

# Mecanismo de agregação responsável pelo comportamento termocrômico de alcóxidos de vanádio(IV) em solução: estudos por RPE e RMN de $^{51}\text{V}$

Kátia C. M. Westrup (IC), Giovana G. Nunes (PQ), Ronny R. Ribeiro (PQ), Andersson Barison (PQ), Eduardo L. de Sá (PQ), Jaísa F. Soares (PQ)\* - [jaisa@quimica.ufpr.br](mailto:jaisa@quimica.ufpr.br)

Departamento de Química, Universidade Federal de Paraná, Centro Politécnico – Curitiba, PR.

Palavras-Chave: alcóxidos, vanádio(IV), termocromismo, RPE, RMN, equilíbrio de agregação.

## Introdução

Nosso grupo de pesquisa tem atuado, nos últimos 12 anos, na preparação, caracterização e aplicações de alcóxidos homo- e heteronucleares de titânio, ferro e/ou vanádio. Um dos sistemas mais desafiantes desenvolvidos em nosso laboratório consiste de complexos do tipo “ $\{\text{V}(\text{OR})_4\}_n$ ”, R = isopropila ou neopentila, que apresentam termocromismo reversível em solução.

A elucidação da natureza química desta transformação tem requerido o emprego de diversas técnicas espectroscópicas e magnetoquímicas. Neste trabalho relatamos a contribuição decisiva das análises espectroscópicas por RPE e RMN de  $^{51}\text{V}$  para a identificação das espécies químicas presentes na solução nas diversas temperaturas.

## Resultados e Discussão

Os espectros eletrônicos registrados para os complexos  $[\text{V}_2(\text{OR})_8]$ , R = isopropila (I) ou neopentila (N), com variação de temperatura (Fig. 1 para N) sugerem a existência de um equilíbrio entre duas espécies químicas, uma dominante à temperatura ambiente ou superior - responsável pela banda de absorção em  $\approx 650$  nm e pela cor azul das soluções - e outra favorecida em temperaturas mais baixas, que confere cor amarela ou castanha ao meio, dependendo do grupo R empregado (absorção em  $\approx 480$  nm). Neste resumo serão apresentados os resultados obtidos para o complexo N, sendo que I apresenta comportamento análogo.

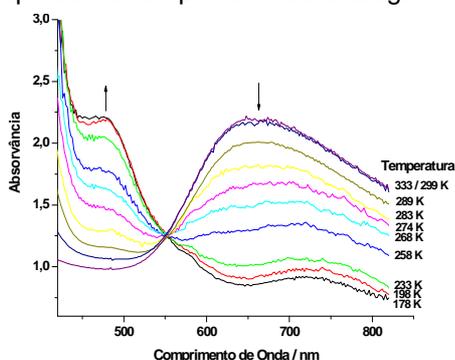


Figura 1 - Espectros eletrônicos de N em solução  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em tolueno.

Os espectros de RPE registrados para N em solução  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em tolueno, entre 343 K ( $70^\circ\text{C}$ ) e 103 K ( $-170^\circ\text{C}$ ), são apresentados na Figura 2. Eles são compatíveis com a presença de uma

espécie mononuclear de vanádio(IV) na solução a alta temperatura, e de um complexo binuclear cuja formação só é detectada abaixo de 188 K ( $-85^\circ\text{C}$ ), que corresponde à forma de baixa temperatura. A ausência de sinais adicionais corrobora a hipótese de que apenas dois compostos coexistem em solução, sendo que a coloração verde observada nas temperaturas intermediárias corresponde à mistura das formas azul e castanho-amarelada.

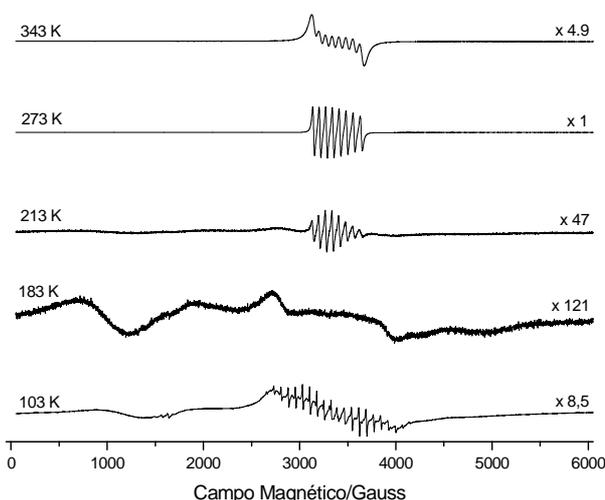


Figura 2 - Espectros de RPE registrados para N em solução  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  em tolueno.

Os estudos de N por RMN de  $^{51}\text{V}$  em tolueno- $d_6$  são consistentes com os dados de RPE e revelam um sinal de ressonância em  $-597$  ppm a 293 K (referência  $\text{VOCl}_3$ ), que se torna gradativamente mais intenso e agudo à medida que a temperatura é elevada até 343 K, e diminui com o abaixamento da temperatura, até praticamente desaparecer a 188 K. A caracterização da forma de baixa temperatura por RMN está em andamento.

## Conclusões

Os resultados apresentados estão de acordo com a existência de um equilíbrio de agregação mononuclear  $\leftrightarrow$  binuclear nas soluções de I e N, que determina o comportamento termocrômico destes complexos em solução.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, UFPR, Fundação Araucária.