

Tautomeria de Valência – dos Conceitos aos Recentes Compostos de Cobalto

Valence Tautomerism – from Concepts to Recently Cobalt Compounds

Jamile R. Pavan,^a  Carlos E. T. Bruzeguini,^a  Marcos A. Ribeiro^{a,*} 

^aUniversidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil

*E-mail: marcos.a.ribeiro@ufes.br

Recebido: 19 de Fevereiro de 2024

Aceito: 19 de Abril de 2024

Publicado online: 2 de Maio de 2024

The development of molecular systems that switch between two states when exposed to external stimuli is a possible alternative in the construction of electronic devices that can eventually be applied in sensors, signal processors, or information storage devices. Coordination compounds that exhibit valence tautomerism have gained considerable importance due to changes in magnetic and optical properties that occur in these compounds. The changes are caused by metal-ligand electron transfer which is accompanied by a change in the spin state of the metal ion, creating two electronic states. Cobalt and *o*-dioxolene coordination compounds, with nitrogenous auxiliary ligands, represent a large part of the compounds presenting valence tautomerism. This article's main purpose is to present the characteristics of compounds that exhibit this property and to report the most recent advances in studies of mono- and dinuclear coordination compounds of this class.

Keywords: Valence tautomerism; cobalt; external stimuli; magnetic properties; *o*-dioxolenes.

1. Introdução

Obter sistemas moleculares em escala nanométrica e que sejam opticamente comutáveis é um dos principais desafios modernos da química de materiais, uma vez que esses compostos têm aplicações potenciais no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos.¹⁻³ Uma atenção especial tem sido dada aos sistemas que exibem biestabilidade eletrônica, aptidão do composto em exibir dois estados eletrônicos diferentes dependendo dos parâmetros externos.⁴ Deste modo, o composto apresenta dois estados *quasi*-degenerados, próximos em energia e permutáveis reversivelmente, que resultam principalmente em propriedades ópticas e/ou magnéticas distintas entre esses estados.^{2,5,6}

Os materiais que apresentam a possibilidade de alternar entre dois estados distintos^{7,8} por meio de estímulos externos,⁶ como variação de temperatura, pressão, campo elétrico/magnético e fotoirradiação^{9,10} são investigados para serem aplicados na construção de dispositivos miniaturizados de alto desempenho,¹¹ destinados ao armazenamento de informações, processamento de sinais e sensores.¹²⁻¹⁵

Dentre os sistemas moleculares biestáveis pode-se destacar os que exibem a tautomeria de valência (TV),¹⁶⁻¹⁸ fenômeno que ocorre pela redistribuição eletrônica entre entidades redox-ativas conectadas através de ligações químicas.¹⁹

2. Tautomeria de Valência

O conceito de TV foi importante para definir as propriedades de um aduto molecular (A–D)⁺, sendo A um aceptor de elétrons e D um doador, no qual o estado eletrônico fundamental é descrito por dois ou mais isômeros com diferentes distribuições de carga.²⁰ A interconversão entre os isômeros se dá pela transferência de elétrons e pode ser representada genericamente por $A-(D^+) \rightleftharpoons (A^+)-D$.²¹

A TV em compostos de coordenação corresponde a uma transferência eletrônica intramolecular reversível entre um centro metálico e um ligante que pode exibir mais de um estado de oxidação, o ligante redox-ativo.^{22,23} Essa transferência é acompanhada por uma mudança no estado de *spin* das espécies envolvidas, criando dois estados eletrônicos distinguíveis chamados de isômeros redox ou tautômeros.^{6,24} A formação de estados eletrônicos metaestáveis de longa duração a partir de estímulos externos faz com que a TV seja objeto de estudo na aplicação em dispositivos moleculares.^{15,22}

do inglês *highest occupied molecular orbital*) está predominantemente localizado no oxigênio de posição *orto* e os orbitais *p* estão no plano do anel e representam os pares de elétrons do oxigênio, que interagem com um metal na forma de uma ligação σ .^{32,36}

No orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) pode-se constatar que os orbitais *p* estão perpendiculares ao plano do anel. Este é um orbital molecular antiligante π^* formado da interação entre carbono-oxigênio e que interage na forma π com o metal. É nesse orbital que se originam importantes características redox das *o*-quinonas, visto que na forma *o*-quinona esse orbital se encontra vazio, porém ao assumir as formas semiquinonato e catecolato apresentará 1 e 2 elétrons, respectivamente.³²

Dentre os sistemas que exibem tautomeria de valência, aqueles que são constituídos por íons metálicos *3d* e ligantes do tipo dioxoleno são estudados há muitos anos,^{2,6,37-39} sendo que os derivados de cobalto-*o*-dioxoleno são os mais atrativos do ponto de vista magnético.⁴⁰

Nesses sistemas, a transferência de elétrons ocorre de um ligante *o*-dioxoleno para um íon cobalto(III) *spin* baixo (do inglês *low spin*, *ls*) (t_{2g}^6), formando um composto cobalto(II) *spin* alto (do inglês *high spin*, *hs*) ($t_{2g}^5 e_g^{*2}$) coordenado agora a uma espécie *o*-dioxoleno oxidada por um elétron e com simetria octaédrica,²⁴ como representado pela Figura 2. O esquema apresentado serve de modelo básico para entendimento e interpretação das variações de propriedades.

A ocupação dos orbitais e_g^* ($d_{x^2-y^2}$ e d_z^2) na forma cobalto(II) *spin* alto resulta em uma mudança significativa nos comprimentos de ligação Co-O (cerca de 0,18 Å), o que sugere que a interconversão seja regida por fatores entrópicos.^{40,41}

Os compostos de coordenação de cobalto com ligantes *o*-dioxolenos que exibem TV podem ser representados por dois tipos. Um deles é constituído por dois ligantes redox-ativos e, para completar a esfera de coordenação octaédrica, ligantes nitrogenados mono ou bidentados. O segundo tipo apresenta um ligante redox-ativo e um ligante nitrogenado tetradentado, sendo que o uso de contraíons é necessário para estabilização.⁴²

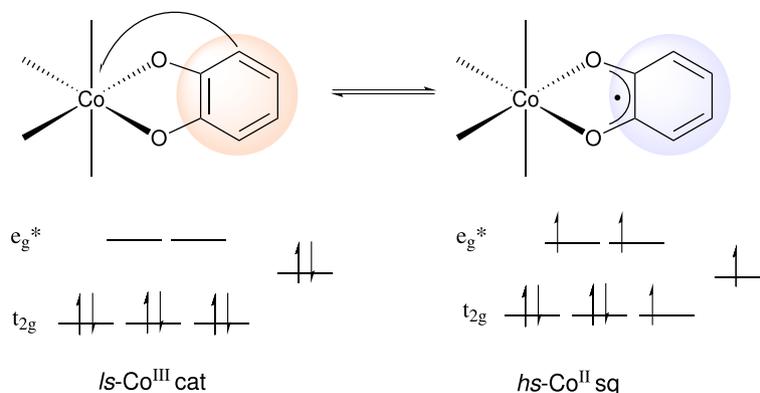


Figura 2. Transferência eletrônica intramolecular entre o íon cobalto e o ligante redox-ativo

O primeiro trabalho envolvendo TV foi relatado por Buchanan e Pierpont,³⁹ em 1980, que sintetizou um composto hexacoordenado de cobalto com o ligante redox-ativo 3,5-di-*terc*-butil-*o*-benzoquinona (dbq) e 2,2'-bipiridina (bpy) como ligante auxiliar. A dependência incomum da temperatura nas propriedades magnéticas e espectrais desse composto admitiu a existência de duas formas tautoméricas em equilíbrio,³⁸ Figura 3, e está relacionada à transferência eletrônica intramolecular. Assim, no aquecimento, um elétron é transferido do ligante diamagnético catecolato (dbcat) para o íon *ls*-Co^{III} formando um íon *hs*-Co^{II} com o ligante semiquinonato paramagnético (dbsq).²⁴

Dados termodinâmicos referentes ao equilíbrio representado na Figura 3, revelaram uma variação de entropia positiva ($\Delta S = 98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).⁴³ Essa variação de entropia está associada ao aumento da multiplicidade de *spin* ao passar de $[Co^{III}(bpy)(dbsq)(dbcat)]$ para $[Co^{II}(bpy)(dbsq)_2]$ e principalmente à maior densidade de níveis vibracionais de acordo com o enfraquecimento da ligação metal-ligante na forma *hs*-Co^{II}.^{21,44} Considerando os dados entálpicos a partir da diferença de energia entre os dois níveis mais baixos de energia dado por $\Delta E = \Delta H = \Delta H_{hs-Co(II)} - \Delta H_{ls-Co(III)}$, resultando em $\Delta H = +32 \text{ kJ mol}^{-1}$,⁴³ pode-se dizer que na espécie *ls*-Co^{III} encontra-se um nível energético mais baixo do que na espécie *hs*-Co^{II}, sendo assim favorecida em baixas temperaturas. Entretanto, se ΔS for grande, a espécie *hs*-Co^{II} será predominante em temperaturas mais altas.^{21,43}

Sabendo que a transferência eletrônica intramolecular tem como consequência a mudança no comprimento de ligação metal-ligante, pode-se considerar que o comprimento é equivalente ao estiramento totalmente simétrico dos modos vibracionais Co-O. A taxa de relaxamento de um estado para o outro é controlada pela energia térmica necessária para superar a barreira de energia livre entre os dois sistemas.⁴⁵

2.2. Ligantes redox-inativos

O processo de controle e modulação da interconversão associado à TV não se limita à unidade metal-ligante redox-ativo, e pode ser influenciada pela escolha dos ânions, pelo

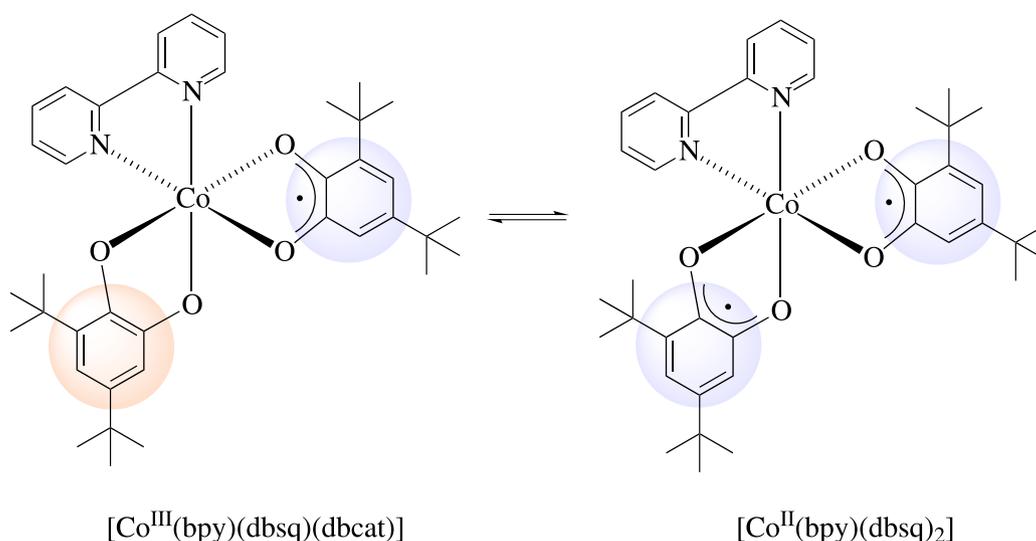


Figura 3. Equilíbrio entre as duas formas tautoméricas $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{dbsq})(\text{dbcac})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{dbsq})_2]$

efeito do empacotamento cristalino,⁴⁶ presença de solvente na estrutura cristalina, interações intermoleculares^{47,48} e natureza do ligante redox-inativo. A escolha desse ligante é uma importante ferramenta usada para modular o equilíbrio tautomérico nesse sistema. Isso porque esse ligante pode alterar a separação energética entre as duas formas tautoméricas e assim, modificar a temperatura na qual as duas formas coexistem em quantidades iguais ($T_{1/2}$).⁴⁹

No intuito de investigar essa influência, Adams e Hendrickson⁴⁹ sintetizaram quatro complexos tautoméricos de valência com fórmula geral $[\text{Co}(\text{dbq})_2(\text{L})]$, em que L corresponde ao ligante nitrogenado bidentado phen (1,10-fenantrolina); bpy; dmbpy (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) ou dpbpy (4,4'-difeníl-2,2'-bipiridina).

A variação do ligante nitrogenado permitiu observar que $T_{1/2}$ dependia da estrutura eletrônica desses ligantes,⁴⁹ para $[\text{Co}(\text{dbq})_2(\text{phen})]$ $T_{1/2} = 226,6$ K; $[\text{Co}(\text{dbq})_2(\text{bpy})]$ $T_{1/2} = 277,0$ K; $[\text{Co}(\text{dbq})_2(\text{dmbpy})]$ $T_{1/2} = 286,6$ K e $[\text{Co}(\text{dbq})_2(\text{dpbpy})]$ $T_{1/2} = 350,0$ K. O resultado encontrado indicou que ligantes com maiores potenciais de redução favoreciam menores $T_{1/2}$ para os compostos.^{39,49}

Essas diferentes $T_{1/2}$ estão associadas à alteração na energia do desdobramento do campo ligante Δ_o , e isso ocorre porque variações na capacidade σ doadora do ligante interferem diretamente no nível energético dos orbitais e_g , e a retrodoação π influencia no conteúdo energético dos orbitais moleculares formados com o orbital atômico t_{2g} do íon metálico.^{25,39}

A partir disso, a dependência do potencial de redução pode ser entendida pelo fato de que potenciais de redução mais positivos estão associados à menor energia dos orbitais π^* (LUMO) dos ligantes nitrogenados. Esses orbitais vazios possuem simetria adequada para interagir com orbitais metálicos ocupados do tipo π (t_{2g}). A fraca interação reduz a energia de ligação proporcionando a redução de Δ_o , assim, a retrodoação π estabiliza o tautômero na forma $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ reduzindo $T_{1/2}$.^{32,39}

3. Tautômeros de Valência de Cobalto

A maioria dos compostos que exibe TV relatado até hoje apresenta derivados de 3,5- e 3,6-di-*terc*-butil-*o*-benzoquinona como ligante redox-ativo. A fim de introduzir novos substituintes nas posições *orto* e *para* do anel quinona, Zolotukhin *et al.*¹⁶ sintetizaram quatro complexos mononucleares de cobalto com ligantes redox-ativos análogos. A Figura 4 representa os complexos do tipo $[\text{Co}(3,6\text{-diox})_2(\text{L})]$ obtidos, sendo **1** (3,6-diox = 3,6-isopropil-*o*-benzoquinona, L = bpy), **2** (3,6-diox = 3,6-isopropil-*o*-benzoquinona, L = phen), **3** (3,6-diox = 3,6-ciclohexil-*o*-benzoquinona, L = bpy) e **4** (3,6-diox = 3,6-ciclohexil-*o*-benzoquinona, L = phen).

Estudos das propriedades magnéticas indicaram, para os complexos **1** e **4**, momento magnético efetivo à temperatura ambiente de 2,02 e 1,87 μ_B , respectivamente. Com o resfriamento para 50 K houve uma alteração muito pequena desses valores, diminuindo aproximadamente de 0,3 μ_B . O resfriamento abaixo de 50 K resultou em uma queda acentuada do momento magnético e os valores obtidos foram próximos dos sistemas contendo um elétron desemparelhado, condizendo com complexos na forma $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$ e sem indicação de TV abaixo de 340 K.¹⁶

Para o complexo **2**, não houve alteração significativa do momento magnético entre 2–250 K, mantendo-se na forma $ls\text{-Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})$. O aquecimento até 340 K levou a um aumento do momento magnético, porém consideravelmente menor do que um sistema contendo íons $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ ($S = 3/2$) e dois ligantes *o*-semiquinonatos ($S = 1/2$), o que sugere uma transformação tautomérica de valência incompleta a 340 K.

Para o complexo **3**, o valor do momento magnético revelou a forma tautomérica $ls\text{-Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})$ entre 2–160 K e um aumento acentuado do momento magnético entre 160–260 K indicou a interconversão tautomérica,

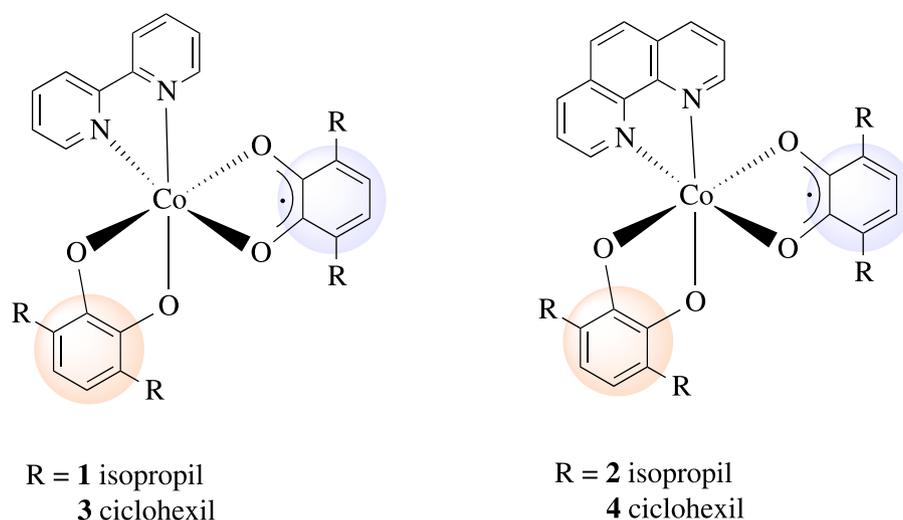


Figura 4. Complexos mononucleares de cobalto do tipo $[\text{Co}(3,6\text{-diox})_2(\text{L})]$ sintetizados por Zolotukhin *et al.*¹⁶

cujos valores à temperatura ambiente se refere à forma $[\text{hs-Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2]$.¹⁶

A obtenção de dois novos complexos que exibem TV, **2** e **3**, com ligantes redox-ativos diferentes dos que são comumente utilizados, sugere outras possibilidades de sínteses para a investigação do fenômeno da TV.

Até aqui, foram dados como exemplos sistemas mononucleares de cobalto e que podem alternar entre dois estados eletrônicos distintos porém, apesar de menos relatado,⁴⁶ também é possível obter sistemas que realizam essa interconversão em duas etapas, em que cada centro metálico sofre a transferência de elétrons separadamente, o que os tornam interessantes em processos mais complexos.⁵⁰

Esse tipo de interconversão pode ser obtido em complexos dinucleares com ligantes tetraoxolenos (di-*o*-quinona) que, por possuírem quatro átomos de oxigênio, atuam como ligantes bis-bidentados.⁵¹ A TV em duas etapas pode ser representada pela Figura 5 que mostra um complexo dinuclear de cobalto com ligante tetraoxoleno e seus diferentes estados de oxidação em cada etapa.

A comunicação entre os dois centros metálicos por

meio da estrutura eletrônica do ligante redox-ativo em ponte permite controlar o processo de interconversão em duas etapas. Para que isso ocorra é fundamental uma escolha criteriosa do ligante em ponte, e potenciais redox do íon metálico e do ligante redox-ativo que sejam correspondentes. O estado de *spin* desses complexos também pode ser controlado pela geometria e parâmetros eletrônicos dos ligantes auxiliares.^{51,52}

Um dos ligantes redox-ativos utilizados para a investigação desse tipo de interconversão é o composto 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (DHBQ) que pode assumir vários estados de oxidação e assim formar espécies com cargas entre 4- e 1-, como sugerido na Figura 6.^{51,53}

Complexos dinucleares de cobalto com ligantes DHBQ já foram sintetizados,⁵⁴ no entanto, uma interconversão tautomérica em duas etapas não foi observada nesses sistemas, o que pode estar relacionado à interação de troca muito forte entre os dois centros magnéticos do ligante tetraoxoleno, restringindo suas capacidades redox necessárias para mais estados de valência.⁸

Para alcançar a interconversão em duas etapas, uma estratégia adotada está relacionada em inserir um ligante

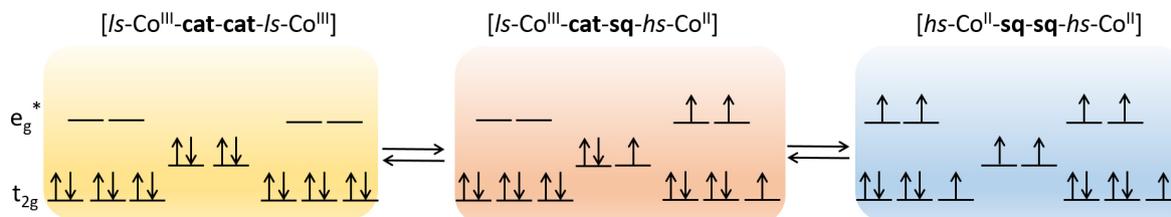


Figura 5. Representação esquemática da tautomeria de valência em duas etapas em compostos dinucleares de cobalto com ligante tetraoxoleno

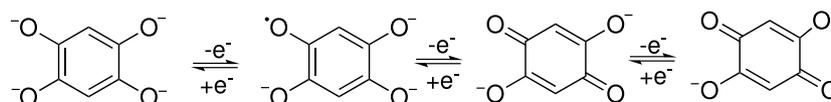


Figura 6. Reações redox possíveis no DHBQ

entre os dois centros do ligante tetraoxoleno, a fim de estabilizar o sistema **sq-sq**.⁸ Exemplos desses ligantes são os bis-bidentados de bis-dioxoleno derivados de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indano-5,5',6,6'-tetrol (spiroH₄), que podem se coordenar ao metal nos estados redox **cat-cat**, **cat-sq** e **sq-sq**, ampliando assim as possibilidades de interconversão no composto de coordenação. Uma série de complexos dinucleares de cobalto com o ligante spiroH₄ e ligantes auxiliares derivados da tris(2-piridilmetil)amina (tpa), Figura 7, foi sintetizado.⁵²

A estratégia adotada pelos autores se baseou na variação do ligante redox-inativo por meio de sucessivas metilações na posição 6 dos anéis de piridina, visto que a adição de grupos metila nessa posição aumenta o impedimento estérico no centro metálico,⁵⁵ isso faz com que suas propriedades redox sejam moduladas, controlando assim a distribuição de carga da espécie cobalto-*o*-dioxoleno.

Dados da suscetibilidade magnética em diferentes temperaturas indicam complexos $[\{ls-Co^{III}(tpa)\}_2spiro^{cat-cat}]^{2+}$ e $[\{hs-Co^{II}(Me_3tpa)\}_2spiro^{sq-sq}]^{2+}$ invariantes à temperatura. Para o complexo com ligante auxiliar Me₂tpa, foi observada a variação da suscetibilidade magnética que condiz com uma sequência de duas etapas, ocorrendo em cada metade da molécula a partir da menor temperatura $[\{ls-Co^{III}(Me_2tpa)\}_2spiro^{cat-cat}]^{2+}$ para $[hs-Co^{II}(Me_2tpa)spiro^{sq-cat}ls-Co^{III}(Me_2tpa)]^{2+}$ e finalmente $[\{hs-Co^{II}(Me_2tpa)\}_2spiro^{sq-sq}]^{2+}$. Esse comportamento permitiu uma estimativa dos parâmetros termodinâmicos relevantes.⁵²

O estudo relatado indicou a possibilidade de estimular uma interconversão tautomérica de duas etapas ajustando quimicamente as interações eletrônicas. Baseando-se nesse fato e tentando elucidar os parâmetros que influenciam o

sistema a exibir transições TV de uma ou duas etapas, quatro complexos dinucleares de cobalto com os ligantes redox-ativos spiroH₄ e Br₄spiroH₄, Figura 7, e ligante auxiliar Me_ntpa (n = 0, 2 e 3) foram sintetizados.

Por meio das caracterizações dos compostos obtidos, $[\{Co(X)_2(Y)\}(PF_6)_2]$ sendo **1a** (X = Me₂tpa Y = spiro), **2a** (X = tpa Y = Br₄spiro), **3a** (X = Me₂tpa Y = Br₄spiro) e **4a** (X = Me₃tpa Y = Br₄spiro), foram observados diferentes comportamentos TV, resultando em TV parcial de uma etapa para o composto **4a** $[hs-Co^{II}(Me_3tpa)Br_4spiro^{sq-cat}ls-Co^{III}(Me_3tpa)]^{2+} \rightleftharpoons [\{hs-Co^{II}(Me_3tpa)\}_2Br_4spiro^{sq-sq}]^{2+}$, TV de duas etapas para **1a** $[\{ls-Co^{III}(Me_2tpa)\}_2spiro^{cat-cat}]^{2+} \rightleftharpoons [hs-Co^{II}(Me_2tpa)spiro^{sq-cat}ls-Co^{III}(Me_2tpa)]^{2+} \rightleftharpoons [\{hs-Co^{II}(Me_2tpa)\}_2spiro^{sq-sq}]^{2+}$, TV incompleta para **3a** $[\{ls-Co^{III}(Me_2tpa)\}_2Br_4spiro^{cat-cat}]^{2+} \rightleftharpoons [hs-Co^{II}(Me_2tpa)Br_4spiro^{sq-cat}ls-Co^{III}(Me_2tpa)]^{2+}$ e estados invariantes com o aumento da temperatura para **2a** $[\{ls-Co^{III}(tpa)\}_2Br_4spiro^{cat-cat}]^{2+}$. Esse resultado sugere que o perfil da interconversão é direcionado pelo grau de interação eletrônica dentro do ligante redox-ativo e a semelhança dos potenciais redox do íon metálico e o ligante redox-ativo.

Os casos relatados de sistemas que exibem TV com interconversão em duas etapas focam na utilização de ligantes auxiliares nitrogenados tetradentados do tipo **tpa**, porém complexos de cobalto com ligantes redox-inativos bidentados também estão sendo investigados. Complexos com ligantes bpy e 2,2'-bipiridil amina (bpa) e como ligante redox-ativo DHBQ foram sintetizados e apesar dos resultados das análises estruturais por cristalografia e propriedades magnéticas não indicarem TV em nenhum dos dois complexos, o trabalho fornece subsídios para as próximas sínteses utilizando ligantes nitrogenados bidentados terminais.⁵⁶

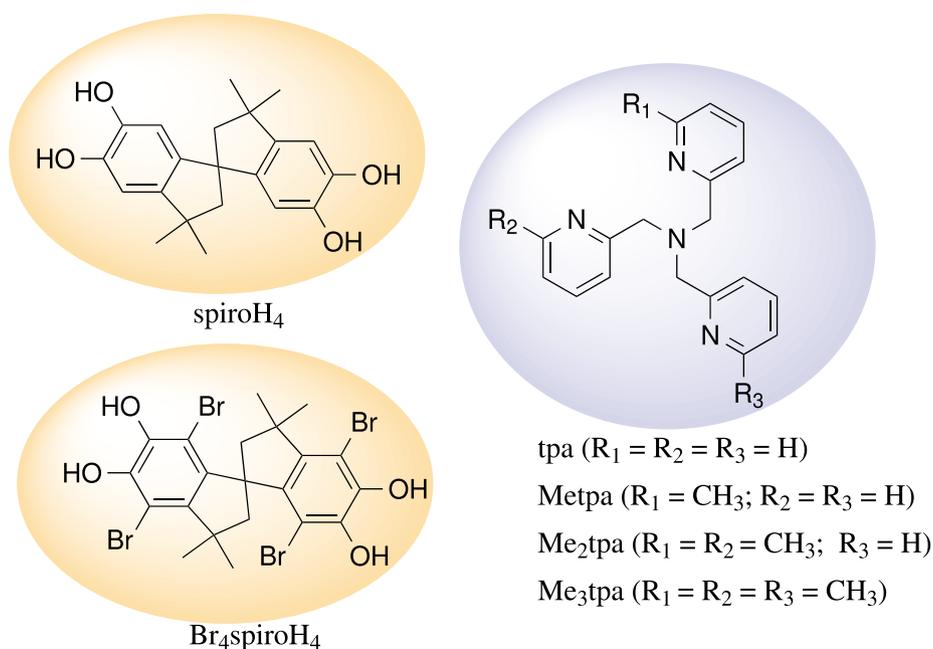


Figura 7. Ligantes redox-ativos e auxiliares utilizados na síntese de complexos dinucleares de cobalto

Para que ocorra TV de duas etapas, as energias dos orbitais d do cobalto em $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})\}$ e $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\}$ (L = ligante redox-inativo) devem ser semelhantes às energias dos orbitais de fronteira do ligante redox-ativo em todos os três estados (**cat-cat**), (**cat-sq**) e (**sq-sq**). Tais sistemas requerem que o grau de interação eletrônica entre as unidades que apresentam tautomeria de valência seja pequeno, mas diferente de zero, de modo que cada estado possa ser acessado individualmente.⁵⁷

Até 2021, havia o relato de apenas esses dois sistemas de TV em duas etapas. Em 2022, porém, Wang *et al.*,⁸ diante da proposta que para que ocorra duas etapas seja preferencial a comunicação eletrônica intraligante fraca, resolveram estudar a possibilidade de TV em duas etapas em sistemas mais fortemente acoplados eletronicamente. Para isso, foi utilizado pela primeira vez o ligante 2,7-di-*tert*-butilpireno-4,5,9,10-tetraoxoleno. A Figura 8 mostra, de uma forma genérica, os compostos de cobalto com o novo ligante redox-ativo em ponte variando o ligante auxiliar, sendo que para o composto **1** foi utilizado phen e para **2**, bpy.

Medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura, e difração de raios X em monocristal indicaram que o composto **1** apresentava uma interconversão parcial de uma etapa, e no composto **2** houve uma interconversão de duas etapas, sendo este o terceiro exemplo de TV em duas etapas.⁸

O diferente comportamento ao modificar o ligante auxiliar foi atribuído à maior rigidez estérica do ligante phen em relação à bpy. Além do fator estérico, a capacidade do ligante auxiliar em aceitar elétrons também é um fator importante, e pode ser demonstrada por meio dos seus potenciais de redução. O maior potencial de redução para phen explica a sua maior capacidade de aceitação de elétrons π , e como consequência uma menor $T_{1/2}$. Destaca-se também que a interconversão de duas etapas pode ser controlada por

solvente, temperatura e luz, fundamental para potenciais aplicações em dispositivos moleculares.⁸

O trabalho em questão representa o segundo sistema que apresenta esse comportamento das propriedades magnéticas, visto que os dois outros exemplos estão relacionados ao mesmo ligante redox-ativo, o ligante do tipo spiro.

4. Casos Raros da Tautomeria de Valência: Cobalto(II) *spin* baixo

Os sistemas apresentados nessa revisão, envolvendo o íon cobalto e ligantes do tipo *o*-dioxoleno, ao transferir um elétron do ligante catecolato para o íon $ls\text{-Co}^{\text{III}}$ formam um íon $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ com o ligante semiquinonato paramagnético.²⁴

Entretanto, em 2023, foi relatado o primeiro exemplo de TV em que um composto de coordenação de cobalto(II) assume a configuração de *spin* baixo. Nesse exemplo, o composto $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{LN}_4^t\text{Bu}_2)(\text{Cl}_2\text{cat})]^+$; ($\text{LN}_4^t\text{Bu}_2 = \text{N}, \text{N}'$ -di-*tert*-butil-2,11-diaza[3.3](2,6)piridinofano, $\text{Cl}_2\text{cat} = 4,5$ -diclorocatecolato) transita de $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat})]$ para $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})]$ ao aumentar a temperatura.¹⁸

Paralelamente a esse estudo, um grupo de pesquisadores apresentou um sistema em que a substituição de ligantes nitrogenados *trans*-4-estirilpiridina do composto de coordenação Co^{II} – bis-dioxoleno pelo ligante cianeto, resultou em uma rara TV entre dois íons cobalto de *spin* baixo, $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$ e $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2]$.⁵⁸

Essa condição atípica pode ser explicada pela proximidade de energia entre os estados $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat})]$, $hs\text{-}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})]$ e $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})]$, assim, a diferença de energia entre esses estados pode ser influenciada por diferentes fatores como: tipo de solvente, substituintes ligados ao dioxoleno, tipo de contraíons e a presença de moléculas de solventes na rede cristalina.¹⁸

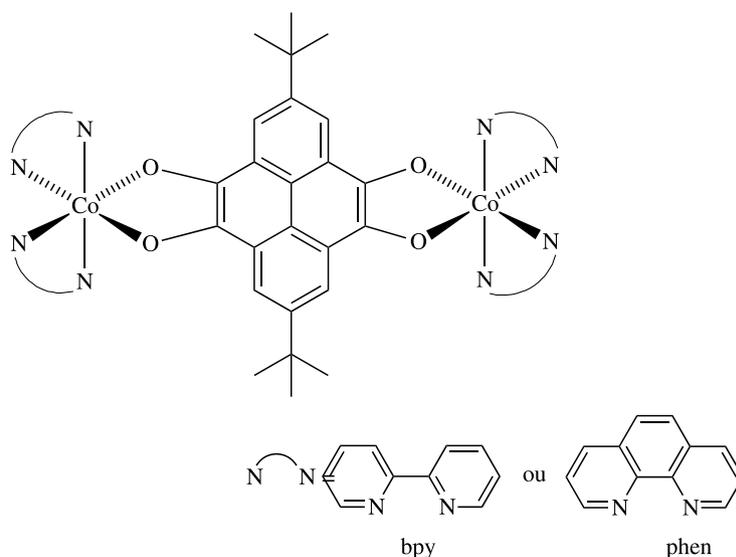


Figura 8. Compostos dinucleares de cobalto com o ligante redox-ativo 2,7-di-*tert*-butilpireno-4,5,9,10-tetraoxoleno sintetizados por Wang, J.P *et al.*⁸

5. Considerações Finais

Diante do que foi abordado até aqui, o estudo da TV busca por informações sobre os fatores que afetam a transferência eletrônica intramolecular nesses compostos, a fim de construir sistemas que, através das variações nas propriedades magnéticas e espectroscópicas ocorridas durante a interconversão tautomérica, possam contribuir para o desenvolvimento de materiais funcionais.

Baseando-se nisso, a química de complexos contendo ligantes derivados de *o*-dioxolenos e ligantes auxiliares nitrogenados tetradentados vem sendo amplamente discutida, isso porque a estrutura eletrônica desses compostos oferece excepcional labilidade, proporcionando condições para a modulação das propriedades por meio de estímulos externos. Essa característica cria perspectivas para a construção de uma variedade de complexos com propriedades magnéticas únicas.⁵¹

Agradecimentos

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Espírito Santo (FAPES) edital 922/2023. Agradecem também a gentileza do Prof. Wdeson Pereira Barros do Instituto de Química da Unicamp na confecção do *graphical abstract*.

Referências Bibliográficas

- Kahn, O.; Martinez, C. J.; Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices. *Science* **1998**, *279*, 44. [Crossref]
- Carbonera, C.; Dei, A.; Létard, J. F.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; Thermally and light-induced valence tautomeric transition in a dinuclear cobalt-tetraoxolene complex. *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, *43*, 3136. [Crossref]
- Aviram, A.; Ratner, M. A.; Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters* **1974**, *29*, 277. [Crossref]
- Pour, Y. S.; Safaei, E.; Wojtczak, A.; Jagličić, Z.; Valence tautomerism in catecholato cobalt Bis(phenolate) diamine complexes as models for Enzyme–substrate adducts of catechol dioxygenases. *Polyhedron* **2020**, *187*, 114620. [Crossref]
- Sato, O.; Dynamic molecular crystals with switchable physical properties. *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 644. [Crossref]
- Sato, O.; Tao, J.; Zhang, Y. Z.; Control of magnetic properties through external stimuli. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 2152. [Crossref]
- Kiriya, D.; Chang, H.-C.; Kamata, A.; Kitagawa, S.; Polytropic phase transition in alkyl chain-functionalized valence tautomeric complexes. *Dalton Transactions* **2006**, *60*, 1377. [Crossref]
- Wang, J.-P.; Liu, W.-T.; Yu, M.; Ji, X.-Y.; Liu, J.-L.; Chi, M.-Z.; Starikova, A. A.; Tao, J.; One-Step versus Two-Step Valence Tautomeric Transitions in Tetraoxolene-Bridged Dinuclear Cobalt Compounds. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61*, 4428. [Crossref][PubMed]
- Schmidt, R. D.; Shultz, D. A.; Martin, J. D.; Magnetic Bistability in a Cobalt Bis(dioxolene) Complex: Long-Lived Photoinduced Valence Tautomerism. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 3162. [Crossref]
- Zaware, S. B.; Dagade-Waghmode, S.; Gonnade, R. G.; Srinivas, D.; Rane, S. Y.; Magnetic phase transition in valence tautomers as polymorphs of 3-iodolawsone: Single crystal X-ray structure, DSC and EPR studies. *Journal of Molecular Structure* **2009**, *938*, 328. [Crossref]
- Kiriya, D.; Chang, H.-C.; Kitagawa, S.; Molecule-Based Valence Tautomeric Bistability Synchronized with a Macroscopic Crystal-Melt Phase Transition. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5515. [Crossref]
- Chang, H. C.; Kiriya, D.; Synchronic transformations of molecular states and macroscopic phases in valence-tautomeric complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 642. [Crossref]
- Jana, N. C.; Qi, X. H.; Brandão, P.; Mathonière, C.; Panja, A.; Impact of Positional Isomers on the Selective Isolation of cis-trans Isomers in Cobalt-Dioxolene Chemistry and Solvation Effects on the Valence Tautomerism in the Solid State. *Crystal Growth and Design* **2022**, *22*, 993. [Crossref]
- Guasch, J.; Grisanti, L.; Jung, S.; Morales, D.; D'Avino, G.; Souto, M.; Fontrodona, X.; Painelli, A.; Renz, F.; Ratera, I.; Veciana, J.; Bistability of Fc-PTM-Based dyads: The role of the donor strength. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 808. [Crossref]
- Calzolari, A.; Chen, Y.; Lewis, G. F.; Dougherty, D. B.; Shultz, D.; Buongiorno Nardelli, M.; Complex materials for molecular spintronics applications: Cobalt bis(dioxolene) valence tautomers, from molecules to polymers. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 13141. [Crossref]
- Zolotukhin, A. A.; Bubnov, M. P.; Skorodumova, N. A.; Kocherova, T. N.; Bogomyakov, A. S.; Kozlova, E. A.; Fukin, G. K.; Cherkasov, V. K.; Valence tautomerism in cobalt complexes based on isopropyl- and cyclohexyl-substituted *o*-quinones. *Inorganica Chimica Acta* **2022**, *534*, 120811. [Crossref]
- Evangelio, E.; Ruiz-Molina, D.; Valence tautomerism: New challenges for electroactive ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 2957. [Crossref]
- Metzger, C.; Dolai, R.; Reh, S.; Kelm, H.; Schmitz, M.; Oelkers, B.; Sawall, M.; Neymeyr, K.; Krüger, H. J.; A New Type of Valence Tautomerism in Cobalt Dioxolene Complexes – Temperature-Induced Transition from a Cobalt(III) Catecholate to a Low-Spin Cobalt(II) Semiquinonate State. *Chemistry - A European Journal* **2023**, *29*, e202300091. [Crossref] [PubMed]
- Chen, J.; Wuttke, E.; Polit, W.; Exner, T.; Winter, R. F.; Simultaneous Occurrence of Three Different Valence Tautomers in meso -Vinylruthenium-Modified Zinc Porphyrin Radical Cations. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3391. [Crossref] [PubMed]
- Goswami, S.; Panja, A.; Butcher, R. J.; Shaikh, N.; Banerjee, P.; Ligand-to-ligand electron transfer and temperature induced

- valence tautomerism in o-dioxolene chelated manganese complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *370*, 311. [[Crossref](#)]
21. Gütllich, P.; Dei, A.; Valence Tautomeric Interconversion in Transition Metal 1,2-Benzoquinone Complexes. *Angewandte Chemie (International Edition in English)* **1997**, *36*, 2734. [[Crossref](#)]
 22. Liang, H. W.; Kroll, T.; Nordlund, D.; Weng, T.-C.; Sokaras, D.; Pierpont, C. G.; Gaffney, K. J.; Charge and Spin-State Characterization of Cobalt Bis(o-dioxolene) Valence Tautomers Using Co K β X-ray Emission and L-Edge X-ray Absorption Spectroscopies. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 737. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 23. Fleming, C.; Chung, D.; Ponce, S.; Brook, D. J. R.; Daros, J.; Das, R.; Ozarowski, A.; Stoian, S. A.; Valence tautomerism in a cobalt-verdazyl coordination compound. *Chemical Communications* **2020**, *56*, 4400. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 24. Tezgerevska, T.; Alley, K. G.; Boskovic, C.; Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *268*, 23. [[Crossref](#)]
 25. Hendrickson, D. N.; Pierpont, C. G.; Valence Tautomeric Transition Metal Complexes. **2004**, *1*, 63. [[Crossref](#)]
 26. Ando, I.; Fukuishi, T.; Ujimoto, K.; Kurihara, H.; Oxidation states and redox behavior of ruthenium ammine complexes with redox-active dioxolene ligands. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *390*, 47. [[Crossref](#)]
 27. Greb, L.; Valence Tautomerism of p-Block Element Compounds – An Eligible Phenomenon for Main Group Catalysis? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2022**, *2022*, e202100871. [[Crossref](#)]
 28. McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*, 2a. ed., Blackwell Scientific: Oxford, 1997.
 29. Broere, D. L. J.; Plessius, R.; Van Der Vlugt, J. I.; New avenues for ligand-mediated processes-expanding metal reactivity by the use of redox-active catechol, o-aminophenol and o-phenylenediamine ligands. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 6886. [[Crossref](#)]
 30. Gentili, P. L.; Bussotti, L.; Righini, R.; Beni, A.; Bogani, L.; Dei, A.; Time-resolved spectroscopic characterization of photo-induced valence tautomerism for a cobalt-dioxolene complex. *Chemical Physics* **2005**, *314*, 9. [[Crossref](#)]
 31. Carbonera, C.; Dei, A.; Létard, J. F.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; Relaxation dynamics of a photoinduced di-cobalt-tetraoxolene valence tautomer. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 3825. [[Crossref](#)]
 32. Adams, D. M.; Noodleman, L.; Hendrickson, D. N.; Density Functional Study of the Valence-Tautomeric Interconversion Low-Spin [CoIII(SQ)(Cat)(phen)] -High-Spin [CoII(SQ)2(phen)]. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3966. [[Crossref](#)]
 33. Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Tangoulis, V.; Antiferromagnetic Coupling in a Six-Coordinate High Spin Cobalt(II)–Semiquinonato Complex. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3508. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 34. Gransbury, G. K.; Boulon, M.-E.; Mole, R. A.; Gable, R. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Sorace, L.; Soncini, A.; Boskovic, C.; Single-ion anisotropy and exchange coupling in cobalt(II)-radical complexes: insights from magnetic and ab initio studies. *Chemical Science* **2019**, *10*, 8855. [[Crossref](#)]
 35. Himmel, H. J.; Valence tautomerism in copper coordination chemistry. *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *481*, 56. [[Crossref](#)]
 36. Ribeiro, M. A.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. [[Link](#)]
 37. Sato, O.; Cui, A.; Matsuda, R.; Tao, J.; Hayami, S.; Photo-induced Valence Tautomerism in Co Complexes. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 361. [[Crossref](#)]
 38. 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. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 4951. [[Crossref](#)]
 39. Shultz, D. A.; *Em Magnetism: Molecules to Materials*; Miller, J. S.; Drillon, M., eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003, cap. 8. [[Crossref](#)]
 40. Dei, A.; Feis, A.; Poneti, G.; Sorace, L.; Thermodynamics of valence tautomeric interconversion in a tetrachlorodioxolene:cobalt 1:1 adduct. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 3842. [[Crossref](#)]
 41. Bin-Salamon, S.; Brewer, S. H.; Depperman, E. C.; Franzen, S.; Kampf, J. W.; Kirk, M. L.; Kumar, R. K.; Lappi, S.; Peariso, K.; Preuss, K. E.; Shultz, D. A.; Testing bridge-mediated differences in dinuclear valence tautomeric behavior. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 4461. [[Crossref](#)]
 42. Guda, A. A.; Chegerev, M.; Starikov, A. G.; Vlasenko, V. G.; Zolotukhin, A. A.; Bubnov, M. P.; Cherkasov, V. K.; Shapovalov, V. V.; Rusalev, Y. V.; Tereshchenko, A. A.; Trigub, A. L.; Chernyshev, A. V.; Soldatov, A. V.; Valence tautomeric transition of bis(o-dioxolene) cobalt complex in solid state and solution. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2021**, *33*, 215405. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 43. Pierpont, C. G.; Jung, O. S.; Thermodynamic Parameters for Cobalt-Quinone Electron Transfer and Spin Transition Steps of the CoIII(bpy)(3,5-DBSQ)(3,5-DBCat)/CoII(bpy)(3,5-DBSQ)2 Valence Tautomeric Equilibrium. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 4281. [[Crossref](#)]
 44. Adams, D. M.; Dei, A.; Rheingold, A. L.; Hendrickson, D. N.; Bistability in the [CoII(semiquinonate)2] to [CoIII(catecholate) (semiquinonate)] Valence-Tautomeric Conversion. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8221. [[Crossref](#)]
 45. Beni, A.; Carbonera, C.; Dei, A.; Létard, J. F.; Righini, R.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; Optically induced valence tautomeric interconversion in cobalt dioxolene complexes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 1522. [[Crossref](#)]
 46. Sundaresan, S.; Diehl, M.; Carrella, L. M.; Rentschler, E.; Triggering of Valence Tautomeric Transitions in Dioxolene-Based Cobalt Complexes Influenced by Ligand Substituents, Coligands, and Anions. *Magnetochemistry* **2022**, *8*, 109. [[Crossref](#)]
 47. Ribeiro, M. A.; Stasiw, D. E.; Pattison, P.; Raithby, P. R.; Shultz, D. A.; Pinheiro, C. B.; Toward Controlling the Solid State Valence Tautomeric Interconversion Character by Solvation.

- Crystal Growth and Design* **2016**, *16*, 2385. [[Crossref](#)]
48. Mulyana, Y.; Poneti, G.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Abrahams, B. F.; Sorace, L.; Boskovic, C.; Solvation effects on the valence tautomeric transition of a cobalt complex in the solid state. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4757. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
49. Adams, D. M.; Hendrickson, D. N.; Pulsed laser photolysis and thermodynamics studies of intramolecular electron transfer in valence tautomeric cobalt o-quinone complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11515. [[Crossref](#)]
50. Reu, O.; Ostrovsky, S.; Decurtins, S.; Liu, S.; Klokishner, S.; Electric Field Control of the Valence-Tautomeric Transformation in Cobalt Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 5356. [[Crossref](#)]
51. Chegerev, M. G.; Starikova, A. A.; Electronic Lability of Quinonoid-Bridged Dinuclear 3 d-Metal Complexes with Tetradentate N-Donor Bases. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, *2021*, 2684. [[Crossref](#)]
52. Alley, K. G.; Poneti, G.; Robinson, P. S. D.; Nafady, A.; Moubaraki, B.; Aitken, J. B.; Drew, S. C.; Ritchie, C.; Abrahams, B. F.; Hocking, R. K.; Murray, K. S.; Bond, A. M.; Harris, H. H.; Sorace, L.; Boskovic, C.; Redox Activity and Two-Step Valence Tautomerism in a Family of Dinuclear Cobalt Complexes with a Spiroconjugated Bis(dioxolene) Ligand. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 8304. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)].
53. Dei, A.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Russo, U.; Tetraoxolene Radical Stabilization by the Interaction with Transition-Metal Ions. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2589. [[Crossref](#)]
54. Tao, J.; Maruyama, H.; Sato, O.; Valence tautomeric transitions with thermal hysteresis around room temperature and photoinduced effects observed in a cobalt-tetraoxolene complex. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1790. [[Crossref](#)]
55. Beni, A.; Dei, A.; Laschi, S.; Rizzitano, M.; Sorace, L.; Tuning the charge distribution and photoswitchable properties of cobalt-dioxolene complexes by using molecular techniques. *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 1804. [[Crossref](#)]
56. Jana, N. C.; Brandão, P.; Mathonière, C.; Panja, A.; Synthesis, structure and magnetic properties of dinuclear cobalt-tetraoxolene complexes with bidentate terminal ligands. *Polyhedron* **2018**, *144*, 152. [[Crossref](#)]
57. Gransbury, G. K.; Livesay, B. N.; Janetzki, J. T.; Hay, M. A.; Gable, R. W.; Shores, M. P.; Starikova, A.; Boskovic, C.; Understanding the Origin of One- or Two-Step Valence Tautomeric Transitions in Bis(dioxolene)-Bridged Dinuclear Cobalt Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 10692. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
58. Mörtel, M.; Goodner, S. J.; Oswald, J.; Scheurer, A.; Drewello, T.; Khusniyarov, M. M.; Low-spin to low-spin valence tautomeric transition in cobalt bis-dioxolenes. *Dalton Transactions* **2024**, *53*, 4098. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]