

Estudo da coordenação de 3-bromo-2-hidróxi-1,4-naftoquinona com cobalto

Adalberto A. S. Neto (IC)^{1*}, Francisco L. S. Bustamante (PG)¹, Mauricio Lanznaster (PQ)¹
(adalberto_alves@id.uff.br)

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

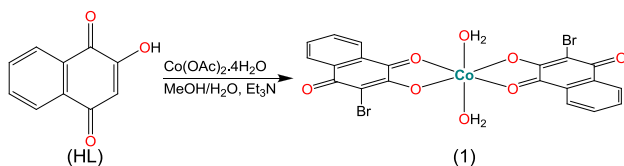
Palavras Chave: tautomerismo de valência, naftoquinona, cobalto.

Introdução

A eletroatividade apresentada pelas quinonas tem levado a estudos de sua química de coordenação. Na literatura já há registros de complexos que apresentam os fenômenos de *spin crossover* e tautomerismo de valência.^{1,2} A obtenção de compostos que apresentam estes fenômenos leva à possibilidade da construção de dispositivos de memória e *displays* moleculares. Neste trabalho é apresentado um complexo de cobalto com o ligante 3-bromo-2-hidróxi-1,4-naftoquinona (HL).

Resultados e Discussão

O ligante HL foi sintetizado conforme descrito na literatura.³ O complexo $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) foi sintetizado a partir da reação entre HL (2,0 mmol), trietilamina (2,0 mmol) e $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol) em mistura água/metanol, produzindo um sólido de cor avermelhada escura.



A análise termogravimétrica de **1** revela uma perda de massa de 6,20 % entre 200 e 240°C, atribuída à saída das duas moléculas de água coordenadas.

Dados de espectroscopia IV mostram que as bandas referentes às deformações das carbonilas, que no ligante livre se encontram em 1678 e 1634 cm^{-1} , foram deslocadas para menor energia no complexo (1641 e 1625 cm^{-1} , respectivamente).

A análise por espectroscopia UV-Vis em DMSO mostra que a banda referente às transições $n \rightarrow \pi^*$, observada em 380 nm no ligante livre, é deslocada para 484 nm em **1** (Figura 1).

O voltamograma cíclico de **1** em DMSO mostra a presença de dois conjuntos de pares redox sobrepostos. O primeiro conjunto, com $E_{1/2} = -1,04$ e $-1,18$ V vs Fc/Fc^+ , é atribuído a redução por um elétron das duas naftoquinonas às correspondentes semiquinonas. O segundo conjunto, com $E_{1/2} \approx -1,68$ V vs Fc/Fc^+ é atribuído a redução das semiquinonas.

Os dados espectroscópicos, eletroquímicos e termogravimétricos obtidos são comparáveis aqueles previamente descritos para o complexo análogo *trans*- $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$,⁴ constituído por duas moléculas de 2-hidróxi-1,4-naftoquinona desprotonadas no plano equatorial e duas moléculas de água no eixo axial, ligadas ao íon Co^{2+} central.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

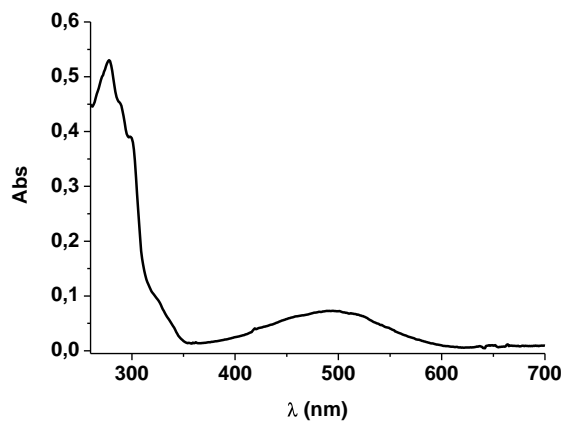


Figura 1: UV-vis de **1** em DMSO

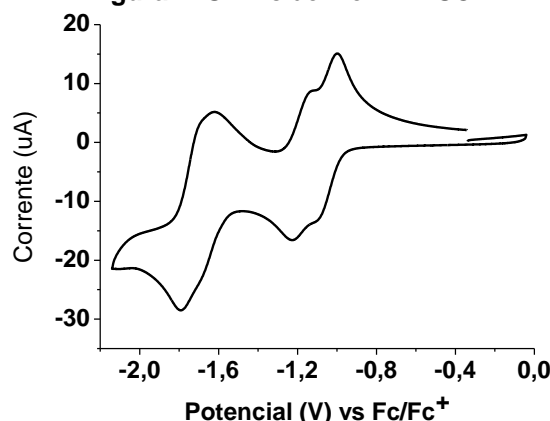


Figura 2: CV de **1** em DMSO/TBAClO₄ a 0,1 V/s (trab.:C, ref: Ag/AgCl, aux.: Pt, ref.interna: Fc/Fc⁺).

Conclusões

Foi obtido um complexo com o ligante 3-bromo-2-hidróxi-1,4-naftoquinona. Com base nos resultados das análises espectroscópicas, eletroquímica e termogravimétrica, propõe-se que o complexo **1** seja isoestrutural ao complexo análogo previamente descrito com o ligante 2-hidróxi-1,4-naftoquinona, *trans*- $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. A obtenção de monocristais está em andamento com a finalidade de confirmar a estrutura molecular de **1**.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Chaudhuri, P. et al. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 2213.

² Shultz, D. A. Valence Tautomerism in Dioxolene complexes of Cobalt, in Magnetism: Molecules to Materials, 2002.

³ Tandon, V.K., et al. Bioorg. & Med. Chem. Letters. 2005 5324–5328

⁴ Bustamante, F. L. S. et al. Anais 33ª RASBQ, Águas de Lindóia, 2010.