

**Estudo de sistemas eletronicamente lábeis**

C. B. Pinheiro.

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil*

O estudo de sistemas eletronicamente lábeis (*ELCs*), *i.e.* sistemas apresentando valência mista (*MVC*) [1], *spin crossover* (*SC*) [2] e tautomerismo de valência (*VT*) [3], teve um considerável avanço após ter sido descoberto que estes materiais apresentam propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas que variam tanto por pequenas mudanças químicas, quanto por influência de parâmetros físicos externos como pressão, temperatura e iluminação [4]. *ELCs* são caracterizados pela existência de dois estados eletrônicos *quasi*-degenerados, acessíveis através de interações vibracionais e a interconversão entre eles resulta, frequentemente, em mudanças importantes das distâncias interatômicas. Nestes materiais, as unidades ativas podem ser átomos, bem como moléculas inteiras contendo grupos aromáticos e/ou conjugados nas quais a carga está delocalizada [5]. A sensibilidade dos *ELCs* à estímulos externos pode levar a produção de materiais com inúmeras aplicações práticas, que incluem condutores elétricos orgânicos, dispositivos optoeletrônicos e magnetos moleculares [6].

Transições de fase do tipo *SC* podem estar associadas à histerese térmica devido à mudança dos parâmetros de rede cristalina ou devido à mudança estrutural intramolecular cooperativa que geram interações intermoleculares efetivas [7]. Com base nestes mesmos princípios, transições estruturais do tipo *VT* também deveriam apresentar histerese quando efeitos cooperativos fossem suficientemente fortes. Curiosamente as histereses encontradas em transições de fase do tipo *VT* até o momento são pequenas, não são abruptas e, portanto, a presença de bi-estabilidade não é distinta. Exceções foram observadas em compostos de coordenação de cobalto e benzoquinonas [8], porém, ciclos térmicos consecutivos levam a um gradual desaparecimento da histerese.

Pesquisadores de diferentes instituições de pesquisa nacionais e internacionais estão se reunindo com intuito de sintetizar e caracterizar estruturalmente novas classes de *ELCs* e em especial, aquelas nos quais os compostos apresentam *VT*. O fato de existirem poucos exemplos de sistema apresentando transições *VT* com grande histerese ou capazes de manter suas propriedades eletrônicas após ciclos térmicos consecutivos, revela o tamanho do desafio em se obter bi-estabilidade em compostos moleculares, porém também dão indícios claros do caminho a ser perseguido por novos grupos de pesquisa. Na palestra serão apresentados um resumo da área de pesquisa e resultados já obtidos pelo grupo de pesquisadores envolvido com o projeto.

*Agradecimentos:* FAPEMIG; CNPq; UFMG.

- <sup>1</sup> Hendrickson, D. N. In *Mixed Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology*. Kosmas Prassides, (Ed); Kluwer Academic Publishers, 1991, 67-90.
- <sup>2</sup> Gütllich, P., Hauser, & Spiering, H.. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1994, 2024-54.
- <sup>3</sup> Adams, D. M., Dei A., Rheingold, A. L. & Hendrickson, D. N.. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1993, 8221-8229.
- <sup>4</sup> Kahn, O.. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 2000, 647-657.
- <sup>5</sup> Dei, A., Gatteschi, D., Sangregorio, C. & Sorace, L.. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 827-35, 2004.
- <sup>6</sup> Sato, O., Cui, A., Matsuda, R., Tão, J. & Hayami, S.. *Acc. Chem. Res.*, **40**, 361-369, 2007.
- <sup>7</sup> Gütllich, P. & Goodwin, H. A.. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, Part 1.
- <sup>8</sup> (a) Pierpont, C. G.. *Coord. Chem. Rev.*, **219**, 2001, 415-433. (b) Tao, J., Maruyama, H. & Sato, O.. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2006, 1790-1791. (c) Schmidt, R. D., Shultz, D. A., Martin, J. D. & Boyle, P D.. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6261-6273, 2010.