

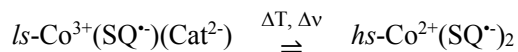
ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE COBALTO E NAFTOQUINONAS: EM BUSCA DE NOVOS TAUTÔMEROS DE VALÊNCIA

João Otávio de Sousa Mendes

Orientador: Carlos Basílio Pinheiro (Departamento de Física - UFMG)

Introdução

O estudo de novos materiais para criação de dispositivos funcionais baseados em transições eletrônicas moleculares, tais como condutores elétricos orgânicos, dispositivos optoeletrônicos e magnetos moleculares, tem sido de grande interesse.¹ As moléculas que compõem tais materiais são eletronicamente lábeis *i.e.* possuem diferentes estados eletrônicos acessíveis em certas condições termodinâmicas, podendo-se alternar entre um ou outro estado pela aplicação de uma perturbação externa (ex: mudança de temperatura, pressão ou irradiação de luz).² Complexos inorgânicos que apresentam tautomeria de valência (TV)³ formam uma classe de materiais eletronicamente lábeis. Exemplos clássicos são complexos de cobalto e quinonas (SQ^{•-} e Cat²⁻) onde espécies contendo *ls*-Co³⁺ e *hs*-Co²⁺ estão em equilíbrio:⁴



Com o objetivo de obter novos tautômeros de valência, a síntese e caracterização cristalográfica de novos complexos mono e binucleares de cobalto e naftoquinonas foi realizada neste TCC.

Resultados e Discussão

Um esquema das sínteses dos compostos produzidos durante o TCC é mostrado na **Figura 1**.

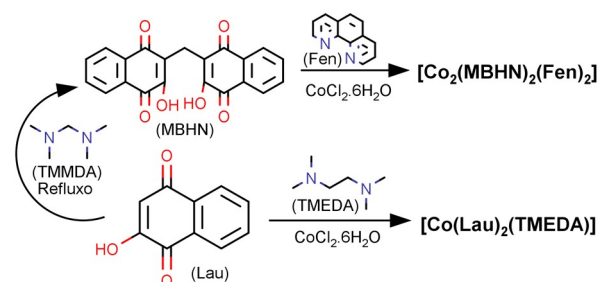


Figura 1 Síntese dos compostos produzidos no TCC.

Cristais dos compostos adequados a estudos de difração de raios X em monocristais foram obtidos por recristalização com evaporação lenta do solvente. As estruturas de cada um dos compostos é mostrada na **Figura 2**.

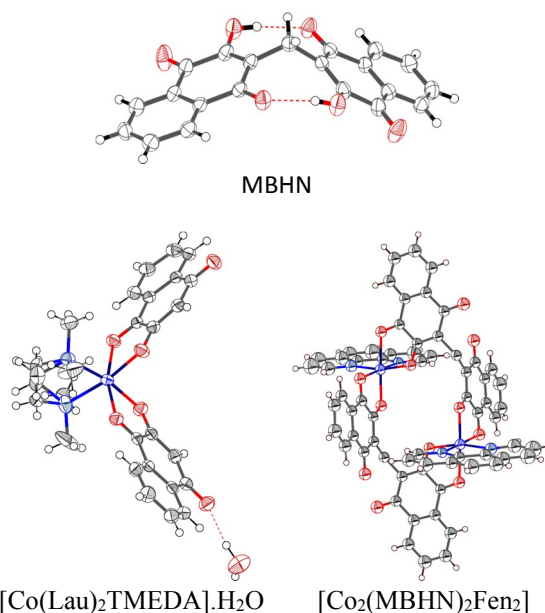


Figura 2 Estrutura cristalina dos compostos sintetizados para o TCC.

As distâncias médias *Co-L* encontradas a 120 K para os complexos são mostradas na **Tabela 1**. Estas distâncias são típicas de *Co*²⁺-*L*. Assim, não há indícios da ocorrência de transferência eletrônica na faixa de temperatura analisada. Caso esta transferência ocorresse, como seria esperado para o resfriamento de tautômeros de valência, comprimentos de ligação típicos de *Co*³⁺-*L* (~0.1 a 0.18 Å inferiores) deveriam ser encontrados em baixa temperatura.

Tabela 1 Comprimentos de ligação *Co-L*

	[Co(Lau) ₂ TMEDA]	[Co ₂ (MBHN) ₂ Fen ₂]
<i>Co-L</i> (Å)	2.12(6)	2.11(4)

Conclusão

A síntese de dois complexos de cobalto e a determinação da estrutura cristalográfica de três compostos, até então inéditas na literatura, foram realizadas. Os complexos não apresentam tautomeria de valência na faixa de temperatura analisada. Técnicas como o EPR e magnetismo, ainda deverão ser utilizadas para investigar a existência de transição *ls*-Co³⁺ ⇌ *hs*-Co²⁺ em temperaturas até 4 K.

¹Sato, O.; Cui, A.; Matsuda, R.; Tao, J. e Hayami, S. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 361-9.

²Jung, O.; Jo, D. H.; Lee, Y.; Sohn, Y. S. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5875– 5880.

³Shultz, D. A.. Valence Tautomerism in Dioxolene Complexes of Cobalt. **2002**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 281–306.

⁴SATO, O. et al. Photo-Induced Long-Lived Intramolecular Electron Transfer in a Co Valence Tautomeric Complex. *Chem. Let.* **2001**, 30, 9, 874-875.