

# Modulação do fenômeno de tautomeria de valência em complexos trinucleares de cobalto utilizando diferentes ligantes auxiliares

**Anderson M. V. Guedes (PG), Rafael A. A. Cassaro (PQ), Benjamin R. Sales (PQ), Giordano Poneti\* (PQ)**

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

\*gponeti@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Magnetismo Molecular, Tautomeria de Valência, Multiestabilidade, Compostos de Coordenação.

## Introdução

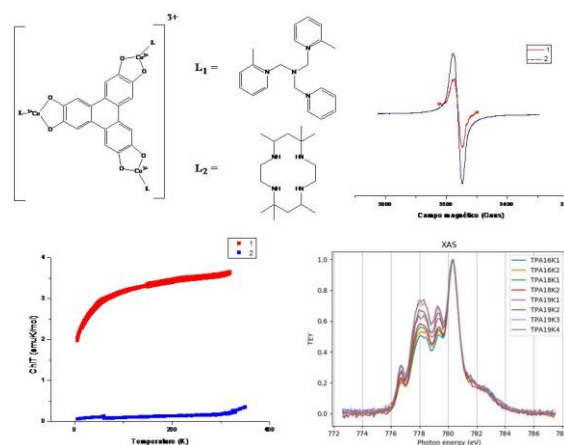
A Tautomeria de Valência (TV) é um fenômeno decorrente de uma transferência eletrônica intramolecular reversível que ocorre entre os centros metálicos e os ligantes presentes nos complexos. Esta transferência eletrônica pode ser induzida por diferentes estímulos externos, como: aplicação de luz, variações na temperatura, interação com solventes com diferentes momentos de dipolo e aplicação de pressão<sup>[1]</sup>. A transição mais comumente observada na literatura em complexos que apresentam o fenômeno de TV ocorre entre os isômeros  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CAT})$  e  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})$ <sup>[1]</sup>, onde CAT e SQ identificam os estados mono e binegativos dos ligantes da família dos dioxolenos (2-hidroxibenzeno). Uma outra classe de ligantes importantes para este tipo de complexos são os ligantes auxiliares, que completam a esfera de coordenação dos metais, mas também influenciam a presença do fenômeno de TV. O presente trabalho buscou comparar influência que os ligantes auxiliares possuem sobre o fenômeno de TV. Para tal, foram sintetizados dois complexos trinucleares de cobalto, o  $[(\text{CoMe}_2\text{TPA})_3\text{HOT}](\text{PF}_6)_3$  (complexo 1) e o  $[(\text{CoCTH})_3\text{HOT}](\text{PF}_6)_3$  (complexo 2). O ligante tritópico dioxoleno em ponte entre os centros metálicos foi o 2,3,6,7,10,11-hexaidroxitriifenileno (HOT) e os ligantes auxiliares foram o 5,5,7,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazociclotetradecano (CTH) e o Bis(6-metil-2-piridilmetil)(2-piridilmetil)amina ( $\text{Me}_2\text{TPA}$ ).

## Resultados e Discussão

A composição dos dois complexos foi confirmada utilizando análise elementar (CHN). Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura ( $\chi T$ ) confirmaram a existência do fenômeno de TV somente no complexo 1. Foram realizadas medidas de absorção de raios x de luz síncrotron (XAS), que confirmaram que o complexo 1 apresentou-se na forma  $(\text{Co}^{\text{II}})(\text{SQ})((\text{Co}^{\text{III}})(\text{CAT}))_2$  em baixas temperaturas e na forma  $((\text{Co}^{\text{II}})(\text{SQ}))_2(\text{Co}^{\text{III}})(\text{CAT})$  em temperaturas elevadas, enquanto que o complexo 2 se manteve na forma  $((\text{Co}^{\text{III}})(\text{CAT}))_2(\text{Co}^{\text{III}})(\text{SQ})$  em todas as temperaturas

medidas. Ambos os complexos apresentaram o fenômeno de SOXIESST, onde houve a conversão do tautômero  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CAT})$  para  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})$  em baixas temperaturas induzida pela incidência dos raios x moles. O estudo por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi realizado e foi observada a presença de um radical no complexo 2 que não está presente no complexo 1.

**Figura 1.** Estruturas dos complexos 1 e 2, resultados das medidas de EPR,  $\chi T$  e XAS dos complexos.



## Conclusões

Foram sintetizados dois complexos trinucleares de cobalto utilizando diferentes ligantes auxiliares. Foi observado que somente o complexo 1 apresentou o fenômeno de TV em função da temperatura. Isto ocorreu em função da diferença entre os ligantes auxiliares. Estas observações foram confirmadas usando medidas de  $\chi T$ , EPR e XAS.

## Agradecimentos

Agradecemos à CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro. Ao professor Lorenzo Sorace da universidade de Florença, Itália pelas medidas de EPR. Ao LNLS pelas análises de XAS, e ao professor Luiz Ghivelder pelas medidas de magnetização.

<sup>[1]</sup>T. Tezgerevska, K. G. Alley, e C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 268, p. 23–40, 2014.