

## Síntese e caracterização do complexo organometálico paramagnético de coordenação quadrado planar [Co(MNT)(*t*-BuNC)<sub>2</sub>].

Alana G. dos Santos<sup>1</sup> (IC)\*, Jamile R. Pavan<sup>1</sup> (PG), Milton K. Morigaki<sup>1</sup> (PQ), Elias M. da Silva<sup>1</sup> (PQ), Carlos V. P. de Melo<sup>1</sup> (PQ), Edson P. Caetano<sup>2</sup> (PQ), Gilson H. M. Dias<sup>3</sup> (PQ).

\*alaninha\_gs@hotmail.com

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, <sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, <sup>3</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Palavras Chave: cobalto (II), isocianeto, ditiolato.

### Introdução

O estudo dos compostos de metais de transição quelatos ditiolenos sempre despertou interesse devido às aplicações analíticas, nos complexos organometálicos e na química bioinorgânica. Compostos de cobalto (II) com ligantes isocianetos têm chamado bastante atenção devido às aplicações como catalisadores na preparação de novos complexos metal-isocianetos<sup>1</sup>. Neste trabalho apresentamos a síntese do complexo de cobalto (II) tetracoordenado com ligantes isocianeto e quelato do tipo 1,2-ditiolato [S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(MNT), de composição [Co(MNT)(*t*-BuNC)<sub>2</sub>]. Medidas de susceptibilidade magnética foram necessárias para distinguir a coordenação do cobalto entre quadrado planar e tetraédrica que possuem 1 e 3 elétrons desemparelhados, respectivamente.

### Resultados e Discussão

A reação foi realizada em um frasco Schlenk sob argônio utilizando acetona como solvente. O complexo foi obtido através da reação entre CoCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>MNT, com excesso de *t*-BuNC. Após 24hr de agitação o frasco foi deixado por mais 48hr à 0°C e filtrado, recristalizado em benzeno e éter etílico. O sólido verde escuro resultante foi caracterizado via microanálise de CHN (C=45,49; H=5,14; N=15,47%. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub> requer C=46,02; H=4,97; N=15,33%), TG/DTG em atmosfera de oxigênio, espectroscopia no infravermelho, condutividade eletrolítica, medidas de magnetismo e cálculos teóricos de DFT.

**Tabela 1.** Resultado de TG/DTG para [Co(MNT)(*t*-BuNC)<sub>2</sub>].

Temperatura(°C) Inicial - Final	Massa Perdida(mg)	Espécie Química
110,0 – 234,7	5,50 (5,60) <sup>a</sup>	2 <i>t</i> -BuNC - ½ O <sub>2</sub>
234,7–803,8	4,92 (4,92) <sup>a</sup>	3CO+N <sub>2</sub> +CS <sub>2</sub> - ¼O <sub>2</sub>
900	3,19 (3,09) <sup>a</sup>	½Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>

<sup>a</sup> calculado, <sup>b</sup> resíduo a 900°C.

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise termogravimétrica realizada apresentando a decomposição relativa do complexo.

O espectro infravermelho obtido em KBr apresenta 4 bandas características ν(CN) (2216, 2201, 2179 e 2164 cm<sup>-1</sup>) compatíveis com as coordenações quadrado planar (2A<sub>1</sub> + 2B<sub>2</sub>) ou tetraédrica (2A<sub>1</sub> + 1B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub>), ambos de simetria C<sub>2v</sub>.

Na condutividade eletrolítica (10<sup>-3</sup> mol/L) obteve-se 28,8 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> em acetona e 14,0 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> em nitrometano, sendo estes dados típicos de compostos não-eletrolíticos.

A medida magnética foi realizada utilizando PPMS modelo 6000 para um campo variando de 10 a 17 0e obteve-se o valor de μ/μ<sub>B</sub> = 1,82 para o produto, compatível com coordenação quadrado planar para o cobalto. Cálculos teóricos DFT, utilizando Gaussian 2003<sup>2</sup>, para as duas coordenações possíveis no método B3LYP e na base LANL2DZ são concordantes com a estabilização maior para a coordenação quadrado planar para o cobalto.

**Tabela 2.** Dados de energia SCF, HOMO e GAP para o produto [Co(MNT)(*t*-BuNC)<sub>2</sub>].

Coordenação	Energia (kcal/mol)	GAP(eV)
Quadrado Planar	-582635	6,00
Tetraédrica	-582629	5,19

### Conclusões

O complexo [Co(MNT)(*t*-BuNC)<sub>2</sub>] obtido permitiu o estudo da influência da geométrica nas medidas magnéticas, chegando à conclusão da obtenção de uma coordenação quadrado planar para o átomo de cobalto.

### Agradecimentos

PRPPG, CCE (UFES) e LABPETRO.

<sup>1</sup> Albers, M. O.; Coville N. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1069

<sup>2</sup> Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.