

# Síntese, caracterização e estrutura cristalina do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (dohpn = macrocíclico imino-oxímico)

Leandro José Cavichiolo (PG)<sup>1</sup>, Manfredo Hörner (PQ)<sup>2</sup>, Fábio Souza Nunes(PQ)<sup>1\*</sup>  
(fsnunes@quimica.ufpr.br)

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, C.P. 19081, 81531-990, Curitiba-PR

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, C.P. 5031, 97110-970, Santa Maria-RS

Palavras Chave: complexos macrocíclicos, espectroscopia eletrônica, estrutura cristalina.

## Introdução

O interesse pela obtenção de complexos bi-, tri-, ou polinucleares intermediados por pontes cianeto tem crescido nos últimos anos devido à sua potencialidade em diversas áreas, como magnetismo molecular, eletrocromismo e conversão de energia solar<sup>1</sup>. Estudos espectroscópicos revelam que ligantes cianeto proporcionam uma forte interação entre os centros metálicos, relevante no contexto de propriedades de transferência de elétrons e magnetismo. Com este objetivo, foi preparado o complexo  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**), onde dohpn = 3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanona-monooximato), um precursor para complexos polimetálicos.

## Resultados e Discussão

O complexo **1** foi preparado pela reação entre  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e o ligante dohpn, seguido da adição de KCN (em excesso) em acetona/água, gerando o complexo bis-cianeto de cobalto(II) que, por oxidação com  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e adição de etanol e resfriamento a 5°C gerou cristais amarelos. Rendimento global: 36%. Análise elementar para  $\text{CoC}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3$  (%): Calc.: C: 42,40 H: 5,75 N: 22,82 Obtido: C: 42,26 H: 4,99 N: 22,58. O espectro de infravermelho mostrou bandas em ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2130 ( $\nu$  C=N), 1635 ( $\nu$  C=N) e 1385 ( $\delta$  C-H,  $\delta$  C-C). As medidas de condutividade do complexo **1** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  (solução  $1,25\times 10^{-3}$  mol/L) apresentaram um valor de 2,16  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , coerente para um não-eletrólito e, portanto, com a composição proposta<sup>2</sup>. O voltamograma cíclico de **1** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  apresentou um processo de redução de dois elétrons em -0,77 V vs EPH ( $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{I}}$ ) e dois processos de oxidação monoelétrônicos em 1,83 e 2,17 V vs EPH ( $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ). O espectro eletrônico de **1** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  apresentou bandas de absorção (log de  $\epsilon$  entre parênteses) em 204 (4,39), 234 (4,01), 282 (3,34) e 440 (1,95) nm. Cálculos semi-empíricos de mecânica quântica e modelagem molecular foram feitos usando os métodos,  $\text{MM}^+$ , ZINDO/S e PM3 do programa Hyperchem 6.01 da Hypercube para auxiliar na atribuição do espectro eletrônico. O espectro simulado apresentou bandas (força do oscilador entre parênteses) em 207 (0,057), 238 (0,080) e 286 (0,093) nm, sendo

atribuídas às transições  $\sigma\text{dohpn}\rightarrow\text{d}\sigma^*\text{Co}$ ,  $\pi\text{dohpn}\rightarrow\pi^*\text{dohpn}$  e  $\sigma\text{CN}\rightarrow\pi^*\text{dohpn}$ , respectivamente; a banda em 440 nm não foi observada devido à sua baixa intensidade e foi atribuída tentativamente como uma transição de campo ligante.

O complexo **1** cristaliza-se num sistema monoclinico num grupo espacial  $\text{P2}_1$ , com os seguintes parâmetros de célula unitária:  $a = 7,4632(2)$  Å,  $b = 13,9015(4)$  Å,  $c = 7,9286(2)$  Å e  $\beta = 101,6420(10)^\circ$ , sendo apresentada na Figura 1.

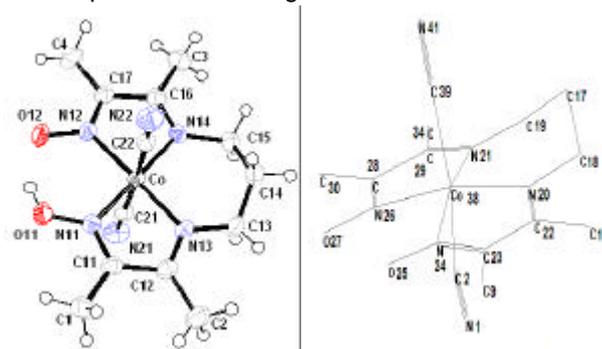


Figura 1. Estrutura cristalina e geometria otimizada ( $\text{MM}^+$ ) de **1**.

Algumas distâncias e ângulos de ligação (valores teóricos entre parênteses): Co-C21: 1,915 (1,854); Co-N13: 1,9220 (1,9289); N11-Co-C21: 90,49 (95,52).

## Conclusões

O complexo **1** foi obtido com bom grau de pureza, tendo sua estrutura cristalina obtida e seu espectro eletrônico atribuído com ajuda de cálculos semi-empíricos. O complexo possui grande potencialidade na síntese de complexos bi-, tri- e polinucleares intermediados por pontes cianeto, e está sendo utilizado com este propósito em nosso laboratório.

## Agradecimentos

UFPR, CNPq, Fundação Araucária, IQ-USP.

<sup>1</sup> Nunes, F. S.; Cavichiolo, L. J. e Hasegawa, T. *Spectrochim. Acta A* **2006**, 65, 859.

<sup>2</sup> Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.