6)-C(7)	1.417(7)

Ti(1)-C(6)	2.313(5)	C(7)-C(8)	1.393(7)
Ti(1)-C(4)	2.322(5)	C(9)-C(10)	1.391(8)
Ti(1)-C(5)	2.326(5)	C(9)-C(16)	1.409(8)
Ti(1)-C(8)	2.329(5)	C(10)-C(11)	1.415(9)
Ti(1)-C(1)	2.338(5)	C(11)-C(12)	1.403(10)
Ti(1)-C(9)	2.434(5)	C(12)-C(13)	1.434(10)
Ti(1)-C(12)	2.495(5)	C(13)-C(14)	1.388(9)
C(1)-C(8)	1.399(7)	C(14)-C(15)	1.390(8)
C(1)-C(2)	1.417(7)	C(15)-C(16)	1.379(8)
<b>Ângulos (°) de ligação no [Ti(cot)<sub>2</sub>]</b>			
C(11)-Ti(1)-C(10)	37.9(2)	C(8)-Ti(1)-C(9)	83.36(19)
C(11)-Ti(1)-C(3)	111.01(19)	C(1)-Ti(1)-C(9)	92.25(18)
C(10)-Ti(1)-C(3)	122.69(18)	C(11)-Ti(1)-C(12)	34.1(3)
C(11)-Ti(1)-C(2)	124.3(2)	C(10)-Ti(1)-C(12)	66.2(2)
C(10)-Ti(1)-C(2)	110.45(18)	C(3)-Ti(1)-C(12)	116.45(18)
C(3)-Ti(1)-C(2)	35.51(18)	C(2)-Ti(1)-C(12)	147.2(2)
C(11)-Ti(1)-C(7)	139.96(19)	C(7)-Ti(1)-C(12)	113.4(2)
C(10)-Ti(1)-C(7)	126.20(19)	C(6)-Ti(1)-C(12)	90.0(2)
C(3)-Ti(1)-C(7)	105.75(17)	C(4)-Ti(1)-C(12)	92.88(17)
C(2)-Ti(1)-C(7)	94.99(18)	C(5)-Ti(1)-C(12)	82.42(19)
C(11)-Ti(1)-C(6)	124.0(2)	C(8)-Ti(1)-C(12)	144.1(2)
C(10)-Ti(1)-C(6)	141.36(18)	C(1)-Ti(1)-C(12)	173.85(16)
C(3)-Ti(1)-C(6)	94.75(17)	C(9)-Ti(1)-C(12)	81.69(17)
C(2)-Ti(1)-C(6)	105.80(17)	C(8)-C(1)-Ti(1)	72.2(3)
C(7)-Ti(1)-C(6)	35.71(18)	C(2)-C(1)-Ti(1)	70.6(3)
C(11)-Ti(1)-C(4)	106.8(2)	C(3)-C(2)-Ti(1)	72.2(3)
C(10)-Ti(1)-C(4)	139.0(2)	C(4)-C(3)-Ti(1)	73.4(3)
C(3)-Ti(1)-C(4)	35.25(18)	C(2)-C(3)-Ti(1)	72.3(3)
C(2)-Ti(1)-C(4)	68.09(18)	C(3)-C(4)-Ti(1)	71.4(3)
C(7)-Ti(1)-C(4)	94.09(16)	C(5)-C(4)-Ti(1)	72.6(3)
C(6)-Ti(1)-C(4)	67.98(17)	C(6)-C(5)-Ti(1)	72.0(3)

C(11)-Ti(1)-C(5)	111.8(2)	C(4)-C(5)-Ti(1)	72.3(3)
C(10)-Ti(1)-C(5)	148.5(2)	C(5)-C(6)-Ti(1)	73.0(3)
C(3)-Ti(1)-C(5)	68.15(18)	C(7)-C(6)-Ti(1)	72.0(3)
C(2)-Ti(1)-C(5)	94.13(17)	C(8)-C(7)-Ti(1)	73.2(3)
C(7)-Ti(1)-C(5)	68.08(17)	C(6)-C(7)-Ti(1)	72.3(3)
C(6)-Ti(1)-C(5)	35.07(17)	C(7)-C(8)-Ti(1)	71.8(3)
C(4)-Ti(1)-C(5)	35.12(17)	C(5)-Ti(1)-C(8)	92.83(16)
C(11)-Ti(1)-C(8)	149.7(2)	C(11)-Ti(1)-C(1)	141.7(2)
C(10)-Ti(1)-C(8)	114.0(2)	C(10)-Ti(1)-C(1)	108.0(2)
C(3)-Ti(1)-C(8)	94.03(18)	C(3)-Ti(1)-C(1)	68.20(18)
C(2)-Ti(1)-C(8)	68.34(18)	C(2)-Ti(1)-C(1)	35.58(18)
C(7)-Ti(1)-C(8)	34.95(17)	C(7)-Ti(1)-C(1)	67.69(19)
C(6)-Ti(1)-C(8)	67.88(17)	C(6)-Ti(1)-C(1)	93.68(18)
C(4)-Ti(1)-C(8)	103.50(17)	C(4)-Ti(1)-C(1)	93.08(16)
C(5)-Ti(1)-C(1)	103.39(17)	C(10)-C(9)-Ti(1)	62.8(3)
C(8)-Ti(1)-C(1)	34.90(19)	C(16)-C(9)-Ti(1)	109.2(3)
C(11)-Ti(1)-C(9)	66.4(2)	C(9)-C(10)-Ti(1)	82.7(3)
C(10)-Ti(1)-C(9)	34.5(2)	C(11)-C(10)-Ti(1)	71.0(3)
C(3)-Ti(1)-C(9)	144.97(19)	C(12)-C(11)-Ti(1)	85.4(3)
C(2)-Ti(1)-C(9)	114.65(18)	C(10)-C(11)-Ti(1)	71.2(3)
C(7)-Ti(1)-C(9)	91.98(19)	C(11)-C(12)-Ti(1)	60.5(3)
C(6)-Ti(1)-C(9)	116.01(19)	C(13)-C(12)-Ti(1)	110.5(4)
C(4)-Ti(1)-C(9)	173.11(19)	C(13)-C(14)-C(15)	132.2(5)
C(5)-Ti(1)-C(9)	146.72(19)	C(16)-C(15)-C(14)	133.6(5)
C(1)-C(8)-Ti(1)	72.9(3)		

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 1 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS EXPERIMENTAIS DO  $[V(cot)_2]$  E  $[Ti(cot)_2]$  NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (4000 A 400  $cm^{-1}$ ), REGISTRADOS EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL (NUJOL)



FONTE: A autora (2024).

## ANEXO 4 – DADOS COMPLEMENTARES PARA O [FluTi(cot)] EM CS<sub>2</sub>

TABELA 1: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [FluTi(cot)] EM CS<sub>2</sub>

<b>[FluTi(cot)] em CS<sub>2</sub></b>			
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>Pbca</i>		
Parâmetros reticulares	a = 8.0788(10) Å, α = 90° b = 31.781(4) Å, β = 90° c = 11.6856(12) Å, γ = 90°		
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	8 / 3000.3(6)		
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1.405		
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0.563 mm <sup>-1</sup> / 1320		
Temperatura (K)	100(2) K		
Cor e forma dos cristais	Prisma vermelho escuro		
Faixa de coleta de dados, θ	3.1 a 27.8°		
Faixa de coleta de dados, hkl	-10 ≤ h ≤ 10, -41 ≤ k ≤ 41, -15 ≤ l ≤ 15		
Número de parâmetros	267		
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1.166		
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	41028 / 3552 [R(int) = 0.061]		
Reflexões com I > 2σ (I)	2574		
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ]	R <sub>1</sub> = 0.046, wR <sub>2</sub> = 0.119		
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0.084, wR <sub>2</sub> = 0.144		
<b>Distâncias (Å) de ligação no [FluTi(cot)]</b>			
Ti-C(16)	2.313(2)	C(8)-C(9)	1.420(3)
Ti-C(15)	2.315(2)	C(8)-C(13)	1.441(3)
Ti-C(17)	2.320(2)	C(9)-C(10)	1.366(3)
Ti-C(14)	2.321(3)	C(10)-C(11)	1.423(4)
Ti-C(18)	2.325(3)	C(11)-C(12)	1.368(4)
Ti-C(19)	2.325(2)	C(12)-C(13)	1.423(3)
Ti-C(20)	2.327(2)	Ti-C(2)	2.382(2)
Ti-C(21)	2.328(2)	Ti-C(13)	2.386(2)
Ti-C(1)	2.341(2)	Ti-C(8)	2.399(2)

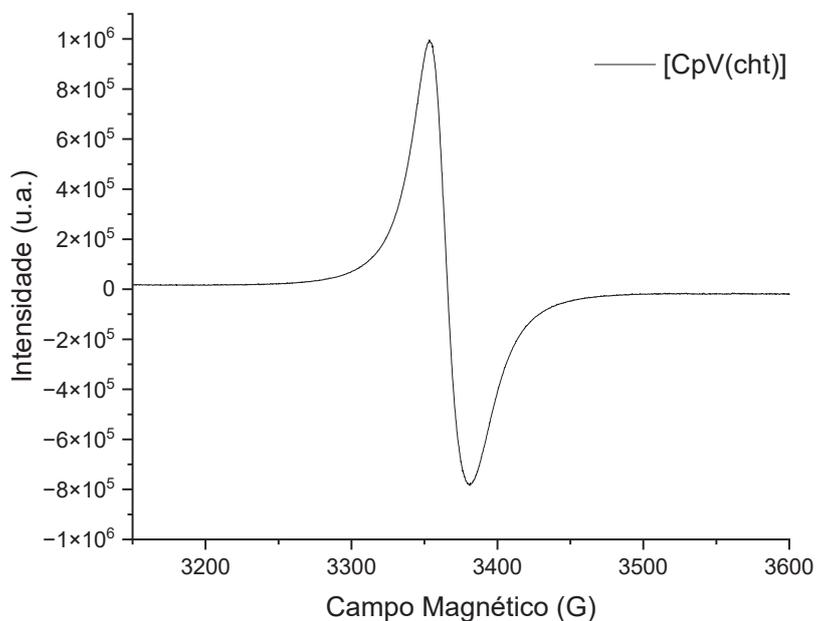
C(1)-C(2)	1.427(3)	C(14)-C(15)	1.405(4)
C(1)-C(13)	1.430(3)	C(14)-C(21)	1.408(4)
C(2)-C(3)	1.431(3)	C(15)-C(16)	1.402(4)
C(2)-C(7)	1.435(3)	C(16)-C(17)	1.411(4)
C(3)-C(4)	1.369(4)	C(17)-C(18)	1.402(4)
C(4)-C(5)	1.418(4)	C(18)-C(19)	1.404(4)
C(5)-C(6)	1.373(3)	C(19)-C(20)	1.403(4)
C(6)-C(7)	1.417(3)	C(20)-C(21)	1.408(4)
C(7)-C(8)	1.445(3)	C(21)-H(21)	0.95(4)
<b>Ângulos (°) de ligação que envolvem o íon central no [FluTi(cot)]</b>			
C(16)-Ti-C(15)	35.26(9)	C(6)-C(7)-Ti	121.19(15)
C(16)-Ti-C(17)	35.48(9)	C(2)-C(7)-Ti	71.84(12)
C(15)-Ti-C(17)	68.31(9)	C(8)-C(7)-Ti	72.43(12)
C(16)-Ti-C(14)	67.98(9)	C(9)-C(8)-Ti	120.10(16)
C(15)-Ti-C(14)	35.27(9)	C(13)-C(8)-Ti	71.96(12)
C(17)-Ti-C(14)	94.02(9)	C(7)-C(8)-Ti	72.53(12)
C(16)-Ti-C(18)	68.18(9)	C(12)-C(13)-Ti	119.22(15)
C(15)-Ti-C(18)	94.24(9)	C(1)-C(13)-Ti	70.69(12)
C(17)-Ti-C(18)	35.14(9)	C(8)-C(13)-Ti	72.98(12)
C(14)-Ti-C(18)	104.72(9)	C(15)-C(14)-Ti	72.10(14)
C(16)-Ti-C(19)	93.84(9)	C(21)-C(14)-Ti	72.62(14)
C(15)-Ti-C(19)	104.70(9)	C(17)-Ti-C(21)	104.26(9)
C(17)-Ti-C(19)	67.75(9)	C(14)-Ti-C(21)	35.26(9)
C(14)-Ti-C(19)	93.91(9)	C(18)-Ti-C(21)	93.71(9)
C(18)-Ti-C(19)	35.14(9)	C(19)-Ti-C(21)	67.82(9)
C(16)-Ti-C(20)	104.43(9)	C(20)-Ti-C(21)	35.20(9)
C(15)-Ti-C(20)	94.05(9)	C(16)-Ti-C(1)	113.50(9)
C(17)-Ti-C(20)	93.60(9)	C(15)-Ti-C(1)	98.86(9)
C(14)-Ti-C(20)	68.10(9)	C(17)-Ti-C(1)	135.61(9)
C(18)-Ti-C(20)	67.85(9)	C(14)-Ti-C(1)	97.43(9)
C(19)-Ti-C(20)	35.11(9)	C(18)-Ti-C(1)	156.12(9)
C(16)-Ti-C(21)	93.68(9)	C(19)-Ti-C(1)	152.63(9)
C(15)-Ti-C(21)	68.03(9)	C(20)-Ti-C(1)	130.42(9)

C(21)-Ti-C(1)	109.68(9)	C(19)-Ti-C(13)	117.43(9)
C(16)-Ti-C(2)	95.75(8)	C(20)-Ti-C(13)	102.60(8)
C(15)-Ti-C(2)	101.97(8)	C(21)-Ti-C(13)	99.41(8)
C(17)-Ti-C(2)	103.67(8)	C(1)-Ti-C(13)	35.20(8)
C(14)-Ti-C(2)	120.09(9)	C(2)-Ti-C(13)	57.75(8)
C(18)-Ti-C(2)	122.34(8)	C(16)-Ti-C(8)	145.64(9)
C(19)-Ti-C(2)	145.81(8)	C(15)-Ti-C(8)	157.43(9)
C(20)-Ti-C(2)	159.79(8)	C(17)-Ti-C(8)	123.43(8)
C(21)-Ti-C(2)	143.68(9)	C(14)-Ti-C(8)	142.45(9)
C(1)-Ti-C(2)	35.16(8)	C(18)-Ti-C(8)	105.30(8)
C(16)-Ti-C(13)	148.69(9)	C(19)-Ti-C(8)	97.81(8)
C(15)-Ti-C(13)	127.46(9)	C(20)-Ti-C(8)	103.62(8)
C(17)-Ti-C(13)	155.64(8)	C(21)-Ti-C(8)	120.65(8)
C(1)-C(2)-Ti	70.84(12)	C(1)-Ti-C(8)	58.93(8)
C(3)-C(2)-Ti	119.13(16)	C(2)-Ti-C(8)	58.03(8)
C(7)-C(2)-Ti	73.24(12)	C(13)-Ti-C(8)	35.05(8)
C(15)-C(16)-Ti	72.44(14)	C(2)-C(1)-Ti	74.00(12)
C(17)-C(16)-Ti	72.53(14)	C(13)-C(1)-Ti	74.11(13)
Ti-C(16)-H(16)	130.1(17)	Ti-C(1)-H(1)	122.3(17)
C(18)-C(17)-Ti	72.64(14)	C(18)-C(19)-Ti	72.42(14)
C(16)-C(17)-Ti	71.99(14)	Ti-C(19)-H(19)	129.5(18)
Ti-C(14)-H(14)	130(2)	C(19)-C(20)-Ti	72.39(14)
C(16)-C(15)-Ti	72.30(14)	C(21)-C(20)-Ti	72.43(14)
C(14)-C(15)-Ti	72.63(14)	Ti-C(20)-H(20)	130.0(19)
Ti-C(15)-H(15)	131.6(18)	C(20)-C(21)-Ti	72.36(14)
C(14)-Ti-C(13)	108.79(9)	C(14)-C(21)-Ti	72.12(14)
C(18)-Ti-C(13)	138.23(9)	Ti-C(21)-H(21)	131(2)
Ti-C(17)-H(17)	130(2)	Ti-C(18)-H(18)	134(2)
C(17)-C(18)-Ti	72.22(14)	C(20)-C(19)-Ti	72.50(14)
C(19)-C(18)-Ti	72.44(14)	C(18)-C(19)-Ti	72.42(14)
Ti-C(18)-H(18)	134(2)	Ti-C(19)-H(19)	129.5(18)
C(20)-C(19)-Ti	72.50(14)		

FONTE: A autora (2024).

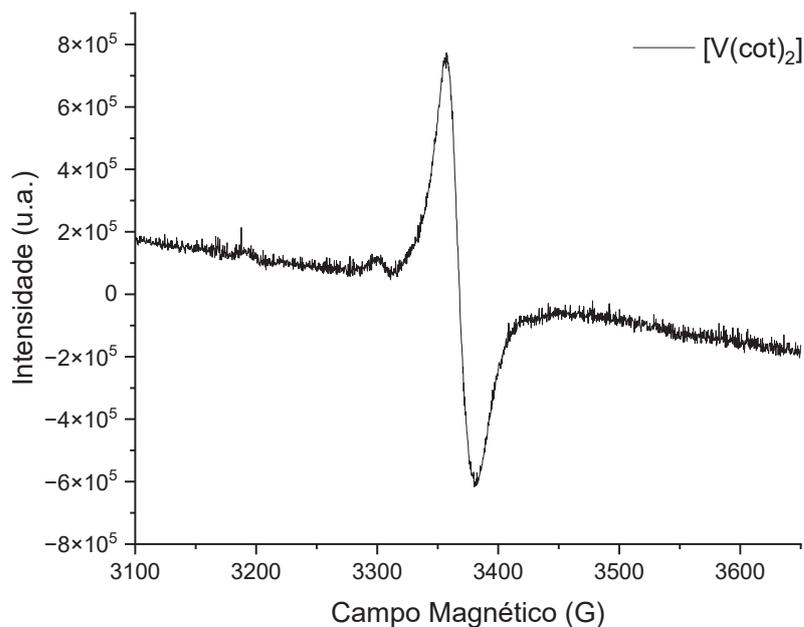
**ANEXO 5 – DADOS DOS OUTROS COMPLEXOS EM CS<sub>2</sub>**

FIGURA 1 – ESPECTRO DE RPE (ONDA CONTÍNUA, BANDA X) REGISTRADO PARA UMA SOLUÇÃO DE [CpV(cht)] EM CS<sub>2</sub> (1 mmol L<sup>-1</sup>) A 77 K



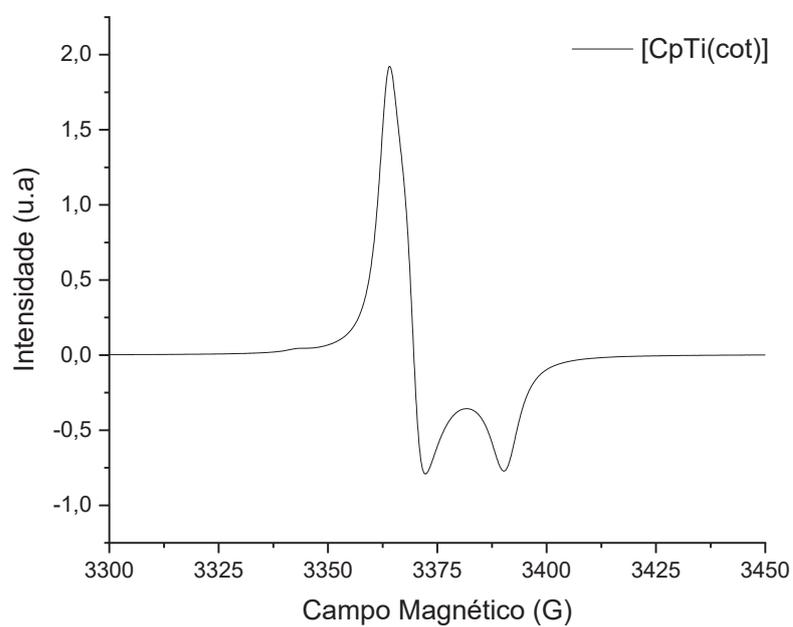
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 2 – ESPECTRO DE RPE (ONDA CONTÍNUA, BANDA X) REGISTRADO PARA UMA SOLUÇÃO DE [V(cot)<sub>2</sub>] EM CS<sub>2</sub> A 77 K



FONTE: A autora (2024).

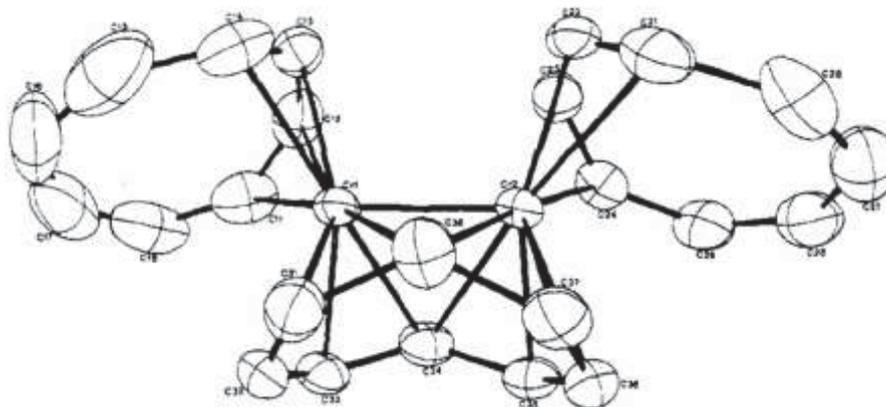
FIGURA 3 – ESPECTRO DE RPE (ONDA CONTÍNUA, BANDA X) REGISTRADO PARA UMA SOLUÇÃO DE [CpTi(cot)] EM CS<sub>2</sub> (1 mmol L<sup>-1</sup>) A 77 K



FONTE: A autora (2024).

## ANEXO 6 – DADOS COMPLEMENTARES PARA O COMPLEXO [Ti<sub>2</sub>(cot)<sub>3</sub>]

FIGURA 1 – ESTRUTURA DO COMPLEXO cis-μ-η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup> - [Cr<sub>2</sub>(cot)<sub>3</sub>]



FONTE: Brauer et al., (1976).<sup>182</sup>

TABELA 1: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [Ti<sub>2</sub>(cot)<sub>3</sub>]

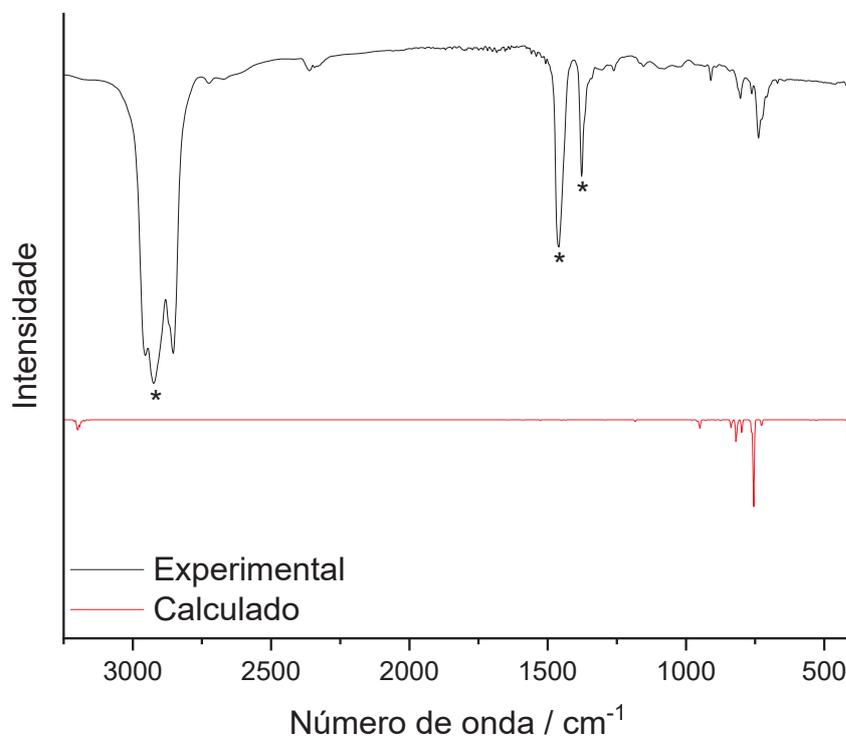
[Ti <sub>2</sub> (cot) <sub>3</sub> ]	
Fórmula molecular	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub>
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	408.23
Temperatura	100(2) K
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Fdd2</i>
Parâmetros reticulares	a = 14.1784(9) Å, α = 90° b = 35.600(3) Å, β = 90° c = 7.1699(5) Å, γ = 90°
Z / Volume de cela unitária (Å <sup>3</sup> )	8 / 3619.0(4)
Densidade calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1.498
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0,887 / 1696
Cor e forma dos cristais	Bloco metálico verde-escuro
Faixa de coleta de dados, θ	3.1 a 26.4°
Faixa de coleta de dados, hkl	-17 ≤ h ≤ 17, -44 ≤ k ≤ 44, -8 ≤ l ≤ 8
Reflexões coletadas/ Reflexões independentes	24564 / 1836 [R(int) = 0.095]
Reflexões com I > 2σ (I)	1578
Número de parâmetros	118
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.183
R <sub>1</sub> [I > 2σ <sub>I</sub> ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ <sub>I</sub> ]	R <sub>1</sub> = 0.042, wR <sub>2</sub> = 0.097
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0.065, wR <sub>2</sub> = 0.109

Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )		1.20 Å próximo ao H6	
<b>Distâncias (Å) de ligação que envolvem o íon centra no [Ti<sub>2</sub>(cot)<sub>3</sub>]</b>			
Ti-C(11)	2.269(6)	C(1)-C(2)	1.405(10)
Ti-C(5)	2.318(6)	C(2)-C(3)	1.395(10)
Ti-C(4)	2.318(6)	C(3)-C(4)	1.396(12)
Ti-C(12)	2.321(6)	C(4)-C(5)	1.388(11)
Ti-C(8)	2.334(6)	C(5)-C(6)	1.403(10)
Ti-C(3)	2.337(6)	C(6)-C(7)	1.393(11)
Ti-C(1)	2.339(6)	C(7)-C(8)	1.396(12)
Ti-C(7)	2.341(6)	C(9)-C(9)#1	1.372(17)
Ti-C(6)	2.342(6)	C(9)-C(10)	1.380(12)
Ti-C(2)	2.348(6)	C(10)-C(11)	1.376(14)
Ti-C(10)	2.440(7)	C(11)-C(12)	1.415(13)
Ti-C(12)#1	2.501(7)	C(12)-C(12)#1	1.404(19)
C(1)-C(8)	1.391(10)		
<b>Ângulos (°) de ligação que envolvem o íon central no [Ti<sub>2</sub>(cot)<sub>3</sub>]</b>			
C(11)-Ti-C(5)	105.7(3)	C(7)-Ti-C(10)	160.7(3)
C(11)-Ti-C(4)	95.6(2)	C(6)-Ti-C(10)	160.2(3)
C(5)-Ti-C(4)	34.8(3)	C(2)-Ti-C(10)	91.6(2)
C(11)-Ti-C(12)	35.9(3)	C(11)-Ti-C(12)#1	65.4(3)
C(5)-Ti-C(12)	95.2(2)	C(5)-Ti-C(12)#1	103.8(3)
C(4)-Ti-C(12)	106.7(3)	C(4)-Ti-C(12)#1	130.6(3)
C(11)-Ti-C(8)	160.7(2)	C(12)-Ti-C(12)#1	33.6(4)
C(5)-Ti-C(8)	92.7(2)	C(8)-Ti-C(12)#1	104.9(3)
C(4)-Ti-C(8)	103.0(2)	C(3)-Ti-C(12)#1	161.4(3)
C(12)-Ti-C(8)	138.3(3)	C(1)-Ti-C(12)#1	131.4(3)
C(11)-Ti-C(3)	100.4(3)	C(7)-Ti-C(12)#1	88.1(2)
C(5)-Ti-C(3)	67.1(3)	C(6)-Ti-C(12)#1	87.6(2)
C(4)-Ti-C(3)	34.9(3)	C(2)-Ti-C(12)#1	162.3(3)
C(12)-Ti-C(3)	128.5(3)	C(8)-Ti-C(2)	66.7(2)
C(8)-Ti-C(3)	92.1(2)	C(3)-Ti-C(2)	34.6(2)
C(11)-Ti-C(1)	140.3(3)	C(1)-Ti-C(2)	34.9(3)
C(5)-Ti-C(1)	103.4(2)	C(7)-Ti-C(2)	91.8(2)

C(4)-Ti-C(1)	93.0(3)	C(6)-Ti-C(2)	102.2(2)
C(12)-Ti-C(1)	159.9(2)	C(11)-Ti-C(10)	33.7(3)
C(8)-Ti-C(1)	34.6(3)	C(10)-Ti-C(12)#1	83.0(2)
C(3)-Ti-C(1)	67.2(2)	C(8)-C(1)-Ti	72.5(3)
C(11)-Ti-C(7)	150.7(3)	C(2)-C(1)-Ti	72.9(3)
C(5)-Ti-C(7)	67.2(3)	C(3)-C(2)-Ti	72.2(3)
C(4)-Ti-C(7)	92.4(2)	C(1)-C(2)-Ti	72.2(3)
C(12)-Ti-C(7)	114.9(3)	C(2)-C(3)-Ti	73.1(3)
C(8)-Ti-C(7)	34.7(3)	C(4)-C(3)-Ti	71.8(4)
C(3)-Ti-C(7)	102.2(2)	C(5)-C(4)-Ti	72.6(4)
C(1)-Ti-C(7)	66.9(3)	C(3)-C(4)-Ti	73.3(4)
C(11)-Ti-C(6)	126.6(3)	C(4)-C(5)-Ti	72.6(4)
C(5)-Ti-C(6)	35.0(3)	C(6)-C(5)-Ti	73.4(3)
C(4)-Ti-C(6)	67.2(3)	C(7)-C(6)-Ti	72.7(4)
C(12)-Ti-C(6)	98.7(3)	C(5)-C(6)-Ti	71.5(3)
C(8)-Ti-C(6)	66.9(3)	C(6)-C(7)-Ti	72.7(4)
C(3)-Ti-C(6)	92.2(2)	C(8)-C(7)-Ti	72.4(4)
C(1)-Ti-C(6)	92.4(2)	C(1)-C(8)-Ti	72.9(3)
C(7)-Ti-C(6)	34.6(3)	C(7)-C(8)-Ti	72.9(4)
C(11)-Ti-C(2)	117.3(3)	C(11)-C(10)-Ti	66.3(4)
C(5)-Ti-C(2)	92.4(2)	C(9)-C(10)-Ti	102.7(4)
C(4)-Ti-C(2)	67.1(3)	C(0)-C(11)-Ti	80.0(4)
C(12)-Ti-C(2)	153.1(3)	C(12)-C(11)-Ti	74.0(4)
C(5)-Ti-C(10)	131.7(3)	C(12)#1-C(12)-Ti	80.3(5)
C(4)-Ti-C(10)	106.5(3)	C(11)-C(12)-Ti	70.1(4)
C(12)-Ti-C(10)	64.3(3)	C(12)#1-C(12)-Ti#	66.1(5)
C(8)-Ti-C(10)	132.4(3)	C(11)-C(12)-Ti#1	106.2(5)
C(3)-Ti-C(10)	91.3(2)	Ti-C(12)-Ti#1	129.1(3)
C(1)-Ti-C(10)	106.9(3)		

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 2 – COMPARAÇÃO ENTRE O ESPECTRO EXPERIMENTAL (LINHA PRETA) E O ESPECTRO CALCULADO POR DFT (LINHA VERMELHA) NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (3250 A 400  $\text{cm}^{-1}$ ) PARA O  $[\text{Ti}_2(\text{cot})_3]$  NO VÁCUO. NO ESPECTRO EXPERIMENTAL, AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM A ABSORÇÕES DO NUJOL



FONTE: A autora (2024).

## ANEXO 7 – DADOS COMPLEMENTARES PARA O COMPLEXO [Cp<sub>2</sub>V]

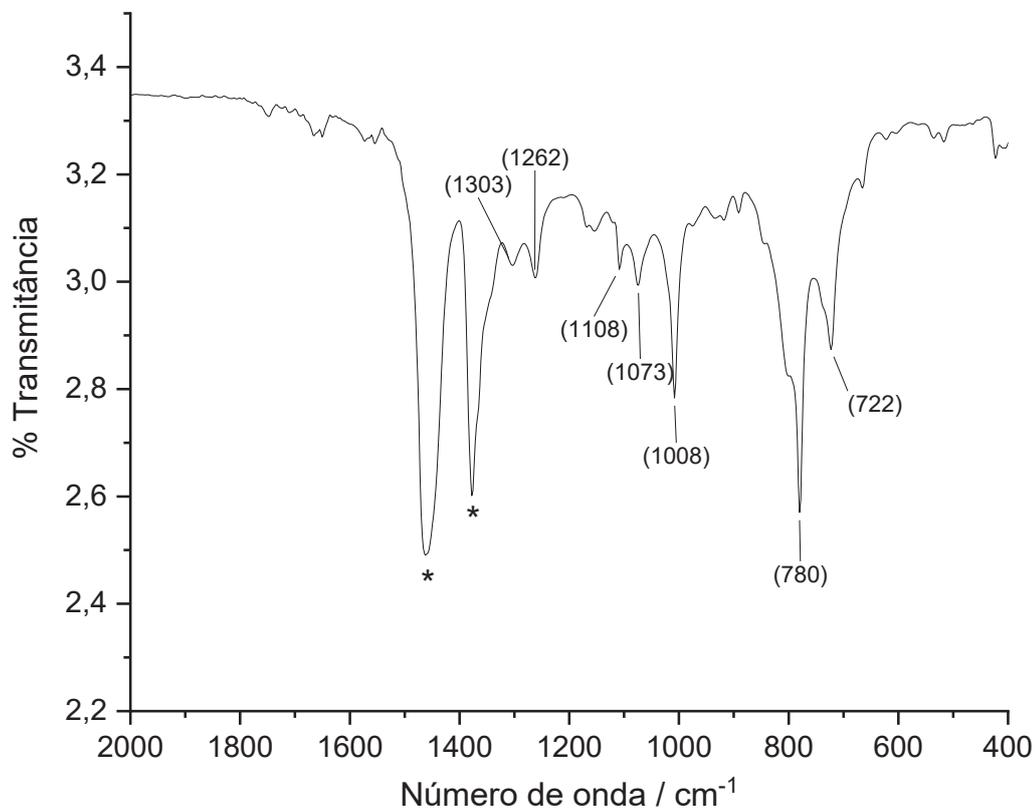
TABELA 1: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [Cp<sub>2</sub>V]

<b>[Cp<sub>2</sub>V]</b>	
Fórmula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> V
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	181,12
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Parâmetros reticulares	a= 5,7240(14) Å      α= 90°
	b= 8,208(2) Å      β=90,996(8)°
	c= (8,824(2) Å      γ= 90°
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	2/414,54(19)
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1,451
Temperatura (K)	100(2)
Cor e forma dos cristais	Prismas púrpuras
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	1,120/186
Faixa de coleta de dados, θ	4,6 a 24,4°
Faixa de coleta de dados, hkl	-6≤h≤6, -9≤k≤9, -10≤l≤10
Reflexões coletadas/ Reflexões independentes	12486 / 677 [R(int) = 0.093]
Reflexões com I > 2σ (I)	577
Número de parâmetros	52
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1,359
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ]	R <sub>1</sub> = 0.054, wR <sub>2</sub> = 0.115
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0.067, wR <sub>2</sub> = 0.122
<b>Distâncias (Å) de ligação que envolvem o íon central no [Cp<sub>2</sub>V]</b>	
V-C(4)	2.254(4)
V-C(4)#1	2.254(4)
V-C(5)	2.258(4)
V-C(5)#1	2.258(4)
V-C(3)#1	2.258(4)
V-C(3)	2.258(4)
V-C(1)#1	2.267(4)
V-C(1)	2.267(4)
V-C(2)#1	2.274(4)

V-C(2)		2.274(4)	
<b>Ângulos (°) de ligação que envolvem o íon central no [Cp<sub>2</sub>V]</b>			
C(4)-V-C(4)#1	180.0	C(5)-V-C(2)#1	119.96(16)
C(4)-V-C(5)	36.40(18)	C(5)#1-V-C(2)#1	60.04(16)
C(4)#1-V-C(5)	143.60(18)	C(3)#1-V-C(2)#1	36.16(15)
C(4)-V-C(5)#1	143.60(18)	C(3)-V-C(2)#1	143.84(15)
C(4)#1-V-C(5)#1	36.40(18)	C(1)#1-V-C(2)#1	35.99(16)
C(5)-V-C(5)#1	180.00(16)	C(1)-V-C(2)#1	144.01(16)
C(4)-V-C(3)#1	143.98(17)	C(4)-V-C(2)	60.10(16)
C(4)#1-V-C(3)#1	36.02(17)	C(4)#1-V-C(2)	119.90(16)
C(5)-V-C(3)#1	119.68(16)	C(5)-V-C(2)	60.04(16)
C(5)#1-V-C(3)#1	60.32(16)	C(5)#1-V-C(2)	119.96(16)
C(4)-V-C(3)	36.02(17)	C(3)#1-V-C(2)	143.84(15)
C(4)#1-V-C(3)	143.98(17)	C(3)-V-C(2)	36.16(15)
C(5)-V-C(3)	60.32(16)	C(1)#1-V-C(2)	144.01(16)
C(5)#1-V-C(3)	119.68(16)	C(1)-V-C(2)	35.99(16)
C(3)#1-V-C(3)	180.0	C(2)#1-V-C(2)	180.00(14)
C(4)-V-C(1)#1	119.72(16)	C(5)-C(1)-V	71.6(2)
C(4)#1-V-C(1)#1	60.28(16)	C(2)-C(1)-V	72.3(2)
C(5)-V-C(1)#1	144.00(17)	C(1)-C(2)-V	71.8(2)
C(5)#1-V-C(1)#1	36.00(17)	C(3)-C(2)-V	71.3(2)
C(3)#1-V-C(1)#1	60.25(16)	C(4)-C(3)-V	71.8(2)
C(3)-V-C(1)#1	119.75(16)	C(2)-C(3)-V	72.5(2)
C(4)-V-C(1)	60.28(16)	C(3)-C(4)-V	72.1(3)
C(4)#1-V-C(1)	119.72(16)	C(5)-C(4)-V	71.9(3)
C(5)-V-C(1)	36.00(17)	C(1)-C(5)-V	72.4(2)
C(5)#1-V-C(1)	144.00(17)	C(4)-C(5)-V	71.7(3)
C(3)#1-V-C(1)	119.75(16)	C(4)-V-C(2)#1	119.90(16)
C(3)-V-C(1)	60.25(15)	C(4)#1-V-C(2)#1	60.10(16)
C(1)#1-V-C(1)	180.0(2)		

FONTE: A autora (2024).

FIGURA 1 – ESPECTRO EXPERIMENTAL DO [Cp<sub>2</sub>V] NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, EM REGIÃO AMPLIADA (2000 A 400 cm<sup>-1</sup>) PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DAS BANDAS. AS BANDAS MARCADAS COM ASTERISCOS CORRESPONDEM A ABSORÇÕES DE ÓLEO MINERAL (NUJOL). ATRIBUIÇÕES: 722-780 cm<sup>-1</sup> ν(C-H), 1008-1073 cm<sup>-1</sup> δ(C-H), 1108 cm<sup>-1</sup> ν(C-C), 1262-1303 cm<sup>-1</sup> ν(C-C)



FONTE: A autora (2024).



## ANEXO 9 – DADOS COMPLEMENTARES PARA O ANSA-COMPLEXO

### [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>

TABELA 1: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> NO SISTEMA ESPACIAL MONOCLÍNICO

[CpV(cht)]_Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub>			
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>2</sub> V		
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	321.45		
Temperatura	97(2) K		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub>		
Parâmetros reticulares	a = 6.5941(5) Å	α = 90°	
	b = 13.0631(9) Å	β = 104.492(3)°	
	c = 9.4344(8) Å	γ = 90°	
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	2 / 786.82(11)		
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1.357		
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0.767 mm <sup>-1</sup> / 338		
Cor e forma dos cristais	Blocos violetas		
Faixa de coleta de dados, θ	2.7 a 26.7°		
Faixa de coleta de dados, hkl	-8 ≤ h ≤ 8, -16 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 11		
Reflexões coletadas/ Reflexões independentes	25854 / 3351 [R(int) = 0.070]		
Reflexões com I > 2σ (I)	2980		
Número de parâmetros	178		
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1.174		
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ]	R <sub>1</sub> = 0.058, wR <sub>2</sub> = 0.158		
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0.072, wR <sub>2</sub> = 0.176		
Distâncias (Å) de ligação no [CpV(cht)]_Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub>			
V-C(1)	2.270(8)	Si(1)-Si(2)	2.354(3)
V-C(2)	2.267(8)	Si(2)-C(6)	1.893(8)
V-C(3)	2.276(8)	Si(2)-C(15)	1.873(8)
V-C(4)	2.259(8)	Si(2)-C(16)	1.876(8)
V-C(5)	2.251(8)	C(1)-C(2)	1.428(11)
V-C(6)	2.192(6)	C(1)-C(5)	1.435(11)
V-C(7)	2.184(8)	C(2)-C(3)	1.424(11)
V-C(8)	2.196(8)	C(3)-C(4)	1.415(12)

V-C(9)	2.201(8)	C(4)-C(5)	1.421(12)
V-C(10)	2.205(7)	C(6)-C(7)	1.432(10)
V-C(11)	2.205(7)	C(6)-C(12)	1.439(9)
V-C(12)	2.204(8)	C(7)-C(8)	1.412(11)
Si(1)-C(1)	1.882(9)	C(8)-C(9)	1.420(11)
Si(1)-C(13)	1.874(8)	C(9)-C(10)	1.409(12)
Si(1)-C(14)	1.865(9)	C(10)-C(11)	1.412(11)
		C(11)-C(12)	1.424(11)
<b>Ângulos (°) de ligação que envolvem o íon central no [CpV(cht)]<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub></b>			
C(7)-V-C(6)	38.2(3)	C(11)-V-C(3)	137.5(3)
C(7)-V-C(8)	37.6(3)	C(10)-V-C(3)	114.3(3)
C(6)-V-C(8)	71.9(3)	C(5)-V-C(3)	61.0(3)
C(7)-V-C(9)	71.3(3)	C(4)-V-C(3)	36.4(3)
C(6)-V-C(9)	94.5(3)	C(2)-V-C(3)	36.5(3)
C(8)-V-C(9)	37.7(3)	C(1)-V-C(3)	61.7(3)
C(7)-V-C(12)	71.3(3)	C(14)-Si(1)-C(13)	108.8(4)
C(6)-V-C(12)	38.2(2)	C(14)-Si(1)-C(1)	108.4(4)
C(8)-V-C(12)	92.7(3)	C(13)-Si(1)-C(1)	108.7(4)
C(9)-V-C(12)	93.0(3)	C(14)-Si(1)-Si(2)	112.1(3)
C(7)-V-C(11)	92.8(3)	C(13)-Si(1)-Si(2)	113.4(3)
C(6)-V-C(11)	72.0(3)	C(1)-Si(1)-Si(2)	105.2(3)
C(8)-V-C(11)	92.2(3)	C(15)-Si(2)-C(16)	108.0(4)
C(9)-V-C(11)	70.6(3)	C(15)-Si(2)-C(6)	111.2(3)
C(12)-V-C(11)	37.7(3)	C(16)-Si(2)-C(6)	108.7(3)
C(7)-V-C(10)	92.7(3)	C(15)-Si(2)-Si(1)	113.1(3)
C(6)-V-C(10)	94.1(3)	C(16)-Si(2)-Si(1)	112.5(3)
C(8)-V-C(10)	70.5(3)	C(6)-Si(2)-Si(1)	103.2(2)
C(9)-V-C(10)	37.3(3)	C(2)-C(1)-C(5)	105.8(7)
C(12)-V-C(10)	71.0(3)	C(2)-C(1)-Si(1)	127.0(6)
C(11)-V-C(10)	37.3(3)	C(5)-C(1)-Si(1)	126.8(6)
C(7)-V-C(5)	138.1(3)	C(2)-C(1)-V	71.6(5)
C(6)-V-C(5)	112.1(3)	C(5)-C(1)-V	70.8(4)
C(8)-V-C(5)	163.2(3)	Si(1)-C(1)-V	117.0(4)

C(9)-V-C(5)	150.4(3)	C(3)-C(2)-V	72.1(4)
C(12)-V-C(5)	100.0(3)	C(1)-C(2)-V	71.8(4)
C(11)-V-C(5)	104.6(3)	C(4)-C(3)-V	71.2(4)
C(10)-V-C(5)	124.0(3)	C(2)-C(3)-V	71.4(4)
C(7)-V-C(4)	159.9(3)	C(3)-C(4)-V	72.5(4)
C(6)-V-C(4)	148.7(3)	C(5)-C(4)-V	71.3(4)
C(8)-V-C(4)	138.4(3)	C(4)-C(5)-V	72.0(5)
C(9)-V-C(4)	115.2(3)	C(1)-C(5)-V	72.2(4)
C(12)-V-C(4)	125.1(3)	C(6)-V-C(2)	113.3(3)
C(11)-V-C(4)	107.2(3)	C(8)-V-C(2)	102.5(3)
C(10)-V-C(4)	103.4(3)	C(9)-V-C(2)	121.2(3)
C(5)-V-C(4)	36.7(3)	C(12)-V-C(2)	140.4(3)
C(7)-V-C(2)	99.4(3)	C(11)-V-C(2)	165.2(3)
C(10)-V-C(2)	148.6(3)	C(7)-C(6)-Si(2)	115.5(5)
C(5)-V-C(2)	60.7(3)	C(12)-C(6)-Si(2)	116.2(5)
C(4)-V-C(2)	60.7(3)	C(7)-C(6)-V	70.6(4)
C(7)-V-C(1)	104.5(3)	C(12)-C(6)-V	71.3(4)
C(6)-V-C(1)	94.6(3)	Si(2)-C(6)-V	119.9(4)
C(8)-V-C(1)	128.3(3)	C(8)-C(7)-V	71.7(4)
C(9)-V-C(1)	157.6(3)	C(6)-C(7)-V	71.2(4)
C(12)-V-C(1)	106.7(3)	C(7)-C(8)-V	70.7(4)
C(11)-V-C(1)	131.7(3)	C(9)-C(8)-V	71.3(4)
C(10)-V-C(1)	161.0(3)	C(10)-C(9)-V	71.5(4)
C(5)-V-C(1)	37.0(3)	C(8)-C(9)-V	71.0(4)
C(4)-V-C(1)	61.8(3)	C(9)-C(10)-V	71.2(4)
C(2)-V-C(1)	36.7(3)	C(11)-C(10)-V	71.3(4)
C(7)-V-C(3)	125.4(3)	C(10)-C(11)-V	71.4(4)
C(6)-V-C(3)	149.7(3)	C(12)-C(11)-V	71.1(4)
C(8)-V-C(3)	106.8(3)	C(11)-C(12)-V	71.2(4)
C(9)-V-C(3)	101.9(3)	C(6)-C(12)-V	70.4(4)
C(12)-V-C(3)	160.5(3)		

FONTE: A autora (2024).

TABELA 2: PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS PARA O COMPLEXO [CpV(cht)]\_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> NO SISTEMA ESPACIAL TRICLÍNICO

<b>[CpV(cht)]_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub></b>			
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>2</sub> V		
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	321.45		
Temperatura	100(2) K		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo espacial	<i>P</i> -1		
Parâmetros reticulares	a = 13.6608(9) Å, α = 68.636(2)° b = 15.8916(9) Å, β = 76.149(2)° c = 16.2980(9) Å, γ = 86.540(2)°		
Z / Volume da cela unitária (Å <sup>3</sup> )	8 / 3197.8(3)		
Densidade calculada (Mg m <sup>-3</sup> )	1.335		
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> ) / F(000)	0.755 / 1352		
Cor e forma dos cristais	Placas violetas claras		
Faixa de coleta de dados, θ	2.5 a 24.0°		
Faixa de coleta de dados, hkl	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18		
Reflexões coletadas/ Reflexões independentes	89857 / 10044 [R(int) = 0.158]		
Reflexões com I > 2σ (I)	6712		
Número de parâmetros	701		
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1.093		
R <sub>1</sub> [I > 2σ], wR <sub>2</sub> [I > 2σ]	R <sub>1</sub> = 0.069, wR <sub>2</sub> = 0.188		
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0.121, wR <sub>2</sub> = 0.212		
<b>Distâncias (Å) de ligação no [CpV(cht)]_Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub></b>			
V(1)-C(7)	2.173(7)	C(27)-C(28)	1.407(10)
V(1)-C(12)	2.183(7)	V(3)-C(44)	2.174(7)
V(1)-C(6)	2.189(7)	V(3)-C(39)	2.179(7)
V(1)-C(8)	2.192(8)	V(3)-C(43)	2.179(6)
V(1)-C(11)	2.203(7)	V(3)-C(40)	2.180(7)
V(1)-C(10)	2.209(8)	V(3)-C(42)	2.186(7)
V(1)-C(9)	2.213(8)	V(3)-C(38)	2.190(6)
V(1)-C(3)	2.233(8)	V(3)-C(41)	2.200(7)
V(1)-C(2)	2.240(7)	V(3)-C(34)	2.249(6)
V(1)-C(4)	2.256(8)	V(3)-C(37)	2.251(7)
V(1)-C(5)	2.260(7)	V(3)-C(36)	2.261(7)

V(1)-C(1)	2.276(7)	V(3)-C(35)	2.263(7)
Si(1)-C(13)	1.869(8)	V(3)-C(33)	2.271(7)
Si(1)-C(1)	1.872(7)	Si(5)-C(33)	1.862(7)
Si(1)-C(14)	1.877(7)	Si(5)-C(46)	1.874(8)
Si(1)-Si(2)	2.332(3)	Si(5)-C(45)	1.875(7)
Si(2)-C(16)	1.878(7)	Si(5)-Si(6)	2.353(3)
Si(2)-C(15)	1.885(7)	Si(6)-C(48)	1.857(7)
Si(2)-C(6)	1.901(7)	Si(6)-C(38)	1.878(7)
C(1)-C(5)	1.446(10)	Si(6)-C(47)	1.885(7)
C(1)-C(2)	1.462(10)	C(33)-C(34)	1.420(9)
C(2)-C(3)	1.443(12)	C(33)-C(37)	1.441(9)
C(3)-C(4)	1.444(14)	C(34)-C(35)	1.403(10)
C(4)-C(5)	1.462(13)	C(35)-C(36)	1.416(10)
C(6)-C(7)	1.411(9)	C(36)-C(37)	1.396(10)
C(6)-C(12)	1.414(9)	C(38)-C(39)	1.424(9)
C(7)-C(8)	1.396(10)	C(38)-C(44)	1.444(9)
C(8)-C(9)	1.377(11)	C(39)-C(40)	1.402(10)
C(9)-C(10)	1.428(10)	C(40)-C(41)	1.402(10)
C(10)-C(11)	1.374(11)	C(41)-C(42)	1.413(9)
C(10)-H(10)	9.500	C(42)-C(43)	1.401(9)
C(11)-C(12)	1.402(10)	C(43)-C(44)	1.409(10)
V(2)-C(22)	2.175(7)	V(4)-C(60)	2.173(6)
V(2)-C(28)	2.179(6)	V(4)-C(55)	2.176(7)
V(2)-C(23)	2.181(7)	V(4)-C(56)	2.177(7)
V(2)-C(27)	2.182(7)	V(4)-C(59)	2.185(6)
V(2)-C(24)	2.186(7)	V(4)-C(54)	2.195(7)
V(2)-C(25)	2.192(7)	V(4)-C(57)	2.200(7)
V(2)-C(26)	2.192(7)	V(4)-C(58)	2.202(7)
V(2)-C(18)	2.251(6)	V(4)-C(50)	2.253(6)
V(2)-C(21)	2.264(7)	V(4)-C(53)	2.263(7)
V(2)-C(17)	2.264(6)	V(4)-C(51)	2.264(7)
V(2)-C(20)	2.268(7)	V(4)-C(49)	2.264(6)
V(2)-C(19)	2.272(7)	V(4)-C(52)	2.271(7)

Si(3)-C(29)	1.859(7)	Si(7)-C(61)	1.855(7)
Si(3)-C(30)	1.873(7)	Si(7)-C(49)	1.870(7)
Si(3)-C(17)	1.879(7)	Si(7)-C(62)	1.874(8)
Si(3)-Si(4)	2.343(3)	Si(7)-Si(8)	2.349(3)
Si(4)-C(31)	1.874(8)	Si(8)-C(63)	1.869(7)
Si(4)-C(32)	1.875(7)	Si(8)-C(64)	1.874(7)
Si(4)-C(22)	1.893(7)	Si(8)-C(54)	1.885(7)
C(17)-C(18)	1.426(10)	C(49)-C(53)	1.426(9)
C(17)-C(21)	1.439(10)	C(49)-C(50)	1.427(10)
C(18)-C(19)	1.422(10)	C(50)-C(51)	1.407(10)
C(19)-C(20)	1.416(11)	C(51)-C(52)	1.391(11)
C(20)-C(21)	1.430(10)	C(52)-C(53)	1.422(10)
C(22)-C(23)	1.414(9)	C(54)-C(55)	1.417(9)
C(22)-C(28)	1.423(10)	C(54)-C(60)	1.437(9)
C(23)-C(24)	1.421(10)	C(55)-C(56)	1.427(10)
C(24)-C(25)	1.408(10)	C(56)-C(57)	1.401(10)
C(25)-C(26)	1.420(10)	C(57)-C(58)	1.409(10)
C(26)-C(27)	1.401(10)	C(58)-C(59)	1.410(10)
		C(59)-C(60)	1.415(9)
<b>Ângulos (°) de ligação que envolvem o íon central no [CpV(ght)]<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub></b>			
C(7)-V(1)-C(12)	70.3(2)	C(44)-V(3)-C(39)	71.5(3)
C(7)-V(1)-C(6)	37.7(2)	C(44)-V(3)-C(43)	37.8(3)
C(12)-V(1)-C(6)	37.7(2)	C(39)-V(3)-C(43)	92.8(3)
C(7)-V(1)-C(8)	37.3(3)	C(44)-V(3)-C(40)	92.7(3)
C(12)-V(1)-C(8)	91.7(3)	C(39)-V(3)-C(40)	37.5(3)
C(6)-V(1)-C(8)	71.2(3)	C(43)-V(3)-C(40)	91.9(3)
C(7)-V(1)-C(11)	90.9(3)	C(44)-V(3)-C(42)	71.4(3)
C(12)-V(1)-C(11)	37.3(3)	C(39)-V(3)-C(42)	93.0(3)
C(6)-V(1)-C(11)	70.9(3)	C(43)-V(3)-C(42)	37.4(2)
C(8)-V(1)-C(11)	90.6(3)	C(40)-V(3)-C(42)	70.6(2)
C(7)-V(1)-C(10)	91.0(3)	C(44)-V(3)-C(38)	38.6(2)
C(12)-V(1)-C(10)	69.7(3)	C(39)-V(3)-C(38)	38.1(2)
C(6)-V(1)-C(10)	92.4(3)	C(43)-V(3)-C(38)	72.4(2)

C(8)-V(1)-C(10)	69.8(3)	C(40)-V(3)-C(38)	71.7(3)
C(11)-V(1)-C(10)	36.3(3)	C(42)-V(3)-C(38)	94.8(2)
C(7)-V(1)-C(9)	69.6(3)	C(44)-V(3)-C(41)	93.2(3)
C(12)-V(1)-C(9)	91.7(3)	C(39)-V(3)-C(41)	71.0(3)
C(6)-V(1)-C(9)	92.6(3)	C(43)-V(3)-C(41)	70.7(2)
C(8)-V(1)-C(9)	36.4(3)	C(40)-V(3)-C(41)	37.3(3)
C(11)-V(1)-C(9)	69.7(3)	C(42)-V(3)-C(41)	37.6(2)
C(10)-V(1)-C(9)	37.7(3)	C(38)-V(3)-C(41)	94.4(3)
C(7)-V(1)-C(3)	128.1(3)	C(44)-V(3)-C(34)	139.1(3)
C(12)-V(1)-C(3)	160.3(3)	C(39)-V(3)-C(34)	100.6(3)
C(6)-V(1)-C(3)	153.4(3)	C(43)-V(3)-C(34)	163.4(3)
C(8)-V(1)-C(3)	107.5(3)	C(40)-V(3)-C(34)	104.7(3)
C(11)-V(1)-C(3)	135.3(3)	C(42)-V(3)-C(34)	149.3(3)
C(10)-V(1)-C(3)	112.5(3)	C(38)-V(3)-C(34)	112.9(2)
C(9)-V(1)-C(3)	101.3(3)	C(41)-V(3)-C(34)	122.9(2)
C(7)-V(1)-C(2)	100.6(3)	C(44)-V(3)-C(37)	99.5(3)
C(12)-V(1)-C(2)	143.5(3)	C(39)-V(3)-C(37)	140.2(3)
C(6)-V(1)-C(2)	115.7(3)	C(43)-V(3)-C(37)	103.0(2)
C(8)-V(1)-C(2)	101.5(3)	C(40)-V(3)-C(37)	165.0(3)
C(11)-V(1)-C(2)	167.5(3)	C(42)-V(3)-C(37)	121.5(2)
C(10)-V(1)-C(2)	146.8(3)	C(38)-V(3)-C(37)	113.3(3)
C(9)-V(1)-C(2)	118.9(3)	C(41)-V(3)-C(37)	148.7(3)
C(3)-V(1)-C(2)	37.6(3)	C(34)-V(3)-C(37)	60.4(2)
C(7)-V(1)-C(4)	162.9(3)	C(44)-V(3)-C(36)	124.6(3)
C(12)-V(1)-C(4)	123.0(3)	C(39)-V(3)-C(36)	160.8(3)
C(6)-V(1)-C(4)	147.4(3)	C(43)-V(3)-C(36)	106.4(3)
C(8)-V(1)-C(4)	140.9(4)	C(40)-V(3)-C(36)	138.3(3)
C(11)-V(1)-C(4)	106.1(3)	C(42)-V(3)-C(36)	101.9(3)
C(10)-V(1)-C(4)	103.5(3)	C(38)-V(3)-C(36)	149.2(3)
C(9)-V(1)-C(4)	117.3(3)	C(41)-V(3)-C(36)	114.5(3)
C(3)-V(1)-C(4)	37.5(3)	C(34)-V(3)-C(36)	60.6(3)
C(2)-V(1)-C(4)	62.3(3)	C(37)-V(3)-C(36)	36.0(3)
C(7)-V(1)-C(5)	136.2(3)	C(44)-V(3)-C(35)	159.6(3)

C(12)-V(1)-C(5)	99.4(3)	C(39)-V(3)-C(35)	125.6(2)
C(6)-V(1)-C(5)	110.4(3)	C(43)-V(3)-C(35)	137.6(3)
C(8)-V(1)-C(5)	163.0(3)	C(40)-V(3)-C(35)	107.7(3)
C(11)-V(1)-C(5)	106.1(3)	C(42)-V(3)-C(35)	114.6(3)
C(10)-V(1)-C(5)	126.3(3)	C(38)-V(3)-C(35)	149.0(2)
C(9)-V(1)-C(5)	154.1(3)	C(41)-V(3)-C(35)	102.8(3)
C(3)-V(1)-C(5)	62.9(3)	C(34)-V(3)-C(35)	36.2(2)
C(2)-V(1)-C(5)	62.0(3)	C(37)-V(3)-C(35)	60.4(3)
C(4)-V(1)-C(5)	37.8(3)	C(36)-V(3)-C(35)	36.5(3)
C(7)-V(1)-C(1)	103.9(3)	C(44)-V(3)-C(33)	105.4(3)
C(12)-V(1)-C(1)	108.3(3)	C(39)-V(3)-C(33)	106.3(3)
C(6)-V(1)-C(1)	95.1(2)	C(43)-V(3)-C(33)	129.8(2)
C(8)-V(1)-C(1)	126.7(3)	C(40)-V(3)-C(33)	130.8(2)
C(11)-V(1)-C(1)	134.4(3)	C(42)-V(3)-C(33)	158.5(2)
C(10)-V(1)-C(1)	163.4(3)	C(38)-V(3)-C(33)	94.7(2)
C(9)-V(1)-C(1)	155.8(3)	C(41)-V(3)-C(33)	159.4(2)
C(3)-V(1)-C(1)	63.6(3)	C(34)-V(3)-C(33)	36.6(2)
C(2)-V(1)-C(1)	37.8(3)	C(37)-V(3)-C(33)	37.1(2)
C(4)-V(1)-C(1)	63.1(3)	C(36)-V(3)-C(33)	61.7(3)
C(5)-V(1)-C(1)	37.2(3)	C(35)-V(3)-C(33)	61.4(3)
C(13)-Si(1)-C(1)	110.0(4)	C(33)-Si(5)-C(46)	108.3(3)
C(13)-Si(1)-C(14)	111.0(4)	C(33)-Si(5)-C(45)	108.0(3)
C(1)-Si(1)-C(14)	108.6(3)	C(46)-Si(5)-C(45)	111.9(4)
C(13)-Si(1)-Si(2)	112.1(3)	C(33)-Si(5)-Si(6)	105.5(2)
C(1)-Si(1)-Si(2)	105.7(2)	C(46)-Si(5)-Si(6)	112.7(3)
C(14)-Si(1)-Si(2)	109.3(3)	C(45)-Si(5)-Si(6)	110.0(2)
C(16)-Si(2)-C(15)	108.9(3)	C(48)-Si(6)-C(38)	110.5(3)
C(16)-Si(2)-C(6)	110.4(3)	C(48)-Si(6)-C(47)	106.6(3)
C(15)-Si(2)-C(6)	111.1(3)	C(38)-Si(6)-C(47)	111.7(3)
C(16)-Si(2)-Si(1)	110.9(3)	C(48)-Si(6)-Si(5)	113.8(3)
C(15)-Si(2)-Si(1)	111.9(2)	C(38)-Si(6)-Si(5)	103.3(2)
C(6)-Si(2)-Si(1)	103.6(2)	C(47)-Si(6)-Si(5)	111.0(3)
C(5)-C(1)-C(2)	105.8(7)	C(34)-C(33)-C(37)	104.6(6)

C(5)-C(1)-Si(1)	126.3(6)	C(34)-C(33)-Si(5)	126.9(5)
C(2)-C(1)-Si(1)	127.1(6)	C(37)-C(33)-Si(5)	128.1(5)
C(5)-C(1)-V(1)	70.8(4)	C(34)-C(33)-V(3)	70.8(4)
C(2)-C(1)-V(1)	69.8(4)	C(37)-C(33)-V(3)	70.7(4)
Si(1)-C(1)-V(1)	116.1(3)	Si(5)-C(33)-V(3)	116.8(3)
C(3)-C(2)-V(1)	70.9(4)	C(35)-C(34)-V(3)	72.4(4)
C(1)-C(2)-V(1)	72.4(4)	C(33)-C(34)-V(3)	72.6(4)
C(2)-C(3)-V(1)	71.5(4)	C(34)-C(35)-V(3)	71.3(4)
C(4)-C(3)-V(1)	72.1(5)	C(36)-C(35)-V(3)	71.7(4)
C(3)-C(4)-V(1)	70.4(5)	C(37)-C(36)-V(3)	71.6(4)
C(5)-C(4)-V(1)	71.3(4)	C(35)-C(36)-V(3)	71.8(4)
C(1)-C(5)-V(1)	72.0(4)	C(36)-C(37)-V(3)	72.4(4)
C(4)-C(5)-V(1)	71.0(4)	C(33)-C(37)-V(3)	72.2(4)
C(7)-C(6)-Si(2)	115.1(5)	C(39)-C(38)-Si(6)	117.1(5)
C(12)-C(6)-Si(2)	117.1(5)	C(44)-C(38)-Si(6)	115.3(5)
C(7)-C(6)-V(1)	70.5(4)	C(39)-C(38)-V(3)	70.6(4)
C(12)-C(6)-V(1)	70.9(4)	C(44)-C(38)-V(3)	70.1(4)
Si(2)-C(6)-V(1)	118.8(3)	Si(6)-C(38)-V(3)	119.7(3)
C(8)-C(7)-V(1)	72.1(4)	C(40)-C(39)-V(3)	71.3(4)
C(6)-C(7)-V(1)	71.8(4)	C(38)-C(39)-V(3)	71.4(4)
C(9)-C(8)-V(1)	72.6(5)	C(39)-C(40)-V(3)	71.2(4)
C(7)-C(8)-V(1)	70.6(4)	C(41)-C(40)-V(3)	72.1(4)
C(8)-C(9)-V(1)	71.0(5)	C(40)-C(41)-V(3)	70.6(4)
C(10)-C(9)-V(1)	71.0(4)	C(42)-C(41)-V(3)	70.7(4)
C(11)-C(10)-V(1)	71.6(4)	C(43)-C(42)-V(3)	71.0(4)
C(9)-C(10)-V(1)	71.3(4)	C(41)-C(42)-V(3)	71.7(4)
C(10)-C(11)-V(1)	72.1(4)	C(42)-C(43)-V(3)	71.6(4)
C(12)-C(11)-V(1)	70.6(4)	C(44)-C(43)-V(3)	70.9(4)
C(11)-C(12)-V(1)	72.1(4)	C(43)-C(44)-V(3)	71.3(4)
C(6)-C(12)-V(1)	71.4(4)	C(38)-C(44)-V(3)	71.3(4)
C(22)-V(2)-C(23)	37.9(2)	C(60)-V(4)-C(56)	93.1(3)
C(28)-V(2)-C(23)	71.1(3)	C(55)-V(4)-C(56)	38.3(3)
C(22)-V(2)-C(27)	71.8(3)	C(60)-V(4)-C(59)	37.9(2)

C(28)-V(2)-C(27)	37.6(3)	C(55)-V(4)-C(59)	93.0(2)
C(23)-V(2)-C(27)	92.8(3)	C(56)-V(4)-C(59)	92.3(3)
C(22)-V(2)-C(24)	71.8(3)	C(60)-V(4)-C(54)	38.4(2)
C(28)-V(2)-C(24)	92.7(3)	C(55)-V(4)-C(54)	37.8(2)
C(23)-V(2)-C(24)	38.0(3)	C(56)-V(4)-C(54)	72.2(3)
C(27)-V(2)-C(24)	92.1(3)	C(59)-V(4)-C(54)	72.4(2)
C(22)-V(2)-C(25)	94.5(3)	C(60)-V(4)-C(57)	92.7(3)
C(28)-V(2)-C(25)	93.3(3)	C(55)-V(4)-C(57)	71.4(3)
C(23)-V(2)-C(25)	71.7(3)	C(56)-V(4)-C(57)	37.3(3)
C(27)-V(2)-C(25)	70.9(3)	C(59)-V(4)-C(57)	70.4(3)
C(24)-V(2)-C(25)	37.5(3)	C(54)-V(4)-C(57)	94.2(2)
C(22)-V(2)-C(26)	94.3(3)	C(60)-V(4)-C(58)	71.4(2)
C(28)-V(2)-C(26)	71.1(3)	C(55)-V(4)-C(58)	93.5(2)
C(23)-V(2)-C(26)	93.4(3)	C(56)-V(4)-C(58)	70.8(3)
C(27)-V(2)-C(26)	37.4(3)	C(59)-V(4)-C(58)	37.5(2)
C(24)-V(2)-C(26)	70.9(3)	C(54)-V(4)-C(58)	94.8(2)
C(25)-V(2)-C(26)	37.8(3)	C(57)-V(4)-C(58)	37.3(3)
C(22)-V(2)-C(18)	112.3(3)	C(60)-V(4)-C(50)	140.6(3)
C(28)-V(2)-C(18)	139.2(3)	C(55)-V(4)-C(50)	99.9(3)
C(23)-V(2)-C(18)	98.7(3)	C(56)-V(4)-C(50)	102.9(3)
C(27)-V(2)-C(18)	165.1(3)	C(59)-V(4)-C(50)	164.7(3)
C(24)-V(2)-C(18)	102.7(3)	C(54)-V(4)-C(50)	113.6(2)
C(25)-V(2)-C(18)	121.7(3)	C(57)-V(4)-C(50)	121.5(3)
C(26)-V(2)-C(18)	149.6(3)	C(58)-V(4)-C(50)	147.9(3)
C(22)-V(2)-C(21)	114.3(2)	C(60)-V(4)-C(53)	99.9(3)
C(28)-V(2)-C(21)	101.1(3)	C(55)-V(4)-C(53)	137.9(2)
C(23)-V(2)-C(21)	139.8(3)	C(56)-V(4)-C(53)	163.3(3)
C(27)-V(2)-C(21)	104.3(3)	C(59)-V(4)-C(53)	104.4(3)
C(24)-V(2)-C(21)	163.5(3)	C(54)-V(4)-C(53)	112.2(3)
C(25)-V(2)-C(21)	148.2(3)	C(57)-V(4)-C(53)	150.6(3)
C(26)-V(2)-C(21)	122.1(3)	C(58)-V(4)-C(53)	123.5(3)
C(18)-V(2)-C(21)	60.8(3)	C(50)-V(4)-C(53)	60.4(3)
C(22)-V(2)-C(17)	95.2(2)	C(60)-V(4)-C(51)	159.7(3)

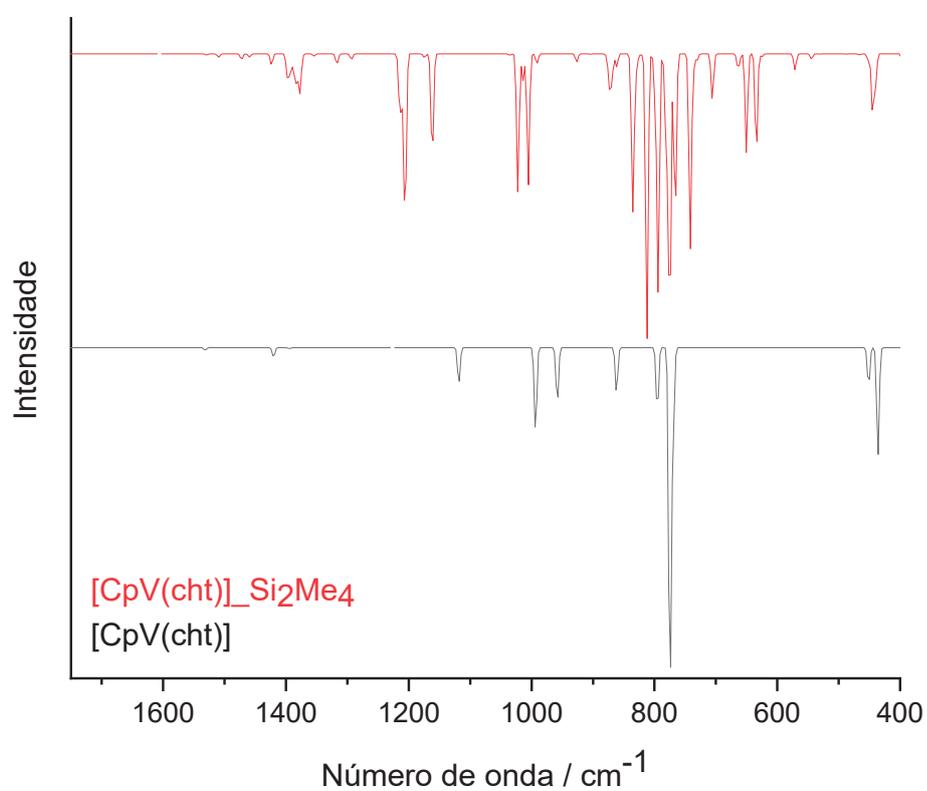
C(28)-V(2)-C(17)	106.2(2)	C(55)-V(4)-C(51)	126.1(3)
C(23)-V(2)-C(17)	105.5(3)	C(56)-V(4)-C(51)	107.2(3)
C(27)-V(2)-C(17)	130.5(3)	C(59)-V(4)-C(51)	136.9(3)
C(24)-V(2)-C(17)	129.9(3)	C(54)-V(4)-C(51)	149.9(3)
C(25)-V(2)-C(17)	158.5(3)	C(57)-V(4)-C(51)	102.7(3)
C(26)-V(2)-C(17)	159.1(3)	C(58)-V(4)-C(51)	113.8(3)
C(18)-V(2)-C(17)	36.8(2)	C(50)-V(4)-C(51)	36.3(3)
C(21)-V(2)-C(17)	37.1(3)	C(53)-V(4)-C(51)	60.5(3)
C(22)-V(2)-C(20)	151.0(3)	C(60)-V(4)-C(49)	106.5(2)
C(28)-V(2)-C(20)	127.0(3)	C(55)-V(4)-C(49)	104.7(2)
C(23)-V(2)-C(20)	159.1(3)	C(56)-V(4)-C(49)	128.9(3)
C(27)-V(2)-C(20)	108.1(3)	C(59)-V(4)-C(49)	131.4(2)
C(24)-V(2)-C(20)	136.2(3)	C(54)-V(4)-C(49)	94.7(2)
C(25)-V(2)-C(20)	113.2(3)	C(57)-V(4)-C(49)	158.1(3)
C(26)-V(2)-C(20)	102.2(3)	C(58)-V(4)-C(49)	160.2(3)
C(18)-V(2)-C(20)	61.0(3)	C(50)-V(4)-C(49)	36.8(2)
C(21)-V(2)-C(20)	36.8(3)	C(53)-V(4)-C(49)	36.7(2)
C(17)-V(2)-C(20)	62.1(2)	C(51)-V(4)-C(49)	61.5(3)
C(22)-V(2)-C(19)	148.6(3)	C(60)-V(4)-C(52)	125.0(3)
C(28)-V(2)-C(19)	161.7(3)	C(55)-V(4)-C(52)	159.9(3)
C(23)-V(2)-C(19)	123.8(3)	C(56)-V(4)-C(52)	138.2(3)
C(27)-V(2)-C(19)	139.0(3)	C(59)-V(4)-C(52)	107.1(3)
C(24)-V(2)-C(19)	105.6(3)	C(54)-V(4)-C(52)	148.6(3)
C(25)-V(2)-C(19)	101.4(3)	C(57)-V(4)-C(52)	115.6(3)
C(26)-V(2)-C(19)	114.8(3)	C(58)-V(4)-C(52)	102.9(3)
C(18)-V(2)-C(19)	36.6(3)	C(50)-V(4)-C(52)	60.1(3)
C(21)-V(2)-C(19)	60.8(3)	C(53)-V(4)-C(52)	36.6(3)
C(17)-V(2)-C(19)	61.7(2)	C(51)-V(4)-C(52)	35.7(3)
C(20)-V(2)-C(19)	36.3(3)	C(49)-V(4)-C(52)	61.4(2)
C(29)-Si(3)-C(30)	110.6(4)	C(61)-Si(7)-C(49)	108.5(3)
C(29)-Si(3)-C(17)	108.2(3)	C(61)-Si(7)-C(62)	109.8(4)
C(30)-Si(3)-C(17)	107.9(3)	C(49)-Si(7)-C(62)	106.8(4)
C(29)-Si(3)-Si(4)	112.3(3)	C(61)-Si(7)-Si(8)	112.1(3)

C(30)-Si(3)-Si(4)	111.9(2)	C(49)-Si(7)-Si(8)	105.8(2)
C(17)-Si(3)-Si(4)	105.6(2)	C(62)-Si(7)-Si(8)	113.5(3)
C(31)-Si(4)-C(32)	109.2(4)	C(63)-Si(8)-C(64)	108.3(3)
C(31)-Si(4)-C(22)	111.0(3)	C(63)-Si(8)-C(54)	110.4(3)
C(32)-Si(4)-C(22)	109.4(3)	C(64)-Si(8)-C(54)	110.5(3)
C(31)-Si(4)-Si(3)	112.1(3)	C(63)-Si(8)-Si(7)	112.2(2)
C(32)-Si(4)-Si(3)	111.9(2)	C(64)-Si(8)-Si(7)	112.5(3)
C(22)-Si(4)-Si(3)	103.1(2)	C(54)-Si(8)-Si(7)	102.8(2)
C(18)-C(17)-Si(3)	128.4(5)	C(53)-C(49)-Si(7)	127.1(5)
C(21)-C(17)-Si(3)	125.4(5)	C(50)-C(49)-Si(7)	127.0(5)
C(18)-C(17)-V(2)	71.1(4)	C(53)-C(49)-V(4)	71.6(4)
C(21)-C(17)-V(2)	71.5(4)	C(50)-C(49)-V(4)	71.2(4)
Si(3)-C(17)-V(2)	116.3(3)	Si(7)-C(49)-V(4)	116.6(3)
C(19)-C(18)-V(2)	72.5(4)	C(51)-C(50)-V(4)	72.2(4)
C(17)-C(18)-V(2)	72.1(4)	C(49)-C(50)-V(4)	72.0(4)
C(20)-C(19)-V(2)	71.7(4)	C(52)-C(51)-V(4)	72.4(4)
C(18)-C(19)-V(2)	70.9(4)	C(50)-C(51)-V(4)	71.4(4)
C(19)-C(20)-V(2)	72.0(4)	C(51)-C(52)-V(4)	71.9(4)
C(21)-C(20)-V(2)	71.5(4)	C(53)-C(52)-V(4)	71.4(4)
C(20)-C(21)-V(2)	71.8(4)	C(52)-C(53)-V(4)	72.0(4)
C(17)-C(21)-V(2)	71.5(4)	C(49)-C(53)-V(4)	71.7(4)
C(23)-C(22)-Si(4)	116.1(5)	C(55)-C(54)-Si(8)	116.7(5)
C(28)-C(22)-Si(4)	114.8(5)	C(60)-C(54)-Si(8)	115.5(5)
C(23)-C(22)-V(2)	71.3(4)	C(55)-C(54)-V(4)	70.4(4)
C(28)-C(22)-V(2)	71.0(4)	C(60)-C(54)-V(4)	70.0(4)
Si(4)-C(22)-V(2)	119.7(3)	Si(8)-C(54)-V(4)	119.9(3)
C(22)-C(23)-V(2)	70.8(4)	C(54)-C(55)-V(4)	71.8(4)
C(24)-C(23)-V(2)	71.2(4)	C(56)-C(55)-V(4)	70.9(4)
C(25)-C(24)-V(2)	71.5(4)	C(57)-C(56)-V(4)	72.2(4)
C(23)-C(24)-V(2)	70.8(4)	C(55)-C(56)-V(4)	70.9(4)
C(24)-C(25)-V(2)	71.0(4)	C(56)-C(57)-V(4)	70.5(4)
C(26)-C(25)-V(2)	71.1(4)	C(58)-C(57)-V(4)	71.4(4)
C(27)-C(26)-V(2)	70.9(4)	C(57)-C(58)-V(4)	71.2(4)

C(25)-C(26)-V(2)	71.1(4)	C(59)-C(58)-V(4)	70.6(4)
C(26)-C(27)-V(2)	71.7(4)	C(58)-C(59)-V(4)	71.9(4)
C(28)-C(27)-V(2)	71.1(4)	C(60)-C(59)-V(4)	70.6(4)
C(27)-C(28)-V(2)	71.3(4)	C(59)-C(60)-V(4)	71.5(4)
C(22)-C(28)-V(2)	70.8(4)	C(54)-C(60)-V(4)	71.6(4)

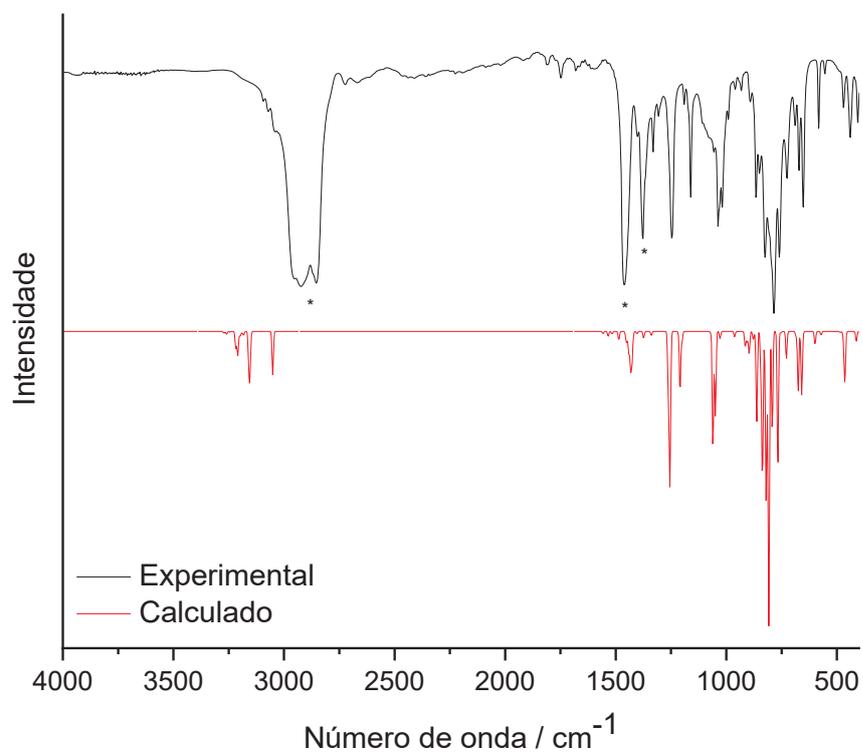
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 1 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS CALCULADOS (DFT) DOS COMPLEXOS [CpV(cht)] E [CpV(cht)]<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>



FONTE: A autora (2024).

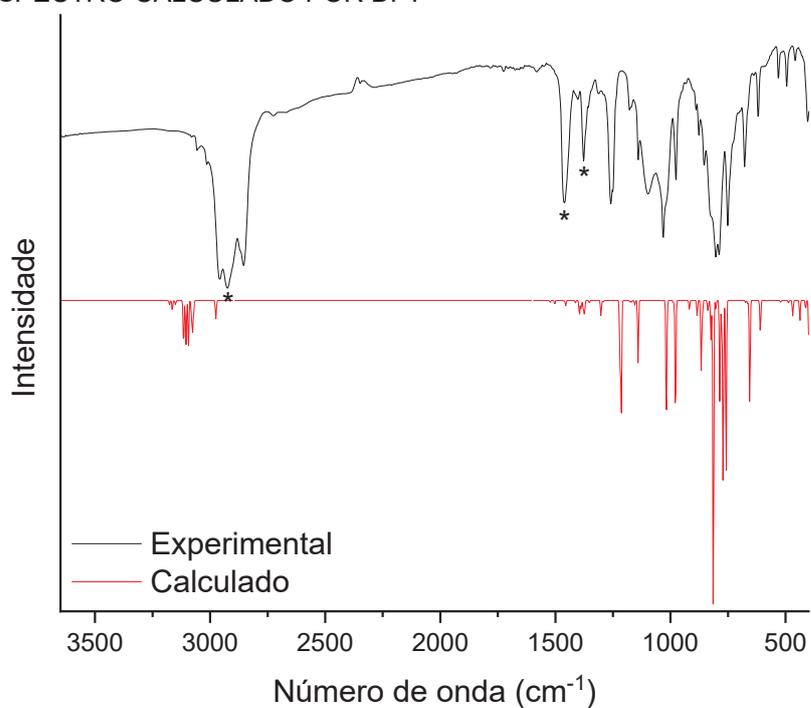
FIGURA 2 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (4000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ ) REGISTRADO PARA O COMPLEXO  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ , E COMPARAÇÃO COM O RESPECTIVO ESPECTRO CALCULADO POR DFT



FONTE: A autora (2024).

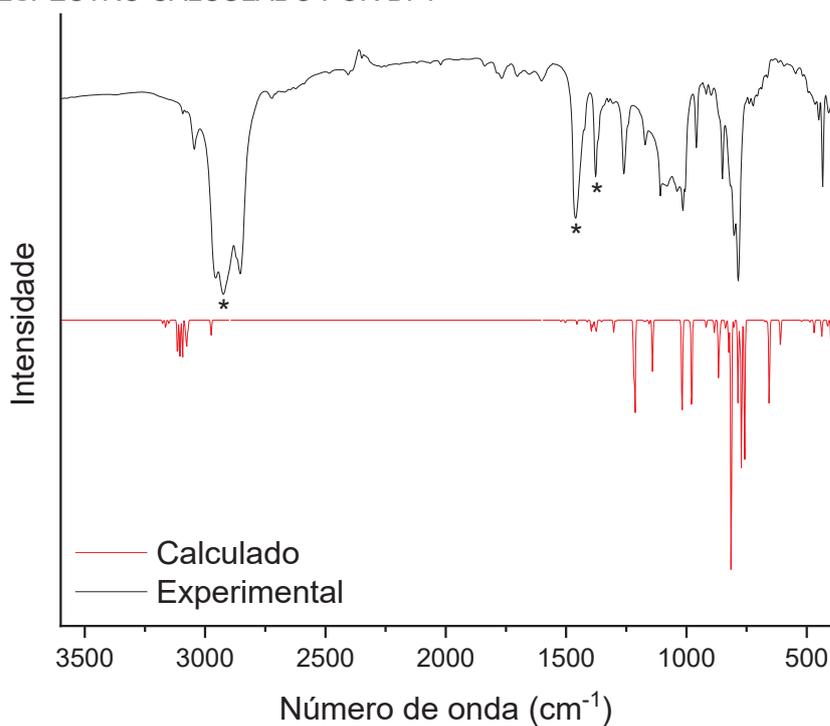
## ANEXO 10 – DADOS COMPLEMENTARES PARA OS ANSA-COMPLEXOS COM UM ÁTOMO DE SILÍCIO EM PONTE

FIGURA 1 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (4000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ ) REGISTRADO PARA O COMPLEXO  $[\text{CpTi}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$ , E COMPARAÇÃO COM O RESPECTIVO ESPECTRO CALCULADO POR DFT



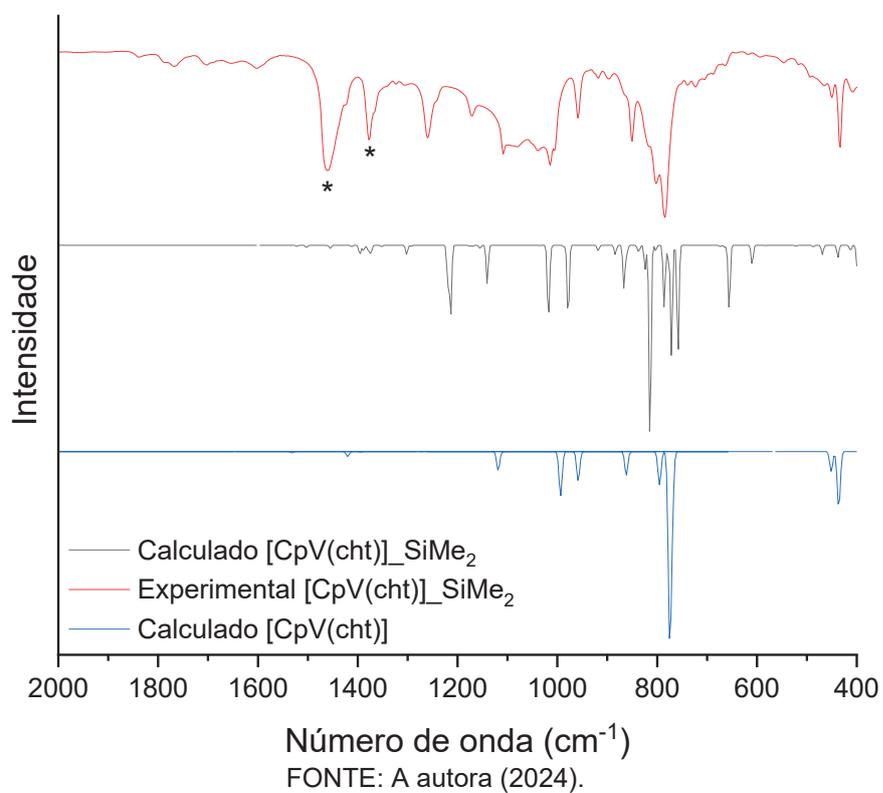
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 2 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (4000 A 400  $\text{cm}^{-1}$ ) REGISTRADO PARA O COMPLEXO  $[\text{CpV}(\text{cht})]_{\text{SiMe}_2}$ , E COMPARAÇÃO COM O RESPECTIVO ESPECTRO CALCULADO POR DFT



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 3 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA OS COMPLEXOS  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{SiMe}_2$  (EXPERIMENTAL),  $[\text{CpV}(\text{cht})]$  E  $[\text{CpV}(\text{cht})]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (CALCULADOS POR DFT)



## ANEXO 11 – DISCIPLINAS

TABELA 1: DISCIPLINAS CURSADAS DURANTE O DOUTORADO E APROVEITAMENTO DE CRÉDITOS DO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA

Disciplinas internas	Conceito	Créditos
QUIM-7007: Espectroscopia vibracional e eletrônica	A	4
QUIM-7046: Tópicos especiais em química II - Lantanídeos: química de coordenação, propriedades e aplicações	A	4
QUIM-7045: Tópicos especiais em química I - Electronic properties in isolated and extended structures: computational studies	A	2
QUIM-7046: RMN em sistemas inorgânicos	A	4
QUIM-7012: Introdução à química de organometálicos	A	4
QUIM-7038: Seminários D1	B	1
QUIM-7039: Seminários D2	A	1
QUIM-7046: Tópicos especiais em química II - Introdução ao magnetismo molecular	A	4
QUIM-7024: Prática de docência em química: Compostos organometálicos e clusters	A	1
QUIM-7045: Tópicos especiais em química I – Métodos computacionais <i>ab initio</i> para a química quântica	A	2
QUIM-7045: Tópicos especiais em química I – Materiais moleculares magnéticos	A	2
<b>TOTAL</b>		29

Aproveitamentos	Universidade	Créditos
Química inorgânica avançada	UFSC	4
Cristalografia	UFSC	4
Análise orgânica	UFSC	4
Uso prático de programas de cálculo de estrutura eletrônica e propriedades	UFSC	4
Estágio docência: Química inorgânica experimental	UFSC	1
Seminários	UFSC	1
<b>TOTAL</b>		18

FONTE: A autora (2024).

## ANEXO 12 – EVENTOS/PRODUÇÃO ACADÊMICA DURANTE O DOUTORADO

Apresentação de pôster: Mixed-sandwich organometallics as potential molecular spin qubits. *47<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ – Águas de Lindóia*, 22-25 de maio, 2024.

Apresentação de pôster: Unveiling decoherence sources in organometallic molecular spin qubits. *XXI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry – Belo Horizonte*, 12-15 de setembro, 2024.

Sarita Wisbeck, Andrea L. Sorrentino, Francielli S. Santana, Luana C. de Camargo, Ronny R. Ribeiro, Enrico Salvadori, Mario Chiesa, Niccolò Giaconi, Andrea Caneschi, Matteo Mannini, Lorenzo Poggini, Matteo Briganti, Giulia Serrano, Jaísa F. Soares and Roberta Sessoli. ( $\eta^8$ -Cyclooctatetraene)( $\eta^5$ -fluorenyl)titanium: a processable molecular spin qubit with optimized control of the molecule-substrate interface. *Chem Sci.*, 2024, **15**, 14390-14398.

Guilherme A. Barbosa, José Severiano Carneiro Neto, Bruno J. Stoeberl, Sarita Wisbeck, Siddhartha O. K. Giese, Fabiano Yokaichiya, Daniel da S. Costa, Andersson Barison, Ronny R. Ribeiro, Leandro Piovan, David L. Hughes, Matteo Briganti, Giordano Poneti, Giovana G. Nunes, Francielli S. Santana, Jaísa F. Soares. High-yield preparation of anhydrous rare-earth(III) solvates: known, new, and unexpected products. *Submitted to Chemistry – A European Journal (01/2025)*.