

## A procura de tautomerismo de valência em complexo de cobalto e naftoquinona

João O. S. Mendes<sup>1</sup>(IC)\*, Marcos A. Ribeiro<sup>1</sup>(PG), Carlos B. Pinheiro<sup>2</sup>(PQ). \*jotavio@ufmg.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, Brasil e <sup>2</sup>Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

Palavras Chave: interações intermoleculares, cobalto, tautomerismo de valência, difração de raios X

### Introdução

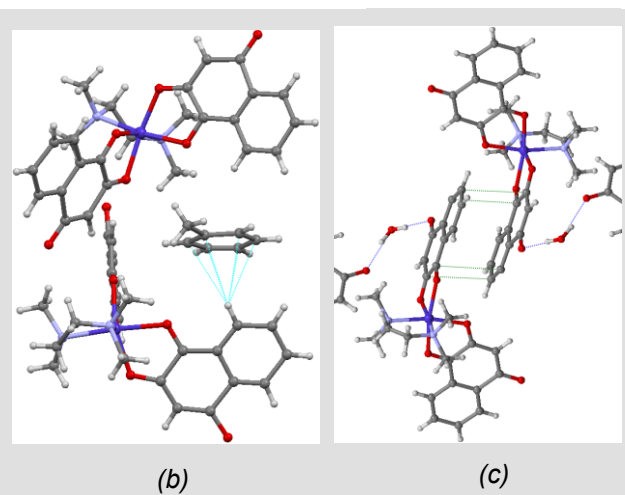
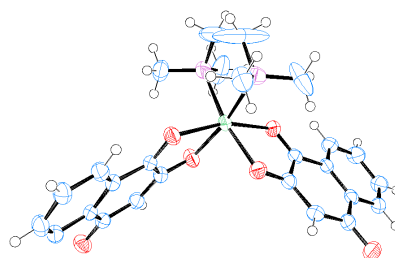
Um dos maiores desafios da ciência dos materiais moleculares é o desenvolvimento de compostos com aplicações tecnológicas, nos quais seja possível ajustar suas propriedades físicas e químicas frente às necessidades de aplicação<sup>1</sup>. Pesquisas nessa área buscam desenvolver novas moléculas ou complexos capazes de alternar entre dois ou mais estados através de um estímulo externo (temperatura, campo elétrico ou magnético, luz, etc.). Nesta classe de materiais encontram-se os sistemas apresentando *spin-crossover*<sup>2</sup>, valência mista<sup>3</sup> e tautomerismo de valência (VT)<sup>4</sup>. O VT pode ser tratado como uma transferência intramolecular de elétrons (metal-ligante) acompanhada de mudança da multiplicidade eletrônica do metal. Vários complexos metálicos de cobalto e quinonas apresentam VT induzido por fatores externos<sup>4</sup>. Tentativas de sintetizar e caracterizar uma nova classe de compostos de coordenação apresentando VT, utilizando naftoquinonas e o íon cobalto estão sendo realizadas.

### Resultados e Discussão

O complexo  $[\text{Co}(\text{Lau})_2(\text{TMEDA})]$ , onde Lau = 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e TMEDA = N,N,N',N'-tetrametiletano-1,2-diamina foi sintetizado adicionando o sal  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à uma solução de lausonato seguida da adição de TMEDA. Cristais foram obtidos pela evaporação lenta do solvente, em duas formas distintas: forma I com tolueno na rede e forma II com  $\text{H}_2\text{O}$  na rede. I e II tiveram as estruturas cristalinas determinadas através de técnicas de difração de raios X. O tolueno diminui a simetria do composto na forma I que cristaliza no sistema triclinico (figura 1b) enquanto que o composto na forma II cristaliza no sistema monoclinico. Na forma II foi observado o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  envolvendo os lausonatos bem como ligações de hidrogênio envolvendo os lausonatos e uma molécula de água (figura 1c). Medidas realizadas entre 290K até 90K não indicam variação significativa nos parâmetros de rede de I. Tanto na forma I quanto na forma II os comprimentos de ligação Co-L (entre 2,04 Å e 2,19 Å) são típicos do  $\text{Co}^{\text{II}}$ , e não foi verificada mudanças destes comprimentos na faixa de temperatura analisada.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

(a)



**Figura 1.** (a) Representação da molécula de  $[\text{Co}(\text{Lau})_2(\text{TMEDA})]$ . Arranjo 3D da estrutura na forma I (b) e II (c) evidenciando o tolueno, as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e ligações de hidrogênio.

### Conclusões

O composto  $[\text{Co}(\text{Lau})_2(\text{TMEDA})]$  foi sintetizado e cristalizou-se em arranjos 3D distintos. Não há indícios de transferência eletrônica metal-ligante na faixa de temperatura analisada. Medidas de EPR até 4K serão realizadas, para verificar a possibilidade de transferência eletrônica em temperaturas mais baixas. Outros compostos contendo diaminas como ligante auxiliar estão sendo sintetizados.

### Agradecimentos

FAPEMIG

<sup>1</sup> Kahn, O. *Science*, **1998**, 279, 5347, 44.

<sup>2</sup> Gütllich, P.; Hauser, A. e Spiering, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024-54.

<sup>3</sup> Tagawa, K. e Armon, D. I. *Nature* **1962**, 195, 53.

<sup>4</sup> Sato, O.; Cui, A.; Matsuda, R.; Tao, J. e Hayami, S. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 361-9.