

Obtenção de um Novo Complexo de Cobalto(III) com Possíveis Aplicações em Eletrônica Molecular

Ana C. P. Morais (IC)^{1*}, Francisco L. S. Bustamante (PG)¹, Mauricio Lanznaster (PQ)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)² (*carolprecioso@gmail.com*)

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, CEP: 31270-901, Belo Horizonte, MG

Palavras Chave: 3,5-di-terc-butilcatecol, cobalto, tautomerismo de valência.

Introdução

Atualmente há interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares que possam ser usados como formas de armazenamento de dados.¹ Dispositivos eletrônicos moleculares podem ser construídos a partir de materiais eletronicamente labéis. São exemplos desses materiais aqueles que apresentam tautomerismo de valência. Este ocorre quando há presença de ligantes eletroativos, como quinonas (Q), com orbitais de fronteira de energia próxima àqueles do íon metálico, possibilitando uma transferência reversível de elétron metal-ligante.² Neste trabalho são apresentados a síntese e a caracterização preliminar um novo complexo de cobalto com um ligante quinona, 3,5-di-terc-butilcatecol (dtbc).

Resultados e Discussão

O complexo [Co(dtbc)(L)]BF₄ (**1**) foi sintetizado através da reação entre Co(BF₄)₂·6H₂O (0,5 mmol), dtbc (0,5 mmol), *N,N'*-bis(piridin-2-ilmetil)etilenodiamino³ (L), (0,5 mmol) e trietilamina (1,0 mmol) em metanol, sob agitação à temperatura ambiente. Obteve-se um precipitado cristalino verde escuro.

Monocristais adequados para análise por difração de raios X foram obtidos para **1**. Dados cristalográficos mostram uma estrutura composta por dois átomos de oxigênio do ligante dtbc²⁻ e dois átomos de nitrogênio amínicos coordenados no plano equatorial e dois átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos nas posições axiais (Figura 1). O contra-íon BF₄⁻ foi omitido para melhor visualização da estrutura do cátion. A estrutura se apresenta como octaedro distorcido.

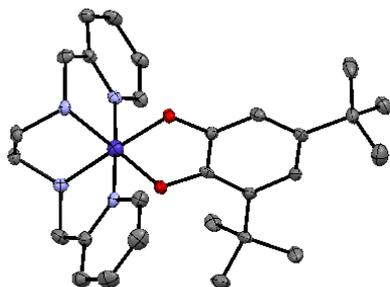


Figura 1. ORTEP 50% do cátion [Co(dtbc)(L)]⁺

No espectro eletrônico são observadas duas bandas em 230 e 305 nm, que podem ser atribuídas à transições π - π^* e n - π^* do anel aromático do ligante dtbc⁻ coordenado.

O voltamograma cíclico (CV) de **1** (Figura 2) mostra a presença de três processos *quasi*-reversíveis com $E_{1/2} = -1,30$ V, $-0,15$ V e $0,75$ V vs Fc/Fc⁺ atribuídos, respectivamente, aos pares redox Co^{III}/Co^{II}, dtbc²⁻/dtbsq⁻ e dtbsq⁻/dtbq, onde dtbsq⁻ e dtbq se referem as formas semiquinona e quinona do dtbc, respectivamente.

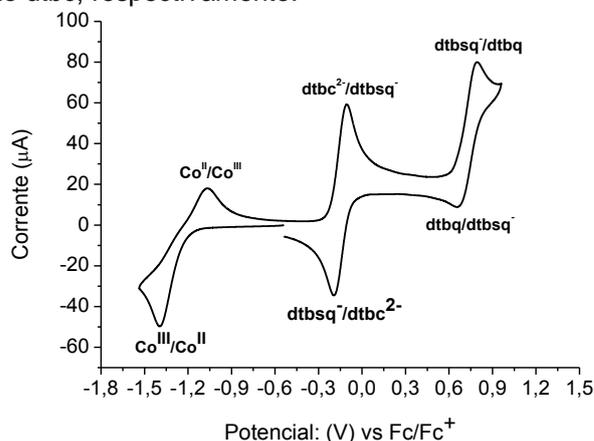


Figura 2: CV de **1** em MeCN/TBAClO₄ a 0,1 V/s (trab.:C, ref: Ag/AgCl, aux.: Pt, ref.interna: Fc/Fc⁺).

Conclusões

A reação do ligante L e dtbc com o íon Co²⁺ produziu um sólido de coloração verde escuro, que foi caracterizado por espectroscopia de UV-Vis, voltametria cíclica e por difração de raios X. Os resultados obtidos confirmam a presença de um íon Co³⁺ coordenado ao ligante L e ao dtbc na sua forma desprotonada. Estudos espectroscópicos e magnéticos com variação de temperatura estão em andamento para averiguar a ocorrência de tautomerismo de valência.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Ruiz-Molina, D., Evangelio, E.C. *R. Chimie*, **2008**, 1137-1154.

² David 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.

³ Hureau, C. et al. *Inorg Chem*, **2005**, 44, 3669-36/83