

## Comportamento Termocrômico de $[V^{IV}_2(\mu-(ONp)_2(ONp)_6)]$ , Np = neopentila

Kátia C. M. Westrup (IC)<sup>1</sup>, Dayane M. Reis (PG)<sup>1</sup>, Giovana G. Nunes (PQ)<sup>1</sup>, Andersson Barison (PQ)<sup>1</sup>, Eduardo L. de Sá (PQ)<sup>1</sup>, Jaísa F. Soares<sup>1\*</sup> - [jaísa@quimica.ufpr.br](mailto:jaísa@quimica.ufpr.br)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro Politécnico, 81531-990 – Curitiba, PR.

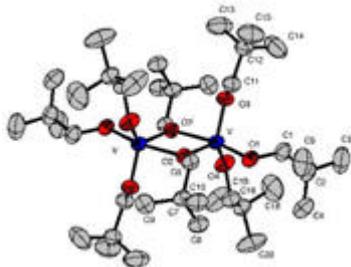
Palavras Chave: vanádio(IV), alcóxido, termocromismo.

### Introdução

Nosso trabalho visa a síntese, a caracterização e o estudo da estrutura eletrônica e molecular de alcóxidos de vanádio(IV), por suas aplicações como precursores de óxidos metálicos para emprego em dispositivos eletro- e termocrômicos.<sup>1</sup>

### Resultados e Discussão

A síntese e a caracterização do complexo **N**,  $[V_2(\mu-ONp)_2(ONp)_6]$  (Fig. 1), e do seu análogo estrutural com isopropóxido (**I**) já foram descritas anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>2</sup>



**Figura 1.** Representação da estrutura binuclear de  $[V_2(\mu-ONp)_2(ONp)_6]$ , **N**, Np = neopentila.

O produto **N** é termocrômico em solução, mudando reversivelmente de azul celeste a castanho-alaranjado na faixa de 333 a 173 K (+60° a -100° C), passando por uma coloração verde intermediária. A análise espectroscópica de absorção no UV-visível de uma solução em tolueno evidenciou a presença de uma banda em 648 nm a 333 K, que diminui gradualmente de intensidade com o abaixamento da temperatura, enquanto uma nova absorção em 480 nm torna-se mais intensa. A presença de um ponto isosbético em 554 nm suporta a existência de apenas duas espécies em solução, correspondentes às colorações azul e castanha. A cor verde deve-se provavelmente à coexistência das duas espécies em temperaturas intermediárias. O termocromismo é do tipo contínuo, reversível e não apresenta histerese. O mecanismo proposto para a conversão envolve um equilíbrio de dissociação ? associação que favorece uma espécie mononuclear (azul) a partir de 298 K (25° C) e uma espécie bi- ou polinuclear (castanha) abaixo de 233 K (-40° C).

Resultados de estudos de RPE em solução com tolueno são consistentes com esta hipótese. Todos 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

os espectros registrados entre 298 e 333 K (25-60° C) consistem de 8 linhas hiperfinas com  $g_{iso} = 1,964$  e  $A_{iso} = 70$  G, compatíveis com uma espécie de  $V^{IV}$  mononuclear, microssimetria  $T_d$ . O abaixamento da temperatura até 183 K (-90° C) leva ao desaparecimento gradual desse espectro. Isto sugere a conversão da forma mononuclear (paramagnética) em uma espécie agregada (bi- ou polinuclear), com forte interação antiferromagnética.

Estudos de  $^1H$ -RMN em tolueno- $d_6$  (400 MHz) na faixa de 343 a 213 K (+70 a - 60° C) confirmaram a presença de uma espécie paramagnética caracterizada por um sinal alargado ( $\delta = 1,33$  ppm versus TMS). Este alargamento torna-se cada vez mais significativo com o abaixamento da temperatura até 213 K, enquanto picos atribuídos aos ligantes ONp terminais e em ponte de uma possível espécie binuclear tornam-se mais definidos ( $\delta = 4,76 / 2,93$  ppm para  $-CH_2-$  e 0,93 / 0,79 ppm para  $-CH_3$ , respectivamente). Além disso, os sinais de  $^1H$ -RMN e de RPE da espécie paramagnética desaparecem quando a solução é oxidada ao ar, indicando a formação  $V^V$ ,  $d^0$ . No espectro de  $^{51}V$ -RMN a 273 K, são detectados sinais a  $\approx -640$  e  $-600$  ppm versus  $VOCl_3$ ; este último tem largura de linha fortemente dependente da temperatura, comportamento compatível com o de uma espécie paramagnética. O sinal a 640 ppm é de baixa intensidade, coerente com uma baixa concentração da espécie agregada nas temperaturas de análise.

### Conclusões

Os complexos **N** e **I** fazem parte de uma nova classe de precursores não-oxo de  $V^{IV}$  para a preparação de óxidos termocrômicos. Continua em andamento a caracterização desses sistemas por FTIR,  $^{51}V$ -RMN e estudos magnetoquímicos, todos em solução e com temperatura variável. Cálculos de mecânica-quântica estão sendo realizados para a avaliação do mecanismo de conversão que resulta no comportamento termocrômico.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, PRONEX, UFPR.

<sup>1</sup> Kessler, V. G.. *Chem. Commun.* **2003**, 1213.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

<sup>2</sup> (a) Nunes, G. G. *et al.* *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 8, 83; (b) Westrup, K. C. M. *et al.* *Book of Abstracts of the XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*. Fortaleza, CE, 2006. p. 90.