

Um novo complexo de Co^{III} com ligante o bhnq^{2-} gerado *in-situ* pela dimerização da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona

Julia Mello Metello (IC)^{1*}, Vanessa R. Ildefonso (IC)¹, Natalia da Matta L. da Silva (PG)¹, Amanda P. Neves (PG)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)², Mauricio Lanznaster (PQ)¹

*juliametello@gmail

¹ Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Al. Barros Terra S/N, CEP 24020-150, Centro, Niterói, RJ

² Instituto de Física, Univ. Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 662,7 CEP: 31270-901, Belo Horizonte, MG

Palavras Chave: 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, bhnq , complexos de cobalto.

Introdução

Complexos de metais de transição coordenados por ligantes do tipo quinona (Q) podem alternar os estados eletrônicos localizados dos ligantes entre as formas de semiquinona (SQ) e catecolato (Cat). O equilíbrio tautomérico de valência ($\text{R}-\text{D}^+ \leftrightarrow \text{R}^+-\text{D}$; R=receptor, D=doador) entre complexos de M^{II} (spin alto) e M^{III} (spin baixo), onde $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$, com ligantes do tipo catecolato e/ou do semiquinonato, pode ser térmica, mecânica ou foto induzido¹. Nestes casos, mudanças na cor e no número de elétrons desemparelhados acompanham a transferência de elétrons entre o metal e o ligante e, conseqüentemente, o estado redox da quinona, bem como o estado de spin do metal, mudam. Compostos que apresentam esse tipo de comportamento têm possíveis aplicações na construção de dispositivos eletrônicos e *displays* moleculares. Neste trabalho é apresentada a síntese e caracterização preliminar um novo complexo de cobalto com o 2,2'-bis(3-hidroxy-1,4-naphthoquinone) (H_2bhnq) gerado por dimerização da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona.

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{Co}(\text{bispicen})(\text{bhnq})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) foi sintetizado através da reação entre $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol), 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (1,0 mmol), bispicen² (0,5 mmol) e trietilamina (1,0 mmol), em metanol à temperatura ambiente. Monocristais adequados para difração de raios X foram obtidos através da evaporação lenta da solução reacional. Anal. Cald. para **1**, $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{BCoF}_4\text{N}_4\text{O}_8$: C, 53,15; H, 3,94; N, 7,29 %. Encontrado: C, 53,36; H, 4,00; N, 7,51 %. A estrutura cristalina (Figura 1) mostra a dimerização da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, produzindo o ligante H_2bhnq , que se encontra coordenado ao íon Co^{III} através dos dois átomos de oxigênio fenólicos desprotonados. Esse modo de coordenação para o bhnq^{2-} é inédito na literatura. A análise voltamétrica de **1** (Figura 2) mostra dois processos *quasi*-reversíveis com $E_{1/2} = -0,51$ e $-1,33$ V vs Fc/Fc^+ , atribuídos aos acoplamentos $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ e $\text{bhnq}^{2-}/\text{bhnq}^{3-}$ (Q/SQ), respectivamente. Dois processos irreversíveis em 0,88 e $-1,71$ V vs Fc/Fc^+ também foram observados.

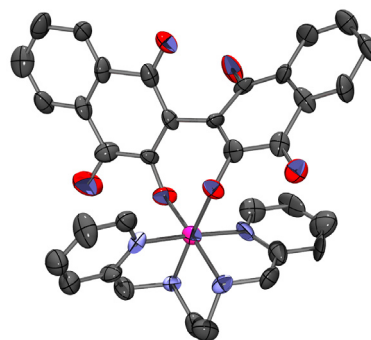


Figura 1. ORTEP do cátion $[\text{Co}(\text{bispicen})(\text{bhnq})]^+$.

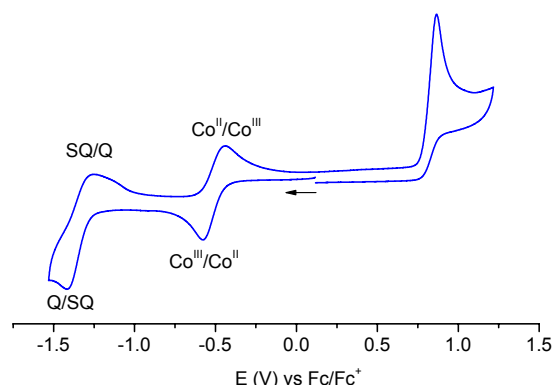


Figura 2. Voltamograma de **1** em MeCN/TBAClO₄ a 100 mV/s (Trab.=C, Ref.=Ag/AgCl, Aux.=Pt, Padrão int.: $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0,38$ V).

Conclusões

Um novo complexo de cobalto com os ligantes bispicen e bhnq^{2-} foi obtido e caracterizado por voltametria cíclica e cristalografia de raios X. O modo particular com que o ligante bhnq^{2-} se coordena ao metal é um fato inédito; assim, estudos detalhados sobre as propriedades de seus complexos, assim como o seu mecanismo de formação encontram-se sob investigação.

Agradecimentos

Ao LDRX/UFF, PIBIC/CNPq, FAPERJ e FAPEMIG.

¹David A. Shultz (2002). *Valence Tautomerism in Dioxolene complexes of Cobalt*, in Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule-Based Materials. Joel S. Miller and Marc Drillon Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, e referências citadas.

²Toftlund, H.; Pedersen, E.; Yde-Andersen, S. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1984**, *38*, 693.