

**Estudo de Compostos de Coordenação de Cobalto
e Labilidade Eletrônica**

Marcos Antônio Ribeiro

UFMG-ICEx/DQ. 992^a

D. 450^a

Marcos Antônio Ribeiro

**Estudo de Compostos de Coordenação de Cobalto
e Labilidade Eletrônica**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências - Química.

Orientadores: Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf

Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2013

Ribeiro, Marcos Antônio

Estudo de compostos de coordenação de cobalto e labilidade eletrônica [manuscrito] / Marcos Antônio Ribeiro. 2013.

[xv], 149 f. : il.

Orientador: Humberto Osório Stumpf.

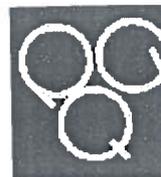
Coorientador: Carlos Basílio Pinheiro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Compostos de coordenação - Teses 3. Cobalto - Teses 4. Valência (Química teórica) - Teses 5. Tautomeria - Teses 6. Quinona - Teses 7. Naftoquinona - Teses I. Stumpf, Humberto Osório, Orientador II. Pinheiro, Carlos Basílio, Coorientador III. Título.

CDU 043



"Estudo de Compostos de Coordenação de Cobalto e Labilidade Eletrônica"

Marcos Antônio Ribeiro

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG

Profa. Marciela Scarpellini
UFRJ

Profa. Maria Domingues Vargas
UFF

Prof. Nivaldo Lúcio Speziali
UFMG

Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 14 de outubro de 2013.

Agradecimentos

Ao professor, orientador e amigo Carlos Pinheiro, por ter me possibilitado trabalhar em um problema cientificamente interessante e desafiador, e principalmente, por seus incentivos e respeito.

Ao professor Humberto Stumpf por ter me recebido generosamente em seu laboratório, permitindo o estabelecimento de colaboração científica produtiva.

Aos colegas do LQMMOL por me ajudarem nesse longo trajeto, notoriamente os amigos que tenho muita estima, Wdeson, João, Wallace e Tatiana.

Ao professor Nivaldo Speziali por ter sempre me apoiado, fundamentalmente na fase mais difícil do doutorado, quando faltou animo e paciência para continuar.

Ao amigo Alexandre Melo companhia constante nos almoços regados a política e assuntos gloriosos.

Aos colegas do LabCri pelo suporte e propiciarem discussões bastante férteis, especialmente os amigos Thiago, Mônica, João e Iara.

Ao professor Klaus Krambrock do Departamento de Física pelo auxílio nos experimentos e aspectos teóricos de EPR.

À professora Cynthia Lopes com sua notável disposição ao trabalho que frequentemente me contagia e instiga no trabalho científico.

Aos meus pais por terem me mostrado desde cedo o valor do trabalho, e por serem meu porto seguro com seu amor. Às minhas irmãs pela presença constante na família, sobretudo durante minhas ausências forçadas.

À Carolina e família pelo companheirismo, carinho e cumplicidade.

Aos meus amigos Eduardo, Guilherme, Felipe e Rivamilton pela generosidade sem tamanho para comigo.

Dedicatória

Aos meus pais Terezinha e Antônio, minhas irmãs e Carol.
“Vivendo, se aprende; mas o que se aprende, mais, é só a fazer outras maiores perguntas” (João Guimarães Rosa, Grande Sertão: Veredas)

Resumo

A pesquisa por novos materiais funcionais passa pela busca de sistemas químicos que apresentem dois estados eletrônicos distintos, com propriedades distinguíveis e acessíveis em temperaturas próximas daquelas necessárias para a sua aplicação. Compostos de coordenação que apresentam tautomeria de valência (VT) são aqueles em que há uma transferência eletrônica metal-ligante associada com a mudança de multiplicidade do íon metálico. Nesses sistemas o equilíbrio químico entre os dois estados eletronicamente distintos pode ser induzido por variações de temperatura e pressão, bem como por irradiação com luz e com raios X de baixas energias. Os mecanismos termodinâmicos e estruturais envolvidos na interconversão dos tautômeros de valência construídos com cobalto, benzoquinonas e ligantes nitrogenados mono, bi e tetradentados têm sido estudados, porém, exemplos de sistemas apresentando VT construídos com cobalto e naftoquinonas ainda não foram reportados. Neste trabalho 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lausona) e 1,2-naftoquinona foram utilizadas na síntese de compostos de coordenação de cobalto, na tentativa de se obter tautômeros de valência. Três novos compostos de coordenação de cobalto e lausonato (lau), $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{im})_2]$, $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{phen})]$ e $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{bpy})]$ foram sintetizados e descritos. Os compostos foram caracterizados utilizando-se espectroscopia na região do infravermelho (IR) e do ultravioleta-visível (UV-vis), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e voltametria cíclica. As estruturas cristalinas foram determinadas através de técnicas de difração de raios X de monocristais. Os dados estruturais de difração de raios X e EPR não mostraram a presença de VT na faixa de temperatura investigada. Porém, as características estruturais apresentadas, principalmente as ligações de hidrogênio e as interações do tipo π nas estruturas cristalinas, sugerem que as naftoquinonas constituem uma alternativa para construção de compostos apresentando tautomeria de valência. Os resultados obtidos com compostos de lausonato inspiraram trabalhos de síntese e caracterização de cinco novos compostos com a fórmula geral $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{N}-\text{N}]$ onde naft é 1,2-naftoquinona e N-N representa ligantes auxiliares na forma de aminas e diaminas. As análises dos espectros de IR revelaram que o uso de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ na síntese permitiu a redução da 1,2-naftoquinona a uma espécie radicalar. Os dados de EPR obtidos, tanto a 298 K, quanto a 77 K, mostraram a presença de oito linhas hiperfinas centradas em $g = 2$, característico de sistemas apresentando Co^{3+} e espécies radicalares. Os dados de espectroscopia na região do UV-vis à temperatura ambiente mostram a predominância de Co^{2+} em relação a Co^{3+} . Cálculos *ab initio* mostraram que os compostos de cobalto e 1,2-naftoquinona apresentam as mesmas características eletrônicas e estruturais de compostos de coordenação de cobalto e 3,5-di-t-butilbenzoquinona, indicando a possibilidade de existência de VT nos novos compostos.

Palavras chaves: tautomeria de valência, cobalto, dioxolenos, quinonas, naftoquinonas

Abstract

The search for new functional materials involves the development of bistable molecules exhibiting different electronic states with distinct properties at the ambient condition (temperature, pressure, etc) of application. Coordination compounds, which present electron transfer between metal ion and an organic ligand associated with a change in electron multiplicity of the metal ion are named valence tautomers. The chemical equilibrium between two distinct electronic states in valence tautomers can be induced by the temperature and pressure change as well as by soft X-ray and light irradiation. Thermodynamic and structural data highlighting the mechanisms of valence tautomeric conversion can be found in the literature for materials build up with Cobalt and benzoquinones such as the 3,5-di-tert-butyl-semiquinonate. However, to the best of our knowledge, there is no example of compounds showing valence tautomerism build up with cobalt and naphthoquinones. In the present work 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone and 1,2-naphthoquinone were used as redox active ligands in the search for new valence tautomeric compounds with cobalt. Three new coordination compounds of cobalt and lawsonate (lau), [Co(lau)₂(im)₂], [Co(lau)₂(phen)], [Co(lau)₂(bpy)] where im=1H-Imidazole, phen=1,10-phenanthroline and bpy =2,2'-bipyridine were synthesized. The new compounds were characterized by infrared (IR), UV-vis spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR) and cyclic voltammetry. The three dimensional structures were determined using single crystal X ray diffraction techniques. However, within the investigated temperature range neither X ray diffraction nor EPR data showed the presence of valence tautomerism in the materials, mainly due to the electrochemical properties of the lawsonate. Nevertheless the structural features of the compounds as well as their supramolecular packing motifs suggest that naphthoquinones can be an alternative for the synthesis of compounds showing valence tautomerism. Five new compounds with the general formula [Co(naft)₂N–N] where naft stands for 1,2-naphthoquinone and N–N represents amine ancillary ligands, bpy, dpa, 4-CN-py, tmeda and dmap were synthesized and characterized. The IR spectra of the materials showed that the use of [Co₂(CO)₈] allows the reduction of 1,2-naphthoquinone to a radicalar species. The EPR data in the 298 K to 77 K range revealed the presence of eight hyperfine lines with a center in $g = 2$ which is characteristic of systems with Co³⁺ and radicalar species. The UV-vis spectra at room temperature showed the predominance of Co²⁺ in relation to Co³⁺. *Ab initio* calculations demonstrated the electronic similarity of cobalt-1,2-naphthoquinone compounds with known cobalt-benzoquinone compounds, as they kept the same electronic and structural characteristics, indicating the possibility of existence of valence tautomerism in these new compounds.

keywords: valence tautomerism, cobalt, dioxolenes, quinones, naphthoquinones

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ELC - *Electronic Labile Compounds*

SC - *Spin crossover*

VT - tautomeria de valência

EPR - *Electron Paramagnetic Resonance*

UV-vis - Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

bbpa - *N,N*-bis(2-hidroxibenzil)-*N*-(2-piridil-metil)amina

bpy - 2,2'-bipiridina

phen - 1,10-fenantrolina

tmeda - *N,N,N',N'*-tetrametiletano-1,2-diamina

4-CN-py - 4-ciano-piridina

dpa - 2,2'-dipiridilamina

dmap - 4-dimetilamino-piridina

DHBQ - 2,5- dihidroxilato-1,4-benzoquinone

HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

SOMO - *Singly Occupied Molecular Orbital*

hs - *High Spin*

ls - *Low Spin*

SCE - *Saturated calomel electrode*

AE - Análise Elementar

IV - Espectroscopia na região do Infra-vermelho

AA - Absorção atômica

SCF - *Self Consistent Field*

CCD - Cromatografia de camada delgada

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

DFT - *Density Functional Theory*

Lista de Figuras

1.1	Poços de energia potencial para transferência eletrônica em um compostos de valência mista.	19
1.2	Reações redox possíveis de ocorrer nos dioxolenos.	24
1.3	Equilíbrio tautomérico no composto de coordenação formado entre a <i>o</i> -benzoquinona, cobalto e ligante nitrogenado auxiliar.	24
1.4	Susceptibilidade magnética em função da temperatura e iluminação dos compostos $[\text{Co}(3, 5\text{-dbsq})_2(4 - Br\text{-py})_2]$ (A) e $[\text{Co}(3, 5\text{-dbsq})_2(4 - \text{NO}_2\text{-py})_2]$ (B).	26
1.5	Medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura no composto $[(\text{CoTPA})_2(\text{DHBQ})](\text{PF}_6)_3$ e a estrutura dos dois tautômeros de valência.	27
1.6	Espectro de absorção do composto $[\text{Co}(3, 5\text{-dbsq})_2\text{phen}] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ em diferentes temperaturas.	28
1.7	Tautômeros de valência de cobalto e iminoquinonas.	29
1.8	Representação dos orbitais moleculares de fronteira da <i>o</i> -quinona livre no grupo de ponto C_{2v}	31
1.9	Diagramas relativos dos níveis de energia idealizados de dois estados eletrônicos para um tautômero de valência.	34
1.10	Poços de energia potencial dos tautômeros de valência mostrando a coordenada de reação da interconversão.	37

2.1	Níveis de energia de um átomo de hidrogênio em um campo magnético constante.	51
2.2	Espectro EPR do composto [Co(3,5-dbsq)(3,6-dbcac)phen].	52
3.1	Esquema reacional dos compostos de coordenação de lausona e cobalto. . . .	58
3.2	Esquema reacional utilizado na síntese do composto 4-metoxi-1,2-naftoquinona.	62
3.3	Compostos nitrogenados usados como ligantes auxiliares.	65
3.4	Esquema reacional utilizado na obtenção de composto de coordenação de cobalto, 1,2-naftoquinona e <i>N,N</i> -bis(2-hidroxibenzil)- <i>N</i> -(2-piridil-metil)amina. . .	68
4.1	Espectros de absorção na região do infravermelho da lausona livre e dos compostos I-III	71
4.2	Vista do composto I . A molécula de solvente foi omitida para melhor visualização.	74
4.3	Vista do composto II . As duas moléculas de solvente, THF, foram omitidas para melhor visualização.	75
4.4	Vista do composto III . A molécula de tolueno de solvatação foi omitida para melhor visualização.	76
4.5	Estruturas de ressonância do íon lausonato e a numeração atômica adotada. .	76
4.6	Ligações de hidrogênio conectando duas unidades do composto de coordenação I .	80
4.7	Representação gráfica das ligações de hidrogênio C9–H . . . O2 ⁱⁱ e C16–H . . . O2 ⁱⁱⁱ no composto II	82
4.8	Ligações de hidrogênio C16–H . . . O2 ⁱⁱⁱ na direção do eixo cristalográfico <i>c</i> no composto II	82
4.9	Empacotamento cristalino no composto II com destaque para as moléculas de THF ocupando as cavidades.	83
4.10	Representação gráfica das principais interações do tipo $\pi \cdots \pi$ no composto III .	84
4.11	Ligações de hidrogênio C12 . . . O2 ⁱⁱ no composto IV	85
4.12	Ligações de hidrogênio C14 . . . O1 ⁱⁱⁱ (A) e C9 . . . O4 ^{vi} (B). no composto IV . . .	86

4.13	Espectros de EPR dos compostos I-III e $[\text{Co}^{3+}(\text{3,5-DTSQ})(\text{3,5-DTCat})(\text{4CN-py})_2]$ coletados a 10 K.	88
4.14	Reações redox do lausonato (A e C) e da 3,5-di- <i>t</i> -butilbenzoquinona (B e D).	89
4.15	Voltamogramas cíclicos dos compostos I-III (1 mmol/L) em acetonitrila.	91
4.16	Espectros na região do UV-vis dos compostos I-III e do lausonato.	93
4.17	Voltamogramas cíclicos dos compostos 1,2-naftoquinona, 4-metoxi-1,2-naftoquinona e 3,5-di- <i>t</i> -butilbenzoquinona.	95
4.18	Dependência linear entre os potenciais de redução (medidos em diclorometano, eletrólito de suporte $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})^+\text{PF}_6^-$ (TBAHFP) $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) e a diferença entre as energias dos orbitais de fronteira da 3,5-di- <i>t</i> -butilbenzoquinona, 1,2-naftoquinona e 4-metoxi-1,2-naftoquinona.	97
4.19	Estruturas propostas para os cinco novos compostos de coordenação de cobalto, 1,2-naftoquinona e os ligantes nitrogenados auxiliares.	98
4.20	Espectros na região do infravermelho dos compostos de cobalto e 1,2-naftoquinona.	100
4.21	Espectros na região do infravermelho dos compostos de cobalto e 1,2-naftoquinona.	102
4.22	Espectros IV dos compostos 1,2-naftoquinona, $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(\text{3,5-dtsq})_2\text{bpy}]$	103
4.23	Espectros IV do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ experimental e teórico.	105
4.24	Espectros IV dos compostos $[\text{Co}(\text{3,5-dtsq})(\text{3,5-dtcat})\text{dpa}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$	106
4.25	Espectros IV do ligante livre, 4-CN-py, e dos compostos de coordenação $[\text{Co}(\text{3,5-dtsq})_2(\text{4-CN-py})_2]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{4-CN-py})_2]$	108
4.26	Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$ em diclorometano para duas concentrações distintas.	110
4.27	Espectros na região do UV-vis dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{4-CN-py})_2]$ em THF.	111

- 4.28 Espectros na região do UV-vis dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ em seis diferentes solventes. 112
- 4.29 Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$ em diclorometano (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas). 114
- 4.30 Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ em tolueno (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas). 114
- 4.31 Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e à 77 K do composto $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$ em diclorometano (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas). 115
- 4.32 Estrutura geral do compostos de coordenação de cobalto, 1,2-naftoquinona e ligante auxiliar nitrogenado e as indexações utilizadas para os átomos. 119
- 4.33 Diagramas das energias dos orbitais moleculares calculados para $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ em duas configurações diferentes, $l_s\text{-Co}^{\text{III}}$ (**A**) e $h_s\text{-Co}^{\text{II}}$ (**B**). 124
- 4.34 Representação das isosuperfícies dos orbitais SOMO (136β) (**A**), LUMO (137β) (**B**) e do orbital 138 (**C**) duplamente desocupado no composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ para a configuração $l_s\text{-Co}^{3+}$ 126
- 4.35 Diagramas das energias dos orbitais moleculares calculados para $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ em duas configurações diferentes, $l_s\text{-Co}^{3+}$ (**A**) e $h_s\text{-Co}^{2+}$ (**B**). 128
- 6.1 Espectro de RMN de ^1H da 4-metoxi-1,2-naftoquinona coletado em um equipamento Varian operando a 300 MHz e solvente utilizado $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ 144
- 6.2 Espectro de RMN de ^1H do IBX coletado em um equipamento Varian operando a 300 MHz e solvente utilizado $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2\text{-d}_1$ 145
- 6.3 Espectro de RMN de ^1H da 1,2-naftoquinona em um equipamento Varian operando a 400 MHz e solvente utilizado $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ 145

- 6.4 Espectro na região do IR da 1,2-naftoquinona coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR. 146
- 6.5 Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR. 146
- 6.6 Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR. 147
- 6.7 Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{dmap})_2]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR. 148
- 6.8 Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR. 148
- 6.9 Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR. 149
- 6.10 Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})_2\text{bpy}]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR. 149
- 6.11 Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ para diferentes concentrações em acetonitrila e em diferentes solventes. 150
- 6.12 Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ para diferentes concentrações em tetraidrofurano e em diferentes solventes. 150
- 6.13 Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$ para diferentes concentrações em diclorometano e em diferentes solventes. 151
- 6.14 Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ para diferentes concentrações em tetraidrofurano e em diferentes solventes. 151
- 6.15 Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{dmap})_2]$ para diferentes concentrações em diclorometano e em diferentes solventes. 152
- 6.16 Espectros experimental e simulado de EPR do composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$ 152

6.17	Espectros experimental e simulado de EPR do composto [Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)dpa].	153
6.18	Espectros experimental e simulado de EPR do composto [Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)dpa].	153
6.19	Espectros experimental e simulado de EPR do composto [Co(naft) ₂ tmeda].	154
6.20	Espectros experimental e simulado de EPR do composto [Co(naft) ₂ (dmap) ₂].	154
6.21	Espectros experimental e simulado de EPR do composto [Co(naft)bbpa].	154

Lista de Tabelas

4.1	Dados cristalográficos dos compostos I-IV	73
4.2	Distâncias de ligação selecionadas experimentais e calculadas da lausona e do íon lausonato	77
4.3	Comprimentos de ligação Co–L nos compostos I-IV em diferentes temperaturas.	78
4.4	Constantes de acoplamento hiperfino (a) e fatores g para os novos compostos de cobalto e naftoquinona e dois outros compostos de cobalto e 3,5-di- <i>t</i> -butilbenzoquinona.	117
4.5	Distâncias de ligações otimizados e experimentais de compostos de coordenação de cobalto e quinonas.	120
4.6	Densidade de <i>spin</i> calculadas para as diferentes estruturas otimizadas.	122

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Valência Mista	18
1.2	<i>Spin crossover</i>	20
1.3	Tautomeria de Valência	23
1.3.1	Descrição dos orbitais moleculares	30
1.3.2	Influência do ligante auxiliar	36
1.3.3	Termodinâmica da tautomeria de valência	37
1.4	Objetivos	40
2	Técnicas Experimentais	41
2.1	Difração de raios X de monocristais	41
2.2	Ressonância paramagnética eletrônica - EPR	48
2.3	Espectroscopia ótica	52
3	Síntese e Caracterização	55
3.1	Compostos com lausona	55
3.1.1	Métodos e Materiais	55
3.1.2	Síntese	58
3.2	Compostos com 1,2-naftoquinona	60

3.2.1	Métodos e Materiais	60
3.2.2	Síntese	62
4	Resultados e Discussão	69
4.1	Compostos derivados da lausona	69
4.1.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	70
4.1.2	Estruturas Cristalinas	72
4.1.2.1	Descrição das estruturas	78
4.1.3	Resultados de EPR	87
4.1.4	Voltametria Cíclica	89
4.1.5	Espectroscopia de absorção na região do UV-vis	92
4.1.6	Considerações finais	93
4.2	Compostos derivados da 1,2-naftoquinona	94
4.2.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	97
4.2.2	Espectroscopia de absorção na região do UV-vis	109
4.2.3	Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	112
4.2.4	Estrutura eletrônica	118
5	Conclusão	131
	Referências Bibliográficas	133
6	Anexos	144
6.1	Espectros de RMN	144
6.2	Espectros de IR	145
6.3	Espectros UV-vis	150

6.4	Espectros de EPR	152
6.5	Produção científica	155

Capítulo 1

Introdução

Um dos maiores desafios da ciência dos materiais moleculares é o desenvolvimento de compostos com aplicações tecnológicas, nos quais seja possível ajustar suas características e propriedades físicas frente às necessidades de aplicação.^{1,2,3,4}

Sistemas moleculares estão associados ao desenvolvimento de novos materiais funcionais que podem ter aplicações em condutores elétricos orgânicos, optoeletrônica e magnetos moleculares.^{2,3,4} O grande atrativo gerado pelos materiais moleculares é a possibilidade de processamento em temperaturas próximas à ambiente com o uso de solventes orgânicos no processamento, e também, a capacidade desses materiais terem suas propriedades ajustadas tanto através de mudanças químicas quanto por estímulos externos. O uso de materiais moleculares como dispositivos de memória, por exemplo, permitiria a diminuição das dimensões da unidade de gravação que, nesses sistemas, são moléculas.^{1,3}

Do ponto de vista de estudo científico básico, a investigação de materiais moleculares pode eventualmente propiciar o entendimento da correlação entre propriedades químicas e físicas que definem o comportamento macroscópico dos sistemas.

Uma propriedade indispensável para que um material molecular seja funcional é a presença de biestabilidade eletrônica, que é a aptidão do composto exibir dois estados eletrônicos diferentes quando submetidos a perturbação externa.³ A biestabilidade eletrônica é caracterizada pela presença de dois estados fundamentais *quasi*-degenerados, e é encontrada em sistemas

apresentando *spin crossover*,⁵ valência mista⁶ e tautomeria de valência.⁷ Esses materiais são chamados de *ELC* (compostos eletronicamente lábeis).

1.1 Valência Mista

Compostos que apresentam valência mista devem possuir um elemento químico que, pelo menos formalmente, exista em mais de um estado de oxidação.^{7,6} Em compostos de coordenação, valência mista é definida como a interação entre dois íons metálicos com estados de oxidação diferentes e é intermediada por um ligante em ponte. Em compostos orgânicos os sítios redox ativos são puramente orgânicos.⁸ Os compostos inorgânicos apresentando valência mista são estudados há mais de 40 anos⁶ enquanto que os puramente orgânicos constituem objeto de estudo mais recente.⁹ O interesse nesses tipos de compostos advém da possibilidade de estudo de transferência eletrônica intramolecular em sistemas bem comportados.

A química dos compostos apresentando valência mista tem como eixo central a localização ou deslocalização de carga. Para um sistema constituído de dois sítios redox ativos conectados por uma ponte L onde há transferência de um elétron, duas formas distintas podem ser representadas por $R^{n+} - L - R^{(n+1)+}$ e $R^{(n+0.5)+} - L - R^{(n+0.5)+}$. A primeira forma representa a completa localização eletrônica, enquanto que a última forma uma configuração completamente delocalizada, obviamente variações dentro dessas duas configurações são possíveis.¹⁰

Sistemas completamente localizados são classificados como de classe *I*, sistemas completamente delocalizados são classificados como de classe *III* e por fim, sistemas apresentando características intermediárias como sendo de classe *II*. Dois parâmetros definem a que classe um composto de valência mista pertence: o acoplamento eletrônico H_{ab} entre os dois sítios redox e a energia de reorganização (λ), que está associada com a transferência eletrônica entre as duas formas. As três classes podem ser representadas por poços de energia potencial (E_1 e E_2), onde a abcissa contém a coordenada de reação para a transferência eletrônica em compostos de valência mista, figura 1.1.

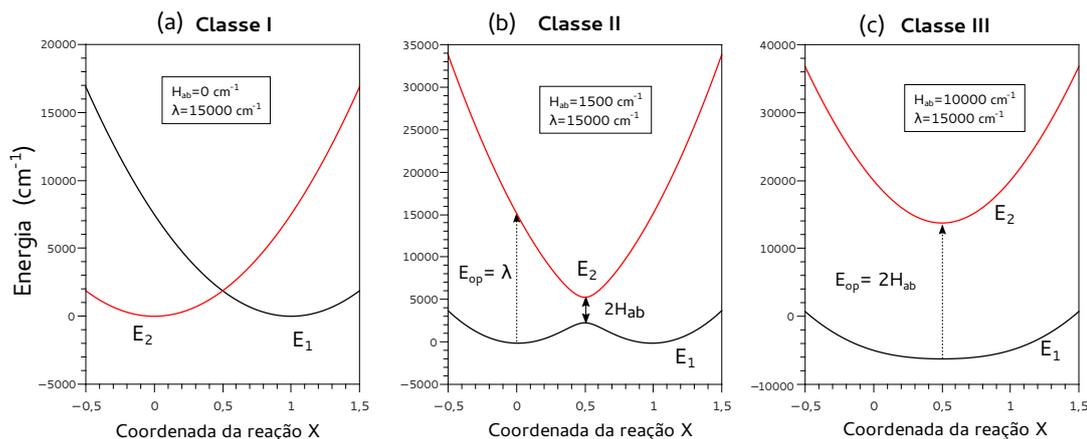


Figura 1.1: Poços de energia potencial para transferência eletrônica em compostos de valência mista com acoplamento eletrônico H_{ab} e energia total da reorganização λ .

Na figura 1.1 (a) $E_1 = \frac{\lambda}{2} \cdot X^2 - \sqrt{X^2 + H_{ab}}$ e $E_2 = \frac{\lambda}{2} \cdot X^2 + \sqrt{X^2 - H_{ab}}$; nas figuras 1.1 (b) e (c) $E_1 = \frac{[\lambda(2X^2 - 2X + 1)]}{2} - \frac{\sqrt{[\lambda(2X - 1)]^2 + 4H_{ab}^2}}{2}$ e $E_2 = \frac{[\lambda(2X^2 - 2X + 1)]}{2} + \frac{\sqrt{[\lambda(2X - 1)]^2 + 4H_{ab}^2}}{2}$, E_1 e E_2 representam dois estados energéticos diferentes.

A coordenada da reação representa a combinação antissimétrica das ligações formadas entre R–L e os estiramentos presentes em moléculas de solvente presentes. O movimento nuclear acoplado, devido aos estiramentos, pode então ser representado por um oscilador harmônico.¹⁰ O valor total do λ tem contribuições tanto da energia advinda da reorganização dos ângulos e comprimentos de ligações químicas no intercurso da transferência eletrônica, essa última recebendo o nome de esfera-interna, quanto de contribuições do rearranjo das moléculas de solvente, que recebe o nome de esfera-externa. E_{op} caracteriza o máximo de absorção da banda de transferência de intervalência.

Para uma interação onde o acoplamento eletrônico é desprezível ($H_{ab} = 0$, figura 1.1a) as posições de equilíbrio de cada forma estão centradas em $X = 0$ e $X = 1$, e não há transição eletrônica possível entre as duas formas. Essa configuração define a Classe I já que as coordenadas de reação mostram valores inteiros no equilíbrio.

Quando $H_{ab} \neq 0$, há uma combinação entre as funções de onda que definem os dois poços de energia potencial, e conforme mostrado na 1.1b, para $X = 0,5$ a diferença de energia entre

os dois mínimos é $2 H_{ab}$. Transições eletrônicas são possíveis do mínimo de um potencial para um estado vibracional excitado do outro potencial. Essas transições (bandas de intervalência) apresentam-se na forma de bandas largas devido a forma da curva do potencial de mais alta energia, onde a distribuição de estados possíveis é muito grande. Para valores pequenos de H_{ab} , ou um acoplamento eletrônico fraco, dois mínimos centrados próximos a $X = 0$ e $X = 1$ são encontrados como pode ser observado na figura 1.1 **b** e caracterizam um composto de valência mista Classe *II*.

Na figura 1.1 **c** os dois mínimos da curva de menor energia desaparecem com a formação de um novo mínimo de energia em $X = 0,5$, nesse caso $H_{ab} \geq \frac{1}{2} \lambda$, mostrando um acoplamento eletrônico forte entre os dois sítios redox característico de um composto de valência mista Classe *III*. Neste caso, a banda de intervalência é fina porque ocorre em uma região com inclinação suave na curva de mais alta energia. No limite as transferências de intervalência não envolvem uma transferência de carga líquida. Na verdade, os dois sítios redox apresentam uma media do estado de oxidação dos dois sítios.^{7,8}

1.2 *Spin crossover*

Spin crossover (*SC*) é um fenômeno em que ocorre mudança de multiplicidade de um íon metálico. O estudo dessa propriedade em compostos de coordenação evoluiu juntamente com o modelo da Teoria do Campo Cristalino.⁵ Compostos de coordenação possuindo íons com configurações eletrônicas d^4 , d^5 , d^6 e d^7 da primeira série de transição podem exibir *spin crossover*, enquanto poucos exemplos são encontrados dentre os íons da segunda série de transição devido à baixa energia de emparelhamento e campos ligantes fortes nesses íons.¹¹ A mudança do estado de *spin* experimentada por certos compostos de coordenação é induzida em alguns casos pela variação de temperatura, pressão, luz e campo magnético externo, não necessariamente concomitantes.

Um modelo adequado ao tratamento do *SC* é o do campo cristalino. Para um metal de transição em uma coordenação octaédrica perfeita, os cinco orbitais d desdobram-se em dois conjuntos de orbitais. O primeiro conjunto, de menor energia, é constituído pelos orbitais d_{xy} ,

d_{xz} e d_{yz} e são a base da representação irreduzível t_{2g} . O conjunto de mais alta energia, com representação irreduzível e_g , é constituído pelos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$.

A separação entre esses dois conjuntos é conhecida como desdobramento do campo cristalino e é representada por Δ_o . A força do campo ligante depende da natureza dos ligantes e também do íon metálico, e para uma combinação de ligante e íon metálico, Δ_o é função da distância metal-ligante (r) com dependência do tipo $\frac{1}{r^n}$ com $n = 5, 6$. Além disso, para sistemas com mais de um elétron d , a repulsão eletrônica tem que ser considerada juntamente com Δ_o . A relação dessas duas energias define a configuração de *spin* de um composto de coordenação. A repulsão eletrônica é conhecida como energia de emparelhamento Π .

A maioria dos compostos de coordenação apresentando SC são de Fe^{2+} . Dois casos extremos podem ser previstos para o Fe^{2+} de configuração d^6 . O primeiro é quando a energia de emparelhamento Π é grande comparada ao valor de Δ_o . Neste caso os orbitais são preenchidos de acordo com a regra de Hund, a máxima multiplicidade é estabelecida e a configuração eletrônica será $t_{2g}^4 e_g^2$. Essa configuração é chamada de *spin* alto, ou *high spin* (*hs*). Quando o valor de Δ_o é alto em relação à energia Π todos os elétrons serão emparelhados nos orbitais t_{2g} , produzindo uma configuração diamagnética $t_{2g}^6 e_g^0$ denominada *spin* baixo ou *low spin* (*ls*).

As diferenças nas ocupações dos orbitais geram mudanças drásticas nas propriedades magnéticas, óticas e estruturais dos compostos que exibem SC. Um composto de coordenação de Fe^{2+} com a configuração *ls* é diamagnético, enquanto o *hs* é paramagnético, o que causa uma mudança drástica na susceptibilidade magnética medida durante a transição entre os dois estados. O mesmo tipo de composto apresenta desvio para o vermelho no espectro eletrônico para a configuração *ls*, enquanto que para a configuração *hs* os desvios são para o azul revelando as variações nas ocupações eletrônicas dos orbitais.

Devido à ocupação de orbitais anti-ligantes (e_g^*) nos compostos com a configuração *hs* as ligações metal-ligante sofrem alongamentos nos seus comprimentos em relação à configuração *ls*, em que somente orbitais não ligantes do metal (t_{2g}) estão ocupados. Para compostos de coordenação de Fe^{2+} os alongamentos tipicamente encontrados são de $\sim 0,2 \text{ \AA}$.

O mecanismo que induz a transição de *spin* termicamente ativada é o aumento da entropia, que tem, basicamente, dois componentes. Um componente é associado ao aumento da multiplicidade eletrônica, de *ls* para *hs*, e um segundo componente é associado aos modos vibracionais. Esse último emerge da diminuição dos valores das frequências vibracionais das ligações metal-ligante, o que resulta em uma maior densidade de estados vibracionais no estado *hs*. Para que o fenômeno de transição termicamente ativada de *spin* ocorra, e o estado de *spin* alto seja ocupado, as diferenças de energia dos pontos de energia-zero devem apresentar valores na ordem de kT .

Durante a transição de *spin* os comprimentos de ligações metal-ligante mudam de forma abrupta, conseqüentemente o valor de Δ_o acompanha da mesma maneira essa mudança. A razão entre as forças dos campos ligantes nos dois estados de *spin*, Δ_o^{ls} e Δ_o^{hs} , se relacionam com os comprimentos de ligação da seguinte forma,

$$\frac{\Delta_o^{ls}}{\Delta_o^{hs}} = \left(\frac{r_{hs}}{r_{ls}} \right)^n$$

com $n = 5, 6$. r_{hs} e r_{ls} são as distâncias médias entre o íon metálico e os átomos de coordenação nas configurações *hs* e *ls*, respectivamente. Os valores de n foram ajustados para compostos de coordenação de Fe^{2+} .¹² Para que o fenômeno de *spin crossover* seja observado a energia de emparelhamento, Π , deve ser aproximadamente igual à energia do campo ligante Δ_o . O valor de Π sofre apenas pequenas variações no curso da transição de *spin*, contudo as variações no campo ligante fazem com que ora esse seja maior ou menor que a energia de emparelhamento Π . Assim quando o composto se encontra no estado de *spin* alto Δ_o é relativamente menor que o valor de Π . De maneira oposta, quando o composto se encontra no estado de *spin* baixo, Δ_o é substancialmente maior que Π .

1.3 Tautomeria de Valência

Tautomeria de valência (VT) em compostos de coordenação formados por íon metálico do tipo $3d^n$ ($4 \leq n \leq 7$) e que contém um ligante redox ativo, é o fenômeno de transferência eletrônica ligante-metal simultânea a uma mudança de multiplicidade do metal ativada por um estímulo externo. Ligantes redox ativos são aqueles que podem exibir mais de um estado de oxidação, e esses estados são alcançáveis nos mesmo potenciais redox do íon metálico. Compostos apresentando VT têm como característica exibir diferentes distribuições de densidade eletrônica, devido à transferência de carga metal-ligante.

Alguns complexos metálicos de cobalto exibem transferência eletrônica metal-ligante induzida por temperatura,^{13,14} pressão,¹⁵ irradiação com luz visível^{14,16} bem como com raios X de baixa energia.^{4,7,17} A transferência eletrônica nesses complexos é acompanhada por variações estruturais que podem ser observadas por mudanças de parâmetros cristalográficos e também em parâmetros relacionados à geometria da molécula, tais como variações nos comprimentos de ligações Co–O, Co–N e C–O.¹⁸

Além disso, mudanças nas propriedades óticas ocorrem, principalmente na região do visível, de maneira que a coloração das soluções e até mesmo dos compostos sólidos mudam drasticamente. Finalmente, devido às mudanças de multiplicidade eletrônica nos íons metálicos e nos ligantes redox ativos as propriedades magnéticas mudam completamente e entre estados *ls* diamagnéticos para estados *hs* paramagnéticos.

Exemplos típicos de compostos de coordenação que apresentam tautomeria de valência são aqueles constituídos por íon cobalto e ligantes do tipo dioxolenos, mais especificamente, quinonas, semiquinonatos e catecolatos⁷ que possuem atividade redox. Os ligantes dioxolenos mais empregados na síntese de sistemas apresentando tautomeria de valência são a 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona e 3,6-di-*t*-butilbenzoquinona.¹⁸

Dessa série de compostos orgânicos redox ativos, do ponto de visto eletrônico, a *orto*-benzoquinona é a espécie mais oxidada que ao sofrer o processo de redução se transforma na espécie radicalar, semiquinonato ($S = \frac{1}{2}$). Com a adição de mais um elétron, o semiquinonato passa a catecolato ($S = 0$), espécie mais reduzida da série. A figura 1.2 mos-

tra as reações de oxirredução possíveis de ocorrer nas quinonas. As três espécies químicas são denominadas dioxolenos.

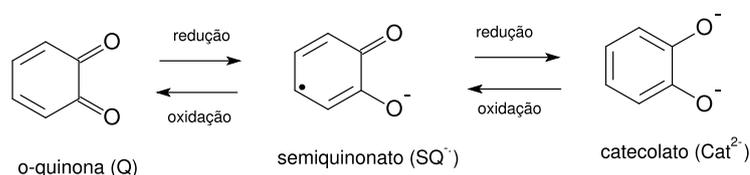


Figura 1.2: Reações redox possíveis de ocorrer nos dioxolenos.

A figura 1.3 ilustra o equilíbrio entre as duas formas tautoméricas. O composto apresentando tautomeria de valência contém um coligante, ou ligante auxiliar, o qual modula a temperatura de transição entre as duas formas tautoméricas formadas entre *o*-benzoquinonas e íon cobalto.

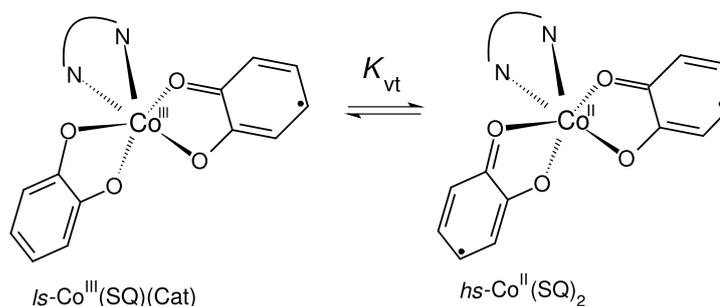
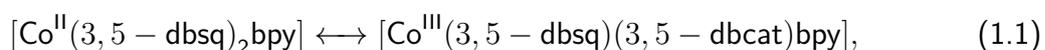


Figura 1.3: Equilíbrio tautomérico no composto de coordenação formado entre a *o*-benzoquinona, cobalto e ligante nitrogenado auxiliar. *sq* representa o monoradical semiquinonato (sq^{\bullet}) e *cat* significa diânion catecolato (cat^{2-}).

Em 1980 Buchanan e Pierpont^{19,20} estudaram as interações magnéticas em complexos contendo espécies radiculares e íons metálicos paramagnéticos. Dentre os complexos estudados, estavam os derivados do tetrâmero $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2]_4$, onde 3,5-dbsq é a 3,5-di-*t*-butilsemiquinonato. Para diminuir as interações magnéticas nos centros paramagnéticos o $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2]_4$ foi tratado com 2,2'-bipiridina, formando o composto $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2\text{bpy}]$.

Os dados da caracterização magnética mostraram que à temperatura ambiente a amostra sólida exibia um momento magnético relativo a $S = \frac{1}{2}$ e o espectro de EPR medido em solução a 220 K apresentava um sinal único de radical que desaparecia quando a amostra era aquecida. Porém, medidas de susceptibilidade magnética da solução do composto apontavam que, para a faixa de temperatura dos experimentos de EPR, a susceptibilidade magnética sofria alterações dependendo da temperatura. O valor da susceptibilidade magnética medida a 350 K era muito próximo do valor medido para o tetrâmero ($[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2]_4$) enquanto que o valor medido a 200 K era muito próximo do valor esperado para um sistema com $S = \frac{1}{2}$. As medidas magnéticas não produziram dados conclusivos, uma vez que uma mudança de configuração eletrônica de $h_s\text{-Co}^{2+}$ ($S = \frac{3}{2}$) para $l_s\text{-Co}^{2+}$ ($S = \frac{1}{2}$) associada a uma interação antiferromagnética forte entre o centro paramagnético metálico e a espécie radicalar produziria um sistema com $S = \frac{1}{2}$.

Dados de difração de raios X de monocristais mostraram, que à temperatura ambiente, o composto de coordenação exibia comprimentos de ligação metal-ligante característicos de Co^{3+} e que as quinonas exibiam características de semiquinonato e catecolato. Assim, o composto de coordenação apresentava-se como uma mistura de ligantes dioxolenos com diferentes estados de oxidação, uma forma mais reduzida o catecolato e outra forma mais oxidada em relação a primeira, semiquinonato. Em solução contudo, as duas formas tautoméricas ficavam em equilíbrio representado pela seguinte equação química:



onde $\text{dbsq} = 3,5\text{-di-}t\text{-butilbenzoquinona}$ e $\text{dbcate} = 3,5\text{-di-}t\text{-butilcatecolato}$.

Além dos compostos de coordenação de cobalto, manganês²¹ e cobre^{20,22} também podem formar compostos de coordenação que apresentam as características de transição eletrônica metal-ligante e transição de *spin*. Compostos de coordenação de manganês²¹ e cobre^{20,22} são alguns exemplos de compostos de coordenação apresentando tautomeria de valência.

Nos últimos vinte anos a pesquisa de novos compostos exibindo tautomeria de valência se baseou no uso de cobalto e 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona. Estudos envolvendo estes compostos

avaliaram a influência dos ligantes auxiliares, mostrando que as temperaturas de transição entre as duas formas tautoméricas, sofrem influência da natureza dos ligantes auxiliares.^{13,23,24}

Outros estudos procuraram identificar a influência de moléculas de solventes na estrutura,²⁵ e os resultados desses mostraram que o mesmo composto pode exibir ou não tautomeria de valência dependendo da natureza do empacotamento cristalino.^{13,25,26}

Muitos dos compostos que exibem tautomeria de valência tiveram estados excitados gerados por iluminação, alguns com tempo de vida longos apesar da baixa taxa de conversão. A cinética de conversão, assim como os mecanismos de excitação e relaxação constituem o foco dos estudos mais recentes nesses temas.^{1,27,28}

Adicionalmente, foram realizadas investigações com o foco na foto-indução nos tautômeros de valência, tanto com luz na região do UV-vis quanto por raios X.^{29,30} Nesses estudos o estado mais estável a baixa temperaturas, $ls-Co^{3+}$, é levado a uma condição metaestável, $hs-Co^{2+}$.

A compilação dos resultados dos estudos de foto-indução nos tautômeros de valência foi realizado por Sato *et al.*¹ Pesquisas mais recentes mostram tempos de decaimento na ordem de 10^4 s a 80 K com taxas de conversão consideradas altas, aproximadamente 30%. A figura 1.4 mostra resultados típicos de um experimento de foto-indução onde a susceptibilidade magnética é medida em função da temperatura e iluminação. A figura mostra a conversão de $ls-Co^{3+}$ (curvas azuis) para $hs-Co^{2+}$ (curvas vermelhas) a baixa temperatura. Na figura 1.4 (B) a inserção mostra ciclos de iluminação.

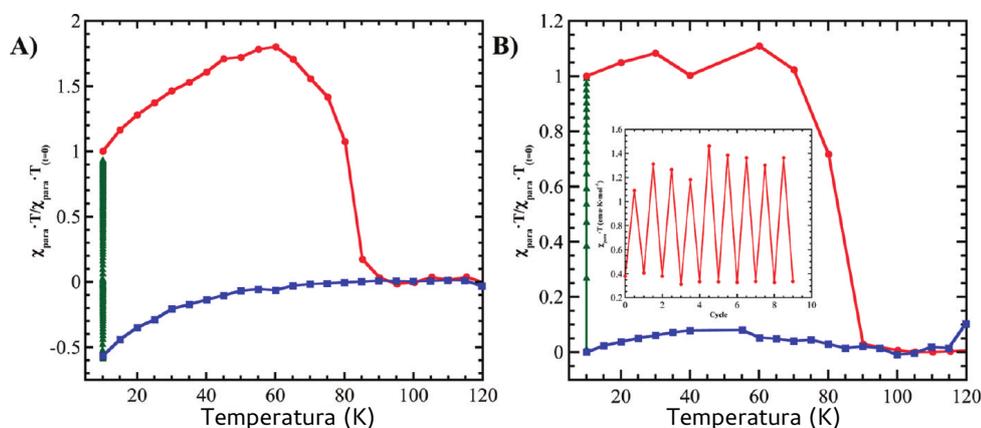


Figura 1.4: Susceptibilidade magnética em função da temperatura e iluminação dos compostos $[Co(3,5-dbsq)_2(4-Br-py)_2]$ (A) e $[Co(3,5-dbsq)_2(4-NO_2-py)_2]$ (B). Adaptado de Schmidt *et al.*²⁶

Apesar da grande predominância de exemplos de tautômeros de valência construídos com cobalto e bis-dioxolenos e um ligante auxiliar bidentado, alguns exemplos são encontrados com somente um ligante redox ativo e um ligante nitrogenado tetradentado. Uma série inteira de compostos foi estudada,^{27,31} onde a influência de substituintes nos ligantes auxiliares do tipo tripodais foi determinada, juntamente com parâmetros termodinâmicos relacionados à interconversão.

Compostos de coordenação binucleares de cobalto podem apresentar como característica específica a interconversão com dois momentos distintos, já que cada centro metálico sofre a transferência eletrônica e transição de *spin* separadamente.^{14,32,33} Dessa classe de compostos, um que se destaca em razão da sua grande histerese magnética à temperatura ambiente é o composto $[(\text{CoTPA})_2(\text{DHBQ})](\text{PF}_6)_3$ onde TPA é tris(2-piridilmetil)amina e DHBQ é o 2,5-dihidroxilato-1,4-benzoquinona.¹⁴ A figura 1.5 mostra a variação da susceptibilidade magnética, χ , em função da temperatura e a estrutura do composto binuclear.

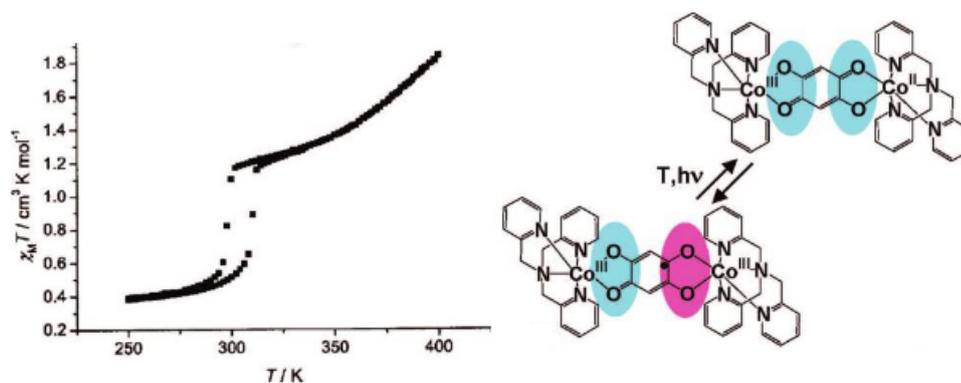


Figura 1.5: Medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura no composto $[(\text{CoTPA})_2(\text{DHBQ})](\text{PF}_6)_3$ e a estrutura dos dois tautômeros de valência. Retirado de Sato *et al.*¹

Em geral, as duas formas tautoméricas em um tautômero de valência têm propriedades magnéticas muito diferentes, tanto pela mudança de estado de *spin* eletrônico do metal quanto pela presença de uma espécie radicalar no ligante dioxoleno. Desta maneira, a mudança do

íon cobalto de hs ($hs-Co^{2+}$) para ls ($ls-Co^{3+}$) pode ser determinada através da medida a variação do produto da susceptibilidade magnética pela temperatura, χT .²⁰

Nos experimentos envolvendo propriedades magnéticas, pode-se caracterizar a temperatura na qual as frações molares de $ls-Co^{3+}$ e $hs-Co^{2+}$ são as mesmas, essa é chamada $t_{\frac{1}{2}}$, cujo conhecimento permite determinar os parâmetros relativos à termodinâmica do processo de conversão e seus parâmetros.^{7,24} O valor de $t_{\frac{1}{2}}$ pode ser usado para se avaliar a influência de um ligante auxiliar nas temperaturas de transição ou até mesmo a presença de solvente na estrutura cristalina e sua influência nas transições tautoméricas. Isso permite que conhecendo as características necessárias a um ligante auxiliar pode-se conduzir a síntese de compostos apresentando tautomeria de valência de maneira que a transição ocorra a uma $t_{\frac{1}{2}}$ de interesse.

Técnicas espectroscópicas também são utilizadas na caracterização de tautomeria de valência.²⁰ O tautômero $ls-Co^{3+}$ exibe uma banda em aproximadamente 600 nm enquanto que na forma $hs-Co^{2+}$ esta banda se desloca para valores próximos de 770 nm . Uma banda na região de 2500 nm que aparece na forma $ls-Co^{3+}$ desaparece na outra forma tautomérica. A conversão dos tautômeros de valência pode ser acompanhada por experimentos espectroscópicos com temperatura variável. A figura 1.6 apresenta espectro ótico de absorção do tautômero de valência $[Co(3,5-dbsq)_2phen] \cdot CH_3C_6H_5$.

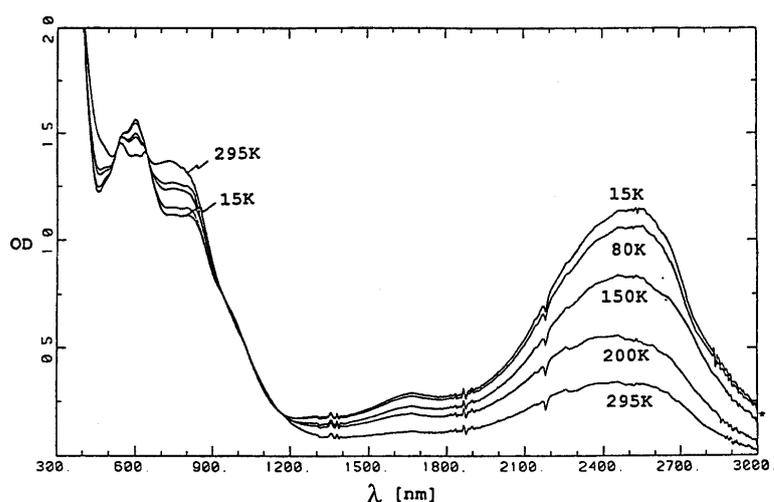


Figura 1.6: Espectro de absorção do composto $[Co(3,5-dbsq)_2phen] \cdot CH_3C_6H_5$ em diferentes temperaturas. Retirado de Shultz.⁷

As bases de Schiff, que formam iminoquinonas, constituem uma interessante via para obtenção de tautômeros de valência. A figura 1.7 representa os compostos de coordenação de cobalto formados por iminoquinonas e o equilíbrio químico entre as duas formas tautoméricas.

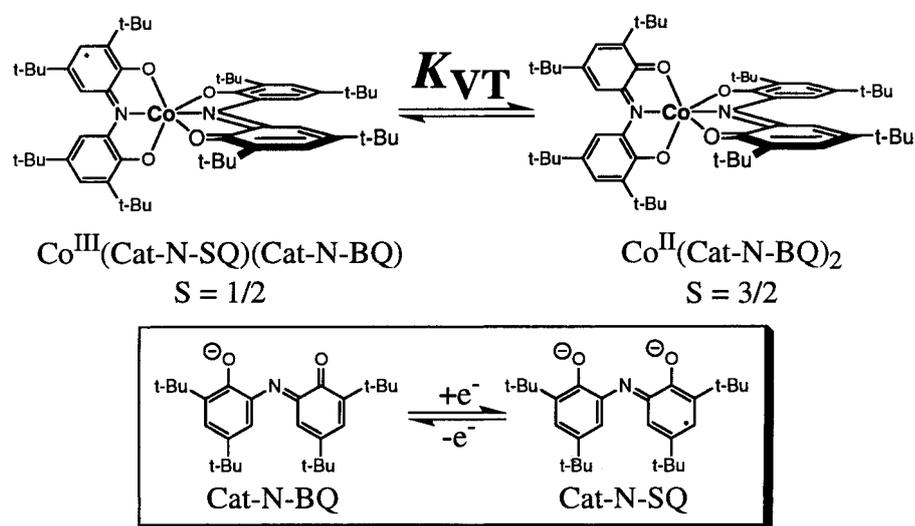


Figura 1.7: Tautômeros de valência de cobalto e iminoquinonas.⁷

De fato, as propriedades magnéticas dos compostos de coordenação de cobalto e iminoquinonas são consideradas simples quando comparadas com as de tautômeros de valência e dioxolenos. Ao contrário dos compostos derivados das *o*-benzoquinonas, que no tautômero $hs\text{-Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2\text{L}$ possui como centros magnéticos tanto o íon metálico quanto os dois semi-quinonatos, nos compostos formados com iminoquinonas o tautômero $hs\text{-Co}^{2+}$ é ligado a duas espécies diamagnéticas, Cat-N-BQ , assim o único estado eletrônico considerado nesse estado é $S = \frac{3}{2}$ devido ao centro metálico, enquanto que no tautômero $ls\text{-Co}^{3+}$ um único ligante carrega um elétron desemparelhado.

Resumidamente, a maioria dos exemplos de sistemas apresentando tautomeria de valência atualmente conhecidos são constituídos de compostos de coordenação de cobalto e *bis*-3,5-di-*t*-butilbenzoquinona ou 3,6-di-*t*-butilbenzoquinona.⁷ Porém, tautomeria de valência também pode ser encontrado em compostos com ligantes do tipo benzoquinonas,^{24,32} bases de Schiff,^{34,35} difenóis^{14,33} e também em compostos puramente orgânicos.³⁶ Neste últimos, o

termo tautomeria de valência descreve a reorganização dos elétrons compartilhados nas ligações químicas.

1.3.1 Descrição dos orbitais moleculares

A descrição dos orbitais moleculares formados nos compostos apresentando tautomeria de valência é extremamente útil para o entendimento da estrutura eletrônica e das diferenças causadas na mesma devido à existência de duas estruturas tautoméricas. Esse modelo inicial é posteriormente utilizado na interpretação dos dados estruturais de difração de raios X, espectroscopia vibracional e eletrônica dos compostos apresentando tautomeria de valência. A descrição também explica as diferenças nas temperaturas de transições ($t_{\frac{1}{2}}$) causadas pela variação do ligante nitrogenado auxiliar, sendo essa uma das principais ferramentas usadas para se modelar a presença de uma determinada espécie tautomérica em detrimento de outra a uma dada temperatura específica.

O esforço na construção de um modelo de orbitais moleculares para descrever compostos de coordenação de cobalto e quinonas é concentrado nos orbitais de fronteira devido à complexidade e número de orbitais moleculares formados. A ocupação eletrônica dos orbitais d do íon cobalto e dos orbitais π^* de duas o -quinonas é adequado, e suficiente, para o objetivo final que é a explicação de fenômenos observáveis nesse tipo de composto.^{37,38}

As propriedades eletroquímicas das o -quinonas podem ser explicadas pela disposição e ocupação dos seus orbitais de fronteira. Assim as propriedades relacionadas à redução da o -quinona estão diretamente relacionados pela disposição e ocupação do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A figura 1.8 mostra a representação dos orbitais moleculares de valência da o -quinona que contribuem de maneira significativa na interação com o íon metálico. Nela os átomos de hidrogênio foram suprimidos para facilitar a visualização. As nomenclaturas das representações são referentes ao grupo de ponto representado pelo símbolo C_{2v} ³⁹ (mm2 na Notação Internacional) e as regiões escuras representam sinal negativo para as funções de onda.

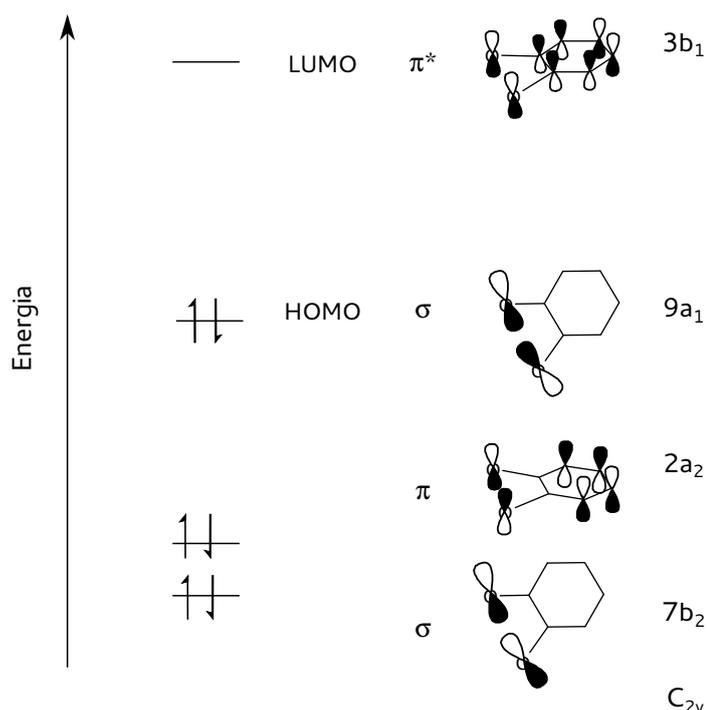


Figura 1.8: Representação dos orbitais moleculares de fronteira da *o*-quinona livre no grupo de ponto C_{2v} , apresentados em ordem crescente de energia. Os átomos de hidrogênio foram omitidos com o objetivo de facilitar a visualização. Figura adaptada de Adams *et al.*³⁷

As características redox da *o*-quinona são determinadas pelo orbital $3b_1$, que é o orbital desocupado de mais baixa energia, LUMO. Qualquer elétron adicional na molécula da *o*-quinona ocupará necessariamente esse orbital que está distribuído perpendicularmente ao plano do anel. O orbital $3b_1$ é um orbital antiligante da *o*-quinona que necessariamente forma ligações do tipo π com o íon cobalto. Conforme apresentado na figura 1.2, quando o orbital $3b_1$ não contém elétron, tem-se a forma de quinona. Com a ocupação deste orbital com um ou dois elétrons, obtém-se, respectivamente, semiquinonato e catecolato. O orbital $9a_1$ é o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) na *o*-quinona e está localizado primordialmente no plano do anel sobre os átomos de oxigênio e representa os pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio. O orbital $9a_1$ interage formando ligações do tipo σ com o íon metálico. Os orbitais que têm somente um elétron, isto é, aqueles que estão parcialmente ocupados recebem o nome de SOMO (*Singly Occupied Molecular Orbital*) e tem a densidade de *spin* concentrada neles.

O orbital $2a_2$ é o orbital formado pela ligação química oxigênio-carbono do tipo π e contém um nó (região de densidade eletrônica nula) nos átomos de carbono ligados aos átomos de oxigênio, os quais interagem com o íon metálico formando uma ligação do tipo π . Por fim, o orbital $7b_2$ está localizado principalmente sobre os átomos de oxigênio e é uma combinação antissimétrica de orbitais π dos átomos de oxigênio. Sua interação com o íon metálico forma uma ligação química do tipo σ .

Diagramas representando os níveis energéticos de orbitais moleculares em sistemas paramagnéticos trazem importantes informações em relação às estruturas eletrônicas de sistemas apresentando biestabilidade, como *spin crossover* e tautomeria de valência.³⁷ Para criar ou gerar esses diagramas é necessário usar métodos de química teórica, especificamente cálculos *ab initio* empregando o método do funcional de densidade.^{40,41}

Para sistemas carregando densidade de *spin* um requerimento adicional é obrigatório, e frente a isso é utilizado a teoria do funcional da densidade para *spin* polarizados.³⁷

Essa abordagem trata elétrons com diferentes *spins* separadamente e considera que em regiões distintas de um sistema pode haver diferenças nas densidades de *spin* α e β^* . Os *spins* α e β estão sujeitos a diferentes potenciais devido a todos os elétrons restantes e núcleos, e esses potenciais são localmente diferentes. Como consequência do princípio de exclusão de Pauli, elétrons com *spin* diferentes não são tão efetivos quanto os elétrons com mesmo *spin* no que diz respeito à repulsão elétron-elétron. Isso porque elétrons com mesmo *spin* se evitam, sendo obrigatória a ocupação de orbitais diferentes por estes. O resultado é que *spin* α e β podem ocupar diferentes conjuntos de orbitais de maneira a estabilizar o sistema, levando a uma energia global menor do sistema e a potenciais com diferentes formas para elétrons α e β . Geralmente, elétrons com um determinado *spin* são estabilizados em porções da molécula onde esse *spin* é predominante, isto é, elétrons α são estabilizados em regiões com excesso de *spin* α e, conseqüentemente, *spin* β são naturalmente desestabilizados nessas regiões.

É sabido que em um sistema multieletrônico a energia total para uma dada configuração eletrônica é a soma das energias de repulsão e da energia de troca.^{41,42} A primeira força dois elétrons a ocuparem diferentes orbitais para minimizar a distância entre eles. A energia

* *Spin* α e β designa *spin* eletrônicos com $m_S = \frac{1}{2}$ e $m_S = -\frac{1}{2}$ respectivamente.

de troca, que é definida puramente na mecânica quântica, e cuja descrição foge do escopo desse trabalho, depende do número de trocas possíveis entre dois elétrons com mesmo *spin* e degenerados.^{42,12} Enquanto a energia de repulsão é positiva a energia de troca é negativa, de maneira que a última contribui para a estabilização de uma dada configuração eletrônica. A relação entre a energia de desdobramento do campo cristalino, Δ_o , e as energias de repulsão e troca, definem a configuração eletrônica. Ou seja, dependendo do somatório dessas energias a configuração do sistema será de *hs* ou *ls*. Quando a energia de estabilização do campo cristalino Δ_o é grande (ligantes de campo forte), as configurações preferíveis são aquelas onde há maior emparelhamento de elétrons o que leva a uma configuração de *spin* baixo. Enquanto que uma energia de estabilização do campo cristalino pequena (ligante de campo fraco) favorece uma configuração eletrônica de *spin* alto.

Cálculos *ab initio* utilizando a metodologia descrita anteriormente produziram diagramas dos orbitais moleculares de diversos compostos de coordenação³⁷ de cobalto e *o*-quinona. A figura 1.9 resume os resultados encontrados para níveis de energia idealizados e o ordenamento relativo dos níveis energéticos para os diferentes *spin* em um desdobramento de campo ligante e dos orbitais π^* dos ligantes *o*-quinona. A representação foi idealizada com simetria cúbica O_h ($m\bar{3}m$ na Notação Internacional) e os orbitais estão ordenados na ordem crescente de energia em relação ao eixo vertical enquanto que o eixo horizontal discrimina os estados de *spin*. Os alinhamentos de *spin* foram considerados ferromagnéticos já que não é o foco deste trabalho considerar as configurações eletrônicas advindas de interações antiferromagnéticas da configuração *hs*. Os orbitais do ligante nitrogenado auxiliar foram omitidos para aumentar a clareza da representação, já que estes orbitais participam minimamente dos orbitais de fronteira.

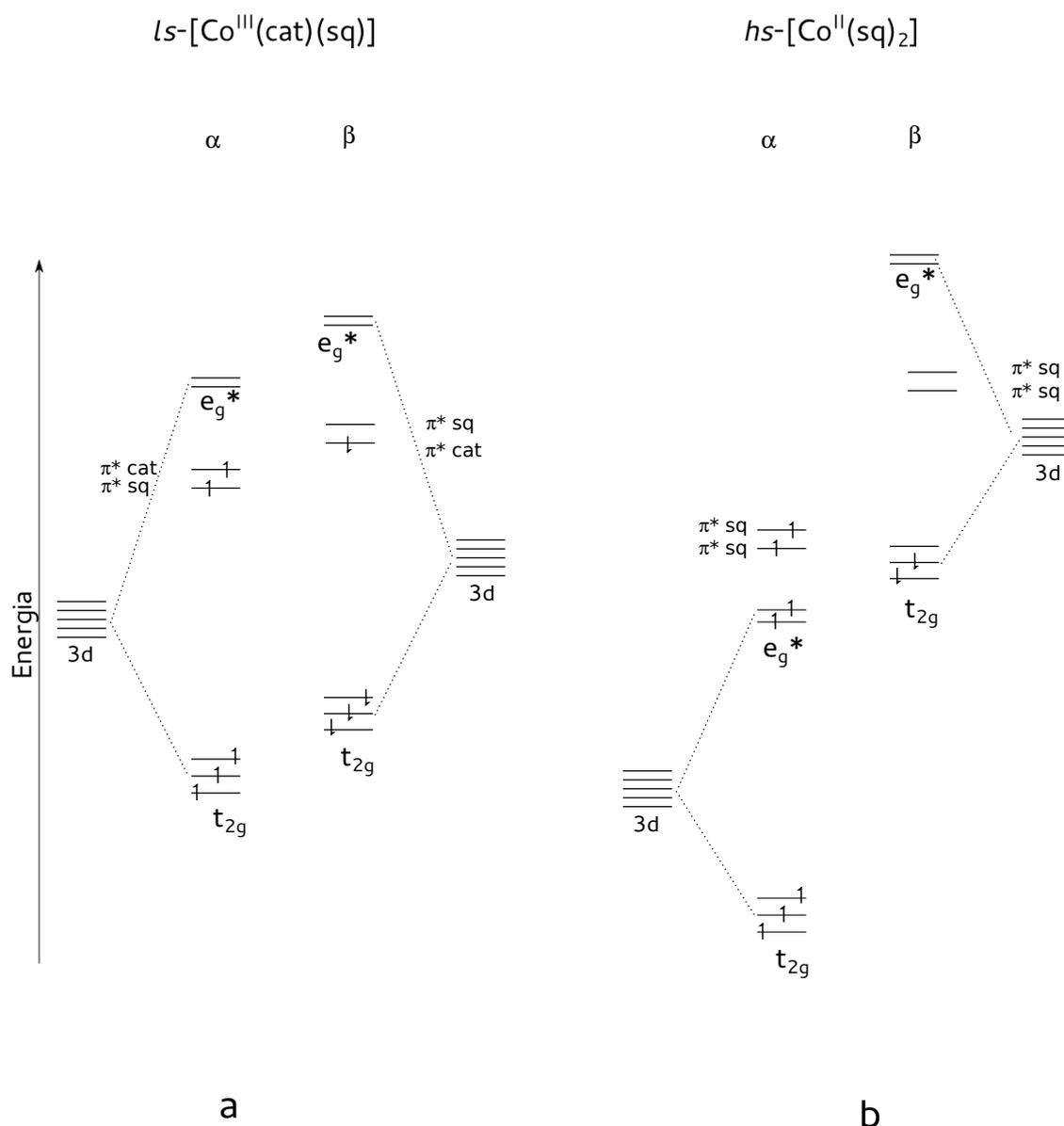


Figura 1.9: Diagramas relativos dos níveis de energia idealizados de dois estados eletrônicos para um tautômero de valência. Desdobramento do campo cristalino para o grupo O_h e também níveis energéticos para os estados de *spin* α e β . O eixo vertical indica a ordem crescente da energia dos orbitais, de baixo para cima. Na direção horizontal tem-se os diferentes *spin* α e β . Adaptado de Adams *et al.*³⁷

A figura 1.9a mostra a configuração eletrônica característica de um tautômero de valência na forma de $ls-[Co^{III}(sq)(cat)]$ que tem a ocupação eletrônica $Co^{3+} d^3\alpha d^3\beta$ ($S = 0$), $Cat^{2-} \pi^{*1}\alpha \pi^{*1}\beta$ ($S = 0$) e $sq^{-} \pi^{*1}\alpha \pi^{*0}\beta$ ($S = \frac{1}{2}$). A ocupação eletrônica nos orbitais mostra seis elétrons emparelhados nos orbitais t_{2g} do íon metálico, dois elétrons emparelhados no orbital π^* do Cat^{2-} e por fim, um elétron com *spin* α no orbital π^* do sq^{-} o que o torna o orbital

magnético. O diagrama mostra a estabilização dos elétrons α majoritários em relação aos elétrons β que são desestabilizados. Visto que a diferença entre o número de elétrons α e β é de apenas uma unidade, a estabilização devido à polarização dos *spin* é pequena quando comparada à estabilização do campo ligante, Δ_o . Isso explica o fato de a configuração de *ls* ser preferível para $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$ em detrimento da *hs*.

Para a configuração eletrônica da forma $hs-[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2]$, figura 1.9b, o esquema de ocupação dos orbitais moleculares é $d^5\alpha d^2\beta (S = \frac{3}{2})$, $\text{sq}^{\cdot-} \pi^{*1}\alpha \pi^{*0}\beta (S = \frac{1}{2})$ e $\text{sq}^{\cdot-} \pi^{*1}\alpha \pi^{*0}\beta (S = \frac{1}{2})$. Nessa configuração, a presença de um número maior de elétrons desemparelhados levou a um desdobramento maior entre os elétrons α e β . Os elétrons α são estabilizados em relação aos elétrons β e a diferença entre as energias são muito maiores que aquelas registradas na configuração $ls-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$. Adicionalmente, com o aumento dos comprimentos de ligações químicas Co–L a energia de estabilização do campo ligante Δ_o diminui, o que juntamente com o aumento do desdobramento devido a polarização dos *spin* - que excede a estabilização advinda do Δ_o - favorecem a configuração de *hs*.

Baseado nos diagramas de orbitais moleculares calculados dos tautômeros de valência pode-se entender a transferência eletrônica metal-ligante e a simultânea mudança de multiplicidade (*spin crossover*) como sendo um evento que depende de condições muito específicas para ocorrer.⁷ Considerando que as misturas dos orbitais do íon metálico e do ligante são moderadas, cada um mantém um pouco das suas características individuais inalteradas, porém, é mantido um grau de interação suficiente para que a ligação coordenada seja formada entre os dois.

Caso as misturas dos orbitais do íon metálico e do ligante fossem grandes, cada qual perderia seu carácter individual o que impossibilitaria a transferência eletrônica, os elétrons estariam delocalizados sobre um conjunto de orbitais moleculares. Por outro lado, a inexistência de mistura de orbitais do íon metálico e o ligante impediria a existência de *spin crossover* dado que os orbitais moleculares centrados no íon metálico não seriam ligantes e nem antiligantes em relação aos orbitais dos dioxolenos.

1.3.2 Influência do ligante auxiliar

As influências dos ligantes nitrogenados auxiliares nas temperaturas de transição em compostos exibindo tautomeria de valência foram intensamente estudadas, e padrões de comportamento nas temperaturas de transições dependendo do ligante auxiliar foram observados e descritas.^{23,24,43} De maneira geral, variando o ligante auxiliar, é possível alterar a separação energética entre as duas formas tautoméricas e, por conseguinte, $t_{\frac{1}{2}}$. Existe, inclusive, uma relação direta entre as $t_{\frac{1}{2}}$ e os potenciais de redução dos ligantes nitrogenados auxiliares.²³ As temperaturas $t_{\frac{1}{2}}$ decrescem com o aumento do potencial de redução dos ligantes auxiliares nitrogenados, o que leva a um decréscimo na energia que separa as duas formas tautoméricas.³⁷

As variações observadas em $t_{\frac{1}{2}}$ devido, aos ligantes nitrogenados auxiliares, são explicadas pela sinergia entre os efeitos σ doador e π retrodoador desses ligantes. Ambos os efeitos têm influência direta na energia do desdobramento do campo ligante, Δ_o . Variações na capacidade σ doadora do ligante influenciam diretamente o nível energético dos orbitais e_g , já a retrodoação influencia no conteúdo energético dos orbitais t_{2g} do íon metálico.⁴² Como mencionado anteriormente, devido à mudança de $ls-[Co^{III}(sq)(cat)]$ para $hs-[Co^{II}(sq)_2]$ há uma variação de aproximadamente 0,2 Å nos comprimentos de ligação Co-L e, portanto, o desdobramento do campo ligante diminuiu.

Ligantes auxiliares fortemente σ doadores tendem a estabilizar a forma $ls-[Co^{III}(sq)(cat)]$ em relação à forma $hs-[Co^{II}(sq)_2]$ isso porque esses ligantes aumentam o conteúdo energético dos orbitais e_g^* colocando-os acima dos orbitais $3b_1 \pi^*$. Além disso, os orbitais e_g são estabilizados devido à interação mais efetiva com os ligantes σ doadores resultando em uma energia de ligação global menor, o que estabiliza o composto.

Ligantes auxiliares π retrodoadores contribuem fortemente para a estabilização do tautômero $hs-[Co^{II}(sq)_2]$ já que os orbitais t_{2g} minoritários (elétrons β) tem sua energia aumentada aproximando-se dos orbitais π^* dos ligantes do tipo diiminos. Isso favorece a retrodoação π que contribui para a diminuição da energia dos orbitais t_{2g} , e conseqüentemente, reduz a energia total do sistema. Retrodoação π atua nos tautômeros de valência na estabilização da forma $hs-[Co^{II}(sq)_2]$ em comparação com forma $ls-[Co^{III}(cat)(sq)]$.

1.3.3 Termodinâmica da tautomeria de valência

As bases termodinâmicas da tautomeria de valência são derivadas do comportamento de compostos de ferro apresentando *spin crossover*.²⁰ Ambas as transformações são induzidas pela mudança de entropia, ou seja, o aumento da entropia do sistema favorece a transformação. Tanto nas transformações do tipo *spin crossover* quanto na tautomeria de valência, ocorrem variações do comprimento de ligação M–L da ordem de 0,2 Å, porém variações adicionais são encontradas nas transformações dos tautômeros de valência devido à transferência eletrônica. Por exemplo, distâncias de ligação nos dioxolenos sofrem variações.

O processo de conversão nos compostos apresentando tautomeria de valência pode ser representado por um diagrama unidimensional de energia potencial. Os dois estados podem ser representados por um poço de energia potencial harmônico, onde a energia potencial é função da coordenada de reação, \vec{r} . A figura 1.10 apresenta o diagrama.

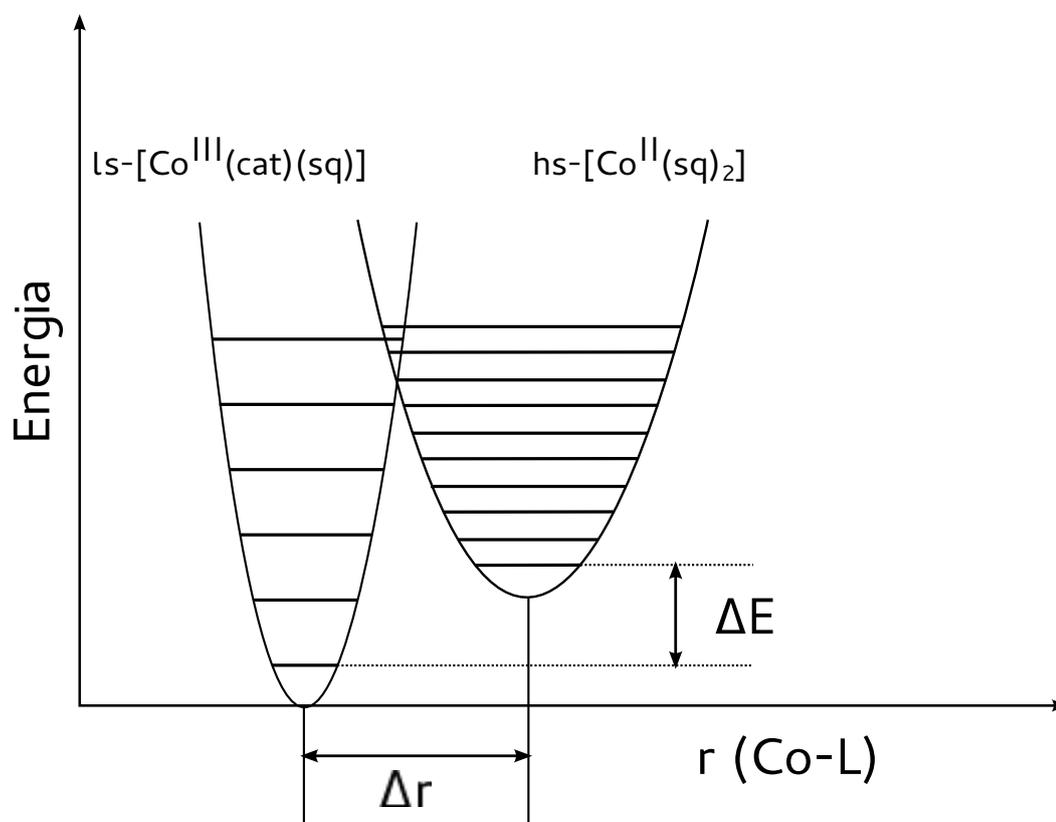


Figura 1.10: Representação dos poços de energia potencial dos tautômeros de valência, mostrando a coordenada de reação em relação a variação do comprimento Co–L, durante uma reação de interconversão.

A configuração nuclear, isto é, as posições dos átomos difere de um tautômero para outro principalmente nas ligações metal-ligante, sendo assim, é razoável considerar que a coordenada de reação para a transformação dada na tautomeria de valência é equivalente ao estiramento totalmente simétrico dos modos vibracionais Co–L. Esse modo sofre um desvio para valores menores de número de onda,⁴³ de $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ no $ls\text{--}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat})(\text{sq})]$ para $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ no $hs\text{--}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2]$.

Na figura 1.10 observa-se que a diferença de energia entre os níveis de mais baixa energia é dado por $\Delta E \approx \Delta H = H_{hs\text{--}Co^{\text{II}}} - H_{ls\text{--}Co^{\text{III}}}$ e que apresenta um valor positivo. Experimentos mostraram que esse valor de energia ΔH é da ordem de kT .^{7,20,43}

Tal como sistemas apresentando *spin crossover*, a interconversão entre os dois estados em um tautômero de valência é guiada pela variação de entropia do sistema. Tautomeria de valência é caracterizado, por um ganho grande de entropia, que se pode escrever da seguinte forma:

$$\Delta S = \Delta S_{hs\text{--}Co^{\text{II}}} - \Delta S_{ls\text{--}Co^{\text{III}}} = \Delta S_{elet} + \Delta S_{vib} > 0$$

O ganho entrópico é devido principalmente ao aumento dos números de estados eletrônicos e vibracionais. O aumento do número de estados eletrônicos é dependente do tipo de interação magnética que emerge da presença de elétrons desemparelhados no íon cobalto e no semiquinonato. Devido à simetria dos orbitais do metal, t_{2g} e e_g , os elétrons desemparelhados do semiquinonato podem interagir de maneira ferromagnética e antiferromagnética. Os orbitais parcialmente ocupados do semiquinonato (SOMO) e os orbitais e_g são ortogonais de maneira que uma interação ferromagnética é esperada de ambos, enquanto que os orbitais t_{2g} possuem a mesma simetria dos orbitais SOMO do semiquinonato, o que leva a uma interação antiferromagnética.

O aumento da ΔS_{elet} no tautômero $hs\text{--}Co^{2+}$ é devido à configuração eletrônica do íon metálico e também aos acoplamentos de *spin* entre Co^{2+} e os radicais semiquinonato. $hs\text{--}Co^{2+}$ possui três elétrons desemparelhados e os dois radicais semiquinonatos possuem um cada. As interações entre estes *spin* geram 16 ($4 \times 2 \times 2$) estados eletrônicos (g_{hs}): um sexteto ($S = \frac{5}{2}$), dois quartetos ($S = \frac{3}{2}$) e um duplete ($S = \frac{1}{2}$). O estado duplete é o de mais baixa energia devido ao acoplamento antiferromagnético. O tautômero $ls\text{--}Co^{3+}$ não possui spin desem-

parelhado ($S = 0$) e, portanto, o estado fundamental é um duplete já que o semiquinonato apresenta $S = \frac{1}{2}$. Esse tautômero forma um composto de valência mista, caracterizado por $\text{cat}^{2-} \longleftrightarrow \text{sq}^{\cdot-}$ e apresenta 4 estados eletrônicos (g_{ls}).

Face aos 16 estados eletrônicos do tautômero $h_s\text{-Co}^{2+}$ e aos 4 estados do tautômero $l_s\text{-Co}^{3+}$ pode-se calcular a contribuição eletrônica para a variação da entropia, ΔS_{elet} , por:

$$\Delta S_{elet} = R \times \ln \frac{g_{hs}}{g_{ls}} = R \times \ln\left(\frac{16}{4}\right) \approx 3 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Os valores estimados de ΔS^o são geralmente maiores que $25 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ indicando que a maior contribuição na variação da entropia é dada pelo termo vibracional, S_{vib} .⁷ A origem da maior contribuição vibracional deriva da ocupação dos orbitais antiligantes e_g^* no tautômero $h_s\text{-Co}^{2+}$ que causa um aumento dos comprimentos de ligação Co-L ou enfraquecimento da mesma. A consequência aparece na densidade de estados vibracionais que é maior para esse tautômero, como pode ser visto no diagrama da figura 1.10. Experimentalmente isto é constatado com a redução da frequência dos modos de estiramento das ligações metal-ligante durante a transição $h_s\text{-[Co}^{\text{II}}(\text{sq})(\text{sq})] \rightarrow l_s\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{cat})(\text{sq})]$.⁴³

De maneira qualitativa,[†] a baixas temperaturas, $T \Delta S$ é praticamente desprezível comparando com o valor de ΔH e conseqüentemente se $\Delta H > kT$ somente o estado $l_s\text{-Co}^{3+}$ é populado. De maneira oposta, em temperaturas maiores não se pode desconsiderar $T \Delta S$ e no equilíbrio ($t_{\frac{1}{2}}$) $\Delta H = T \Delta S$. Assim em altas temperaturas o estado $h_s\text{-Co}^{2+}$ estará quase completamente populado se ΔS apresentar valores suficientemente altos.

Os modelos termodinâmicos mostram que se ocorre um decréscimo na separação de energia, ΔH , entre as formas tautoméricas, ΔE , como consequência tem-se um decréscimo da $t_{\frac{1}{2}}$, assim o componente entropico necessita ser reduzido afim de que a mudança de estado seja termodinamicamente favorável.⁴³

[†] Considerando $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

1.4 Objetivos

O objetivo da tese é a síntese e caracterização de compostos de coordenação de cobalto e naftoquinonas que exibam tautomeria de valência.

Apesar de existir um número relativamente grande de estruturas apresentando tautomeria de valência, há pouca variação no tipo de quinonas utilizadas para tal fim. Os trabalhos são baseados em modificações estruturais em composto de cobalto e 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona. Não há na literatura compostos de coordenação preparados com naftoquinonas e o íon cobalto que exibam tautomeria de valência.

Dois exemplos são encontrados na literatura de compostos de coordenação formados por derivados de naftoquinonas com manganês e as conclusões são contraditórias em relação à presença de transferência eletrônica nesses compostos. No trabalho de Pierpont⁴⁴ não foi encontrada nenhuma evidência de transferência eletrônica metal-ligante no complexo derivado do anion da 2-hidroxi-3-metil-1,4-naftoquinona. Talvez por conta desse trabalho, não foi explorado a possibilidade de utilização de naftoquinonas como ligante em compostos de coordenação com objetivo de ter sistemas com transferência eletrônica. Porém, em 2009,⁴⁵ um composto polimérico de lapachol e manganês foi relatado como tendo transferência eletrônica metal-ligante, Mn^{2+} oxida a Mn^{3+} . As evidências da transferência eletrônica estão fundamentadas em dados estruturais, especificamente em pequenas variações de distâncias de ligações que não indicaram indubitavelmente a transferência eletrônica.

Naftoquinonas podem sofrer as mesmas reações redox das benzoquinonas. A escolha da naftoquinona se deve à presença de um anel aromático adicional que pode contribuir para estabilizar por ressonância as espécies mais reduzidas dos dioxolenos. Além disso, o anel aromático adicional pode formar interações intermoleculares, tanto do tipo π quanto interações de hidrogênio onde os átomos de hidrogênio ligados ao anel atuam como aceptores. Essas interações influenciam na cinética de interconversão entre as duas formas tautoméricas, de maneira que a sua presença ocasionalmente levaria a sistemas com temperaturas e ou cinética de interconversão diferentes dos compostos sintetizados com benzoquinonas.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Essa seção descreve de maneira sucinta as técnicas utilizadas na caracterização de tautômeros de valência. O foco da descrição está no tipo de informação que pode ser adquirido e sobretudo os resultados típicos que um tautômero de valência apresenta em cada técnica.

2.1 Difração de raios X de monocristais

Quando um feixe monocromático de raios X incide sobre uma amostra cristalina os átomos espalham a radiação de maneira elástica, ou seja, conservando a energia dos feixes incidentes e espalhados. A maior parte do espalhamento é causado pelos elétrons. O espalhamento é dependente do ângulo de incidência, sendo esta dependência descrita pelo fator de espalhamento atômico $f(h)$, em unidade de elétrons, que para um átomo esfericamente simétrico é descrito por

$$f(h) = \int U(r) [\text{sen}(2\pi hr)/(2\pi hr)] dr \quad (2.1)$$

onde $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ é a distribuição radial de elétrons e $h = \frac{2 \cdot \text{sen } \theta}{\lambda}$, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de incidência. Obviamente ocorrem espalhamentos inelásticos de raios X neste processo, porém eles não serão tratados neste trabalho.

Um cristal é constituído pela repetição infinita de uma unidade fundamental, chamada célula unitária, nas três direções do espaço. A presença de um número infinito de centros

espalhadores no cristal proporciona um padrão de difração do feixe de raios X incidente no qual são observadas interferências construtivas apenas em direções muito específicas. As interferências construtivas constituem uma rede, chamada rede recíproca, relacionada à rede da estrutura cristalina da qual ele deriva.⁴⁶

As intensidades difratadas são diretamente proporcionais ao quadrado do módulo do fator de estrutura, ou seja:

$$I(\vec{h}) \propto |F(\vec{h})|^2 \quad (2.2)$$

onde

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i (\vec{h} \cdot \vec{r}_j)] \quad (2.3)$$

Na expressão 2.3, \vec{h} é um vetor no espaço recíproco, \vec{r}_j é a posição do j -ésimo átomo na célula unitária, f_j é o fator de espalhamento (2.1) do átomo j ($f(0)$ é o número de elétrons do átomo) e N o número total de átomos na célula unitária. O fator de estrutura é uma quantidade complexa que possui amplitude $|F(\vec{h})|$ e uma fase relativa de $\phi(\vec{h})$ e pode ser escrito de forma resumida como:

$$F(\vec{h}) = |F(\vec{h})| \exp(i\phi(\vec{h})) \quad (2.4)$$

Como já descrito anteriormente, os elétrons são responsáveis pelo espalhamento dos raios X, sendo assim, existe uma relação entre os fatores de estrutura $F(\vec{h})$ e a densidade eletrônica para cada ponto dentro da célula unitária, que pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{(\vec{h})} F(\vec{h}) \exp[-2\pi i (\vec{h} \cdot \vec{r})] \quad (2.5)$$

A equação 2.5 mostra que a densidade eletrônica para um dado ponto na célula unitária é a Transformada de Fourier inversa dos fatores de estrutura.

É importante enfatizar que intensidades difratadas não nulas serão observadas somente quando a condição de difração, conhecida como Lei de Bragg, apresentada na equação 2.6, for obedecida. Essa condição estabelece que para um conjunto de planos cristalográficos espaçados de

$d = \frac{1}{h}$ (onde h é o módulo do vector $\vec{h} = h a^* + k b^* + l c^*$, onde h, k, l são números inteiros e a^*, b^*, c^* são vetores da rede recíproca), uma radiação de comprimento de onda λ sofrerá interferência construtiva somente para os ângulos que satisfaçam a igualdade.

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (2.6)$$

onde n são números inteiros. Em um cristal, os átomos podem estar deslocados de sua posição ideal tanto por efeitos térmicos (vibração periódica em torno da posição de equilíbrio) quanto por defeitos. Assim, instantaneamente, um cristal não é um objeto periódico sendo, portanto, necessário corrigir o fator de estrutura levando em conta este efeito. Para tanto, Debye⁴⁷ em 1914 introduziu um termo exponencial que reduz o fator de espalhamento atômico conforme descrito na equação abaixo

$$f_j^T(\vec{h}) = f_j(\vec{h}) T_j^{iso}(\vec{h}) = f(\vec{h}) \exp\left(-8\pi^2 U_j \operatorname{sen}^2 \theta / \lambda^2\right) \quad (2.7)$$

onde $U = \langle \vec{u} \cdot \vec{u} \rangle$, sendo \vec{u} o deslocamento instantâneo da posição de equilíbrio. U é conhecido como tensor de deslocamento isotrópico e em primeira aproximação pode ser estimado considerando-se que as amplitudes de vibração dos átomos são idênticas em todas as direções; assim uma representação gráfica da posição esperada para os átomos seria, neste caso, uma esfera. Porém como os átomos ligados apresentam amplitude de vibração diferentes ao longo das ligações químicas ou perpendiculares a elas, é introduzido a correção de $f(\vec{h})$ pelo tensor de deslocamento anisotrópico (T^{aniso}) descrito pela expressão:⁴⁷

$$f_j^T(\vec{h}) = f_j(\vec{h}) T_j^{aniso}(\vec{h}) = f(\vec{h}) \exp\left[-2\pi^2 \vec{h}^t U_j \vec{h}\right]$$

A representação da posição esperada de um átomo cuja vibração é descrita por um fator de deslocamento anisotrópico T^{aniso} é um elipsoide no qual as componentes U_{ii} dos eixos principais representam a amplitude quadrática dos média de vibrações ao longo daquelas direções. Com estas considerações, o fator de estrutura toma a seguinte forma:

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N f_j T_j \exp\left[-2\pi^2 (\vec{h} \cdot \vec{r}_j)\right] \quad (2.8)$$

sendo T_j expressão dos fatores de deslocamento isotrópicos ou anisotrópicos definidos anteri-

ormente.

Os raios X sofrem atenuação quando passam através da matéria e essa perda de intensidade se deve a processos inelásticos de interação da radiação com a matéria (absorção fotoelétrica, espalhamento Compton e Efeito Auger).⁴⁷ Sem entrar em detalhes sobre a natureza da interação, se um feixe de raios X de intensidade I_0 passa através de um material homogêneo de espessura x , a redução de intensidade dI para o elemento dx é proporcional a I e a dx . Então $dI = \mu I_0 dx$ onde o coeficiente de absorção linear:

$$\mu = \frac{n}{V_c} \sum_i n_i \mu_{ai} \quad (2.9)$$

n e V_c são o número de moléculas na célula unitária e o volume da mesma, respectivamente. A quantidade μ_a (coeficiente de absorção atômica) é dependente do elemento químico e é encontrado nas tabelas cristalográficas.⁴⁸

Tipicamente, em um experimento para determinação da estrutura tridimensional de um composto usando-se difração de raios X de monocristais, obtém-se um conjunto grande de intensidades difratadas por aquela amostra. O padrão de difração possui a simetria da estrutura cristalina. O procedimento para converter as intensidades medidas para uma forma mais adequada para a realização de cálculos é chamado de redução de dados. As intensidades medidas se relacionam com o fator de estrutura da seguinte maneira:

$$I(\vec{h}) = t^2 K |F(\vec{h})|^2 \quad (2.10)$$

aqui t é o fator de escala e K é o fator de correção; ambos incluem todas as correções necessárias para obter $|F(\vec{h})|$ a partir de $I(\vec{h})$. O fator de correção K geralmente depende das condições experimentais sendo as mais importantes delas: absorção e a correção de Lorentz (L) e de polarização (p), ou simplesmente Lp .⁴⁷

No fenômeno de difração de raios X ocorre a polarização parcial de um feixe difratado. Para corrigir esse efeito usa-se a correção da polarização. A correção de polarização depende somente do ângulo de espalhamento 2θ e pode ser expressa como:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.11)$$

Em um experimento real de difração, o cristal se movimenta durante as medições das intensidades $I(\vec{h})$, logo, é importante saber como cada reflexão \vec{h} entra e sai da condição de difração, ou seja, com que velocidade e ângulo de espalhamento 2θ . Assim reflexões distintas permanecem em condição de difração por intervalos de tempo diferentes e como a intensidade é diretamente proporcional ao tempo de exposição, há a necessidade de correção das intensidades medidas.⁴⁷ Matematicamente esta correção é dada por

$$L = \frac{1}{\text{sen } 2\theta} \quad (2.12)$$

Conforme mostrado na expressão 2.4 o fator de estrutura é um número complexo e os valores medidos de $I(\vec{h})$ não trazem informação de sua fase $\phi(\vec{h})$. Para a determinação da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ definida na equação 2.5 e, conseqüentemente, das posições atômicas, necessita-se o conhecimento das fases. Para tal vários métodos são utilizados entre eles, o que mais se destaca é o Método Direto.⁴⁹

O Método Direto considera que existe uma relação direta entre as amplitudes e as fases dos fatores de estrutura. Assim, conhecendo as amplitudes seria possível derivar as fases. Como as amplitudes são derivadas da densidade eletrônica da célula unitária, são estabelecidas relações entre um conjunto de amplitudes de forma a encontrar as fases mais prováveis para o fator de estrutura das mesmas. Para tanto, algumas premissas são consideradas e entre elas podemos citar: a densidade eletrônica em nenhum ponto da célula unitária pode ser negativa (positividade), os átomos são pontuais e iguais (discreteza) e a distribuição de átomos na célula unitária é aleatória.

De posse de um bom conjunto de fases iniciais, são calculadas as probabilidades dessas fases serem corretas e o quão confiáveis as mesmas são. O processo se repete até que a densidade eletrônica seja razoavelmente bem descrita de acordo com os vínculos impostos, tais como discreteza e positividade. Um modelo de estrutura é então construído pela inserção de átomos nas posição dos picos mais pronunciados da densidade eletrônica satisfazendo premissas químicas e geométricas tais como como número atômico (total de elétrons dos átomos) e distâncias interatômicas.

Determinando as coordenadas aproximadas dos átomos mais pesados presentes na estrutura pelo Método Direto, procede-se com o refinamento do modelo. Esse trabalho consiste em ajustes finos da densidade eletrônica e conseqüentemente dos fatores de estrutura. No refinamento são gerados mapas de diferença de densidade, obtidos usando-se os fatores de estrutura calculados $F_c(\vec{h})$ para o modelo proposto e os fatores de estrutura observados experimentalmente $F_o(\vec{h})$, assumindo para ambos a mesma fase $\phi(\vec{h})$. Conforme expressão 2.13.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} \left\{ |F_o(\vec{h})| - |F_c(\vec{h})| \right\} \exp(i\phi(\vec{h})) \quad (2.13)$$

Nesses mapas são analisadas: (i) a necessidade de inserção de novos átomos mais leves ou desordenados no modelo; (ii) a correção da posição atômica (r_j) e natureza química dos átomos já encontrados; (iii) a correção das componentes do tensor de deslocamento anisotrópico (U_{ij}) para cada átomo. Problemas como a presença de dois domínios cristalográficos com diferentes orientações (geminção) e imperfeições da amostras também podem ser corrigidos/modelados nesta etapa do trabalho. Obviamente a interpretação dos mapas de diferença está apoiada no conhecimento químico da estrutura a ser determinada como por exemplo, geometria típica de um fragmento e natureza das ligações químicas*.

Durante o refinamento, os fatores de estrutura calculados $F_c(\vec{h})$ e observados $F_o(\vec{h})$ são comparados após cada mudança do modelo de estrutura. É importante notar que as fases dos fatores de estrutura observados sempre são aproximadas pela fases calculadas, e que apenas o módulo do fator de estrutura é um dado genuinamente experimental. Matematicamente o refinamento da estrutura consiste da minimização, através do Método dos Mínimos Quadrados, das diferenças entre $F_c(\vec{h})$ e $F_o(\vec{h})$. Os índices estatísticos mostrados nas expressões 2.14 a seguir são utilizados para avaliação do modelo estrutural:⁴⁹

*Bancos de dados como o CCDC (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/CSD.aspx>), ICSD (<http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>) e PDB (<http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>) disponibilizam a estrutura tridimensionais de compostos orgânicos/organometálicos, inorgânicos e proteínas/macromoléculas respectivamente, cujas estruturas foram determinadas por técnicas de difração de raios X, nêutrons e elétrons nos últimos 100 anos.

$$R = \frac{\sum_{\vec{h}} ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}, wR = \sqrt{\left[\frac{\sum_{\vec{h}} [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w [(F_o^2)]^2} \right]} S = \sqrt{\left[\frac{\sum_{\vec{h}} [w (F_o^2 - F_c^2)]^2}{N - p} \right]} \quad (2.14)$$

onde $w = \frac{1}{\sigma(F_o^2)}$, N é o número de observáveis e p número de parâmetros.

Caso os números apresentados nos índices nas expressões 2.14 sejam razoáveis e a estrutura apresente consistência do ponto de vista químico, o modelo usado no cálculo das intensidades é considerado correto, caso contrário uma análise criteriosa dos dados ou até mesmo o uso de modelos de desordenamento estrutural, ou de geminação devem ser empregados na tentativa de adequação do modelo.

O estudo de tautômeros de valência por difração de raios X em função da temperatura é de fundamental importância na caracterização do fenômeno. A importância reside no fato da transferência eletrônica e consequente mudança de estado de oxidação $ls-Co^{III} \leftrightarrow hs-Co^{II}$ que acompanha a tautomeria de valência modificar de maneira drástica a estrutura cristalina. A estrutura cristalina sofre variações nas distâncias de ligação metal-ligante e nos ligantes α -dioxolenos. Como mencionado anteriormente, a ocupação dos orbitais antiligantes e_g^* na configuração $hs-Co^{2+}$ faz com que as distâncias de ligação $Co^{2+}-L$ nesse estado sejam 0,1-0,18 Å maiores.^{7,13} Adicionalmente, as distâncias de ligação C-O e C-C dos ligantes dioxolenos sofrem alterações que determinam o estado de oxidação desse ligante, ou seja, se o mesmo encontra-se como catecolato ou semiquinonato. As ligações C-O no catecolato apresentam valores maiores que 1,34 Å, enquanto que no semiquinonato a ligação C=O apresenta valores de comprimento menores que 1,30 Å. As ligações C-C refletem a maior aromaticidade do catecolato frente ao semiquinonato, assim as distâncias de ligação para o primeiro são maiores do que aquelas encontradas para $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ de benzoquinonas substituídas (1,478(11) Å).⁵⁰ A ligação C-C vizinha aos dois átomos de oxigênio nos dioxolenos é mais curta no catecolato e apresenta valores intermediários no semiquinonato quando comparados com a benzoquinona substituída.⁵⁰

2.2 Ressonância paramagnética eletrônica - EPR

Sistemas apresentando elétrons desemparelhados quando submetidos a um campo magnético externo absorvem radiação eletromagnética somente em determinados valores de energia. A energia da radiação absorvida está relacionada com os estados eletrônicos possíveis e as orientações de *spin* eletrônico possíveis do sistema.

Definimos a energia E de um dipolo magnético $\vec{\mu}$ imerso em um campo magnético \vec{B} como sendo o produto escalar entre essas duas grandezas vetoriais

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.15)$$

Podemos escrever um Hamiltoniano ($\hat{\mathcal{H}}$) tal que:

$$\hat{\mathcal{H}} = \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.16)$$

Sabe-se que o momento magnético $\vec{\mu}$ de um elétron é proporcional ao seu momento angular de *spin*, de forma que podemos escrever as seguintes expressões, para o momento magnético e o Hamiltoniano da interação desse momento com um campo magnético:

$$\vec{\mu} = g_e \gamma_e \vec{S} \quad (2.17)$$

e

$$\hat{\mathcal{H}} = -g_e \gamma_e \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (2.18)$$

onde g_e é uma constante de proporcionalidade que para o elétron livre vale $g_e = 2,002319$ e γ_e é a razão giromagnética que é definida por $\gamma_e = -\frac{e}{2m_e}$ sendo e a carga do elétron e m_e sua massa.

Para um campo magnético \vec{B}_0 na direção z a expressão 2.18 pode ser reescrita como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -g_e \gamma_e \vec{B}_0 \cdot S_z \quad (2.19)$$

O *spin* S_z para um elétron desemparelhado assume valores $m_s \hbar$ com $m_s = +\frac{1}{2}$ (estado α) ou $m_s = -\frac{1}{2}$ (estado β). Portanto, a expressão dos níveis de energia do *spin* eletrônico em um campo magnético externo é:

$$E_{m_s} = -g_e \gamma_e m_s \hbar B_0 = g_e \mu_B m_s B_0 \quad (2.20)$$

Onde $\mu_B = -\gamma_e \hbar$ e é conhecido como magneto de Bohr. Na ausência de um campo magnético externo os estados com diferentes valores de m_s possuem a mesma energia, isto é, são degenerados. Quando um campo é aplicado a degenerescência é removida (efeito Zeeman) e o estado com $m_s = +\frac{1}{2}$ terão energia maior que o estado com $m_s = -\frac{1}{2}$.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica permite medir as frequências de ressonância paramagnética eletrônica de uma amostra submetida a um campo magnético externo. Assim, a amostra contendo elétrons desemparelhados é submetida a uma onda eletromagnética com frequência fixa na região de micro-ondas, enquanto o campo magnético é variado. Quando ocorre a ressonância entre os *spin* eletrônicos e a radiação incidente observa-se uma transição entre os estados ($\beta \rightarrow \alpha$) que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 - \left(-\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \right) = g_e \mu_B B_0 \quad (2.21)$$

$$\Delta E = h \nu = g_e \mu_B B_0 \quad (2.22)$$

Considerando um elétron livre, o efeito do campo magnético e da radiação de micro-ondas aplicados tem efeito limitado do ponto de vista prático, pois o espectro de ressonância dessa espécie consistiria somente de uma linha, sendo que a única informação útil obtida do experimento seria o valor de g_e . Contudo, para outros sistemas eletrônicos outras interações estão presentes, de forma a produzir um espectro com várias linhas.

A característica mais importante em um espectro EPR é a presença de linhas hiperfinas, que é o desdobramento de linha principal, causado pelo efeito Zeeman, em componentes adicionais. As linhas hiperfinas são caracterizadas pela interação do dipolo magnético do *spin*

do elétron com o dipolo magnético derivado do *spin* nuclear. As interações hiperfinas podem ser anisotrópicas ou isotrópicas: as primeiras dependem da orientação enquanto que a últimas são independentes da orientação do campo magnético aplicado.

O operador Hamiltoniano que descreve a interação hiperfina isotrópica, a interação entre *spin* eletrônico \vec{S}_z e o *spin* nuclear \vec{I}_z , é escrito como:

$$\hat{\mathcal{H}}_{HF} = h a \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z \quad (2.23)$$

Sendo que a é conhecida como constante isotrópica de acoplamento hiperfino e h é a energia de interação entre o *spin* eletrônico e o *spin* nuclear.

Para um átomo de hidrogênio, o operador Hamiltoniano de *spin* pode ser escrito como a soma da interação de Zeeman mais a interação hiperfina, assim:

$$\hat{\mathcal{H}}_{HF} = -g_e \gamma_e \vec{B}_0 \cdot \vec{S}_z + h a \vec{S}_z \cdot \vec{I}_z \quad (2.24)$$

Isto é, o campo magnético aplicado B_0 é diferente do campo magnético efetivo sentido pelo elétron devido à presença de um campo magnético gerado pelo núcleo. Dependendo da orientação do *spin* nuclear, I , o campo gerado pelo mesmo contribuiu positivamente ou negativamente ao campo aplicado externamente. Desta maneira podemos escrever uma nova expressão para a frequência de ressonância 2.22:

$$h \nu = g_e \mu_B B_0 + h a m_I \quad (2.25)$$

Quando a é zero, a transição ocorre no campo magnético $B_0 = \frac{h \nu}{g_e \mu_e}$, do contrário, as transições ocorrerão em dois campos magnéticos diferentes tal que $B = \frac{h \nu}{g_e \mu_e} - \frac{a}{2}$ para $m_I = +\frac{1}{2}$ e $B = \frac{h \nu}{g_e \mu_e} + \frac{a}{2}$ para $m_I = -\frac{1}{2}$ sendo que $a = \frac{h A_0}{g \mu_N}$. A figura 2.1 apresenta um diagrama dos níveis de energia ($S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$) quando aplicado um campo magnético constante. As linhas sólidas (b e c) apresentam as transições induzidas pela radiação de micro-ondas com a interação hiperfina, enquanto que a linha tracejada (a) apresenta a transição sem a presença da interação hiperfina.

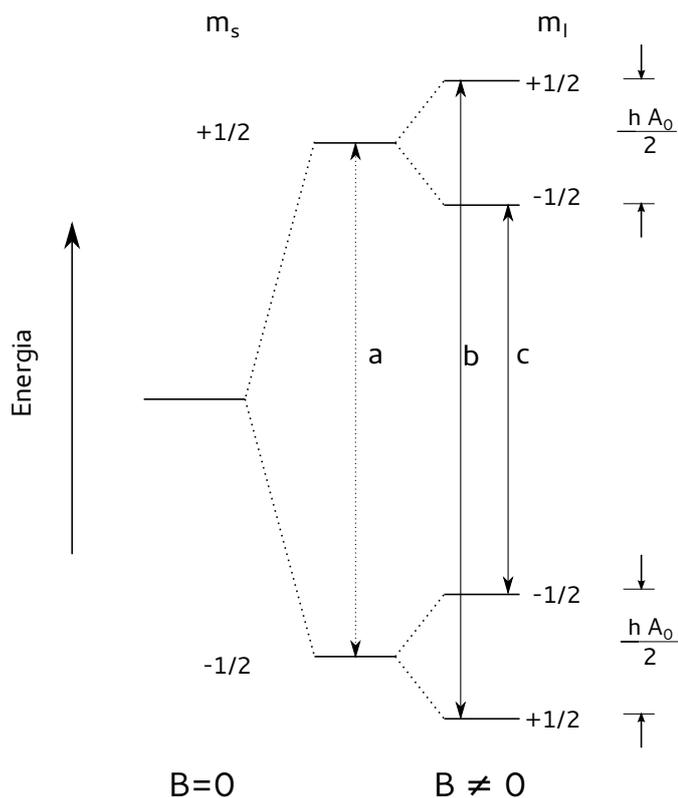


Figura 2.1: Níveis de energia de um átomo de hidrogênio em um campo magnético constante, onde a linha tracejada *a* representa a transição na ausência de interação hiperfina. As linhas *b* e *c* representam as transições permitidas na presença da interação hiperfina.

A aplicação da técnica de EPR em tautômeros de valência de cobalto e dioxolenos está focada na observação de um sinal relativo a uma espécie radicalar acoplada com o íon cobalto. Íons $h_s\text{-Co}^{2+}$ ($S = \frac{3}{2}$, $I = \frac{7}{2}$, 100% ^{59}Co) somente apresentam sinais de EPR a temperaturas abaixo de 50 K em razão da rápida relaxação dos *spin* eletrônicos, causando um alargamento nos espectros que impede sua observação à temperatura ambiente.⁵¹ Em relação ao íon $l_s\text{-Co}^{3+}$ ($S = 0$, $I = \frac{7}{2}$), não é observado sinal de EPR devido à ausência de elétrons desemparelhados.

A informação principal provinda do espectro de EPR é a localização e valência dos *spin* eletrônicos nos compostos de coordenação de cobalto-dioxolenos. No caso dos tautômeros de valência essa informação está concentrada na interação hiperfina do cobalto. Nos espectros medidos à baixa temperatura um sinal centrado em $g \simeq 2$ relativo à espécie radicalar ($S = \frac{1}{2}$), desdobra-se em oito linhas hiperfinas em virtude da interação com o *spin* nuclear do íon cobalto

($I = \frac{7}{2}$).^{52,53} Os valores típicos de a encontrados para esses compostos são menores que 30 G. Geralmente à baixa temperatura, quando se forma um vidro com o solvente utilizado, os espectros apresentam-se anisotrópicos como consequência das interações dos centros ativos com átomos da vizinhança. Um exemplo de espectro de EPR é apresentado na figura 2.2, o composto [Co(3,5-dbsq)(3,6-dbcac)phen] foi medido a 90 K em solução de 2-metil-ciclohexano e retirado de Adams *et al.*³⁷

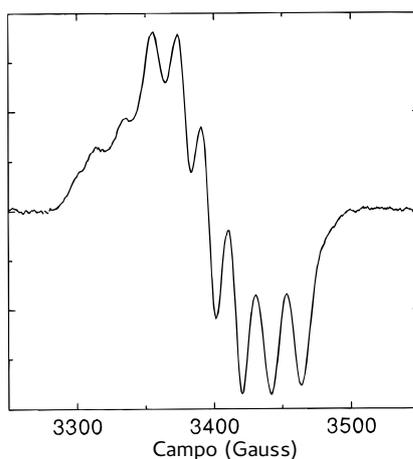


Figura 2.2: Espectro EPR do composto [Co(3,5-dbsq)(3,6-dbcac)phen] medido à 90 K em solução de 2-metil-ciclohexano e retirado de Adams *et al.*³⁷

Experimentos de EPR são uma poderosa ferramenta no estudo de tautômeros de valência, já que elucidam a presença e a localização de densidade de *spin*, e especialmente, permitem a determinação de parâmetros cinéticos obtidos em experimentos realizados em diferentes temperaturas e condições de iluminação. Além disso, experimentos de foto-indução podem ser realizados conjuntamente para o estudo de estados excitados ou metaestáveis.⁵⁴

2.3 Espectroscopia ótica

Espectroscopia ótica na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e no infravermelho (IV) constituem técnicas fundamentais na caracterização da tautomeria de valência.⁷ A principal informação obtida é sobre a existência de espécies eletronicamente distintas, sendo a informação

estrutural relegada às técnicas de difração de raios X de monocristais. Geralmente, a informação em relação à presença de duas espécies é obtida em experimentos nos quais as condições experimentais, no caso temperatura, são variadas para se induzir a presença majoritária de uma espécie em relação à outra.

Com a mudança de estado eletrônico de $h_s\text{-Co}^{2+}$ para $l_s\text{-Co}^{3+}$ mudanças óticas drásticas ocorrem nos compostos. A mais evidente delas é a mudança de cor da solução e/ou da amostra sólida. Quando experimentos na região do UV-vis são realizados, uma banda intensa de absorção características de $h_s\text{-Co}^{2+}$ centrada em 780 nm, com um ombro centrado em 660 nm são observados. Uma outra banda em 548 nm também é observada, sendo essa característica da transição de campo ligante. A banda em 780 nm é atribuída à banda de transferência de carga metal-ligante.^{20,37,52}

Quando a espécie dominante é a $l_s\text{-Co}^{3+}$, uma banda de absorção intensa centrada em 600 nm com um ombro na região de 700-730 nm é observada.^{20,37,52} As bandas para esse tautômeros são associadas a transferências eletrônicas ligante-metal em virtude da disposição dos orbitais moleculares formados, vide figura 1.9a. Os espectros de UV-vis em diferentes temperaturas apresentam uma característica importante em relação à presença de duas formas tautoméricas. Tratam-se de pontos *isosbéticos*, nos quais as absortividades molares são as mesmas para as duas espécies.

Na região do infravermelho (IV) as informações relativas à interconversão $h_s\text{-[Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2]$ para a forma $l_s\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{cat})(\text{sq})]$ se encontram de forma difusa no espectro devido à presença de muitos modos vibracionais com bandas de absorção superpostas, especificamente, C=O e C=C. Porém, alguns modos vibracionais sofrem mudanças significativas causadas pela transferência eletrônica metal-ligante, e conseqüente, mudança nos estados de oxidação do ligantes dioxolenos e do íon metálico.⁵⁵ De maneira geral, essa informação está contida no modo vibracional $\nu\text{C-O}$ que apresenta bandas em 1600-1675 cm^{-1} para quinonas, em 1400-1500 cm^{-1} semiquinonatos⁵⁶ e em regiões de mais baixas energias,⁵⁷ 1250 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} , para catecolatos.

Espectros na região do IV também trazem informação de natureza conceitual em relação aos tautômeros de valência. A banda intensa e larga que emerge na região do infravermelho

próximo, $4000-4500\text{ cm}^{-1}$, é atribuída à transferência de carga entre o par de valência mista $\text{cat}^{2-} \leftrightarrow \text{sq}^-$. Essa banda é característica da presença do estado $ls\text{-Co}^{3+}$, já que nesse tautômero observa-se a presença de dois ligantes do tipo dioxolenos com estados de oxidação distintos. Na figura 1.9a é possível notar que os orbitais de fronteira ($\pi^*\text{-sq}^-$ e $\pi^*\text{-cat}^{2-}$) estão predominantemente distribuídos sobre os ligantes dioxolenos responsáveis pela formação do composto de valência mista.

Capítulo 3

Síntese e Caracterização

Esse capítulo foi dividido em duas seções as quais descrevem a síntese dos compostos estudados de acordo com a naftoquinona utilizada na síntese dos compostos de coordenação. A primeira seção descreve a síntese e a caracterização dos compostos de coordenação de cobalto e 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lausona). A segunda seção descreve a síntese e caracterização da 4-metoxi-1,2-naftoquinona e a 1,2-naftoquinona e os compostos de coordenação de cobalto sintetizados com essa última. As condições experimentais e os equipamentos utilizados nas caracterizações também são descritos de maneira sucinta.

Também foram listados os programas computacionais utilizados em cada parte do trabalho, assim como os critérios de convergência adotados nos cálculos *ab initio* realizados.

3.1 Compostos com lausona

3.1.1 Métodos e Materiais

Essa seção descreve as sínteses e os equipamentos utilizados na caracterização dos compostos de coordenação de cobalto e 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lausona).

Os dados de espectroscopia na região do infravermelho foram coletados em pastilha de KBr previamente moída em ágata e seca a 300 K em mufla. O equipamento utilizado foi um

espectrômetro Perkin-Elmer GX FTIR operando na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com 2 cm^{-1} de resolução.

Os dados de espectroscopia na região do ultravioleta e visível foram coletados no espectrômetro Shimadzu UV-3600 na faixa de 1200-250 nm com resolução de 1 nm, tendo sido as amostras dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO).

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados com amostras de concentração de $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dos compostos em acetonitrila, com NH_4ClO_4 como eletrólito de suporte e varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Foi utilizada uma célula com três eletrodos e um potenciostato PG29 Omnimetra. A configuração de eletrodos utilizados foi platina como eletrodo de trabalho, o de referência Ag|AgCl em solução saturada de KCl e o eletrodo auxiliar de platina. Os potenciais medidos estão referenciados ao potencial padrão do eletrodo de calomelano, *SCE*.

As medidas da banda X de EPR em amostras sólidas e em solução, foram realizadas em um equipamento personalizado operando em aproximadamente 9,38 GHz produzido por Klystron (Varian) com potência de 500 mW e equipado com uma cavidade cilíndrica comercial da Bruker. Para os experimentos realizados em baixa temperatura foi utilizado um equipamento Oxford He-flux que permite a realização de medidas entre 10 a 350 K.

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyser. Os teores de Co foram determinados utilizando-se espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 acoplado a um forno de grafite Hitachi.

Os experimentos de difração de raios X foram realizados no difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI usando monocromador de grafite com uma fonte de radiação de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) ou radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) usando espelho monocromador. A temperatura foi controlada utilizando-se o equipamento Oxford Cryojet com precisão de $\pm 2 \text{ K}$. O equipamento de difração é equipado com um detector de área do tipo CCD. A integração dos dados foi realizada utilizando-se o pacote Crysalis.⁵⁸ Os parâmetros finais de células unitárias foram ajustados utilizando-se todas as reflexões observadas. Correção de absorção analítica das intensidades difratadas foram realizadas utilizando o pacote Crysalis e correção analítica

por faces.⁵⁹ O programa XPREP⁶⁰ foi utilizado na redução dos dados e na identificação dos grupos de espaço. Todas as estruturas foram resolvidas por método direto usando o programa SHELXS.⁶⁰ Para cada composto, as posições de todos os átomos puderam ser determinadas inequivocamente por mapas de diferença de Fourier sucessivos. Refinamentos foram realizados usando o programa SHELXL⁶⁰ baseado em uma rotina de mínimos quadrados de F^2 de matriz completa. Todos os átomos foram refinados anisotropicamente, exceto os átomos de hidrogênio ou quando relatado. Os átomos de hidrogênio foram adicionados nas estruturas em posições idealizadas e refinamentos sucessivos foram realizados com um modelo de corpo rígido.⁶¹

Para os cálculos *ab initio* realizados nessa parte do trabalho foi utilizado o pacote Firefly QC⁶² que é parcialmente baseado no código fonte do pacote GAMESS US⁶³ usando as funções de base B3LYP/6-31G(d,p). Os critérios de convergência utilizados foram 0,0001 e 0,000033 a.u. (unidades atômicas) para gradiente e deslocamento máximos, respectivamente. As frequências vibracionais foram conferidas para assegurar que o mínimo global fora encontrado. Os aplicativos Gabedit⁶⁴ e Molden⁶⁵ foram utilizados no pré e pós processamento dos dados.

Foram sintetizados e completamente caracterizados quatro novos compostos de coordenação de lausonato, cobalto e ligantes auxiliares nitrogenados. São eles: $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{im})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{phen})] \cdot 2 \text{ THF}$, $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{bpy})]$ e $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{bpy})] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ sendo que lau=lausonato, im=imidazol (1,3-diazole), phen=1,10-fenantrolina e bpy=2,2'-bipiridina. Todos os solventes e reagentes utilizados nessa seção foram utilizados conforme recebidos e sem prévia purificação. A vidraria utilizada nas sínteses e análises foram secas em estufa a 100 °C.

As soluções formadas pela lausona apresentam cor laranja intensa. Após adição de base, trietilamina, a cor da solução muda para vermelho devido à formação do lausonato e se intensifica com a adição de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Um esquema reacional é apresentada na figura 3.1.

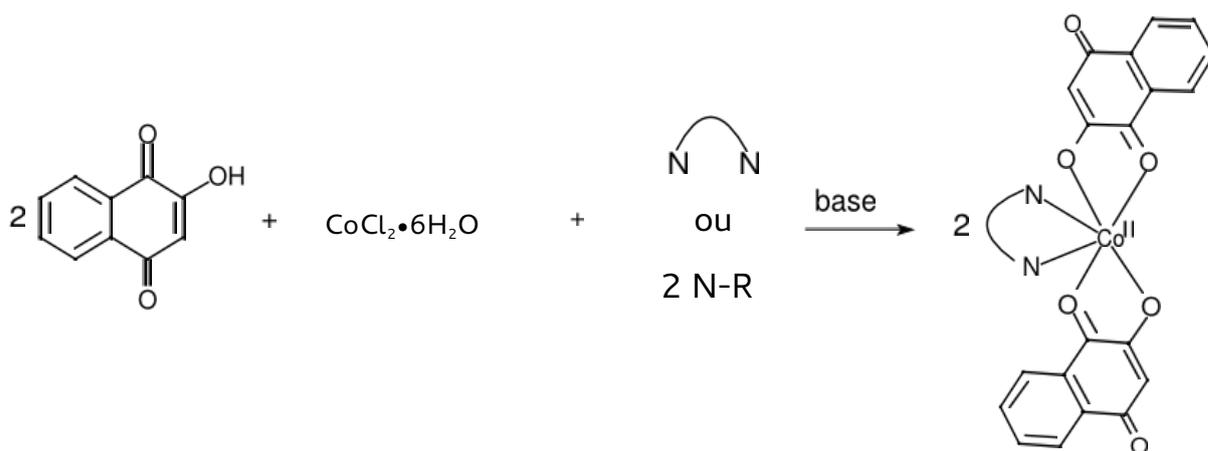


Figura 3.1: Esquema reacional dos compostos de coordenação de lausona e cobalto.

3.1.2 Síntese

Composto $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{Im})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$

1 mmol (0,1742 g) de lausona foi dissolvido em 30 mL de tolueno e em seguida 1,05 mmol (0,15 mL) de trietilamina foi adicionado sob agitação produzindo uma solução de lausonato e de trietilamônio. À solução de lausonato 0,5 mmol (0,1190 g) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ foi adicionado sob agitação por 30 minutos e em seguida 10 mL de solução de imidazol (1 mmol, 0,6807 g), em tolueno, foram adicionados em gotas. A solução resultante foi agitada por mais 30 minutos, e depois desse período, mantida em repouso para evaporação lenta do solvente. Os primeiros cristais vermelho-escuro foram observados depois de 48 horas e alguns foram selecionados para experimento de difração de raios X de monocristais. O cristais restantes foram lavados com metanol à 5 °C e depois secos em dessecador sob pressão reduzida por 12 horas. O material obtido foi usado para análise elementar (AE), absorção atômica (AA), espectroscopia na região do infravermelho (IR) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Rendimento 65%. Análise Elementar: Calculado $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_6$ C, 57,68 %; H, 3,35 %; Co, 10,89 %; N, 10,35 %. Encontrado C, 58,13% H, 3,08%; Co, 11,29%; N, 11,12%. IR: (4000-400 cm^{-1} em KBr) 3340, 3130, 1642, 1590, 1550, 1376, 1290, 1250, 1130, 1070, 990, 730, 490, 450.

Composto [Co(lau)₂(phen)] · 2 THF

Uma solução contendo 1 mmol (0.1762 g) de lausona em 10 mL de tetraidrofurano (THF) foi tratada com 1,05 mmol (0,15 mL) de trietilamina sob agitação e em seguida, 0,5 mmol (0,1224 g) de CoCl₂ · 6 H₂O dissolvido em 15 mL de THF, foi adicionado lentamente à primeira solução. À solução vermelha resultante foi adicionado sob agitação 0,5 mmol (0,0901 g) de 1,10-fenantrolina dissolvido em THF. Imediatamente houve a formação de um precipitado branco (cloreto de trietilânionio) que foi filtrado. A solução foi resfriada a -10 °C e cristais com qualidade suficiente para experimentos de difração de raios X foram recolhidos depois de 48 horas. Rendimento 84%. O material foi seco em dessecador sob pressão reduzida por 12 horas. O material obtido foi usado para análise elementar (AE), absorção atômica (AA), espectroscopia na região do infravermelho (IR) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Análise Elementar: Calc. C₃₂H₁₈CoN₂O₆ C, 65,65 %; H, 3,10 %; Co, 10,07 %; N, 4,79 %. Encontrado C, 65,41%; H, 2,75%; Co, 9,32%; N, 5,37%. IR: (4000-400 cm⁻¹ em KBr) 3400, 3060, 1620, 1570, 1520, 1428, 1340, 1220, 1150, 1100, 845, 710, 620.

Composto [Co(lau)₂(bpy)] e [Co(lau)₂(bpy)] · CH₃C₆H₅

Uma solução de lausonato e trietilamônio foi preparada pela adição de 1 mmol (0.1762 g) de lausona em 40 mL de tolueno seguida pela adição de 1,05 mmol (0,15 mL) de trietilamina sob agitação. Em seguida 0,5 (0,1190 g) mmol de CoCl₂ · 6 H₂O em 10 mL de metanol foi adicionado sob agitação à solução inicial de lausonato de trietilamônio e cloreto de cobalto. Posteriormente 0.5 mmol (0,0781 g) de 2,2'-bipiridina em 5 mL de tolueno foi adicionado lentamente gota-a-gota. A solução final foi deixada evaporando à temperatura ambiente por cinco dias quando os primeiros cristais foram observados e separados para experimentos de difração de raios X, os quais revelaram a presença de duas formas cristalinas distintas: [Co(lau)₂(bpy)] puro e [Co(lau)₂(bpy)] solvatado com tolueno. Os cristais formados foram lavados com metanol à 5 °C e em seguida foram secos em dessecador sob baixa pressão por 24 horas. 45% rendimento. O material obtido foi usado para análise elementar (AE), absorção atômica (AA), espectroscopia na região do infravermelho (IR) e ressonância paramagnética

eletrônica (EPR). Análise Elementar: Calc. $C_{30}H_{18}CoN_2O_6$ C, 64,18 %; H, 3,23 %; Co, 10,50 %; N, 4,99 %. Encontrado C, 63,50%; H, 2,90%; Co, 9,71%; N, 4,88. IR: (4000-400 cm^{-1} em KBr) 3440, 3100, 3070, 1628, 1590, 1557, 1470, 1440, 1370, 1278, 1120, 1000, 840, 780, 735, 495.

3.2 Compostos com 1,2-naftoquinona

3.2.1 Métodos e Materiais

Essa seção descreve a síntese dos ligantes 4-metoxi-1,2-naftoquinona e 1,2-naftoquinona, e também a síntese dos compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinonas.

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho apresentados nessa seção foram obtidos no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR da marca Bruker e durante os experimentos as amostras em estado sólido eram mantidas sob vácuo. Os valores de transmissão foram normalizados.

Os experimentos de espectroscopia na região do ultravioleta e visível foram realizados no equipamento UV-1800 UV-Vis da marca Shimadzu com resolução de 1 nm em diferentes solventes. As soluções foram preparadas em atmosfera de $N_{2(g)}$ e assim mantidas para análise. As concentrações em quantidade de matéria não foram determinadas devido a falta de certeza nas massas moleculares dos compostos.

Os experimentos na banda X de EPR foram realizados em um espectrômetro IBM-Bruker E200SRC. As soluções foram preparadas em atmosfera $N_{2(g)}$, em seguida desgaseificadas e mantidas sem contato com o meio atmosférico. Para ajuste dos dados experimentais de EPR foi utilizado o pacote EasySpin⁶⁶ distribuído gratuitamente. A rotina de ajuste de espectros isotrópicos e anisotrópicos foi utilizado com o método de ajuste de mínimos quadrados.

As estruturas da 1,2-naftoquinona, 4-metoxi-1,2-naftoquinona e da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona foram otimizadas utilizando-se o pacote Firefly QC.⁶² Os critérios de convergência utilizados foram 0,0001 e 0,000033 a.u. (unidades atômicas) para gradiente e deslocamento máximos,

respectivamente. As frequências vibracionais foram conferidas para assegurar que o mínimo global fora encontrado.

Os compostos de coordenação, [Co(naft)₂bpy] e [Co(naft)₂tmeda] tiveram suas estruturas otimizadas utilizando-se a Teoria do Funcional de Densidade, DFT, com o funcional B3LYP*⁶⁷ implementados no pacote ORCA.⁶⁸ Os *spin* eletrônicos foram considerados independentemente por se tratar de sistemas com elétrons desemparelhados, assim cada *spin* eletrônico está sujeito a um potencial SCF (*Self Consistent Field*) separado. Os átomos leves (O, C e H) foram representados pelo conjunto de funções de base 6-311++G(d,p) enquanto que o cobalto foi representado pelo conjunto de funções de Wachters.⁶⁹ Os aplicativos Gabedit⁶⁴ e Molden⁶⁵ foram utilizados no pré e pós processamento dos dados. Todos os pacotes e programas citados anteriormente são de livre acesso.

Uma célula eletroquímica provida de um eletrodo de trabalho de carbono, prata como eletrodo de referência e platina como eletrodo auxiliar foi utilizada na aquisição dos dados de voltametria cíclica. O potenciostato da marca Bio-logic modelo SP 200 foi ligado aos eletrodos. Uma solução 0,1 mol/L de tetrabutilamônio hexa-fluorofosfato (C₁₆H₃₆F₆NP) foi utilizada como eletrolito de suporte. Ferroceno (*Fc/Fc*⁺) foi utilizado como referência interna. O solvente utilizado nos experimentos de voltametria cíclica foi diclorometano (DCM) seco e purgado com N_{2(g)}. Os potenciais são relativos ao eletrodo de calomelano (SCE).

Os experimentos de Cromatografia de camada delgada (CCD,) quando não especificados, foram realizados utilizando-se placas de Sílica XG TLC Plates, w/UV254, aluminum backed, 200um, 20x20cm.

Quando não especificado, os solventes utilizados nessa seção foram utilizados sem prévio tratamento.

Para síntese da 1,2-naftoquinona foram utilizados 1-naftol e 2-naftol juntamente com periodato, na forma de um reagente de Dess-Martin.⁷⁰ Iodo hiper-valente foi sintetizado a partir do ácido 2-iodo-carboxílico.

Cinco novos compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona foram sintetizados em atmosfera de N_{2(g)} utilizando-se de *glovebox* e técnicas associadas à linha de vácuo. São eles:

[Co(naft)₂bpy], [Co(naft)₂tmeda], [Co(naft)₂(4-CN-py)₂], [Co(naft)₂dpa] e [Co(naft)₂dmap], onde naft=1,2-naftoquinona, tmeda=*N,N,N',N'*-tetrametiletano-1,2-diamina, 4-CN-py=4-ciano-piridina, dpa=2,2'-dipiridilamina e dmap=4-dimetilamino-piridina. Esses novos compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona foram sintetizados usando-se [Co₂(CO)₈] como fonte de Co(2⁺). Todos os procedimentos de manipulação do [Co₂(CO)₈] foram realizados em atmosfera de N_{2(g)}. Dicobalto octacarbonil foi purificado por ressublimação com auxílio de gelo seco sob pressão reduzida de 40 millitorr.

3.2.2 Síntese

4-Metoxi-1,2-naftoquinona

A síntese do composto 4-metoxi-1,2-naftoquinona seguiu procedimento adaptado de Takizawa⁷¹ *et al.* A figura 3.2 esquematiza a reação realizada. CuCl₂ foi preparado após aquecimento de CuCl₂ · 2 H₂O à 60 °C sob pressão reduzida de 100 millitorr. 2-naftol foi previamente seco sob vácuo em pressão constante de 40 millitorr. O metanol utilizado na reação foi previamente seco com CaH₂ sob refluxo e destilado em atmosfera de N_{2(g)}.

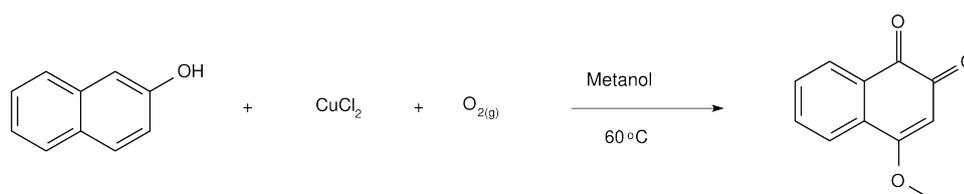


Figura 3.2: Esquema reacional utilizado na síntese do composto 4-metoxi-1,2-naftoquinona.

2 mmol (0,2900 g) de 2-naftol e 2 mmol (0,2689 g) de CuCl₂ foram misturados em 80 mL de metanol anidro. A solução verde formada foi mantida à 60 °C sob agitação por 40 horas. A reação foi monitorada usando cromatografia de camada delgada tendo como eluente a mistura tolueno:acetato de etila (10:1 v/v). Após total consumo do material de partida, 2-naftol, a mistura reacional foi concentrada sob pressão reduzida até secura completa. O sólido obtido foi filtrado em funil de placa porosa sinterizado e lavado em diclorometano

(CH₂Cl₂). Em seguida, a fase orgânica, aproximadamente 50 mL, foi lavada em um funil de separação com 20 mL de água. Esse procedimento foi repetido três vezes. A fase orgânica resultante foi seca com excesso de MgSO₄ e concentrada novamente. Cromatografia radial preparativa (Chromatotron[®] 7924T) foi utilizada na purificação do material. A espessura do disco utilizado foi de 4 mm e a sílica gel utilizada foi de 60 mesh com indicador fluorescente de 254 nm. O eluente utilizado foi uma mistura tolueno:acetato de etila (10:1). Duas faixas de cores foram observados no disco, sendo uma laranja, que é o produto, e outra amarela que apresentou impurezas. A solução laranja foi concentrada e o sólido resultante foi seco sob pressão reduzida (50 millitorr) durante 24 horas, rendimento de 15% (0,0536 g). O produto foi caracterizado por IR, RMN e voltametria cíclica. A faixa de fusão do sólido obtido foi entre 165-172 °C. IR - ATR (4000-400 cm⁻¹): 3056, 2927, 2921, 2852, 1700, 1666, 1647, 1606, 1587, 1562, 1436, 1369, 1243, 973, 850, 768, 718, 553, 509. RMN de ¹H (300 Mhz; CHCl₃-d₁) δ(ppm) 4,03 (OCH₃, 3H, singleto), 5,99 (H_{ar}, 1H, singleto), 8,12 (H_{ar}, 1H, dupleto), 7,89 (H_{ar}, 1H, dupleto), 7,59 (H_{ar}, 1H, tripleto), 7,70 (H_{ar}, 1H, tripleto).

Reagente de Dess-Martin ou IBX

200 mmol (50 g) de ácido 2-iodo-benzoico foi adicionado a uma solução de Oxone[®] (potássio monopersulfato C.A.S 10361-76-9) (290 mmol, 181g), em 650 mL de H₂O. A mistura foi mantida sob agitação por 3 horas a 70 °C. A suspensão formada foi resfriada à 0 °C e foi mantida por 12 horas sob lenta agitação. Após esse período o precipitado branco foi lavado com 500 mL de água fria e em seguida com 200 mL de acetona. O material retido foi seco sob pressão reduzida, a 50 millitorr durante 6 horas. O sólido branco (ácido *o*-iodoxibenzóico) é naturalmente explosivo. Rendimento de 80%. O produto foi caracterizado por IR e RMN. IR - ATR (4000-400 cm⁻¹): 3084, 1601, 1581, 1558, 1440, 1335, 1140, 1015, 740, 580. RMN de ¹H (300 Mhz; DMSO-d₆) δ(ppm) 7,84 (H_{ar}, 1H, tripleto), 7,98 (H_{ar}, 1H, singleto), 8,01 (H_{ar}, 1H, dupleto), 8,15 (OH, 1H, dupleto).

1,2-Naftoquinona

20 mmol (2,9 g) de 2-naftol foi dissolvido em 300 mL de THF e, em seguida, 25 mmol (7,1 g) de IBX foram adicionados à solução. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica por 36 horas, enquanto o balão reacional foi coberto com papel alumínio. O balão foi mantido sob pressão de $N_{2(g)}$ e a reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada, que teve como eluente a mistura benzeno:acetato de etila (10:1 v/v). A mistura reacional que inicialmente era marrom, tornou-se laranja intenso. A mistura foi filtrada com auxílio de vácuo e a solução resultante foi concentrada sob pressão reduzida. O sólido laranja intenso foi dissolvido em diclorometano para então ser filtrado em uma coluna contendo alumina básica. O filtrado foi lavado em um funil de separação com solução concentrada de bicarbonato de sódio (3 x 50 mL). A fase orgânica foi extraída novamente com salmoura (3 x 50 mL) para então ser seca com $MgSO_4$. A fase orgânica foi concentrada em rota-evaporador e então seca por 12 horas a 50 millitorr. O sólido laranja depois de completamente seco apresentou mudança de cor para verde musgo. Rendimento de 66%. O material foi caracterizado por IR, RMN de 1H e ^{13}C , UV-vis e voltametria cíclica. IR - ATR (4000-400 cm^{-1}): 3052, 1693, 1648, 1610, 1585, 1564, 1398, 1284, 1245, 848, 796, 761, 680, 524. RMN de 1H (400 Mhz; $CHCl_3-d_1$) δ (ppm) 6,45 (H_{ar} , 1H, duplete), 7,38 (H_{ar} , 1H, duplete), 7,43 (H_{ar} , 1H, duplete), 7,50 (H_{ar} , 1H, tripleto), 7,66 (H_{ar} , 1H, tripleto), 8,10 (H_{ar} , 1H, duplete).

Compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona

Cinco novos compostos foram sintetizados a partir de $[Co_2(CO)_8]$, 1,2-naftoquinona e cinco ligantes nitrogenados auxiliares. As sínteses foram realizadas em atmosfera de $N_{2(g)}$ dentro de *glovebox*. Todos os reagentes e solventes utilizados nessa etapa foram secos e desgaseificados antes do uso, assim como toda a vidraria utilizada foi seca à 120 °C por no mínimo 6 horas. Os resultados dos experimentos de análise elementar não permitiram propor as formulas mínimas dos compostos, o que foi causado por problemas experimentais envolvendo a manipulação das amostras antes da inserção no equipamento de análise elementar.

A figura 3.3 mostra o esquema reacional e os ligantes nitrogenados que foram utilizados. Os

procedimentos detalhados são descritos a seguir.

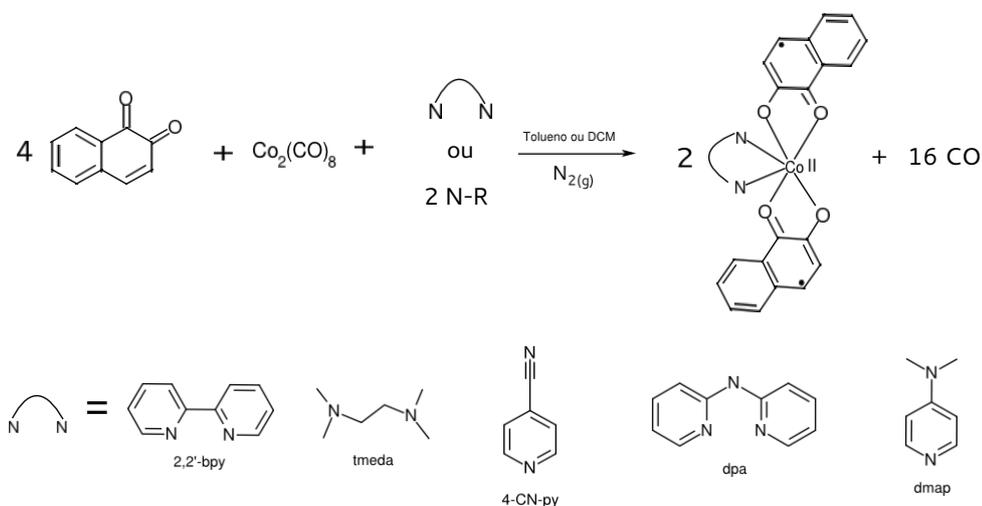


Figura 3.3: Compostos nitrogenados usados como ligantes auxiliares.

Composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$

0,5 mmol (0,1710 g) de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ foi dissolvido em 20 mL de tolueno formando uma solução laranja, então 2 mmol (0,3163 g) de 1,2-naftoquinona em tolueno (30 mL) foi adicionada em gotas e sob agitação mecânica. Observou-se a evolução de bolhas (CO) e a mudança da cor da solução resultante para verde escuro. Em seguida 1 mmol (0,1562 g) de 2,2'-bipiridina dissolvido em 10 mL de tolueno foi adicionado à solução anterior. A solução verde escuro resultante foi mantida sob agitação em atmosfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$ por 24 horas. Após esse período, a solução foi filtrada e seca à vácuo. Ambos os procedimentos foram realizados em atmosfera inerte. Rendimento de 82%. O sólido verde escuro foi caracterizado por IR, EPR e UV-vis. IR - ATR (4000-400 cm^{-1}): 3044, 1667, 1595, 1574, 1489, 1439, 1354, 1310, 1253, 1151, 991, 761, 734.

Composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$

30 mL de uma solução de 1,2-naftoquinona (2 mmol, 0.3163 g) em tolueno foram adicionados lentamente 20 mL de solução de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0,5 mmol, 0,1718 g), no mesmo solvente sob

agitação. À solução resultante foi adicionado 1 mmol (0,1162 g) de tmeda, e a solução verde escura resultante foi mantida sob agitação por 24 horas. Após esse período o material foi filtrado e seco em atmosfera inerte. Rendimento de 74%. O sólido verde escuro foi caracterizado por IR, EPR e UV-vis. IR - ATR (4000-400 cm^{-1}): 3058, 3006, 2969, 2892, 2842, 2803, 1600, 1571, 1528, 1480, 1457, 1427, 1367, 1317, 1261, 1026, 1014, 994, 953, 816, 798, 762, 708, 634.

Composto [Co(naft)₂(4-CN-py)₂]

0,5 mmol (0,1790 g) de [Co₂(CO)]₈ foi dissolvido em 20 mL de tolueno. Em seguida, 30 mL de uma solução de 1,2-naftoquinona (2,01 mmol, 0,3190 g) em tolueno foram adicionados em gotas à primeira solução, sob agitação mecânica. À solução verde escuro resultante foi adicionada 2,01 mmol (0,2100 g) de 4-ciano-piridina. O balão reacional foi mantido sob agitação em atmosfera de N_{2(g)} por 24 horas. O precipitado verde formado foi filtrado e seco sob vácuo. Rendimento de 45%. O sólido verde escuro foi caracterizado por IR, EPR e UV-vis. IR - ATR (4000-400 cm^{-1}): 3050, 2237, 1669, 1588, 1485, 1404, 1347, 1309, 1252, 1210, 1159, 973, 868, 815, 767, 737, 710.

Composto [Co(naft)₂dpa]

Uma solução, 30 mL, contendo 2 mmol (0,3163 g) de 1,2-naftoquinona em tolueno foi adicionada em gotas à uma solução do mesmo solvente contendo 0,5 mmol (0,1737 g) de [Co₂(CO)]₈. Em seguida 1 mmol (0,1712 g) de dpa foi adicionado lentamente na forma de solução de tolueno, 10 mL. A mistura reacional foi mantida em atmosfera de N_{2(g)} e agitação mecânica por 24 horas. Após esse período o precipitado esverdeado foi filtrado e seco à vácuo. Rendimento de 80 %. O sólido esverdeado foi caracterizado por IR, EPR e UV-vis. IR - ATR (4000-400 cm^{-1}): 3080, 2960, 1649, 1583, 1476, 1430, 1354, 1315, 1260, 1234, 1153, 1012, 991, 762, 731.

Composto [Co(naft)₂dmap]

0,25 mmol (0,0855 g) de [Co₂(CO)₈] foi dissolvido em 20 mL de tolueno. Em seguida, 30 mL de solução de 1,2-naftoquinona, 1 mmol (0,1582 g), foram adicionados gota a gota sob agitação à primeira solução. À solução resultante, foi adicionado 1 mmol (0,1222 g) de dmap dissolvido em 10 mL de tolueno. A mistura reacional foi mantida em atmosfera de N_{2(g)} e agitação mecânica por 24 horas. Após esse período, o precipitado esverdeado foi filtrado e seco à vácuo. Rendimento de 90%. O sólido esverdeado foi caracterizado por IR, EPR e UV-vis. IR - ATR (4000-400 cm⁻¹): 3055, 2912, 1643, 1613, 1498, 1479, 1358, 1316, 1258, 1226, 1161, 1068, 1010, 948, 804, 528, 494.

Composto [Co(naft)bbpa]

0,2mmol (0,0076 g) de NaOH foi solubilizado em 60 mL de uma mistura 1:1 de metanol e diclorometano, a solução foi purgada com N_{2(g)} por duas horas. Essa solução inicial foi transferida, sob atmosfera de N_{2(g)}, para um balão reacional de fundo redondo contendo 0,15 mmol (0,0365 g) de CoCl₂ · 6 H₂O e 0,15 mmol (0,051g) de *N,N*-bis(2-hidroxibenzil)-*N*-(2-piridil-metil)amina (C₂₀N₂O₂H₂₀, bbpa). A nova solução, verde-escura, foi agitada por duas horas sob atmosfera de N_{2(g)} e, em seguida, sob a mesma atmosfera anterior, transferida para um balão reacional de fundo redondo contendo 1,2-naftoquinona (0,15 mmol, 0,0250 g). A solução marrom-escura resultante foi agitada por 24 horas e, em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O sólido escuro foi lavado e extraído com diclorometano e água três vezes, lavado com solução de NaCl concentrado e seco com MgSO₄. O sólido resultante foi concentrado e seco, o rendimento foi de 69%. A figura 3.4 apresenta o esquema reacional e o produto formado na reação. O composto foi caracterizado por IR, EPR, UV-vis e voltametria cíclica. IR - ATR (4000-400 cm⁻¹): 3060, 2987, 1697, 1650, 1606, 1593, 1562, 1476, 1450, 1368, 185, 1266, 1082, 1038, 963, 928, 884, 838, 760, 732, 621, 574.

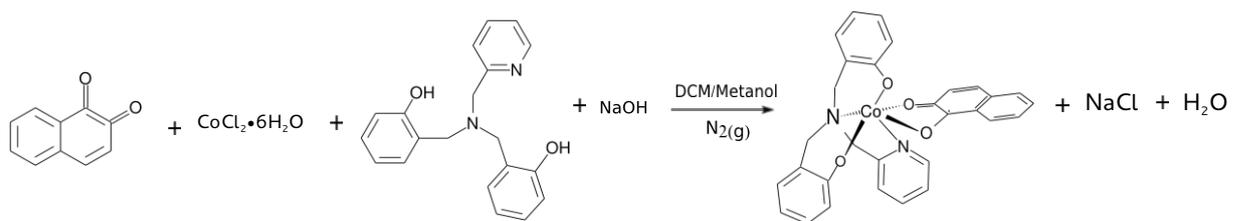


Figura 3.4: Esquema reacional utilizado na obtenção de composto de coordenação de cobalto, 1,2-naftoquinona e *N,N*-bis(2-hidroxibenzil)-*N*-(2-piridil-metil)amina.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo é dividido em duas partes. A primeira delas é relativa à parte do doutorado desenvolvida no Brasil e trata dos compostos de coordenação sintetizados com a lausona apresentados na seção 3.1. São apresentados resultados da análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), caracterização estrutural por difração de raios X, ressonância eletrônica paramagnética e voltametria cíclica. Essa parte foi publicada recentemente⁷² e uma cópia do trabalho original é apresentada na seção 6.5 do anexo.

A segunda parte apresenta os resultados obtidos durante o estágio de doutorado sanduíche na North Carolina State University, o qual foi supervisionado pelo Prof. Dr. David A. Shultz. Nessa parte são apresentados os resultados das sínteses dos ligantes 4-metoxi-1,2-naftoquinona e 1,2-naftoquinona, e os compostos de coordenação obtidos e apresentados na seção 3.2.1. Os resultados apresentados são de espectroscopia na região do infravermelho, ressonância eletrônica paramagnética, voltametria cíclica e de cálculos de estrutura eletrônica.

4.1 Compostos derivados da lausona

A metodologia de síntese de compostos de coordenação de cobalto e lausonato mostrou-se adequada à formação de novos compostos de coordenação, sendo que a escolha do ligante influenciou diretamente na estrutura formada, como será mostrado posteriormente. Além disso, durante a reação entre o lausonato e o íon cobalto (Co^{2+}) uma variação muito intensa da cor

pode ser observada, sendo esse um indicativo claro da reação química entre os mesmos. Os cristais foram obtidos das soluções mães por evaporação e resfriamento lento. Alguns cristais obtidos apresentaram-se na forma de solvatos, o que dificultou sobremaneira o tratamento dos dados de difração de raios X por monocristais, pois, as amostras apresentavam desordem e/ou perdiam solventes, características que reduziam a qualidade dos dados experimentais obtidos por esta técnica.

As subseções que seguem descrevem os resultados de experimentos realizados com material na forma policristalina, exceto no caso da difração de raios X de monocristais.

4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os seguintes compostos foram sintetizados: $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{im})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**I**), $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{phen})] \cdot 2 \text{ THF}$ (**II**), $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{bpy})] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**III**) e $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{bpy})]$ (**IV**) e tiveram as estruturas determinadas por difração de raios X. Como as estruturas cristalinas foram obtidas na forma de solvatos, os experimentos de espectroscopia IV foram realizados nos compostos de coordenação depois de serem secos à pressão reduzida. A secagem visou a produção de um composto com composição estática, necessário a realização de análise elementar, e para garantir reprodutividade dos resultados.

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV) da lausona foi analisado como referência, uma vez que mudanças significativas em seus modos vibracionais são observados em decorrência da coordenação do íon metálico pelo ligante lausonato. No espectro IV da lausona, uma banda forte e larga devido ao estiramento da ligação O–H é observada em aproximadamente 3175 cm^{-1} . Nos espectros de IV dos compostos **I-III** a banda $\nu\text{O-H}$ desaparece em razão da coordenação do oxigênio hidroxílico. A figura 4.1 apresenta os espectros IV da lausona livre e dos três compostos. Para facilitar a visualização os espectros foram colocados na mesma figura, considerando-se o valor de transmitância arbitrário.

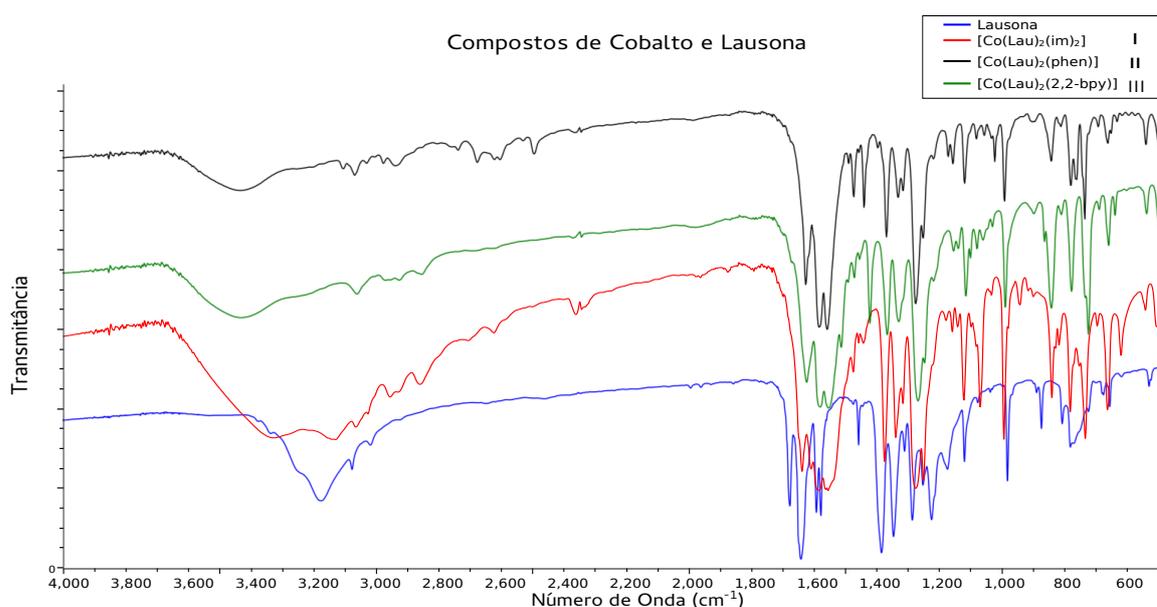


Figura 4.1: Espectros de absorção na região do infravermelho da lausona livre e dos compostos I-III.

O espectro IV do composto I apresenta um banda larga e intensa centrada em 3330 cm^{-1} mostrando a presença da ligação N–H do imidazol. Analisando o espectro da lausona livre é possível assinalar os modos de estiramento assimétrico (1678 cm^{-1}) e simétrico (1642 cm^{-1}) da C=O da lausona livre que foram atribuídos com auxílio de cálculos *ab initio*. Com a formação da ligação de coordenação, os modos $\nu_{\text{assi}}\text{C}=\text{O}$ deslocam-se para números de onda menores (1640 cm^{-1} (I), 1626 cm^{-1} (II) e 1628 cm^{-1} (III)), quando comparados à lausona livre. As bandas $\nu_{\text{sim}}\text{C}=\text{O}$ nos compostos de coordenação também aparecem em números de onda menores, na forma de um duplete centrado em 1570 cm^{-1} .

Nos compostos de coordenação onde a quinona é reduzida a semiquinonato, as bandas $\nu\text{C}=\text{O}$ sofrem deslocamentos para números de onda maiores⁷³ que os reportados para os compostos I-III sugerindo que o lausonato está presente em detrimento da forma radicalar. Finalmente, para os compostos de coordenação com lausonato, os valores dos números de onda do $\nu\text{C}=\text{O}$ aumentam aproximadamente 25 cm^{-1} , indicando incremento no caráter de dupla ligação originado da deslocalização de carga sobre os átomos de oxigênio O2 e O4. A indexação dos números dos átomos do lausonato pode ser visto na figura 4.5.

Na faixa espectral entre 1550 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} não é possível atribuir os modos vibracionais das bandas com segurança, uma vez que as ligações químicas C=C e C–N apresentam modos vibracionais dentro dessa região na forma de vibrações dos esqueletos.⁷⁴

No composto **I** é possível atribuir as bandas intensas que aparecem em 840 cm^{-1} ($\delta\text{C–H}$), 944 cm^{-1} ($\delta\text{C–H}$) e 1070 cm^{-1} ($\delta\text{C–H}$) como referentes à molécula de imidazol, sendo que na molécula de imidazol não coordenada⁷⁵ as mesmas bandas aparecem, respectivamente, em 842 cm^{-1} , 937 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} .

As bandas de deformação fora do plano da 1,10-fenantrolina (864 cm^{-1} e 739 cm^{-1}) sofrem pequenos desvios (844 cm^{-1} e 735 cm^{-1}) no composto **II** causadas pela complexação com o íon metálico. Esse comportamento é bem descrito na literatura.^{76,77}

O espectro do composto **III** mostra o comportamento característico do ligante 2,2'-bipiridina que apresenta uma banda de deformação angular fora do plano em 756 cm^{-1} .^{76,77} Essa se divide em duas outras bandas quando coordenado a um íon metálico. Contudo, somente foi possível atribuir uma nova banda em 726 cm^{-1} .

4.1.2 Estruturas Cristalinas

As estruturas cristalinas de quatro novos compostos de coordenação cobalto, lausonato e ligantes auxiliares foram investigadas. As determinações estruturais foram realizadas por medidas de difração de raios X em amostras monocristalinas. A tabela 4.1 apresenta os dados cristalográficos das estruturas.

Tabela 4.1: Dados cristalográficos dos compostos I-IV

	I	II	III	IV
Temp. (K)	120	120	293	150
Fórmula	$C_{26}H_{18}CoN_4O_6 \cdot 0.5(C_7H_8)$	$C_{16}H_9Co_{0.5}NO_3 \cdot 1.5(C_3OH_8)$	$C_{30}H_{18}CoN_2O_6 \cdot (C_7H_8)$	$C_{15}H_9Co_{0.5}NO_3$
λ (Å)	0,7107	0,7107	1,5418	1,5418
M. Mol. (g/mol)	583,41	400,87	653,53	280,70
Cor	vermelho escuro	vermelho	vermelho escuro	vermelho escuro
Sistema Cristalino	Triclínico	Ortorrômico	Triclínico	Ortorrômico
Grupo de Espaço	$P\bar{1}$	$P2_12_12$	$P\bar{1}$	$Aba2$
a (Å)	8,2264(4)	9,1959(5)	7,5420 (4)	19,559 (5)
b (Å)	11,0110(7)	20,5009(13)	12,2546 (8)	14,772 (5)
c (Å)	15,2164(8)	9,7022(7)	15,9401 (11)	8,378 (5)
α (°)	72,632(5)	90	96,822 (5)	90
β (°)	78,902(4)	90	90,829 (5)	90
γ (°)	82,156(5)	90	90,052 (5)	90
Vol (Å ³)	1286,27(12)	1829,1(2)	1462,66 (16)	2420,6 (18)
Z	2	4	2	4
ρ calc (g/mm ³),	1,506	1,45	1,484	1,540
μ (mm ⁻¹)	0,72	0,54	5,05	6,00
R ; R_w	0,038; 0,102	0,0801; 0,214	0,060; 0,155	0,055; 0,1323
GOF	0,99	1,00	1,05	1,07

Os quatro novos compostos apresentam a mesma primeira esfera de coordenação do íon cobalto: quatro átomos de oxigênio dos íons lausonatos e dois átomos de nitrogênio provenientes do ligante auxiliar dispostos em uma geometria octaédrica. O composto I tem como ligante auxiliar duas moléculas de 1*H*-imidazol e cristaliza no grupo de espaço $P\bar{1}$. A unidade assimétrica* é composta por uma molécula de $[Co(lau)_2(im)_2]$ e metade de uma molécula de tolueno desordenada. A figura 4.2 apresenta parte da unidade assimétrica do composto I, na qual a molécula de solvente foi omitida para melhor visualização.

*A unidade assimétrica é a menor porção de uma estrutura sobre a qual atuando-se os elementos de simetria do grupo de espaço (operações de ponto fixo e de translação) pode-se descrever todo o cristal.

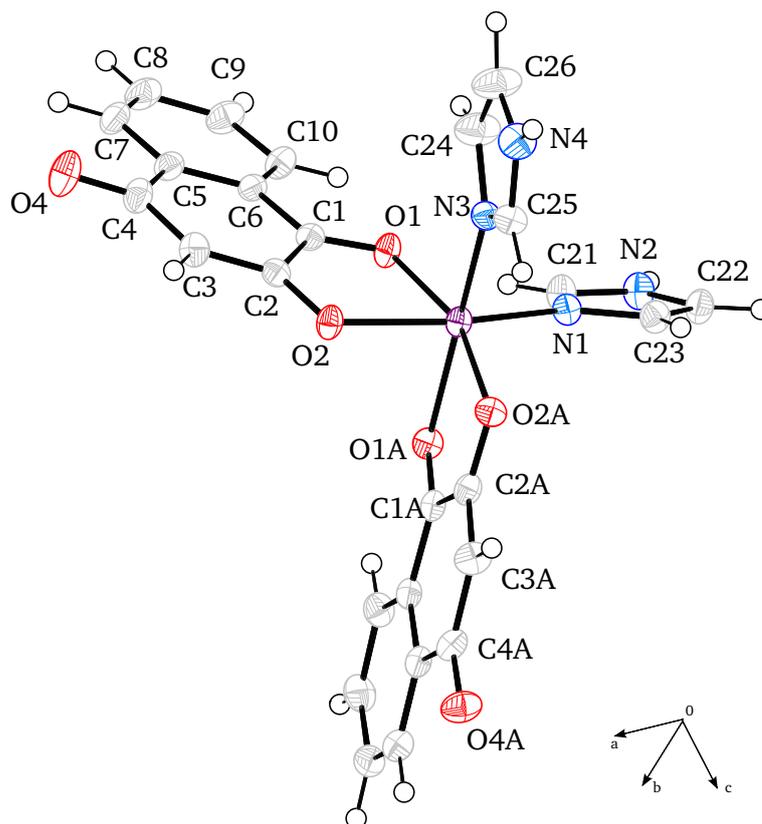


Figura 4.2: Vista do composto **I**. A molécula de solvente foi omitida para melhor visualização. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio são representados como círculos abertos.

Os compostos **II-IV** possuem ligantes bidentados completando a coordenação do íon cobalto. 1,10-fenantrolina no composto **II** e 2,2'-bipiridina nos compostos **III** e **IV**. O composto **II** cristaliza em um grupo de espaço ortorrômbico, $P2_12_12$, e sua unidade assimétrica contém um lausonato, metade da molécula de 1,10-fenantrolina e 1,5 moléculas de tetraidrofurano de solvatação. O íon cobalto situa-se na posição especial $(0, \frac{1}{2}, z)$ com ocupação $\frac{1}{2}$. A figura 4.3 apresenta parte da unidade assimétrica do composto **II** e a molécula de solvente foi omitida para melhor visualização.

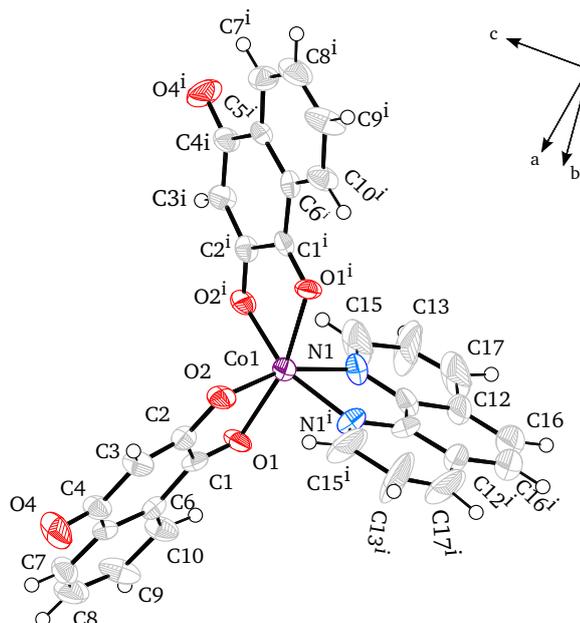


Figura 4.3: Vista do composto **II**. As duas moléculas de solvente, THF, foram omitidas para melhor visualização. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio são representados como círculos abertos.

O composto **III** cristaliza com simetria triclinica, grupo de espaço $P\bar{1}$. A unidade assimétrica contém uma molécula de $[\text{Co}(\text{lau})_2(\text{bpy})]$ e uma molécula de tolueno de solvatação. Por fim, o composto **IV** cristaliza em um grupo de espaço ortorrômbico, $Aba2$ com unidade assimétrica composta de um ânion lausonato, metade de uma molécula de 2,2'-bipiridina e um íon cobalto em posição especial $(0, 0, z)$ com ocupação $\frac{1}{2}$. A figura 4.4 mostra a representação do composto **III**, sendo que a molécula de tolueno de solvatação foi omitida na representação. A estrutura cristalina do composto **IV** difere daquela do composto **III** pela ausência da molécula de solvatação de tolueno, ou seja, a parte da estrutura que representa o composto de coordenação é a mesma.

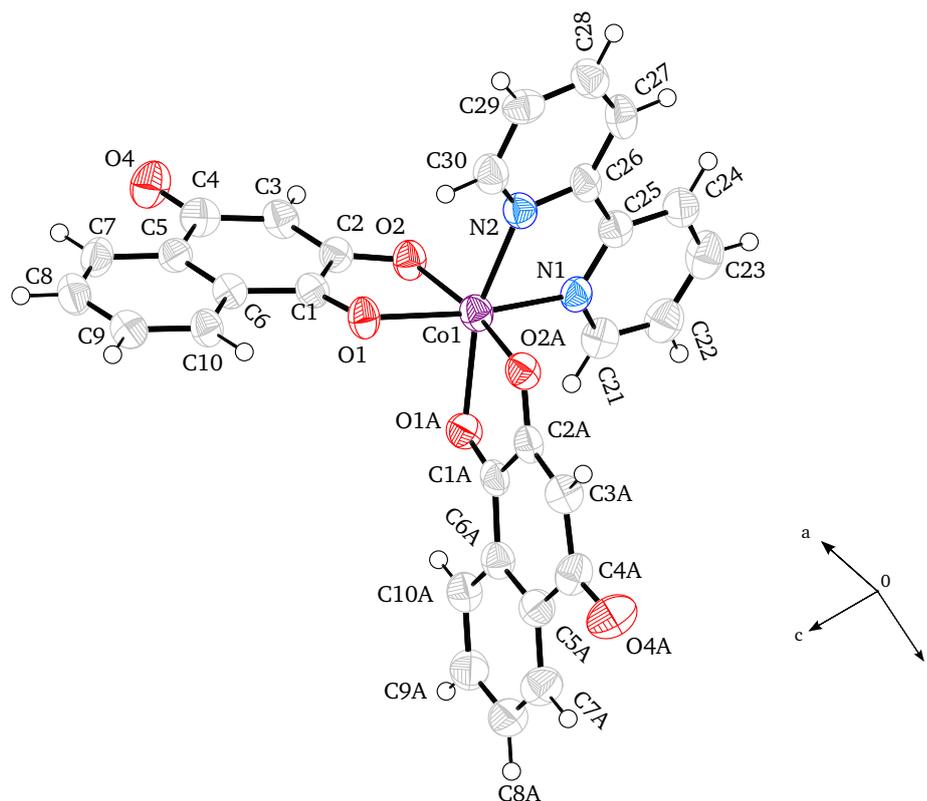


Figura 4.4: Vista do composto **III**. A molécula de tolueno de solvatação foi omitida para melhor visualização. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio são representados como círculos abertos.

A figura 4.5 apresenta as duas formas canônicas do lausonato em que a carga formal negativa encontra-se deslocalizada sobre os átomos O2 e O4, como confirmado pela otimização estrutural realizada com cálculos *ab initio*. A forma 1,2-naftoquinona está presente na estrutura **B** da figura 4.5 enquanto que o grupo fenolato está localizado no O4.

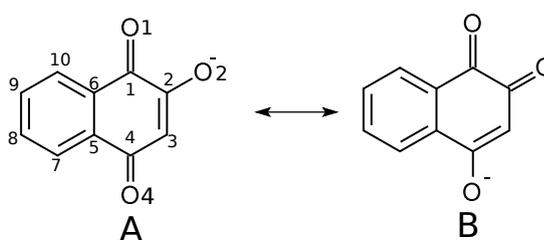


Figura 4.5: Estruturas de ressonância do íon lausonato e a numeração atômica adotada.

Conforme discutido na seção 2.1, dados estruturais trazem informações fundamentais sobre a existência de tautomeria de valência em compostos de coordenação de cobalto e quinonas. Assim, uma análise dos parâmetros geométricos, especificamente as distâncias de ligação C–O, do lausonato na faixa de temperatura estudada pela técnica de difração de raios X indica se houve ou não transferência eletrônica metal-ligante, com a formação de uma espécie radicalar, semiquinonato. Foram realizadas comparações entre os dados estruturais da lausona e lausonato, obtidos experimentalmente,⁷⁸ e também os dados da estrutura otimizada do lausonato com cálculos *ab initio*. A tabela 4.2 apresenta as distâncias de ligação selecionadas no lausonato e na lausona, extraídos dos refinamentos estruturais realizado para os compostos **I-IV**, da literatura⁷⁹ e obtidos com a otimização por cálculo *ab initio* das estruturas da lausona e do lausonato.

Tabela 4.2: Distâncias de ligação selecionadas experimentais e calculadas da lausona e do íon lausonato

Composto	Distâncias (Å)			
	C1-O1	C2-O2	C4-O4	C3-C4
1	1,232(3)	1,280(3)	1,240(3)	1,431(3)
2	1,227(7)	1,284 (7)	1,221(7)	1,424(9)
3	1,242(5)	1,290(5)	1,244(6)	1,433(7)
4	1,238(4)	1,303(4)	1,233(4)	1,434(5)
lausona (DFT)	1,224	1,351	1,223	1,465
lausonato (DFT)	1,251	1,274	1,282	1,4117
Lausona ⁷⁹	1,207(2)	1,333(2)	1,228(2)	1,450(3)

As distâncias de ligação C2–O2 nos compostos **I-IV** e na estrutura otimizada são menores que aquela característica do grupo fenol, (1,362(1) Å)⁵⁰ e também da encontrada na lausona. Essa diferença aparece em razão do caráter de dupla ligação conferido pela conjugação eletrônica, conforme ilustrado na estrutura **B** da figura 4.5. Adicionalmente, é observado um pequeno alongamento na ligação C4=O4, bem como um encurtamento das ligações C3–C4 nos compostos contendo lausonato. As diferenças são explicadas também pelas estruturas de ressonância do lausonato.⁷⁸

A transferência eletrônica entre cobalto e lausonato poderia levar à mudança das distâncias de ligação C–O em razão da ocupação de um orbital antiligante pelo elétron transferido, indicando assim a presença de uma espécie radicalar. De acordo com as distâncias atômicas apresentadas na tabela 4.2, não há mudanças estruturais no lausonato coordenado ao cobalto que indiquem a presença da espécie radicalar, considerando a faixa de temperatura em que os experimentos de difração foram realizados. Todas as mudanças nas distâncias de ligação registradas no lausonato dos compostos **I-IV** são também observadas na estrutura do lausonato otimizada e são completamente explicadas pelo efeito de conjugação eletrônica do par de elétrons sobre os átomos O2 e O4.⁷⁸

4.1.2.1 Descrição das estruturas

A maior ligação Co–O nos compostos **I-IV** é aquela formada com o átomo de oxigênio da carbonila, O1, enquanto que as mais curtas são aquelas entre o íon cobalto e o O2. A presença da carga formal negativa no O2 permite a formação de uma ligação coordenada mais forte, o que leva a um encurtamento da ligação Co–O quando comparado ao átomo de oxigênio duplamente ligado ao carbono aromático. A tabela 4.3 apresenta os valores de distâncias de ligação Co–L nos compostos **I-IV**.

Tabela 4.3: Comprimentos de ligação Co–L nos compostos **I-IV** em diferentes temperaturas.

Compostos	Temp. (K)	Co–O1	Co–O2	Co–N1	Co–N2
Distâncias (Å)					
I ^a	120	2,172(2)	2,082(2)	2,085(2)	2,072(2))
II ^b	120	2,162(4)	2,007(4)	2,088(6)	-
	293	2,182(3)	2,016(3)	2,120(4)	-
III ^a	293	2,146(3)	2,026(3)	2,108(4)	2,092(4)
IV ^b	150	2,159(2)	2,021(2)	2,117(3)	

^aDistâncias médias retiradas de ligações similares

^bN2 é simetricamente relacionado a N1

Em todos os compostos, as ligações Co–O com maiores valores de distância de ligação são aquelas formadas com o átomo de oxigênio, O1, que forma uma ligação dupla com o átomo C1. Esse átomo de oxigênio é um doador de elétrons mais fraco quando comparado ao átomo de oxigênio O2 que tem três pares de elétrons não compartilhados, assim, as ligações mais curtas formadas entre Co–O são as com o átomo de oxigênio do grupo fenolato.

Transferência eletrônica em compostos de coordenação de cobalto e dioxolenos pode ser facilmente observada pelas variações nas distâncias de ligações metal-ligante. Em compostos de coordenação com Co^{3+} a distância de ligação esperadas Co–L (L=oxigênio e/ou nitrogênio) é de aproximadamente 1,9 Å,^{7,80} enquanto que em compostos com Co^{2+} as mesmas distâncias de ligação devem exibir valores aproximados de 2,1 Å.

Os valores de distâncias de ligações apresentados na tabela 4.3 são consistentes com o cátion cobalto hexacoordenado no estado de oxidação de Co^{2+} nas faixas de temperatura investigadas pela técnica de difração de raios X, não se observando indícios de transferência eletrônica metal-ligante.

Os ligantes monodentados no composto **I** (imidazol) adotam a conformação *cis* um em relação ao outro, sendo que as distâncias C–N para esse ligante são mais curtas que as mesmas ligações nos ligantes bidentados, compostos **II** e **IV**, como observado na tabela 4.3. O ângulo formado entre N1–Co–N3 é de $96,6(7)^\circ$, enquanto que o ângulo formado entre os planos médios das duas moléculas de imidazol é $87,6(1)^\circ$. Os dois desvios do ângulo reto mostram a distorção na geometria octaédrica ideal.

No composto **I**, os ângulos que mais se desviam dos valores esperados de 90° são O2A–Co–N1 ($106,57(7)^\circ$) e O1–Co–N3 ($95,57(7)^\circ$), o que pode ser explicado pelo posicionamento diametralmente oposto aos ângulos definidos pelos átomos O2–Co–O1 e O2A–Co–O1A formados pela coordenação do lausonato. Devido ao efeito quelato e a formação de anéis de cinco membros, a geometria do lausonato leva à formação de ângulos próximos de 77° entre os átomos de oxigênio desse ligante e o cobalto, o que obriga os outros ângulos coplanares a esse a sofrerem um desvio, como o anterior (vide figura 4.2). Adicionalmente, os átomos de oxigênio O2 e O4A estão envolvidos em ligações de hidrogênio como aceptores, enquanto que os átomos de nitrogênio imidazólico atuam como doadores.⁷² As ligações de hidrogênio N2–H2...O2ⁱ

(2,768(2) Å) e N4–H4 ··· O4Aⁱⁱ (2,862(3) Å) conectam duas unidades do composto de coordenação formando uma rede bidimensional ($i = x - 1, y, z$; $ii = 1 - x, 1 - y, 2 - z$). As duas ligações de hidrogênio são representadas individualmente na figura 4.6.

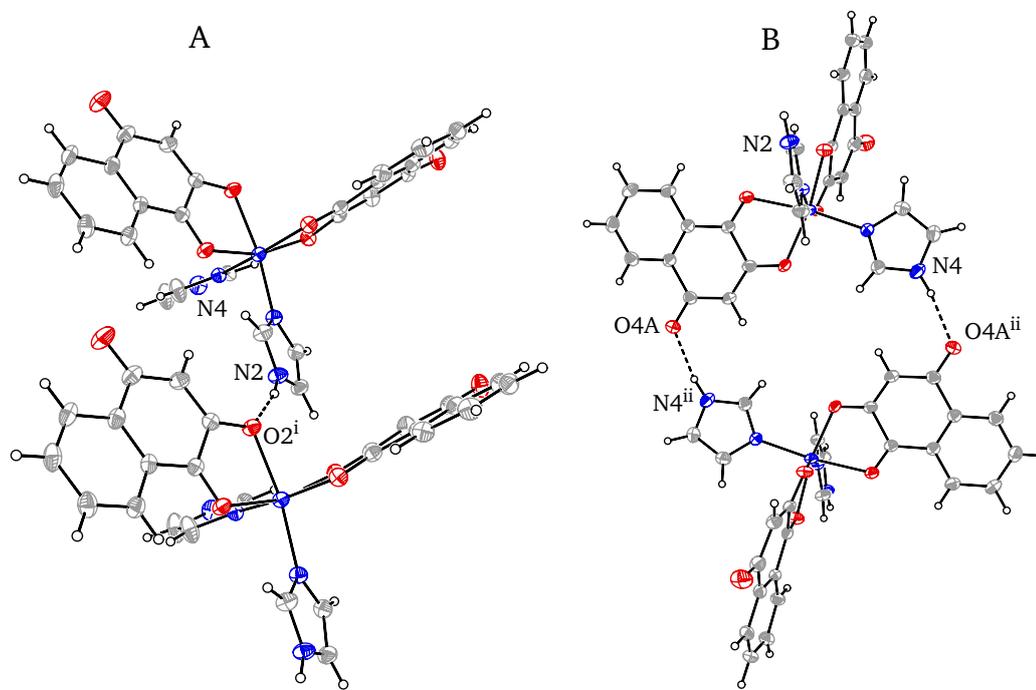


Figura 4.6: Ligações de hidrogênio conectando duas unidades do composto de coordenação **I** relacionados por simetria $i = x - 1, y, z$; $ii = 1 - x, 1 - y, 2 - z$

No refinamento da estrutura cristalina de **I** foi identificada uma molécula de tolueno desordenada. No modelo de desordem adotado, dois átomos de carbono ocupam posições especiais, enquanto que três átomos restantes foram refinados com a ocupação de $\frac{1}{2}$. Todos os átomos não-hidrogenóides tiveram seus fatores de deslocamento refinados anisotropicamente. Os átomos de hidrogênio do grupo metila foram adicionados e refinados com geometria fixa em relação aos átomos de carbono vizinhos e fatores de deslocamento isotrópicos.

Ao contrário do composto **I**, que não possui similar apresentando tautomeria de valência relatado na literatura, os compostos **II-IV** possuem. Desta forma, os compostos **II-IV** podem ser comparados estruturalmente com esses compostos precedentes.¹⁹

Os ângulos entre os átomos de nitrogênio e o cátion cobalto nos compostos com ligantes bidentados (compostos **II-IV**) são N1–Co–N1ⁱ = 76,0(4)°, N1–Co–N2 = 77,9(2)°

e $\text{N1-Co-N1}^{ii}=75,9(2)^\circ$, respectivamente para os compostos **II**, **III** e **IV** ($i = -x, 1 - y, z$; $ii = -x, -y, z$). Esses valores desviam do valor esperado de 90° para uma coordenação octaédrica e são típicos para esse tipo de complexo de cobalto. Os valores médios dos ângulos encontrados no CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*)⁸¹ para 115 e 122 ocorrências dos compostos de coordenação de cobalto e 2,2-bipiridina e 1,10-fenantrolina, são respectivamente, $79(2)^\circ$ e $78(1)^\circ$, evidenciando a forte distorção imposta para ligantes do tipo diamina. Deve ser enfatizado que os ângulos N-Co-N para compostos contendo Co^{3+} é próximo de 90° , como pode ser observado no composto $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DTBQ})(3,5\text{-DTCat})\text{bpy}]$.¹⁹ Esse comportamento é notado na interconversão de Co^{2+} para Co^{3+} no composto¹³ $[\text{Co}(3,5\text{-DTBQ})_2\text{phen}]$, onde no primeiro caso o ângulo formado é de $77,3(5)^\circ$ e no segundo $83,5(4)^\circ$.

O empacotamento no composto **II** evidencia a formação de ligações de hidrogênio fracas do tipo $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}\cdots\text{O}$. As ligações de hidrogênio $\text{C9-H}\cdots\text{O2}^{ii}$ ($3,301(8)$ Å), $\text{C16-H}\cdots\text{O2}^{iii}$ ($3,346(9)$ Å) e $\text{C7-H}\cdots\text{O4}^{iv}$ ($3,213(9)$ Å) conectam diferentes moléculas relacionadas por simetria ($ii = -1 + x, y, z$; $iii = -x, 1 - y, -1 + z$; $iv = -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$). A figura 4.7 mostra como as ligações $\text{C9-H}\cdots\text{O2}^{ii}$ e $\text{C7-H}\cdots\text{O4}^{iv}$ contribuem para o empacotamento cristalino no composto **II**. As seguintes operações de simetria foram usadas na figura: $iv = -1, 5 + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; $vi = \frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; $vii = -x, -\frac{1}{2} + y, z$.

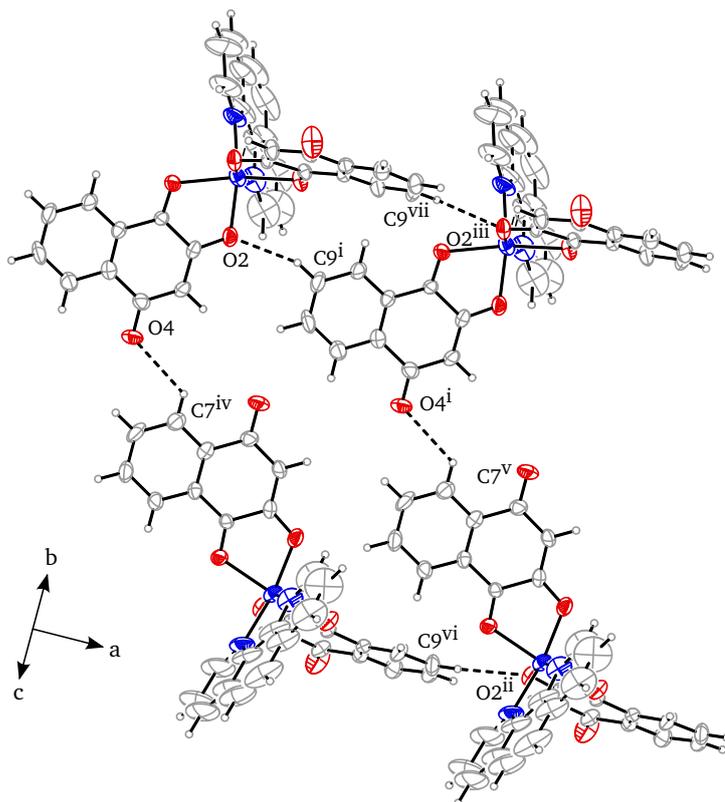


Figura 4.7: Representação gráfica das ligações de hidrogênio $C9-H \cdots O2^{ii}$ e $C16-H \cdots O2^{iii}$ no composto **II**. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio são representados como círculos abertos. $ii = -1+x, y, z$; $iii = -x, 1-y, -1+z$; $iv = -1, 5+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; $vi = \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$; $vii = -x, -\frac{1}{2}+y, z$

As ligações de hidrogênio $C16-H \cdots O2^{iii}$ se estendem-se na direção do eixo cristalográfico c (figura 4.8) formando uma cadeia de moléculas de $[Co(lau)_2(phen)] \cdot 2 THF$.

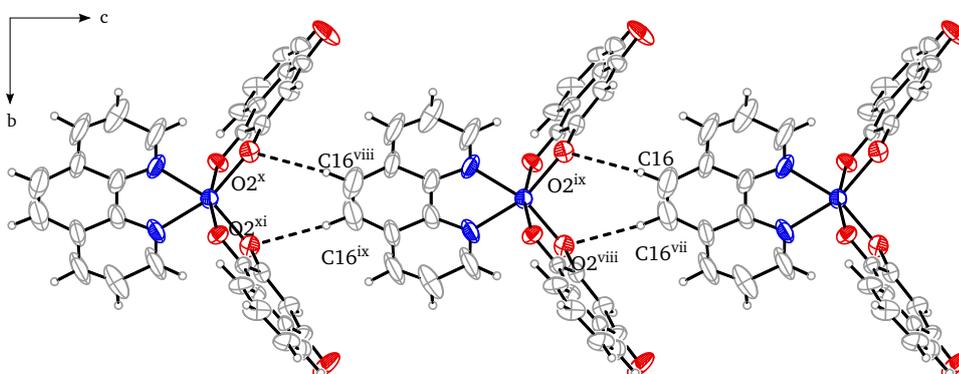


Figura 4.8: Ligações de hidrogênio $C16-H \cdots O2^{iii}$ na direção do eixo cristalográfico c no composto **II**. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio são representados como círculos abertos. $vii = -x, 1-y, z$; $viii = x, y, -1+z$; $ix = -x, 1-y, -1+z$; $x = -x, -1+y, -2+z$; $xi = x, y, -2+z$

No composto **II** são encontradas duas moléculas de THF na unidade assimétrica que ocupam as cavidades formadas na estrutura cristalina. Em virtude do empacotamento cristalino, as moléculas de solvente se encontram desordenadas, porém um modelo adequado de desordem foi encontrado. Para a molécula de solvente localizada sobre o eixo *c*, as ligações C–O tiveram seu comprimento restringido para valores de éteres cíclicos, enquanto que o comprimento de ligação C–C foi fixado para valores de ligações de carbono sp^2 típicas de éteres. A ocupação da molécula desordenada foi refinada livremente. Os fatores de deslocamento anisotrópicos dos átomos não hidrogenoides foram refinados livremente. A segunda molécula de THF presente na estrutura foi refinada seguindo um modelo de corpo rígido. Neste modelo, uma molécula de THF com estrutura rígida (sem variação das distâncias e ângulos internos) foi ajustada à densidade eletrônica residual. A figura 4.9 mostra os canais formados pelas moléculas de solvente dentro da estrutura cristalina do composto **II**.

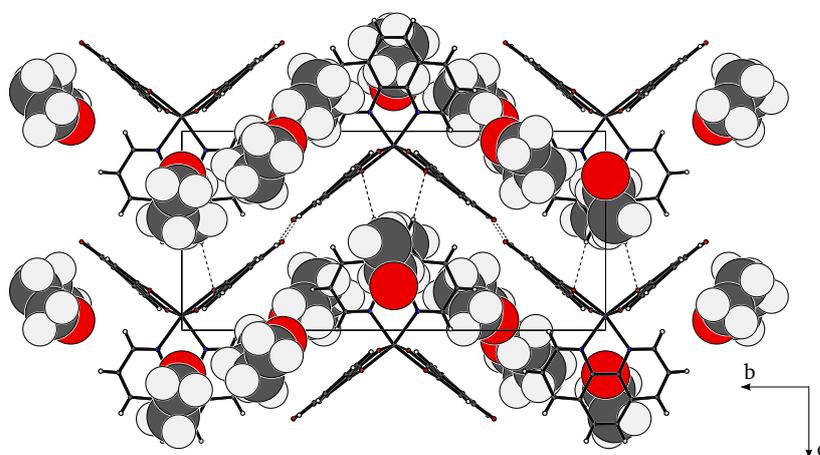


Figura 4.9: Empacotamento cristalino no composto **II** com destaque para as moléculas de THF ocupando as cavidades.

As interações intermoleculares encontradas na estrutura do composto **III** são do tipo $\pi \cdots \pi$. A mais curta delas apresenta distância entre os centroides dos anéis aromáticos, chamados de A e B na Figura 4.10, de 3,5287(2) Å e ângulo de 2,4(3)° entre os vetores normais aos planos

de cada anel[†]. Outra interação do tipo $\pi \cdots \pi$ é formada entre dois anéis piridínicos chamados de C e D na Figura 4.10 com distância entre os centróides de 3.6301(2) Å, enquanto que o ângulo formado entre os vetores normais aos planos de cada anel é de 2.3 (2)°. Por fim, uma interação do tipo $\pi \cdots \pi$ é encontrada entre o anel aromático do lausonato e uma molécula de tolueno. A distância entre os centróides dos anéis aromáticos, chamados de E e F na Figura 4.10 é de 3.7294(2)Å e o ângulo entre os vetores normais aos planos formados pelos átomos dos anéis é de 40.3(2)°.

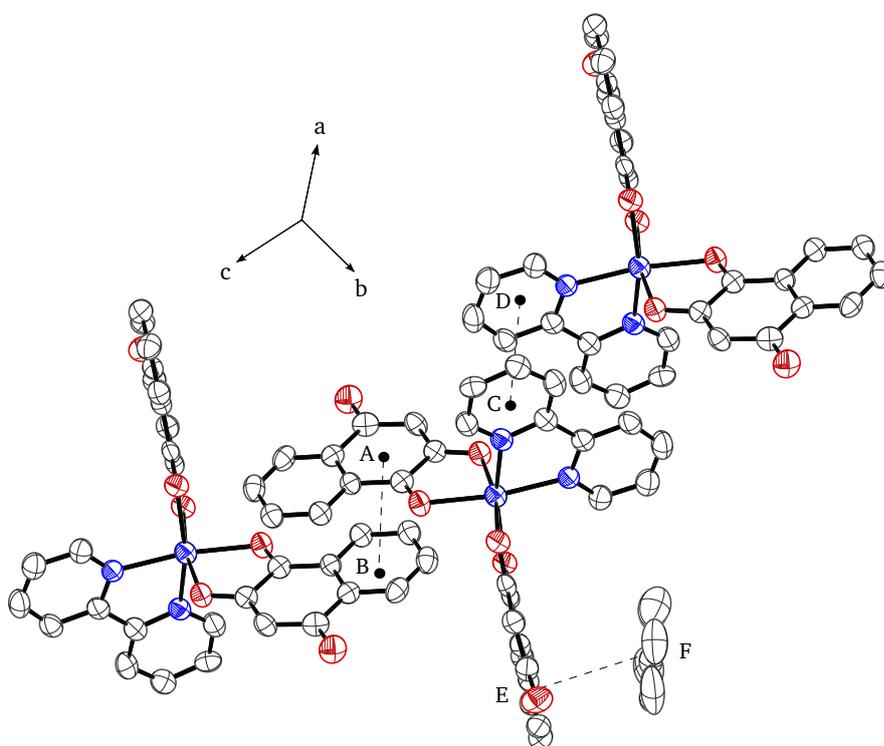


Figura 4.10: Representação gráfica das principais interações do tipo $\pi \cdots \pi$ no composto **III**. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio foram suprimidos e as letras maiúsculas indicam os centróides usados para os cálculos das distâncias. Os centróides são definidos por **A** (C1A, C2A, C3A, C4A, C5A), (**B** - C6Aⁱ, C10Aⁱ, C9Aⁱ, C8Aⁱ, C7Aⁱ, C5Aⁱ), **C** - N2, C26, C27, C28, C29, C30), (**D** - N1ⁱⁱ, C25ⁱⁱ, C24ⁱⁱ, C23ⁱⁱ, C22ⁱⁱ, C21ⁱⁱ), onde $i = 2 - x, -y, 1 - z$ e $ii = 2 - x, -y, -z$

As interações intermoleculares responsáveis pelo empacotamento cristalino do composto **IV** são as ligações de hidrogênio do tipo C_{ar}-H \cdots O. A menor distância C12 \cdots O₂ⁱⁱ (figura 4.11) encontrada para essa interação no composto **IV** é de 3,234(6)Å.

[†]Os planos que definem um conjunto de átomos são ajustados por mínimos quadrados.

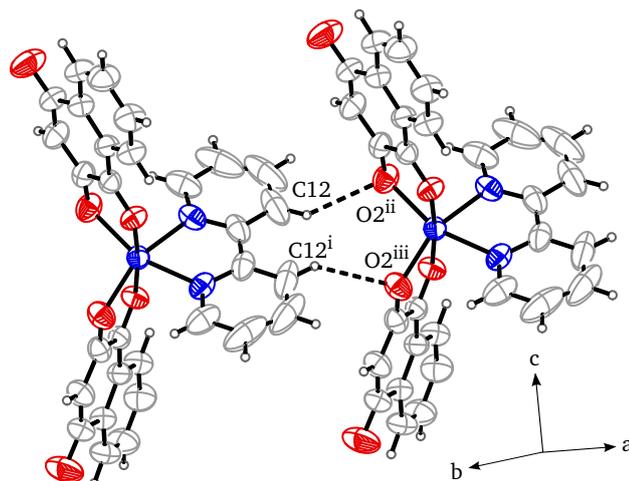


Figura 4.11: Ligações de hidrogênio $C12 \cdots O_2^{ii}$ no composto **IV**. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio são representados como círculos abertos. $i = -x, -y, z$ $ii = -x, -y, 1 + z$, $iii = -x, \frac{1}{2} - y, 1 + \frac{1}{2} + z$

Duas outras interações do mesmo tipo estão presentes, $C14 \cdots O_1^{iii}$ ($3,313(6)\text{\AA}$) e $C9 \cdots O_4^{vi}$ ($3,490(5)\text{\AA}$) e ambas auxiliam no empacotamento cristalino desse composto. A figura 4.12 ilustra as ligações do tipo $C_{ar}-H \cdots O$ e o empacotamento cristalino formado no composto **IV**. Apesar das interações descritas anteriormente serem consideradas fracas,⁸² por serem formadas por grupo doadores fracos como $C_{ar}-H$, na ausência de ligações de hidrogênio fortes as mesmas se tornam importantes na definição do empacotamento dentro da estrutura cristalina, sobretudo quando presente em um número maior, de maneira sinérgica.^{82,83} As seguintes operações de simetria foram utilizadas $i = -x, -y, z$ $ii = -x, -y, 1 + z$, $iii = -x, \frac{1}{2} - y, 1 + \frac{1}{2} + z$, $iv = -x, -y, +z$, $v = x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$, $vi = x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$, $vii = -x, 1 - y, +z$ para os cálculos de distâncias interatômicas e na produção das figuras 4.11 e 4.12.

A presença de uma molécula de tolueno no composto **III** favorece a formação de interações do tipo $\pi \cdots \pi$ sendo essas predominantes no empacotamento cristalino deste composto, já no composto **IV** a ausência da molécula de solvente permitiu uma maior aproximação das unidades, favorecendo o aparecimento de interações do tipo $C_{ar}-H \cdots O$ neste último.

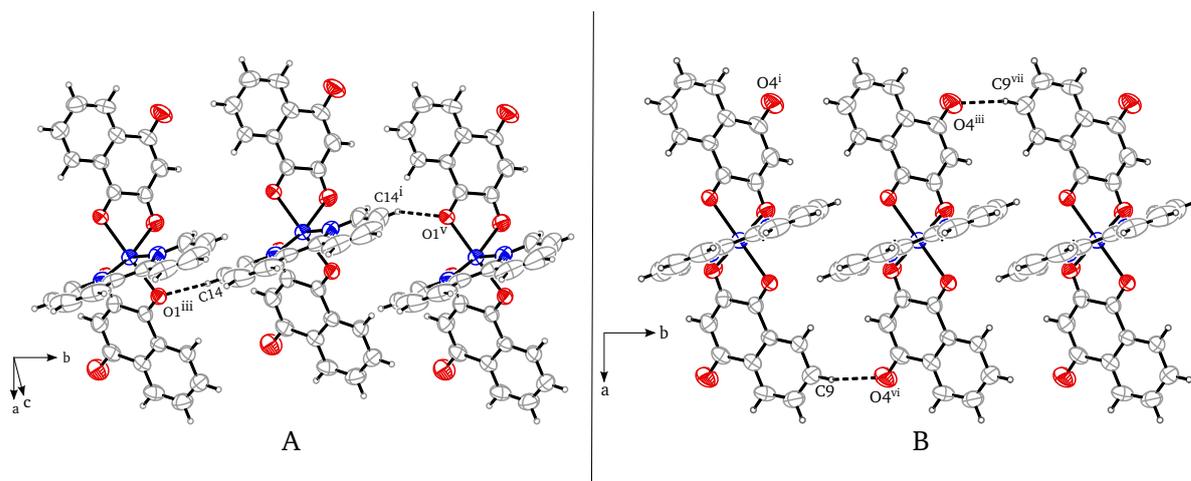


Figura 4.12: Ligações de hidrogênio $C14 \cdots O_1^{iii}$ (A) e $C9 \cdots O_4^{vi}$ (B) no composto **IV**. Fatores de deslocamento atômico a 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio são representados como círculos abertos. $i = -x, -y, z$ $ii = -x, -y, 1 + z$ $iii = -x, \frac{1}{2} - y, 1 + \frac{1}{2} + z$ $iv = -x, -y, +z$ $v = x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ $vi = x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ $vii = -x, 1 - y, +z$

O lausonato mostrou-se ser capaz de formar ligações de hidrogênio atuando como aceitador através dos átomos de oxigênio, e também como doador em ligações de hidrogênio envolvendo os hidrogênios ligados aos carbonos aromáticos. Dependendo do ligante auxiliar presente, essas ligações de hidrogênio são mais curtas ou mais longas, modulando as propriedades durante uma possível transição. Sendo o lausonato um íon caracterizado pela presença de dois anéis aromáticos fica evidente nos resultados a possibilidade de formação de interações do tipo $\pi \cdots \pi$ entre os ligantes redox ativos, e entre estes e os ligantes auxiliares. De fato, as características estruturais apresentadas pelos compostos **I**, **II**, **III** e **IV** sugerem que as naftoquinonas, tal como o lausonato, constituem uma alternativa à construção de compostos exibindo tautomeria de valência.

As interações intermoleculares presentes e descritas nos compostos **I**, **II**, **III** e **IV**, podem contribuir para a formação de interações cooperativas e não-cooperativas. Se essas interações forem fracas são chamadas de não-cooperativas, e assim, a transição entre os dois estados eletronicamente distintos é caracterizada por mudanças suaves das propriedades. Quando as interações são moderadas a transição é caracterizada por mudanças mais abruptas das propriedades físico-químicas do composto.

Do ponto de vista de engenharia de cristais, a síntese dos compostos **I**, **II**, **III** e **IV** permitiu avaliar os tipos de interações presentes e a extensão das mesmas no empacotamento cristalino, já que não foi observado tautomeria de valência nas estruturas na faixa de temperatura investigada por técnicas de difração de raios X. Porém, as informações adquiridas dão margem ao desenvolvimento de novos compostos apresentando tautomeria de valência onde o ligante redox ativo é uma naftoquinona e ou derivados de naftoquinonas.

4.1.3 Resultados de EPR

Espectros de EPR permitem identificar a presença de espécies radicalares e como essas se relacionam com os momentos angulares de *spin* nuclear dos átomos vizinhos. Compostos de coordenação de cobalto e *o*-dioxoleno apresentando tautomeria de valência apresentam espectros EPR característicos quando se encontram na forma de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq}^-)(\text{Cat})(\text{N}-\text{N})]$ e a transferência eletrônica intramolecular pode ser monitorada.

Experimentos de EPR podem mostrar a natureza radicalar dos ligantes redox ativos interagindo com o núcleo de Co. Assim, a presença de um tautômero de valência e sua conversão entre os dois estados pode ser determinada por experimentos de EPR em função da temperatura. Esses experimentos podem também ser realizados sob irradiação de luz, o que, a princípio, levaria à formação de espécies fotoexcitadas.

Durante os experimentos de EPR, amostras em forma policristalina dos compostos **I**, **II** e **III** foram introduzidas na cavidade de ressonância à temperatura ambiente e não foram observados sinais relativos à presença de espécies radicalares com desdobramento de linhas hiperfinas até temperaturas próximas de 50 K. Os espectros registrados a 10 K são apresentados na figura 4.13. A figura 4.13 também mostra os espectros EPR obtidos do composto $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DTSQ})(3,5\text{-DTCat})(4\text{CN-py})_2]$ nas mesmas condições experimentais usadas para os compostos **I**, **II** e **III**. O espectro mostra claramente o sinal de um radical aparecendo em $g = 2$, observado entre 200 K e 10 K. Para valores de temperatura próximos da temperatura ambiente esse sinal desaparece abruptamente, indicando a transição eletrônica de $l_s\text{-Co}^{3+}$ para $h_s\text{-Co}^{2+}$, lembrando que a última espécie é silenciosa a temperaturas acima de 50 K.⁵¹

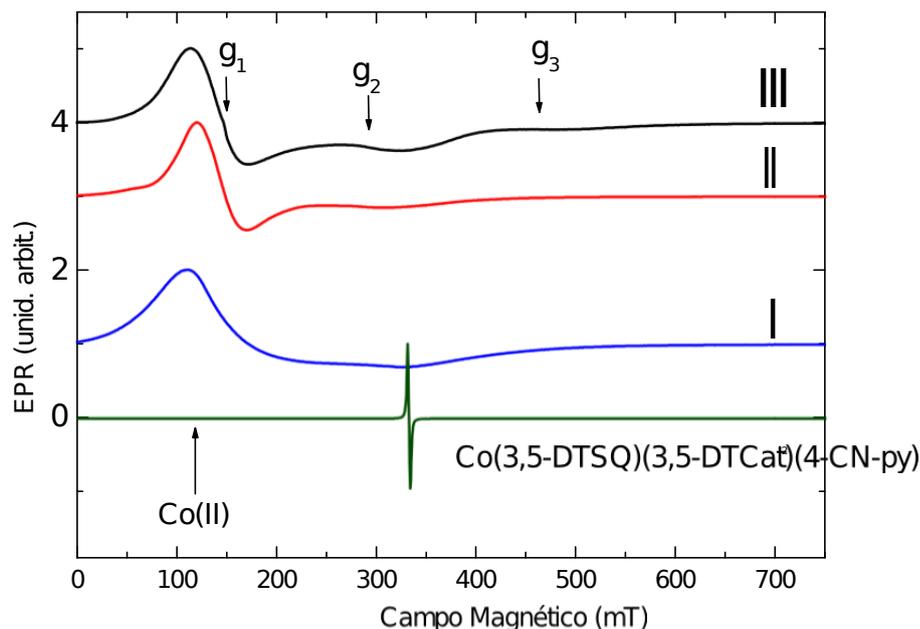


Figura 4.13: Espectros de EPR dos compostos **I-III** coletados a 10 K e são apresentados juntamente com o espectro do composto $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DTSQ})(3,5\text{-DTCat})(4\text{CN-py})_2]$ que apresenta tautomeria de valência.¹⁶

Os espectros de EPR dos compostos **I**, **II** e **III** somente foram observados a temperaturas abaixo de 50 K indicando a presença de íons Co^{2+} com a configuração eletrônica de *spin* alto, $S = \frac{3}{2}$, que é responsável pelos sinais do espectro. Não foram observadas interações hiperfinas entre o elétron desemparelhado do íon cobalto com o núcleo Co ($I = \frac{7}{2}$) nos espectros, já que as amostras estavam no estado sólido. A presença de interações intermoleculares impede a resolução dos sinais das transições hiperfinas. Os espectros apresentam sinais largos e fortemente anisotrópicos consistentes com a geometria octaédrica distorcida. O alargamento é causado pelo tempo de relaxação curto exibido pelos íons Co^{2+} .^{51,54} Na faixa de temperatura analisada, de 350 K a 10 K, os espectros de EPR não apresentaram sinal característico de uma espécie radicalar (semiquinonato) e de Co^{3+} .

Experimentos de EPR realizados com amostras irradiadas com luz na região do UVA (375 nm, 16 mW) e na região do visível (470 nm, 5 mW) e (540 nm, 5 mW), não revelaram quaisquer variações nos espectros dos compostos. Assim, não houve foto-indução detectável dos estados eletrônicos.

4.1.4 Voltametria Cíclica

Com o intuito de avaliar as propriedades eletroquímicas do lausonato e dos compostos de coordenação relatados neste capítulo, uma série de experimentos de voltametria cíclica foi realizada. A intenção era comparar os potenciais redox da lausona/lausonato e da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona. Os valores desses potenciais trazem informações importantes relativas à possibilidade de transferência eletrônica metal-ligante, que é uma condição necessária à formação de um composto exibindo tautomeria de valência. Neste sentido, é importante investigar se o lausonato apresenta potenciais redox próximos aos de outros dioxolenos comumente utilizados em síntese de tautômeros de valência, tais como, 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona ou 3,5-di-*t*-butilcatecolato.

A figura 4.14 apresenta as reações de redução e oxidação dos dois tipos de derivados de quinonas para comparação. Os valores foram retirados da literatura e referenciados em relação ao eletrodo padrão de calomelano SCE.^{84,85,86}

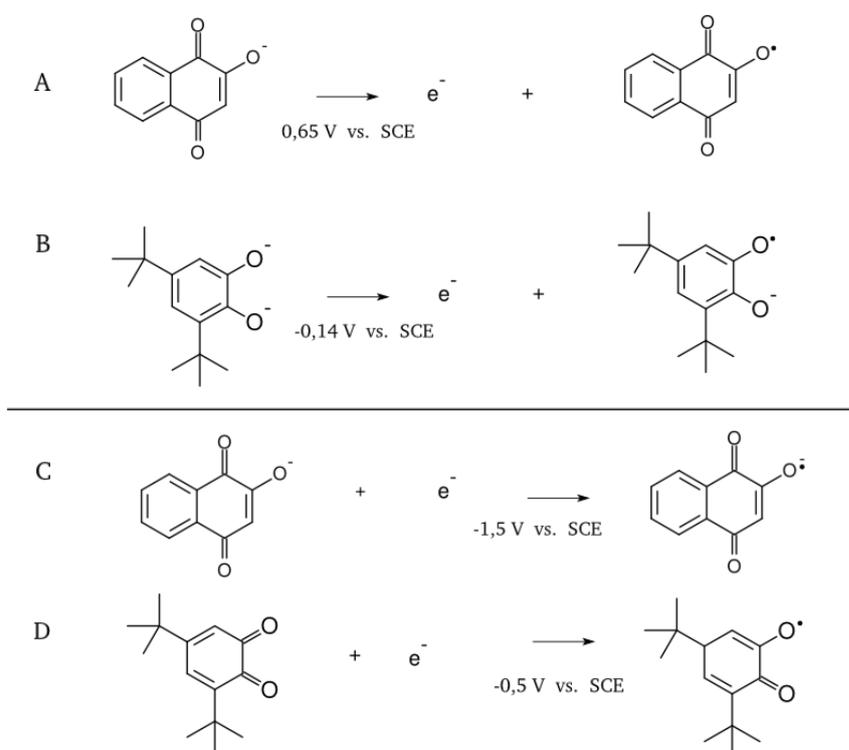


Figura 4.14: Reações redox do lausonato⁸⁶ (**A** e **C**). Valores dos potenciais determinados com microeletrodo de platina em solução de acetonitrila com $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Et_4NBF_4 a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Reações redox da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona⁸⁵ (**B** e **D**). Valores dos potenciais determinados com eletrodo de platina em solução de dimetilformamida com $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Et_4NClO_4 a $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para obter um tautômero de valência de cobalto e lausonato duas estratégias podem, inicialmente, ser utilizadas. A primeira estratégia é a oxidação do íon cobalto com concomitante transferência desse elétron para o lausonato, produzindo uma espécie dianiônica radicalar (Reação **C**). A segunda opção é a oxidação do lausonato (Reação **A**) e do íon cobalto, em um processo envolvendo dois elétrons pelo oxigênio contido no ar. Ambas as estratégias foram empregadas na síntese de compostos apresentando tautomeria de valência derivados da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona.

O potencial de oxidação do lausonato é da ordem de 0,65 V vs SCE em acetonitrila enquanto que o 3,5-di-*t*-butilcatecolato sofre oxidação em aproximadamente -0,14 V vs SCE em dimetilformamida formando uma espécie radicalar, 3,5-di-*t*-butilsemiquinonato.⁸⁵ Desta maneira, a oxidação do lausonato pelo $O_{2(g)}$ do ar a uma espécie radicalar sem a adição de um agente oxidante, como ocorre no 3,5-di-*t*-butilsemiquinonato é impossível. No caso do potencial de redução do lausonato a uma espécie dianiônica radicalar, os valores relatados na literatura^{87,86} variam entre -2 V a -1,8 V vs SCE em acetonitrila. O potencial de redução da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona⁸⁵ é da ordem de -0,47 V vs SCE em dimetilformamida mostrando que a transferência eletrônica cobalto-ligante é relativamente mais fácil na benzoquinona do que no lausonato.

Os valores dos potenciais de oxidação e redução do lausonato auxiliam no entendimento da ausência de transferência eletrônica metal-ligante e também explicam a não formação de espécies radicalares derivadas do lausonato. Enquanto que a 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona e seus derivados formam espécies eletroquimicamente instáveis, o lausonato por sua vez forma espécies estáveis, não apropriadas à construção de sistemas apresentando tautomeria de valência.^{86,85}

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados para os três compostos de coordenação de cobalto e lausonato. O comportamento dos compostos mediante à variação do potencial elétrico é o mesmo, nos três casos e está de acordo com os dados encontrados na literatura.^{88,89}

A figura 4.15 apresenta as curvas de voltametria cíclica para os compostos em acetonitrila, eletrólito de suporte NH_4ClO_4 1 mmol/L, Ag|AgCl em KCl concentrado e velocidade de var-

redura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ na mesma escala de potencial. As correntes anódicas (oxidação) e a catódica (redução) estão indicadas para cada composto.

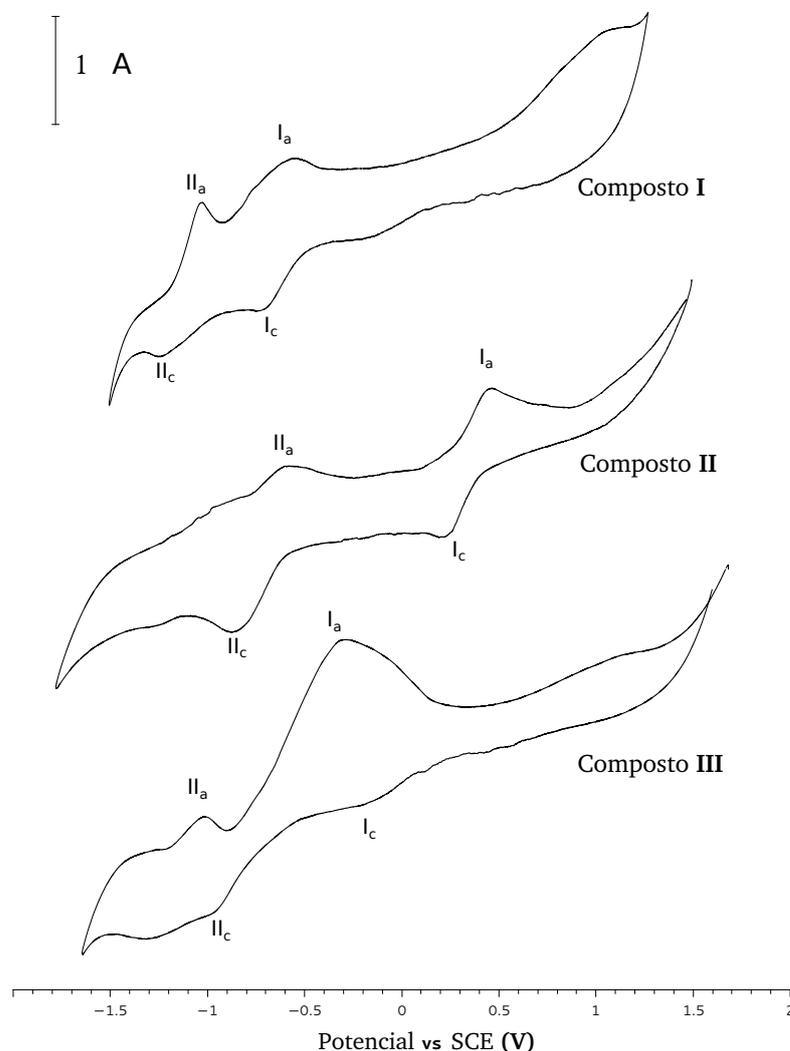
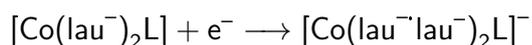
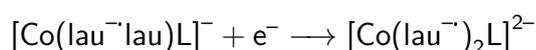


Figura 4.15: Voltamogramas cíclicos dos compostos **I-III** (1 mmol/L) em acetonitrila, eletrólito de suporte NH_4ClO_4 1 mmol/L, $\text{Ag}|\text{AgCl}$ em KCl concentrado e velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Os voltamogramas dos compostos **I**, **II** e **III** apresentam dois picos catódicos, referentes à redução sequencial dos dois ligantes lausonatos. Nos compostos **I** e **II** o primeiro pico catódico, I_c , referente a redução do lausonato por um elétron tem comportamento *quasi-reversível*. Porém para o composto **III**, a intensidade de corrente do pico I_c é baixa em relação à corrente I_a , indicando que mais espécies foram oxidadas nessa última etapa. A reação de redução proposta para I_c é a seguinte:



Um segundo pico catódico, II_c , aparece nos voltamogramas dos três compostos. Essas correntes apresentam menor intensidade que as correntes de redução dos picos I_c , exceto no composto **II**. Adicionalmente, a reversibilidade desse processo é menos definida, já que a espécie formada pela redução provavelmente se dissocia em uma nova espécie química e ou em novas espécies químicas. A segunda reação de redução é apresentada abaixo:



Em potenciais positivos não foi observado nenhum evento até o limite da varredura mostrando que o composto de coordenação formado é relativamente estável à oxidação. A oxidação do íon cobalto ou do lausonato mono-aniônico poderia levar à formação de um tautômero de valência, já que poderíamos ter naqueles potenciais a formação de Co^{3+} e ou uma espécie mono-radicalar de lausona (Reação **A** figura 4.14).

Os experimentos de voltametria cíclica revelam a estabilidade das possíveis espécies formadas pela redução e ou oxidação, tanto do lausonato quanto dos compostos de coordenação de cobalto formados com o mesmo.

4.1.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

A espectroscopia na região do UV-vis pode trazer importantes informações acerca da presença de uma espécie radicalar. A técnica é comumente usada na obtenção de espectros em função da temperatura, afim de monitorar as mudanças espectrais causadas pela transição eletrônica metal-ligante em tautômeros de valência. Na ausência de experimentos com variação de temperatura, espectros coletados à temperatura ambiente podem também trazer informações importantes sobre o estado eletrônico do ligante, no caso o lausonato. Os espectros na região do UV-vis dos compostos **I**, **II**, **III** e também do lausonato são apresentados na figura 4.16.

Tanto o lausonato quanto os compostos de coordenação têm o máximo de absorção na região de 480 nm. Os resultados apresentados, em solução, não mostraram variações na estrutura

eletrônica do lausonato e, portanto, não indicaram a formação de uma espécie diferente daquela inicialmente utilizada na síntese dos compostos de coordenação.

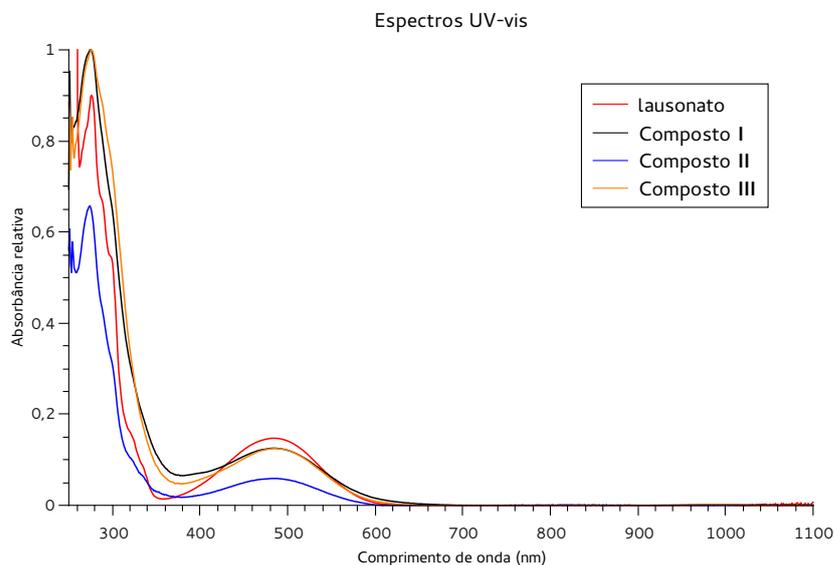


Figura 4.16: Espectros na região do UV-vis dos compostos I-III e do lausonato. As absorbâncias foram normalizadas.

4.1.6 Considerações finais

O entendimento das relações estruturais, das propriedades dos ligantes do tipo dioxolenos e dos ligantes nitrogenados do tipo diaminas nos compostos que exibem de valência, possibilitou a realização de associações úteis com as propriedades dos compostos apresentados nesse capítulo. Foi observado que os novos compostos sintetizados apresentaram variados tipos de empacotamento e interações intermoleculares, o que, a princípio, mostrou-se promissor já que a arquitetura do empacotamento influencia sobremaneira as propriedades de interconversão nessa classe de materiais. Conforme planejado, o uso de naftoquinonas possibilitou a formação de interações de hidrogênio fracas e interações do tipo $\pi \cdots \pi$, as quais poderiam modular as curvas de conversão entre os dois tautômeros de valência. Por outro lado, as propriedades eletroquímicas da lausona não se mostraram adequadas à formação de espécies radiculares necessárias na obtenção de tautômeros de valência.

Um artigo reportando os principais resultados desta seção foi recentemente publicado em RIBEIRO, M. A. *et al.* Cobalt lawsone complexes: searching for new valence tautomers. Dalton Trans, v. 42, n. 15, p. 5462–5470, 2013. A cópia do artigo, tal como publicado, pode ser lida na figura 6.5 do anexo.

Modificações químicas na lausona, que influenciem nos potenciais redox da mesma, modulando-os para próximos dos potenciais redox das benzoquinonas que formam compostos apresentando tautomeria de valência, podem constituir uma alternativa concreta de trabalho futuro. Adicionalmente o uso de agentes oxidantes no meio reacional que leve à formação de uma espécie radicalar derivada da lausona e de Co^{3+} é uma alternativa para a síntese de compostos de coordenação. Entretanto isto não é garantia de que a transferência eletrônica metal-ligante ocorrerá.

4.2 Compostos derivados da 1,2-naftoquinona

Os resultados apresentados anteriormente mostraram que as naftoquinonas formam compostos de coordenação com as características estruturais desejadas para a ocorrência de tautomeria de valência, contudo, o ligante utilizado apresentou-se inadequado do ponto de vista de propriedades eletroquímicas. Esta etapa do trabalho concentrou-se na utilização de naftoquinonas que não possuíssem um grupo ionizável, isto é, um grupo hidroxila que pudesse gerar um carga formal negativa. Assim, foram utilizadas *orto*-naftoquinonas, ou 1,2-naftoquinonas, como ligantes redox ativos pois as mesmas: (i) apresentam geometria e propriedades estruturais semelhantes ao lausonato, (ii) podem ser reduzidas e oxidadas como os catecóis mostrados na figura 1.2 e (iii) podem coordenar-se a íons cobalto formando um quelato.

Ligantes redox ativos na forma das *orto*-naftoquinonas, 1,2-naftoquinonas e 4-metoxi-1,2-naftoquinona, foram preparados e caracterizados. Os dados espectroscópicos confirmaram a formação dos compostos (figura do anexo 6.1 e 6.3). Ambos os compostos são estáveis ao contato com ar e na presença de luz. As sínteses de ambas as moléculas foram previamente descritas na literatura.^{71,90} As modificações realizadas nos procedimentos funcionaram adequadamente, com rendimento médio nas reações de preparo de 66% para a 1,2-naftoquinona

e de 15% 4-metoxi-1,2-naftoquinona.

Experimentos de voltametria cíclica foram realizadas para os dois ligantes redox ativos afim de comparar seus potenciais de redução com os da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona (figura 4.17). Os resultados desses experimentos determinaram qual dos ligantes redox ativos deveria ser utilizado na síntese de compostos de coordenação de cobalto.

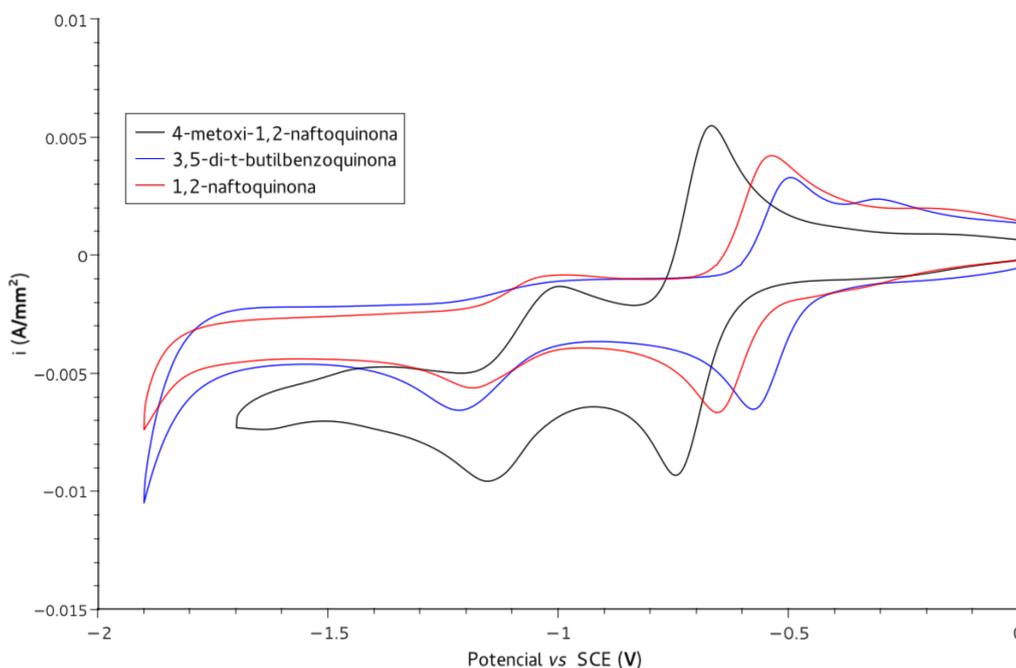


Figura 4.17: Voltamograma cíclico dos compostos 1,2-naftoquinona, 4-metoxi-1,2-naftoquinona e 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona em diclorometano, eletrólito de suporte $(C_{16}H_{36}N)^+PF_6^-$ (TBAHFP) $1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ e velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot s^{-1}$.

A curva da voltametria cíclica do composto considerado padrão, a 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona, apresenta dois picos catódicos em $E_{c1} = -0,58 \text{ V}$ e outro em $E_{c2} = -1,16 \text{ V}$ vs SCE relativos às reações subsequentes de redução da benzoquinona à semiquinonato e desta a catecol. Esses dois valores são muito próximos daqueles apresentados anteriormente na literatura.⁸⁵ A primeira reação de redução apresentou-se *quasi*-reversível, com $\Delta E = [(E_a - E_c)/n] = 0,08$ (E_a e E_c representam, respectivamente, tensão anódica e catódica), enquanto que o valor esperado era de 0,0592 para um processo reversível de um elétron[‡].⁹¹ O valor medido de

[‡]Um processo reversível apresenta $\frac{|E_a - E_c|}{n} = 0,0592$ onde n é o número de elétrons envolvidos.

$\Delta E = E_a - E_c$ é mais próximo de um processo reversível envolvendo dois elétrons, o que se mostra razoável para um processo oxidativo do catecol para produção da quinona inicial.

O voltamograma cíclico da 4-metoxi-1,2-naftoquinona também apresentou dois picos catódicos relativos à redução da naftoquinona inicial a semiquinonato ($E_{c_1} = -0,75$ V vs SCE) com posterior formação do catecol ($E_{c_2} = -1,16$ V vs SCE).

O voltamograma cíclico da 1,2-naftoquinona também apresentou dois picos catódicos, o primeiro da redução da forma neutra para semiquinonato ($E_{c_1} = -0,68$ V vs SCE) e o segundo, da subsequente redução da semiquinonato a catecol ($E_{c_2} = -1,19$ V vs SCE). A reversibilidade das reações não é clara pois os valores de ΔE distanciam-se do valor esperado para um processo envolvendo um elétron. Os valores de potenciais para as correntes anódicas são $E_{a_1} = -0,54$ V e $E_{a_2} = -0,97$ V vs SCE.

Os resultados mostram um comportamento eletroquímico similar nas três moléculas, todas elas sofrendo dois processos de redução, o primeiro deles praticamente reversível para a 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona e para a 1,2-naftoquinona.

Finalmente, quando comparados os valores dos primeiros potenciais de redução (E_{c_1}), a 1,2-naftoquinona apresenta valor mais próximo daquele da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona sendo então o ligante mais adequado para a construção de sistemas apresentando tautomeria de valência, uma vez que os potenciais de redução são um indicativo importante para a presença de transferência eletrônica metal-ligante.

Cálculos *ab initio* das estruturas eletrônicas dos três compostos mostraram que as diferenças entre as energias dos orbitais de fronteira, *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*) e *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*), se relacionam com os potências de redução, isso porque quando uma molécula é reduzida, o elétron adicionado necessariamente ocupará o próximo orbital de mais baixa energia, ou seja, o *LUMO*. Em geral, quanto menores os potenciais maior é a diferença da energia entre os orbitais *HOMO* e *LUMO*⁹². A figura 4.18 mostra a dependência entre os potenciais de redução e as diferenças entre as energias dos orbitais de fronteira para as três quinonas.

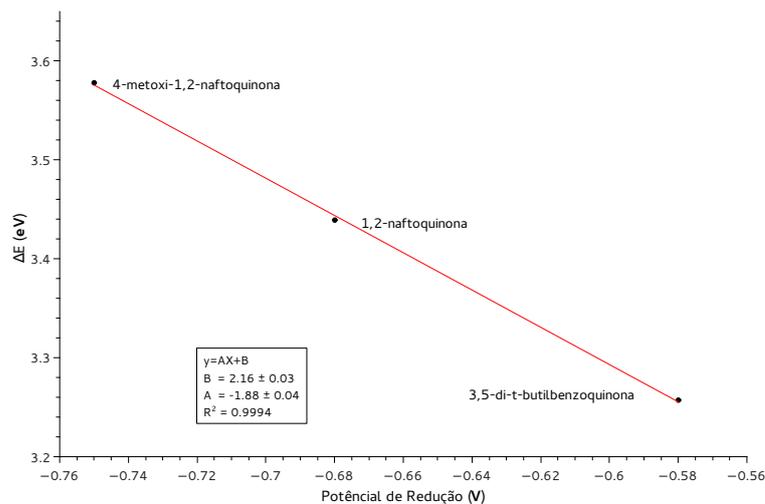


Figura 4.18: Dependência linear entre os potenciais de redução (medidos em diclorometano, eletrólito de suporte $(C_{16}H_{36}N)^+PF_6^-$ (TBAHFP) $1\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ e velocidade de varredura de $100\text{ mV}\cdot s^{-1}$) e a diferença entre as energias dos orbitais de fronteira da 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona, 1,2-naftoquinona e 4-metoxi-1,2-naftoquinona.

A partir dos resultados dos experimentos eletroquímicos e de densidade eletrônica teórica, escolheu-se a 1,2-naftoquinona como ligante para ser utilizado na síntese de compostos de coordenação de cobalto com interesse de obtenção de tautômeros de valência inéditos. A rota sintética escolhida utilizou $[Co_2(CO)_8]$ em uma reação de redução da 1,2-naftoquinona com concomitante oxidação do cobalto.

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Novos compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Todas as reações de preparo dos compostos produziram um pó bastante fino de cor escura, com tons indo do verde-escuro até o marrom.

As estruturas propostas para os compostos são apresentadas na figura 4.19, sendo que cinco diferentes ligantes auxiliares nitrogenados foram utilizados.

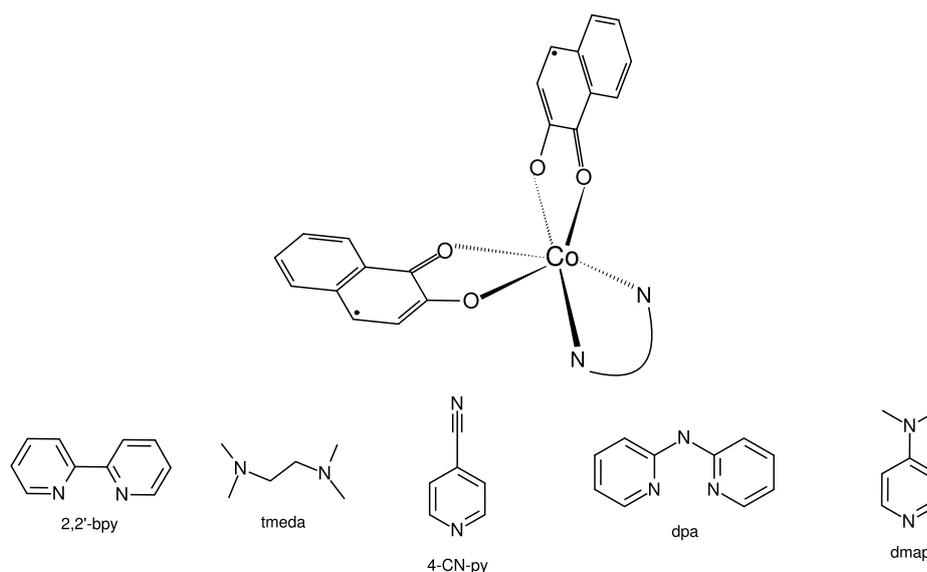


Figura 4.19: Estruturas propostas para os cinco novos compostos de coordenação de cobalto, 1,2-naftoquinona e os ligantes nitrogenados auxiliares.

A denominação utilizada doravante para os compostos apresentados anteriormente é a seguinte: $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$, $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$, $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$, $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{dmap})_2]$. Onde naft = 1,2-naftoquinona, tmeda = *N,N,N',N'*-tetrametiletano-1,2-diamina, 4-CN-py = 4-ciano-piridina, dpa = 2,2'-dipiridilamina e dmap = 4-dimetilamino-piridina.

Os resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) são apresentados com o cuidado de mostrar os desvios devido à formação da ligação química coordenada entre os átomos de oxigênio da 1,2-naftoquinona e o íon cobalto. Também são avaliadas as prováveis modificações decorrentes da formação de uma espécie radicalar. Inicialmente serão comparados os espectros da 1,2-naftoquinona livre com os dos materiais sólidos resultantes das reações de síntese dos compostos de coordenação. Posteriormente, os resultados experimentais serão comparados com espectros teóricos obtidos dos cálculos *ab initio* realizados seguindo a metodologia adotada na literatura.^{55,57,77}

A figura 4.20 apresenta parte dos espectros ($1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), à temperatura ambiente, da 1,2-naftoquinona e dos cinco novos compostos de coordenação sintetizados: $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$,

[Co(naft)₂tmeda], [Co(naft)₂(4-CN-py)₂], [Co(naft)₂dpa] e [Co(naft)₂(dmap)₂]. Os espectros de IV completos são apresentados no anexo, figuras 6.4-6.9.

As condições experimentais adotadas na coleta de dados foram as mesmas para todos os compostos (vide seção 3.2.1). Espectros IV de compostos, conhecidos e descritos na literatura,^{16,19,93} são apresentados para auxiliar na interpretação.

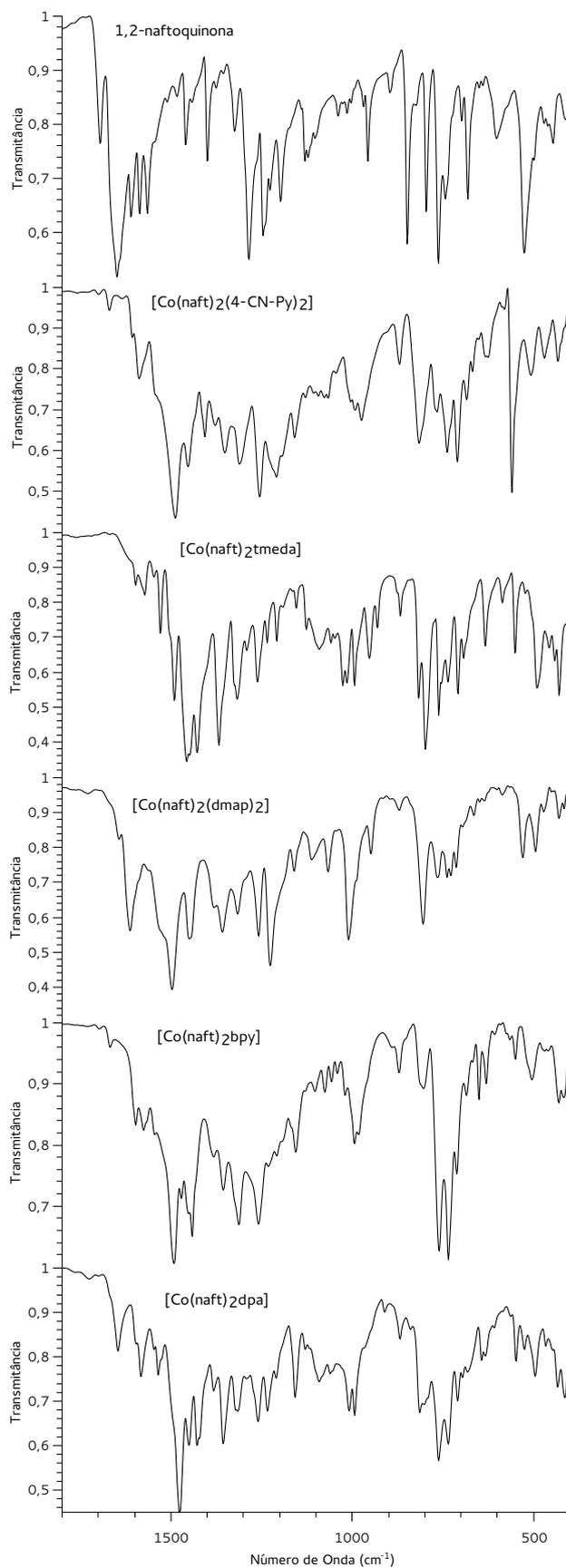


Figura 4.20: Espectros na região do infravermelho dos compostos de cobalto e 1,2-naftoquinona.

Como medida de auxílio da interpretação do espectro IV da 1,2-naftoquinona a atribuição das bandas foi feita tendo como base o espectro no IV obtido através de cálculos *ab initio*. Os estiramentos $\nu C_{ar}-H$ (3075-2950 cm^{-1}) de mais alta energia são relativos às ligações do anel aromático vizinho às carbonilas, enquanto que os estiramentos de mais baixa energia são relativos às ligações $C_{ar}-H$ presentes no anel aromático que possui duas carbonilas. Os estiramentos $\nu C=O$ característicos de quinonas aparecem em 1694 cm^{-1} para os modos assimétricos e em 1648 cm^{-1} para os modos simétricos. Estes dois modos são os mais importantes na caracterização das mudanças estruturais decorrentes da formação da ligação química ligante-metal nos compostos de coordenação sintetizados. A presença de ligações do tipo $C=C$ fez com que várias bandas de média intensidade aparecessem na região de 1600 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} . Essas bandas são identificadas como estiramentos $\nu C_{ar}=C_{ar}$ e são conhecidas como bandas de respiração do anel aromático.⁹⁴ As bandas presentes na região de 1225 cm^{-1} a 950 cm^{-1} indicam as substituições nos anéis aromáticos, tendo pouca importância prática no escopo desse trabalho. Por fim, na região de mais baixa energia, compreendida de 900 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , identificam-se as deformações angulares $\delta C_{ar}-H$.⁷⁴

Um aspecto importante na formação dos compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona é que o metal pode ser oxidado e o ligante redox ativo pode ser reduzido produzindo tanto semiquinonato, quanto catecolato como espécies radicalares.⁷³ Desta maneira, modificações drásticas nos espectros de IV na região de absorção das $\nu C=O$ da 1,2-naftoquinona são determinantes na caracterização dos compostos de coordenação formados, trazendo informação sobre a natureza estrutural da naftoquinona após a reação e também da formação da ligação coordenada entre metal-ligante.

Em todos os espectros de IV dos compostos de coordenação mostrados na figura 6.4-6.9 é possível observar as bandas características $\nu C_{ar}-H$ relativas à 1,2-naftoquinona e também aos ligantes nitrogenados auxiliares. Adicionalmente, dois ligantes nitrogenados, tmeda e dmap, possuem bandas pouco intensas na região de 2900 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} relativas ao estiramento $\nu C-H$ dos grupos CH_3 .

As principais modificações nos espectros são os deslocamento das bandas características de $\nu\text{C}=\text{O}$ da 1,2-naftoquinona para valores de menores energias. Exceto para o composto formado pela reação com dmap, os desvios nos valores de número de onda das bandas características de $\nu\text{C}=\text{O}$ são maiores que 100 cm^{-1} . Não foram observadas bandas características de ligações $\text{C}=\text{O}$ maiores que 1640 cm^{-1} . Os desvios encontrados são característicos de ligantes redox ativos do tipo quinona que sofreram redução em razão da reação com um íon metálico oxidável.^{56,73,77,95} Assim, os resultados de espectroscopia IV mostram que houve modificação estrutural importante na naftoquinona, provavelmente com a transformação de uma espécie neutra em uma espécie radicalar do tipo semiquinonato. Uma banda de média intensidade em 848 cm^{-1} sofreu deslocamento para valores maiores de energia ($\sim 40\text{ cm}^{-1}$) em todos os compostos, figura 4.21. As bandas nessa região, de acordo com o as frequências calculadas, são devido à deformações angulares envolvendo os dois átomos de oxigênio da carbonila.

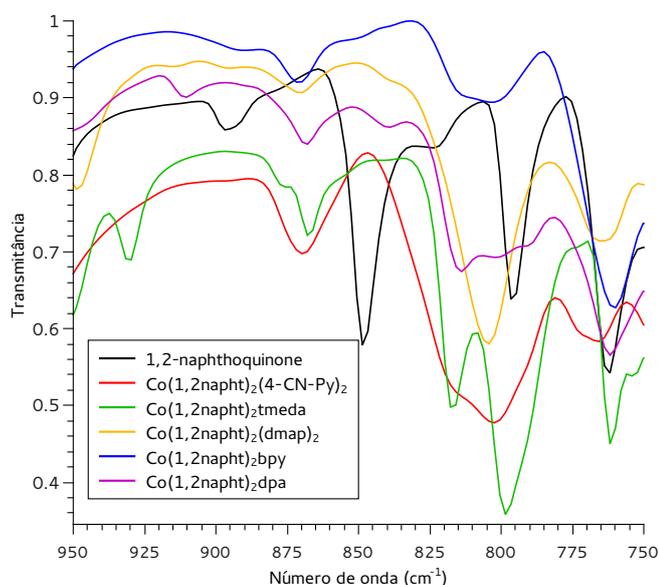


Figura 4.21: Espectros na região do infravermelho dos compostos de cobalto e 1,2-naftoquinona.

A presença de muitos modos vibracionais de ligações do tipo $\nu\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ dos ligantes auxiliares na região compreendida entre 1600 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} ,⁷⁴ dificulta a identificação de outras diferenças estruturais entre a 1,2-naftoquinona livre e coordenada a íons metálicos.

A figura 4.22 apresenta parte dos espectros IV dos compostos $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$, $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e da 1,2-naftoquinona, os espectros completos podem ser visualizados no anexo, nas figuras 6.10, 6.8 e 6.4, respectivamente. O composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$, onde 3,5-dtsq é 3,5-di-*t*-butilsemiquinonato e 3,5-dtsq é 3,5-di-*t*-butilcatecolato, foi previamente caracterizado utilizando-se espectroscopia IV¹⁹ e nele os deslocamentos das bandas $\nu\text{C}=\text{O}$ são característicos da formação da espécie radicalar semiquinonato e do catecolato. É sabido que à temperatura ambiente esse composto apresenta-se na forma $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$, sendo a banda larga na região de 4000 cm^{-1} atribuída à transferência de carga entre o par de valência mista³⁷ $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{dpa}] \longleftrightarrow [\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dtcat})(3,5\text{-dtsq})\text{bpy}]$. Como mostrado na figura 4.22, as bandas dos estiramentos simétrico e assimétrico $\nu\text{C}=\text{O}$ das quinonas aparecem de forma intensa na região de $1600\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$ e, em algumas publicações, em valores de números de ondas até 1700 cm^{-1} .^{77,55} Na figura 4.22 observam-se deslocamentos das bandas do estiramentos simétrico e assimétrico do $\nu\text{C}=\text{O}$ no $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$ para valores de número de onda menores, caracterizando a coordenação ao cobalto.

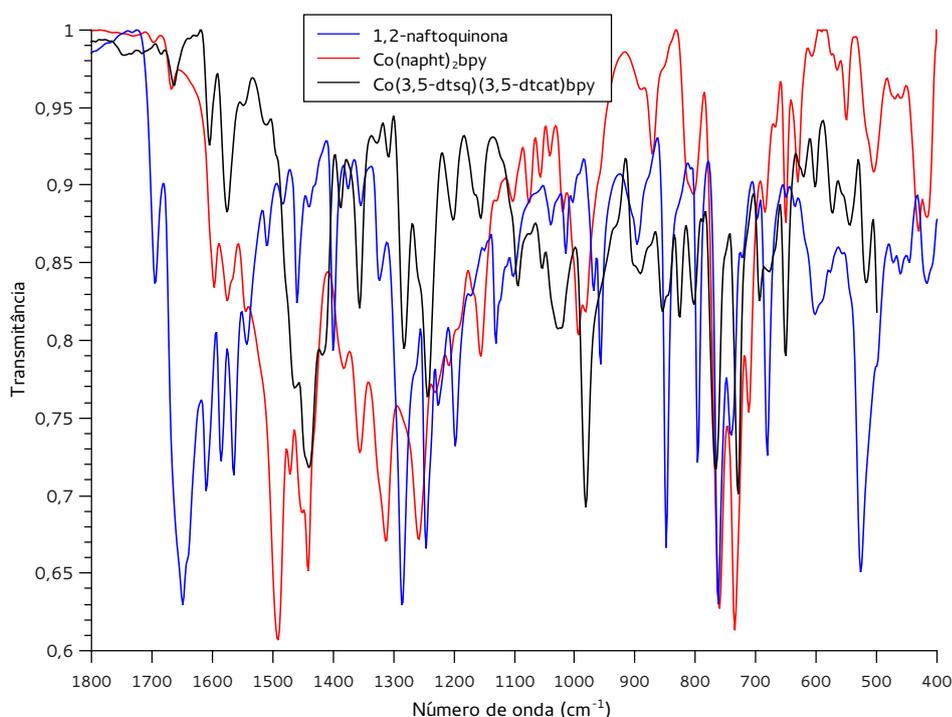


Figura 4.22: Espectros IV dos compostos 1,2-naftoquinona, $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})_2\text{bpy}]$.

Os espectros de IV apresentados na figura 4.22 mostram que os desvios das bandas de estiramento, simétrico e assimétrico das carbonilas $\nu\text{C}=\text{O}$, nos compostos derivados da 3,5-*di*-*t*-butilbenzoquinona e da 1,2-naftoquinona, são os mesmos, revelando a formação da ligação química metal-ligante e também a redução do ligante redox ativo. As bandas características de semiquinonato aparecem de forma intensa em ambos os espectros em $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ enquanto que as bandas características de catecolato aparecem em valores maiores de número de onda, $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$. A banda intensa característica^{57,77} do $\nu\text{C}-\text{O}$ em catecóis apresenta valores em $\sim 1260-1280\text{ cm}^{-1}$, nos espectros apresentados acima é possível visualizar essa banda nos espectros dos dois compostos. Assim, baseando-se somente nos espectros apresentados acima, é possível concluir que o composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ apresenta-se na forma contendo dois semiquinonatos já que o mesmo não apresentou a banda de transferência eletrônica $\text{cat}^{2-} \longleftrightarrow \text{sq}^-$, presente no espectro do $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$. A 2,2'-bipiridina, bpy, na forma livre, apresenta uma banda em 756 cm^{-1} relativa à deformação angular fora do plano dos átomos de hidrogênio equivalentes do anel. No caso dos espectros apresentados na figura 4.22 é possível observar o aparecimento de dois picos em 769 e 731 cm^{-1} coincidentes nos dois espectros, evidenciando a complexação da bpy com o íon metálico.

Uma abordagem aos moldes da relatada por Patricia *et al*⁵⁵ foi utilizada na tentativa de utilização dos espectros de IV para determinação do estados de oxidação do ligante 1,2-naftoquinona e do cobalto nos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$. Espectros teóricos foram calculados para diferentes estados de oxidação do metal e do ligante redox ativo nos compostos de cobalto e 1,2-naftoquinona, e esses espectros foram comparados com os espectros experimentais dos compostos em questão. Foram calculados os espectros dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ em duas configurações de multiplicidade diferentes para cada um. A configuração relativa a $l_s\text{-Co}^{3+}$ para os compostos de coordenação é um duplete ($S = \frac{1}{2}$) e um sexteto ($S = \frac{5}{2}$) para $h_s\text{-Co}^{2+}$. A figura 4.23 apresenta três espectros no IV do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$, um experimental e dois calculados para $h_s\text{-Co}^{2+}$ na forma de um sexteto e $l_s\text{-Co}^{3+}$ na forma de duplete. Os modos vibracionais foram atribuídos graficamente observando-se quais ligações químicas estavam relacionadas com os modos em questão.

Os espectros no IV para o complexo com configuração l_s-Co^{3+} no $[Co(naft)_2bpy]$, ou um duplete, apresentou característica de bandas relativas ao estiramento das ligações $\nu C-O$ de catecolato em números de onda menores que 1400 cm^{-1} enquanto que as bandas relativas aos estiramentos $\nu C=O$ de semiquinonato apresentam valores maiores que 1400 cm^{-1} . Esses resultados estão de acordo tanto com os resultados experimentais quanto os teóricos apresentados na literatura.^{55,56,57,77} As bandas atribuídas ao estiramento $\nu C=O$ na configuração sexteto (h_s-Co^{2+}) calculada para o composto $[Co(naft)_2bpy]$, aparecem em números de onda maiores, são as bandas que aparecem em 1497 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} . Quando comparada com o espectro experimental do $[Co(naft)_2bpy]$, essas três bandas aparecem com boa superposição. No espectro calculado de IV do estado duplete, l_s-Co^{3+} , observa-se que as bandas atribuídas ao estiramento $\nu C-O$ sofrem deslocamento para números de ondas menores que aqueles encontrados para os estiramento $\nu C=O$. Assim, através da informação presente nos espectros no IV dos compostos $[Co(naft)_2bpy]$ e $[Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)bpy]$ é possível concluir que houve a modificação química da 1,2-naftoquinona que juntamente com o ligante nitrogenado 2,2'-bipiridina, coordenaram-se ao cobalto.

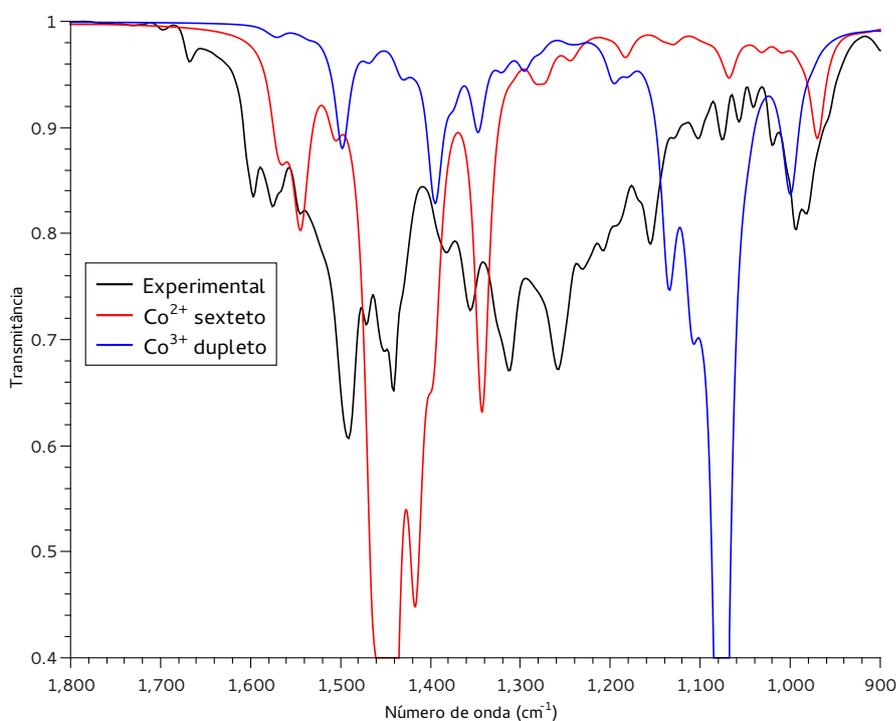


Figura 4.23: Espectros IV do composto $[Co(naft)_2bpy]$ experimental e teórico.

Outro aspecto importante é certificar que procedimento de síntese adotado permite a formação da ligação do ligante nitrogenado ao íon metálico. O ligante nitrogenado, redox inocente, é adicionado após a mistura da 1,2-naftoquinona com o $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Assim, é necessário comparar a posição de uma banda, que seguramente seja relativa somente ao ligante nitrogenado redox inocente, em um composto conhecido com os compostos de 1,2-naftoquinona sintetizados. O composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{dpa}]^{\S}$ apresenta tautomeria de valência⁹³ e na temperatura ambiente apresenta-se na forma de $l_s\text{-Co}^{3+}$. Os espectros IV do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$ e $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{dpa}]$ são apresentados na figura 4.24.

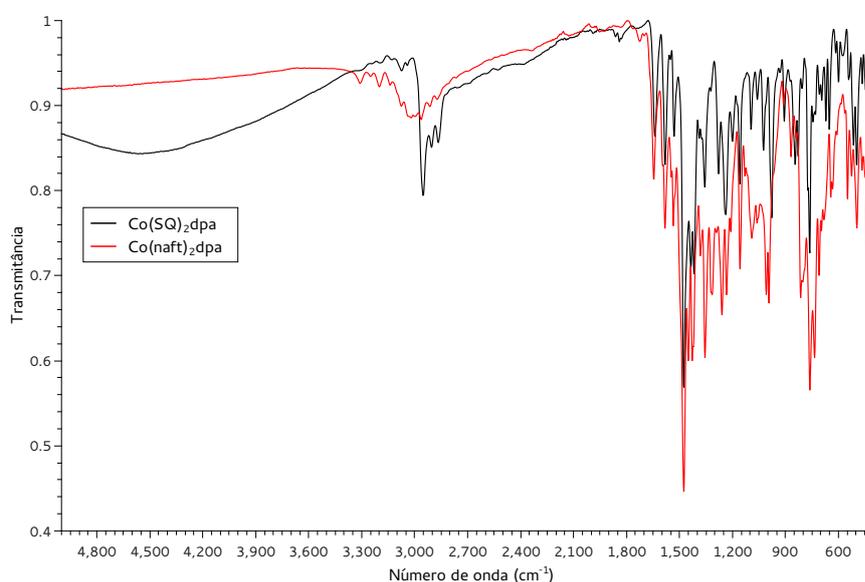
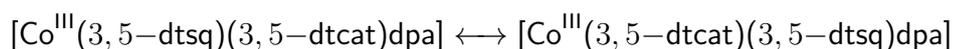


Figura 4.24: Espectros IV dos compostos $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{dpa}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$.

A quase completa superposição dos espectros IV mostra que nos dois compostos as duas estruturas exibem as mesmas características estruturais e eletrônicas. Tomando como referência a banda intensa que aparece em 1478 cm^{-1} , característica somente do ligante dpa,⁹⁶ é possível concluir que o mesmo se ligou da mesma maneira ao íon cobalto e essa banda sofreu um desvio ($\sim 41\text{ cm}^{-1}$) quando comparada ao ligante puro. Outra característica importante notada no espectro IV do composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{dpa}]$ é a banda larga

^{\S}Este composto foi sintetizado, conforme referência,⁹³ e caracterizado usando-se espectroscopia na região do IV e EPR.

que aparece na região de 4500 cm^{-1} . Essa banda é característica de compostos apresentando tautomeria de valência e a mesma é relativa à presença de um composto de valência mista, isto é, na temperatura em que o experimento foi realizado encontram-se presentes duas espécies eletronicamente distintas, semiquinonato e catecolato. A banda em questão é devida à transferência eletrônica ligante-ligante mediada pelo íon Co^{3+} formando assim um composto de valência mista do tipo:



Esta banda não aparece no espectro do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$, indicando a presença somente da forma semiquinonato ligado ao íon Co^{2+} .

A discussão anterior levou em consideração apenas ligantes nitrogenados bidentados, para os quais o fator entrópico contribui para a formação da ligação entre o ligante quelato e o íon metálico, o que não ocorre quando da coordenação de ligantes monodentados como a 4-ciano-piridina, (4-CN-py). Portanto, é necessário avaliar a formação da ligação entre esses ligantes monodentados e o íon cobalto. Novamente o expediente anterior pode ser empregado. O espectro IV do ligante livre, 4-CN-py, foi comparado com os espectros IV do $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})_2(4\text{-CN-py})_2]$ ^{26¶} e do $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ na região compreendida de 2300 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} . A figura 4.25 apresenta os espectros IV destes compostos.

¶Este composto foi sintetizado e caracterizado de acordo com a referência.²⁶

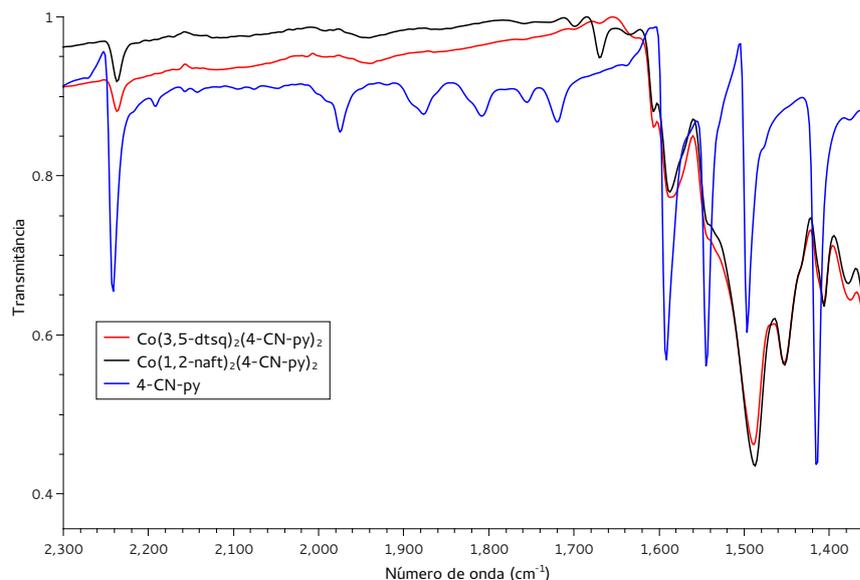


Figura 4.25: Espectros IV do ligante livre, 4-CN-py, e dos compostos de coordenação $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})_2(4\text{-CN-py})_2]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$.

A banda de estiramento $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ no ligante livre tem seu máximo em 2241 cm^{-1} o que está de acordo com a faixa estabelecida na literatura.⁷⁴ Em ambos os compostos de coordenação formados com esse ligante, há um pequeno desvio de aproximadamente 5 cm^{-1} desta banda para região de menor energia. Esses desvios são causados pela mudança na distribuição eletrônica do composto, já que o mesmo se coordena ao metal doando elétrons através de uma ligação do tipo σ e recebendo em seus orbitais de simetria π , densidade eletrônica através de retrodoação. Uma banda muito intensa em 1414 cm^{-1} característica do estiramento $\nu\text{C}-\text{N}$ no ligante livre sofre um desvio maior, aparecendo com menor intensidade em 1406 cm^{-1} . Essas duas mudanças em bandas características, tanto do grupo ciano quanto do grupo piridínico, permitem concluir que se formou uma ligação entre o nitrogênio e o íon cobalto nos dois compostos que tiveram seus espectros IV apresentados na figura anterior.

Em suma, os experimentos de espectroscopia na região do infravermelho permitiram concluir que ocorre uma reação química entre a 1,2-naftoquinona, os ligantes auxiliares e o $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Em todos os compostos de coordenação produzidos houve a modificação nos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$ da 1,2-naftoquinona de acordo com o relatado na literatura na formação dos compostos que apresentam tautomeria de valência. Porém, as informações contidas nos

espectros não foram suficientes para determinar se a 1,2-naftoquinona se ligou na forma de um quelato ao íon cobalto ou se atuou como um ligante monodentado coordenando-se a dois íons metálicos.

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Experimentos de espectroscopia na região do UV-vis à temperatura ambiente foram realizados nos compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona. Foram realizadas análises qualitativa dos espectros UV-vis em diferentes solventes afim de se avaliar variações espectrais em relação ao meio. Esses resultados serão apresentados ao final dessa seção. Os espectros são apresentados nas figuras 6.11-6.15 do anexo.

Todos os compostos apresentaram bandas de absorção na região considerada de alta energia no espectro UV-vis com valores de comprimento de onda abaixo de 400 nm. Essas bandas podem ser atribuídas transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, uma vez que os compostos possuem ligantes aromáticos que formam orbitais com simetria π . Dos compostos investigados, o $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ apresentou absorções em comprimento de onda maior para a transição $n \rightarrow \pi^*$, ou seja, transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ com energias menores devido, provavelmente, à inexistência de orbitais do tipo π no ligante auxiliar, o que não ocorre com os outros compostos que possuem ligantes auxiliares com orbitais moleculares com essa simetria.

O espectro UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$, formado por Co^{3+} e uma espécie radicalar derivada da 1,2-naftoquinona, medido em diclorometano é apresentado na figura 4.26. A síntese desse composto foi realizada com objetivo de se obter uma espécie radicalar, derivada da 1,2-naftoquinona, coordenada a um íon Co^{3+} . Como o procedimento de síntese foi realizado em atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$, o íon Co^{2+} e a 1,2-naftoquinona não poderiam ser oxidados pelo ar. Na próxima seção são apresentados resultados de EPR que também, evidenciam a hipótese de oxidação do Co^{2+} pela 1,2-naftoquinona. A análise do espectro permitiu avaliar tanto a presença de Co^{3+} quanto de 1,2-naftoquinona na forma radicalar e pode ajudar na discussão dos resultados da espectroscopia UV-vis.

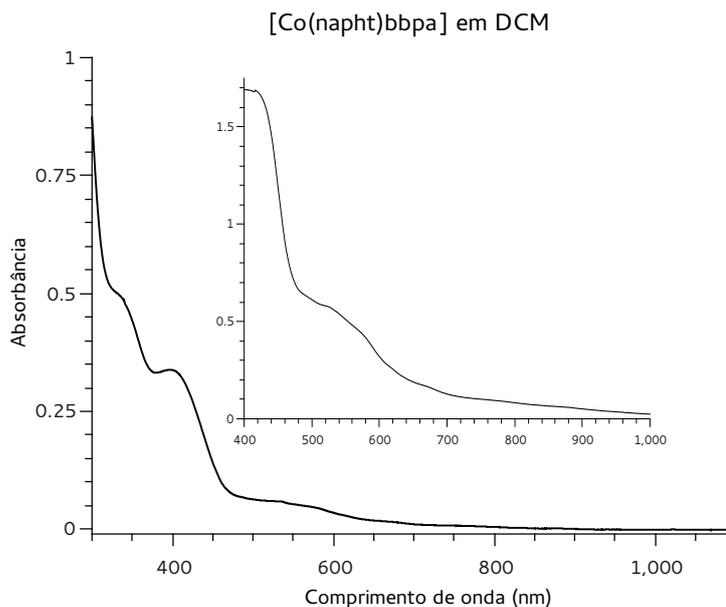


Figura 4.26: Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$ em diclorometano para duas concentrações distintas.

O espectro da $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$ apresenta uma banda relativamente intensa na região de 600 nm, característica da presença de Co^{3+} .^{13,52} Essa banda é ausente nos espectros dos outros compostos que apresentam bandas largas como essa em regiões de menor energia, mais precisamente na região de 800 nm. Como os espectros dos outros compostos, o composto $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$ apresentou bandas intensas na região de alta energia, 400 nm que são atribuídas a transições eletrônicas ligante-metal.

Os espectros UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ são apresentados na figura 4.27. Os espectros não apresentam características que indiquem a presença de $l_s\text{-Co}^{3+}$, pelo contrário. As bandas presentes tem mais semelhanças com aquelas dos compostos que apresentam tautomeria de valência em que o estado dominante é o que possui $h_s\text{-Co}^{2+}$. Os compostos apresentaram bandas pouco intensas em regiões de comprimentos de onda variando de 700-800 nm, que são características de sistemas^{37,43,52} $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})_2\text{N-N}]$. Além disso, bandas na região de 500 nm, característica da presença da forma tautomérica com $h_s\text{-Co}^{2+}$, aparecem em ambos os compostos. As bandas de maior energia, ~ 500 nm, são atribuídas como sendo as bandas de transição do campo ligante

($t_{2g} \rightarrow e_g$), já a banda de menor energia, ~ 800 nm, como sendo de transição metal-ligante, mais especificamente a promoção de um elétron de um orbital molecular t_{2g} para um orbital π^* .³⁷

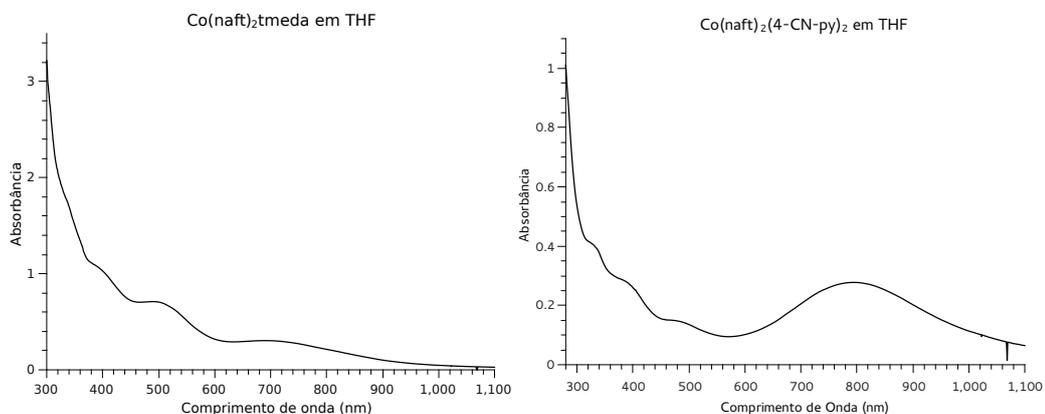


Figura 4.27: Espectros na região do UV-vis dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ em tetraidrofurano.

Devido à baixa solubilidade dos compostos formados com íons cobalto e 1,2-naftoquinona foi especulado que os mesmos se encontravam na forma polimérica. Com o intuito de averiguar o comportamento dos compostos em diferentes solventes, experimentos de absorção na região do UV-vis foram realizados em metanol (MeOH), clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), benzeno, tetraidrofurano (THF) e dimetilsulfóxido (DMSO). A figura 4.28 apresenta os espectros UV-vis dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ coletados nos solventes citados anteriormente.

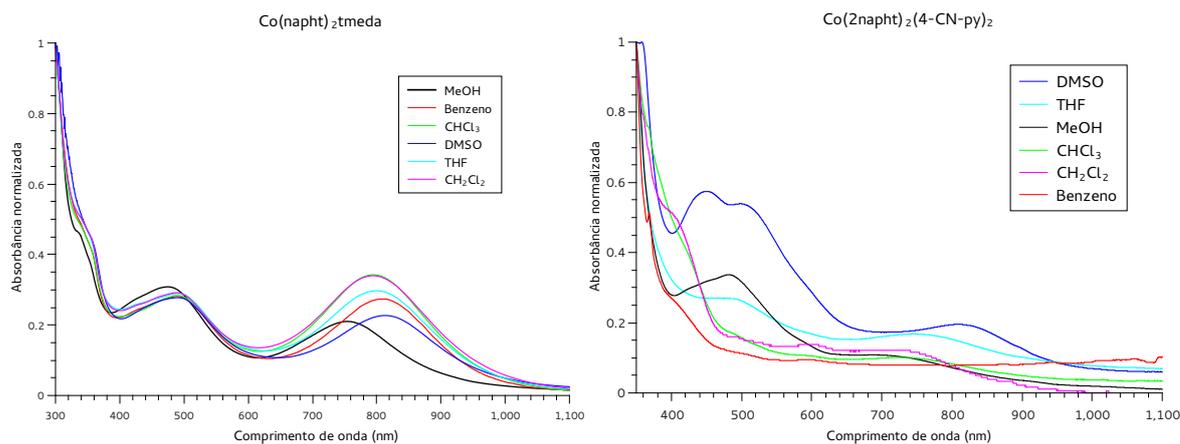


Figura 4.28: Espectros na região do UV-vis dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ em seis diferentes solventes.

Conforme observado na figura 4.28 as bandas características de ambos os compostos sofreram desvios de acordo com os solventes utilizados, sugerindo, desta forma, diferenças químicas causadas pelo solvente nos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{dmap})_2]$. Essas diferenças químicas podem ser originadas da coordenação dos íons metálicos pelos solventes metanol, dimetilsulfóxido e tetraidrofurano, indicando uma possível substituição dos ligantes pelas moléculas de solvente da esfera de coordenação do metal.

Os resultados da espectroscopia na região do UV-vis dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{N-N}]$, mostram a presença de compostos de coordenação com características espectrais de Co^{2+} . As bandas de absorção relatadas na literatura como indicadoras da presença de Co^{3+} , e mostradas na não foram observadas nos compostos analisados, exceto para o composto $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$ modelo que exibe características de Co^{3+} coordenado por uma espécie radicalar.

4.2.3 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Foram realizados experimentos de espectroscopia EPR em duas diferentes temperaturas com dois compostos já relatados na literatura, $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]^{19}$ e $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{dpa}]^{93}$ e também para seis novos compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona produzidos. Os espectros EPR dos compostos já relatados na lite-

ratura foram coletados com o objetivo de se obter o padrão de comportamento desse tipo de composto. Foram realizados ajustes matemáticos nos espectros experimentais e os parâmetros encontrados nesse procedimento estão listados na tabela 4.4. Cada espectro simulado com os parâmetros calculados são apresentados juntamente com os espectros experimentais. Os espectros experimentais dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ apresentaram baixa qualidade e não serão discutidos.

A figura 4.29 apresenta os espectros experimentais e simulados do composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$ à 77 K e à 298 K. Foi verificado que o composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$ em 77 K, o espectro apresenta um pico de ressonância simples, característico de compostos de $l_s\text{-Co}^{3+}$ com $S=1/2$, sem aparecimento de linhas hiperfinas bem definidas. Na temperatura ambiente é possível observar oito linhas relativas ao desdobramento hiperfino. À baixa temperatura a amostra se solidifica na forma de um vidro e assim as interações intermoleculares são maiores, o que torna o espectro mais largo, dificultando a identificação das linhas referentes às interações hiperfinas. Com o aumento da temperatura é possível observar as linhas decorrentes de transições hiperfinas causadas pela interação do *spin* do elétron desemparelhado com o núcleo de ^{59}Co ($I = \frac{7}{2}$). As linhas decorrentes transições hiperfinas devido à interação do *spin* do elétron desemparelhado com o núcleo H^1 ($I = \frac{1}{2}$) geralmente têm valores menores que 5 Gauss,¹⁹ e não podem ser observadas em razão da interação hiperfina maior com o núcleo ^{59}Co .

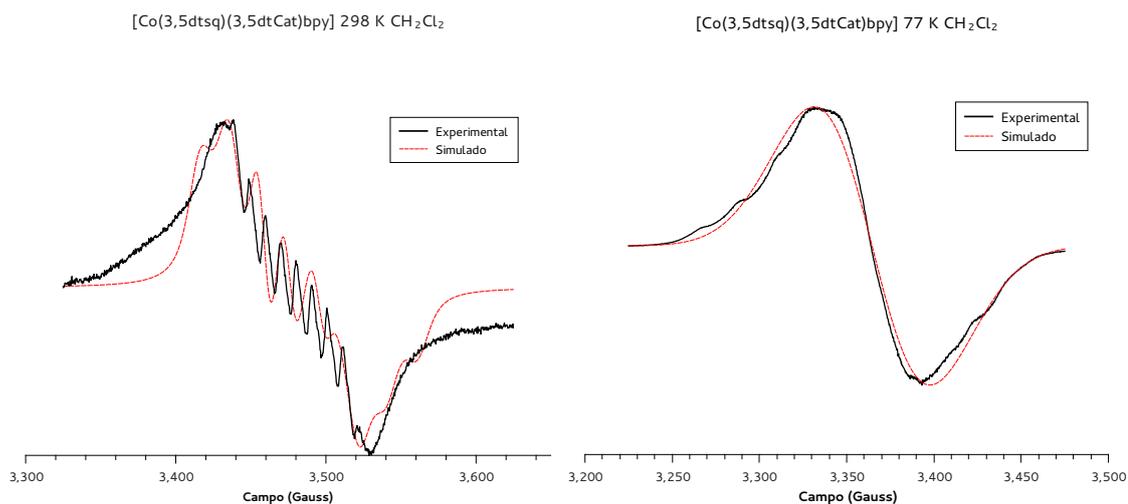


Figura 4.29: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto [Co(3, 5–dtsq)(3, 5–dtcat)bpy] em diclorometano (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

A figura 4.30 apresenta os espectros experimentais e simulados do composto [Co(naft)₂tmeda], obtidos em 77 K e em 298 K e seus respectivos ajustes. Um espectro isotrópico composto por oito linhas decorrentes de interações hiperfinas é observado à temperatura ambiente enquanto que a 77 K é observado um espectro anisotrópico com alargamento das linhas hiperfinas.

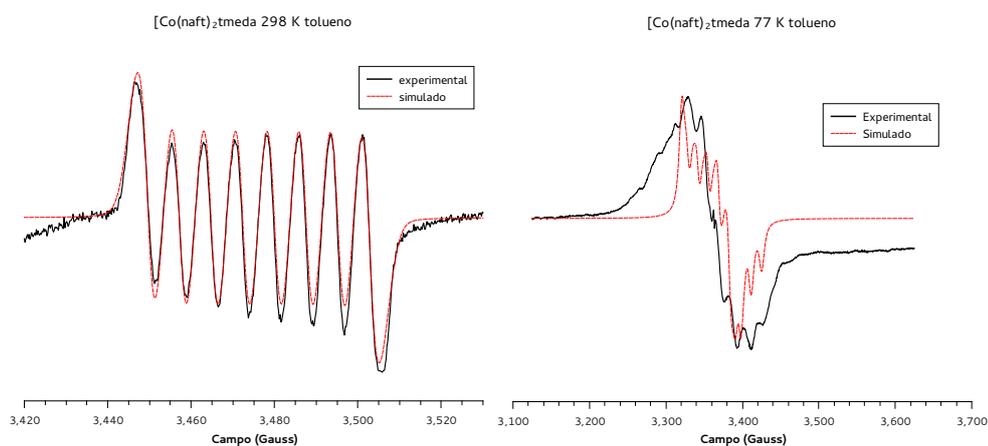


Figura 4.30: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto [Co(naft)₂tmeda] em tolueno (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

Os demais espectros EPR experimentais e teóricos são apresentados no anexo nas figuras 6.16-6.21. Em geral todos eles apresentam as mesmas características observadas em 4.30.

O composto [Co(naft)bbpa] foi planejado para ser modelo de composto de coordenação contendo Co^{3+} e a naftoquinona na forma radicalar. Assim, caso o espectro EPR indicasse a presença das duas espécies, ficaria evidente a capacidade da 1,2-naftoquinona oxidar o Co^{2+} para Co^{3+} , já que na síntese da mesma fora utilizado o sal de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e a 1,2-naftoquinona é um composto neutro. O espectro EPR do composto foi medido tanto à 298 K, quanto à 77 K, em diclorometano. Os parâmetros de ajuste isotrópicos e anisotrópicos são apresentados na tabela 4.4 e os espectros simulados e medidos são apresentados na figura 4.31. Nos espectros é possível observar claramente a presença de uma espécie radicalar interagindo com o núcleo de cobalto, em cada espectro há oito linhas hiperfinas resultantes dessa interação. Esses resultados mostram que a 1,2-naftoquinona de fato oxidou o íon Co^{2+} produzindo uma espécie radicalar. Além disso, os valores encontrados para os desdobramentos hiperfinos estão na faixa de valores (> 10 Gauss) indicados para esse tipo de composto.^{54,97}

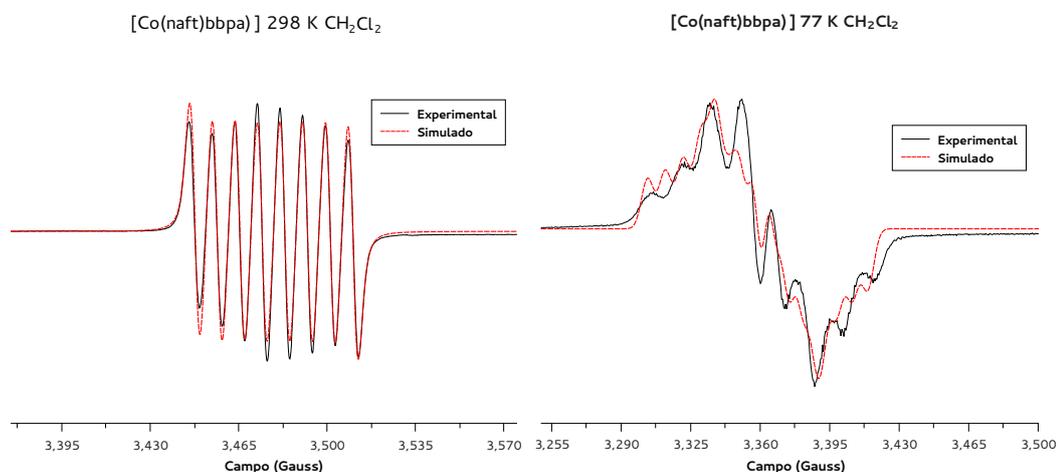


Figura 4.31: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e à 77 K do composto [Co(naft)bbpa] em diclorometano (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

Para cada composto foram realizados ajustes nos espectros para a obtenção dos parâmetros relativos aos experimentos, que são o valor de g e da interação hiperfina a . Para os compostos que apresentam mais de um valor para g e ou a , o ajuste do espectro somente foi possível

considerando a anisotropia dos mesmos, que é característica nas medidas realizadas em baixa temperatura devido ao congelamento da solução. Tanto para os espectros isotrópicos quanto anisotrópicos foi possível observar a presença de uma espécie radicalar com $S = 1/2$ acoplado com um íon cobalto ^{59}Co tendo um momento angular nuclear $I = \frac{7}{2}$, o que resulta em um espectro apresentando oito linhas hiperfinas. Valores de g e a obtidos para os compostos analisados são apresentados na tabela 4.4. Os ajustes foram realizados utilizando o pacote *EasySpin*.⁶⁶

Tabela 4.4: Constantes de acoplamento hiperfino e fatores g para os novos compostos de cobalto e naftoquinona e dois outros compostos de cobalto e 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona.^{19,93}

Composto	Temp.	g	a (Gauss)
[Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)bpy]	298 K	$g_1 = 2,00$	$a_1 = 20,7$
		$g_2 = 2,00$	$a_2 = 6,54$
		$g_3 = 2,00$	$a_3 = 12,2$
	77 K	$g_1 = 2,00$	$a_1 = 0,184$
[Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)dpa]	298 K	$g = 2,00$	$a = 8,08$
	77K	$g = 2,07$	$a = 6,27$
	298 K	-	-
[Co(naft) ₂ bpy]	77K	$g_1 = 1,98$	$a_1 = 7,50$
		$g_2 = 2,03$	$a_2 = 7,22$
		$g_3 = 2,00$	$a_3 = 6,91$
[Co(naft) ₂ tmeda]	298 K	$g_1 = 2,01$	$a_1 = 11,5$
	77 K	$g_1 = 1,99$	$a_1 = 14,3$
		$g_2 = 2,02$	$a_2 = 5,86$
		$g_3 = 1,99$	$a_3 = 0,39$
[Co(naft) ₂ dpa]	298 K	-	-
	77 K	-	-
[Co(naft) ₂ (4-CN-py) ₂]	298 K	-	-
	77 K	-	-
[Co(naft) ₂ (dmap) ₂]	298 K	$g_1 = 2,01$	$a_1 = 11,5$
		$g_2 = 1,98$	$a_2 = 12,5$
		$g_3 = 2,03$	$a_3 = 0,12$
	77 K	$g_1 = 2,01$	$a_1 = 10,4$
		$g_2 = 1,98$	$a_2 = 10,3$
		$g_3 = 2,05$	$a_3 = 11,7$
[Co(naft)bbpa]	298 K	$g_1 = 2,00$	$a_1 = 8,94$
		$g_1 = 2,02$	$a_1 = 8,91$
	77 K	$g_2 = 1,99$	$a_2 = 7,77$
		$g_3 = 2,00$	$a_3 = 6,70$

Os valores dos ajustes encontrados tanto para os novos compostos quanto para os já relatados na literatura, [Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)bpy] e [Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)dpa], concordam com os dados descritos na literatura para compostos de cobalto com coordenação

octaédrica.^{52,54,97} A presença de $h_s\text{-Co}^{2+}$ pode explicar o alargamento das bandas desses espectros de baixa qualidade, persistindo até mesmo em baixa temperatura.

Por fim, os resultados de EPR apresentados mostram a formação de cobalto $l_s\text{-Co}^{3+}$ juntamente com a existência de uma espécie radicalar. Em 77 K, os compostos apresentam espectros anisotrópicos em virtude das interações intermoleculares presentes no vidro formado. Essas interações também causam o alargamento das linhas dificultando a identificação de desdobramentos hiperfinos. Por outro lado, à temperatura ambiente foi possível observar as linhas hiperfinas devido aos acoplamentos dos *spin* eletrônicos com o *spin* nuclear do íon metálico.

4.2.4 Estrutura eletrônica

Cálculos *ab initio* usando o pacote ORCA⁶⁸ foram realizados com o intuito de avaliar as prováveis estruturas formadas por compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona. As funções de base escolhidas nos cálculos foram as que se mostraram mais apropriadas de acordo com os resultados apresentados no trabalho de Sato *et al.*³⁸ Os resultados da otimização das estruturas do composto $l_s\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{sq}^-)(\text{cat}^{2-})\text{bpy}]$, onde sq^- é o semiquinonato e o cat^{2-} é catecolato, respectivamente, foram analisados. A comparação dos resultados mostrou absoluta concordância dos parâmetros geométricos obtidos na otimização da estrutura dos tautômeros de valência $h_s\text{-[Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dtsq}^-)_2\text{bpy}]$ e $l_s\text{-[Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dtsq}^-)(3,5\text{-dcat}^{2-})\text{bpy}]$, com os dados experimentais. Resumidamente, foi possível reproduzir os resultados apresentados recentemente na literatura.³⁸

As estruturas dos compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ foram otimizadas em dois estados eletrônicos diferentes: i) um estado relativo à presença de $h_s\text{-Co}^{2+}$ e duas espécies monoradicalares produzindo uma configuração na forma de um sexteto ($S = \frac{5}{2}$); (ii) um estado contemplando a configuração de $l_s\text{-Co}^{3+}$ e uma espécie radicalar produzindo um sistema na forma de um duplete ($S = \frac{1}{2}$). As quatro estruturas convergiram adequadamente e a geometria de equilíbrio não apresentou frequências vibracionais imaginárias que, nesse caso, indicariam que o mínimo global não fora alcançado. A figura 4.32 apresenta o sistema de indexação

utilizado na 1,2-naftoquinona.

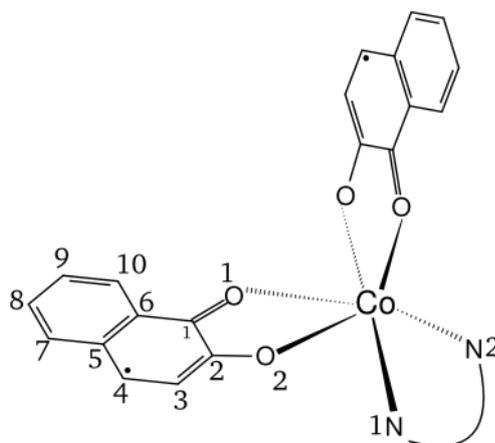


Figura 4.32: Estrutura geral do compostos de coordenação de cobalto, 1,2-naftoquinona e ligante auxiliar nitrogenado e as indexações utilizadas para os átomos.

Os parâmetros geométricos obtidos após a otimização são apresentados na tabela 4.5, juntamente com os dados experimentais determinados por técnicas de difração de raios X dos compostos $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(3,6\text{-dtsq})(3,6\text{-dtcat})\text{tmeda}]$.

Tabela 4.5: Distâncias de ligações otimizados e experimentais de compostos de coordenação de cobalto e quinonas.

Composto	Distâncias de ligação (Å)			
	Co–O1	Co–O2	Co–N1	Co–N2
Calculado				
<i>hs</i> –[Co ^{II} (naft) ₂ bpy]	2,077	2,086	2,153	2,151
<i>hs</i> –[Co ^{II} (naft) ₂ tmeda]	2,095	2,071	2,281	2,271
<i>ls</i> –[Co ^{III} (naft) ₂ bpy]	1,900	1,882	1,961	1,962
<i>ls</i> –[Co ^{III} (naft) ₂ tmeda]	1,907	1,881	2,086	2,080
Experimental	Co–O1	Co–O2	Co–N1	Co–N2
<i>ls</i> –[Co ^{III} (dtsq)(dcat)bpy]	1,851(6)	1,886(6)	1,951(7)	1,940(7)
	1,888(6)	1,906(6)		
<i>ls</i> –[Co ^{III} (dtsq)(dcat)tmeda]	1,864(4)	1,899(4)	2,031(6)	2,021(6)
	1,852(4)	1,873(4)		
Calculado	C1–O1	C2–O2	C1–C2	C2–C3
<i>hs</i> –[Co ^{II} (naft) ₂ bpy]	1,279	1,284	1,461	1,430
	1,284	1,282		
<i>ls</i> –[Co ^{III} (naft) ₂ bpy]	1,316	1,326	1,420	1,416
	1,320	1,322		
Experimental	C1–O1	C2–O2	C1–C2	C2–C3
<i>ls</i> –[Co ^{III} (dtsq)(dcat)bpy]	1,297(9)	1,297(9)	semiquinonato	
			1,446(11)	1,420(12)
<i>ls</i> –[Co ^{III} (dtsq)(dcat)tmeda]	1,304(8)	1,306(8)	catecolato	
			1,420(9)	1,364(9)
<i>ls</i> –[Co ^{III} (dtsq)(dcat)bpy]	1,354(10)	1,362(10)	1,376(12)	1,383(12)

As distâncias de ligação Co–L obtidos através da otimização da estrutura concordam com os valores experimentais dos comprimentos de ligação envolvendo compostos de coordenação de cobalto e dioxolenos.^{7,18} Para as estruturas otimizadas contendo *hs*–Co²⁺, valores de comprimento de ligação metal-ligante maiores que 2,05 Å foram encontradas. O alongamento das ligações Co–O e Co–N é esperado em razão da ocupação de dois orbitais anti-ligantes do tipo σ^* que ocorre somente no *hs*–Co²⁺. Por outro lado, ligações metal-ligante mais curtas, da ordem de 1,90 Å foram observadas para as estruturas nas quais o íon *hs*–Co³⁺ foi considerado.

A natureza dos ligantes auxiliares também influencia nos comprimentos de ligações metal-ligante observadas. No caso do ligante auxiliar 2,2'-bipiridina (bpy), comprimentos de ligações menores são observados quando comparados com o ligante *N,N,N',N'*-tetrametiletano-1,2-diamina (tmeda). Esse efeito é devido à presença de orbitais com simetria π na bpy que permitem a retrodoação por parte do metal de transição, o que tem um efeito de estabilização adicional. No tmeda não existem orbitais com simetria do tipo π que permitam a formação desse tipo de interação. A presença de retrodoação estabiliza melhor a espécie rica em elétrons, no caso a espécie contendo $hs-Co^{2+}$, o que resulta em temperaturas de transição menores.

As mudanças estruturais decorrentes da transferência eletrônica metal-ligante também se manifestam nos ligantes do tipo dioxolenos. As ligações C–O no ligante semiquinonato apresentam valores de comprimento menores que as mesmas ligações no catecolato. Esse comportamento pode ser observado nas estruturas otimizadas contendo $ls-Co^{3+}$ onde as distâncias de ligações C–O apresentam valores ligeiramente maiores que 1,3 Å que são característicos de uma ligação simples carbono-oxigênio enquanto que nas espécies contendo $hs-Co^{2+}$ as mesmas distâncias de ligação apresentam valores menores que 1,3 Å.

Conforme mostrado na tabela 4.5, esse efeito de alongamento e contração das ligações nos ligantes do tipo dioxolenos é observado experimentalmente, uma vez que é possível distinguir entre as duas espécies carregadas, o semiquinonato e o catecolato. Variações de distâncias de ligação nos ligantes do tipo dioxoleno não foram evidenciados nas estruturas otimizadas, uma vez que não é possível distinguir qual dos dois ligantes do tipo dioxoleno é a forma duplamente carregada, catecolato, ou a forma monoradicalar, semiquinonato. Esse efeito é devido à deslocalização eletrônica semiquinonato/catecolato na estrutura, que experimentalmente aparece na forma da banda de transferência eletrônica na região de 4500 cm^{-1} , ou melhor, na formação do composto de valência mista $cat^{2-} \longleftrightarrow sq^{\cdot-}$. Experimentalmente é possível fazer a diferenciação entre as duas formas, provavelmente porque as interações intermoleculares são responsáveis pela estabilização das duas formas, localizando assim o elétron desemparelhado sobre o semiquinonato, enquanto que nos cálculos apresentados aqui as interações intermoleculares não são consideradas. O efeito de deslocalização eletrônica $cat^{2-} \longleftrightarrow sq^{\cdot-}$ também foi observado nas estruturas otimizadas nos ligantes do tipo benzoquinonas.

O efeito de deslocalização eletrônica é claramente observado nos resultados de densidade de *spin* de Mulliken. A tabela 4.6 apresenta as densidade de *spin* para os compostos [Co(naft)₂bpy], [Co(naft)₂tmeda] e o composto [Co(sq)(cat)bpy]. A título de comparação, são apresentados entre parênteses também os resultados dos cálculos do composto [Co(sq)(cat)bpy] previamente descrito na literatura.³⁸

Tabela 4.6: Densidade de *spin* calculadas para as diferentes estruturas otimizadas, entre parênteses são apresentados os resultados reportados previamente.³⁸

Composto	Estado eletrônico	Densidade de <i>Spin</i>			
		Co	sq ⁻	cat ²⁻	bpy ou tmeda
[Co(sq)(cat)bpy]	<i>ls</i> -Co ³⁺ duplete	0,05 (0,06)	0,48 (0,47)	0,48 (0,47)	-0,004 (0,00)
[Co(sq) ₂ bpy]	<i>hs</i> -Co ²⁺ sexteto	2,77 (2,80)	1,08 (1,07)	1,08 (1,07)	0,08 (0,07)
[Co(naft) ₂ bpy]	<i>ls</i> -Co ³⁺ duplete	0,03	0,49	0,48	-0,006
[Co(naft) ₂ bpy]	<i>hs</i> -Co ²⁺ sexteto	2,76	1,20	0,96	0,07
[Co(naft) ₂ tmeda]	<i>ls</i> -Co ³⁺ duplete	0,03	0,49	0,48	-0,004
[Co(naft) ₂ tmeda]	<i>hs</i> -Co ²⁺ sexteto	2,73	1,19	1,07	-0,0009

Na forma de *ls*-Co³⁺ todos os compostos apresentam densidade de *spin* praticamente nulas para o íon metálico, enquanto que a densidade de *spin* relativa à espécie radicalar é deslocada sobre os dois ligantes do tipo dioxolenos, cada um apresentando densidade de *spin* de aproximadamente 0,5. Em se tratando da configuração *hs*-Co²⁺, os cálculos apresentaram valores de densidade de *spin* para o íon metálico relativos a um estado de *spin* de $\frac{3}{2}$, enquanto que cada ligante do tipo dioxoleno acumula densidade de *spin* aproximadamente unitária, que é obviamente, relativa a um *spin* eletrônico de $\frac{1}{2}$. Finalmente, em todas as configurações eletrônicas apresentadas há muito pouca, ou nenhuma, densidade de *spin* localizada nos átomos da 2,2'-bipiridina e também no tmeda. As maiores densidade de *spin* nos ligantes auxiliares são observadas na 2,2-bpy nas formas do *hs*-Co²⁺. Esse comportamento pode ser explicado pela formação dos orbitais moleculares responsáveis pela retrodoação metal-ligante, que deslocalizam a densidade de *spin* também sobre o ligante auxiliar.

Diagramas dos níveis energéticos dos orbitais moleculares formados trazem informações importantes sobre a estrutura eletrônica e, conseqüentemente, podem ajudar a entender as diferenças

entre as duas configurações eletrônicas distintas em um tautômero de valência. Dentre essas, uma que se destaca é o desdobramento da energia do campo ligante para *spins* desemparelhados. A análise dos orbitais de fronteira dos compostos de cobalto e naftoquinona, *i.e.*, *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*), *SOMO* (*Singly Occupied Molecular Orbital*) e *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) auxilia no entendimento dos espectros eletrônicos e também dos orbitais moleculares que retêm os elétrons desemparelhados.

Como o número de orbitais obtidos com os cálculos *ab initio* é muito grande, é razoável apresentar e analisar somente os orbitais de fronteira das diferentes formas. A figura 4.33 apresenta o diagrama de energia dos orbitais para a configuração de sexteto e duplete do composto [Co(naft)₂bpy]. No tratamento de *spin* polarizado adotado, a teoria do funcional da densidade manipula os estados de *spin*, para cima ou para baixo, separadamente. Esse tratamento é necessário para sistemas apresentando elétrons desemparelhados, onde diferentes regiões no sistema podem ter densidades de *spin* distintas. Assim, o diagrama apresenta as populações de orbitais moleculares α e β dependendo da orientação do *spin*. De maneira geral, elétrons de um determinado estado de *spin* são estabilizados em regiões onde aquele *spin* é predominante³⁷ e desestabilizados onde a presença desse *spin* é minoritária.

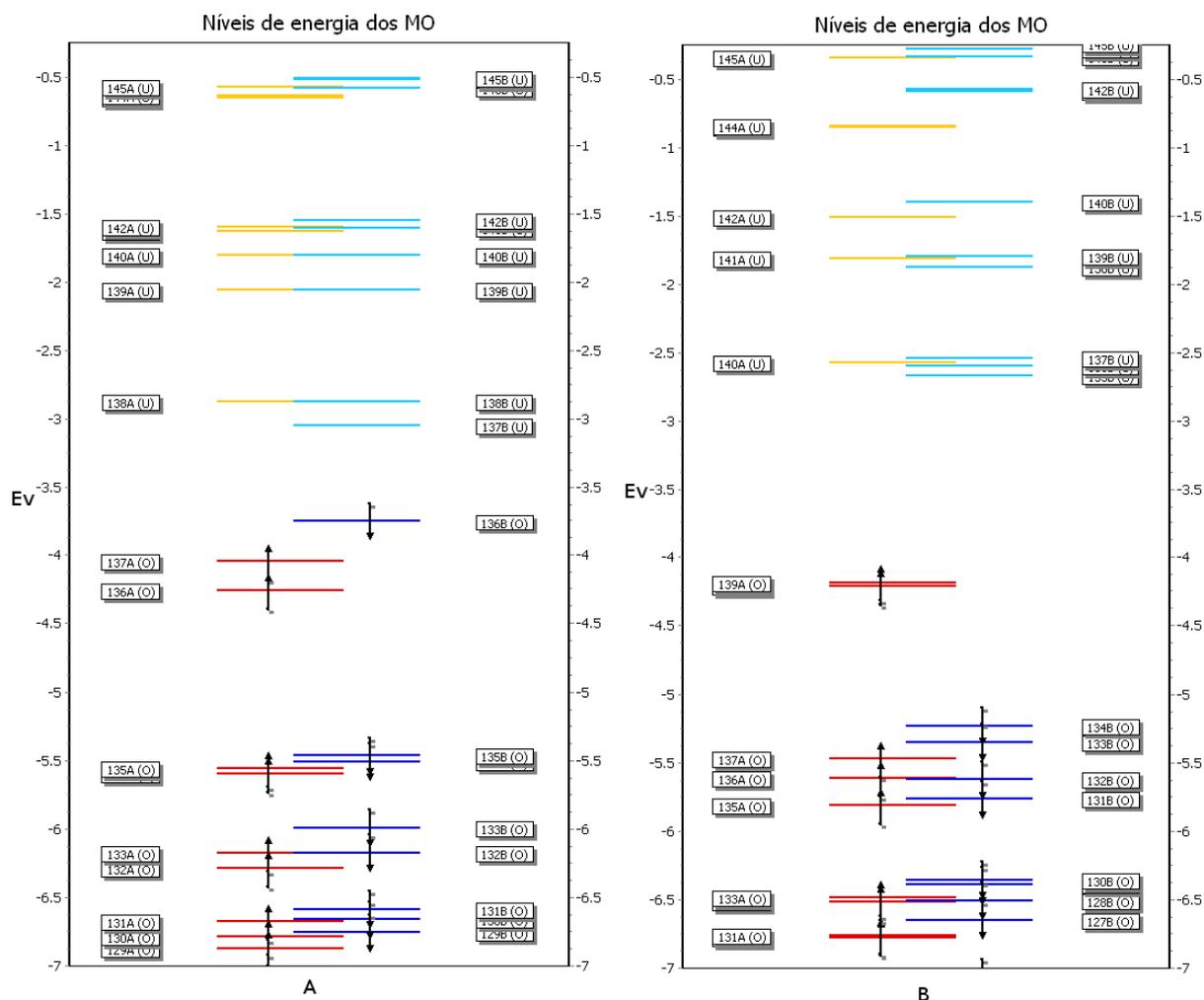


Figura 4.33: Diagramas das energias dos orbitais moleculares calculados para $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ em duas configurações diferentes, $l_s\text{-Co}^{\text{III}}$ (**A**) e $h_s\text{-Co}^{\text{II}}$ (**B**).

O diagrama **A** mostra que o orbital 136β é o HOMO enquanto que o orbital 137β é o LUMO. A transição eletrônica entre esses dois orbitais é representada experimentalmente pelas bandas de transferência eletrônica de valência mista, $\text{cat}^{2-} \longleftrightarrow \text{sq}^{\cdot-}$. O esquema de ocupação dos orbitais apresentados no diagrama **A**, configuração $l_s\text{-Co}^{3+}$, é constituído por $\text{Co}^{3+} d^3\alpha d^3\beta$ ($S = 0$), $\text{Cat}^{2-} \pi^*1\alpha \pi^*1\beta$ ($S = 0$) e $\text{sq}^{\cdot-} \pi^*1\alpha \pi^*0\beta$ ($S = \frac{1}{2}$). O diagrama **A** evidencia a estabilização da maioria dos elétrons α em detrimento dos elétrons β , o que leva a um desdobramento adicional em energia dependendo do estado de *spin*. Esse desdobramento é maior no diagrama **B**, que representa a configuração $h_s\text{-Co}^{2+} d^5\alpha d^2\beta$ ($S = \frac{3}{2}$), $\text{sq}^{\cdot-} \pi^*1\alpha \pi^*0\beta$ ($S = \frac{1}{2}$) e $\text{sq}^{\cdot-} \pi^*1\alpha \pi^*0\beta$ ($S = \frac{1}{2}$). Devido ao maior número de elétrons desemparelhados, os elétrons α são

estabilizados pela energia de troca devido ao seu maior número, enquanto que os elétrons β são desestabilizados em relação aos primeiros. Essas diferenças, mais tarde, quando comparadas com as energias do desdobramento do campo ligante explicam as mudanças de multiplicidade no metal de transição.⁴²

Uma análise adicional do diagrama **A** permitiu relacionar os orbitais moleculares formados com o caráter predominante dos mesmos em relação à simetria dos orbitais que lhes deram origem. A combinação t_{2g} do $ls-Co^{3+}$ é predominantemente distribuída nos orbitais 128-133 e a combinação relativa ao e_g^* é composta pelos orbitais 141-142, o que leva a um desdobramento do campo ligante de aproximadamente 5,1 eV. Quando comparado com o valor relatado na literatura³⁷ para compostos similares, percebe-se um valor de energia maior (aproximadamente o dobro). Esse valor da energia de estabilização do campo cristalino força a configuração de menor multiplicidade no íon metálico, ou seja, induz a presença de $ls-Co^{3+}$. Os orbitais π^* do par $sq^{\cdot-}/cat^{2-}$ se encontram distribuídos nos orbitais moleculares 134-137 com energias menores que os mesmos tipo de orbitais da bpy. Os orbitais π^* da bpy encontram-se totalmente localizados sobre esse ligante auxiliar (orbitais 138-140). Esse conjunto de orbitais dos ligantes é caracterizado por ter energia entre os orbitais t_{2g} e e_g^* .

Os orbitais de fronteira estão predominantemente localizados sobre o par $sq^{\cdot-}/cat^{2-}$, o SOMO é o orbital 137α e o LUMO o 137β no diagrama **A**. Esses dois orbitais moleculares tem como contribuição maior os orbitais p_x e p_y dos átomos de carbono e oxigênio de ambas as 1,2-naftoquinonas presentes nos compostos. A figura 4.34 mostra uma representação dos dois orbitais de fronteira para a configuração $ls-Co^{3+}$ do composto $[Co(naft)_2bpy]$. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para facilitar a visualização.

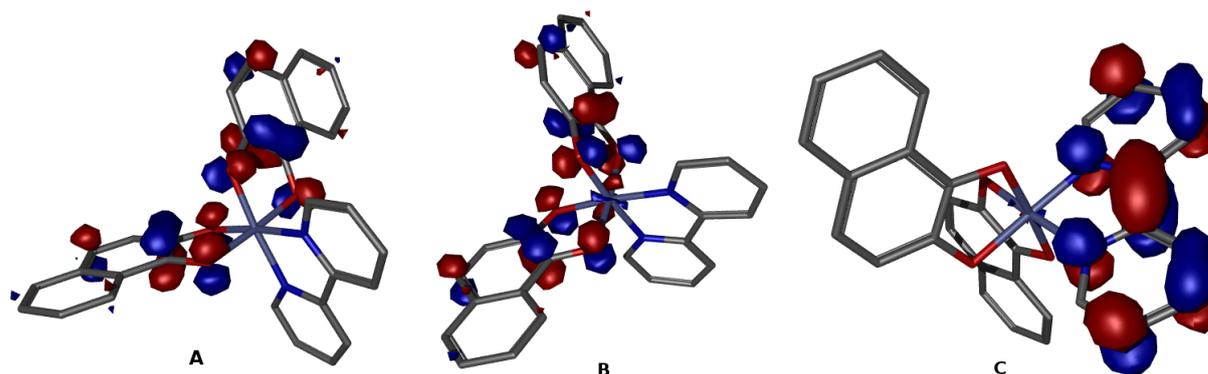


Figura 4.34: Representação das isosuperfícies dos orbitais SOMO (136β) (A), LUMO (137β) (B) e do orbital 138 (C) duplamente desocupado no composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ para a configuração $ls-\text{Co}^{3+}$.

A diferença entre os orbitais representados na figura anterior reside no fato do LUMO (137β) (Figura B) ter uma maior contribuição dos orbitais do íon cobalto, o que está de acordo com a modificação ocorrida devido à transferência eletrônica intramolecular que ocorre nesse tipo de composto. A degenerescência entre os orbitais polarizados praticamente desaparece para energias acima da encontrada para o orbital LUMO (137β), sendo que as energias dos orbitais α e β são praticamente as mesmas. Assim, considerando os orbitais duplamente desocupados, o orbital de mais baixa energia é o 138, representado na figura 4.34C. Pode-se observar que esse orbital é predominantemente disposto sobre a molécula do ligante auxiliar, bpy. O último orbital apresentado é importante porque participa das transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ nesse tipo de compostos.

Como já mencionado anteriormente, o diagrama B apresentado na figura 4.33 representa os níveis energéticos para os orbitais polarizados da configuração $hs-\text{Co}^{2+}$. A presença de um número maior de elétrons desemparelhados leva a um maior desdobramento das energias pois a maior quantidade de elétrons com *spin* α leva à estabilização desses, ao passo que o número menor de elétrons β ocasiona a destabilização dos mesmos. Adicionalmente, conforme observado na tabela 4.5, as distâncias de ligação $\text{Co}^{2+}-\text{L}$ são maiores que os encontrados para Co^{3+} o que leva a uma redução da energia de estabilização do campo ligante. Tanto o aumento da energia de desdobramento devido ao número de elétrons desemparelhados quanto

a a diminuição da energia de estabilização do campo cristalino favorecem a configuração h_s-Co^{2+} .

No diagrama **B** da figura 4.33 os orbitais 126-128 α podem ser considerados predominantemente t_{2g} . Em relação ao diagrama **A**, percebe-se que houve uma diminuição do conteúdo energético causado pelo aumento da energia de desdobramento dos orbitais α em relação aos β e aumento da energia de troca dos $spin$. Os orbitais e_g^* são formados principalmente pela contribuição de 136-137 α e são desestabilizados em aproximadamente 2eV em relação aos t_{2g} , o que mostra uma diminuição do desdobramento do campo cristalino. Os orbitais do sq^- com simetria π^* possuem um conteúdo energético maior que os orbitais com simetria t_{2g} e estão distribuídos nos orbitais 138-139 α , sendo que o último é o HOMO. O orbital 135 β é o LUMO e está majoritariamente distribuído sobre os monoradicaís sq^- . Na configuração h_s-Co^{2+} existem cinco orbitais parcialmente ocupados, que são os SOMO 135-139 α .

Considerando os elétrons com $spin \beta$, os orbitais com simetria t_{2g} se colocam predominantemente em 132-134 β enquanto que os orbitais antiligantes com simetria e_g^* estão localizados principalmente em 138 β e 140 β . Os orbitais π^* desocupados, localizados predominantemente 135-137 β , são formados pela mistura dos orbitais do tipo p da sq^- e da bpy , e interagem fortemente com os orbitais t_{2g} , o que é característico de retrodoação metal ligante. O desdobramento dos $spin$ eletrônicos ocasionou aumento da energia dos $spin \beta$ minoritários t_{2g} aproximando-os dos orbitais π^* o que permite a formação de uma retrodoação característica da doação de densidade eletrônica $M \rightarrow L$.

Em compostos de coordenação de cobalto e benzoquinonas, especialmente a 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona e 3,6-di-*t*-butilbenzoquinona, a presença de um ligante auxiliar é determinante para a presença de tautomeria de valência, e até mesmo para permitir o controle da temperatura de transição entre as duas formas tautoméricas. Nesse contexto, duas estruturas prováveis do composto $[Co(naft)_2tmeda]$ foram otimizadas para dois estados eletrônicos diferentes, exatamente como fora realizado para o composto $[Co(naft)_2bpy]$. A justificativa para cálculos nessa estrutura advém da ausência de orbitais do tipo π^* no ligante auxiliar saturado $tmeda$, que quando presentes, estabilizam a forma mais rica em elétrons, no caso h_s-Co^{2+} .

Parte dos resultados obtidos com os cálculos são apresentados no diagrama da figura 4.35 na

qual são apresentados os orbitais moleculares formados em ordem crescente de energia, bem como a ocupação eletrônica dos mesmos orbitais dependendo da orientação dos *spin*, α e β .

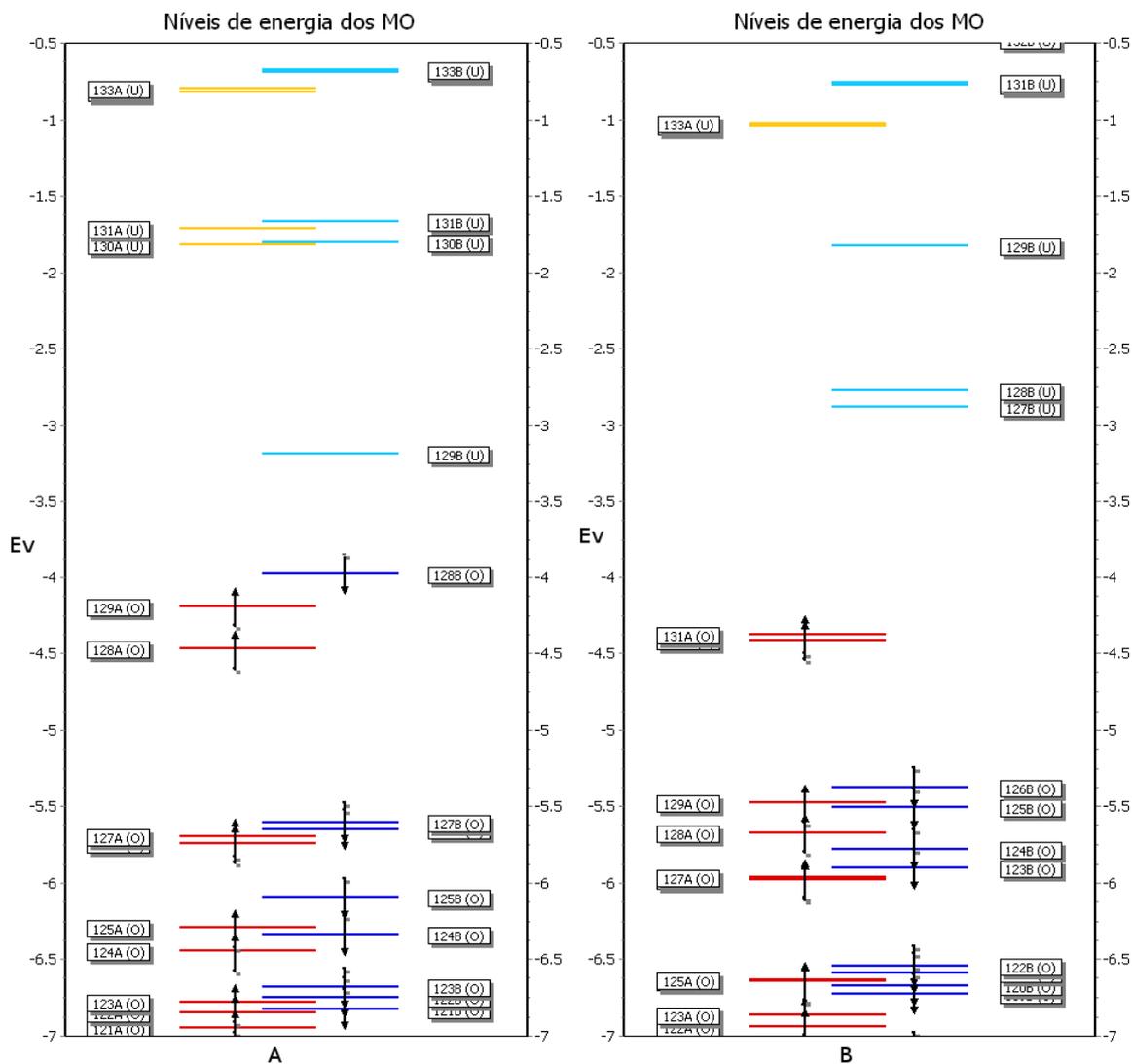


Figura 4.35: Diagramas das energias dos orbitais moleculares calculados para $[Co(naft)_2tmeda]$ em duas configurações diferentes, $ls-Co^{3+}$ (A) e $hs-Co^{2+}$ (B).

Fazendo analogia com o diagrama da figura 1.9 é possível identificar os orbitais moleculares predominantemente metálicos, ou seja, t_{2g} e e_g^* e também os orbitais π^* $3b_1$ e $2a_2$ no diagrama A. Os orbitais 124-121 α no diagrama A são característicos de orbitais t_{2g} , enquanto que os orbitais 126-129 α conservam predominantemente característica de orbitais com simetria $2a_2$ da naftoquinona. Em energias maiores aparecem os orbitais e_g^* que estão distribuídos nos

orbitais $130-131\alpha$. O desdobramento do campo cristalino nesse caso é de 4.9 eV, contudo, por causa das interações com os orbitais $2a_2$ da naftoquinona, os orbitais com simetria t_{2g} estão mais dispersos do que aqueles encontrados para a configuração $ls-Co^{III}$ do $[Co(naft)_2bpy]$. Novamente há um desdobramento adicional devido à energia de troca dos *spin* eletrônicos e o estado α é estabilizado em detrimento do estado β . O par, SOMO e LUMO está concentrado nos orbitais 128β e 129β , respectivamente, e a diferença de energia entre esses dois orbitais é de 0.79 eV, ou 6402 cm^{-1} , na mesma ordem de grandeza das energias observadas para a transição eletrônica intramolecular em virtude da presença do composto de valência mista $cat^{2-} \longleftrightarrow sq^{-}$.

Enquanto que a *bpy* fornece orbitais com simetria adequada para a formação de orbitais do tipo π^* que interagem com os orbitais t_{2g} do metal, estabilizando-o, o *tmeda* não possui esses orbitais, de maneira que no $[Co(naft)_2tmeda]$ os orbitais t_{2g} não sofrem estabilização causada pela retrodoação π .

A presença de cinco elétrons desemparelhados na configuração $hs-Co^{2+}$ do composto $[Co(naft)_2tmeda]$ força o desdobramento dos níveis energéticos do composto, o que ocasiona uma estabilização dos *spin* α enquanto que os *spin* β são desestabilizados como pode ser observado na figura 4.35 **B**. Juntamente com o desdobramento anterior, ocorre diminuição da energia de estabilização do campo cristalino o que faz com que os orbitais e_g^* se aproximem aos orbitais $\pi^* 3b_1$ da naftoquinona, como mostra o diagrama da figura 1.9.

Os orbitais de fronteira são 131α (SOMO) e o 127β (LUMO), ambos estão localizados majoritariamente sobre a 1,2-naftoquinona, porém o último conta com uma pequena contribuição de orbitais com simetria t_{2g} do metal. Em relação ao desdobramento do campo cristalino, os orbitais com simetria $t_{2g}\alpha$ estão predominantemente concentrados nos orbitais $123-125\alpha$ e os orbitais $e_g^*\alpha$ encontram-se distribuídos majoritariamente nos orbitais $128-129\alpha$, produzindo uma energia de estabilização do campo ligante de 1,2 eV.

A menor energia de estabilização do campo cristalino Δ_o para o ligante auxiliar *tmeda* em relação à *bpy* mostra o efeito da estabilização devido à formação retrodoação π entre os orbitais t_{2g} do íon metálico e os orbitais π^* da *bpy*. Como a diferença entre as energias de estabilização do campo cristalino nos estados $ls-Co^{3+}$ é muito menor que aquela encontrada para os

estados $h_s\text{-Co}^{2+}$ para os dois compostos estudados, $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$, e considerando-se que o poder doador σ dos dois ligantes auxiliares é praticamente igual,³⁷ o fator que mais contribui para o maior desdobramento do campo cristalino no composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ é a interação entre os orbitais t_{2g} e os π^* da bpy. A retrodoação π pode ser observada na tabela 4.6, que mostra a maior densidade de *spin* sobre a bpy na configuração $h_s\text{-Co}^{2+}$ quando comparada à mesma configuração com o tmeda. De maneira geral, ligantes auxiliares que possibilitam a formação de retrodoação estabilizam o estado $h_s\text{-Co}^{2+}$.

Os cálculos *ab initio* realizados para os compostos $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$, $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ mostraram-se adequados para representar a estrutura eletrônica dos compostos, quando comparados aos resultados apresentados para o primeiro composto em relação a trabalhos anteriores da literatura.^{37,38} Os compostos $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ e $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ possuem as mesmas características estruturais e eletrônicas de compostos que apresentam tautomeria de valência, sendo que até mesmo seus orbitais moleculares pode ser representados adequadamente. Os resultados indicam, por fim, a viabilidade do uso de naftoquinonas na construção de tautômeros de valência.

Capítulo 5

Conclusão

Novos compostos de coordenação de cobalto e naftoquinonas foram sintetizados e caracterizados nesse trabalho com objetivo de se obter compostos apresentando tautomeria de valência. A busca inicial se deu com a síntese de compostos de coordenação de cobalto e 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lausona). Posteriormente foi utilizada a 1,2-naftoquinona, porque essa última possui maior semelhança eletroquímica com os ligantes redox ativos mais largamente utilizados na síntese de tautômeros de valência.

As estruturas cristalinas de compostos de coordenação de cobalto e lausonato apresentaram interações intermoleculares com características desejáveis no desenvolvimento de materiais funcionais. Tanto as ligações de hidrogênio formadas entre os grupos $C_{ar}-H \cdots O$ e as interações $\pi \cdots \pi$, constituem-se como elemento adicional no desenvolvimento de compostos que exibam tautomeria de valência, uma vez que essas interações podem influenciar de maneira determinante o comportamento do composto durante a interconversão. Por esse motivo, a hipótese inicial de utilização de naftoquinonas como reagente redox ativo na construção de tautômeros de valência foi parcialmente respondida uma vez que estruturalmente encontraram-se as interações desejáveis, porém os compostos não apresentaram tautomeria de valência devido à natureza eletroquímica da lausona/lausonato.

Uma alternativa para a síntese de compostos de coordenação de cobalto e lausonato seria o uso de um agente oxidante no meio reacional, que poderia levar à formação de uma espécie radicalar derivada do lausonato. Como consequência, a presença da espécie radicalar poderia

permitir uma transferência eletrônica metal ligante, especificamente a oxidação do Co^{2+} a Co^{3+} , com a formação de um ânion lausonato. A interconversão estimulada é passível de ocorrer desde que os dois estados eletrônicos sejam suficientemente próximos em energia.

Os métodos sintéticos utilizados nas sínteses de compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona apresentaram os mesmos resultados daqueles utilizados na sínteses de tautômeros de valência de cobalto e a 3,5-di-*t*-butilbenzoquinona. O dicobalto octacarbonil mostrou ser capaz de reduzir a 1,2-naftoquinona a uma espécie radicalar. Os espectros de IR e UV-vis confirmaram a mudança química causada pela formação da ligação metal-ligante nos compostos de coordenação. Os espectros de EPR corroboram os resultados anteriores e ainda mostram presença de uma espécie radicalar ligada a um íon Co^{III} fazendo aparecer oito linhas hiperfinas características. Por outro lado, como não foram obtidos monocristais dos composto sintetizados e, portanto, não foram determinadas as estruturas tridimensionais, não está clara a maneira pela qual o íon cobalto é coordenado pela 1,2-naftoquinona. Duas configurações são possíveis: uma coordenação na forma de um quelante e ou um coordenação monodentada, formando uma estrutura polimérica.

Os compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona se mostraram praticamente insolúveis em solventes polares e apolares. Bons resultados de solubilidade foram obtidos apenas com o dimetilsulfóxido. A justificativa para a baixa solubilidade é a formação de cadeias extensas que se quebrariam em contato com o dimetilsulfóxido, possibilitando a solubilização do composto de coordenação.

Os cálculos de densidade eletrônica para os compostos de coordenação de cobalto e 1,2-naftoquinona mostraram as mesmas características eletrônicas nesses compostos quando comparados àqueles contendo as benzoquinonas. As estruturas dos compostos otimizados derivados da 1,2-naftoquinona exibem distâncias de ligação características para cada tautômero, ou seja, as distâncias de ligação Co-L convergiram para os valores esperados para Co^{2+} e Co^{3+} sendo que o único parâmetro inicial utilizado foi a multiplicidade eletrônica dos complexos.

Esses resultados mostram, sobretudo, que a utilização da 1,2-naftoquinona como ligante redox ativo em tautômeros de valência é promissora.

Ainda que os compostos obtidos neste trabalho não tenham exibido a propriedade desejada, tautomeria de valência, os estudos serviram como ponto de partida para o desenvolvimento de uma nova linha de pesquisa promissora do ponto de vista de produção intelectual por se tratar de um tema que ainda não se esgotou. Não obstante, o tema exige o conhecimento e o contato com diferentes técnicas experimentais, que vão desde a síntese inorgânica e cristalização até técnicas de caracterização como IV, UV-Vis, voltametria cíclica, EPR, difração de raios X e outras, muitas delas realizadas em condições experimentais específicas.

Referências Bibliográficas

- [1] SATO, O. et al. Photo-induced valence tautomerism in Co complexes. *Acc. Chem. Res.*, v. 40, n. 5, p. 361–369, 2007.
- [2] KAHN, O. Chemistry and physics of supramolecular magnetic materials. *Acc. Chem. Res.*, v. 33, n. 10, p. 647–657, 2000.
- [3] KAHN, O. Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices. *Science*, v. 279, n. 5347, p. 44–48, 1998.
- [4] DEI, A. et al. Quinonoid metal complexes: toward molecular switches. *Acc. Chem. Res.*, v. 37, n. 11, p. 827–835, 2004.
- [5] GÜTLICH, P.; GOODWIN, H. A. Spin crossover— An overall perspective. In: GÜTLICH, P.; GOODWIN, H. A. (Ed.). *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*. [S.l.: s.n.], 2004. v. 233, p. 1–47.
- [6] DAY, P. Mixed valency chemistry: A survey of 10 years progress. *Int. Rev. Phys. Chem.*, v. 1, n. 2, p. 149–193, 1981.
- [7] SHULTZ, D. A. Valence tautomerism in dioxolene complexes of cobalt. In: _____. *Magnetism: Molecules to Materials II*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. (Magnetism: Molecules to Materials II), cap. 8, p. 281–306.
- [8] HANKACHE, J.; WENGER, O. S. Organic mixed valence. *Chem. Rev.*, v. 111, n. 8, p. 5138–5178, 2011.

- [9] DAY, P.; HUSH, N. S.; CLARK, R. J. H. Mixed valence: origins and developments. *Philos Transact A Math Phys Eng Sci*, v. 366, n. 1862, p. 5–14, 2008.
- [10] DEMADIS, K. D.; HARTSHORN, C. M.; MEYER, T. J. The localized-to-delocalized transition in mixed-valence chemistry. *Chem. Rev.*, v. 101, n. 9, p. 2655–2685, 2001.
- [11] GÜTLICH, P.; GOODWIN, H. Spin crossover in transition metal compounds I. *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin, v. 233, 2004.
- [12] HAUSER, A. Ligand field theoretical considerations. In: GÜTLICH, P.; GOODWIN, H. A. (Ed.). *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2004. v. 233, cap. Topics in Current Chemistry, p. 49–58.
- [13] ADAMS, D. M. et al. Bistability in the $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{semiquinonate})_2]$ to $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{catecholate})(\text{semiquinonate})]$ valence-tautomeric conversion. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, n. 18, p. 8221–8229, 1993.
- [14] TAO, J.; MARUYAMA, H.; SATO, O. Valence tautomeric transitions with thermal hysteresis around room temperature and photoinduced effects observed in a cobalto-tetraoxolene complex. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, n. 6, p. 1790–1791, 2006.
- [15] ROUX, C. et al. Pressure-induced valence tautomerism in cobalt o-quinone complexes: An x-ray absorption study of the low-spin $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})(\text{phen})]$ to high-spin $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-DTBSQ})_2(\text{phen})]$ interconversion. *Inorg. Chem.*, v. 35, n. 10, p. 2846–2852, 1996.
- [16] SCHMIDT, R. D. et al. Goldilocks effect in magnetic bistability: remote substituent modulation and lattice control of photoinduced valence tautomerism and light-induced thermal hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, n. 17, p. 6261–6273, 2010.
- [17] SATO, O. Optically switchable molecular solids: photoinduced spin-crossover, photochromism, and photoinduced magnetization. *Acc. Chem. Res.*, v. 36, n. 9, p. 692–700, 2003.
- [18] PIERPONT, C. G.; BUCHANAN, R. M. Transition metal complexes of o-benzoquinone, o-semiquinone, and catecholate ligands. *Coord. Chem. Rev.*, v. 38, n. 1, p. 45–87, 1981.

- [19] BUCHANAN, R. M.; PIERPONT, C. G. Tautomeric catecholate-semiquinone interconversion via metal-ligand electron transfer. Structural, spectral, and magnetic properties of (3,5-di-tert-butylcatecholato)(3,5-di-tert-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a complex containing mixed-valence organic ligands. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 102, n. 15, p. 4951–4957, 1980.
- [20] HENDRICKSON, D. N.; PIERPONT, C. G. Valence tautomeric transition metal complexes. In: GÜTLICH, P.; GOODWIN, H. (Ed.). *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2004. cap. Topics in Current Chemistry, p. 63–95.
- [21] ATTIA, A. S.; PIERPONT, C. G. Valence tautomerism for quinone complexes of manganese: Members of the $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{N}-\text{N})(\text{Cat})_2-\text{Mn}^{\text{III}}(\text{N}-\text{N})(\text{SQ})(\text{Cat})-\text{Mn}^{\text{II}}(\text{N}-\text{N})(\text{SQ})_2$ series. *Inorg. Chem.*, v. 34, n. 5, p. 1172–1179, 1995.
- [22] KUNDU, N. et al. Reporting a unique example of electronic bistability observed in the form of valence tautomerism with a copper(II) helicate of a redox-active nitrogenous heterocyclic ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, n. 50, p. 20104–20107, 2011.
- [23] ADAMS, D. M. et al. Controlling valence tautomerism of cobalt complexes containing the benzosemiquinone anion as ligand. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, v. 32, n. 6, p. 880, 1993.
- [24] JUNG, O.-S. et al. Ancillary ligand dependent shifts in charge distribution for cobalt-quinone complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, v. 35, n. 15, p. 1694–1695, 1996.
- [25] MULYANA, Y. et al. Solvation effects on the valence tautomeric transition of a cobalt complex in the solid state. *Dalton Trans.*, v. 39, n. 20, p. 4757–4767, 2010.
- [26] SCHMIDT, R. D.; SHULTZ, D. A.; MARTIN, J. D. Magnetic bistability in a cobalt bis(dioxolene) complex: long-lived photoinduced valence tautomerism. *Inorg. Chem.*, v. 49, n. 7, p. 3162–3168, 2010.
- [27] BENI, A. et al. Tuning the charge distribution and photoswitchable properties of cobalt-dioxolene complexes by using molecular techniques. *Chemistry*, v. 14, n. 6, p. 1804–1813, 2008.

- [28] SATO, O. et al. Photo-induced reverse valence tautomerism in a metastable Co compound. *Chem. Phys. Lett.*, v. 355, n. 1-2, p. 169–174, 2002.
- [29] PONETI, G. et al. X-ray absorption spectroscopy as a probe of photo- and thermally induced valence tautomeric transition in a 1:1 cobalt-dioxolene complex. *ChemPhysChem*, v. 10, n. 12, p. 2090–2095, 2009.
- [30] PONETI, G. et al. Soft-x-ray-induced redox isomerism in a cobalt dioxolene complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 49, n. 11, p. 1954–1957, 2010.
- [31] BENI, A. et al. Unprecedented optically induced long-lived intramolecular electron transfer in cobalt-dioxolene complexes. *Chem. Commun.*, n. 21, p. 2160–2, 2007.
- [32] CARBONERA, C. et al. Thermally and light-induced valence tautomeric transition in a dinuclear cobalt-tetraoxolene complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 43, n. 24, p. 3136–3138, 2004.
- [33] ALLEY, K. G. et al. A two-step valence tautomeric transition in a dinuclear cobalt complex. *Inorg. Chem.*, v. 51, n. 7, p. 3944–3946, 2012.
- [34] CANESCHI, A.; CORNIA, A.; DEI, A. Valence tautomerism in a cobalt complex of a schiff base diquinone ligand. *Inorg. Chem.*, v. 37, n. 13, p. 3419–3421, 1998.
- [35] EVANGELIO, E. et al. Coexistence of two thermally induced intramolecular electron transfer processes in a series of metal complexes $[M(\text{Cat-N-BQ})(\text{Cat-N-SQ})]/[M(\text{Cat-N-BQ})_2]$ (m = Co, Fe, and Ni) bearing non-innocent catechol-based ligands: a combined experimental and theoretical study. *Chemistry - A European Journal*, v. 16, n. 22, p. 6666–6677, 2010.
- [36] MANISSE, N.; CHUCHE, J. A new valence tautomerism: thermal rearrangement of cis-2-vinyl-3-ethynyl three-membered heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 99, n. 4, p. 1272–1273, 1977.
- [37] ADAMS, D. M.; NOODLEMAN, L.; HENDRICKSON, D. N. Density functional study of the valence-tautomeric interconversion low-spin

- [Co^{III}(SQ)(Cat)(phen)] \rightleftharpoons High-Spin[Co^{II}(SQ)₂(phen)]. *Inorg. Chem.*, v. 36, n. 18, p. 3966–3984, 1997.
- [38] SATO, D. et al. Theoretical study of the mechanism of valence tautomerism in cobalt complexes. *J. Phys. Chem. A*, v. 114, n. 49, p. 12928–12935, 2010.
- [39] BISHOP, D. M. *Group Theory and Chemistry*. 2nd. ed. USA: Dover Publications, 1993.
- [40] PAULSEN, H.; SCHÜNEMANN, V.; WOLNY, J. A. Progress in electronic structure calculations on spin-crossover complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 2013, n. 5-6, p. 628–641, 2013.
- [41] PAULSEN, H.; TRAUTWEIN, A. Density functional theory calculations for spin crossover complexes. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2004. v. 235, cap. Topics in Current Chemistry, p. 197–219.
- [42] MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. *Inorganic Chemistry*. 3rd. ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2004.
- [43] ADAMS, D. M.; HENDRICKSON, D. N. Pulsed laser photolysis and thermodynamics studies of intramolecular electron transfer in valence tautomeric cobalt o-quinone complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 118, n. 46, p. 11515–11528, 1996.
- [44] MULAY, M. P. et al. Chelated paraquinone co-ordination in bis(phthiocolato)bis(pyridine)manganese II. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n. 8, p. 581–582, 1987.
- [45] CARUSO, F. et al. Crystal and molecular structure of manganese II lapacholate, a novel polymeric species undergoing temperature-reversible metal to ligand electron transfer. *Inorg. Chem.*, v. 48, n. 8, p. 3529–3534, 2009.
- [46] CLEGG, W. et al. *Crystal structure analysis: principles and practice*. 2nd. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2009. (IUCr texts on crystallography).
- [47] LUGER, P. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*. Berlin: Walter de Gruyter, 1980.

- [48] ALBINATI, A. International tables for crystallography volume C: Mathematical, physical and chemical tables. In: PRINCE, E. (Ed.). *International Tables for Crystallography*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2006. C.
- [49] GIACOVAZZO, C. *Fundamentals of crystallography*. 2nd. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2002. (IUCr texts on crystallography).
- [50] ALLEN, F. H. et al. Typical interatomic distances: organic compounds. In: _____. *International Tables for Crystallography*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. C, cap. 9.5, p. 790.
- [51] BANCI, L. et al. Spectral-structural correlations in high-spin cobalt(II) complexes. *Structure and Bonding*, v. 52, p. 37–86, 1982.
- [52] JUNG, O.; PIERPONT, G. Bistability and low-energy electron transfer in cobalt complexes containing catecholate and semiquinone ligands. *Inorg. Chem.*, v. 33, n. 10, p. 2227–2235, 1994.
- [53] JUNG, O.-S. Chelate-ring-dependent shifts in redox isomerism for the $\text{Co}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)(3,6\text{-DBQ})_2$ ($n = 1\text{--}3$) Series, where 3,6-DBQ is the semiquinonate or catecholate ligand derived from 3,6-Di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone. *Inorg. Chem.*, v. 37, n. 22, p. 5875–5880, 1998.
- [54] TEKI, Y. et al. ESR study of light-induced valence tautomerism of a dinuclear Co complex. *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 2011, n. 25, p. 3761–3767, 2011.
- [55] PATRICIA, T. T. et al. Transient infrared spectroscopy: a new approach to investigate valence tautomerism. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, n. 2, p. 1038–1047, 2012.
- [56] BENELLI, C. et al. Synthesis, redox behavior, magnetic properties, and crystal structure of a nickel(II)-semiquinone adduct with an unusually strong ferromagnetic coupling. *Inorg. Chem.*, v. 27, n. 16, p. 2831–2836, 1988.
- [57] WICKLUND, P. A. Synthesis and characterization of some cobalt(III) catechol complexes. *Inorg. Chem.*, v. 15, n. 2, p. 396–400, 1976.

- [58] LTD, A. T. U. *Agilent Technologies, Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system Version 1.171.35.21*. Oxford, UK, 2011.
- [59] CLARK, R. C.; REID, J. S. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographica Section A*, v. 51, n. 6, p. 887–897, 1995.
- [60] SHELDRIK, G. M. A short history of shelx. *Acta Crystallogr., A, Found. Crystallogr.*, v. 64, n. Pt 1, p. 112–122, 2008.
- [61] AHMED, F. R. *Crystallographic Computing*. 1st. ed. [S.l.]: Munksgaard, 1969. (Proceedings of an International Summer School).
- [62] GRANOVSKY, A. A. *Firefly version 7.1.G*. Disponível em: <[www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)>.
- [63] SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.
- [64] ALLOUCHE, A.-R. Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.*, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.
- [65] SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures*. *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, v. 14, n. 2, p. 123–134, 2000.
- [66] STOLL, S.; SCHWEIGER, A. Easyspin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.*, v. 178, n. 1, p. 42–55, 2006.
- [67] REIHER, M. Theoretical study of the $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ spin-crossover complex with reparametrized density functionals. *Inorg. Chem.*, v. 41, n. 25, p. 6928–6935, 2002.
- [68] NEESE, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2011.
- [69] WACHTERS, A. J. H. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 3, p. 1033–1036, 1970.

- [70] MAGDZIAK, D. et al. Regioselective oxidation of phenols to o-quinones with o-iodoxybenzoic acid (ibx). *Org. Lett.*, v. 4, n. 2, p. 285–288, 2002.
- [71] TAKIZAWA, Y. et al. Novel oxidative coupling of monophenols in the system of cupric chloride-oxygen-alcohol. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 50, n. 22, p. 4383–4386, 1985.
- [72] RIBEIRO, M. A. et al. Cobalt lawsone complexes: searching for new valence tautomers. *Dalton Trans.*, v. 42, n. 15, p. 5462–5470, 2013.
- [73] KESSEL, S. L. et al. Iron(III), manganese(III), and cobalt(III) complexes with single chelating o-semiquinone ligands. *Inorg. Chem.*, v. 19, n. 5, p. 1170–1178, 1980.
- [74] PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. *Structure Determination of Organic Compounds*. 3. ed. [S.l.]: Springer, 2000.
- [75] KING, S.-T. Low-temperature matrix isolation study of hydrogen-bonded, high-boiling organic compounds. I sampling device and the infrared spectra of pyrazole, imidazole, and dimethylphosphinic acid. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 74, n. 10, p. 2133–2138, 1970.
- [76] CLARK, R. J. H. 2,2'-bipyridyl and o-phenanthroline complexes of titanium(IV) and vanadium(IV). *J. Chem. Soc.*, v. 0, n. 0, p. 1377–1384, 1963.
- [77] LYNCH, M. W.; VALENTINE, M.; HENDRICKSON, D. N. Mixed-valence semiquinone-catecholate-iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 104, n. 25, p. 6982–6989, 1982.
- [78] RIBEIRO, M. A. et al. The structure of the 1*H*-imidazol-3-ium lawsonate salt aided by ab initio gas-phase calculations. *Acta Crystallogr C*, v. 69, n. Pt 4, p. 403–6, 2013.
- [79] DEKKERS, J. et al. 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, v. 52, n. 11, p. 2896–2899, 1996.
- [80] ORPEN, A. G. et al. Supplement. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and coordination complexes of the d- and f-block metals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n. 12, p. S1–S83, 1989.

- [81] ALLEN, F. H. The cambridge structural database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, v. 58, n. 3, p. 380–388, 2002.
- [82] DESIRAJU, G. R. C–H ··· O and other weak hydrogen bonds. From crystal engineering to virtual screening. *Chem. Commun. (Camb.)*, n. 24, p. 2995–3001, 2005.
- [83] STEINER, T. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem., Int. Ed.*, WILEY-VCH Verlag GmbH, v. 41, n. 1, p. 48–76, 2002.
- [84] PAVLISHCHUK, V. V.; ADDISON, A. W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorg. Chim. Acta*, v. 298, n. 1, p. 97–102, 2000.
- [85] STALLINGS, M. D.; MORRISON, M. M.; SAWYER, D. T. Redox chemistry of metal-catechol complexes in aprotic media. 1. Electrochemistry of substituted catechols and their oxidation products. *Inorg. Chem.*, v. 20, n. 8, p. 2655–2660, 1981.
- [86] FRONTANA, C.; FRONTANA-URIBE, B. A.; GONZÁLEZ, I. Electrochemical and esr study on the transformation processes of α -hydroxy-quinones. *J. Electroanal. Chem.*, v. 573, n. 2, p. 307–314, 2004.
- [87] FRONTANA, C.; GONZÁLEZ, I. Effects of the molecular structure on the electrochemical properties of naturally occurring α -hydroxyquinones. an electrochemical and esr study. *J. Electroanal. Chem.*, v. 603, n. 2, p. 155, 2007.
- [88] BUSTAMANTE, F. L. S. et al. Isomerism and nuclearity control in bis(lawsonato)zinc(II) complexes. *Polyhedron*, v. 42, n. 1, p. 43–49, 2012.
- [89] VALLE-BOURROUET, G. et al. Magnetic interactions as a stabilizing factor of semi-quinone species of lawsone by metal complexation. *Electrochim. Acta*, v. 55, n. 28, p. 9042–9050, 2010.
- [90] LUO, H. B.; XIE, Y. Y. Regioselective oxidation of phenols to o-quinones with desmartin-periodinane(dmp). *Chin. Chem. Lett.*, v. 6, p. 555–556, 2003.

- [91] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. 6th. ed. [S.l.]: Brooks Cole, 2007.
- [92] PEOVER, M. E. A polarographic investigation into the redox behaviour of quinones: the roles of electron affinity and solvent. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 4540–4549, 1962.
- [93] CUI, A. et al. Novel Co complex with high transformation temperature of valence tautomerism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 161, p. 243–246, 2004. ISSN 1010-6030.
- [94] BELLAMY, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. 3rd. ed. London: Chapman and Hall, 1975.
- [95] FLORIANI, C.; HENZI, R.; CALDERAZZO, F. 9,10-phenanthrenequinone binary complexes of iron, cobalt, and nickel. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n. 23, p. 2640–2642, 1972.
- [96] SCIENCE, N. I. of A. I.; TECHNOLOGY, J. *Spectral Database for Organic Compounds-SDBSWeb*. Eletrônico. Disponível em: <<http://sdb.sriodb.aist.go.jp>>.
- [97] BUBNOV, M. et al. EPR study of o-semiquinone-catecholate cobalt complexes with bis(diphenylphosphanyl)ethane. *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 2003, n. 13, p. 2519–2523, 2003.

Capítulo 6

Anexos

6.1 Espectros de RMN

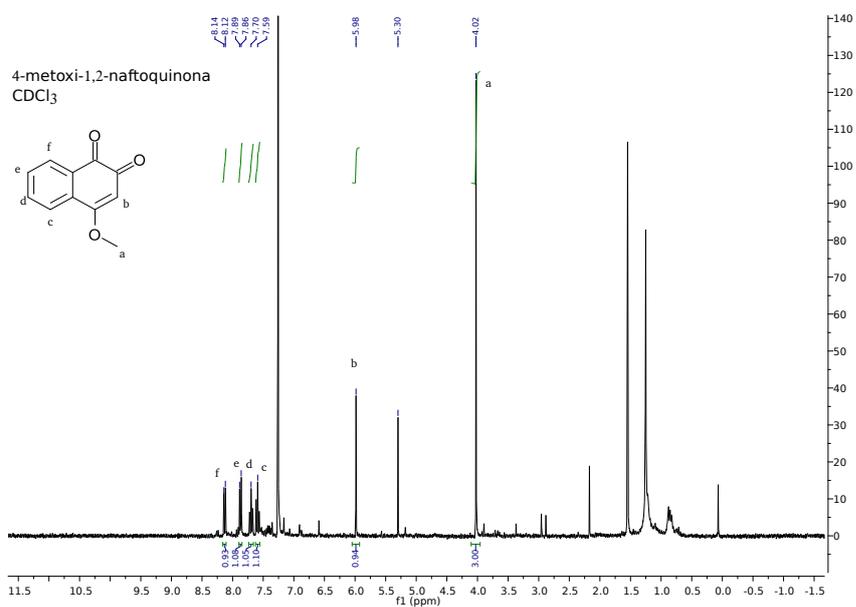


Figura 6.1: Espectro de RMN de ¹H da 4-metoxi-1,2-naftoquinona coletado em um equipamento Varian operando a 300 MHz e solvente utilizado CHCl₃-d₁.

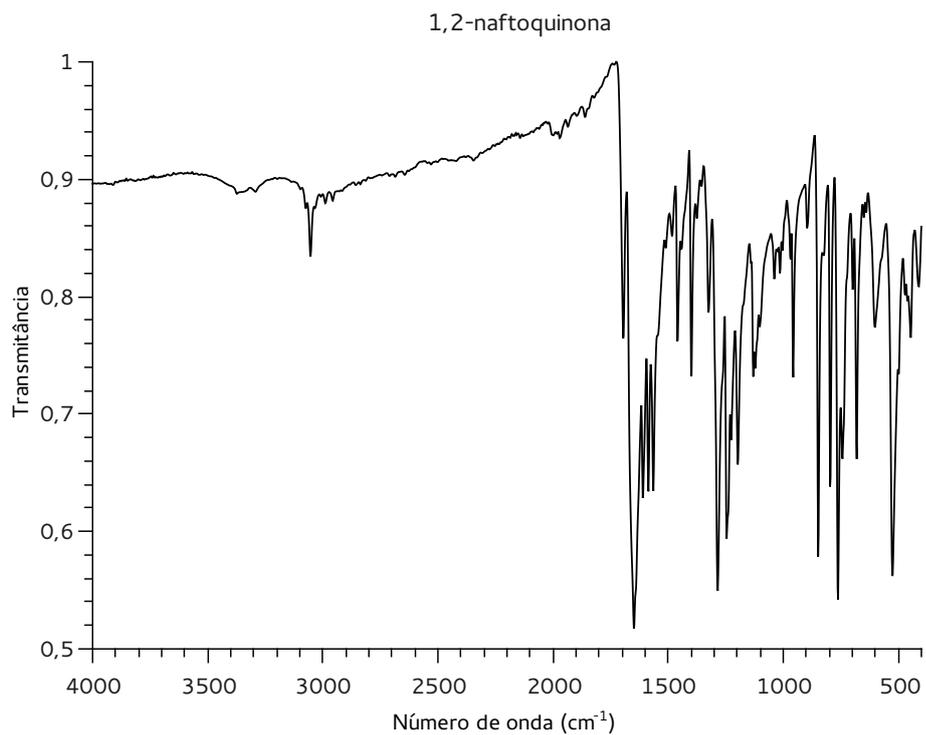


Figura 6.4: Espectro na região do IR da 1,2-naftoquinona coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR.

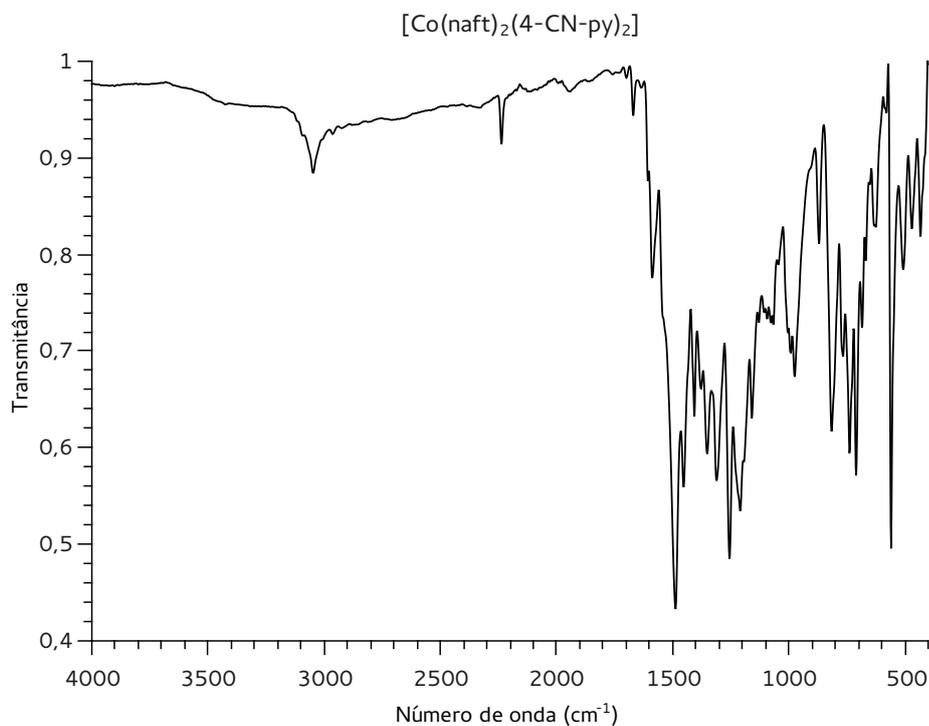


Figura 6.5: Espectro na região do IR do composto [Co(naft)₂(4-CN-py)₂] coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR.

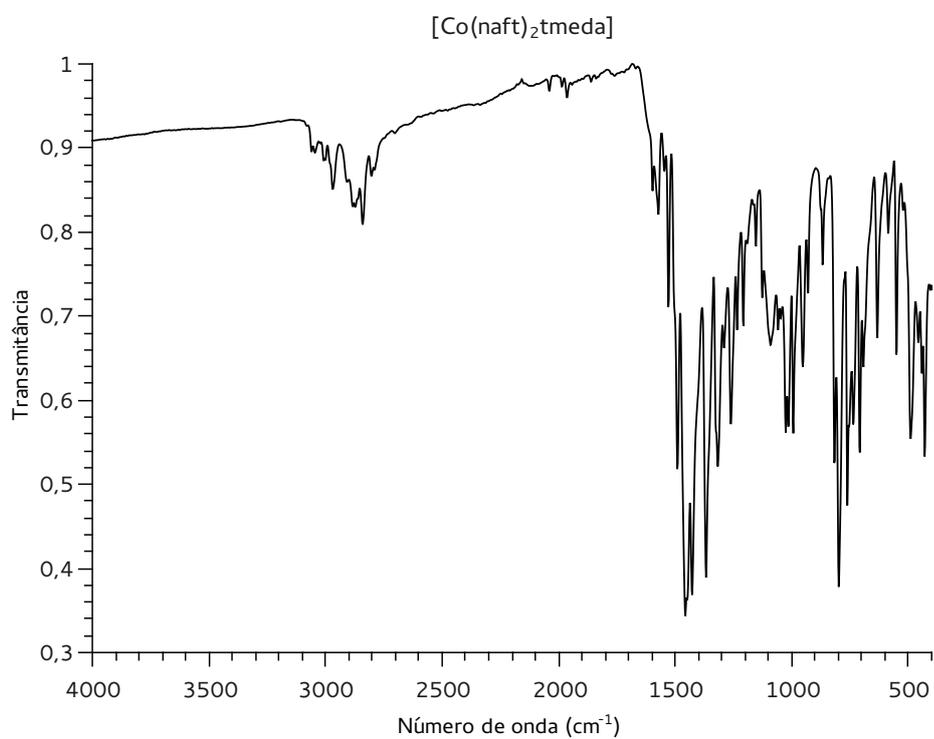


Figura 6.6: Espectro na região do IR do composto [Co(naft)₂tmeda] coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR.

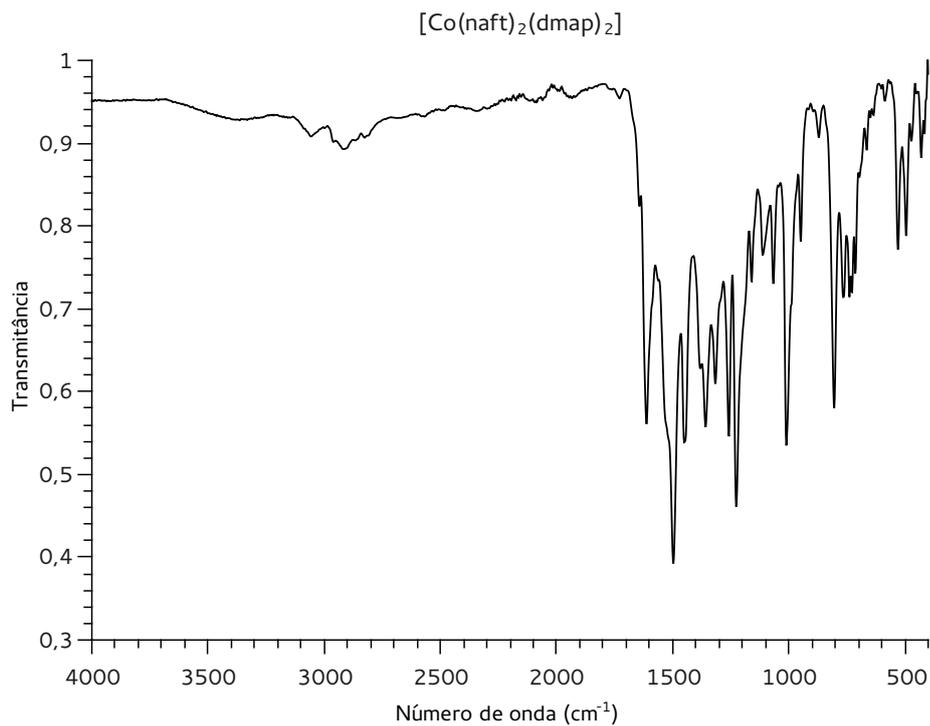


Figura 6.7: Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{dmap})_2]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR.

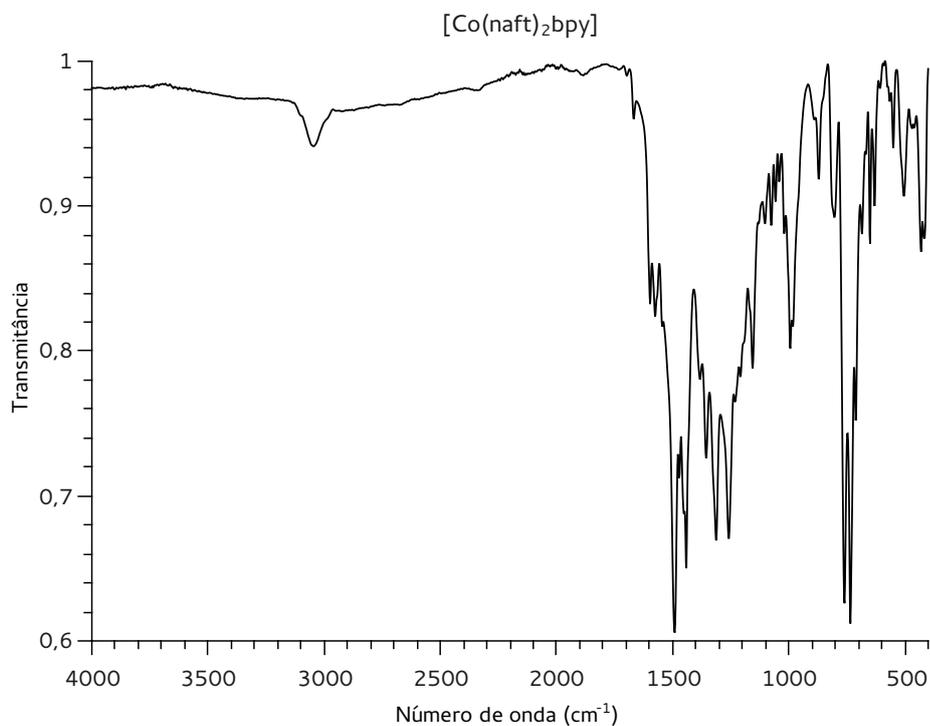


Figura 6.8: Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR.

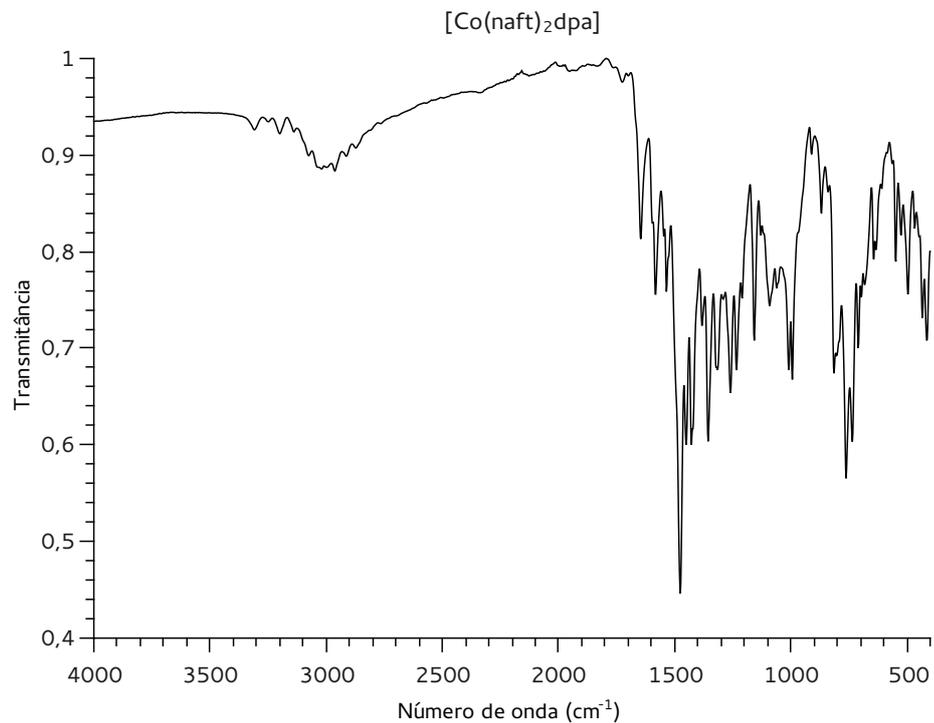


Figura 6.9: Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR.

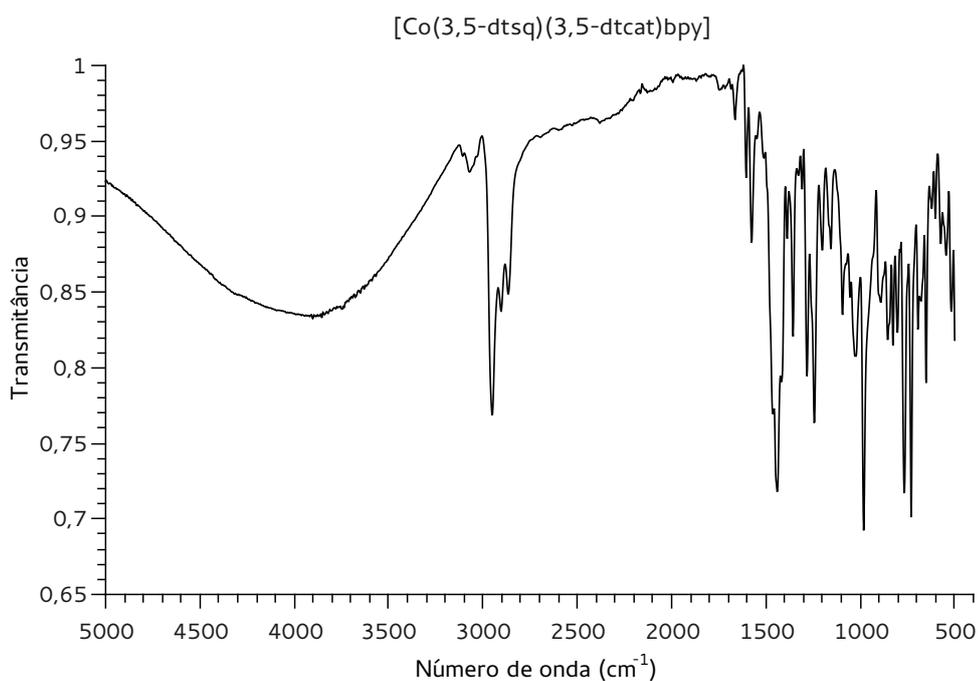


Figura 6.10: Espectro na região do IR do composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})_2\text{bpy}]$ coletado no espectrofotômetro VERTEX 80/80v FT-IR ATAR.

6.3 Espectros UV-vis

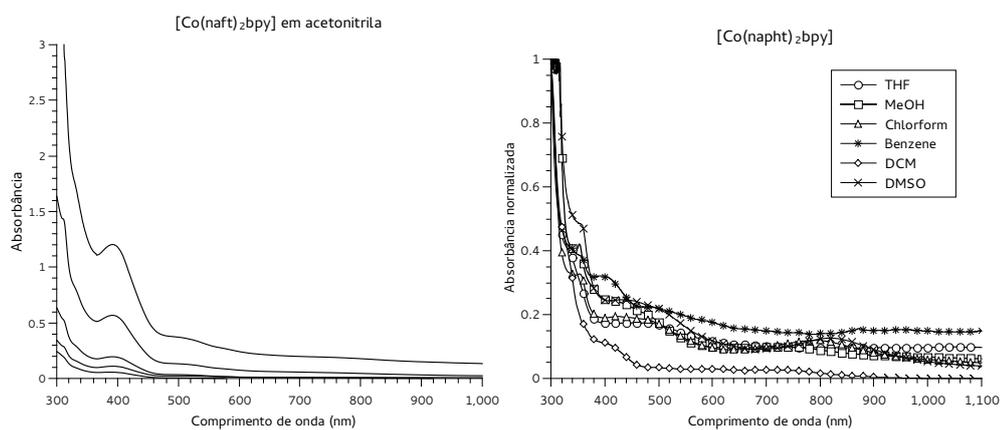


Figura 6.11: Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{bpy}]$ para diferentes concentrações em acetoneitrila e em diferentes solventes.

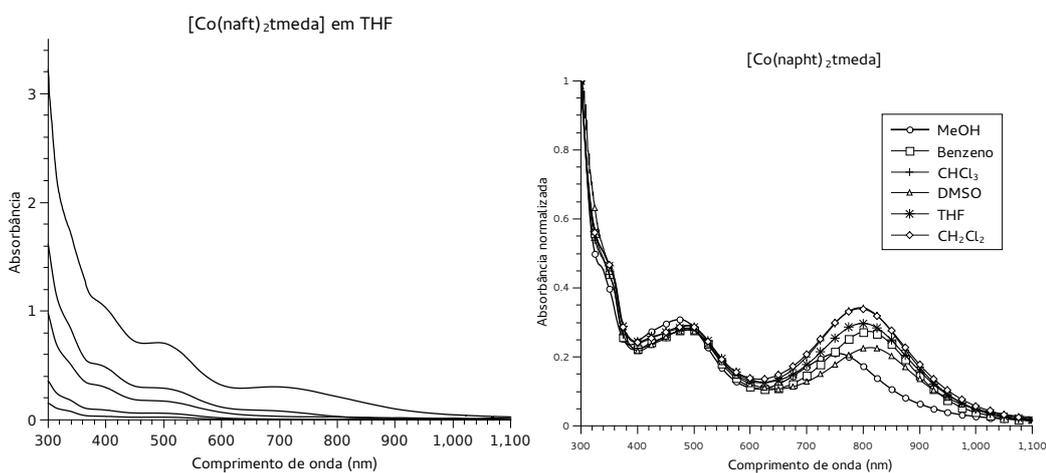


Figura 6.12: Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ para diferentes concentrações em tetraidrofurano e em diferentes solventes.

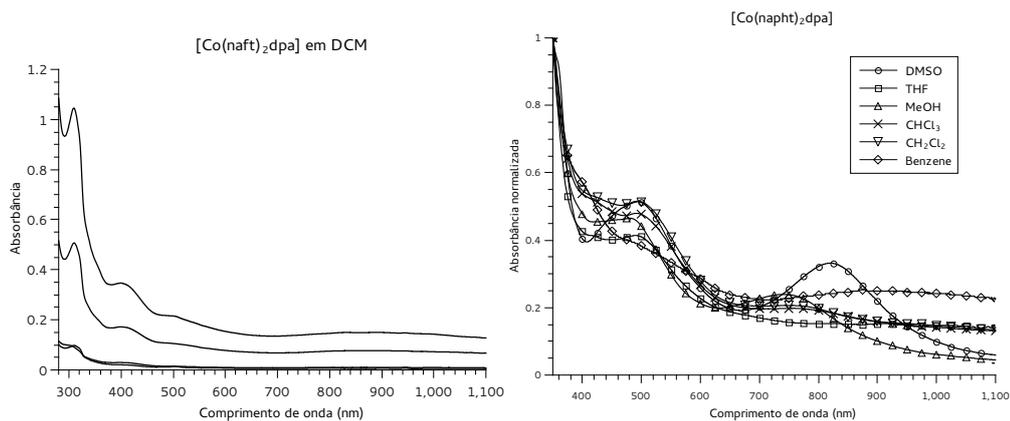


Figura 6.13: Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{dpa}]$ para diferentes concentrações em diclorometano e em diferentes solventes.

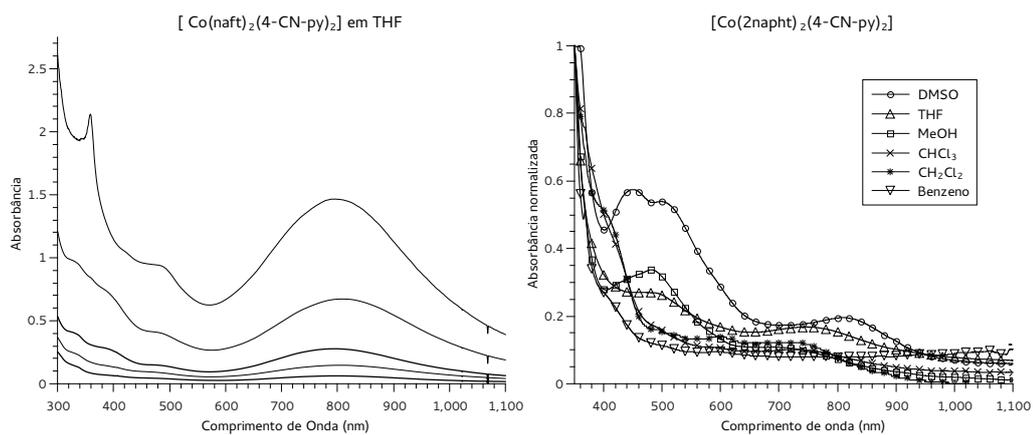


Figura 6.14: Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(4\text{-CN-py})_2]$ para diferentes concentrações em tetraidrofurano e em diferentes solventes.

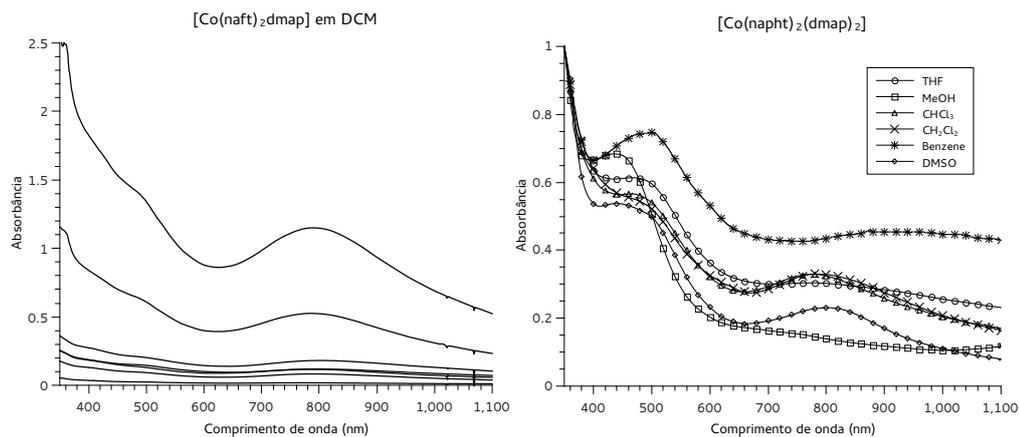


Figura 6.15: Espectros na região do UV-vis do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{dmap})_2]$ para diferentes concentrações em diclorometano e em diferentes solventes.

6.4 Espectros de EPR

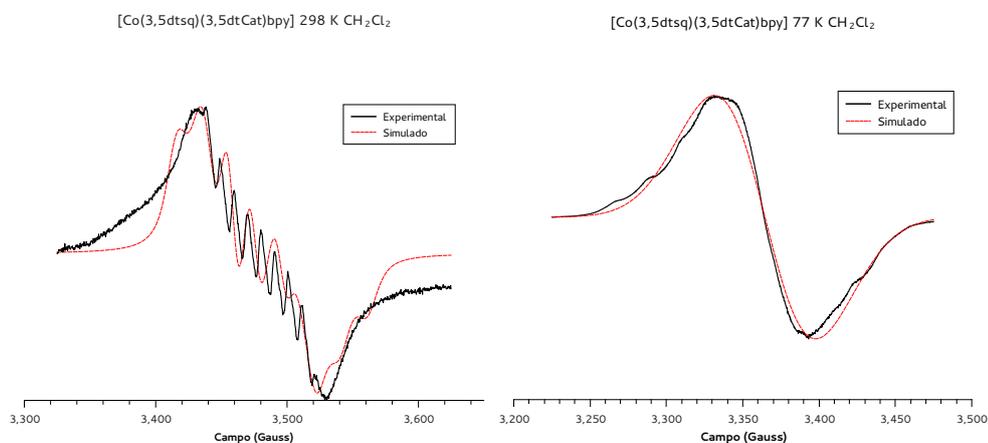


Figura 6.16: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto $[\text{Co}(3,5\text{-dtsq})(3,5\text{-dtcat})\text{bpy}]$ em diclorometano (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

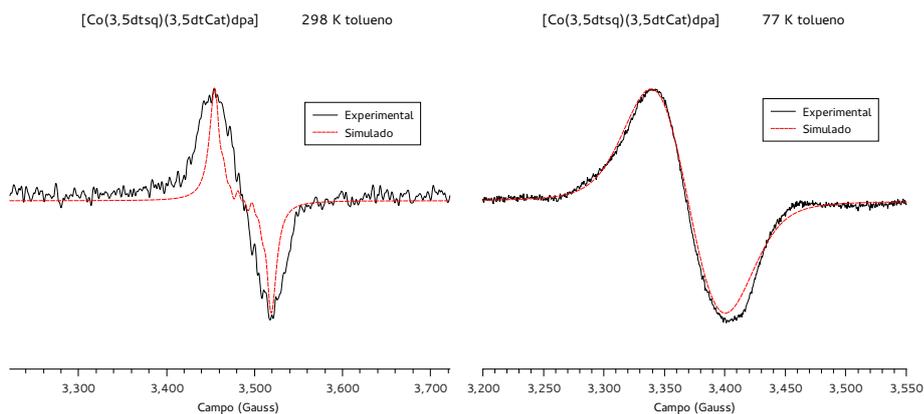


Figura 6.17: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto [Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)dpa] em tolueno (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

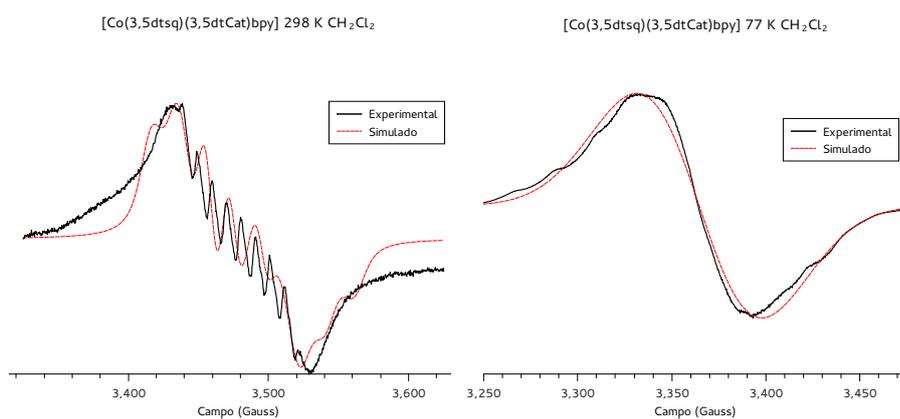


Figura 6.18: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto [Co(3,5-dtsq)(3,5-dtcat)dpa] em tolueno (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

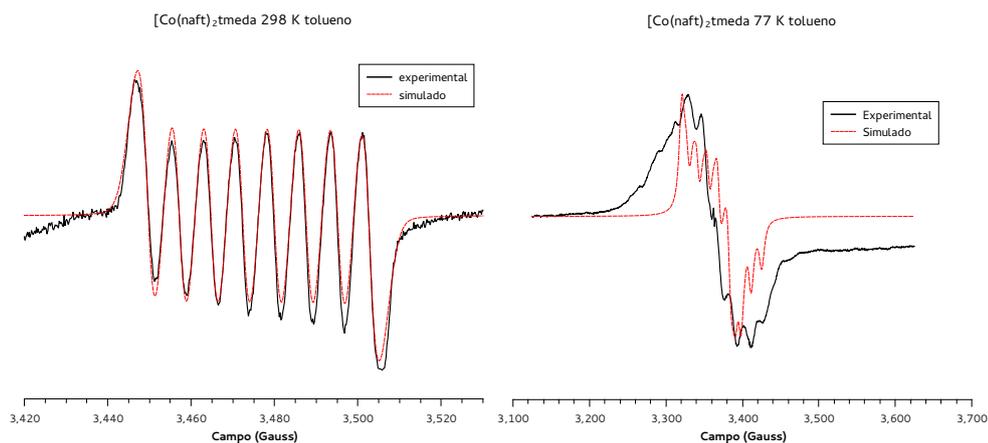


Figura 6.19: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2\text{tmeda}]$ em tolueno (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

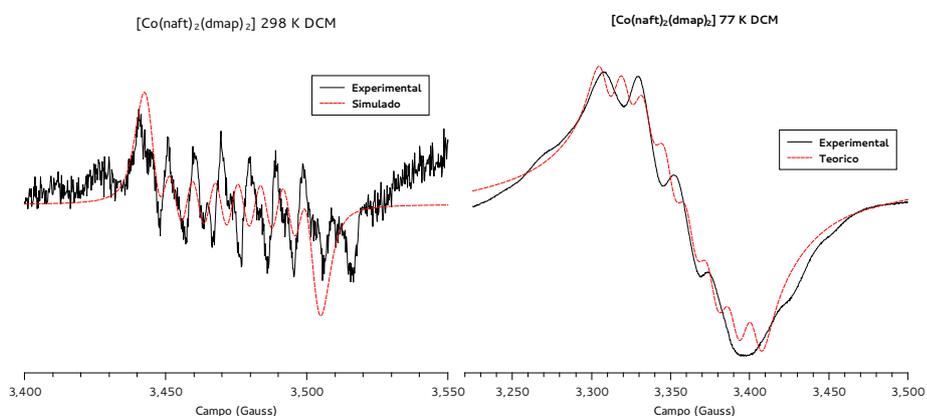


Figura 6.20: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto $[\text{Co}(\text{naft})_2(\text{dmap})_2]$ em tolueno (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

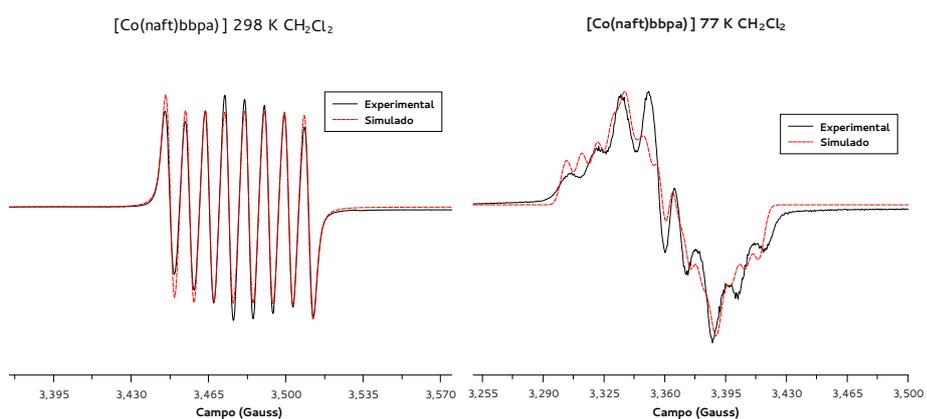


Figura 6.21: Espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente e a 77 K do composto $[\text{Co}(\text{naft})\text{bbpa}]$ em diclorometano (linhas pretas) e espectros simulados (linhas vermelhas).

6.5 Produção científica

Cobalt lawsone complexes: searching for new valence tautomerst

Cite this: *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5462Marcos A. Ribeiro,^{a,b} Maurício Lanznaster,^c Marcos M. P. Silva,^c Jackson A. L. C. Resende,^c Maurício V. B. Pinheiro,^a Klaus Krambrock,^a Humberto O. Stumpf^b and Carlos B. Pinheiro^{*a}

Bi-stable molecular systems presenting valence tautomerism are associated with the development of new functional materials, which can be used for applications in organic electric conductors, optoelectronic and molecular magnetic devices. The properties of these materials can be adjusted with slight chemical changes and can be induced by external stimuli. Typical examples of valence tautomer compounds are coordination complexes of Co and *o*-dioxolene ligands, notably quinone like ones. In the search for a new class of cobalt complexes presenting valence tautomerism we report herein the synthesis and characterization of five new coordination compounds of cobalt and 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (lawsone or shortly Law). Complexes [Co(Law)₂(im)₂]-C₆H₅CH₃ (**1**), [Co(Law)₂(py)₂]-CH₃OH (**2**), [Co(Law)₂(phen)]-(C₄H₈O)₂ (**3**), [Co(Law)₂(2,2-bpy)]-C₆H₅CH₃ (**4**) and [Co(Law)₂(2,2-bpy)] (**5**) were synthesized and fully characterized by X-ray diffraction and EPR techniques in a wide range of temperatures and under illumination. Despite presenting similar molecular and geometry packing of the valence tautomer complexes of cobalt and *o*-dioxolenes, neither structural nor electronic evidence of valence tautomerism could be found in the Co and lawsone complexes.

Received 11th December 2012,
Accepted 21st January 2013

DOI: 10.1039/c3dt32968b

www.rsc.org/dalton

Introduction

The research in functional molecular materials has been boosted in the last few years due to the possibility of development of new materials with tunable and switchable properties, suitable for use as organic electronic conductors in optoelectronics, and as molecular magnets.^{1,2} Functional molecular materials have their properties adjusted through chemical changes and/or physical external stimuli and present electronic bi-stability, *i.e.* possess at least two distinct states that interconvert when subjected to an external perturbation.³ Examples of such systems are those showing spin-crossover,⁴ mixed valence⁵ and valence tautomerism⁶ (VT). VT in inorganic complexes is evidenced by the transference of charge between a redox active ligand and a metallic center followed by the change of spin of the metal. VT transitions induced by

illumination,^{3,7,8} temperature⁹ and pressure¹⁰ changes have already been reported in the inorganic complexes of cobalt and *o*-dioxolene ligands. In these complexes the *o*-dioxolene organic moiety is stable in three different redox states and its redox potentials have values close to the cobalt redox potential, hence electron transfer can occur with little energy change.⁶ The *o*-dioxolenes often used to synthesize valence tautomers are the benzoquinones, namely the 3,5-di-*t*-butylquinone (3,5-DTSQ stands for the semiquinone form and 3,5-DTCat for the catecholate form) and the 3,6-di-*t*-butylsemiquinone. Naphthoquinones are an important class of organic compounds of natural occurrence with recognized medicinal and biological functions.¹¹ Like benzoquinones, naphthoquinones can be reduced and oxidized by one or two electron transfer;^{12–14} however their additional phenyl ring can play a major role in intermolecular contacts acting like an H-donor/acceptor or involved in π -stacking interactions. Thus, while in valence tautomer benzoquinone metal complexes the intermolecular interactions are often mediated by solvents and/or counter ions in naphthoquinone complexes the valence tautomer molecules could, in principle, directly interact with each other. Mulay *et al.* described a coordination compound synthesized with functionalized methyl-*meta*-naphthoquinone and Mn(II) in which no evidence of metal-ligand electron transfer could be observed.¹⁵ In a more recent work¹⁶ Caruso *et al.* presented a coordination compound of manganese and

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, CEP 31270-901 Belo Horizonte, Brazil. E-mail: cbpinheiro@ufmg.br; Fax: +31 3409 5600; Tel: +31 3409 6600

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, CEP 31270-901 Belo Horizonte, Brazil

^cInstituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro S. João Batista S/N, CEP 24020-141 Niterói, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 912672–912676. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c3dt32968b

lapachol (2-hydroxy-3-(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthoquinone) in which the metal–ligand electron transfer could be inferred due to the Mn–O atom bond distances. A series of naphthoquinone derivatives and iron coordination compounds have also been synthesized^{17,18} and characterized by X-ray diffraction and magnetic susceptibility but in none of them metal–ligand electron transfer has been observed. Indeed, although there are many coordination compounds made up of cobalt and benzoquinones showing VT transitions, to the best of our knowledge there is still no example of coordination compounds made up of cobalt and naphthoquinones showing such a property. In the search for new complexes presenting VT transitions, we report in this work the synthesis and characterization of cobalt, lawsone and N–N redox innocent ancillary ligands. The complexes [Co(Law)₂(im)₂·C₆H₅CH₃ (1), [Co(Law)₂(py)₂·CH₃OH (2), [Co(Law)₂(phen)]·(C₄H₈O)₂ (3), [Co(Law)₂(2,2-bpy)·C₆H₅CH₃ (4) and [Co(Law)₂(2,2-bpy)] (5), where Law stands for 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone with overall structure represented in Fig. 1, were synthesized and fully characterized by X-ray diffraction and EPR techniques in a wide range of temperatures. All but complex 1 have a cobalt–quinone similar complex presenting VT transitions.

Results and discussion

Complexes synthesis and structural characterization

The overall synthesis scheme of the compounds investigated in this work is represented in Fig. 2.

Single crystal X-ray diffraction measurements were performed on compounds 1 to 5 at different temperatures. The crystal properties, the data collection and the structure refinement parameters are summarized in Table 1.

The five compounds present the same coordination sphere around the cobalt ion: four oxygen atoms from lawsone and two nitrogen atoms from the ancillary ligand in distorted octahedron geometry. Compound 1 has as an ancillary ligand two imidazole molecules while compound 2 has two pyridine molecules. With regard to compound 3 the ancillary ligand is 1,10-phenanthroline, a bidentate ligand. Compounds 4 and 5 have 2,2'-bipyridine as the bidentate ancillary ligand. Compound 1 crystallizes in the *P1* space group and the asymmetric

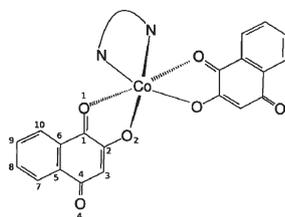


Fig. 1 Scheme of lawsone, 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, coordination compound with cobalt and ancillary ligands.

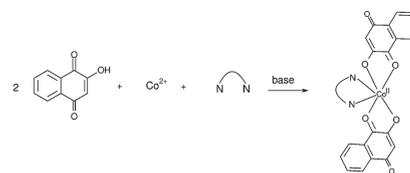


Fig. 2 Scheme of the cobalt lawsone (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) coordination compound synthesis.

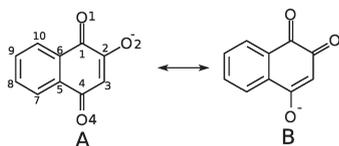
part of the unit cell contains one [Co(Law)₂(im)₂] molecule and half a disordered toluene solvation molecule. Compound 2 crystallizes in the monoclinic space group *C2/c*. The asymmetric part of its unit cell contains half [Co(Law)₂(py)₂], *i.e.* just one pyridine and one lawsone molecule, and one solvation disordered methanol molecule. The cobalt ion and the methanol molecule lie over the special position (1/2, *y*, 1/4). Compound 3 crystallizes in the orthorhombic space group *P2₁2₁2* with one lawsone, half of the 1,10-phenanthroline molecule and two THF solvation molecules in the asymmetric part of its unit cell. The cobalt ion lies over the special position (0, 1/2, *z*). Compounds 4 and 5 concern the same [Co(Law)₂(2,2-bpy)] complex crystallized with (4) and without (5) the solvation toluene molecule. Compound 4 crystallizes in the *P1* space group and the asymmetric part of its unit cell contains [Co(Law)₂(2,2-bpy)] and a toluene solvation molecule whereas complex 5 crystallizes in the *Ab2a* space group and the asymmetric part of its unit cell contains one lawsone molecule and half of 2,2'-bipyridine with the Co ion lying over the (0, 0, *z*) special position. The 3D structures of complexes 1 and 2 are represented in Fig. 4 whereas the 3D structures of complexes 3 and 4 are represented in Fig. 8. In both the figures, solvent molecules were omitted for the sake of clarity.

Infrared spectroscopy characteristics

The infrared (IR) spectrum of free lawsone was recorded as a reference since significant changes in the stretching mode energies might occur due to the reactions of complexation between the ligand and metallic ions. In the IR spectrum of the free lawsone a very strong and broad band around 3175 cm⁻¹ can be assigned to $\nu_{\text{O-H}}$. In the IR spectrum of complexes 1 to 5 this characteristic band disappears, suggesting coordination through the hydroxyl oxygen. Besides this, the IR spectra of compound 1 showed a strong and broad band at 3330 cm⁻¹, indicating the presence of $\nu_{\text{N-H}}$ in the imidazole molecule. In compounds 2, 3 and 5 small and broad bands appear in the region of the $\nu_{\text{O-H}}$ stretching modes, suggesting the presence of weak hydrogen bonds between ligands and solvent molecules. Analyzing the C=O stretching mode of lawsone it is possible to assign the asymmetric and symmetric $\nu_{\text{C=O}}$ modes to 1678 cm⁻¹ and 1642 cm⁻¹, respectively. With the formation of coordination compounds the asymmetric stretching modes shift to smaller wave numbers (1640 cm⁻¹ (1), 1645 cm⁻¹ (2), 1626 (3) cm⁻¹ and 1628 cm⁻¹ (5)). The symmetric $\nu_{\text{C=O}}$ bands of all the new compounds are found to

Table 1 Crystallographic and refinement data for all

	1	2	3	4	5
Temp. (K)	120	293	120	293	150
λ (Å)	0.7107	0.7107	0.7107	1.5418	1.5418
Mol wt (g mol ⁻¹)	1166.82	595.45	801.73	653.53	561.39
Colour	Dark red	Black	Red	Dark red	Dark red
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2	<i>P</i> 1	<i>Ab</i> a2
<i>a</i> (Å)	8.2264(4)	14.433(3)	9.1959(5)	7.5420(4)	19.559(5)
<i>b</i> (Å)	11.0110(7)	10.594(2)	20.5009(13)	12.2546(8)	14.772(5)
<i>c</i> (Å)	15.2164(8)	17.946(4)	9.7022(7)	15.9401(11)	8.378(5)
α (°)	72.632(5)	90	90	96.822(5)	90
β (°)	78.902(4)	101.47(3)	90	90.829(5)	90
γ (°)	82.156(5)	90	90	90.052(5)	90
Vol (Å ³)	1286.27(12)	2689.2(10)	1829.1(2)	1462.66(16)	2420.6(18)
<i>Z</i>	1	4	2	2	4
ρ_{calc} . (g mm ⁻³)	1.506	1.471	1.45	1.484	1.540
μ (mm ⁻¹)	0.72	0.69	0.54	5.05	6.00
<i>R</i> , <i>R</i> _w	0.038, 0.102	0.045, 0.122	0.0801, 0.214	0.060, 0.155	0.055, 0.1323
GOF	0.99	1.00	1.00	1.05	1.07

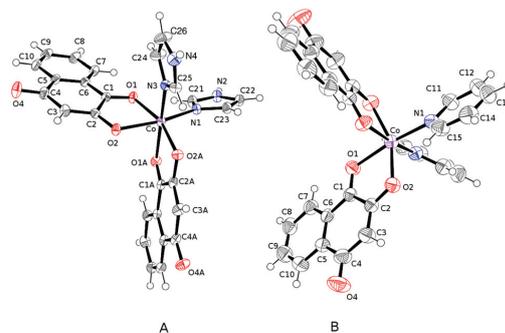
**Fig. 3** Resonant structures of lawsonate with atom labeling.

shift downwards, indicating the formation of a doublet around 1570 cm⁻¹. In the coordination compounds where quinone is reduced to produce semiquinones, the $\nu_{\text{C=O}}$ band shifts reported¹⁹ are larger than the ones found here, suggesting that lawsonate is present instead of more reduced forms. Finally for the lawsonate coordination compounds, the values of the $\nu_{\text{C-O}}$ stretching wave numbers increased by about 25 cm⁻¹, indicating the enhancement of double bond character due to the delocalization of charge over the oxygen atoms.

Theoretical and refined structure comparison

Fig. 3 shows the representations of the two canonical structures of the lawsonate. In the *ab initio* calculations performed, a delocalization of anion charge over oxygen atoms 2 and 4 was observed evidencing the presence of the 1,2-naphthoquinone form with the phenolate group over carbon 4 (Fig. 3B).

The optimized distance C2–O2 in lawsonate is 1.274 Å while this distance for lawsonate (neutral form) is 1.351 Å, which is characteristic of the phenol group (1.36(1) Å).²⁰ This difference is due to the double bond character of the C2–O2 bond as can be seen in canonical form B (Fig. 3). In lawsonate the C4–O4 bond length is 1.223 Å whereas in the optimized lawsonate the bond length C4–O4 increases to 1.283 Å since its character changes partially from double to single bond. Additionally the optimized bond length C3–C4 decreases from 1.47 Å in lawsonate down to 1.41 Å in the charged species. Due to the charge delocalization over the entire molecule, the C2–O2 bond in lawsonate complexes is smaller than that in lawsonate.²¹ Besides, the experimental length of the C1–O1

**Fig. 4** View of compound 1 (A) and compound 2 (B). The solvent molecule was omitted for the sake of simplicity. Atomic displacement ellipsoids at the 50% level. Hydrogen atoms are represented by open circles.

bond increases, since O1 is participating in the cobalt ion coordination. Selected bond lengths from experimental and theoretical lawsonate and lawsonate molecules are presented in Table 2. The electron transfer between cobalt–lawsonate would change the C–O bond length due to the occupation of an antibonding orbital by the transferred electron, indicating the presence of radical species. According to the atomic distances there is no change in lawsonate ion geometry related to the bonding to the cobalt atom in the investigated temperature range.

In summary, the same structural characteristics found in the lawsonate ion of the five complexes are observed in the optimized gas-phase structure of lawsonate, besides the C–O bond lengths listed in Table 2 are all typically of lawsonate and explained by electron conjugation.

Structures description

In the cobalt–lawsonate complexes the longer expected Co–O bond lengths are those with the oxygen atom of the carbonyl

Table 2 Selected bond lengths for lawsone molecules taken from the X-ray diffraction refinements²¹ and from lawsone and lawsonate forms obtained after the *ab initio* DFT optimization

Compound	Distances (Å)			
	C1–O1	C2–O2	C4–O4	C3–C4
1 ^a	1.232(3)	1.280(3)	1.240(3)	1.431(3)
2	1.222(4)	1.278(4)	1.226(4)	1.427(5)
3	1.227(7)	1.284(7)	1.221(7)	1.424(9)
4 ^a	1.242(5)	1.290(5)	1.244(6)	1.433(7)
5	1.238(4)	1.303(4)	1.233(4)	1.434(5)
Lawsone (DFT)	1.224	1.351	1.223	1.465
Lawsonate (DFT)	1.251	1.274	1.282	1.4117
Lawsonate ²¹	1.207(2)	1.333(2)	1.228(2)	1.450(3)

^a Averaged from similar bonds.

Table 3 Co–O and Co–N bond distances in the five new complexes investigated

Compound	Temp. (K)	Distances (Å)			
		Co–O1	Co–O2	Co–N1	Co–N2
1 ^a	120	2.172(2)	2.082(2)	2.085(2)	2.072(2)
2	293	2.196(2)	2.028(2)	2.096(3)	—
3	120	2.162(4)	2.007(4)	2.088(6)	—
	293	2.182(3)	2.016(3)	2.120(4)	—
4 ^a	293	2.146(3)	2.026(3)	2.108(4)	2.092(4)
5	150	2.159(2)	2.021(2)	2.117(3)	—

N2 is symmetry related to N1 in compounds 2, 3 and 5. Bond lengths Co–O1 and Co–O2 are averaged from independent Co–O bonds. Data of 2 at different temperatures were included in the table for the sake of comparison. ^a Averaged from similar bond lengths.

group, named O1, which is double bonded to the nearby carbon. The shortest expected bond lengths between Co–O atoms are the ones formed with the oxygen atom of the phenolate group, named O2, due to the presence of one negative formal charge over the oxygen atom. Temperature induced electron transfer in coordination compounds is easily observed in the metal ligand bond length. In Co(III) compounds the expected interatomic Co–O/Co–N bond lengths are around 1.9 Å²⁰ whereas in Co(II) compounds the same bond lengths should be around 2.1 Å.⁶ Table 3 shows the Co–O and Co–N distances for five new coordination compounds investigated in this work. The distances observed are consistent with the geometrical expected results and indicate a cobalt ion hexacoordinated with an oxidation state of 2+ for all compounds in the investigated temperature range.

The monodentate ligands in compound 1 (imidazole) and 2 (pyridine) are in *cis*-conformation (Fig. 4) and show the shortest Co–N bond distances when compared with bidentate ligands (Table 3). In a previous work, it was shown how the Zn(II) analogue with two water molecules as auxiliary ligands can assume both *cis* and *trans* conformations.¹⁴ The angle between N1–Co–N3 in complex 1 is 96.6(7)° and between N1–Co–N1 in complex 2 is 93.6(2)°, indeed the angles formed between the planes defined between the imidazole and two

pyridine molecules are 87.6(1)° and 62.4(1)° respectively showing the distortion in the ideal octahedral coordination. The overlay of 1 and 2 through the coordination atoms (O1, O2, N1, N3, RMS = 0.18 Å) shown in Fig. 5 indicated a good superposition of one lawsonate ion, the imidazole and pyridine molecules whereas the second lawsonate ion was found to be turned by 180°, with the O4 atom of each compound pointing towards opposite directions. In both 1 and 2 structures the O4 atom is involved in intermolecular contacts. In compound 2 there is a hydrogen bond between the O4 atom and the methanol solvent molecule (O4...O20) with 2.848(12) Å distance.

Hydrogen bonds N2–H...O2ⁱ (2.768(2) Å) and N4–H...O4Aⁱⁱ (2.862(3) Å) connect two symmetry related molecules (*i* = *x* – 1, *y*, *z*; *ii* = 1 – *x*, 1 – *y*, 2 – *z*) forming the infinite 2D polymeric structure in compound 1 as indicated in Fig. 6.

In complex 2 these hydrogen bonds are weaker, since the C_{ar}–H...O4ⁱ (*i* = 1 – *x*, 1 – *y*, –*z*) are bifurcated, *i.e.* two hydrogen atoms are in close contact with the O4 atom as indicated in Fig. 7A (distances between C14–H14...O4ⁱ and C15–H15...O4ⁱ are 3.219(5) Å and 3.289(5) Å respectively).

These hydrogen bonds, together with the C13–H13...O2ⁱⁱ (*ii* = –1/2 + *x*, 1/2 + *y*, *z*) (3.447(5) Å), formed by the other

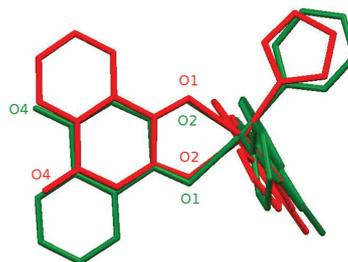


Fig. 5 Overlay of coordination compounds 1 and 2 through atoms O1, O2, N1, and N3 showing the oxygen atom labels.

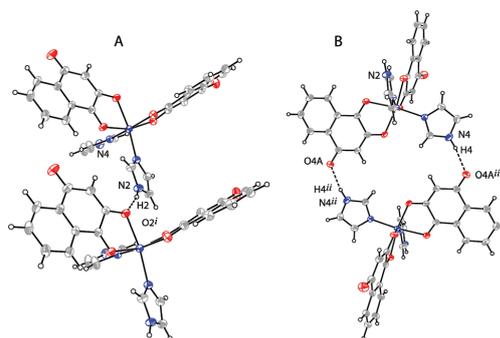


Fig. 6 Hydrogen bonds (A) N2–H...O2ⁱ and (B) N4–H...O4Aⁱⁱ (*i* = *x* – 1, *y*, *z*; *ii* = 1 – *x*, 1 – *y*, 2 – *z*) connecting symmetry related molecules of compound 1. Atomic displacement ellipsoids at the 50% level.

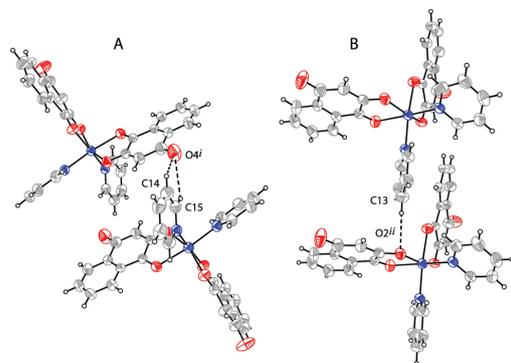


Fig. 7 Hydrogen bonds (A) $C_{ar}-H \cdots O4^I$ and (B) $C13-H13 \cdots O2^{II}$ ($i = 1 - x, 1 - y, -z$; $ii = -1/2 + x, 1/2 + y, z$) connecting symmetry related molecules of compound **2**. Atomic displacement ellipsoids at the 50% level.

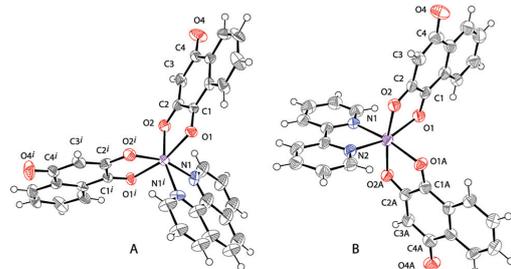


Fig. 8 View of compounds **3** (a) and **4** (b). The solvent molecules were omitted for the sake of simplicity. Atomic displacement ellipsoids at the 50% level. Hydrogen atoms are represented by open circles ($i = -1/2 + x, 1/2 + y, z$).

pyridine molecule (Fig. 7B), ensure the 3D packing of compound **2**.

The angles between nitrogen atoms and the cobalt ion in the compounds with bidentate ligands (compounds **3**, **4** and **5**) are $N1-Co-N1^I = 76.0(4)^\circ$, $N1-Co-N2 = 77.9(2)^\circ$ and $N1-Co-N1^{II} = 75.9(2)^\circ$ for compounds **3**, **4** and **5**, respectively ($i = -x, 1 - y, z$, $ii = -x, -y, z$). These values deviate from the expected value of 90° for an octahedral coordination and are typical for these kinds of cobalt complexes as shown by the average angles of $79(2)^\circ$ and $78(1)^\circ$ encountered in CSD for 115 and 122 coordination compounds of cobalt and 2,2'-bipyridine and cobalt and 1,10-phenanthroline, respectively.²² Therefore the presence of a rigid bidentate ligand causes strong distortions in the coordination geometry. These values agree with Co(II) geometry when coordinated by diiminium ligands.²² N-Co-N angles in Co(III) coordination compounds are closer to 90° as seen in $Co^{3+}(3,5-DTBQ)(3,5-DTCat)bpy$ ²⁴ ($N-Co-N = 81.2(3)^\circ$). This behaviour is also observed during the conversion from Co(II) to Co(III) in compound $Co(3,5-DTBQ)(3,5-DTBQ)phen$,²⁵ in which the N-Co-N angle increases from $77.3(5)^\circ$ to $83.5(4)^\circ$ during the cooling from room temperature down to 173 K.

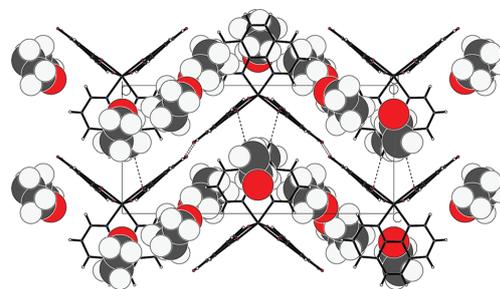


Fig. 9 Molecular packing of compound **3** showing the THF molecules occupying the crystal vacancies.

The packing of compound **3** evidences a number of weak hydrogen bonds between $C_{ar}-H \cdots O2$ atoms. The hydrogen bonds $C9-H9 \cdots O2^{II}$ ($3.301(8) \text{ \AA}$) and $C16-H16 \cdots O2^{III}$ ($3.347(9) \text{ \AA}$) are responsible for intermolecular bonds between symmetry related molecules ($ii = -1 + x, y, z$; $iii = -x, 1 - y, -1 + z$) while the hydrogen bond $C15-H15 \cdots O2^I$ ($3.123(10) \text{ \AA}$) is an intermolecular interaction ($i = -x, 1 - y, z$). In the crystal structure of compound **3** two THF molecules are found in the asymmetric unit. Both THF molecules are disordered and occupy the crystal voids as shown in Fig. 9.

Co-quinones and co-naphthoquinones comparison

To the best of our knowledge there are no valence tautomers made up of cobalt and imidazole but there are two examples^{9,23} of VT in cobalt-3,5-di-*t*-butylbenzoquinone compounds with pyridine as the ancillary ligand. In these structures the N atoms of pyridines adopted *trans* configuration whereas in compound **2** the N atoms of pyridines are in *cis* configuration. This could explain the lack of $\pi \cdots \pi$ interactions between the pyridine molecules and/or between pyridine and the lawsone ligand, which are observed in the compound formed with 3,5-di-*t*-butylbenzoquinone.

The first compound presenting VT transitions in the solid state was $[Co(3,5-DTSQ)(3,5-DTCat)bpy]$.²⁴ This compound shows some remarkable properties such as presenting VT at room temperature only for the crystalline samples and not for the compound in toluene solution. In the solid state at room temperature, this compound is characterized by the presence of Co(III) bound to 3,5-DTCat and 3,5-DTSQ with the interatomic Co-O and Co-N bond lengths ranging from $1.851(6) \text{ \AA}$ to $1.906(6) \text{ \AA}$ and from $1.940(7) \text{ \AA}$ to $1.957(7) \text{ \AA}$ respectively. These values are typical of the Co(III) ion. The overlay of compound **4** and the valence tautomer compound $[Co(3,5-DTSQ)(3,5-DTCat)bpy]$, both solvated with toluene, through the cobalt atom and the bipyridyl group, shows good agreement (RMS = 0.086 \AA). The most remarkable differences are in the position of the coordination oxygen atoms due to the presence of radical species semiquinonate in the compound $[Co(3,5-DTSQ)(3,5-DTCat)bpy]$ (Fig. 10).

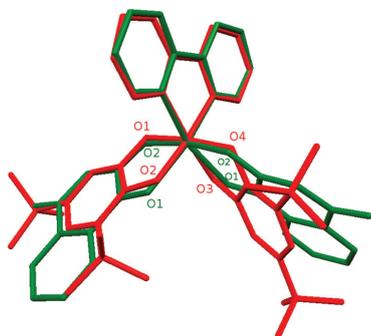


Fig. 10 Overlay of compounds **4** and $[\text{Co}(3,5\text{-DTSQ})(3,5\text{-DTCat})\text{bpy}]$,²⁴ through the bipyridyl nitrogen atoms and cobalt.

Cobalt–benzoquinone compound $[\text{Co}(3,5\text{-DTSQ})_2\text{phen}]$ having 1,10-phenanthroline (phen) as the ancillary ligand and exhibiting VT has also been previously reported.²⁵ At room temperature this compound presents the Co(II) tautomer which interconverts to the Co(III) form $[\text{Co}(3,5\text{-DTSQ})(3,5\text{-DTCat})\text{phen}]$ at around 238 K. The $\pi\cdots\pi$ interactions between 1,10-phenanthroline molecules play a major role in VT transformation and when the transformation occurs the distance between the 1,10-phenanthroline groups shortens by around 0.12 Å. In compound **3**, only weak intermolecular van der Waals interactions between 1,10-phenanthroline and the crystallization THF molecules are observed (Fig. 9).

In order to observe electron transfer between cobalt and dioxolene compounds the redox potential of both species has to be close enough.⁴ Therefore a way to evaluate the possibility of electron transfer between cobalt and the lawsonate molecule would be to compare the reduction potential of 3,5-di-*t*-butylbenzoquinone with the reduction potential of the lawsonate molecule. Previous studies showed that the reduction potential of 3,5-di-*t*-butylbenzoquinone²⁶ is -0.47 vs. SCE²⁷ (or -0.23 V vs. NHE) while the reduction potential of lawsonate²⁸ is -1.75 V vs. Fc^+/Fc ²⁹ (or -1.35 V vs. NHE). Then, the energy barrier to observe VT in the cobalt and lawsonate compounds would be larger than that observed in compounds of cobalt and 3,5-di-*t*-butylbenzoquinone. The conversions to the normal hydrogen electrode (NHE) were performed by taking into account the values of $+0.24$ V vs. NHE for the standard saturated calomel electrode (SCE) and $+0.40$ V vs. NHE for the internal reference ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+).^{30–32}

Electronic paramagnetic resonance (EPR) experiments

Variable temperature EPR experiments can reveal the radical nature of semiquinone interacting with Co nuclei. The radical species possessing an unpaired electron show up in EPR experiments as one single resonance peak with a g factor near that of the free electron, *i.e.* $g_e = 2.0023$. Diamagnetic Co with $S = 0$, such as low-spin Co(III), may interact with the free electron by hyperfine interaction showing 8 lines due to the

nuclear spin of ^{59}Co ($I = 7/2$). As a result, VT compounds generally exhibit in solution at temperatures close to room temperature eight lines due to the interaction of the nuclear spin I of ^{59}Co with the unpaired electron of semiquinone.²⁴ At room temperature, the electron from the radical of the VT compound is transferred to low-spin Co(III) leading to high-spin Co(II) which is only observable by EPR at lower temperatures ($T < 50$ K) due to short spin-lattice relaxation of the Co(II) ions.

The EPR spectra of compounds **1** to **4** measured at 10 K are shown in Fig. 11. The spectra are observed only below 50 K indicating that Co(II) ions with high-spin configuration ($S = 3/2$) are responsible for the spectra. As is common, hyperfine interaction is not observed in the solid state. The spectra are broad and strongly anisotropic consistent with distorted octahedron geometry identified in the X-ray diffraction data analysis (Table 3). Some of the compounds show magnetic coupling between two Co(II) ions. For the analysis of the EPR spectra, an effective spin $S = 1/2$, three independent g values and a magnetic coupling J have been assumed. Such treatment is justified because the electronic fine structure of the high-spin Co(II) ions is generally³³ of the order of $\sim\text{cm}^{-1}$. The spin-Hamiltonian parameters of the Co(II) are listed in Table 4. All compounds show rhombic or less symmetric g tensors and the magnetic coupling between two Co(II) ions is stronger for compounds **1** and **2**, when compared with the others.

In the temperature range from 10 K to 350 K the EPR spectra did not show characteristic signals of the semiquinone radical and/or Co(III), which would indicate the presence of VT. Even under illumination with near UVA light (375 nm,

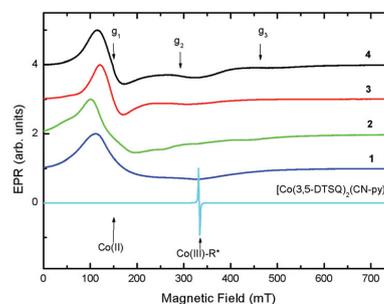


Fig. 11 EPR spectra of compounds **1–4** recorded at 10 K in comparison to that of the valence tautomer compound **9** $[\text{Co}(3,5\text{-DTSQ})_2(\text{CN-py})_2]$.

Table 4 Spin Hamiltonian parameters of Co(II) ions in compounds **1** to **4** showing the three independent values for the g tensor and an estimation of the magnetic coupling J (cm^{-1}) between different Co(II) ions

Compound	g_1	g_2	g_3	J (cm^{-1})
1	4.8(1)	3.0(1)	2.4(1)	<0.24(2)
2	4.8(1)	2.7(1)	1.6(1)	<0.24(2)
3	4.8(1)	2.2(1)	1.5(1)	<0.16(2)
4	5.2(1)	4.4(1)	2.5(1)	<0.08(2)

16 mW) or visible light (470 nm, 5 mW) and (540 nm, 5 mW) the EPR spectra did not show typical radical species. Indeed all the EPR spectra showed only broad EPR lines at low temperatures of Co(II) ions due to the short relaxation times.^{34,35} For comparison the EPR spectrum of the valence tautomer compound⁹ [Co(3,5-DTSQ)₂(CN-py)₂] measured under the same conditions is shown in Fig. 11. It clearly shows the EPR spectrum of a radical with a *g* factor of about 2. It could be observed from 10 to about 200 K. For higher temperature it is lost abruptly, indicating the VT transition from the low-spin Co(III) to Co(II). From this, we conclude that compounds 1 to 4 do not show valence tautomerism.

Conclusion

Five new complexes of cobalt and lawsone were prepared aiming to find new materials exhibiting valence tautomerism. The structures of these new complexes showed similar structural features, namely molecule geometries and crystal packing, found in parent Co(3,5-DTSQ)(3,5-DTCat) complexes, known by presenting valence tautomerism. The refinement of the structures based on the single crystal X-ray diffraction data obtained at temperatures ranging from 290 K down to 120 K showed that the cobalt ion in all the studied compounds presents interatomic bond length characteristics of Co(II) (Co-L > 2.1 Å). Interatomic bond lengths Co-L < 2.0 Å at any temperature would be an indication of a change to the Co(III) ion. The EPR data of all compounds exhibited spectra with one broad band even at temperatures close to 10 K and this result revealed no presence of radical or high spin Co(III) species. Finally IR spectra did not show charge transfer bands characteristic of the electron transfer between the radical and molecular species of lawsone. One explanation for the lack of VT transitions in the investigated Co-lawsone complexes would be the redox potential of lawsone, which differs by 1.28 V from that of the 3,5-di-*t*-butylbenzoquinone, a ligand widely used in the construction of valence tautomer compounds. New work using modified naphthoquinones with reduction potentials close to that of 3,5-di-*t*-butylbenzoquinone is in progress.

Experimental section

Materials and instrument details

All of the chemicals for syntheses and analysis were of analytical grade and used without further purification. Elemental analyses were performed on a Perkin-Elmer series II CHNS. Infrared spectra of ligands and complexes were recorded on a Perkin-Elmer FTIR spectrum GX using KBr pellets. The EPR measurements were carried out with a custom-built X-band spectrometer operating at about 9.38 GHz produced by a 500 mW Klystron (Varian). A commercial cylindrical resonant cavity (Bruker) was used. Magnetic fields were produced by an electromagnet (Varian) with a fully automated current source (Heizinger). Standard lock-in detection (EG&G) and a field

modulation of 100 kHz were also employed. The microwave frequency was stabilized by means of an automatic frequency control and measured with precision by a frequency-meter (PTS). For low-temperature measurements an Oxford He-flux cryosystem was used allowing temperatures to be varied in between 10 to 350 K. During measurements, the samples could be illuminated either by a laser source (UV, 375 nm, 16 mW) or by different LEDs (blue, green). Single crystal X-ray diffraction data collections for compounds 1, 3, 4 and 5 were performed on an Oxford-Diffraction GEMINI diffractometer using graphite-enhanced Source MoK α radiation ($\lambda = 0.7107$ Å) and mirror-enhanced CuK α radiation ($\lambda = 1.560$ Å) at various temperatures controlled by the Oxford Cryojet device with precision better than ± 2 K. Single crystal X-ray diffraction data for compound 2 were collected on a Bruker Kappa CCD diffractometer at room temperature using MoK α radiation ($\lambda = 0.7107$ Å).

Complexes synthesis and characterization

[Co(Law)₂(im)₂]-C₆H₅CH₃ (1). 1 mmol of lawsone was dissolved in 30 mL of toluene, then 1 mmol of triethylamine was added to produce a lawsonate solution. To the lawsonate solution 0.5 mmol of CoCl₂·6H₂O was added over stirring, and after 30 minutes, 1 mmol of imidazole was added also over stirring. The resulting solution was left at room temperature to evaporate. The first crystals were observed after 48 hours. Suitable prismatic dark red crystals were selected for use in X-ray diffraction experiments. The remaining crystals were washed with cold methanol and characterized by elemental analysis, atomic absorption, infrared spectroscopy and EPR. 65% yield. Anal. Calc. C₂₆H₁₈CoN₄O₆ C, 57.68%; H, 3.35%; Co, 10.89%; N, 10.35%; O, 17.73%. Found C, 58.13%; H, 3.08%; Co, 11.29%; N, 11.12%; O, 16.38%. IR (4000–400 cm⁻¹ KBr), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3340s (NH), 3080w (C_{ar}H), 1642sh (C=O), 1590s (C=O), 1550s (sk), 1376s (C–N), 1290s (C–O), 990m (N–H).

[Co(law)₂(py)₂]-CH₃OH (2). 2 mmol of Co(CH₃COO)₂·4H₂O was dissolved in 10 mL of methanol. This solution was slowly mixed with another solution containing 4 mmol of deprotonated lawsone with 0.2 mL (2.4 mmol) of pyridine in 15 mL of methanol. The reaction mixture was left under stirring for 2 hours. The dark red powder precipitate obtained was separated by filtration, washed with cold methanol and dried under vacuum for 6 hours. The product was characterized by elemental analysis, atomic absorption, infrared spectroscopy and EPR. Suitable crystals for X-ray diffraction experiments were obtained by recrystallization in methanol solution. 70% yield. Anal. Calc. for C₂₁H₃₁O₇N₂Co: C, 62.53%; H, 4.06%; N, 4.70%. Found C, 62.13%; H, 4.21%; N, 4.71%. IR (4000–400 cm⁻¹ KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3200sb (O–H), 3100w (C_{ar}H), 1645s (C=O), 1609 (C=O); 1582s (C=C), 1554s (sk), 1400s (C–N), 1270 (C–O), 1000 (C–H).

[Co(Law)₂(phen)]·2(C₄H₈O) (3). A solution containing 1 mmol of lawsone in 10 mL of tetrahydrofuran (THF) was treated with 1 mmol of triethylamine under stirring, then a solution of 0.5 mmol of CoCl₂·6H₂O dissolved in 15 mL of THF was added in drops. To the solution of lawsonate and

cobalt was added, also in drops, 0.5 mmol of 1,10-phenanthroline (phen) dissolved in THF. Immediately a white precipitate was observed, which was filtered. The solution was cooled at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ and suitable crystals for X-ray diffraction experiments appeared after nearly 48 hours. The crystals degraded when moved out of the THF solution. Crystals were used in elemental analysis, atomic absorption, infrared spectroscopy and EPR. 84% yield. Anal. Calc. $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{CoN}_2\text{O}_6$ C, 65.65%; H, 3.10%; Co, 10.07%; N, 4.79%; O, 16.40%. Found C, 65.41%; H, 2.75%; Co, 9.32%; N, 5.37%; O, 17.15%. IR (4000–400 cm^{-1} KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3060m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 1620m ($\text{C}=\text{O}$), 1570m ($\text{C}=\text{O}$), 1520s (sk), 1428s (C–N), 1220w (C–O), 1100s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$).

[Co(Law)₂(2,2-bpy)]·C₆H₅CH₃ (4) and [Co(Law)₂(2,2-bpy)] (5). A solution of lawsonate was prepared by addition of 1 mmol of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone in 40 mL of toluene. Then 1 mmol of triethylamine was added under stirring and 0.5 mmol $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL of methanol was added dropwise over the former solution. The resulting solution was treated with 0.5 mmol 2,2'-bipyridine in 5 mL of toluene, which was slowly added in drops. The final solution was left to rest for over 5 days at room temperature and after this period two kinds of crystals, with and without solvent, suitable for X-ray diffraction experiments were harvested. **[Co(Law)₂(2,2-bpy)] (5)** – 45% yield. Anal. Calc. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{CoN}_2\text{O}_6$ C, 64.18%; H, 3.23%; Co, 10.50%; N, 4.99%; O, 17.10%. Found C, 63.50%; H, 2.90%; Co, 9.71%; N, 4.88%; O, 19.01%. IR (4000–400 cm^{-1} KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, 3100w ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 1628s ($\text{C}=\text{O}$), 1590s ($\text{C}=\text{O}$), 1557s (sk), 1440s (C–N), 1278s (C–O), 1000w ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$).

Structure determination by single crystal X-ray diffraction

For compounds 1, 3, 4 and 5 data integration and scaling of the reflections were performed with the CrysAlis suite.³⁶ Final unit cell parameters were based on the fitting of all reflection positions. Analytical absorption corrections of the diffracted intensities were performed using the CrysAlis suite.³⁶ Program XPREP³⁷ was used for all data reductions and space group identification. The structures of all the complexes were solved by direct methods using the SHELXS³⁷ program. For compound 2 the data collection, determination of unit cell parameters and data integration were carried out using the Collect software suite.³⁸ The absorption correction was performed using the sadabs³⁹ program.

For each compound, the positions of all the atoms could be unambiguously assigned on consecutive difference Fourier maps. Refinements were performed using the SHELXL³⁷ program based on F^2 through the full-matrix least squares routine. All but the hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. The hydrogen atoms in the compounds were added to the structure in idealized positions and further refined according to the riding model.⁴⁰ CCDC 912672–912676 contains the supplementary crystallographic data for this paper.

Computational methods

Ab initio calculations were performed with the Firefly QC package,⁴¹ which is partially based on the GAMESS (US) source

code⁴² using DFT with base functions B3LYP/6-31G(d,p). The optimization geometry of both the neutral lawsonate and lawsonate was carried out. As convergence criteria the threshold limits of 0.0001 and 0.000033 a.u. were applied for the maximum gradient and the displacement, respectively.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq, FAPEMIG (grants, APQ-03714-07, APQ-02349-09) and FAPERJ for the financial support. Marcos A. Ribeiro was supported by a CNPq student-ship grant 142853/2009-7.

Notes and references

- O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 647.
- O. Sato, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 692–700.
- O. Kahn, *Science*, 1998, **279**, 44.
- S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2174–2178.
- D. E. Richardson and H. Taube, *Coord. Chem. Rev.*, 1984, **60**, 107–129.
- D. A. Shultz, *Magnetism*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio and L. Sorace, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 827–835.
- E. Evangelio, M.-L. Bonnet, M. Cabañas, M. Nakano, J.-P. Sutter, A. Dei, V. Robert and D. Ruiz-Molina, *Chemistry*, 2010, **16**, 6666–6677.
- R. D. Schmidt, D. A. Shultz, J. D. Martin and P. D. Boyle, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6261–6273.
- C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itie, A. Polian, D. N. Hendrickson and M. Verdaguier, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2846–2852.
- R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones*, Academic Press, New York, 1971.
- G. Lamoureux, A. L. Perez, M. Araya and C. Agüero, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, **21**, 1022.
- H. Rostkowska, M. J. Nowak, L. Lapinski and L. Adamowicz, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1998, **54**, 1091–1103.
- F. L. S. Bustamante, M. M. P. Silva, W. A. Alves, C. B. Pinheiro, J. A. L. C. Resende and M. Lanznaster, *Polyhedron*, 2012, **42**, 43–49.
- M. P. Mulay, P. L. Garge, S. B. Padhye, R. C. Haltiwanger, L. A. deLearie and C. G. Pierpont, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 581–582.
- F. Caruso, M. A. Martínez, M. Rossi, A. Goldberg, M. E. Chacón Villalba and P. J. Aymonino, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3529–3534.
- P. Garge, R. Chikate, S. Padhye, J. M. Savariault, P. De Loth and J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3315–3320.
- P. Garge, S. Padhye and J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, **157**, 239.

- 19 S. L. Kessel, R. M. Emberson, P. G. Debrunner and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 1170–1178.
- 20 F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, 1.
- 21 J. Dekkers, H. Kooijman, J. Kroon and E. Grech, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 2896.
- 22 F. H. Allen and I. J. Bruno, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2010, **66**, 380–386.
- 23 Y. Mulyana, G. Poneti, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. F. Abrahams, L. Sorace and C. Boskovic, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4757–4767.
- 24 R. M. Buchanan and C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4951.
- 25 D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold and D. N. Hendrickson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 880.
- 26 D. Stallings, M. M. Morrison and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 2655.
- 27 SCE = saturated calomel electrode.
- 28 G. Valle-Bourrouet, V. M. Ugalde-Saldivar, M. Gómez, L. A. Ortiz-Frade, I. González and C. Frontana, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 9042.
- 29 Fc^+/Fc = ferrocene/ferrocenium.
- 30 O. Hammerich and B. Svensmark, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 4th edn, 2001.
- 31 M. Lanznaster, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, A. M. C. Assumpção, V. Vencato, S. P. Machado and S. M. Drechsel, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**(3), 1005.
- 32 R. R. Gagné, C. A. Koval and G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2854.
- 33 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford, 1970.
- 34 L. Banci, A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi and C. Zanchini, *Struct. Bonding (Berlin)*, 1982, **52**, 37–86.
- 35 Y. Teki, M. Shirokoshi, S. Kanegawa and O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **25**, 3761–3767.
- 36 Agilent Technologies, *Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, Version 1.171.35.21*, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK, 2011.
- 37 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 38 Nonius, *COLLECT*, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1998.
- 39 G. M. Sheldrick, *Sadabs, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1996.
- 40 C. K. Johnson, in *Crystallographic Computing*, ed. F. R. Ahmed, Copenhagen, 1970, pp. 207–219.
- 41 A. A. Granovsky, *Firefly version 7.1.G*, <http://www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- 42 M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347–1363.

