

# EFEITO DE SUBSTITUINTES E SUA CORRELAÇÃO COM PARÂMETROS DE HAMMET NO ESPECTRO ELETRÔNICO DE COMPLEXOS DE COBALTO

Fagner da Silva Moura<sup>1</sup> (PG), Matheus Maia Diniz<sup>1</sup> (IC), Marta Eloísa Medeiros<sup>1</sup> (PQ), Francisco Manoel dos Santos Garrido<sup>1</sup> (PQ), Annelise Casellato<sup>1\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro casellato@iq.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química - Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A - sala 632 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro RJ

Palavras Chave: cobalto, compostos de coordenação, espectroscopia eletrônica

## Introdução

A crescente demanda por energia aliada ao esgotamento e aos problemas ambientais relacionados às fontes de energia não renováveis, como os combustíveis fósseis, aceleraram a procura e desenvolvimento de novas fontes energéticas limpas e renováveis.

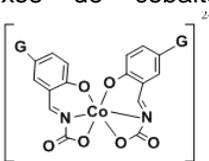
Neste escopo, as pilhas a combustível aparecem como alternativa de geração de energia para aplicação em sistemas estacionários, portáteis e móveis. Entretanto, o alto custo relacionado, entre outros, à presença de platina como eletrocatalisador torna este um tema desafiador.

Neste sentido, o grupo de pesquisa vem avaliando o uso de compostos de coordenação como eletrocatalisadores para pilhas a combustível, que atuem como substitutos da platina.

Assim, este trabalho visa descrever a caracterização através de espectroscopia eletrônica de complexos de cobalto (II) contendo ligantes com grupos H, Cl e NO<sub>2</sub> na posição *para* do fenol.<sup>1</sup>

## Resultados e Discussão

Para todos os complexos de cobalto estudados (Figura 1) foi possível observar três transições relacionadas à transferência de carga e três transições relacionadas às transições d-d.

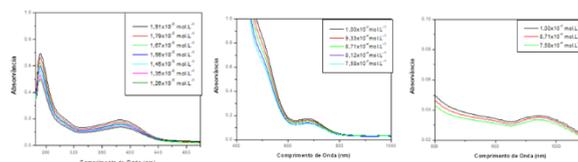


**Figura 1.** Estrutura proposta para os complexos de cobalto avaliados neste trabalho onde G = H, Cl e NO<sub>2</sub>.

Os valores obtidos de  $\lambda$  máximo para os complexos podem ser relacionados com os parâmetros de Hammett, uma vez que sofrem influência dos substituintes H, Cl e NO<sub>2</sub>. A transição em torno de 380 nm foi atribuída como transferência de carga do tipo L→M, presente em compostos de coordenação de cobalto (II) com ligantes do tipo base de Schiff. Desta maneira, sofre influência maior dos substituintes assim

como as transições d-d. A correlação entre as energias (E) e os parâmetros de Hammett para a posição *para* ( $\sigma_p$ ) para as bandas 376-393 nm, 687-695 nm e 967-982 nm mostrou um comportamento quase linear. Observa-se que o complexo CoNO<sub>2</sub>HBGi possui suas bandas deslocadas para menores valores de energia (maior comprimento de onda) (Figura 2), mostrando a facilidade com que as transições eletrônicas ocorrem neste complexo. O efeito batocrômico é mais pronunciado no CoNO<sub>2</sub>HBGi porque o grupo NO<sub>2</sub> possui um maior poder retirador de elétrons, facilitando as transições eletrônicas.

Quanto às transições d-d, observa-se que



**Figura 2.** Espectros eletrônicos do complexo CoNO<sub>2</sub>HBGi em MeOH.

também são facilitadas. É possível sugerir que ocorra uma diminuição da disponibilidade dos elétrons do oxigênio no grupo fenol, uma vez que o grupo NO<sub>2</sub> compete com a carga do grupo fenol junto com o íon metálico. Este efeito provoca um desdobramento menor entre os orbitais d ( $t_{2g}$  e  $e_g$ ) provocando um menor  $\Delta_o$  que quando substituídos com H ou Cl (menor poder retirador).

## Conclusões

Para os complexos de cobalto (II) avaliados neste trabalho é possível observar uma correlação linear dependente do substituinte do grupo fenol presente.

## Agradecimentos

PIBIC/UFRJ.

<sup>1</sup> Moura, F.S. Síntese, caracterização e estudo da influência dos parâmetros de HAMMET na eletrocatalise de RRO contendo centro metálico M2+, Dissertação de Mestrado, PGQU UFRJ, 2019.