

Desenvolvimento de Compostos de Co(III) com Tautomeria de Valência

Ana C. P. Morais (PG)^{1*}, Carlos B. Pinheiro (PQ)², Mauricio Lanznaster (PQ)¹
(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, tautomeria de valência.

Introdução

Complexos de cobalto que apresentam tautomeria de valência (TV) tem atraído muita atenção recentemente.¹ Nesses compostos a isomeria redox envolve uma transferência eletrônica intramolecular entre o ligante redox coordenado e o íon metálico produzindo uma interconversão reversível Co^{III}-Cat/Co^{II}-SQ. Temperatura, pressão, irradiação de luz e campos magnéticos são considerados eficazes na indução do processo de transferência eletrônica. Uma vez que a interconversão é associada a uma mudança de cor ou diferença nas propriedades magnéticas, esse sistema é particularmente atraente em uma possível aplicação em dispositivos moleculares.² Neste trabalho são apresentados a síntese, caracterização e estudo das propriedades de dois novos complexos de cobalto.

Resultados e Discussão

As sínteses dos complexos foram realizadas a partir da reação entre Co(BF₄)₂·2H₂O (0,5 mmol), 3,5-di-terc-butilcatecol (0,5 mmol), trietilamina (1,0 mmol) e *N,N'*-bis(piridin-2-ilmetil)etilenodiamino (0,5 mmol) (L1) ou *N',N'*-dimetil-*N',N'*-bis(piridin-2-ilmetil)etano-1,2-diamino (0,5 mmol) (L2), em metanol. Foram obtidos os complexos [Co(dtbc(L1))BF₄] (1) e [Co(dtbc(L2))BF₄] (2). A estrutura molecular de **1** foi determinada por cristalografia de raios X de monocristal e é mostrada na Figura 1.

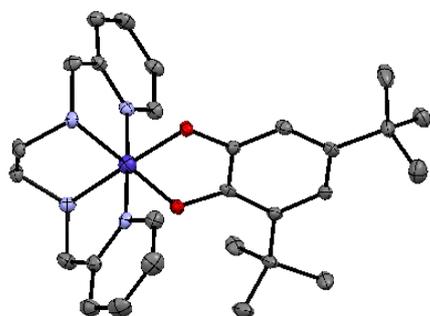


Figura 1. ORTEP 50 % do cátion de [Co(dtbc(L1))]⁺.

Os espectro IV de **1** e **2** são virtualmente idênticos, indicando que esses complexos são isoestruturais.

No voltamograma cíclico (VC) de **1** observa-se um processo em $E_{1/2} = -1,30$ V (IIIc/IIIa), atribuído ao par redox Co³⁺/Co²⁺. No VC de **2** esse processo é observado em $E_{1/2} = -1,16$ V. Os picos IIc/IIa e Ic/Ia são atribuídos aos pares dtbc²⁻/dtbsq⁻ e dtbsq⁻/dtbq, respectivamente, onde dtbsq⁻ e dtbq se referem as formas semiquinona e quinona do dtbc, respectivamente.

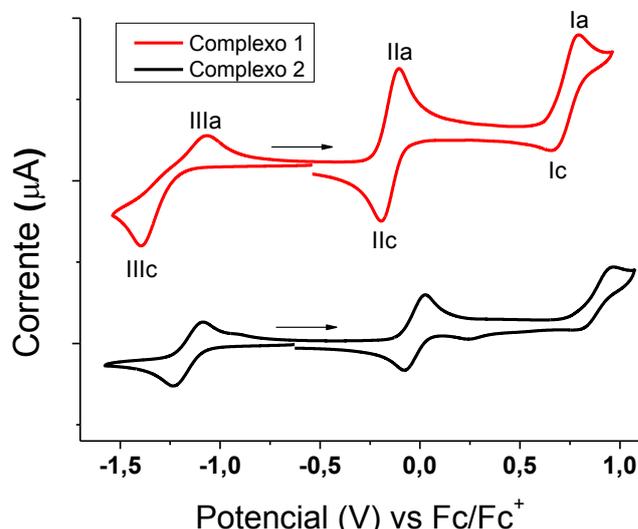


Figura 2. VC de **1** e **2** em MeCN/TBAClO₄ a 0,1 V/s (trab.:C, ref: Ag/AgCl, aux.: Pt, ref.interna: Fc/Fc⁺).

Conclusões

A estrutura molecular de **1** confirma a presença de um íon Co³⁺ coordenado ao ligante L1 e ao dtbc na sua forma desprotonada. Os espectros IV indicam que **1** e **2** são isoestruturais. Os dados eletroquímicos mostram que o potencial Co³⁺/Co²⁺ em **1** é 0,14 V mais negativo comparado ao complexo **2**, apesar do último possuir duas metilas ligadas aos átomos de nitrogênio no ligante L2, aumentando sua basicidade. Estudos espectroscópicos e magnéticos com variação de temperatura estão em andamento para averiguar a ocorrência de tautomeria de valência.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Pierpont, C. G.; *Coord Chem Rev.* **2001**, 216-217, 99-125.

² Beni, A.; Dei, A.; Shultz, D. A.; *Chem Phys Lett.* **2006**, 428, 400.