

Alcóxidos Heterometálicos Contendo Vanádio(IV) e Potássio: Uma Nova Via Sintética para a Obtenção de $[\{K_2(VO)_2(m-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2\}_x]$

Dayane M. Reis (PG)*, Giovana G. Nunes (PQ), Geraldo R. Friedermann (PG), Eduardo L. de Sá (PQ), Aldo J. G. Zarkin (PQ), Jaísa F. Soares (PQ) - dayane@quimica.ufpr.br

Laboratório de Química Bioinorgânica, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - Curitiba, PR.

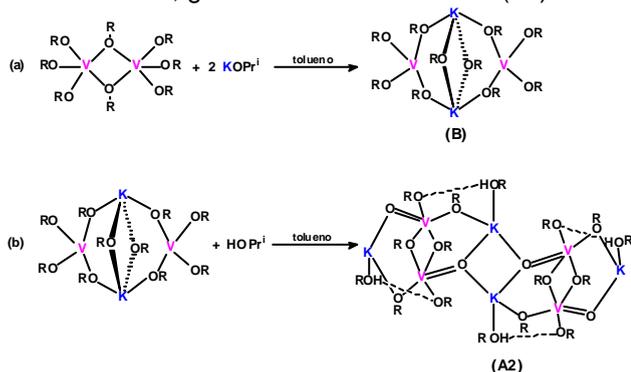
Palavras Chave: vanádio(IV), alcóxido, heterometálico.

Introdução

Nosso interesse na preparação de novos alcóxidos de vanádio(IV) deve-se à baixa disponibilidade comercial desses compostos para a preparação de complexos heterometálicos de V^{IV} . Alcóxidos duplos do tipo $V_xM'_y(OR)_z$ (M' = metal de transição ou alcalino) são precursores de fonte única para a preparação de óxidos mistos contendo vanádio, que podem ser empregados como contra-eletrodos opticamente passivos em dispositivos eletrocromicos. Esses complexos podem ser isolados puros, na forma cristalina, com proporções definidas entre M e M' .^{1,2}

Resultados e Discussão

Neste trabalho foi desenvolvida uma rota sintética alternativa que levou à formação, com rendimento de 62%, do alcóxido de V^{IV} , $[[K_2(VO)_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_4(HOPr^i)_2]_x]$ (**A1**, Pr^i = isopropila), descrito recentemente pelo nosso grupo de pesquisa.^{1,2} A nova via (Esquema 1) produz um sólido cinza-rosado (**B**) que, após recristalização em tolueno/HOPrⁱ, gera um sólido verde-claro (**A2**).



Esquema 1. Reações envolvidas na preparação de **B** e **A2**.

Os espectros de FTIR apresentam bandas de absorção compatíveis com a formação de alcóxidos polinucleares em **A2** e em **B** (Tabela 1). O espectro de **A2** é sobreponível ao de **A1** e, como este, exibe uma banda alargada, centrada em 3111 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu(O-H)$ de HOPrⁱ em ligação de hidrogênio intramolecular, além das absorções típicas dos grupos isopropóxido.^{1,2}

O mesmo padrão espectral de RPE observado para **A1**, em banda X, foi registrado para **A2** (sólido pulverizado, 298 e 77 K, $g = 1,979$; solução com tolueno/HOPrⁱ 1:2, 298 K, $g_{iso} = 1,963$). Medidas magnetoquímicas realizadas em **A2** a 298 K (sólido pulverizado) através do método de Gouy modificado revelaram um $\mu_{eff} = 1,64\ \beta_B/V$, o que está coerente com o previsto para vanádio(IV) (d^1) "spin-only".¹

Tabela 1. Absorções registradas na região do infravermelho (cm^{-1}) para **A2** e **B**

Atribuição	Complexo A2	Complexo B
$\nu(V-O)$	574, 602, 632	573, 614, 631
$\nu(V=O)$	918	-
$\nu(C-O)/\mu-OPr^i$	935, 983	920, 970
$\nu(C-O)/OPr^i$ terminal	1125	1124
$\nu(CCC)$	833	830
$\rho(CH_3)$	1161	1156
$\nu(O-H)$	3111	-

Os teores de C e H (39,4 e 7,92%, respectivamente) são menores do que os esperados para a formulação de **A1** (C = 41,9; H = 8,51 %) e devem-se provavelmente a perda de HOPrⁱ coordenado durante a manipulação de **A2** sob vácuo. Essa ocorrência é relativamente comum em alcólatos metálicos.³

Conclusões

A rota de síntese empregada nesse trabalho leva à obtenção do complexo **A** em um rendimento maior do que o da rota já descrita.¹ A presença de vanadila neste complexo deve-se provavelmente à reação do V^{IV} com água residual no sistema. **A2** é um precursor em potencial para a formação de filmes finos de V_2O_5 com K^+ intercalado na estrutura lamelar, o que pode levar a propriedades eletroquímicas únicas. O sólido heterometálico **B**, que não contém vanadila e possui a fórmula mínima $\{KV(OPr^i)_3\}$, deverá ser empregado em reações de eliminação de sal na preparação de complexos do tipo $V_xM'_y(OR)_z$ (M' = metal de transição). Sua caracterização continua em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, PRONEX, UFPR, Fundação Araucária.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹ Nunes, G. G.; Friedermann G. R.; Hitchcock, P. B.; de Sá, E. L.; Soares, J. F.. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, aceito para publicação.

² Nunes, G.G.. Tese de Doutorado, UFPR, **2004**.

³ Nunes, G. G.; Bottini, R. C. R.; Reis, D. M.; Camargo, P. H. C.; Evans, D. J.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J.; de Sá, E. L.; Soares, J. F.. *Inorg. Chim. Acta*. **2004**, 357, 1219.