

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE SPIN DO COMPLEXO [Co(pyterpy)₂]-2hfac

Thomaz de A. Costa¹ (IC), Anderson M. V. Guedes¹ (PG), Benjamin R. Salles² (PQ), Giordano Poneti¹ (PQ), Rafael A. A. Cassaro^{*1} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

²Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro

*allao.cassaro@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Magnetismo molecular, Transição de Spin, Estrutura Cristalina, Compostos de coordenação.

Introdução

Interruptores Moleculares (IMs) têm sido buscados devido ao seu potencial para aplicação em dispositivos de armazenamento de informação ou sensores. Nesses compostos uma mudança reversível e controlada entre isômeros de spins ou tautômeros é almejada. Dentre os IMs, compostos que exibem o fenômeno de transição de spin, do inglês Spin Crossover (SCO), têm se destacado. O fenômeno SCO acontece em complexos octaédricos de cátions 3d⁴-3d⁷, onde ocorre uma transição entre o complexo baixo e alto spin, levando a mudanças no magnetismo, cor e estrutura.^[1] Essa mudança ocorre devido à pequena diferença de energia entre o complexo nos estados baixo spin e alto spin, e pode ser induzida por variações de temperatura, pressão ou incidência de luz. Compostos octaédricos de Co²⁺ coordenados a ligantes derivados da ter-piridina vêm sendo estudados por mostrar comumente o fenômeno de SCO.^[2] Nesse trabalho serão apresentados a síntese e a caracterização do [Co(pyterpy)₂]-2hfac·2CH₃CN, onde pyterpy é o ligante tridentado 4'-(piridin-4-il)-2,2':6'2''-terpiridina e hfac é o hexafluoracetilacetato.

Resultados e Discussão

A síntese do composto de coordenação consistiu em reagir [Co(hfac)₂(H₂O)₂] com o pyterpy. Monocristais escuros em hábito acicular, [Co(pyterpy)₂]-2hfac·2CH₃CN foram obtidos. A estrutura cristalina do composto foi resolvida utilizando a técnica de difração de raios X em monocristal na temperatura de 150 K. O composto cristaliza no sistema cristalino de baixa simetria, no grupo de espaço centrossimétrico P-1. A estrutura cristalina consiste em um íon de Co²⁺ hexacoordenado de forma tridentada *mer* pelos átomos de nitrogênio de dois ligantes pyterpy. Além disso, observa-se a presença de dois contra-íons hfac⁻, bem como duas moléculas de acetonitrila de cristalização. Medidas de análise termogravimétrica foram realizadas e observou-se que existe uma perda de massa referente ao solvente de cristalização que é removido da rede em 40°C e o composto apresenta estabilidade térmica após a

saída do solvente até 300°C. A perda de moléculas de acetonitrila de cristalização ocorre em condições ambiente e, portanto, todas as análises foram realizadas no material dessolvado. Utilizando luz síncrotron, o espectro de absorção de raios X moles (XAS) da borda L_{2,3} Co numa faixa de temperatura de 100-350K e foi observado que ocorre transição de spin para o [Co(pyterpy)₂]-2hfac, composto obtido antes da recristalização. Medidas magnéticas foram realizadas para o composto dessolvado que apresentou transição de spin acima de 200 K. Essa transição é mais abrupta quando comparado com outros compostos de cobalto(II) que exibem SCO. Por fim, medidas magnéticas para o [Co(pyterpy)₂]-2hfac·2CH₃CN ainda serão tomadas a fim de investigar a transição de spin para esse composto.

Conclusões

O complexo [Co(pyterpy)₂]-2hfac·2CH₃CN foi sintetizado e caracterizado por difração de raios X de monocristal. Medidas de TGA mostraram perda de solvente de cristalização a partir de 40°C. O fenômeno de SCO foi observado para o composto dessolvado [Co(pyterpy)₂]-2hfac; essa transição tem um perfil abrupto incomum para SCO de Co²⁺. A investigação da transição de spin do complexo [Co(pyterpy)₂]-2hfac·2CH₃CN será realizada para avaliar o efeito do solvente, presente na rede cristalina, no comportamento de SCO. Sabe-se que o solvente pode restringir a rede cristalina, podendo impossibilitar a mudança de volume do complexo que ocorre durante o SCO, impossibilitando a transição de spin. Experimentos para testar a reversibilidade da solvatação/dessolvatação do CH₃CN na estrutura estão em andamento.

Agradecimentos

CAPES, CNPq-Pibic, LBT-UFRJ, LDRX-UFF, LNLS.

¹Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Carmen Muñoz, M. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. Dalton Transactions, n. 12, p. 2062–2079, 2005.

²Miller, R. G.; Brooker, S. Spin crossover, reversible redox, and supramolecular interactions in 3d complexes of 4-(4-pyridyl)-2,5-dipyrazyl-pyridine. Inorganic Chemistry, v. 54, n. 11, p. 5398–5409, 2015.