

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese e Caracterização de Complexos de Cobalto com
Potencial para Investigação da Tautomeria de Valência**

**Synthesis and Characterization of Cobalt Complexes with Potential for
Investigation of Valence Tautomerism**

Jamile Rocha Pavan

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2024**

Jamile Rocha Pavan

**Síntese e Caracterização de Complexos de Cobalto com Potencial
para Investigação da Tautomeria de Valência**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título Doutor(a) em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio Ribeiro

**VITÓRIA
2024**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

P337s Pavan, Jamile Rocha, 1980-
Síntese e caracterização de complexos de Cobalto com
potencial para investigação da tautomeria de valência / Jamile
Rocha Pavan. - 2024.
134 f. : il.

Orientador: Marcos Antônio Ribeiro.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Tautomeria de valência. 2. Cobalto. 3. o-dioxolenos. I.
Ribeiro, Marcos Antônio. II. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Síntese e Caracterização de Complexos de Cobalto com Potencial para Investigação da Tautomeria de Valência.

Jamile Rocha Pavan

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovada em 06/08/2024 por:

Prof. Dr. Marcos Antônio Ribeiro
Orientador
UFES

Profa. Dra. Tatiana Renata Gomes Simões
UFPR

Prof. Dr. Rafael Alves Allão Cassaro
UFRJ

Dr. Maurício Portioli Franco
Unicamp

Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio
UFES

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, agosto de 2024





Documentos Defesa Jamile Pavan

Data e Hora de Criação: 08/08/2024 às 13:20:42

Documentos que originaram esse envelope:

- folha_Rosto_defesa_jamile.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- ata_defesa_tese_jamile.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- DocumentosDefesa_Jamile Rocha Pavan.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: eb7a181dfda21b0b35dd1cff9d2ceb51c1875cc22852165a1cd733486c71b4fc

[SHA512]: 83b25976bb20f977defd5d484ec71daa30fefff6c02ade0281aec39ffeca04c1080655a5c551b09c88df34a5f87f0b8aa62a8a7e45dbac4108021d545e286cab

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Rafael Alves Allão Cassaro (allao.cassaro@iq.ufrj.br)

Data/Hora: 09/08/2024 - 03:02:16, IP: 201.17.95.213

[SHA256]: 4898dafbee31d12a0c8e8202701d4b90f0017de4e06d7e0e1be3c46e47db63e2



ASSINADO - Cleocir Jose Dalmaschio (cleocir.dalmaschio@ufes.br)

Data/Hora: 08/08/2024 - 17:29:47, IP: 200.137.65.103

[SHA256]: a365814d9931c9bf846fb5faa38b1816ec69d4fc1f0525b93a434afb9c0ea058



ASSINADO - Marcos Antonio Ribeiro (marcos.a.ribeiro@ufes.br)

Data/Hora: 08/08/2024 - 13:21:15, IP: 200.137.65.107, Geolocalização: [-20.275335, -40.303008]

[SHA256]: 5f7b4fa1103ea0f09c7c44740822d13a9dc3bd50351023813a2170501a833145

Marcos A. Ribeiro



ASSINADO - Maurício Portiolli (mpfranco@unicamp.br)

Data/Hora: 08/08/2024 - 13:40:01, IP: 191.254.183.175, Geolocalização: [-22.858956, -47.048294]

[SHA256]: 7cc61f8b924970e3bee110c6a3c415d7b99a8d2eff1f88d6b8032762ae88cf8f



ASSINADO - Tatiana Renata (tatianarenat@gmail.com)

Data/Hora: 12/08/2024 - 17:30:58, IP: 200.17.203.180, Geolocalização: [-25.441075, -49.240473]

[SHA256]: 1874ef42f9f70f121ca5749084a98666e38894faee7e020264f61acba86258e1

Histórico de eventos registrados neste envelope

12/08/2024 17:30:58 - Envelope finalizado por tatianarenat@gmail.com, IP 200.17.203.180

12/08/2024 17:30:58 - Assinatura realizada por tatianarenat@gmail.com, IP 200.17.203.180

12/08/2024 17:30:44 - Envelope visualizado por tatianarenat@gmail.com, IP 200.17.203.180

09/08/2024 03:02:16 - Assinatura realizada por allao.cassaro@iq.ufrj.br, IP 201.17.95.213

08/08/2024 17:29:47 - Assinatura realizada por cleocir.dalmaschio@ufes.br, IP 200.137.65.103

08/08/2024 17:29:26 - Envelope visualizado por cleocir.dalmaschio@ufes.br, IP 200.137.65.103

08/08/2024 13:40:01 - Assinatura realizada por mpfranco@unicamp.br, IP 191.254.183.175

08/08/2024 13:39:34 - Envelope visualizado por mpfranco@unicamp.br, IP 191.254.183.175

08/08/2024 13:21:15 - Assinatura realizada por marcos.a.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.107

08/08/2024 13:20:58 - Envelope registrado na Blockchain por marcos.a.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.107

08/08/2024 13:20:57 - Envelope encaminhado para assinaturas por marcos.a.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.107

08/08/2024 13:20:43 - Envelope criado por marcos.a.ribeiro@ufes.br, IP 200.137.65.107

Àqueles cujo apoio, orientação e encorajamento foram as fundações sobre as quais
construí esta jornada acadêmica, esta tese é dedicada.

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta jornada acadêmica, repleta de desafios, aprendizados e conquistas, só se concretizou graças ao apoio e contribuição de diversas pessoas. Expresso aqui minha profunda gratidão.

Agradeço a Deus, que em seu infinito amor me sustentou e capacitou a superar todas as dificuldades até alcançar esta conquista.

Aos meus pais (José e Maria), minha irmã, meus filhos (Luísa e Bernardo) e meu marido (Gleidson). Vocês foram fundamentais para essa conquista, seja com uma palavra de conforto, uma oração, uma comidinha feita na hora, um abraço. Amo a todos!

Ao meu estimado orientador Marcos Antônio Ribeiro, cuja dedicação e apoio foram essenciais para o sucesso desta jornada acadêmica. Agradeço não apenas pelo seu profissionalismo exemplar, mas também pela sua generosidade, compreensão e comprometimento verdadeiramente notáveis. Seu apoio foi fundamental para minha formação não apenas como pesquisador, mas também como indivíduo. Você realmente honra o título de orientador, e sou imensamente grata.

Aos membros da banca examinadora, por suas sugestões construtivas que contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Aos meus colegas, quase amigos (Ramon explica) do doutorado, Ramon, Lília, Carol, Carlos e Heryson. Juntos reclamamos, rimos, faxinamos, fofocamos e, claro, pesquisamos. O que seria de mim sem meus companheiros tecnológicos que me salvaram em muitas situações. Com vocês a caminhada foi mais leve. Lembrarei de muitos momentos que vivemos dentro e fora do laboratório e que esse vínculo permaneça mesmo após as defesas.

Aos demais colegas Rodrigo, Fernanda, Rebeca, Renata, Amanda, Sarah, Ramon do RMN, Guto, Emanuel, Paulinho, Ana Cecília e Igor.

À minha IC favorita Thaís, pela colaboração e amizade. Vou sempre me lembrar dos banhos que tomou invertendo as mangueiras do refluxo, do restaurante que você falava que era pertinho e andamos quase 20 km. Falando sério agora, obrigada por ser meu braço direito no laboratório, sempre disponível para me ajudar.

À Camila e Júlio, que me acolheram o tempo em que fiquei na UFF. Vocês

são pessoas muito especiais, saibam que ganhei dois amigos.

Ao professor Reginaldo (Belô) por todas as contribuições nas sínteses orgânicas e pelas ótimas conversas.

Ao professor Dr. Wdeson Barros pelo constante apoio nessa trajetória, sempre solícito a nossas demandas.

Ao professor Dr. Carlos Basílio, coordenador do LabCri, pelas medidas de difração de raios X de monocristal.

À professora Maria das Graças Vaz que prontamente aceitou me receber no laboratório que coordena na UFF. Esse período foi de grande contribuição para minha formação acadêmica.

Ao professor Rafael Allão, pela disponibilidade em me ajudar nas sínteses realizadas na UFF.

Ao professor Milton Koiti Morigaki, meu primeiro orientador, lá da época de IC, que foi capaz de me fazer enxergar o lado fascinante da docência aliada à pesquisa científica.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS/CNPEM-Sirius) pelas análises realizadas.

Ao IFES campus Venda Nova do Imigrante, por ter me concedido o afastamento para o doutorado.

À UFES pelo apoio estrutural.

À FAPES pelo apoio financeiro.

Espero que este trabalho não apenas celebre a conquista individual, mas também honre a comunidade de mentores, colegas, amigos e familiares que tornaram possível este momento de realização.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

Leonardo da Vinci

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das possíveis reações redox nos ligantes do tipo <i>o</i> -dioxolenos.	27
Figura 2. Ligantes redox-ativos mais comumente utilizados em complexos que exibem VT.....	28
Figura 3. Representação esquemática da transferência eletrônica intramolecular induzida em complexos octaédricos de cobalto com ligantes redox-ativos do tipo <i>o</i> -dioxolenos.	29
Figura 4. Representação dos orbitais (a) de fronteira do ligante do tipo <i>o</i> -dioxoleno e (b) <i>d</i> de valência do metal.	31
Figura 5. Equilíbrio entre as duas formas tautoméricas [Co ^{III} (bpy)(3,5-dbsq)(3,5-dbcatt)] e [Co ^{II} (bpy)(3,5-dbsq)].....	33
Figura 6. Representação dos poços de energia potencial para o processo de interconversão tautomérica.	34
Figura 7. Exemplos de ligantes nitrogenados auxiliares utilizados em complexos que exibem VT.....	35
Figura 8. Exemplo genérico de uma curva para configuração eletrônica octaédrica de <i>ls</i> -Co ^{III} e <i>hs</i> -Co ^{II} em função da temperatura mostrando $T_{1/2}$	36
Figura 9. Gráfico representando a dependência da $T_{1/2}$ com o potencial de redução dos ligantes auxiliares nitrogenados dmpby, bpy, phen, bpym.....	38
Figura 10. Gráfico do momento magnético efetivo (μ_{eff}) versus temperatura de $\blacklozenge$ [Co(diox) ₂ (phen)] recristalizado a partir de metilcicloexano ($\blacksquare$) [Co(diox) ₂ (phen)]·C ₆ H ₅ Cl; ($\bullet$) [Co(diox) ₂ (phen)]·C ₆ H ₅ CH ₃ aumento da temperatura ($\blacktriangle$) [Co(diox) ₂ (phen)]·C ₆ H ₅ CH ₃ diminuição da temperatura ($\blacktriangledown$) [Co(diox) ₂ (phen)]·C ₆ H ₅ CH ₃ aquecido sob vácuo.	39
Figura 11. Gráfico de suscetibilidade magnética dos complexos [Co(diox) ₂ (4-CN-py) ₂], [Co(diox) ₂ (4-NO ₂ -py) ₂] e [Co(diox) ₂ (4-Br-py) ₂].	40
Figura 12. Gráficos que representam os comprimentos de ligação Co-L (L = N, O) em função da temperatura (a) Co(diox) ₂ (4-CN-py) ₂ solvatados com benzeno e tolueno. (b) Co(diox) ₂ (NO ₂ -py) ₂ solvatado com benzeno e (c) Co(diox) ₂ (NO ₂ -py) ₂ solvatado com tolueno.	41
Figura 13. Complexos octaédricos de cobalto do tipo [Co(sq)(cat)L], sendo (1) e (2)	

sq = 3,6-di-isopropilsemiquinonato e cat = 3,6-di-isopropilcatecolato; (3) e (4) sq = 3,6-di-ciclohexilsemiquinonato e cat = 3,6-di-ciclohexilcatecolato, (1) e (3) L = bpy; (2) e (4) L = phen.....	42
Figura 14. Gráficos do momento magnético efetivo em função da temperatura para os complexos 1,2 (a) e 3, 4 (b).....	43
Figura 15. Representação genérica para sistemas com interconversão em duas etapas, M = metal de transição, Y = contração e N ₄ = ligante nitrogenado tetradentado.	44
Figura 16. Esquema da VT ocorrendo em duas etapas para sistemas dinucleares de cobalto com ligante redox-ativo do tipo tetraoxoleno.	45
Figura 17. Possíveis reações redox para o ligante DHBQH ₂	45
Figura 18. Representação estrutural do complexo [Co ₂ (spiro)(Me ₃ tpa) ₂] ²⁺	46
Figura 19. Resultados das medidas $\chi_M T$ versus T (sendo χ_M = suscetibilidade magnética molar e T = temperatura) para o complexo [Co ₂ (spiro)(Me _n tpa) ₂] ²⁺	47
Figura 20. Representação estrutural do complexo [Co ₂ (Br ₄ spiro)(Me ₃ tpa) ₂] ²⁺	47
Figura 21. Resultados das medidas de $\chi_M T$ versus T (sendo χ_M = suscetibilidade magnética molar e T = temperatura) para os complexos dinucleares de cobalto.....	48
Figura 22. Complexos dinucleares de cobalto com o ligante redox-ativo 2,7-di- <i>terc</i> butilpireno-4,5,9,10-tetraoxoleno.....	49
Figura 23. Resultados das medidas de $\chi_M T$ versus T (sendo χ_M = suscetibilidade magnética molar e T = temperatura) para os compostos 1 e 2.	50
Figura 24. Representação dos ligantes utilizados na síntese de sistemas dinucleares de cobalto (a) Ligantes redox ativos (b) Ligantes nitrogenados auxiliares.	51
Figura 25. Representação das sínteses dos ligantes py ₂ en, 1,3-py ₂ pn e 1,2-py ₂ pn a partir da 2-piridinacarboxaldeído. Diferentes aminas foram usadas na formação desses compostos. A proporção adotada em todas as sínteses foi de 2:1 (2-piridinacarboxaldeído:diamina).....	62
Figura 26. Espectros vibracionais na região de infravermelho dos compostos py ₂ en, 1,3-py ₂ pn e 1,2-py ₂ pn.....	63
Figura 27. Espectro ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃) do composto py ₂ en.....	65
Figura 28. Espectro ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1,3-py ₂ pn.....	66
Figura 29. Espectro ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1,2-py ₂ pn.....	67
Figura 30. Espectro de massas do composto py ₂ en ESI(+)-FT-ICR MS.	68
Figura 31. Espectro de massas do composto 1,3-py ₂ pn ESI(+)-FT-ICR MS.....	69

Figura 32. Espectro de massas do composto 1,2-py ₂ pn ESI(+)-FT-ICR MS.....	69
Figura 33. Esquema reacional para a síntese do composto DHBQH ₂ a partir da hidroquinona.....	70
Figura 34. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto DHBQH ₂ .	70
Figura 35. Espectro ¹ H-RMN (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ⁶) do composto DHBQH ₂	72
Figura 36. Parte do espectro de massas do composto DHBQH ₂ ESI(-)-FT-ICR MS.	73
Figura 37. Reação proposta pela metodologia para obtenção do complexo dinuclear de cobalto com o ligante nitrogenado 1,3-py ₂ pn ou py ₂ en e o ligante DHBQH ₂ desprotonado em ponte.	74
Figura 38. Espectros vibracionais na região de infravermelho (4000-650 cm ⁻¹) dos compostos DHBQH ₂ , [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)] ⁺ e [Co(DHBQ)(py ₂ en)] ⁺	75
Figura 39. Comparação dos espectros na região do infravermelho entre 1700-650 cm ⁻¹ , para os compostos [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)] ⁺ e [Co(DHBQ)(py ₂ en)] ⁺	77
Figura 40. Representação de parte da estrutura cristalina do composto [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)] ⁺ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.	78
Figura 41. Representação de parte da estrutura cristalina do composto [Co(DHBQ)(py ₂ en)] ⁺ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.	81
Figura 42. Estrutura do ligante DHBQH ₂ e suas formas ressonantes a partir da desprotonação.....	83
Figura 43. Representação das ligações de hidrogênio conectando unidades do composto de coordenação [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)]PF ₆ . Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.	85
Figura 44. Visão do empacotamento cristalino de [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)]PF ₆	86
Figura 45. Representação das ligações de hidrogênio conectando unidades do composto de coordenação [Co(DHBQ)(py ₂ en)]BF ₄ C ₂ H ₅ OH H ₂ O. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.....	86
Figura 46. Visão do empacotamento cristalino de [Co(DHBQ)(py ₂ en)]BF ₄ C ₂ H ₅ OH H ₂ O.....	87
Figura 47. Representação da superfície de Hirshfeld <i>d</i> _{norm} e suas interações do tipo (a) N-H...O, (b) C-H...F (c) C-H...O para o composto [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)]PF ₆	88
Figura 48. Gráficos de impressão digital das interações (a) H...O/O...H, (b)	

H...F/F...H, (c) H...H para o composto [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)]PF ₆ .	89
Figura 49. Representação das superfícies d_{norm} e suas interações do tipo (a) N-H...O, C-H...O (b) O-H...O, (c) C-H...F para o composto [Co(DHBQ)(py ₂ en)]BF ₄ ·C ₂ H ₅ OH·H ₂ O.	89
Figura 50. Gráficos de impressão digital das interações (a) H...O/O...H, (b) H...F/F...H, (c) H...H para o composto [Co(DHBQ)(py ₂ en)]BF ₄ ·C ₂ H ₅ OH·H ₂ O.	90
Figura 51. Reação proposta para os sistemas dinucleares de cobalto com os ligantes spiroH ₄ e ligantes nitrogenados.	91
Figura 52. Espectros na região do infravermelho entre 4000-1400 cm ⁻¹ , para o ligante livre spiroH ₄ e para os compostos [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol, [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em etanol, [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](ClO ₄) _n , [{Co(1,3-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n e [{Co(1,2-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n .	92
Figura 53. Espectros vibracionais na região do infravermelho (4000-400cm ⁻¹) dos compostos [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol, [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em etanol e [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](ClO ₄) _n .	94
Figura 54. Espectros vibracionais na região do infravermelho (4000-650cm ⁻¹) dos compostos [{Co(1,3-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n e [{Co(1,2-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n .	95
Figura 55. Espectros vibracionais na região de infravermelho (1700-400 cm ⁻¹) dos compostos [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol, [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em etanol e [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](ClO ₄) _n .	96
Figura 56. Espectros vibracionais na região de infravermelho (1700-650 cm ⁻¹) dos compostos [{Co(1,3-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n e [{Co(1,2-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n .	96
Figura 57. Espectro de massas do composto [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol ESI(+)-FT-ICR MS.	97
Figura 58. Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis (270-1000 nm) registrados para os compostos [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol, [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em etanol, [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](ClO ₄) _n , [{Co(1,3-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n e [{Co(1,2-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n , preparados em acetonitrila. Em destaque, no canto superior à direita, bandas na região entre 550 a 1000 nm.	98
Figura 59. Representação de parte da estrutura cristalina do composto [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.	100
Figura 60. Representação de parte da estrutura cristalina do composto [{Co(1,2-	

py ₂ pn}} ₂ (spiro)](BF ₄) _n por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.	101
Figura 61. Reação proposta para obtenção de um complexo mononuclear de cobalto com os ligantes nitrogenados bpy e py ₂ pn.	104
Figura 62. Espectros vibracionais na região de infravermelho do ligante 1,3-py ₂ pn livre e do composto [Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)] ³⁺	106
Figura 63. Representação de parte da estrutura cristalina do composto [Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)] ³⁺ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para facilitar a visualização. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.	108
Figura 64. Representação das ligações de hidrogênio entre unidades de [Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)](BF ₄) ₃ ·H ₂ O no plano cristalográfico <i>bc</i> . Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.	110
Figura 65. Visão do empacotamento cristalino de Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)](BF ₄) ₃ ·H ₂ O.	111
Figura 66. Representação das superfícies <i>d</i> _{norm} e suas interações do tipo H...F, (a) C-H...F e (b) O-H...F para o composto [Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)](BF ₄) ₃ ·H ₂ O.	112
Figura 67. Gráficos de impressão digital das interações (a) H...F/F...H, (b) H...H para o composto [Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)](BF ₄) ₃ ·H ₂ O.....	113
Figura 68. Reação sugerida para obtenção do complexo dinuclear de cobalto com ligante phen e a forma desprotonada DHBQ em ponte.....	113
Figura 69. Espectro vibracional na região do infravermelho (4000-650cm ⁻¹) do composto [Co(phen) ₃] ²⁺	114
Figura 70. Representação de parte da estrutura cristalina do composto [Co(phen) ₃] ²⁺ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.	116
Figura 71. Ligações de hidrogênio O-H...O conectando três unidades de [Co(phen) ₃] ²⁺ . Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.	119
Figura 72. Visão do empacotamento cristalino do composto [Co(phen) ₃](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O.	120
Figura 73. Representação da superfície de Hirshfeld <i>d</i> _{norm} e suas interações do tipo H...O, (a) O-H...O, (b) C-H...O para o composto [Co(phen) ₃](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O.....	121
Figura 74. Gráficos de impressão digital das interações (a) H...C/C...H, (b) H...H, (c) H...O/O...H para o composto [Co(phen) ₃](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O.	122
Figura 75. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto py ₂ en....	130

Figura 76. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto 1,3-py ₂ pn.	130
Figura 77. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto 1,2-py ₂ pn.	131
Figura 78. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto 2- piridinacarboxaldeído.	131
Figura 79. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto [Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)] ⁿ⁺	132
Figura 80. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto [Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)] ⁿ⁺	132
Figura 81. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto [Co(DHBQ)(py ₂ en)] ⁿ⁺	133
Figura 82. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto spiroH ₄ .	133
Figura 83. Espectro eletrônico de absorção no UV-vis (370-1000 nm) registrados para o composto [{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol.....	134
Figura 84. Espectro ¹ H-RMN 400 MHz de CDCl ₃	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de $T_{1/2}$ e E_{red} de compostos com diferentes ligantes nitrogenados.	37
Tabela 2. Atribuições das bandas dos espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos py_2en , $1,2-py_2pn$ e $1,3-py_2pn$.	64
Tabela 3. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para o composto $DHBQH_2$.	71
Tabela 4. Atribuições das bandas dos espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[Co(DHBQ)(1,3-py_2pn)]^+$ e $[Co(DHBQ)(py_2en)]^+$.	76
Tabela 5. Dados cristalográficos dos compostos $[Co(DHBQ)(1,3-py_2pn)]^+$.	78
Tabela 6. Comprimentos e ângulos de ligação para $[Co(DHBQ)(1,3-py_2pn)] PF_6$.	79
Tabela 7. Parâmetro CShM calculado para $[Co(DHBQ)(1,3-py_2pn)]^+$.	80
Tabela 8. Dados cristalográficos dos compostos $[Co(DHBQ)(py_2en)]^+$.	80
Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação para $[Co(DHBQ)(py_2en)]^+$.	82
Tabela 10. Parâmetro CShM calculado para $[Co(DHBQ)(py_2en)]^+$.	82
Tabela 11. Distâncias e ângulos ($\text{\AA}$, $^\circ$) das ligações de hidrogênio para o composto $[Co(DHBQ)(1,3-py_2pn)]PF_6$.	85
Tabela 12. Distâncias e ângulos ($\text{\AA}$, $^\circ$) das ligações de hidrogênio para o composto $[Co(DHBQ)(py_2en)]BF_4 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$.	87
Tabela 13. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para os compostos obtidos a partir do ligante $spiroH_4$.	93
Tabela 14. Dados cristalográficos do composto $\{[Co(py_2en)]_2(spiro)](BF_4)_n$ em metanol.	99
Tabela 15. Comprimentos e ângulo de ligação para o composto $\{[Co(py_2en)]_2(spiro)](BF_4)_n$ em metanol.	100
Tabela 16. Dados cristalográficos do composto $\{[Co(1,2-py_2pn)]_2(spiro)](BF_4)_n$.	101
Tabela 17. Comprimentos e ângulo de ligação para o composto $\{[Co(1,2-py_2pn)]_2(spiro)](BF_4)_n$.	102
Tabela 18. Condutividades molares (Λ) obtidas para soluções $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol.	103
Tabela 19. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para o composto $[Co(bpy)(1,3-py_2pn)]^{3+}$.	106
Tabela 20. Dados cristalográficos do composto $[Co(bpy)(1,3-py_2pn)]^{3+}$.	107

Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação para $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$	109
Tabela 22. Parâmetro CShM calculado para $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$	109
Tabela 23. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de hidrogênio para o composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	111
Tabela 24. Dados calculados e experimentais da análise de CHN para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	114
Tabela 25. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	115
Tabela 26. Dados cristalográficos do composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{n+}$	115
Tabela 27. Comprimentos e ângulos de ligação para $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	117
Tabela 28. Parâmetro CShM calculado para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	117
Tabela 29. Comparação dos comprimentos de ligação Co–N e ângulos ^{a,b,c} N-Co-N do composto sintetizado com dados extraídos do CSD.	119
Tabela 30. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de hidrogênio para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D – Unidimensional

1,2-py₂pn – N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminopropano

1,3-py₂pn – N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropano

3,5-dbcath₂ – 3,5-di-*terc*-butilcatecol

3,6-dbcath₂ – 3,6-di-*terc*-butilcatecol

ATR – *Attenuated total reflectance*

bpa – 2,2'-bipiridil amina

bpy – 2,2'-bipiridina

bpym – 2,2'-bipirimidina

Br₄spiroH₄ – 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis-indano-4,4',7,7'-tetrabromo-5,5',6,6'-tetrol

cat – Catecolato

CDCl₃ – clorofórmio deuterado

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CSD – *Cambridge Structure Database*

CShM – *Continuous Shape Measures*

DHBQH₂ – 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona

DMSO-*d*⁶ – dimetilsulfóxido deuterado

dmbpy – 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina

dpbpy – 4,4'-difenil-2,2'-bipiridina

E_{red} – Potencial de redução

ESI – *Electrospray*

EtOH – Etanol

FT-ICR MS – *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer*

GOF – *goodness of fit*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

HRMS – *High resolution mass spectrometry*

¹H-RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

hs – *High Spin*

IV – Infravermelho

ls – *Low Spin*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MBHN – 2,2'-Metilenobis(2-hidroxi-1,4-naftoquinona)

MeOH – Metanol

MS – *mass spectrometry*

NaBH₄ – Borohidreto de sódio

phen – *o*-fenantrolina

phencatH₂ – 9,10-dihidroxifenantreno

pme – 2-(2-piridil)-N,N-bis-(2-piridilmetil)etilenodiamina

py₂en – N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetano

q – Quinona

spiroH₄ – 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis-indano-5,5',6,6'-tetrol

sq – Semiquinonato

tpa – tris(2-piridilmetil)amina

VT – Tautomeria de Valência

tmeda – Tetrametiletilenodiamina

UV-vis – Ultravioleta- visível

LISTA DE SÍMBOLOS

δ – deslocamento químico

d – dubleto

dd – duplo dubleto

δ – deformação angular

Δ_o – energia do desdobramento do campo ligante

ν – deformação axial

MM – massa molar

m – multiplete

ppm – partes por milhão

s – singleto

$T_{1/2}$ – temperatura na qual as duas formas coexistem em quantidades iguais

t – tripleto

td – triplo dubleto

RESUMO

Sistemas capazes de alternarem entre dois ou mais estados eletrônicos distintos pela ação de estímulos externos são de grande interesse para o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas e aplicáveis na construção de dispositivos eletrônicos moleculares. Nesse contexto, compostos biestáveis que exibem tautomeria de valência (VT) – um fenômeno reversível de transferência eletrônica intramolecular – se destacam. Entre esses compostos, os derivados de cobalto-*o*-dioxolenos têm sido amplamente investigados, ocorrendo a transferência de elétrons do ligante catecolato para o íon cobalto(III) *spin* baixo, formando um íon cobalto(II) *spin* alto coordenado a um ligante semiquinonato paramagnético. Diante disso, o objetivo desta pesquisa foi sintetizar novos compostos dinucleares de cobalto contendo ligantes nitrogenados tetradentados, como N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetano (py₂en), N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropano (1,3-py₂pn) e N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminopropano (1,2-py₂pn) a fim de investigar o fenômeno da VT. Para tanto, além dos ligantes nitrogenados tetradentados, também foram utilizados os ligantes redox-ativos 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (DHBQH₂) e 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis-indano-5,5',6,6'-tetrol (spiroH₄). Os ligantes nitrogenados py₂en, 1,3-py₂pn, 1,2-py₂pn e o ligante redox-ativo DHBQH₂ foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectrometria de massas (MS) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN). A síntese e caracterização de dois compostos com ligantes nitrogenados (1,3-py₂pn ou py₂en) e o ligante DHBQH₂ revelou, por meio de análises de IV e difração de raios X, a formação de sistemas mononucleares de cobalto(III), [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]PF₆ e [Co(DHBQ)(py₂en)]BF₄, ao invés do composto dinuclear sugerido. Para os compostos sintetizados a partir do ligante spiroH₄, caracterizações por IV, UV-vis, condutividade elétrica e difração de raios X em amostras monocristalinas, indicaram a obtenção dos sistemas dinucleares sugeridos. Além dos compostos pretendidos, foram sintetizados e caracterizados dois novos compostos de cobalto: [Co(bpy)(1,3-py₂pn)](BF₄)₃ e [Co(phen)₃](NO₃)₂·2H₂O. Por fim, a síntese de novos sistemas cobalto-*o*-dioxolenos neste estudo oferece uma contribuição significativa para futuros estudos do fenômeno da VT, destacando-se como modelos promissores para investigar a VT tanto em compostos mononucleares quanto dinucleares.

Palavras-chave: tautomeria de valência, cobalto, *o*-dioxolenos, *spin* alto, *spin* baixo, py₂en, 1,3-py₂pn, 1,2-py₂pn.

ABSTRACT

Systems capable of switching between two or more different electronic states as a result of external stimuli are of great interest for the development of materials with specific properties that can be used in the construction of molecular electronic devices. In this context, bistable compounds that exhibit valence tautomerism (VT) – a reversible intramolecular electron transfer phenomenon – stand out. Among these compounds, cobalt *o*-dioxolene derivatives have been widely investigated, where electron transfer occurs from the catecholate ligand to the low-spin cobalt(III) ion, forming a high-spin cobalt(II) ion coordinated to a paramagnetic semiquinonate ligand. In light of this, the objective of this research was to synthesize new dinuclear cobalt compounds containing tetradentate nitrogenous ligands, such as N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethane (py₂en), N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropane (1,3-py₂pn), and N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminopropane (1,2-py₂pn) in order to investigate the VT phenomenon. To this end, in addition to the tetradentate nitrogenous ligands, redox-active ligands 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQH₂) and 3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spiro-bis-indane-5,5',6,6'-tetrol (spiroH₄) were also used. The nitrogenous ligands py₂en, 1,3-py₂pn, 1,2-py₂pn, and the redox-active ligand DHBQH₂ were synthesized and characterized by infrared (IR) spectroscopy, mass spectrometry (MS), and proton nuclear magnetic resonance (1H NMR). The synthesis and characterization of two compounds with nitrogenous ligands (1,3-py₂pn or py₂en) and the DHBQH₂ ligand revealed, through IR and X-ray diffraction analyses, the formation of mononuclear cobalt(III) systems, [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]PF₆ and [Co(DHBQ)(py₂en)]BF₄, instead of the proposed dinuclear compound. For the compounds synthesized from the spiroH₄ ligand, characterization by IR, UV-vis, electrical conductivity, and X-ray diffraction on single-crystal samples indicated the formation of the suggested dinuclear systems. In addition to the intended compounds, two new cobalt compounds were synthesized and characterized: [Co(bpy)(1,3-py₂pn)](BF₄)₃ and [Co(phen)₃](NO₃)₂·2H₂O. Finally, the synthesis of new cobalt-*o*-dioxolene systems in this study offers a significant contribution to future studies of the VT phenomenon, standing out as promising models to investigate VT in both mononuclear and dinuclear compounds.

Keywords: valence tautomers, cobalt, *o*-dioxolenes, high spin, low spin, py₂en, 1,3-py₂pn, 1,2-py₂pn.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	Tautomeria de Valência.....	26
1.2	Ligantes Redox-Ativos do Tipo o-dioxolenos	27
1.2.1	Orbitais Moleculares e Termodinâmica.....	30
1.3	Primeiro Relato sobre a Tautomeria de Valência	32
1.4	Indução Térmica na Tautomeria de Valência	33
1.5	Ligantes Auxiliares	34
1.5.1	Interferência dos ligantes auxiliares na Tautomeria de Valência.....	36
1.6	Influência do Solvente na Tautomeria de Valência.....	38
1.7	Outros exemplos de Tautômeros de Valência.....	42
2	OBJETIVOS	51
3	PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1	Reagentes e Solventes.....	53
3.2	Técnicas de Caracterização.....	53
3.2.1	Análise química elementar (CHN)	53
3.2.2	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).....	53
3.2.3	Espectrometria de massas (MS).....	54
3.2.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H-RMN)	54
3.2.5	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)	55
3.2.6	Condutividade elétrica	55
3.2.7	Difração de raios X de monocristal	55
3.2.8	Superfícies de Hirshfeld.....	56
3.3	Procedimentos Experimentais	56

3.3.1	Síntese dos ligantes	56
3.3.1.1	N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetano, py ₂ en.....	56
3.3.1.2	N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropano, 1,3-py ₂ pn	57
3.3.1.3	N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminopropano, 1,2-py ₂ pn	57
3.3.1.4	2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona, DHBQH ₂	57
3.3.2	Síntese dos Complexos	58
3.3.2.1	[Co(DHBQ)(py ₂ en)] ⁺	58
3.3.2.2	[Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)] ⁺	58
3.3.2.3	[{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em metanol	59
3.3.2.4	[{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n em etanol	59
3.3.2.5	[{Co(py ₂ en)} ₂ (spiro)](ClO ₄) _n	60
3.3.2.6	[{Co(1,3-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n	60
3.3.2.7	[{Co(1,2-py ₂ pn)} ₂ (spiro)](BF ₄) _n	60
3.3.2.8	[Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)] ³⁺	61
3.3.2.9	[Co(phen) ₃] ²⁺	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1	py ₂ en, 1,3-py ₂ pn e 1,2-py ₂ pn	62
4.1.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	63
4.1.2	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - ¹ H-RMN	65
4.1.3	Espectrometria de massas	67
4.2	DHBQH ₂	69
4.2.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	70
4.2.2	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - ¹ H-RMN	71
4.2.3	Espectrometria de massas	72
4.3	[Co(DHBQ)(1,3-py ₂ pn)] ⁺ e [Co(DHBQ)(py ₂ en)] ⁺	73
4.3.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	74
4.4.2	Estrutura Cristalina	77

4.4.3	Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital.....	88
4.5	Complexos dinucleares de cobalto com ligante spiroH ₄	90
4.5.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	91
4.5.2	Espectrometria de massas	97
4.5.3	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível	97
4.5.4	Estrutura Cristalina	99
4.5.5	Condutividade elétrica	103
4.3	[Co(bpy)(1,3-py ₂ pn)] ³⁺	104
4.3.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho ..	105
4.3.2	Estrutura Cristalina	107
4.3.3	Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital...	111
4.6	[Co(phen) ₃] ²⁺	113
4.6.1	Análise Química Elementar	113
4.6.2	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho ..	114
4.6.3	Estrutura Cristalina	115
4.6.4	Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital...	121
5	CONCLUSÃO	123
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
	ANEXO 1- Material Suplementar.....	130

1 INTRODUÇÃO

No início da década de 50, Mulliken e Szent-Gyorgyi começavam a discutir possibilidades de que as moléculas poderiam possuir propriedades condutoras. Entretanto, o marco do surgimento da eletrônica molecular é comumente vinculado a um estudo conduzido por Aviram e Ratner em 1974.¹ Nele, os pesquisadores propuseram um modelo de um diodo retificador molecular, no qual uma molécula orgânica respondia a um campo magnético aplicado e as propriedades retificadoras surgiam.^{2,3} Para que a molécula desempenhasse tais propriedades era necessário possuir um sistema π doador e um sistema π acceptor de elétrons, intermediados por um segmento com ligações σ .¹⁻³

O uso de estruturas moleculares em dispositivos eletrônicos oferece uma ampla variedade de propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, as quais podem podendo ser ajustadas por meio da modificação de sua estrutura. Além disso, dispositivos moleculares podem ser produzidos utilizando mecanismos de automontagem e reconhecimento molecular.¹

A investigação de novos sistemas moleculares funcionais com propriedades controláveis tem despertado grande interesse na área da química de materiais, impulsionada pela sua ampla aplicabilidade,⁴ especialmente na miniaturização de dispositivos de alto desempenho, destinados ao armazenamento de informações, processamento de sinais e sensores.⁵⁻⁹

Dentre esses sistemas, há uma atenção considerável nos que exibem biestabilidade eletrônica, caracterizada pela capacidade do composto em exibir dois estados eletrônicos distintos, dependentes de parâmetros externos.¹⁰ 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.¹¹⁻¹³ Nesse contexto, destacam-se os sistemas que exibem Tautomeria de Valência (VT).⁷

1.1 Tautomeria de Valência

Quando a química redox de compostos de coordenação é abordada, a atenção recai predominantemente no centro metálico.¹⁴ No entanto, a capacidade

dos ligantes orgânicos em sofrer mudanças de estado redox, comumente chamados de redox-ativos ou não inocentes, resultou em uma significativa expansão nessa área, inclusive para o reconhecimento da tautomeria de valência.^{14,15}

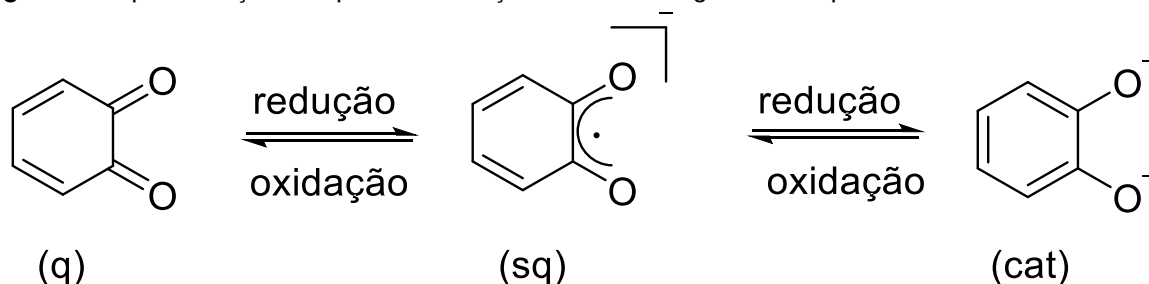
A VT é um fenômeno que, na maioria das vezes, ocorre em compostos de coordenação contendo íons metálicos do tipo $3d^n$ ($4 \leq n \leq 7$)¹⁶ e ligantes orgânicos redox-ativos.¹⁷ Esse fenômeno corresponde a uma transferência intramolecular reversível entre o centro metálico e o ligante redox-ativo,^{18,19} acompanhada de mudança no estado de *spin* das espécies envolvidas, formando dois estados eletrônicos distinguíveis denominados isômeros redox ou tautômeros.²⁰ Essa interconversão é influenciada por diferentes fatores como temperatura, pressão, luz, raios X, campos magnético e elétrico.^{14,17,21}

Como os estados eletrônicos dos tautômeros de valência variam consideravelmente em suas propriedades, a VT tem sido investigada para possíveis aplicações em dispositivos moleculares.^{9,18,22} Entre os sistemas mais investigados para explorar esse fenômeno estão os complexos octaédricos de cobalto com ligantes do tipo *o*-dioxolenos.^{23,24}

1.2 Ligantes Redox-Ativos do Tipo *o*-dioxolenos

Os ligantes do tipo *o*-dioxolenos se destacam como escolhas atraentes para o estudo do fenômeno da VT devido ao baixo grau de deslocalização dentro do anel quelato metalociclo. Isto proporciona, em termos de estado de oxidação bem definidos, uma descrição localizada de carga nos complexos metálicos.²⁵ Conforme representado na Figura 1, esses ligantes podem assumir três estados de oxidação, quinonas (q), radicais semiquinonatos (sq) e catecolatos (cat).²⁶

Figura 1. Representação das possíveis reações redox nos ligantes do tipo *o*-dioxolenos.

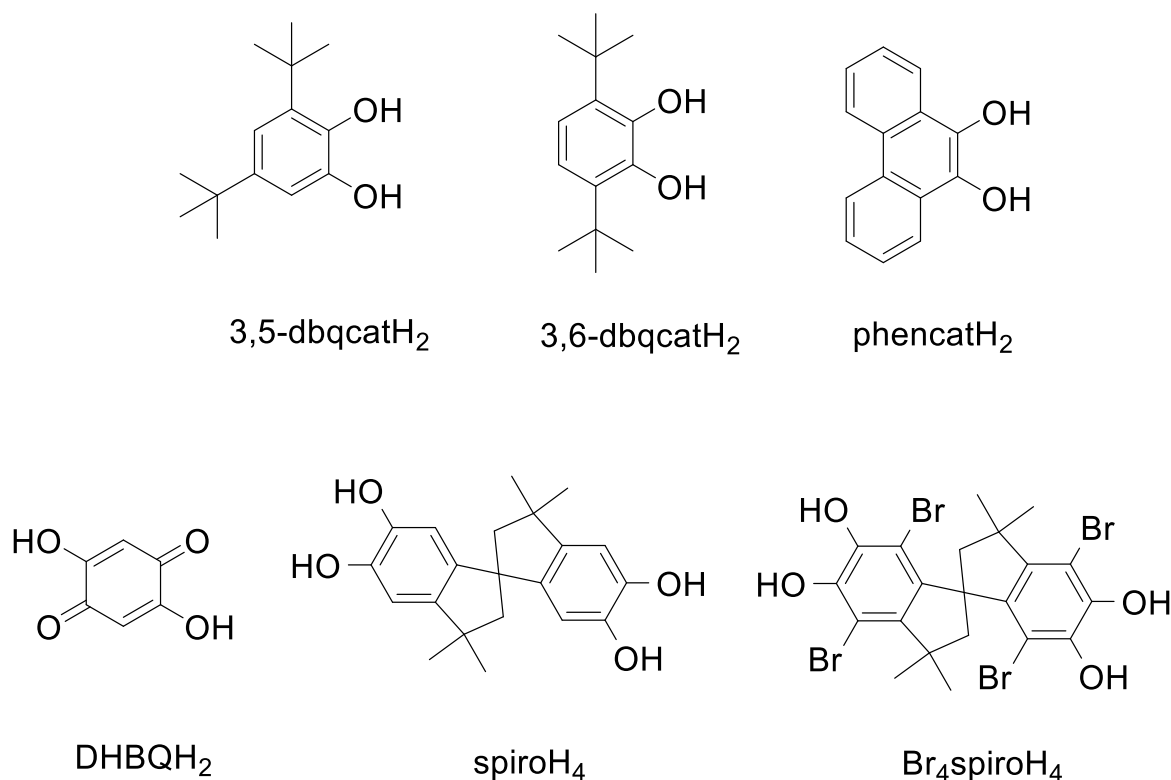


Entre as três formas eletrônicas dos ligantes do tipo *o*-dioxolenos, a quinona, uma dicetona cíclica totalmente conjugada, se comporta como um ligante doador fraco de elétrons, sendo assim, as formas semiquinonato e catecolato são os modos de coordenação mais comuns.²⁷

Os ligantes na forma dianiônica, catecolato, se ligam como fortes doadores σ e π a íons metálicos em alto estado de oxidação, enquanto os ligantes na forma semiquinonato apresentam um elétron desemparelhado no orbital molecular π^* contribuindo para propriedades magnéticas únicas.²⁷

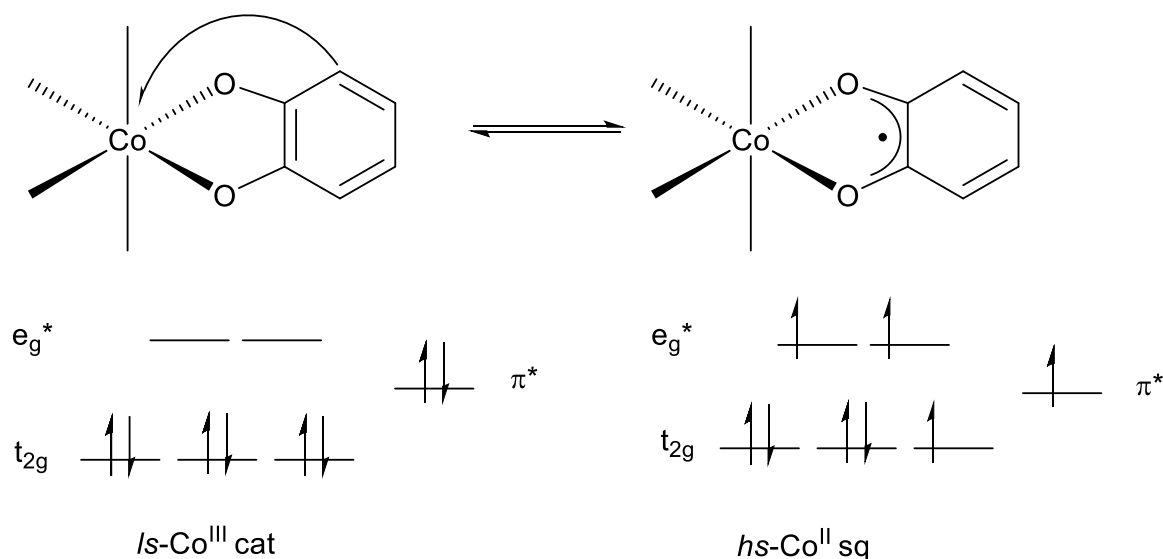
Dos ligantes redox-ativos do tipo *o*-dioxolenos utilizados na formação de complexos de cobalto para investigação da VT, podem-se destacar, conforme Figura 2; 3,5-di-*tert*-butilcatecol (3,5-dbcath₂); 3,6-di-*tert*-butilcatecol (3,6-dbqcatH₂); 9,10-dihidroxifenantreno (phencath₂)^{23,28}; 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (DHBQH₂)^{23,29,30} e ligantes do tipo espiro, compostos orgânicos com pelo menos dois anéis unidos por meio de um único átomo,³¹ como os ligantes 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis-indano-5,5',6,6'-tetrol (spiroH₄) e 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis-indano-4,4',7,7'-tetrabromo-5,5',6,6'-tetrol (Br₄spiroH₄).³²⁻³⁴

Figura 2. Ligantes redox-ativos mais comumente utilizados em complexos que exibem VT.



A rede estendida de ligações π nesses ligantes permite não apenas estabilizar espécies radicais, mas também favorecer reações reversíveis com o centro metálico que podem envolver a formação de radicais.³⁵ Assim, considerando os complexos octaédricos de cobalto com ligantes do tipo *o*-dioxolenos, pode-se observar pelo esquema apresentado na Figura 3, que a transferência eletrônica intramolecular ocorre de um ligante do tipo *o*-dioxoleno na forma catecolato para um íon cobalto(III) *spin* baixo (do inglês *low spin*, *ls*) formando uma espécie do cobalto(II) *spin* alto (do inglês *high spin*, *hs*) coordenado ao *o*-dioxoleno na forma radicalar semiquinonato.

Figura 3. Representação esquemática da transferência eletrônica intramolecular induzida em complexos octaédricos de cobalto com ligantes redox-ativos do tipo *o*-dioxolenos.



Os tautômeros ilustrados na Figura 3 indicam que, configuração de *spin* baixo, *ls*-Co^{III}cat, apenas os orbitais de menor energia centrados no metal, t_{2g} , estão preenchidos. Já na configuração de *spin* alto, representada por *hs*-Co^{II}sq, ocorre a ocupação de orbitais antiligantes (e_g^*).

Essa observação salienta a importância da análise dos orbitais envolvidos na formação de sistemas sujeitos à VT para compreensão da estrutura eletrônica dos tautômeros envolvidos. Além disso, é por meio das energias relativas desses orbitais em cada um dos estados e também na ocupação deles que dados de diferentes técnicas experimentais podem ser interpretados.

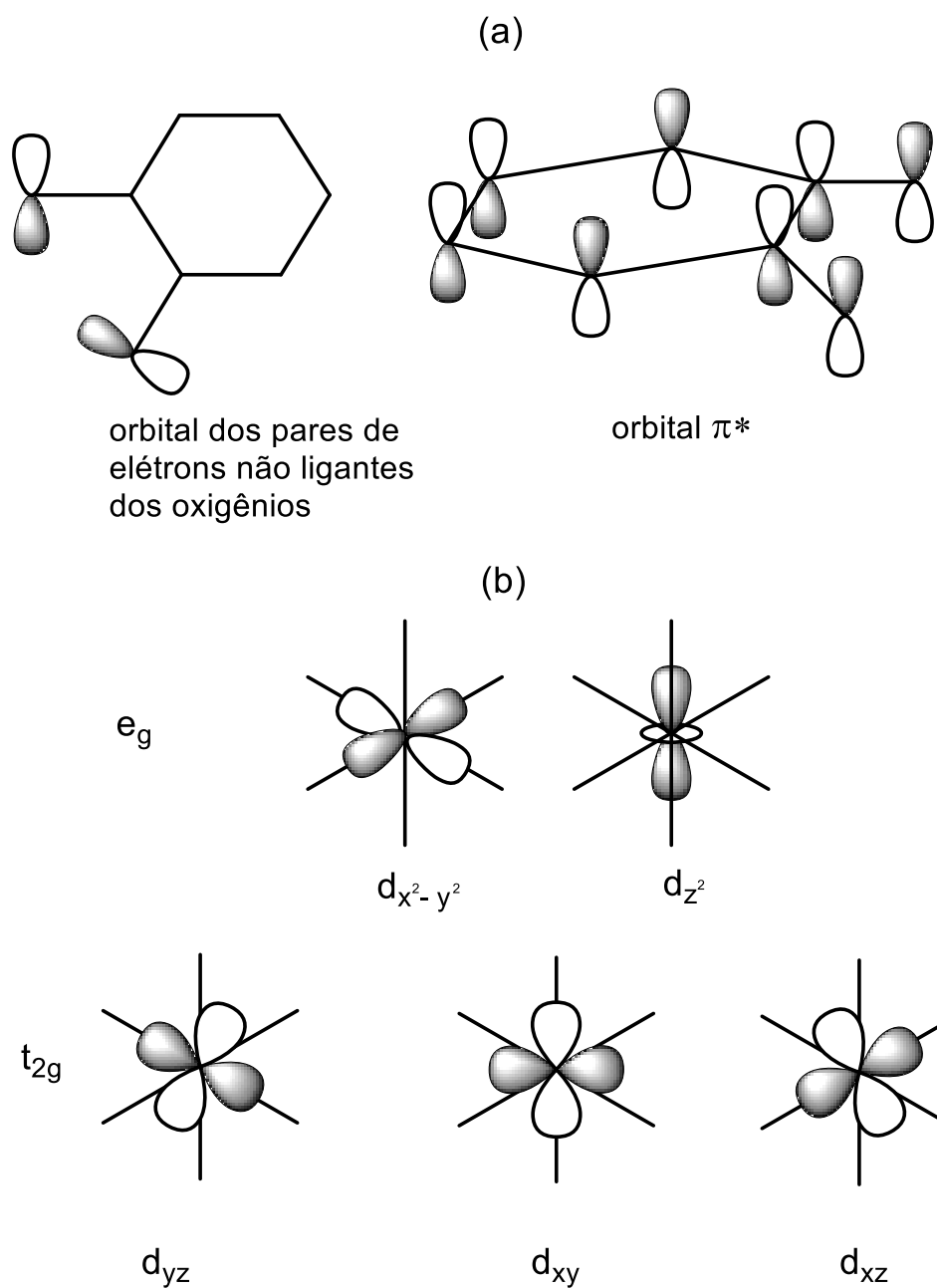
1.2.1 Orbitais Moleculares e Termodinâmica

Os orbitais de fronteira dos ligantes redox-ativos possuem energias próximas dos orbitais *d* de valência dos metais de transição, permitindo assim processos redox dentro de uma estreita faixa de potencial entre metal e ligante.^{27,36}

A Figura 4 apresenta os orbitais de fronteira do ligante redox-ativo do tipo *o*-dioxoleno no grupo de ponto C_{2v} , e dos orbitais *d* de valência do metal, os quais, coordenados exibem VT. Um dos orbitais moleculares do ligante do tipo *o*-dioxoleno está localizado no plano do anel sobre os átomos de oxigênio e se refere aos pares de elétrons não ligantes dos átomos de oxigênio que, na forma mais oxidada, quinona, é o orbital ocupado de mais alta energia (*HOMO*, do inglês *highest occupied molecular orbital*).³⁷

O segundo é o orbital π^* perpendicular ao plano do anel que, na forma quinona, é o orbital desocupado de menor energia (*LUMO*, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*). Esse orbital é ocupado por um elétron quando está na forma semiquinonato ou por um par de elétrons quando na forma catecolato. É esse orbital que determina as características redox dos ligantes do tipo *o*-dioxoleno.³⁷

Figura 4. Representação dos orbitais (a) de fronteira do ligante do tipo *o*-dioxoleno e (b) *d* de valência do metal.



Legenda. As regiões sombreadas indicam o sinal da função de onda negativo. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. **Fonte.** Figura adaptada de Shultz³⁷.

Os orbitais d (representação t_{2g}) do metal possuem simetria adequada para interagir com os orbitais π^* do ligante tipo *o*-dioxoleno resultando em ligações π . Por outro lado, os orbitais d (representação e_g^*) interagem com orbitais dos pares de elétrons não ligantes do oxigênio formando ligações σ .³⁷

Para que a transferência eletrônica e a mudança de multiplicidade ocorram simultaneamente, são necessárias condições específicas. A mistura dos orbitais do ligante e do íon metálico é considerada moderada, resultando em orbitais moleculares com caráter individual do ligante e do metal, o que permite um grau de interação entre ambos, favorecendo sua ligação.³⁷

Assim, considerando os tautômeros de cobalto, a forma *ls*-Co^{III} assume a configuração eletrônica $(t_{2g})^6$ e a forma *hs*-Co^{II} a configuração $(t_{2g})^5(e_g^*)^2$. A ocupação dos orbitais e_g^* resulta em comprimentos de ligação Co-O/N cerca de 0,16–0,22 Å mais longos.^{19,23}

1.3 Primeiro Relato sobre a Tautomeria de Valência

Em 1980, Buchanan e Pierpont³⁸ desenvolveram o primeiro sistema que exibia VT, por meio da síntese entre o tetrâmero $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2]_4$, sendo 3,5-dbsq = 3,5-di-*terc*-butilsemiquinonato, e o ligante bpy em tolueno.

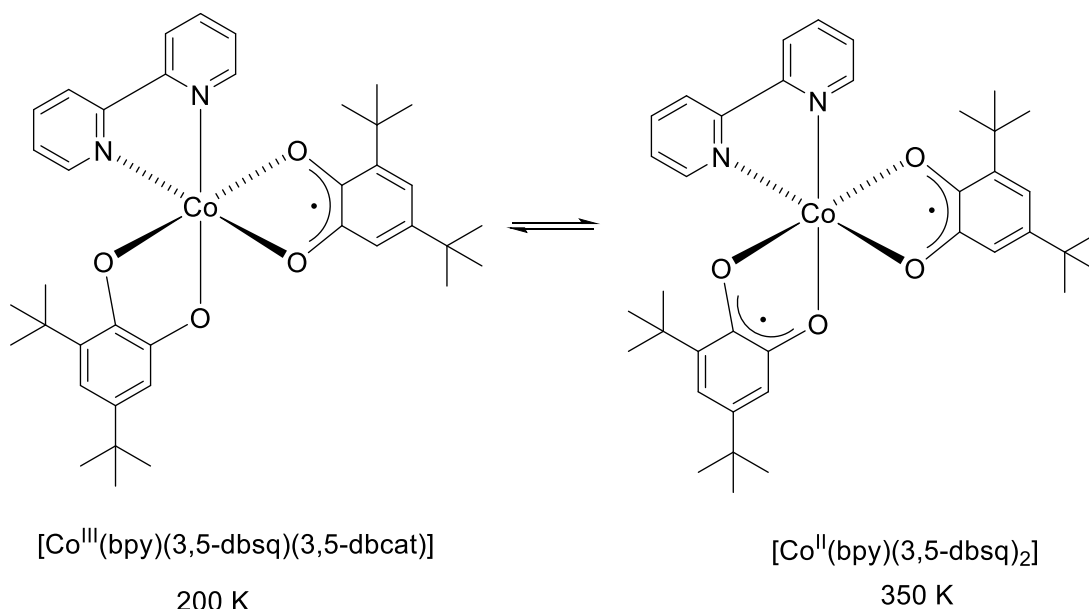
Dados da caracterização das propriedades magnéticas revelaram que à temperatura ambiente e no estado sólido o complexo $[\text{Co}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{bpy})]$, 3,5-dbcat = 3,5-di-*terc*-butilcatecolato, apresentava momento magnético relativo a $S = \frac{1}{2}$. Entretanto, medidas de suscetibilidade magnética da solução a 200 K e 350 K indicavam que esses valores variavam dependendo da temperatura.^{27,38,39}

O valor de suscetibilidade magnética medida a 350 K era muito próximo ao tetrâmero $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2]_4$, enquanto a 200 K era próximo ao momento medido no estado sólido do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{bpy})]$. Entretanto, as medidas magnéticas não foram conclusivas, visto que $S = \frac{1}{2}$, também poderia indicar um complexo de cobalto(II) *spin* baixo, resultado de uma forte interação antiferromagnética entre o íon metálico paramagnético e o radical semiquinonato.^{27,38–40}

Medidas de difração de raios X de monocristais revelaram comprimentos de ligação metal-ligante característicos de Co^{III} e os ligantes na forma semiquinonato e catecolato.^{27,38} Em solução, porém, a dependência da temperatura nas propriedades

magnéticas e espectrais admitiu a existência de duas formas tautoméricas em equilíbrio, como mostrado na Figura 5.³⁹

Figura 5. Equilíbrio entre as duas formas tautoméricas $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})(3,5\text{-dbsq})_2]$.



Pôde-se observar que com o aquecimento houve a transferência eletrônica do ligante diamagnético na forma catecolato (3,5-dbcatt) para o íon metálico cobalto(III) *spin* baixo resultando em uma forma tautomérica cobalto(II) *spin* alto com o ligante paramagnético na forma semiquinonato (3,5-dbsq).²³

1.4 Indução Térmica na Tautomeria de Valência

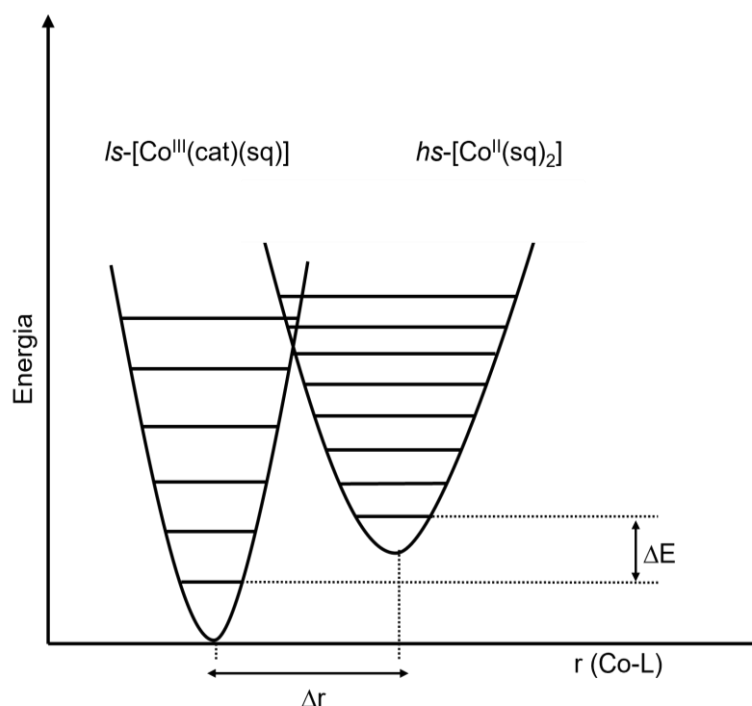
Após o aquecimento e resfriamento do complexo sintetizado por Buchanan e Pierpont³⁸ é que as transições de VT foram observadas pela primeira vez e devido à sua simplicidade instrumental a variação de temperatura continua sendo o método mais comum de estimular uma VT.¹⁹

A indução térmica nas transições tautoméricas de valência em complexos Co-dioxoleno tem como força motriz a variação da entropia, visto que a transição para comprimentos de ligação mais longos é acompanhada por um grande aumento de entropia devido a uma maior densidade de níveis vibracionais na forma *hs-Co*.³⁷

O processo de transição dos tautômeros pode ser representado pelo

diagrama unidimensional de energia potencial, apresentado na Figura 6. As duas curvas de energia potencial harmônico representam as espécies $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2]$, em que a energia potencial está em função da coordenada de reação r . Visto que a transferência eletrônica intramolecular tem como consequência a mudança no comprimento de ligação Co-o-dioxoleno (Co-L), pode-se considerar que a coordenada de reação é equivalente à deformação axial totalmente simétrica dos modos vibracionais Co-L. A taxa de relaxamento de um estado para o outro é controlada pela energia térmica necessária para superar a barreira de energia livre entre as duas curvas.⁴¹

Figura 6. Representação dos poços de energia potencial para o processo de interconversão tautomérica.



1.5 Ligantes Auxiliares

Até o momento, discutiu-se o papel dos ligantes redox-ativos e o íon metálico para a compreensão da VT. No entanto, um sistema que exhibe tal fenômeno também inclui um ligante que permanece inalterado em sua estrutura eletrônica durante a transferência eletrônica intramolecular. Esse ligante é comumente referido como auxiliar, redox-inativo, ancilar, espectador ou inocente.

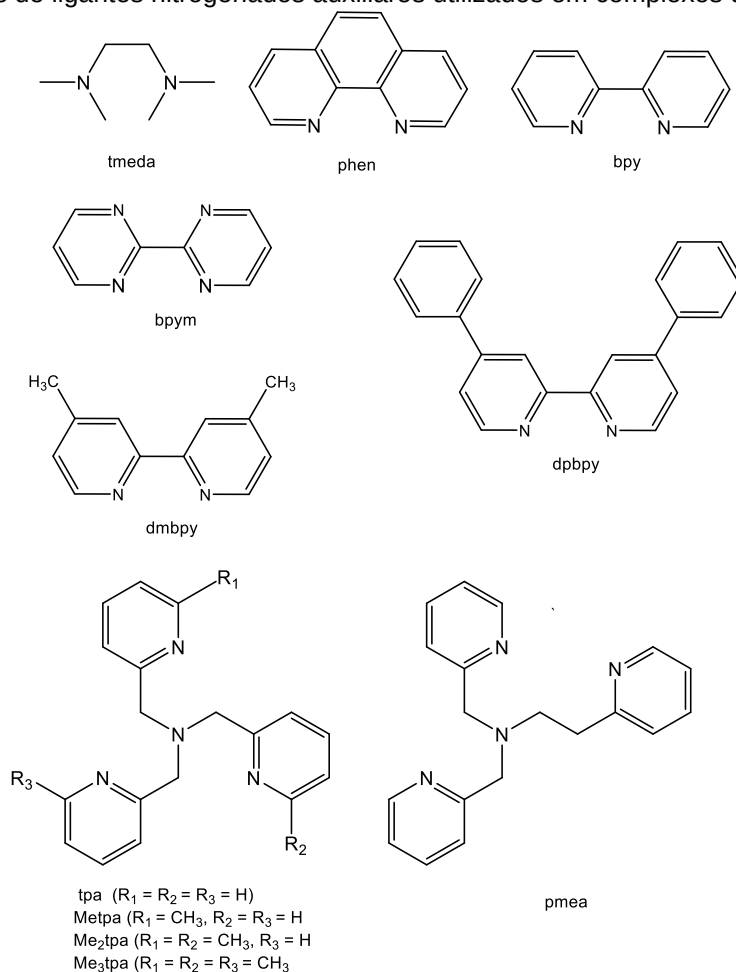
Os ligantes auxiliares têm uma influência fundamental na modulação das transições tautoméricas, indo além de simplesmente completar a esfera de coordenação, já que suas propriedades eletrônicas e estéricas desempenham um

papel essencial nesse processo.¹⁹

A fim de compreender os tipos de ligantes auxiliares escolhidos no processo de investigação da VT deve-se levar em consideração que as formas dos três estados de oxidação dos ligantes do tipo o-dioxolenos exibem carga negativa ou neutra, uma característica comum na maioria dos ligantes redox-ativos. Caso o ligante redox-ativo possuísse uma carga positiva essa ligação seria enfraquecida, resultado de uma redução da basicidade de Lewis.⁴²

Assim, os ligantes auxiliares mais utilizados, conforme ilustrado na Figura 7, são os ligantes neutros nitrogenados bi e tetradentados, como por exemplo, tetrametiletilenodiamina (tmeda), o-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bpy), 2,2'-bipirimidina (bpym), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmbpy), 2-(2-piridil)-N,N-bis-(2-piridilmetil)etilenodiamina (pme), 4,4'-difenil-2,2'-bipiridina (dpbpy), tris(2-piridilmetil)amina (tpa) e seus derivados.^{19,23,37,43}

Figura 7. Exemplos de ligantes nitrogenados auxiliares utilizados em complexos que exibem VT.



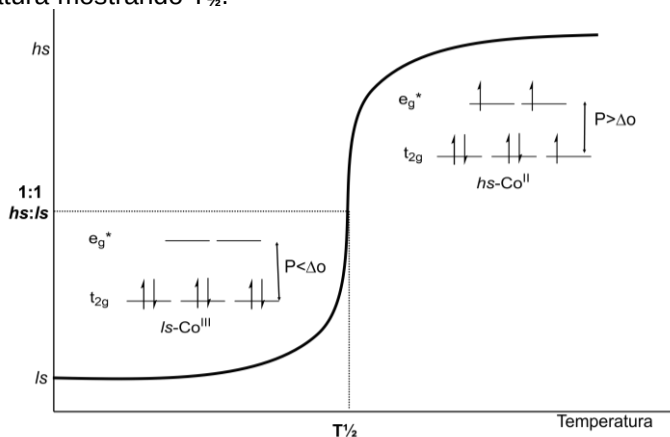
Em suma, pode-se dizer que um sistema que exibe VT consiste estruturalmente de, pelo menos, um íon metálico, um ligante redox-ativo e um ligante auxiliar. Os ligantes auxiliares, comparativamente aos processos redox do íon metálico, demandam potenciais maiores para sua ocorrência, motivo pelo qual não há transferência formal de carga com eles, o que os tornam inocentes em termos de reatividade redox.⁴⁴

1.5.1 Interferência dos ligantes auxiliares na Tautomeria de Valência

Em geral, vários fatores adicionais à unidade metal-ligante redox-ativo influenciam a manifestação da VT. Dentre estes, destacam-se os ligantes auxiliares. A escolha desse ligante é uma das principais ferramentas usadas para se modular a presença de uma determinada espécie tautomérica em detrimento de outra a uma dada temperatura. Isso porque o tipo de ligante auxiliar pode alterar a separação energética entre as duas formas tautoméricas e assim, modificar a temperatura na qual as duas formas coexistem em quantidades iguais ($T_{1/2}$).⁴⁴

A Figura 8 representa a $T_{1/2}$ em uma transição tautomérica hipotética em um complexo octaédrico de cobalto. Nesse exemplo, a transição $ls\text{-Co}^{\text{III}}$ para $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ ocorreu em uma faixa estreita de temperatura, no entanto, tal uniformidade não é sempre garantida. Em muitas aplicações potenciais, é desejável que $T_{1/2}$ esteja próximo da temperatura ambiente, portanto, o desenvolvimento de controle e a capacidade de ajustar essa temperatura são de suma importância.¹⁶

Figura 8. Exemplo genérico de uma curva para configuração eletrônica octaédrica de $ls\text{-Co}^{\text{III}}$ e $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ em função da temperatura mostrando $T_{1/2}$.



Fonte. Figura adaptada de Brooker e Kitchen¹⁶.

A variação nos valores de $T_{1/2}$ está diretamente associada à alteração na energia do desdobramento do campo ligante (Δ_o), sendo influenciada pelas variações na capacidade σ doadora do ligante auxiliar, que impacta diretamente no nível energético dos orbitais e_g^* , e também pela retrodoação π , que afeta o nível energético dos orbitais t_{2g} do íon metálico.^{27,37} Assim, ligantes doadores σ promovem a estabilização da forma $ls\text{-Co}^{III}$ em relação à $hs\text{-Co}^{II}$, e os ligantes π retrodoadores favorecem a estabilização da forma $hs\text{-Co}^{II}$.⁴⁴

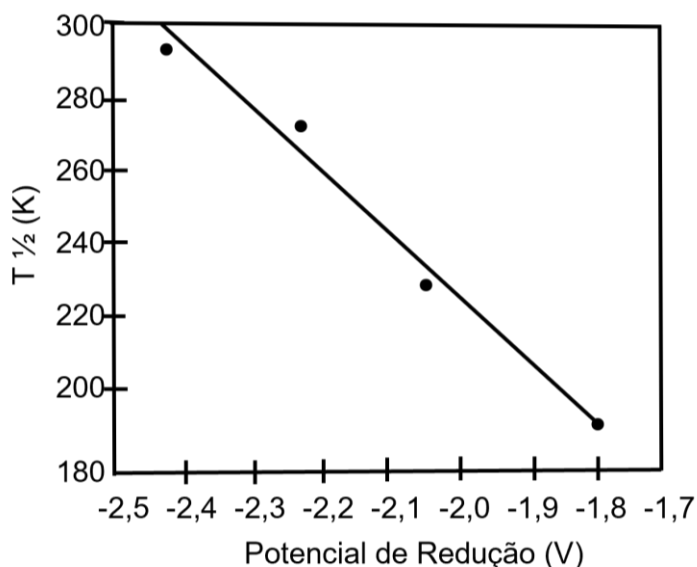
A partir dessas observações, Adams *et al.* estabeleceram uma correlação entre $T_{1/2}$ de uma série de complexos e a estrutura eletrônica de ligantes aromáticos nitrogenados auxiliares.⁴³ Essa correlação foi deduzida por meio de espectros de absorção eletrônica medidos em diferentes temperaturas, revelando que os valores de $T_{1/2}$ diminuem na mesma ordem que os potenciais de redução (E_{red}) dos ligantes auxiliares aumentam, ou seja, se tornam mais positivos.³⁷

A Tabela 1 e a Figura 9 destacam a relação entre os E_{red} dos ligantes dmpby, bpy, phen e bpym, e as $T_{1/2}$ para seus respectivos complexos de cobalto com ligantes redox-ativos derivados de 3,5-di-*terc*-butilquinona (3,5-dbq). Dentre os 4 ligantes nitrogenados apresentados na Tabela 1, o ligante bpym possui o maior E_{red} resultando na menor $T_{1/2}$.

Tabela 1. Valores de $T_{1/2}$ e E_{red} de compostos com diferentes ligantes nitrogenados.

Ligante N-N	E_{red} (V)	Complexo	$T_{1/2}$ (K)
dmpby	-2,40	[Co(3,5-dbq) ₂ (dmpby)]	286,6
bpy	-2,18	[Co(3,5-dbq) ₂ (bpy)]	277
phen	-2,04	[Co(3,5-dbq) ₂ (phen)]	226,6
bpym	-1,80	[Co(3,5-dbq) ₂ (bpym)]	190

Figura 9. Gráfico representando a dependência da $T_{1/2}$ com o potencial de redução dos ligantes auxiliares nitrogenados dmpby, bpy, phen, bpym.



Fonte. Figura adaptada de Shultz³⁷.

Os ligantes auxiliares nitrogenados com potenciais de redução mais elevados apresentam uma menor energia dos orbitais π^* (LUMO). Esses orbitais, que estão desocupados, possuem simetria adequada para interagir com os orbitais metálicos ocupados do tipo π (t_{2g}), conseqüentemente, a retrodoação π estabiliza o tautômero na forma $hs-Co^{II}$ reduzindo assim $T_{1/2}$.^{37,45}

1.6 Influência do Solvente na Tautomeria de Valência

Além dos ligantes redox-ativos e auxiliares, outros fatores podem influenciar na modulação das transições tautoméricas como a escolha dos ânions, empacotamento cristalino⁴⁶, interações intermoleculares e presença de solvente na estrutura cristalina.^{43,47,48}

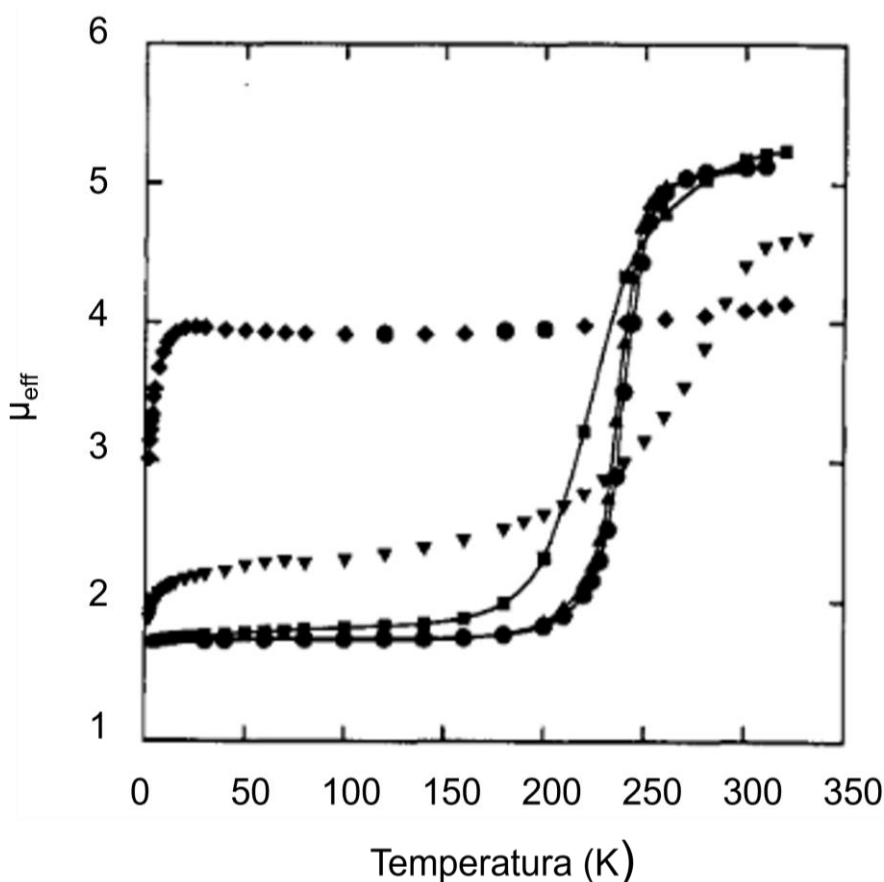
Adams *et al.*⁴³ reportaram um dos primeiros estudos sobre o efeito do solvente na VT, a partir da investigação de cristais de $[Co(diox)_2(phen)]$, onde diox = 3,5-dbsq e/ou 3,5-dbcatt. Cristais solvatados com tolueno, clorobenzeno, não solvatados pela recristalização com metilcicloexano e não solvatados obtidos pelo aquecimento à vácuo de $[Co(diox)_2(phen)] \cdot C_6H_5CH_3$, foram investigados quanto a dependência da temperatura nas medidas de suscetibilidade magnética.

O resultado dessa investigação, representado pela Figura 10, revela que

cristais solvatados de tolueno exibem uma $T_{1/2}$ de aproximadamente 240 K. Enquanto isso, a amostra recristalizada a partir de metilciclohexano permanece como $hs-Co^{II}$ entre 2-320 K, ao passo que a amostra não solvatada, obtida pelo aquecimento à vácuo de cristais solvatados de tolueno, é predominantemente $ls-Co^{III}$ a temperaturas abaixo de 150 K e converte-se em $hs-Co^{II}$ a 330 K. Observa-se que a transição de $ls-Co^{III}$ para $hs-Co^{II}$ ocorre de maneira mais gradual nas formas não solvatadas.^{43,45}

Os cristais solvatados de clorobenzeno também apresentam VT, porém essa transição ocorre a uma temperatura mais baixa e de forma mais gradual. Assim, pode-se admitir que moléculas de solvente desempenham um papel significativo na transformação abrupta do complexo.⁴³

Figura 10. Gráfico do momento magnético efetivo (μ_{eff}) versus temperatura de $\blacklozenge$ $[Co(diox)_2(phen)]$ recristalizado a partir de metilciclohexano ($\blacksquare$) $[Co(diox)_2(phen)] \cdot C_6H_5Cl$; ($\bullet$) $[Co(diox)_2(phen)] \cdot C_6H_5CH_3$ aumento da temperatura ($\blacktriangle$) $[Co(diox)_2(phen)] \cdot C_6H_5CH_3$ diminuição da temperatura ($\blacktriangledown$) $[Co(diox)_2(phen)] \cdot C_6H_5CH_3$ aquecido sob vácuo.

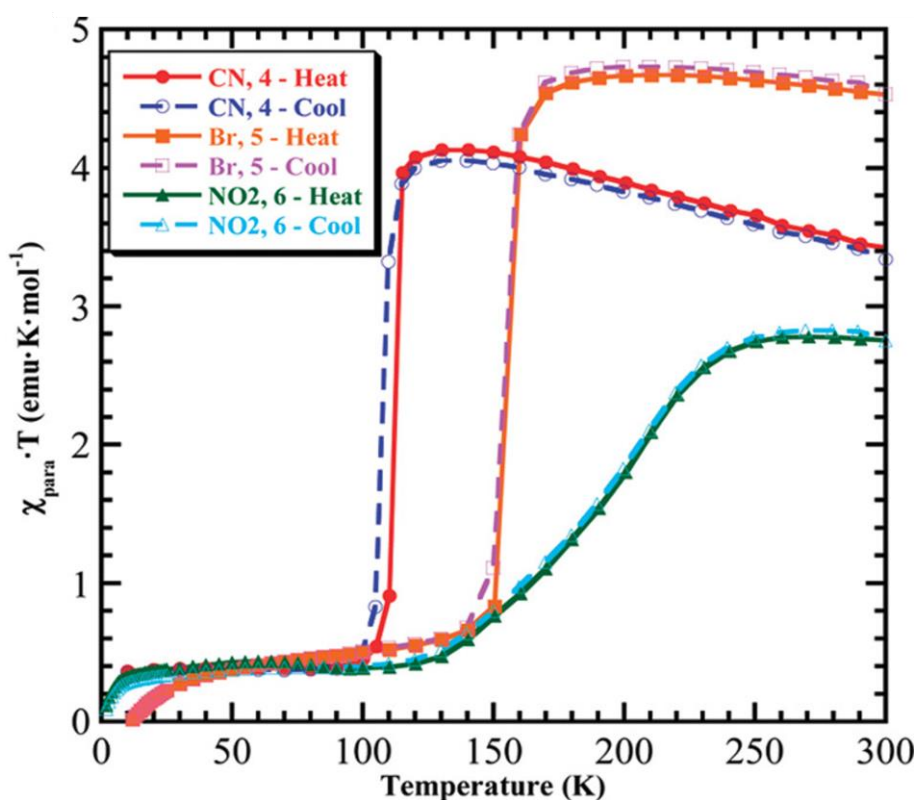


Fonte. Figura adaptada de Adams *et al.*⁴³.

No trabalho de Ribeiro *et al.*, cristais de $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-NO}_2\text{-py})_2]\cdot\text{benzeno}$, $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-NO}_2\text{-py})_2]\cdot\text{tolueno}$, $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-CN-py})_2]\cdot\text{benzeno}$ e $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-CN-py})_2]\cdot\text{tolueno}$ foram analisados por difração de raios-X de amostras monocristalinas, a fim de investigar a modulação da VT por meio da solvatação. Nesse estudo, os cristais solvatados ou não, apresentaram VT induzida termicamente, porém seu modo de interconversão é alterado variando o solvente.⁴⁷

Para compreender os resultados obtidos por Ribeiro *et al.* é preciso resgatar o estudo feito por Schmidt *et al.*, demonstrado na Figura 11. Pode-se observar que a VT por indução térmica para o complexo $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-NO}_2\text{-py})_2]$ não é cooperativa e ocorre em uma ampla faixa de temperatura exibindo $1s\text{-Co}^{\text{III}}$ puro abaixo de 110 K, com $T_{1/2}$ próximo de 200 K. Já para o complexo $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-CN-py})_2]$ a VT é cooperativa e a transição ocorre de forma abrupta, exibindo $1s\text{-Co}^{\text{III}}$ abaixo de 100 K e com $T_{1/2}$ aproximadamente 110 K.^{47,49}

Figura 11. Gráfico de suscetibilidade magnética dos complexos $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-CN-py})_2]$, $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-NO}_2\text{-py})_2]$ e $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-Br-py})_2]$.



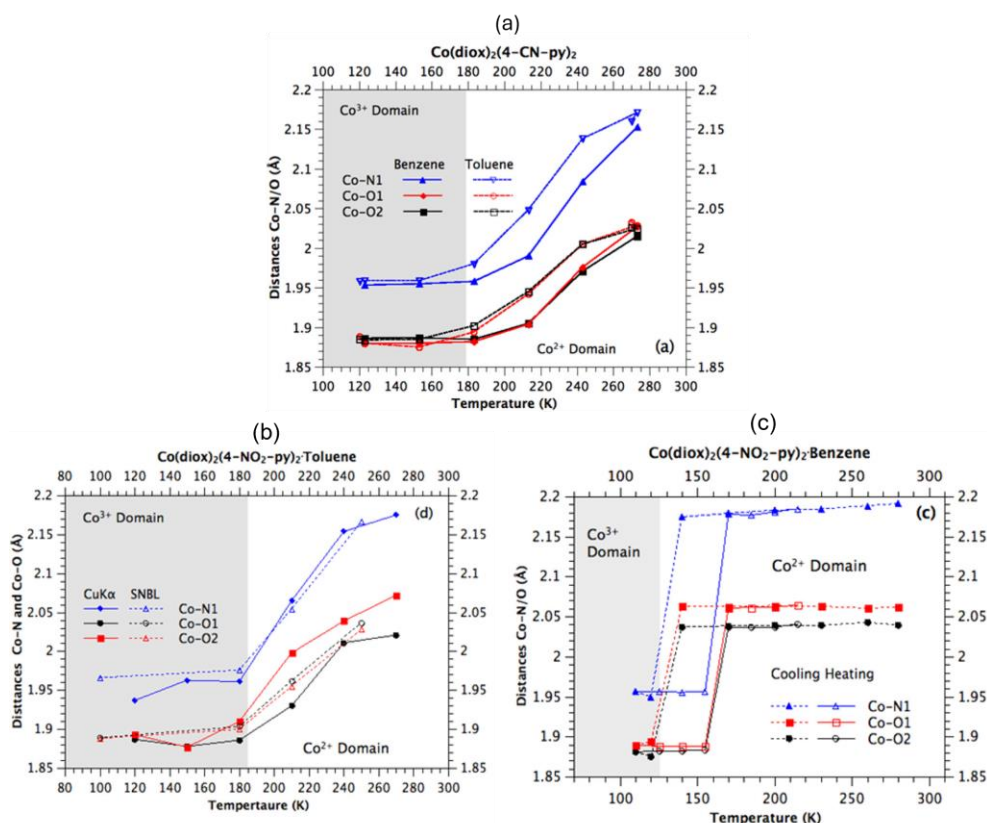
Fonte. Figura adaptada de Schmidt *et al.*⁴⁹.

Ribeiro *et al.* mostraram, Figura 12, que para o complexo $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-CN-py})_2]$, a inclusão de tolueno ou benzeno na rede cristalina alterou o modo de interconversão tautomérica passando a baixa cooperatividade e $T_{1/2}$ próximo de 220 K. Isso pode ser explicado pela presença de moléculas de solvente entre as camadas do cristal levando ao enfraquecimento das interações *terc*-butila, suavizando assim a interconversão tautomérica em função da temperatura.⁴⁷

Os cristais de $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-NO}_2\text{-py})_2]\cdot\text{tolueno}$ apresentaram resultados semelhantes ao não solvatados, com $T_{1/2}$ próximo de 200 K. Por outro lado, $[\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-NO}_2\text{-py})_2]\cdot\text{benzeno}$ revelou uma transição altamente cooperativa com $T_{1/2}$ próximo de 140 K.⁴⁷

Portanto, os trabalhos de investigação dos efeitos da solvatação na VT destacam como a estabilização das espécies *ls*- Co^{III} e *hs*- Co^{II} é sensível ao ambiente de síntese, o que abre um vasto leque de possibilidades para o controle, modulação e otimização da VT em complexos de cobalto.⁵⁰

Figura 12. Gráficos que representam os comprimentos de ligação Co-L (L = N, O) em função da temperatura (a) $\text{Co}(\text{diox})_2(4\text{-CN-py})_2$ solvatados com benzeno e tolueno. (b) $\text{Co}(\text{diox})_2(\text{NO}_2\text{-py})_2$ solvatado com benzeno e (c) $\text{Co}(\text{diox})_2(\text{NO}_2\text{-py})_2$ solvatado com tolueno.

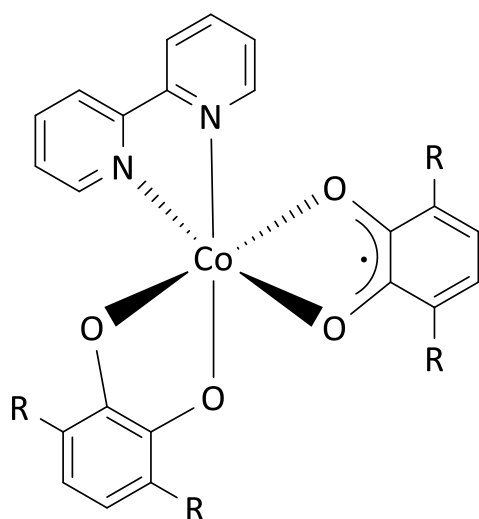


Legenda. linha pontilhada: durante o resfriamento, linha contínua: durante o aquecimento. Os gráficos ilustram a interconversão tautomérica. **Fonte.** Ribeiro *et al.*⁴⁷

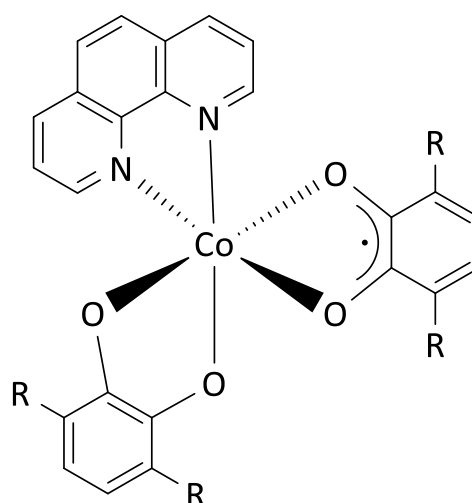
1.7 Outros exemplos de Tautômeros de Valência

Pode-se dizer que a maioria dos sistemas que exibem VT possui ligantes redox-ativos 3,5- ou 3,6-di-*terc*-butil-o-benzoquinona. A partir dessa observação, Zolotukhin *et al.*, 2022, investigaram quatro complexos mononucleares de cobalto com ligantes redox-ativos 3,6-di-isopropil-o-benzoquinona e 3,6-di-ciclohexil-o-benzoquinona e ligantes nitrogenados bpy e phen, representados na Figura 13.²⁰

Figura 13. Complexos octaédricos de cobalto do tipo $[\text{Co}(\text{sq})(\text{cat})\text{L}]$, sendo (1) e (2) sq = 3,6-di-isopropilsemiquinonato e cat = 3,6-di-isopropilcatecolato; (3) e (4) sq = 3,6-di-ciclohexilsemiquinonato e cat = 3,6-di-ciclohexilcatecolato, (1) e (3) L = bpy; (2) e (4) L = phen.



R = **1** isopropil
3 ciclohexil



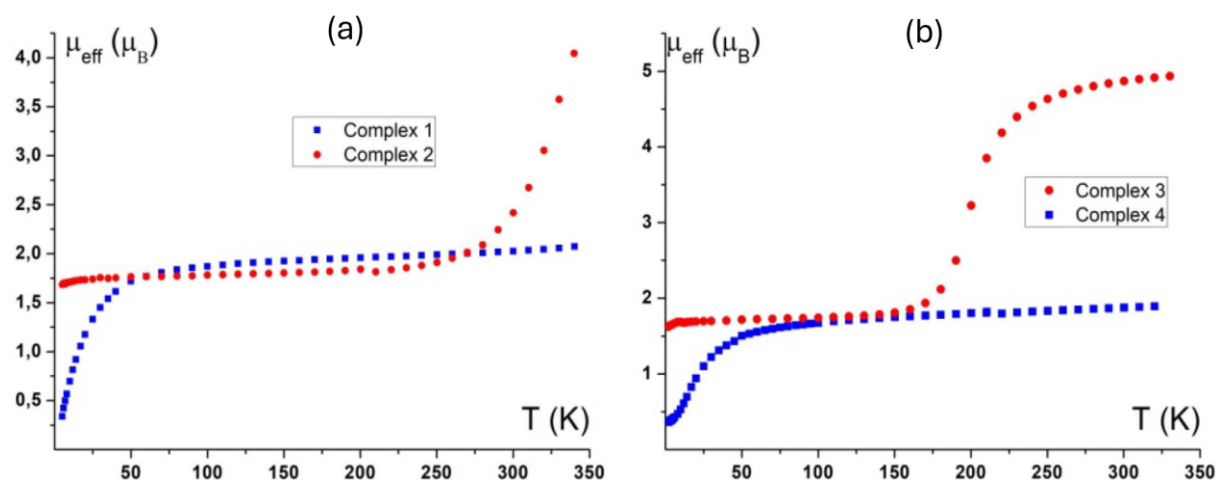
R = **2** isopropil
4 ciclohexil

Dados de estudos das propriedades magnéticas, Figuras 14a e 14b, indicaram para os complexos **1** e **4**, momento magnético efetivo à temperatura ambiente de 2,02 e 1,87 μB , respectivamente. O resfriamento para 50 K resultou em uma alteração muito pequena desses valores sendo agora 1,72 e 1,50 μB , respectivamente. Os valores obtidos foram próximos dos sistemas contendo um elétron desemparelhado, ou seja, complexos na forma $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$, e sem indicação de VT abaixo de 340 K.²⁰

Para o complexo **2**, Figura 14a, não houve alteração significativa do momento magnético entre 2-250 K, o que corresponde à forma $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})]$. O

aquecimento até 340 K levou a um aumento do momento magnético, porém consideravelmente menor do que um sistema contendo íons *hs*-Co^{II} ($S = 3/2$) e dois ligantes *o*-semiquinonatos ($S = 1/2$), o que sugere uma transformação tautomérica de valência incompleta.²⁰

Figura 14. Gráficos do momento magnético efetivo em função da temperatura para os complexos 1,2 (a) e 3, 4 (b).



Fonte. Figura adaptada de Zolotukhin *et al.*²⁰

Analisando a curva de suscetibilidade magnética em função da temperatura do complexo **3**, Figura 14b, tem-se que o valor do momento magnético entre 2-160 K corresponde à forma tautomérica [*l*-Co^{III}(sq)(cat)]. Já entre 160-260K observa-se um aumento acentuado do momento magnético devido à interconversão tautomérica, cujo valor à temperatura ambiente se refere à forma [*hs*-Co^{II}(sq)₂].²⁰

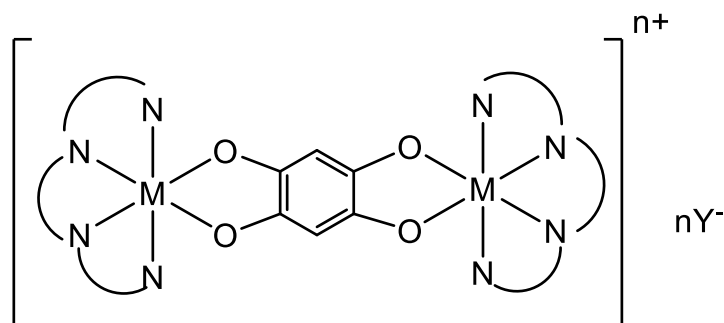
A obtenção de dois novos complexos que exibem VT, **2** e **3**, com ligantes redox-ativos diferentes dos que são comumente utilizados, sugere outras possibilidades de sínteses para a investigação desse fenômeno.

Além dos complexos mononucleares, a tautomeria de valência também pode ser observada em complexos dinucleares, podendo apresentar como característica uma interconversão geral de duas etapas, pois cada centro metálico sofre a transferência de elétrons separadamente, apresentando assim mais de dois estados estáveis em uma mesma molécula.⁵¹

Sistemas moleculares que podem alternar entre dois estados eletrônicos distintos são promissores no campo do magnetismo molecular, porém espécies que podem sofrer essa interconversão entre três estados eletrônicos diferentes são

ainda mais atraentes, sendo de grande interesse para processos mais complexos. Em princípio, os sistemas moleculares de três estados podem ser obtidos com complexos dinucleares que exibem interconversões distintas em cada centro metálico, proporcionando uma VT em duas etapas.³³ Para isso, estabeleceu-se uma conformação estrutural padrão para o estudo desse tipo de interconversão, essa estrutura se baseia em sistemas dinucleares conectados por um ligante di-*o*-quinona (tetraoxolenos) e duas bases nitrogenadas tetradentadas terminais,²⁴ representada na Figura 15.

Figura 15. Representação genérica para sistemas com interconversão em duas etapas, M = metal de transição, Y = contraíon e N₄ = ligante nitrogenado tetradentado.

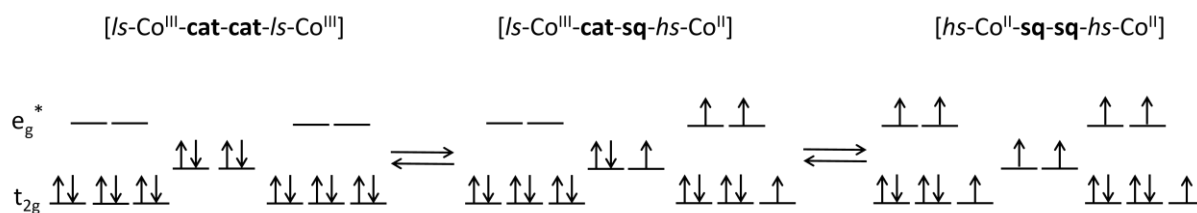


Fonte. Figura adaptada de Chegerev e Starikova²⁴.

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.^{24,33} Na Figura 16, ilustrando a VT em duas etapas para sistemas dinucleares de cobalto com ligante tetraoxoleno, pode-se observar a transferência eletrônica entre os dois íons metálicos e o ligante redox-ativo acontecendo de maneira individual, resultando em três estados eletrônicos diferentes.

No primeiro estado eletrônico, tem-se a configuração [*/s*-Co^{III}-cat-cat-*/s*-Co^{III}], onde a transferência de um elétron do ligante redox-ativo diamagnético catecolato para íon Co^{III} resulta no segundo estado eletrônico [*/s*-Co^{III}-cat-sq-*hs*-Co^{II}]. Para completar a VT de duas etapas, o terceiro estado eletrônico é formado pela transferência de um elétron do ligante redox-ativo na forma catecolato para o segundo íon Co^{III}, resultando em [*hs*-Co^{II}-sq-sq-*hs*-Co^{II}].

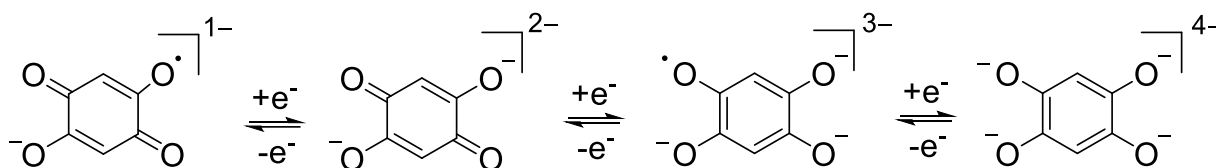
Figura 16. Esquema da VT ocorrendo em duas etapas para sistemas dinucleares de cobalto com ligante redox-ativo do tipo tetraoxoleno.



Para alcançar esse objetivo, é fundamental uma seleção criteriosa do ligante em ponte, garantindo que os potenciais redox do íon metálico e do ligante redox-ativo sejam compatíveis. Além disso, o estado de *spin* desses complexos pode ser influenciado pela geometria e parâmetros eletrônicos dos ligantes auxiliares.^{24,33}

No início do texto, quando foram abordados os ligantes redox-ativos do tipo o-dioxolenos, destacamos o ligante DHBQH₂ como um dos mais estudados na investigação da VT. Esse ligante pode sofrer oxidação de um elétron ou dois processos de redução resultando em espécies com cargas variando de 4- a 1-, Figura 17,²⁴ e é um dos ligantes mais utilizados para projetar sistemas dinucleares.⁵² Entretanto, não foi observada uma VT em duas etapas, o que pode estar relacionado à interação de troca muito forte entre os dois centros magnéticos do ligante redox-ativo, limitando a capacidade redox para mais estados de valência.⁵²

Figura 17. Possíveis reações redox para o ligante DHBQH₂.



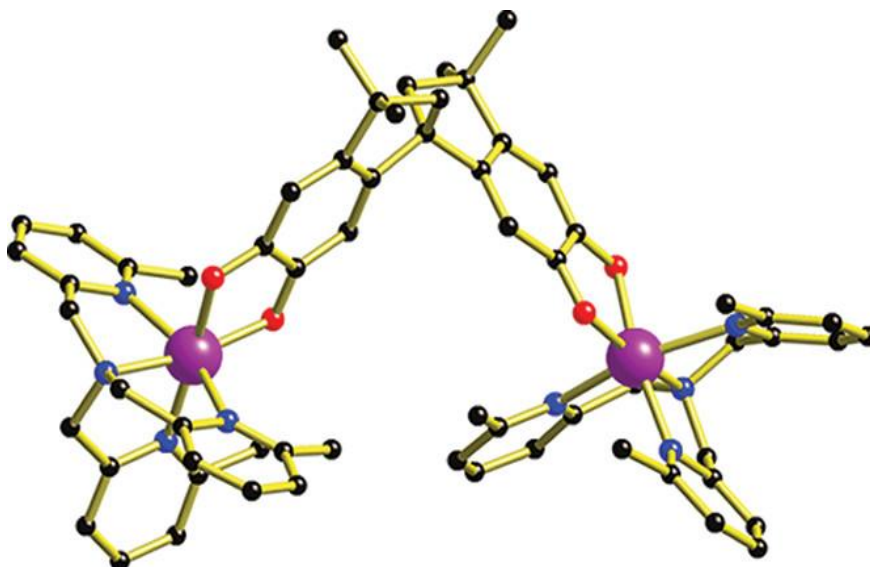
Para contornar esse problema, foi adicionado um grupo funcional entre os dois centros do ligante tetraoxoleno, visando estabilizar o sistema sq-sq. A partir disso, sistemas com ligantes redox-ativos bis-bidentados, spiroH₄ e Br₄spiroH₄, empregando o ligante auxiliar nitrogenado tpa e seus derivados foram investigados.³²⁻³⁴

Um estudo conduzido por Alley *et al.* abordou a síntese e caracterização de três complexos dinucleares de cobalto utilizando o ligante spiroH₄ tetradesprotonado, representado no complexo por spiro, e variando o ligante tpa por meio da metilação do anel piridínico. Esses complexos são representados por [Co₂(spiro)(Me_ntpa)₂]²⁺,

onde $n = 0, 2$ e 3 . A Figura 18 apresenta a estrutura de um desses complexos, o $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2]^{2+}$.³²

A introdução de grupos metila na posição 6 do anel piridínico tem o efeito de aumentar o impedimento estérico na esfera de coordenação do cobalto. Esse ajuste influencia nas propriedades redox, permitindo controlar a distribuição de carga da espécie cobalto-o-dioxoleno.^{32,41}

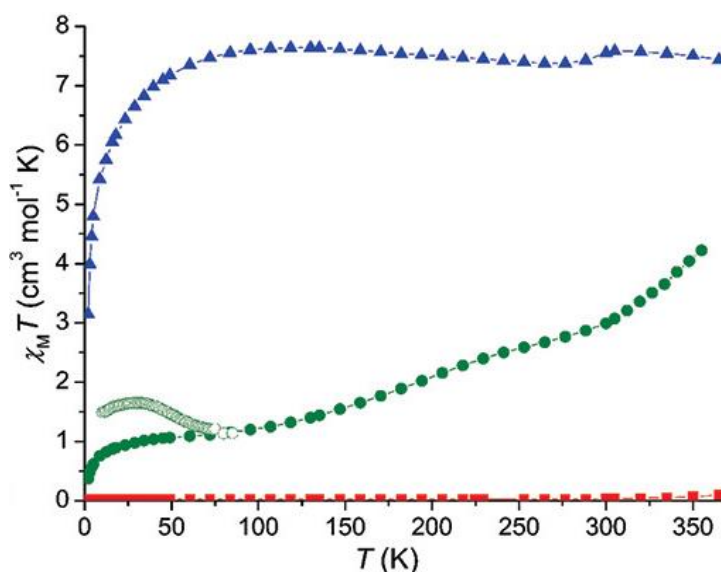
Figura 18. Representação estrutural do complexo $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2]^{2+}$.



Código de cores. roxo: cobalto, vermelho: oxigênio, azul: nitrogênio e preto: carbono. **Fonte.** Boskovic *et al.*³²

Esse estudo revelou por meio de medidas de propriedades magnéticas, representadas na Figura 19, que os complexos com ligantes nitrogenados tpa e Me_3tpa apresentavam as formas $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{spiro}^{\text{cat-cat}})\text{S-Co}^{\text{III}}]^{2+}$ e $[\text{hs-Co}^{\text{II}}(\text{spiro}^{\text{sq-sq}})\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{2+}$, invariantes à temperatura, entre 2 e 360 K. Já no complexo com ligante auxiliar Me_2tpa foi observada a variação da suscetibilidade magnética que condiz com uma sequência de duas etapas, ocorrendo em cada centro metálico a partir da menor temperatura $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{spiro}^{\text{cat-cat}})\text{S-Co}^{\text{III}}]^{2+}$ para $[\text{hs-Co}^{\text{II}}(\text{spiro}^{\text{sq-cat}})\text{S-Co}^{\text{III}}]^{2+}$ e finalmente $[\text{hs-Co}^{\text{II}}(\text{spiro}^{\text{sq-sq}})\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{2+}$.

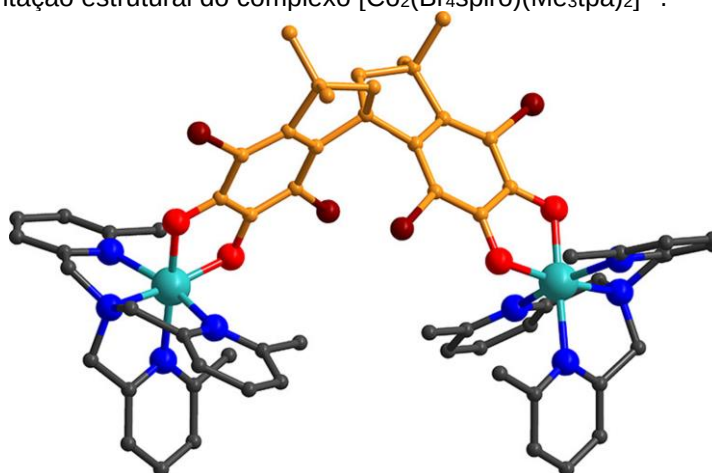
Figura 19. Resultados das medidas $\chi_M T$ versus T (sendo χ_M = suscetibilidade magnética molar e T = temperatura) para o complexo $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_n\text{tpa})_2]^{2+}$.



Código de cores. vermelho: $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{tpa})_2]^{2+}$; verde: $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2]^{2+}$ e azul: $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2]^{2+}$. **Fonte.** Boskovic *et al.*³²

Pôde-se concluir a viabilidade de estimular a VT em duas etapas por meio de ajustes químicos nas interações eletrônicas. Com bases nessa observação e visando esclarecer os parâmetros que regem a manifestação da VT em uma ou duas etapas, Gransbury *et al.* sintetizaram sistemas dinucleares utilizando além de ligante redox-ativo spiroH₄, o Br₄spiroH₄. Entre os complexos investigados, $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, sendo este último representado na Figura 20.³⁴

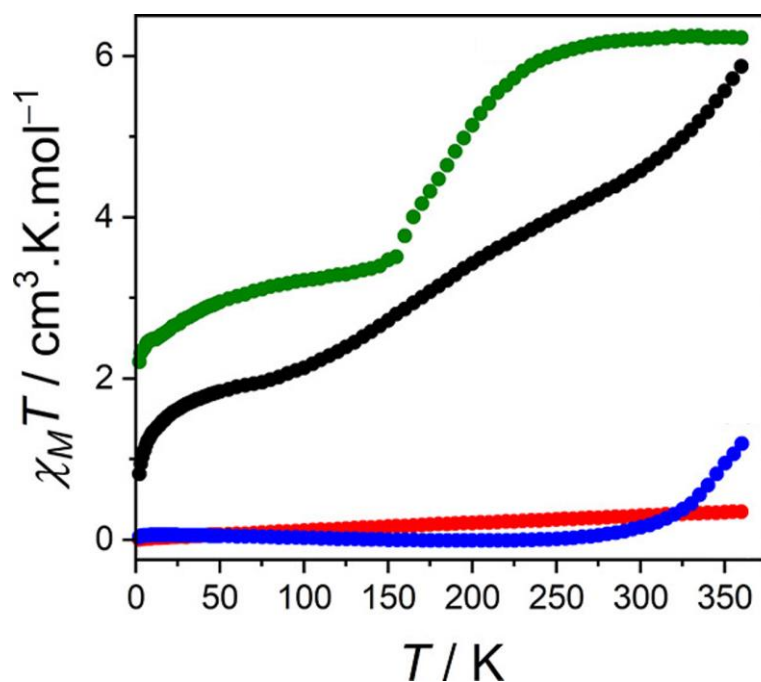
Figura 20. Representação estrutural do complexo $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2]^{2+}$.



Código de cores. verde: cobalto, vermelho: oxigênio, azul: nitrogênio, marrom: bromo, cinza: carbono do Me_ntpa e amarelo: carbono do Br₄spiro. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. **Fonte.** Figura adaptada de Gransbury *et al.*³⁴

Os resultados das caracterizações dos complexos, incluindo a suscetibilidade magnética em função da temperatura, conforme representado na Figura 21, revelaram comportamentos distintos. Para o complexo $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$ observou-se uma VT parcial de uma etapa, $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{Br}_4\text{spiro}^{\text{cat-sq}})\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{hs-Co}^{\text{II}}(\text{Br}_4\text{spiro}^{\text{sq-sq}})\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{2+}$, enquanto para $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$ ocorreu uma VT de duas etapas $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{spiro}^{\text{cat-cat}})\text{S-Co}^{\text{III}}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{spiro}^{\text{cat-sq}})\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{hs-Co}^{\text{II}}(\text{spiro}^{\text{sq-sq}})\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{2+}$. Já para $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, a transição foi incompleta $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{Br}_4\text{spiro}^{\text{cat-cat}})\text{S-Co}^{\text{III}}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{spiro}^{\text{cat-sq}})\text{hs-Co}^{\text{II}}]^{2+}$, e para $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, não houve mudanças de estado com a temperatura $[\text{S-Co}^{\text{III}}(\text{Br}_4\text{spiro}^{\text{cat-cat}})\text{S-Co}^{\text{III}}]^{2+}$. Esses dados sugerem que o perfil da interconversão é influenciado pelo grau de comunicação eletrônica dentro do ligante redox-ativo e pela semelhança dos potenciais redox entre o íon metálico e o ligante redox-ativo.

Figura 21. Resultados das medidas de $\chi_M T$ versus T (sendo χ_M = suscetibilidade magnética molar e T = temperatura) para os complexos dinucleares de cobalto.



Código de cores. vermelho: $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, azul: $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, preto: $[\text{Co}_2(\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, verde: $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$. **Fonte.** Figura adaptada de Gransbury *et al.*³⁴

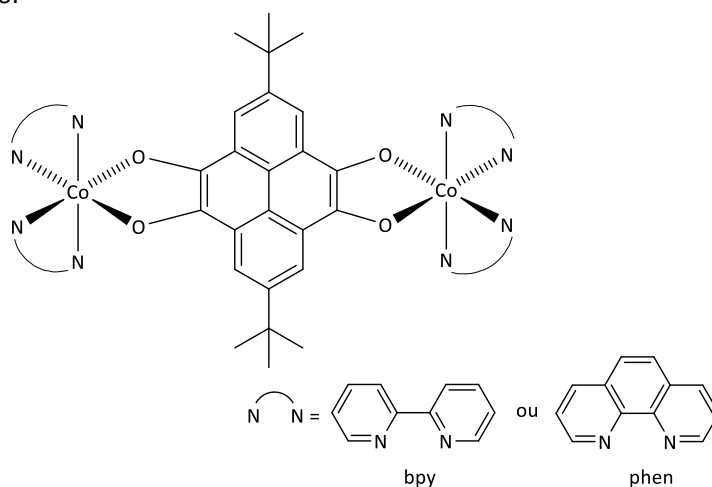
Além dos ligantes nitrogenados tetradentados derivados de tpa, também tem sido investigado o fenômeno da VT de duas etapas utilizando ligantes auxiliares bidentados. Um exemplo é o trabalho de Jana *et al.* que investigou complexos de

cobalto com os ligantes auxiliares bpy e 2,2'-bipiridil amina (bpa), nesse caso o ligante redox-ativo foi DHBQH₂. Apesar dos resultados da caracterização estrutural por difração de raios X e propriedades magnéticas não indicarem VT em nenhum dos dois complexos sintetizados, o trabalho fornece subsídios para as próximas sínteses utilizando-se de ligantes nitrogenados bidentados terminais.⁵³

Para que ocorra tautomeria de valência de duas etapas, as energias dos orbitais *d* do cobalto em {Co^{II}(L)} e {Co^{III}(L)} (L = ligante auxiliar) 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.³⁴

Até 2021, os únicos exemplos conhecidos de VT de duas etapas foram relatados por Alley (2013) e Gransbury (2020). No entanto, em 2022, diante da proposta de que a comunicação eletrônica intraligante fraca favorece a interconversão em duas etapas, Wang *et al.* resolveram estudar a possibilidade de VT em duas etapas em sistemas mais fortemente acoplados eletronicamente.⁵² Para isso, eles empregaram pela primeira vez o ligante 2,7-di-*terc*-butilpireno-4,5,9,10-tetraoxoleno na síntese de dois complexos dinucleares de cobalto. A Figura 22 ilustra os dois compostos sintetizados, variando o ligante auxiliar, sendo que para o composto 1 foi utilizado phen e para 2, bpy.

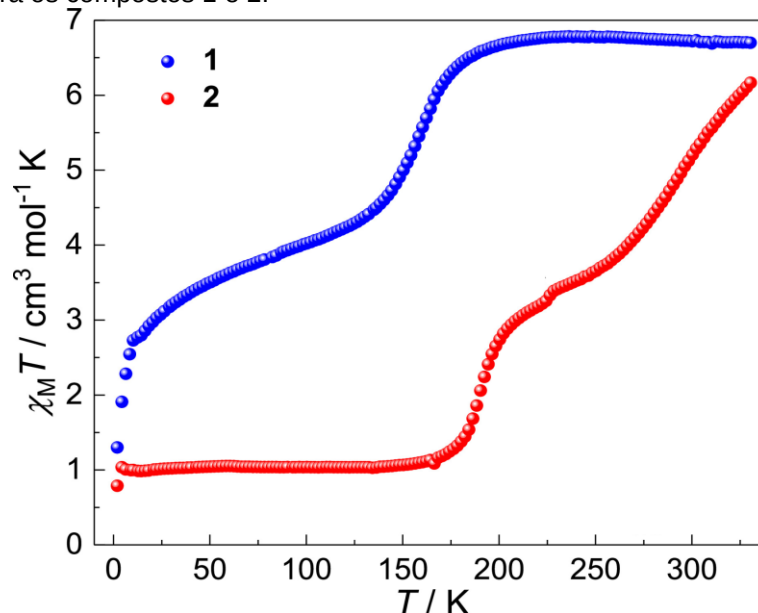
Figura 22. Complexos dinucleares de cobalto com o ligante redox-ativo 2,7-di-*terc*butilpireno-4,5,9,10-tetraoxoleno.



Fonte. Figura adaptada de Wang *et al.*⁵²

Os dados de difração de raios X de amostras monocristalinas e a suscetibilidade magnética, conforme representada na Figura 23, indicaram que o composto 1 exibiu uma VT parcial de uma etapa, $[ls-Co^{III}-cat-sq-hs-Co^{II}]^{2+} \rightleftharpoons [hs-Co^{II}-sq-sq-hs-Co^{II}]^{2+}$, enquanto o composto 2 mostrava a VT em duas etapas, etapas $[ls-Co^{III}-cat-cat-ls-Co^{III}]^{2+} \rightleftharpoons [ls-Co^{III}-cat-sq-hs-Co^{II}]^{2+} \rightleftharpoons [hs-Co^{II}-sq-sq-hs-Co^{II}]^{2+}$, sendo esse o terceiro exemplo de VT em duas etapas⁵². Além disso, o composto 2 é o primeiro a apresentar VT em duas etapas com o ligante redox-ativo 2,7-di-*terc*-butilpireno-4,5,9,10-tetraoxoleno e ligantes auxiliares bidentados.

Figura 23. Resultados das medidas de $\chi_M T$ versus T (sendo χ_M = suscetibilidade magnética molar e T = temperatura) para os compostos 1 e 2.



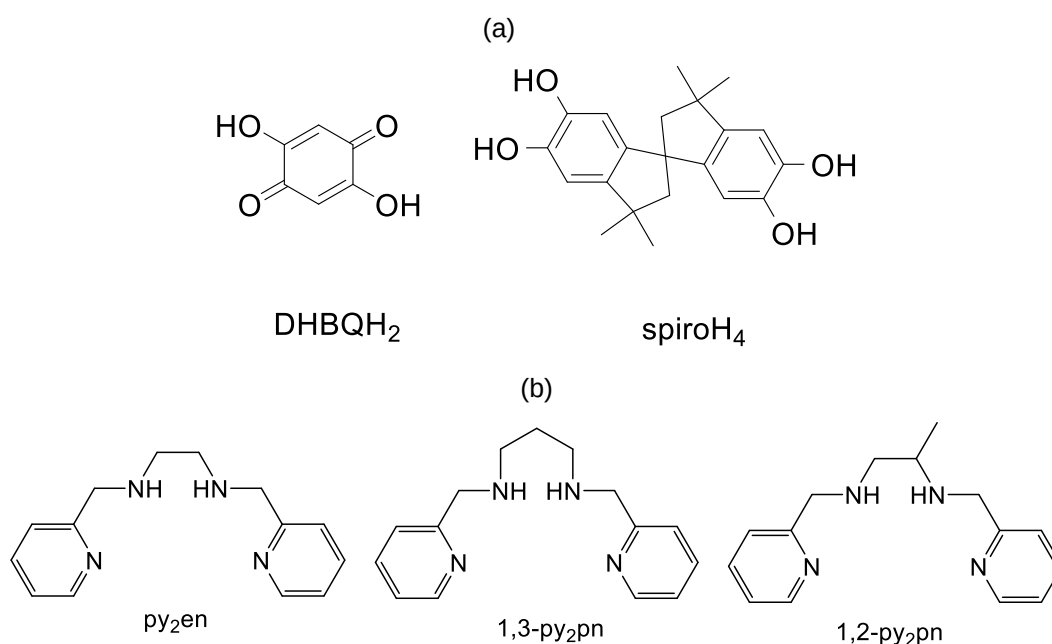
Código de cores. azul: composto 1 com ligante phen, vermelho: composto 2 com ligante bpy. **Fonte.** Figura adaptada de Wang *et al.*⁵²

O comportamento divergente ao modificar o ligante auxiliar pode ser atribuído a dois fatores. O primeiro é o fator estérico: o ligante phen apresenta uma maior rigidez em relação à bpy. O segundo se concentra no potencial de redução: o maior potencial de redução da phen, como discutido anteriormente, contribui para 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.⁵²

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de novos sistemas dinucleares de cobalto que possam ser utilizados na investigação da tautomeria de valência. Para isso, foram escolhidos os ligantes redox-ativos 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (DHBQH₂) e 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis-indano-5,5',6,6'-tetrol (spiroH₄) e os ligantes nitrogenados auxiliares N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropano (1,3-py₂pn), N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetano (py₂en) e N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminopropano (1,2-py₂pn), como representados na Figura 24.

Figura 24. Representação dos ligantes utilizados na síntese de sistemas dinucleares de cobalto (a) Ligantes redox ativos (b) Ligantes nitrogenados auxiliares.



Além dos sistemas dinucleares pretendidos, também foi proposta a síntese de novos compostos de cobalto com ligantes 2,2'-bipiridina (bpy) e o-phenantrolina (phen). Assim, os objetivos específicos são:

- Conduzir um estudo metodológico com o intuito de estabelecer condições reacionais que resultem em uma síntese eficiente dos ligantes nitrogenados py₂en, 1,3-py₂pn e 1,2-py₂pn e do ligante redox-ativo DHBQH₂.

- Propor diferentes sistemas dinucleares de cobalto, variando o ligante redox-ativo (DHBQH₂ ou spiroH₄) e incorporando os ligantes nitrogenados sintetizados.
- Sintetizar um composto hexacoordenado de cobalto com os ligantes bpy e 1,3-py₂pn.
- Sintetizar um sistema dinuclear de cobalto com o ligante redox-ativo DHBQH₂ e o ligante nitrogenado phen.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Solventes

Todos os reagentes foram de grau analítico e utilizados sem tratamento de purificação prévia. Os reagentes utilizados nesse trabalho foram: 2-piridinacarboxaldeído (Merck), 1,2-diaminoetano (Sigma-Aldrich), 1,3-diaminopropano (Aldrich), 1,2-diaminopropano (Aldrich), borohidreto de sódio (Neon), sulfato de magnésio (Aldrich), ácido clorídrico P.A. (Alphatec, 37%), hidróxido de sódio P.A. (Dinâmica, 98%), hidroquinona (Sigma-Aldrich), peróxido de hidrogênio (Neon), cloreto de cobalto II hexahidratado (Vetec), perclorato de cobalto II hexahidratado (Merck), nitrato de cobalto II hexahidratado (Dinâmica), tetrafluorborato de cobalto II hexahidratado (Aldrich), 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro-bis-indano-5,5',6,6'-tetrol (Sigma Aldrich), hexafluorofosfato de amônio (Aldrich), 2,2'-bipiridina (Chem-IMPEX INTL INC., 99,61%), o-fenantrolina (Aldrich, 99%), cloreto de manganês tetra hidratado P.A. (Vetec, 98%), salicilaldeído P.A. (Vetec, 98%),

Os solventes utilizados foram: álcool etílico absoluto P.A. (Neon 99,8%), álcool metílico P.A. (Neon, 99,8%), trietilamina P. A (Dinâmica, 99,5%), acetonitrila P.A (Dinâmica, 99,5%).

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Análise química elementar (CHN)

As microanálises foram efetuadas em um analisador elementar por combustão Thermo Fisher Scientific, modelo FlashSmart CHNOS/NProtein. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização (LACAR) localizado no Centro de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento-ES (CPID).

3.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os dados de espectroscopia na região do infravermelho foram coletados no espectrofotômetro Agilent Cary 630 com transformada de Fourier operando na faixa de 4000-650 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras em

média, no modo de reflexão total atenuada (do inglês *attenuated total reflectance*, ATR) em um. As medidas foram realizadas no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/UFES. Os valores de reflectância foram normalizados.

Para os compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol, $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em etanol, $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{ClO}_4)_n$, os espectros na região do infravermelho foram obtidos entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras em média, no modo ATR, em um espectrofotômetro Bruker Alpha-P. Essas medidas foram realizadas no laboratório MagMol/UFF e, assim como nos espectros anteriores, os valores de reflectância foram normalizados.

3.2.3 Espectrometria de massas (MS)

A caracterização dos compostos por espectrometria de massas de alta resolução (do inglês *high resolution mass spectrometry*, HRMS) foi realizada no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/UFES, utilizando um espectrômetro de massa por Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer FT-ICR MS*), modelo Solarix 9,4 T, Bruker Daltonics, Bremen). Os dados foram obtidos utilizando uma fonte de ionização por eletronebulização (do inglês *electrospray*, ESI), tanto no modo positivo quanto no modo negativo de aquisição de íon, ESI(+)-FT-ICR MS e ESI(-)-FT-ICR MS, respectivamente, sob as seguintes condições: voltagem do capilar de 4-4,4 kV, pressão do gás nebulizador de 1,5 bar, temperatura de transferência capilar de 200 °C.

3.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN)

Os espectros de RMN unidimensionais (1D) de ^1H foram medidos no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP)/UFES, em um espectrômetro da Varian 400 MHz. As amostras foram solubilizadas em solventes deuterados (clorofórmio/ CDCl_3 e dimetilsulfóxido/ $\text{DMSO}-d_6$), e acondicionadas em tubo de 5 mm. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm)

3.2.5 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis foram registrados em um espectrofotômetro Agilent Cary 60., com cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm, na região de 190 a 1000 nm, com resolução de 1 nm em acetonitrila.

3.2.6 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade foram realizadas utilizando condutivímetro de bancada AZ Instrument, modelo az 86505, previamente calibrado com solução padrão. As análises foram realizadas à 25 °C e as soluções dos compostos foram preparadas em metanol na concentração 10^{-3} mol L⁻¹.

3.2.7 Difração de raios X de monocristal

Os experimentos de difração de raios X de monocristal para os compostos [Co(bpy)(1,3-py₂pn)]³⁺, [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]⁺, [{Co(py₂en)}₂(spiro)]ⁿ⁺ e [Co(phen)₃]²⁺ foram realizados em parceria com o labCri/UFMG. Os dados foram obtidos em um difratômetro XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix com uma fonte de radiação de CuK α (λ = 1,542 Å). A integração, parâmetros de rede e normalização dos dados foram realizadas utilizando-se o pacote *CrysAlis PRO* 1.171.41.93a (Rigaku OD, 2020).^{54,55}

Já os compostos [Co(DHBQ)(py₂en)]⁺ e [{Co(1,2-py₂pn)}₂(spiro)]ⁿ⁺ foram medidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM-Sirius). Os dados foram obtidos na linha de luz Manacá (do inglês *MAcromolecular micro and NAno CrystAllography*, Manaca) que opera em uma faixa de 5-20 keV, com resolução ($\Delta E/E$) na ordem de 10^{-4} . A indexação das reflexões, refinamento dos parâmetros de célula unitária, integração e correções foram realizadas com o CCP4, XIA2, DIALS.

As estruturas foram resolvidas utilizando o ShelXT com o método Intrinsic Phasing, e refinadas com o ShelXL pelo método dos mínimos quadrados. As posições dos átomos foram refinadas anisotropicamente. As posições dos átomos de hidrogênio nos compostos foram adicionadas em posições idealizadas e o refinamento foi realizado com o modelo do corpo rígido.

3.2.8 Superfícies de Hirshfeld

As superfícies de Hirshfeld⁵⁶ e os gráficos das impressões digitais 2D foram obtidos usando o programa CrystalExplorer 17.⁵⁷ As interações intermoleculares foram calculadas pela distância de contato normalizada (d_{norm}) da superfície de Hirshfeld. As superfícies de d_{norm} foram mapeadas usando uma escala de cor fixa de -0,4783 a 1,4511 a.u. Os gráficos de impressão digital foram exibidos usando escalas de distância d_i e d_e nos eixos do gráfico (0,4 a 2,6 Å).

3.3 Procedimentos Experimentais

3.3.1 Síntese dos ligantes

Os ligantes nitrogenados py₂en; 1,3-py₂pn, 1,2-py₂pn e o ligante redox-ativo DHBQH₂ foram sintetizados a partir de adaptações de procedimentos previamente descritos na literatura.^{58,59}

3.3.1.1 N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetano, py₂en

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 880 µL (9,20 mmol, $\rho = 1,126 \text{ g cm}^{-3}$) de 2-piridinacarboxaldeído, 15 mL de metanol e 310 µL (4,60 mmol, $\rho = 0,899 \text{ g cm}^{-3}$) de etano-1,2-diamina. A solução marrom foi mantida sob refluxo (75 °C) e agitação magnética por 2 horas.

Após esse período, deixou-se alcançar a temperatura ambiente do laboratório e, sob banho de gelo, foi adicionado lentamente 0,4449 g (11,76 mmol) de NaBH₄. Ao término da adição foi feito refluxo por 1 hora. O banho de gelo foi retornado e houve adição de HCl (5 mol L⁻¹) até pH = 1, a cor que era amarela passou a vermelha, logo em seguida foi realizada a adição de NaOH (4 mol L⁻¹) até pH = 10 e a cor voltou a amarela.

A solução foi evaporada sob pressão reduzida e extraída com clorofórmio (3 frações de 15 mL), a fase orgânica foi seca com MgSO₄ e filtrada para retirada dele. O filtrado foi evaporado sob pressão reduzida e seco sob vácuo por 12 horas, obtendo-se um óleo amarelo. **Rendimento:** 0,9660 g (86,7%). O composto foi caracterizado por IV, ¹H-RMN e MS.

Espectrometria de massas ESI(+)-FT-ICR MS: C₁₄H₁₈N₄, MM = 242,32 g mol⁻¹

$[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4+\text{H}]^+$, $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4+\text{Na}]^+$, $m/z = 243,16043$; $265,14239$.

3.3.1.2 N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropano, 1,3-py₂pn

O composto 1,3-py₂pn foi sintetizado de modo similar ao procedimento descrito na síntese de py₂en, com a substituição de etano-1,2-diamina por 1,3-diaminopropano. Para isso, foram adicionados 888 µL (9,64 mmol $\rho = 1,126 \text{ g cm}^{-3}$) de 2-piridinacarboxaldeído, 15 mL de metanol, 390 µL (4,67 mmol, $\rho = 0,888 \text{ g cm}^{-3}$) de 1,3-diaminopropano e 0,4558 g (12,05 mmol) de NaBH₄. Ao término da reação, obteve-se um óleo de coloração marrom. **Rendimento:** 1,0445 g (87,3%). O composto foi caracterizado por IV, ¹H-RMN e MS.

Espectrometria de massas ESI(+)-FT-ICR MS: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4$, MM = $256,35 \text{ g mol}^{-1}$ $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4+\text{H}]^+$, $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4+\text{Na}]^+$, $m/z = 257,17595$; $279,15789$.

3.3.1.3 N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminopropano, 1,2-py₂pn

Nesse procedimento, também foi adotado procedimento similar ao da síntese do composto py₂en, agora substituindo etano-1,2-diamina por 1,2-diaminopropano. As quantidades dos reagentes utilizados foram as seguintes: 2,0 mL (21,20 mmol, $\rho = 1,126 \text{ g cm}^{-3}$) de 2-piridinacarboxaldeído, 15 mL de metanol, 904 µL (10,60 mmol, $\rho = 0,870 \text{ g cm}^{-3}$) de 1,2-diaminopropano e 1,1799 g (31,19 mmol) de NaBH₄. Ao término da reação, foi obtido um óleo de coloração marrom. **Rendimento:** 2,2321 g (82,1%). O composto foi caracterizado por IV, ¹H-RMN e MS.

Espectrometria de massas ESI(+)-FT-ICR MS: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4$, MM = $256,35 \text{ g mol}^{-1}$ $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4+\text{H}]^+$, $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4+\text{Na}]^+$, $m/z = 257,1761$, $279,1580$.

3.3.1.4 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona, DHBQH₂

Em um balão de fundo redondo foi adicionada uma solução aquosa de NaOH a 50% (20 mL) e logo depois, sob agitação, hidroquinona (2,8 g; 25 mmol). Uma pasta branca foi formada, a reação exotérmica foi mantida entre 45 e 50 °C. Uma solução de H₂O₂ 35% (14 mL) foi adicionada lentamente por 1 hora com a manutenção da temperatura entre 45 e 50 °C. A mistura obteve uma coloração vermelho-alaranjado e foi agitada por 2 horas. Após esse período, uma solução de HCl 37% (23 mL) e gelo de água destilada picado (100 g) foram adicionados em

banho de gelo lentamente. A solução tornou-se amarela com precipitado. O sólido amarelo foi filtrado e lavado com solução gelada de ácido clorídrico diluído, e seca sob vácuo. **Rendimento:** 0,8755 g (25%). O composto foi caracterizado por IV, ^1H -RMN e MS.

Espectrometria de massas ESI(-)-FT-ICR MS: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$, MM = $140,09 \text{ g mol}^{-1}$ $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{-H}]^-$, $m/z = 139,00385$.

3.3.2 Síntese dos Complexos

As sínteses para obtenção de amostras cristalinas envolveram a exploração de diversas metodologias, incluindo variações nos contraíons, solventes e temperaturas. Nesta seção serão descritas as tentativas realizadas.

3.3.2.1 $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,0206 g (0,14 mmol) de DHBQH_2 , 5 mL de metanol, 5 mL de etanol e 40 μL (0,28 mmol; $\rho = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$) de trietilamina. Em um béquer foram misturados 0,0957 g (0,28 mmol) de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 mL de metanol e 0,0695 g (0,28 mmol) de py_2en . Essa mistura de coloração marrom foi adicionada ao balão que ficou marrom avermelhado e deixada sob refluxo por 30 minutos.

Ao término do refluxo deixou-se alcançar a temperatura do laboratório e filtrou-se a solução para remoção de qualquer precipitado. O filtrado foi deixado na geladeira e sob evaporação lenta foi observada a formação de cristais vermelhos após duas semanas. O composto foi caracterizado por IV e difração de raios X de monocristais.

3.3.2.2 $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$

Adicionou-se 0,1142 g (0,47 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 5 mL de metanol a um balão de fundo redondo, sob agitação foi adicionado à solução lilás 0,1214 g (0,47 mmol) de 1,3- py_2pn também em metanol (5 mL) e a cor passou a marrom alaranjada. Em um béquer foram misturados 0,0354 g (0,25 mmol) de DHBQH_2 , 10 mL de metanol e 70 μL (0,5 mmol; $\rho = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$) de trietilamina. A mistura de coloração vermelha foi adicionada ao balão com $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,3- py_2pn sob

agitação e foi realizado refluxo por 1 hora.

Após o refluxo foi adicionado 0,1549 g (0,95 mmol) de NH_4PF_6 dissolvido em água e o refluxo foi retornado por mais 1 hora. Ao término do refluxo esperou a temperatura voltar à temperatura do laboratório e a solução foi filtrada, o precipitado marrom foi lavado com metanol gelado e o filtrado guardado na geladeira. Após dois meses foi observada a formação de cristais vermelhos. O composto foi caracterizado por IV e difração de raios X de monocristais.

3.3.2.3 $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol

Em um balão de fundo redondo foram adicionados, sob agitação, 0,0835 g (0,245 mmol) de spiroH_4 , 10 mL de metanol e 136 μL (0,981 mmol, $\rho = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$) de trietilamina. Após a solubilização foi adicionada uma mistura marrom composta de 0,1672 g (0,491 mmol) de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,1190 g (0,491 mmol) de py_2en em 20 mL de metanol.

Observou-se a mudança imediata de coloração passando a verde escura. Essa mistura foi deixada sob refluxo por 30 minutos e após esse período a mesma foi deixada esfriando naturalmente até atingir a temperatura do laboratório. Ao final do procedimento a mistura foi separada em três frascos e expostas a temperaturas diferentes, sendo guardadas no freezer, geladeira e sob a bancada. Após dois dias todos os frascos continham cristais verdes. O composto foi caracterizado por IV, UV-vis, MS, condutividade elétrica e difração de raios X de monocristais.

Espectrometria de massas ESI(+)-FT-ICR MS: $[\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2]$, MM = 938,89 g mol^{-1} $[\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2]^{2+}$, $m/z = 469,15374$.

3.3.2.4 $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em etanol

O mesmo procedimento empregado para obtenção do composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol foi aplicado, com alteração apenas no solvente utilizado, agora sendo etanol. As seguintes quantidades foram utilizadas: 0,0451 g (0,132 mmol) de spiroH_4 , 74 μL (0,534 mmol, $\rho = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$) de trietilamina, 0,0902 g (0,265 mmol) de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,0642 g (0,265 mmol) de py_2en e um total de 25 mL de etanol. Houve formação de um sólido verde, sem formação de cristais. O composto foi caracterizado por IV, UV-vis e condutividade elétrica.

3.3.2.5 $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{ClO}_4)_n$

A mesma metodologia aplicada para composto 1 foi realizada, havendo apenas alteração do sal de cobalto para $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As seguintes quantidades foram utilizadas: 0,0386 g (0,113 mmol) de spiroH_4 , 63 μL (0,454 mmol, $\rho = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$) de trietilamina, 0,0834 g (0,227 mmol) de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,0548 g (0,226 mmol) de py_2en . Obteve-se 0,031 g de um sólido de cor verde. O composto foi caracterizado por IV, UV-vis e condutividade elétrica.

3.3.2.6 $[\{\text{Co}(\text{1,3-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$

Para esta síntese foi realizado um procedimento semelhante ao detalhado para $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})]$ em metanol, alterando o ligante nitrogenado py_2en por py_2pn . Foram utilizadas as seguintes quantidades de reagentes: 0,0527 g (0,155 mmol) de spiroH_4 , 86 μL (0,619 mmol, $\rho = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$) de trietilamina, 0,1054 g (0,309 mmol) de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,0793 g (0,309 mmol) de py_2pn . A mistura resultou em um sólido verde escuro. O composto foi caracterizado por IV, UV-vis, condutividade elétrica.

3.3.2.7 $[\{\text{Co}(\text{1,2-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$

Em um balão de fundo redondo foram adicionados, sob agitação, 0,1606 g (0,472 mmol) de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,1209 g (0,472 mmol) de 1,2- py_2pn em 15 mL de etanol absoluto. A mistura resultou em um precipitado que foi então solubilizado com 10 mL de metanol e refluxo. Após solubilização total da mistura de coloração marrom, foi adicionada uma mistura, aquecida, de 0,0803 g (0,236 mmol) de spiroH_4 , 10 mL de etanol absoluto e 130 μL (0,944 mmol, $\rho = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$) de trietilamina.

Observou-se uma mudança imediata de coloração passando a verde escura. Essa mistura foi deixada sob refluxo por 30 minutos e após esse período a mesma foi deixada esfriando naturalmente até atingir a temperatura do laboratório. Ao final do procedimento a mistura foi separada em três frascos e expostas a temperaturas diferentes, sendo guardadas no freezer, geladeira e sob a bancada. Após 7 dias, os frascos que estavam na geladeira e freezer apresentavam cristais verdes. O composto foi caracterizado por IV, UV-vis, condutividade elétrica e difração de raios X de monocristais.

3.3.2.8 [Co(bpy)(1,3-py₂pn)]³⁺

Em um béquer foram adicionados 0,1060 g (0,31 mmol) de Co(BF₄)₂·6H₂O, 20 mL de metanol, 0,0661 g (0,26 mmol) de py₂pn e 0,0400 g (0,26 mmol) de 2,2'-bipiridina (bpy). A solução resultante de coloração marrom foi deixada sob agitação à temperatura do laboratório por 30 minutos. Após esse período a solução foi transferida para dois frascos e deixados em repouso sob temperaturas diferentes, bancada do laboratório e geladeira. Após 5 dias foi observada a formação de cristais amarelos em ambos os frascos. O composto foi caracterizado por IV e difração de raios X de monocristais.

3.3.2.9 [Co(phen)₃]²⁺

Uma solução de 10 mL de acetonitrila e 0,1455 g (0,5 mmol) de Co(NO₃)₂·6H₂O foi adicionada a um balão de fundo redondo contendo 0,0350 g (0,25 mmol) de DHBQH₂, 15 mL de acetonitrila e 70 µL; (0,5 mmol) de trietilamina. A solução resultante foi agitada à temperatura ambiente por 5 minutos e então refluxada por cerca de 1 hora. A mistura foi filtrada e ao filtrado foi adicionada uma solução composta de 0,1802 g (1,0 mmol) de phen e 10 mL de acetonitrila. A solução final de coloração amarela foi refluxada por mais 1 hora. Cristais amarelos em forma de blocos foram obtidos por evaporação lenta. O composto foi caracterizado por CHN, IV e difração de raios X de monocristais.

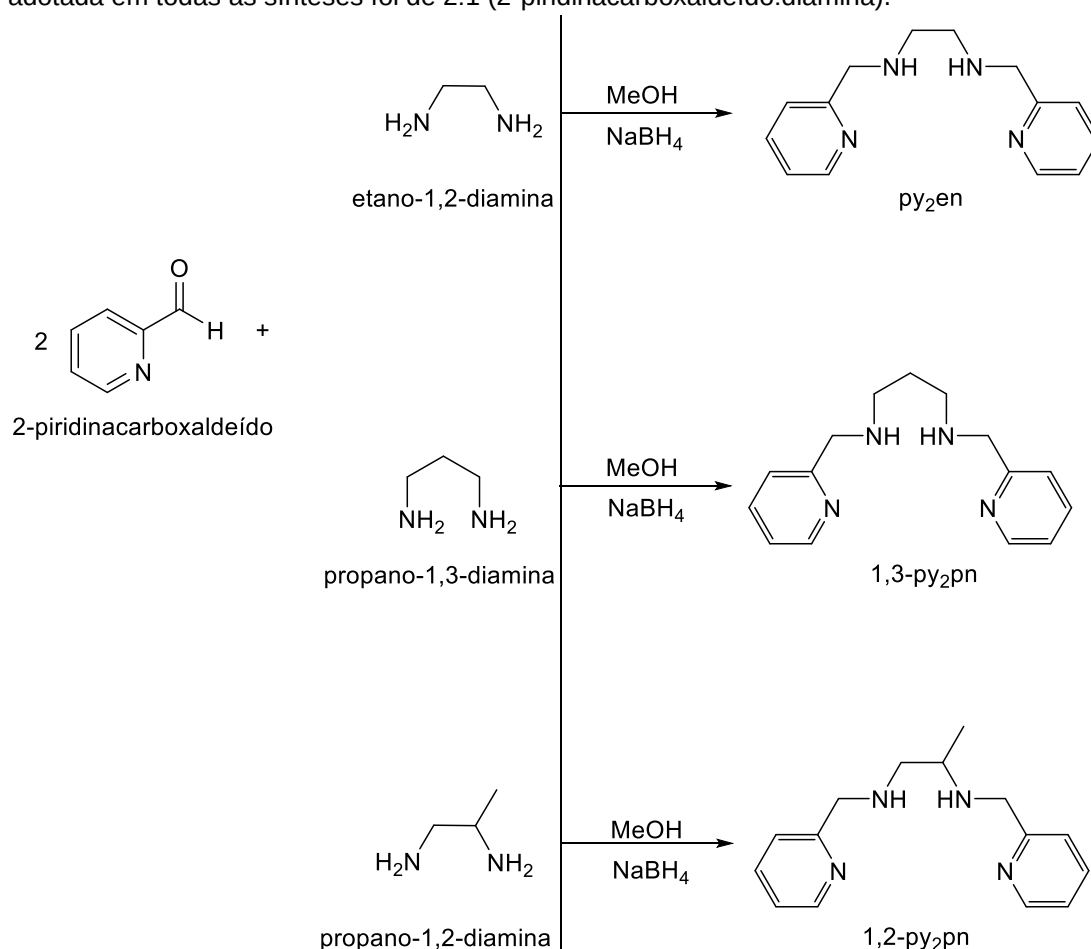
Análise elementar, C₃₆H₂₈CoN₈O₈, MM = 759,59 g mol⁻¹: experimental (calculado): %C 56,75 (56,92); %H 3,85 (3,72); %N 13,72 (14,75).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 py₂en, 1,3-py₂pn e 1,2-py₂pn

Os ligantes nitrogenados tetradentados, py₂en, 1,3-py₂pn e 1,2-py₂pn, foram preparados a partir de uma reação de condensação entre diaminas primárias (etano-1,2-diamina, propano-1,3-diamina ou propano-1,2-diamina) e 2-piridinacarboxaldeído, reagente comum em todas as sínteses. Essa reação formou diimina na primeira etapa e a adição de borohidreto de sódio teve como função reduzir o produto da primeira etapa para alcançar o composto pretendido, esquematizado na Figura 25. A solução reacional foi acidificada até pH = 1, para que todo resíduo de borohidreto de sódio fosse eliminado. Para essas sínteses foram adotadas a relação estequiométrica de 2:1 (2-piridinacarboxaldeído: diamina).

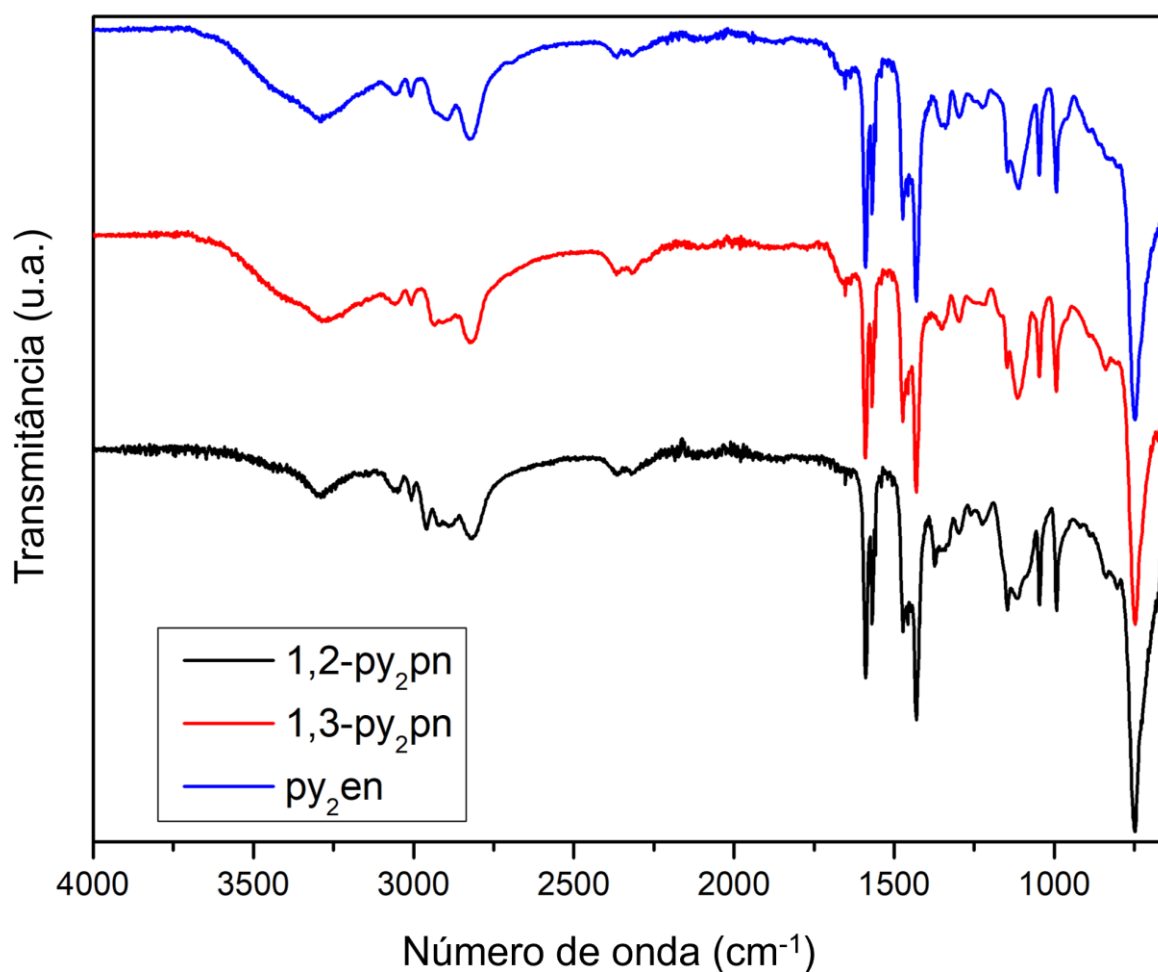
Figura 25. Representação das sínteses dos ligantes py₂en, 1,3-py₂pn e 1,2-py₂pn a partir da 2-piridinacarboxaldeído. Diferentes aminas foram usadas na formação desses compostos. A proporção adotada em todas as sínteses foi de 2:1 (2-piridinacarboxaldeído:diamina).



4.1.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A atribuição de bandas de absorção nos espectros vibracionais na região do infravermelho indica a formação dos ligantes nitrogenados propostos, Figura 26. Em todos os três espectros, foi observada a presença de amina secundária, identificada pela banda característica da deformação axial N-H. Essa banda foi detectada em 3288 cm^{-1} para py_2en , 3289 cm^{-1} para $1,2\text{-py}_2\text{pn}$ e 3286 cm^{-1} para $1,3\text{-py}_2\text{pn}$.

Figura 26. Espectros vibracionais na região de infravermelho dos compostos py_2en , $1,3\text{-py}_2\text{pn}$ e $1,2\text{-py}_2\text{pn}$.



Na faixa de $2800\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$, foram observadas bandas de deformação axial C-H de grupos alifáticos e aromáticos, enquanto as características bandas do anel piridínico apareceram nas regiões de $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, indicativas das deformações axiais C=C e C=N do núcleo aromático.

Entre $1200\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$, são visíveis bandas características de deformação

axial C-N de amina, C-C e deformação angular C-H do anel. A banda em torno de 750 cm^{-1} é atribuída à deformação angular dos quatro hidrogênios adjacentes, característica da presença do anel aromático *orto*-substituído.⁶⁰

As atribuições das bandas dos espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos py₂en, 1,2-py₂pn e 1,3-py₂pn estão detalhadas na Tabela 2.

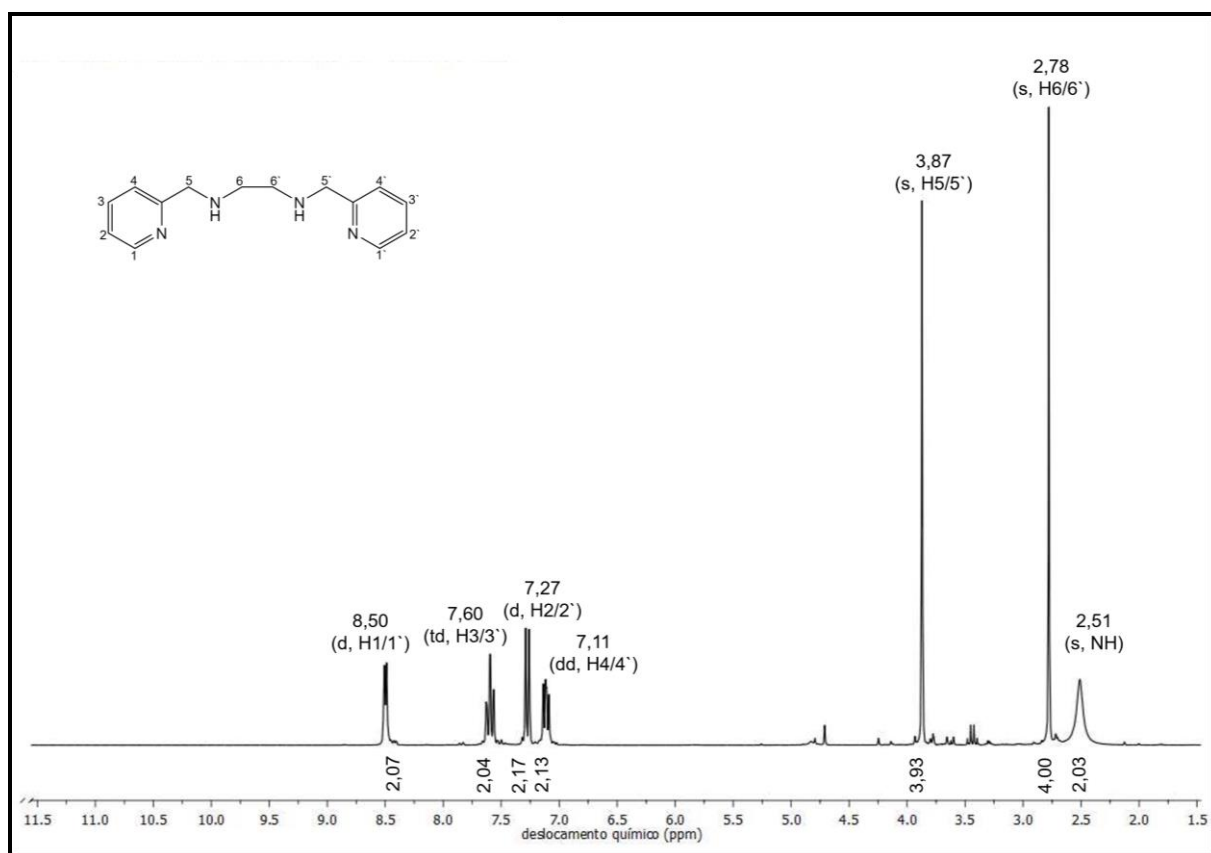
Tabela 2. Atribuições das bandas dos espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos py₂en, 1,2-py₂pn e 1,3-py₂pn.

Atribuição	Absorção (cm^{-1})
py₂en	
$\nu(\text{N-H})$ de amina secundária	3288
$\nu(\text{C-H})$	3054, 3008, 2895, 2825
$\nu(\text{C=C e C=N})$	1590, 1473, 1431
$\nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-C})$ e $\delta(\text{C-H})$	1113, 1047, 994
$\delta(\text{C-H})$ anel aromático <i>orto</i> -dissubstituído	749
1,2-py₂pn	
$\nu(\text{N-H})$ de amina secundária	3289
$\nu(\text{C-H})$	3061, 3007, 2891, 2817
$\nu(\text{C=C e C=N})$	1590, 1472, 1430
$\nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-C})$ e $\delta(\text{C-H})$	1115, 1046, 993
$\delta(\text{C-H})$ anel aromático <i>orto</i> -dissubstituído	748
1,3-py₂pn	
$\nu(\text{N-H})$ de amina secundária	3286
$\nu(\text{C-H})$	3061, 3008, 2928, 2819
$\nu(\text{C=C e C=N})$	1590, 1473, 1431
$\nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-C})$ e $\delta(\text{C-H})$	1115, 1047, 994
$\delta(\text{C-H})$ anel aromático <i>orto</i> -dissubstituído	748

4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - ^1H -RMN

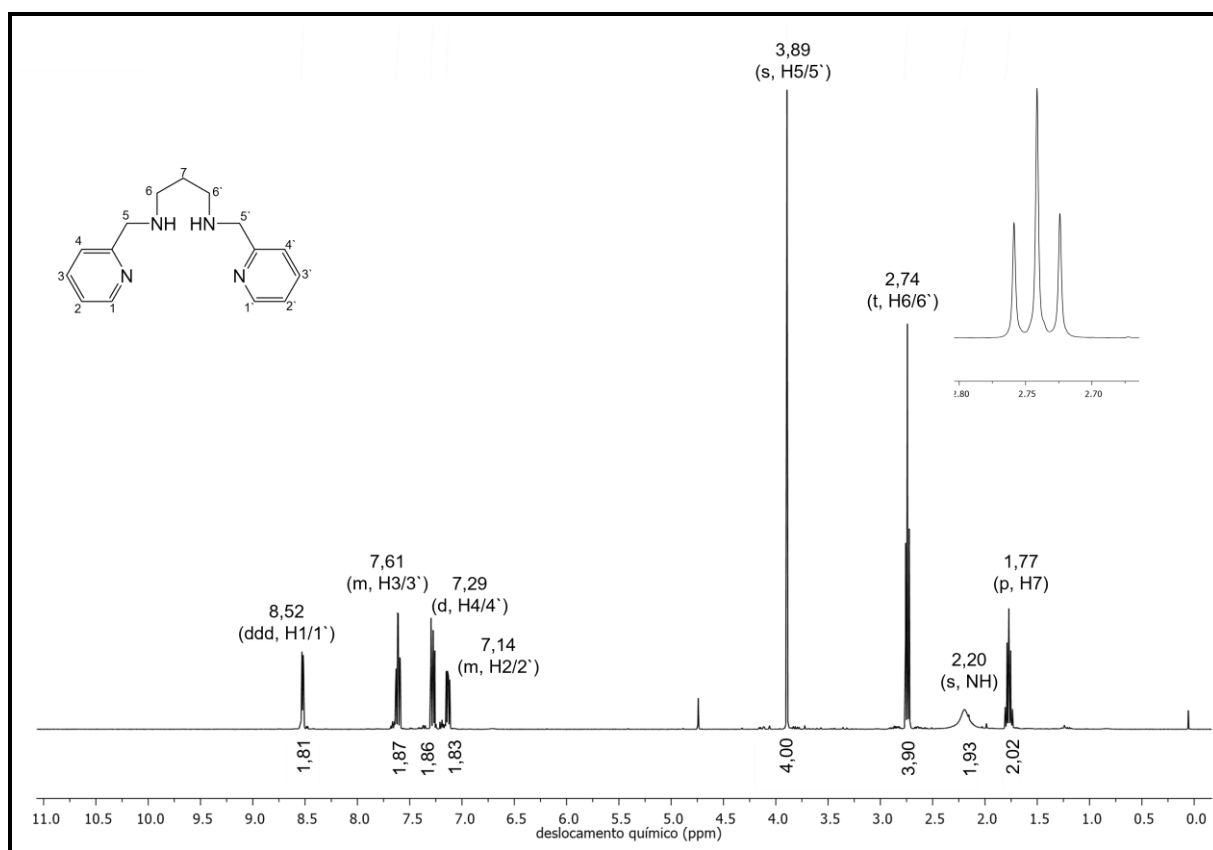
Para o composto py₂en, o espectro de ^1H -RMN, Figura 27, apresentou um conjunto de quatro sinais nas regiões típicas de anéis aromáticos com integração total para oito hidrogênios, referentes aos prótons do anel piridínico, 8,50 ppm (d, 2H), 7,60 ppm (td, 2H), 7,27 ppm (d, 2H), 7,11 ppm (dd, 2H). Ainda analisando a região de aromáticos, o hidrogênio vizinho ao nitrogênio da piridina, H1/1', encontrou-se mais desblindado, apresentando um deslocamento maior, 8,50 ppm. O singlete na região de 3,87 ppm com integração para quatro hidrogênios pode ser atribuído aos hidrogênios metilênicos pertencentes ao H5/5'. Em 2,78 ppm, o sinal de um singlete refere-se aos hidrogênios metilênicos H6/6'. O hidrogênio do grupo amino foi atribuído ao singlete alargado em 2,51 ppm, comum em sistemas com constantes de troca N-H intermediárias ou lentas induzindo a um espectro com banda mais alargada.

Figura 27. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) do composto py₂en.



O espectro ^1H -RMN do composto 1,3-py₂pn, Figura 28, também apresentou um conjunto de quatro sinais com integração total para oito hidrogênios, referentes aos prótons do anel piridínico 8,52 ppm (ddd, 2H), 7,61 ppm (m, 2H), 7,29 ppm (d, 2H), 7,14 ppm (m, 2H), sendo H1/1', mais desblindado, apresentando um deslocamento maior, 8,52 ppm. O singlete em 3,89 ppm com integração para quatro hidrogênios foi atribuído aos hidrogênios metilênicos pertencentes ao H5/5'. Em 2,74 ppm o sinal de um singlete refere-se aos quatro hidrogênios metilênicos H6/6', em 2,20 ppm o singlete largo indicou N-H e o sinal em 1,77 ppm com integração para dois hidrogênios foi atribuído ao H7.

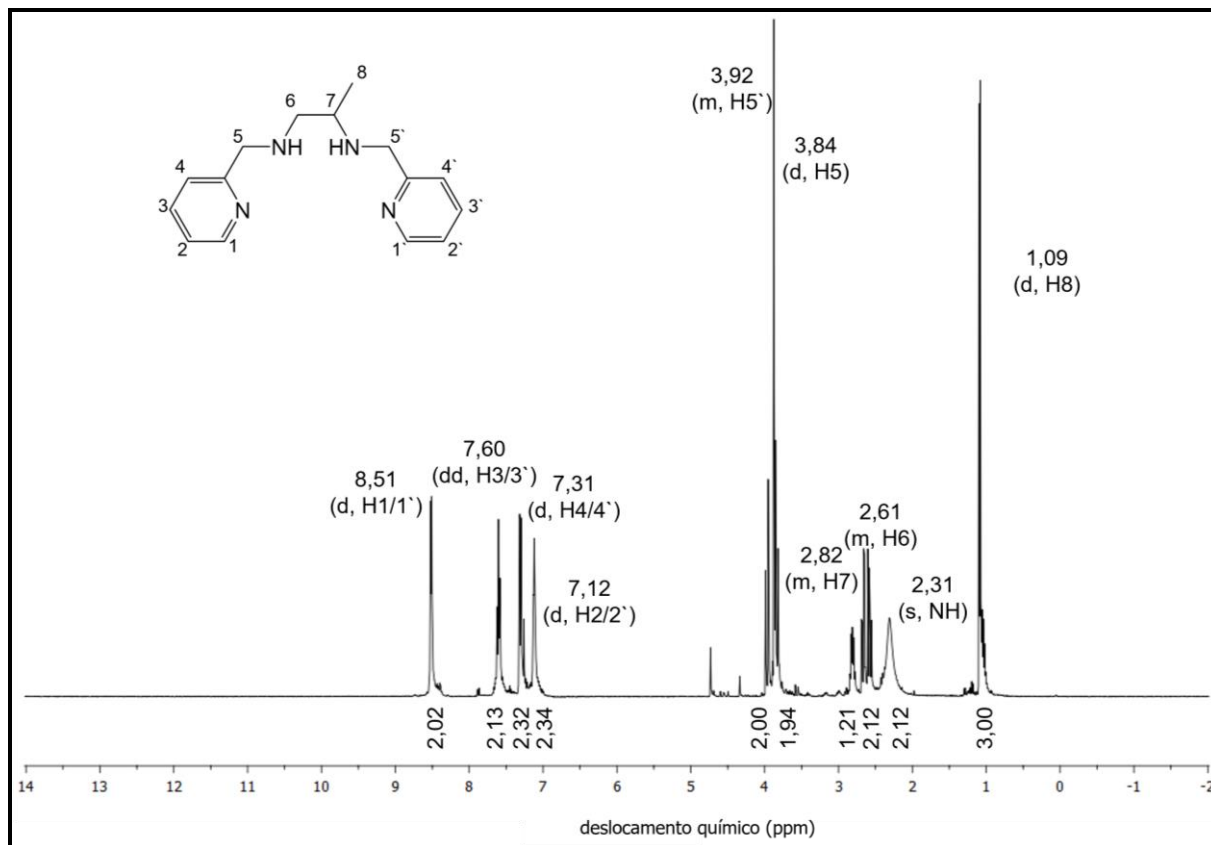
Figura 28. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) do composto 1,3-py₂pn.



O espectro do composto 1,2-py₂pn, Figura 29, revelou um dubleto na região de 1,09 ppm com integração para três hidrogênios atribuídos aos hidrogênios do grupo metil, representado no espectro por H8. Assim como nos ligantes anteriores, os sinais na região de aromáticos, 7,12 (d, 2H), 7,31 (d, 2H), 7,60 (dd, 2H), 8,51 (d, 2H), também revelaram um total de oito hidrogênios. O singlete em 2,31 ppm é atribuído a N-H, e os sinais em 2,61 ppm (m, 2H) referente a H6, 3,92 e 3,84 (m, 4H)

atribuídos a H5/5', e 2,82 (m,1H) atribuído a H7 completam os sinais esperados.

Figura 29. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) do composto 1,2-py₂pn.



Por fim, a somatória das integrais da área de cada sinal correspondeu ao número total de hidrogênios para todos os compostos pretendidos. A inexistência de um pico na região característica do deslocamento químico do hidrogênio aldeído, próximo de 10,0 ppm, confirmou a ausência do precursor 2-piridinacarboxaldeído como impureza nos ligantes sintetizados.⁶¹

4.1.3 Espectrometria de massas

Em conjunto com as análises já dissertadas até aqui, os espectros de massas no modo positivo, Figuras 30-32, confirmaram a formação dos ligantes nitrogenados propostos. Para o ligante py₂en foi observado um sinal com razão massa/carga de 243,16043 m/z, o qual é atribuído à espécie protonada $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4+\text{H}]^+$, com erro relativo de -0,03 ppm. A presença do sinal 265,14239 m/z evidencia a formação do ligante, pois se trata do aduto formado entre o íon sódio e o ligante $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4+\text{Na}]^+$.

A presença do íon sódio é bastante recorrente em análises de espectrometria de massa, supostamente pode ser proveniente da vidraria utilizada na síntese dos compostos ou da linha de injeção da amostra do equipamento.

Para o ligante 1,3-py₂pn, foi encontrado um sinal de razão massa/carga de 257,17595 m/z, atribuído à espécie [C₁₅H₂₀N₄+H]⁺, com erro relativo de 0,48 ppm e também o sinal 279,15789 m/z atribuído à espécie [C₁₅H₂₀N₄+Na]⁺.

Por fim, o ligante 1,2-py₂pn, apresentou um sinal de razão massa/carga de 257,1761 m/z, atribuído à espécie [C₁₅H₂₀N₄+H]⁺, e o sinal 279,1580 m/z relativo à espécie [C₁₅H₂₀N₄+Na]⁺.

Figura 30. Espectro de massas do composto py₂en ESI(+)-FT-ICR MS.

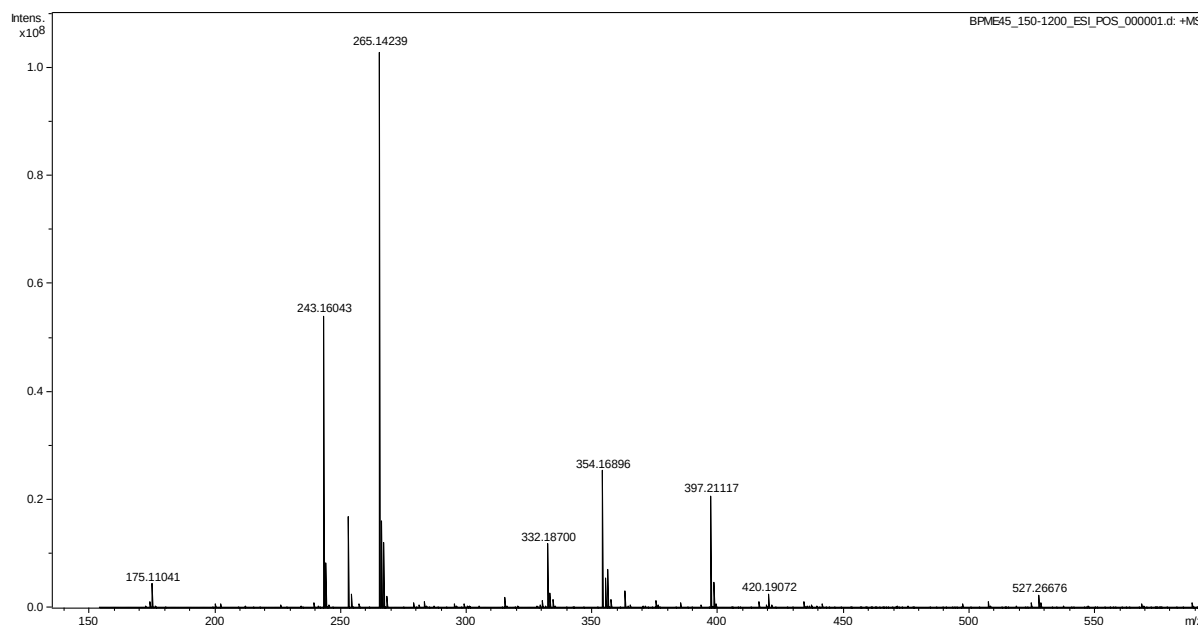


Figura 31. Espectro de massas do composto 1,3-py₂pn ESI(+)-FT-ICR MS.

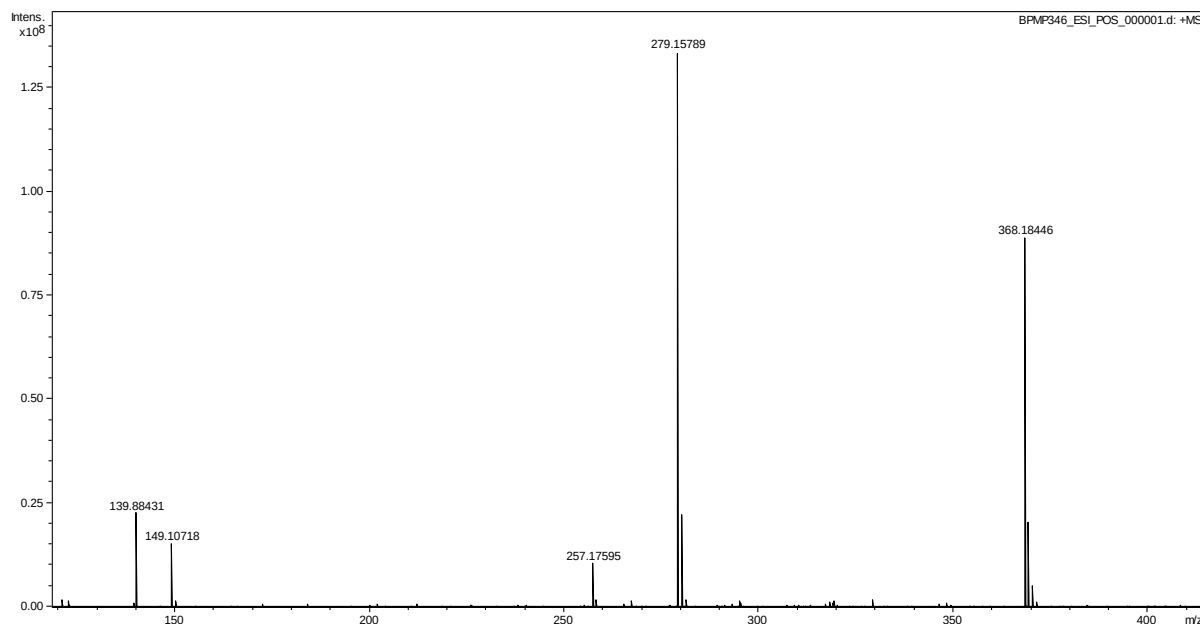
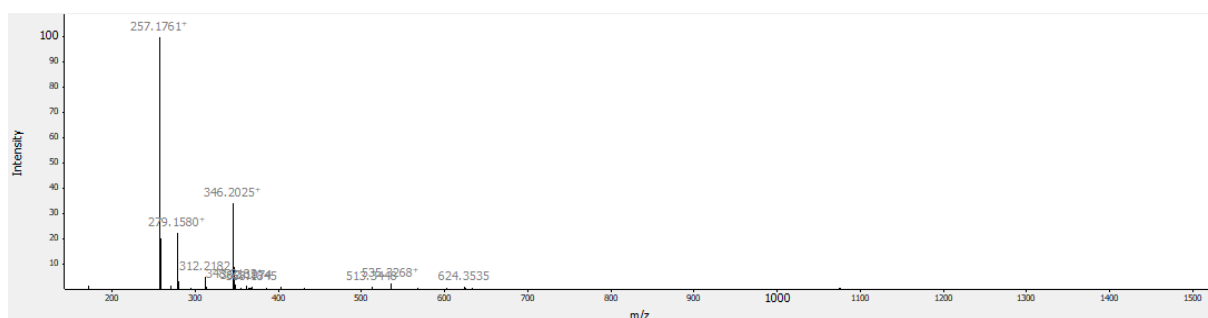


Figura 32. Espectro de massas do composto 1,2-py₂pn ESI(+)-FT-ICR MS.

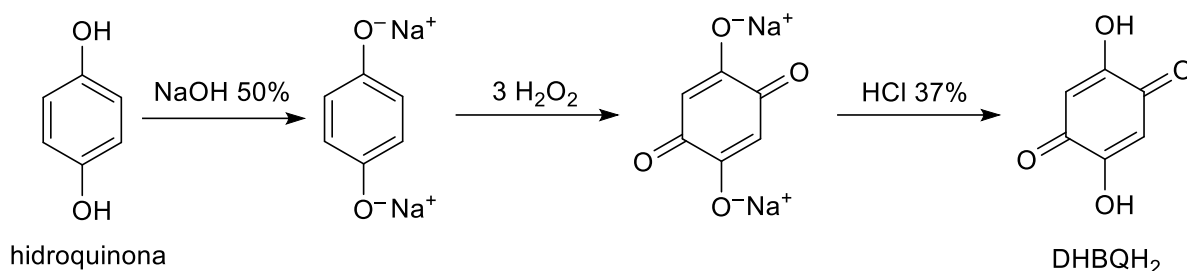


4.2 DHBQH₂

O composto DHBQH₂ foi preparado a partir da oxidação da hidroquinona por meio do peróxido de hidrogênio, na presença de uma solução de hidróxido de sódio concentrada, conforme representado na Figura 33. A solução básica teve como função proteger o grupo hidroxila de uma possível oxidação, formando um sal dissódico vermelho-alaranjado que é precipitado durante a reação.

O rendimento alcançado de apenas 25%, foi inferior ao esperado, que era de 59-62%, e isso pode estar relacionado à agitação, visto que ao usar o agitador magnético pôde-se notar que a pasta formada dificultou a eficiência da barra magnética, porém a massa obtida foi suficiente para realização das sínteses propostas. Para um melhor rendimento sugere-se o uso de um agitador mecânico..

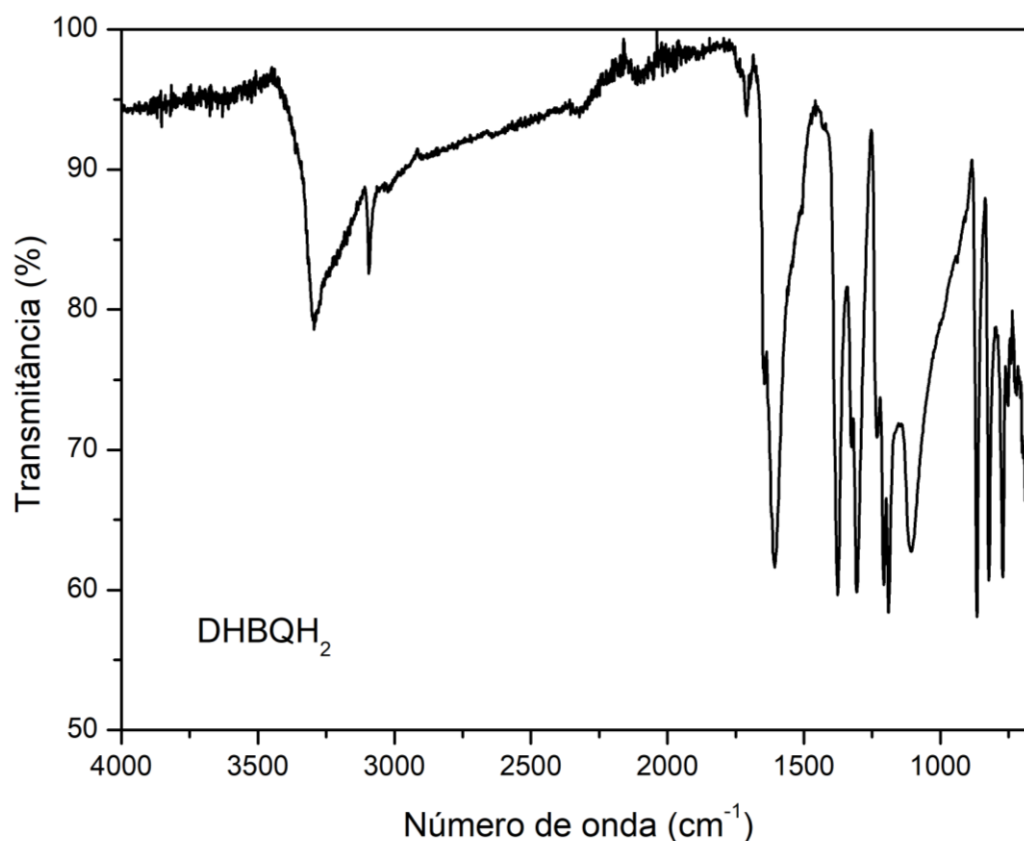
Figura 33. Esquema reacional para a síntese do composto DHBQH₂ a partir da hidroquinona.



4.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho para o composto sintetizado, apresentado na Figura 34, indicou bandas características de DHBQH₂, entre elas a que se refere à deformação axial O-H localizada em 3294 cm⁻¹, e a banda em 1608 cm⁻¹, atribuída à deformação axial de carbonila (C=O). Já a deformação axial C-H do anel, vizinho às carbonilas foi encontrada em 3093 cm⁻¹.^{61,62}

Figura 34. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto DHBQH₂.



A Tabela 3, descreve essas atribuições e as demais bandas reveladas no espectro obtido.

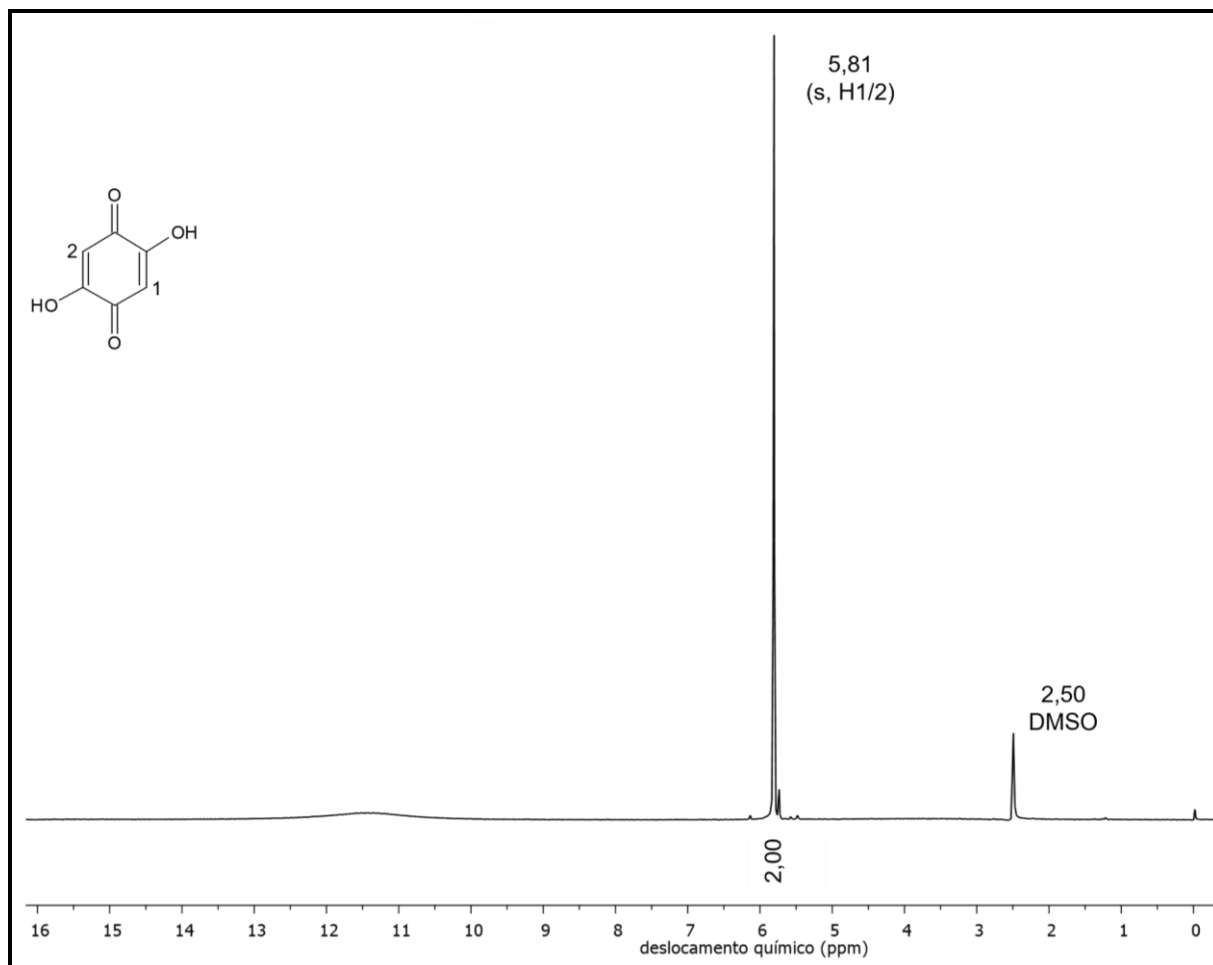
Tabela 3. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para o composto DHBQH₂.

Atribuição	Absorção (cm ⁻¹)
$\nu(\text{O-H})$	3294
$\nu(\text{C-H})$	3093
$\nu(\text{C=C})$	1645
$\nu(\text{C=O})$	1608
$\delta(\text{C-H})$	1376
$\delta(\text{C-O-H})$	1326-1110
$\delta(\text{C-H})$ anel aromático tetrassubstituído	866, 823, 772

4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - ¹H-RMN

A análise do espectro ¹H-RMN, Figura 35, indicou um sinal largo próximo de 11,5 ppm, que se refere à hidroxila devido a presença de um grupamento carbonila na posição *orto*, o qual desloca a absorção da hidroxila para a faixa 10< δ <12,0 devido à formação de ligação hidrogênio intramolecular.⁶⁰ Pôde ser observado um singlete em 5,81 ppm com integração para dois hidrogênios referente aos hidrogênios dos carbonos vizinhos às carbonilas. Assim, os sinais apresentados no espectro corroboram com a estrutura proposta de fórmula molecular C₆H₄O₄.

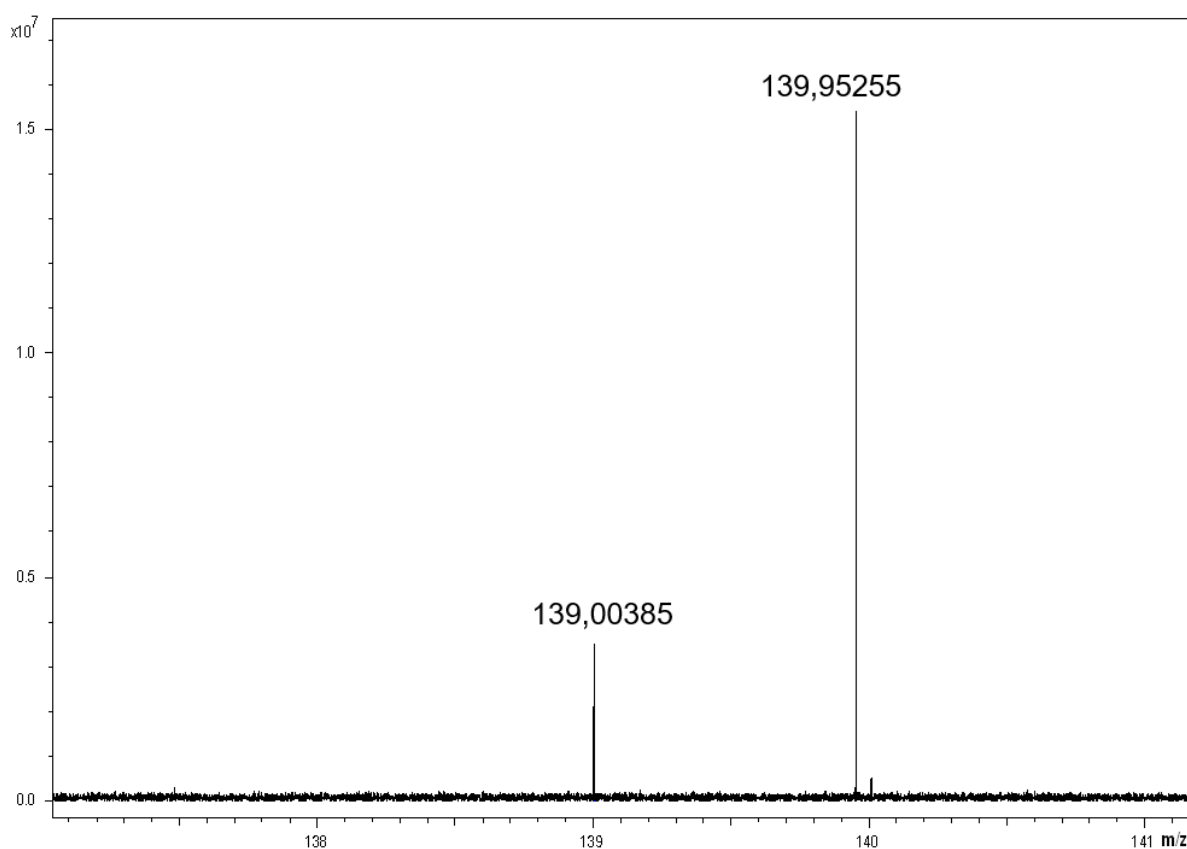
Figura 35. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d^6$) do composto DHBQH_2 .



4.2.3 Espectrometria de massas

Por fim, o espectro de massas no modo negativo, Figura 36, confirma a síntese de DHBQH_2 , uma vez que apresentou um sinal com razão massa/carga de 139,00385 m/z , correspondente à espécie desprotonada $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4-\text{H}]^-$, com erro relativo de $-1,19$ ppm.

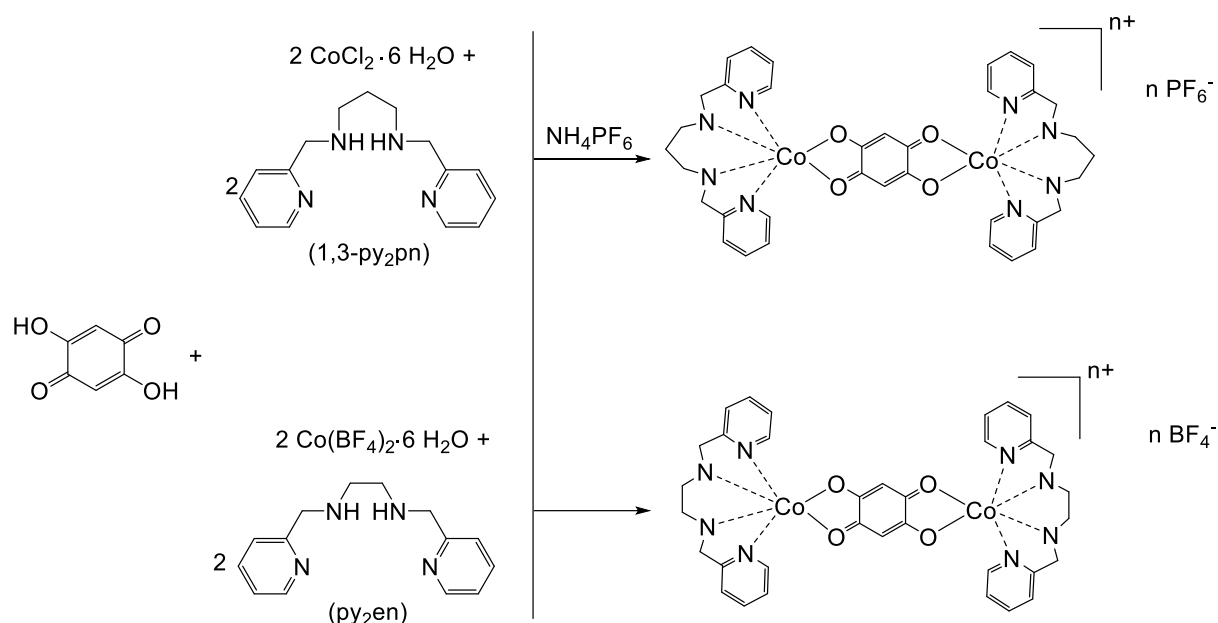
Figura 36. Parte do espectro de massas do composto DHBQH₂ ESI(-)-FT-ICR MS.



4.3 [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]⁺ e [Co(DHBQ)(py₂en)]⁺

A metodologia proposta, representada na Figura 37, visava à obtenção de complexos dinucleares, no qual o ligante DHBQH₂, desprotonado com o uso de trietilamina, atuaria entre os dois íons de cobalto, e o ligante nitrogenado tetradentado, 1,3-py₂pn ou py₂en, completaria a esfera de coordenação.

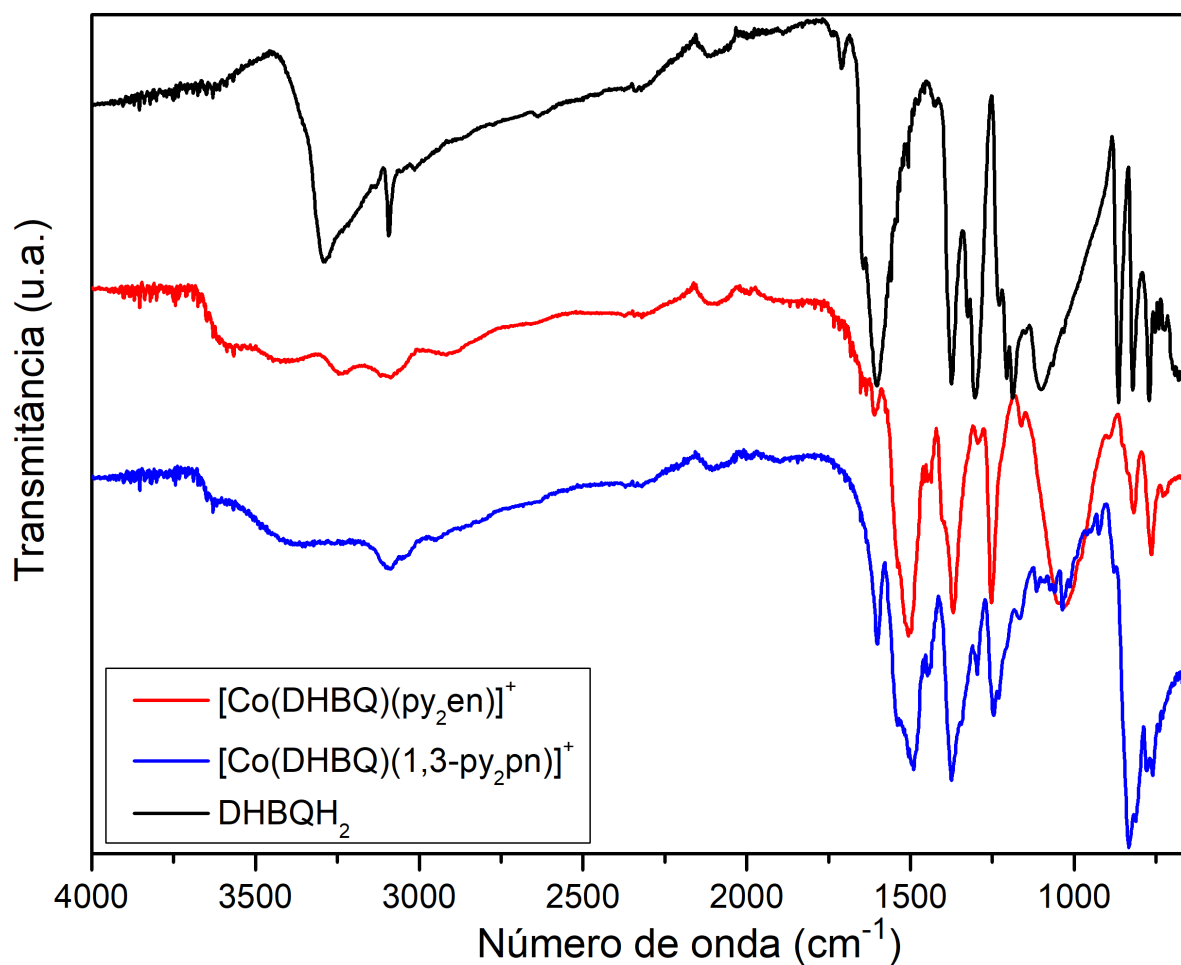
Figura 37. Reação proposta pela metodologia para obtenção do complexo dinuclear de cobalto com o ligante nitrogenado 1,3-py₂pn ou py₂en e o ligante DHBQH₂ desprotonado em ponte.



4.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A análise do espectro na região do infravermelho, Figura 38, revelou espectros semelhantes entre os compostos formados, visto que os ligantes nitrogenados possuem a diferença de apenas um grupo -CH₂. A desprotonação do ligante DHBQH₂ com trietilamina resultou no desaparecimento da banda larga na região de 3294 cm⁻¹, atribuída à deformação axial O-H. Essa desprotonação favorece a coordenação com o oxigênio hidroxílico.

Figura 38. Espectros vibracionais na região de infravermelho (4000-650 cm^{-1}) dos compostos DHBQH_2 , $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$.



A presença do ânion PF_6^- no composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ pode ser confirmada pela banda em 834 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional com representação T_{1u} .³⁴ Já para o espectro do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, foi possível constatar a presença do ânion BF_4^- por meio da banda em 1033 cm^{-1} .

A Tabela 4 apresenta as atribuições das bandas encontradas nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$.

Tabela 4. Atribuições das bandas dos espectros vibracionais na região do infravermelho para os compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$.

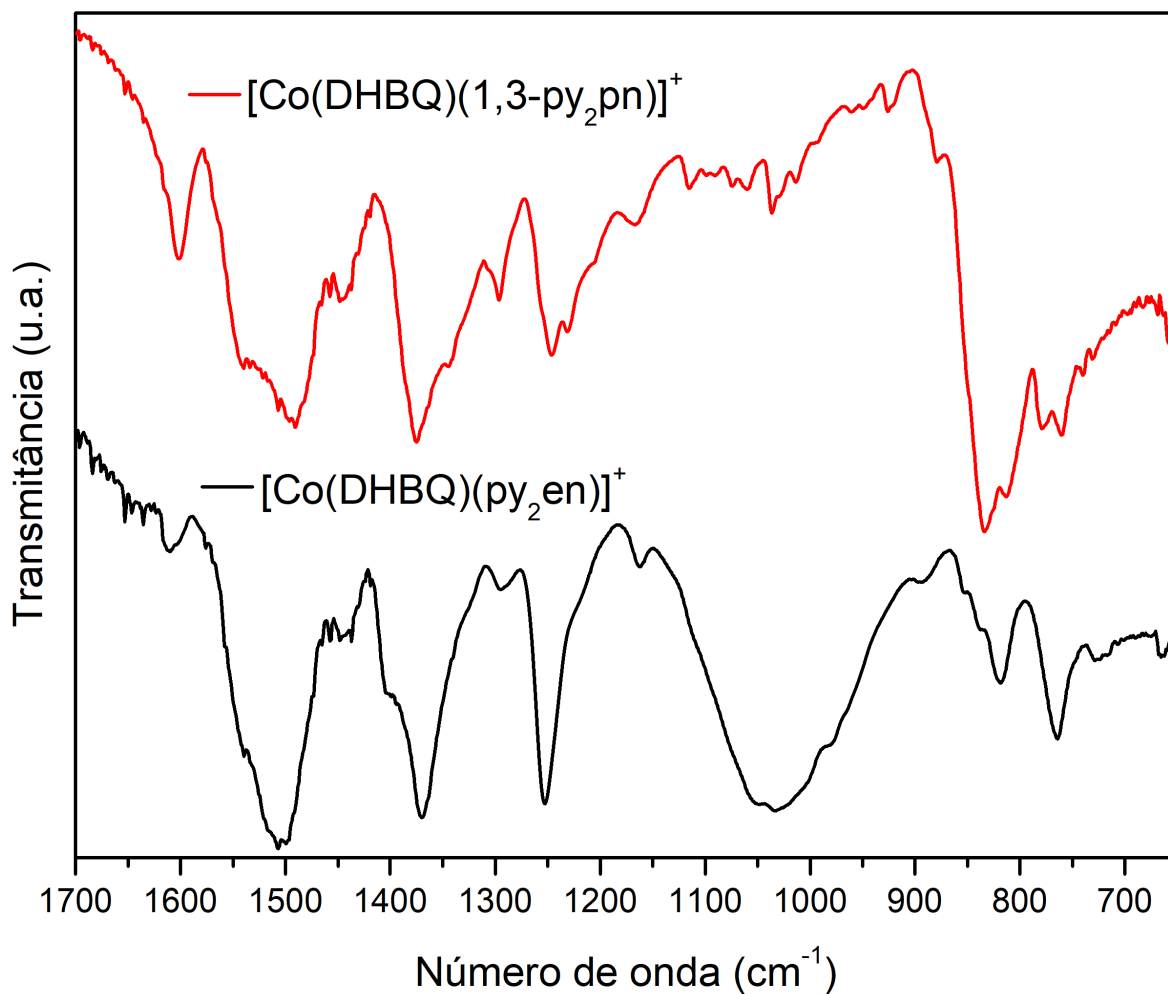
Atribuição	Absorção (cm^{-1})
$[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$	
$\nu(\text{N-H})$ de amina secundária	3277
$\nu(\text{C-H})$	3144, 2924, 2856
$\nu(\text{C=O}, \text{C=C e C=N e C-O})$	1609, 1490, 1373, 1295, 1245
$\nu(\text{P-F})/$	834
$\delta(\text{C-H})$ anel aromático	819, 764, 720
$[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$	
$\nu(\text{N-H})$ de amina secundária	3280
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3584
$\nu(\text{C-H})$	3131, 2926, 2859
$\nu(\text{C=O}, \text{C=C e C=N e C-O})$	1611, 1506, 1368, 1295, 1245
$\nu(\text{B-F})$	1033
$\delta(\text{C-H})$ anel aromático	820, 771, 720

Outro fator importante na análise do espectro IV é a possibilidade de distinguir as espécies catecolato, semiquinonato e quinona considerando as regiões de intensas absorções que ocorrem entre $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, e que estão atreladas aos modos de deformação axial C-O. Essa distinção ocorre pelo já realizado estudo experimental e teórico dos espectros vibracionais de complexos de cobalto com ligante nitrogenado tetradentado e um ligante o-dioxoleno, o qual fornece informações de relevada importância para o trabalho em questão.⁶³

Avaliando o espectro dos dois compostos sintetizados, Figura 39, e comparando com o estudo teórico,⁶³ pode-se notar a presença de uma banda em 1609 cm^{-1} para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$, e 1611 cm^{-1} para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, que pode indicar a presença de carbonila, ou seja, forma quinona para os compostos sintetizados ou apenas a deformação axial C=C dos ligantes nitrogenados utilizados. Ainda analisando os espectros IV dos compostos nota-se uma banda alargada e forte em 1490 cm^{-1} para $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e 1506 cm^{-1} para $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, que pode ser atribuída à deformação axial C-O do o-dioxoleno. Já as bandas em 1295 , 1245 e 1373 cm^{-1} para $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$

$\text{py}_2\text{pn}]^+$ e 1295 , 1252 e 1368 cm^{-1} para $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, caracterizam a presença da forma catecolato.⁶³

Figura 39. Comparação dos espectros na região do infravermelho entre $1700\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, para os compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$.



4.4.2 Estrutura Cristalina

Com a obtenção de amostras monocristalinas foi possível a investigação das estruturas cristalinas dos compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, por meio de medidas de difração de raios X de monocristal.

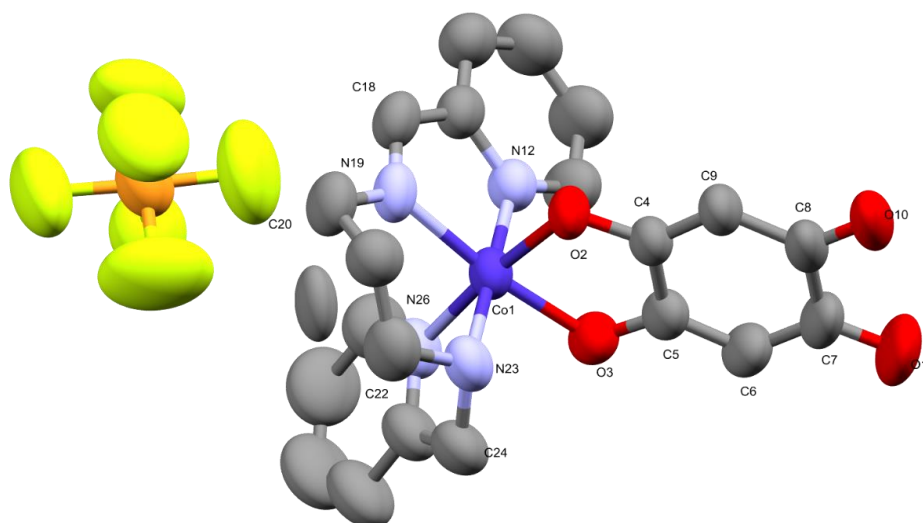
A Tabela 5 apresenta os dados cristalográficos do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$

Tabela 5. Dados cristalográficos dos compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$.

$[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$			
Fórmula	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{CoN}_4\text{O}_4\text{F}_6\text{P}$	β (°)	108,744(4)
λ (Å)	1,54184	Volume (Å ³)	2363,71(14)
Massa prevista (g mol ⁻¹)	596,31	<i>Z</i>	4
Cor	vermelho	ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,676
Temperatura (K)	284	μ (mm ⁻¹)	7,12
Sistema cristalino	Monoclínico	<i>F</i> (000)	1208
Grupo de espaço	$P2_1/n$	θ (°)	3,8-72,8
Tamanho do cristal (mm)	0,24 × 0,09 × 0,05	Reflexões	7639
<i>a</i> (Å)	9,7360(3)	<i>R</i> _{int}	0,058
<i>b</i> (Å)	23,0309(7)	<i>R</i> , <i>R</i> _w	0,083; 0,248
<i>c</i> (Å)	11,1319(4)	<i>GOF</i>	1,09

O composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ cristaliza em um grupo de espaço monoclínico, $P2_1/n$, e sua unidade assimétrica, representada na Figura 40, consiste em um cátion $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e um ânion PF_6^- não coordenado, contrapondo-se ao composto dinuclear pretendido. Sendo assim, o íon cobalto está coordenado a quatro átomos de nitrogênio derivados do ligante auxiliar 1,3-py₂pn e a dois átomos de oxigênio provenientes do ligante DHBQH₂ desprotonado, resultando na seguinte fórmula: $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})] \text{PF}_6$.

Figura 40. Representação de parte da estrutura cristalina do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, laranja: fósforo, amarelo: flúor.

Os valores de comprimentos de ligações Co-O e Co-N para o composto [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)] PF₆, apresentados na Tabela 6, variam entre 1,891(3) a 1,953(5) Å e concordam com valores experimentais de compostos de coordenação de cobalto(III) e ligantes dioxolenos.^{37,38}

Tabela 6. Comprimentos e ângulos de ligação para [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)] PF₆.

Comprimentos de ligação (Å)			
Co1-O2	1,891(3)	Co1-N23	1,953(5)
Co1-O3	1,898(3)	C4-C5	1,493(8)
C4-O2	1,288(5)	C7-C8	1,51(1)
C5-O3	1,284(7)	C4-C9	1,382(8)
C7-O11	1,232(7)	C9-C8	1,399(9)
C8-O10	1,241(7)	C7-C6	1,43(1)
Co1-N12	1,942(5)	C6-C5	1,356(9)
Co1-N26	1,941(4)	N19-C18	1,271(6)
Co1-N19	1,953(4)	N23-C24	1,479(6)
Ângulos de ligação (°)			
O2-Co1-O3	85,44(15)	N19-Co1-N23	98,3(2)
O2-Co1-N23	90,90(18)	N12-Co1-N23	178,73(19)
O2-Co1-N19	89,49(15)	N12-Co1-N19	82,24(19)
O2-Co1-N12	90,25(18)	N26-Co1-N19	95,56(19)
O2-Co1-N26	172,87(19)	N26-Co1-N12	95,4(2)
O3-Co1-N23	87,96(18)	N26-Co1-N23	83,4(2)
O3-Co1-N19	172,03(18)	C18-N19-C20	119,7(4)
O3-Co1-N12	91,62(17)	C24-N23-C22	111,9(4)
O3-Co1-N26	90,05(18)		

A análise dos comprimentos do ligante nitrogenado tetradentado (1,3-py₂pn), revelou que os comprimentos das ligações carbono (posição *orto* ao anel piridínico) e nitrogênio (ligado ao grupo alquila) são diferentes, assim como seus ângulos. Os comprimentos N23-C24 e N19-C18 e os ângulos de ligação C24-N23-C22 e C18-N19-C20, apresentados na Tabela 6, indicaram que os nitrogênios N23 e N19 estavam na forma sp³ e sp², respectivamente. Isso porque o comprimento N19-C18 é menor do que N23-C24, assim como o ângulo que envolve N19 é próximo de 120°, sendo esses valores característicos de nitrogênio ligado a carbono em imina.

No processo de refinamento das estruturas não foi encontrada densidade residual de hidrogênio próximo ao nitrogênio N9 para $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$, o que corrobora a hibridização sp^2 .

Ainda em relação aos ângulos, pôde-se notar que íon cobalto apresenta uma coordenação próxima à octaédrica, com ângulos entre os átomos axiais variando de $172,03(18)$ a $178,73(19)^\circ$, e ângulos entre átomos nas posições axial e equatorial de $82,24(19)$ a $98,3(2)^\circ$. Resultados obtidos por meio do CShM,^{64,65} indicaram uma mínima distorção da simetria octaédrica (0,474), conforme detalhado na Tabela 7, confirmando a geometria proposta pelos ângulos encontrados.

Tabela 7. Parâmetro CShM calculado para $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$.

Geometrias para número de coordenação 6			
PPY-6 (C_{5v})	OC-6 (Oh)	TPR-6 (D_{3h})	JPPY-6 (C_{5v})
26,878	0,474	14,915	30,190

SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Eletronic Structure Group, Universitat de Barcelona. PPY-6 = pentagonal pyramid; OC-6 = octahedron; TPR-6 = trigonal prism; JPPY-6 = Johnson pentagonal pyramid J2.

A Tabela 8 apresenta dos dados cristalográficos para o segundo composto sintetizado com o ligante DHBQH_2 , o $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$.

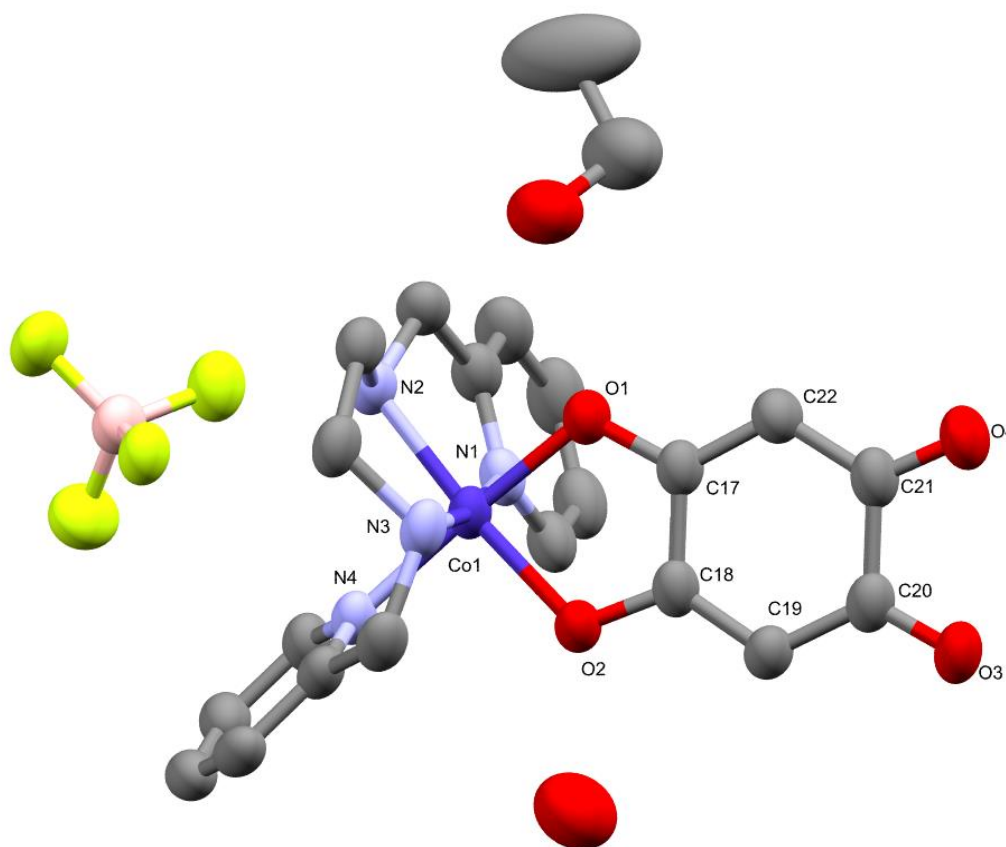
Tabela 8. Dados cristalográficos dos compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$.

$[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$			
Fórmula	$2(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{CoN}_4\text{O}_4)_2 2(\text{BF}_4) 2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) 2(\text{H}_2\text{O})$		
Massa	1178,43	Volume ($\text{\AA}^3$)	1220,03(17)
Cor	vermelho	Z	2
Temperatura	293	ρ_{calc} (g cm^{-3})	1,604
Sistema	Triclínico	μ (mm^{-1})	0,670
Grupo de	$P\bar{1}$	$F(000)$	606
a ($\text{\AA}$)	8,7924(5)	θ ($^\circ$)	2,1-28,8
b ($\text{\AA}$)	10,0793(10)	Reflexões	6242
c ($\text{\AA}$)	15,3217(9)	R_{int}	0,065
α ($^\circ$)	76,712(6)	$R; R_w$	0,072; 0,223
β ($^\circ$)	79,852(6)	GOF	1,05
γ ($^\circ$)	68,111(7)		

O composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$ cristaliza em um grupo de espaço triclínico, $P\bar{1}$, e sua unidade assimétrica consiste em um cátion $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, um ânion

BF_4^- , uma molécula de água e uma de etanol não coordenados. Assim como em $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$, a unidade assimétrica indica a formação de um composto mononuclear de cobalto, diferente do planejado, o $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]\text{BF}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. A Figura 41 apresenta parte da estrutura cristalina do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$.

Figura 41. Representação de parte da estrutura cristalina do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, rosa: boro, amarelo: flúor.

Os valores de comprimentos de ligação Co-O e Co-N para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$ apresentados na Tabela 9, variam entre 1,901(2) a 1,946(3) Å, e são consistentes com íon cobalto(III).

Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação para [Co(DHBQ)(py₂en)]⁺.

Comprimentos de ligação (Å)			
Co1-O1	1,901(2)	Co1-N3	1,946(3)
Co1-O2	1,917(2)	Co1-N4	1,937(3)
C17-O1	1,299(4)	C17-C18	1,488(5)
C18-O2	1,307(4)	C20-C21	1,539(5)
C20-O3	1,245(4)	C17-C22	1,374(4)
C21-O4	1,240(4)	C22-C21	1,415(5)
Co1-N1	1,935(3)	C20-C19	1,429(5)
Co1-N2	1,927(3)	C19-C18	1,378(4)
Ângulos de ligação (°)			
O1-Co1-O2	85,15(10)	N2-Co1-N3	87,64(11)
N1-Co1-N2	83,80(12)	N2-Co1-N4	94,17(11)
N1-Co1-N4	97,67(11)	N3-Co1-N4	83,33(12)
N1-Co1-N3	171,43(12)	N3-Co1-O2	92,98(11)
N1-Co1-O1	87,83(11)	N3-Co1-O1	91,63(11)
N1-Co1-O2	95,50(11)	N4-Co1-O1	173,86(10)
N2-Co1-O1	89,11(11)	N4-Co1-O2	91,59(10)
N2-Co1-O2	174,25(10)		

A análise dos ângulos dispostos na Tabela 9, indica uma coordenação próxima à octaédrica, com ângulos entre 171,43(12) a 174,25(10)°, e 83,33(12) a 97,67(11)°. A partir de dados obtidos por meio do CShM,^{64,65} pôde-se detectar uma mínima distorção da simetria octaédrica (0,425), conforme detalhado na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetro CShM calculado para [Co(DHBQ)(py₂en)]⁺.

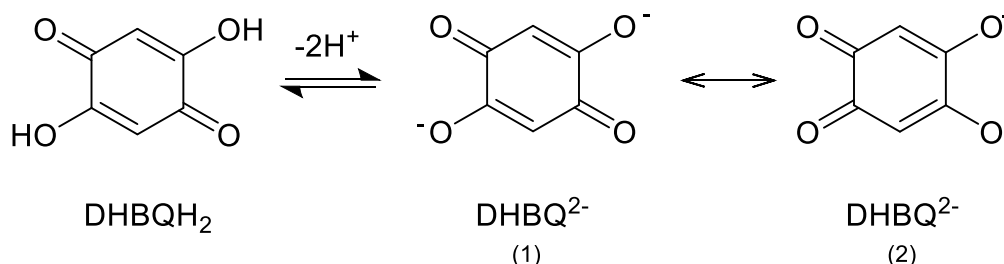
Geometrias para número de coordenação 6			
PPY-6 (C _{5v})	OC-6 (Oh)	TPR-6 (D _{3h})	JPPY-6 (C _{5v})
27,049	0,425	14,658	30,320

SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Eletronic Structure Group, Universitat de Barcelona. PPY-6 = pentagonal pyramid; OC-6 = octahedron; TPR-6 = trigonal prism; JPPY-6 = Johnson pentagonal pyramid J2.

Diante da constatação de íon cobalto(III) e a presença de apenas um contraíon monovalente nos compostos sintetizados nesta seção, sendo PF₆⁻ para o composto [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]⁺, e BF₄⁻ para [Co(DHBQ)(py₂en)]⁺, fica explícito, através do balanço de carga, que o ligante redox-ativo está na forma DHBQ²⁻.

A partir dessa avaliação, pode-se observar que o DHBQ^{2-} apresenta duas formas ressonantes (1) e (2), apresentadas na Figura 42. Essas duas possibilidades de encontrar o ligante redox-ativo faz necessário a análise dos comprimentos de ligações e assim, definir a estrutura mais adequada para os compostos obtidos. Isso porque os comprimentos de ligação Co-O, bem como os comprimentos C-O, fornecem informações importantes para determinação da forma DHBQ^{2-} presente na estrutura obtida.

Figura 42. Estrutura do ligante DHBQH_2 e suas formas ressonantes a partir da desprotonação.



Assim, caso o oxigênio esteja fazendo uma dupla ligação com o carbono o comprimento da ligação Co-O será mais longo, pois este átomo de oxigênio é um doador mais fraco quando comparado ao oxigênio na forma aniônica que tem três pares de elétrons não compartilhados. Considerando os comprimentos de ligação Co-O, dos compostos obtidos, 1,891(3) e 1,898(3) Å para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$, 1,901(2) e 1,917(2) Å para $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, dispostos nas Tabelas 6 e 9, respectivamente, pode-se prever que os dois átomos de oxigênio coordenados ao metal são do mesmo tipo em ambos os compostos.

Os comprimentos de ligação C-O que se referem aos carbonos ligados aos oxigênios coordenados ao íon cobalto, C4-O2 (1,288(5) Å) e C5-O3 (1,284(7) Å) para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$, podem ser considerados semelhantes e possuem comprimentos maiores em aproximadamente 0,05 Å do que as ligações C7-O11 (1,232(7) Å) e C8-O10 (1,241(7) Å) que se encontram livres.

Para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$ os comprimentos de ligação C-O coordenados ao íon cobalto, também podem ser considerados semelhantes entre si, com valores 1,299(4) Å para a ligação C17-O1 e 1,307(4) Å para C18-O2. A comparação com as ligações C-O não coordenadas, representadas por C20-O3 (1,245(4) Å) e C21-O4 (1,240(4) Å), indicaram comprimentos de ligação mais longos, cerca de 0,05 Å, para C-O coordenados.

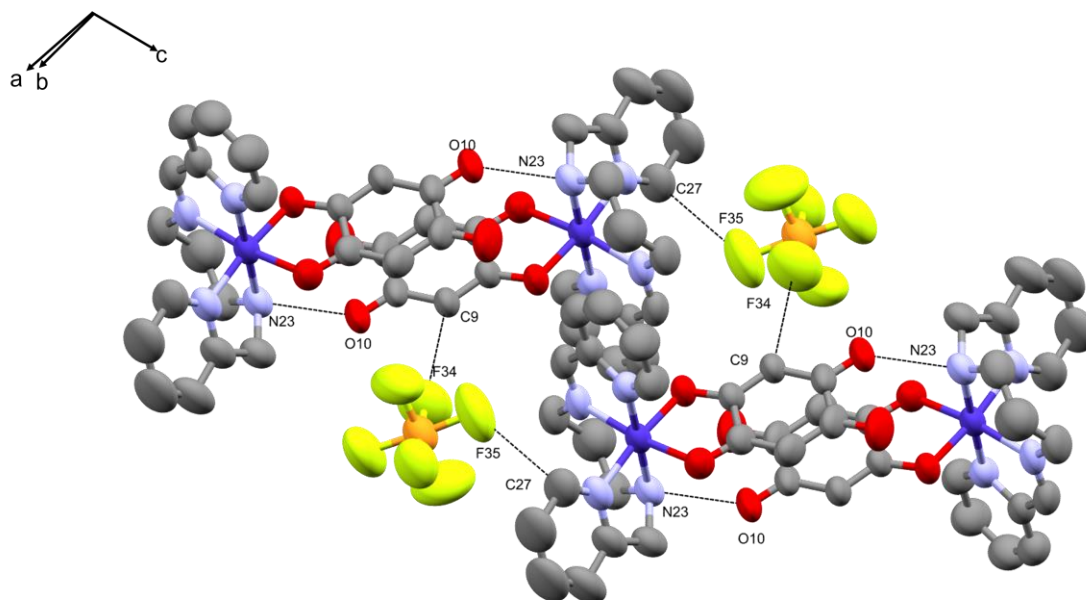
Dados da literatura indicam que os comprimentos de ligação de quinona C-O são de aproximadamente 1,23 Å e os comprimentos do anel (O)C-C(O) de aproximadamente 1,5 Å.²⁸ Assim, avaliando os comprimentos C-O e (O)C-C(O) não coordenados do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$, pode-se observar comprimentos 1,245(4) Å e 1,240(4) Å para ligações C-O, e 1,51(1) Å para ligações (O)C-C(O), que estão dentro dos intervalos típicos de quinona. Para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$, os comprimentos C-O (1,245(4) Å e 1,240(4) Å) e (O)C-C(O) (1,539(5) Å) também revelam comprimentos de quinona.

Diante desses resultados, pode-se dizer que as ligações C-O encontradas nos compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$ atuam de forma semelhante, indicando ligações do tipo π em C-O não coordenadas e ligações do tipo σ em C-O coordenadas ao íon cobalto, atestando a forma ressonante 2.

Por fim, as caracterizações por IV e difração de raios X dos compostos $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^+$ e $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^+$ revelaram que os compostos estão próximos da forma $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DHBQ}^{\text{cat-Q}})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]\text{PF}_6$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DHBQ}^{\text{cat-Q}})(\text{py}_2\text{en})]\text{BF}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

O empacotamento cristalino no composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]\text{PF}_6$ mostra a formação de ligações de hidrogênio do tipo N-H...O e C-H...F. As ligações de hidrogênio N23-H23...O10ⁱ, C27-H27...F35 e C9-H9...F34ⁱⁱ conectam diferentes moléculas relacionadas por simetria ((i) -x+1, -y+1, -z+2; (ii) -x+1, -y+1, -z+1). A Figura 43 mostra como essas ligações contribuem para o empacotamento cristalino no composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]\text{PF}_6$.

Figura 43. Representação das ligações de hidrogênio conectando unidades do composto de coordenação [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]PF₆. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, laranja: fósforo, amarelo: flúor.

A Tabela 11 apresenta as distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio apresentadas na Figura 43, e para as interações do tipo C-H...O no composto [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]PF₆.

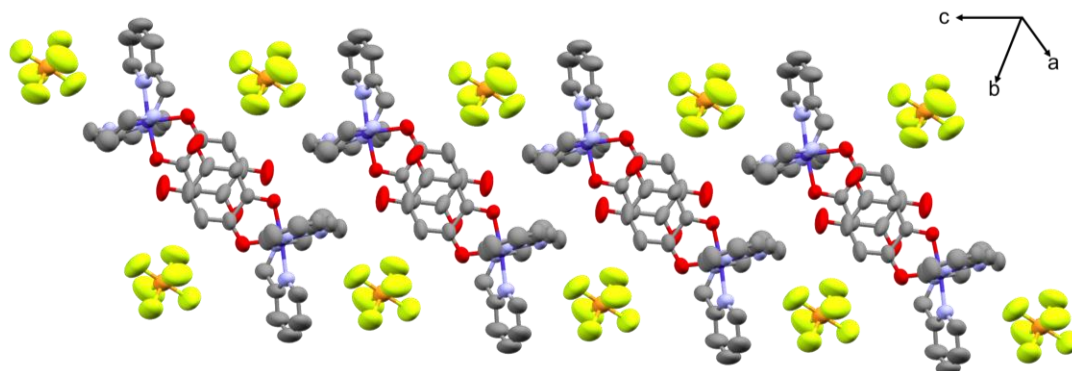
Tabela 11. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de hidrogênio para o composto [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]PF₆.

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> -H (Å)	H... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> -H... <i>A</i> (°)
N23-H23...O10 ⁱ	0,98	1,863	2,786	155,82
C9-H9...F34 ⁱⁱ	0,93	2,463	3,312	151,83
C13-H13...O3	0,93	2,503	2,962	110,69
C16-H16...O11 ⁱⁱⁱ	0,93	2,393	3,285	160,75
C14-H14...F37 ^{iv}	0,93	2,246	3,097	151,84
C27-H27...F35	0,93	2,574	3,054	112,54

Códigos de simetria (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y, z-1$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$.

O empacotamento cristalino é representado na Figura 44, e é descrito pelo arranjo de pares de cátions intercalados por ânions.

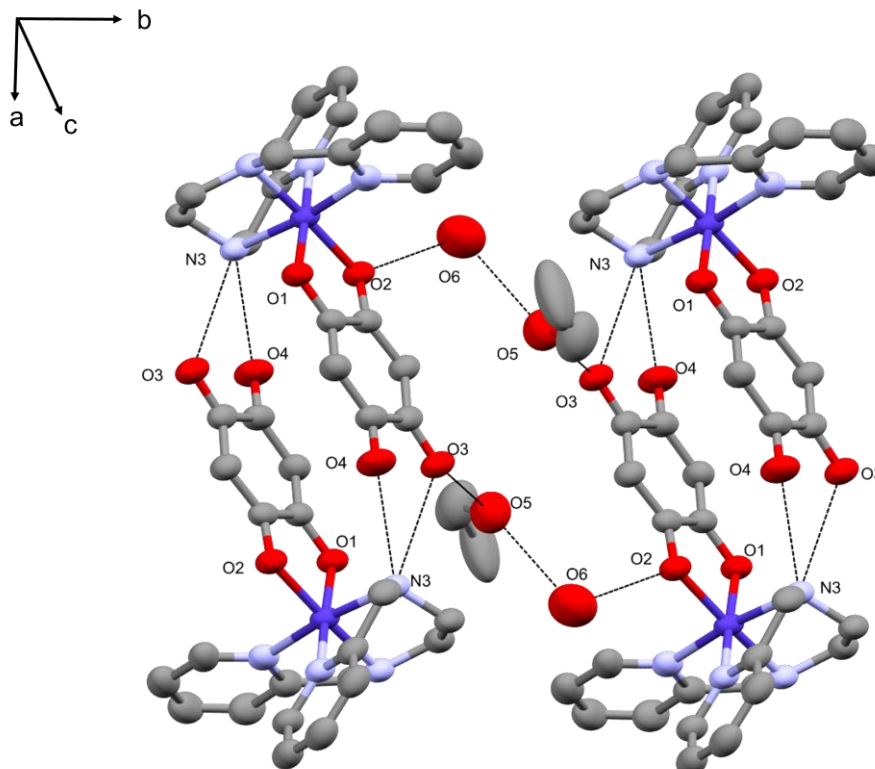
Figura 44. Visão do empacotamento cristalino de $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]\text{PF}_6$.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, laranja: fósforo, amarelo: flúor.

Considerando o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]\text{BF}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, pode-se observar através da Figura 45, a formação de uma rede envolvendo interações intermoleculares entre o solvente etanol, a água de cristalização e a parte catiônica do complexo através do átomo de oxigênio ($\text{O5-H5}\cdots\text{O3}^i$, $\text{O6-H6}\cdots\text{O5}$ e $\text{O6-H6}\cdots\text{O2}$). Nota-se também a presença de ligações de hidrogênio entre os cátions a partir das interações $\text{N3-H3}\cdots\text{O3}^i$ e $\text{N3-H3}\cdots\text{O4}^i$ ($i = -x+1, -y+1, -z+1$).

Figura 45. Representação das ligações de hidrogênio conectando unidades do composto de coordenação $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]\text{BF}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto.

A Tabela 12 reúne ligações de hidrogênio que ocorrem no composto obtido, além das ilustradas, juntamente com suas distâncias e ângulos.

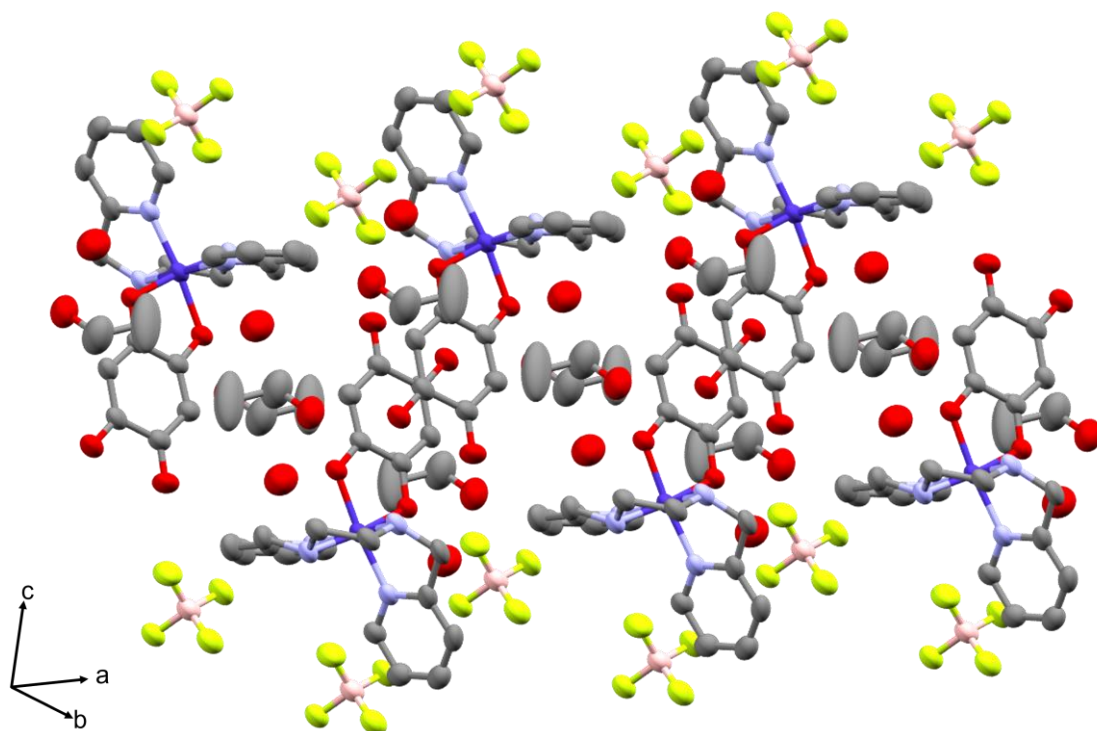
Tabela 12. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de hidrogênio para o composto [Co(DHBQ)(py₂en)]BF₄ C₂H₅OH H₂O.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N3-H3...O3 ⁱ	0,98	2,23	3,1601(3)	157
N3-H3...O4 ⁱ	0,98	2,25	2,9658(3)	129
O5-H5...O3 ⁱ	0,82	2,09	2,7255(3)	134
O6-H6...O5	0,85	2,38	2,7737(3)	108
C9-H9A...F4	0,97	2,33	3,2073(3)	150
C13-H13...F3 ⁱⁱ	0,93	2,51	3,2585(3)	138

Códigos de simetria (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1, y+1, z$.

O empacotamento cristalino representado na Figura 46, mostra a disposição dos cátions e ânions. Além das interações representadas na Figura 45, as ligações de hidrogênio entre o ânion e o cátion (C-H...F) também contribuem na estabilização da rede cristalina.

Figura 46. Visão do empacotamento cristalino de [Co(DHBQ)(py₂en)]BF₄ C₂H₅OH H₂O.

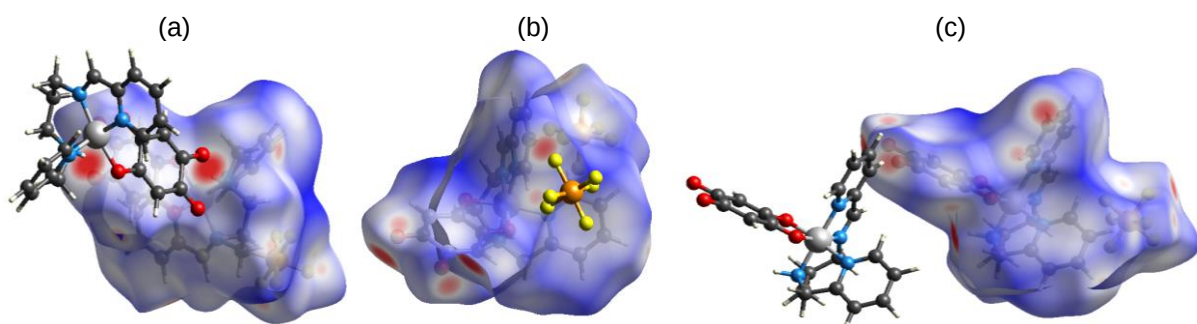


Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, rosa: boro, amarelo: flúor.

4.4.3 Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital

As superfícies de Hirshfeld d_{norm} foram empregadas para visualizar e quantificar as interações intermoleculares na rede cristalina dos compostos sintetizados. A análise das superfícies d_{norm} , do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]\text{PF}_6$, mostradas na Figura 47, revelou que as interações mais curtas na estrutura cristalina (indicadas pelas regiões em vermelho) estão predominantemente relacionadas às ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{H}\cdots\text{F}$. Em particular, destacam-se as interações $\text{N-H}\cdots\text{O}$, conforme ilustrado na Figura 47a. Além dessas interações, também foram identificadas interações do tipo $\text{C-H}\cdots\text{F}$, conforme mostrado na Figura 47b, e $\text{C-H}\cdots\text{O}$, representado na Figura 47c.

Figura 47. Representação da superfície de Hirshfeld d_{norm} e suas interações do tipo (a) $\text{N-H}\cdots\text{O}$, (b) $\text{C-H}\cdots\text{F}$ (c) $\text{C-H}\cdots\text{O}$ para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]\text{PF}_6$.

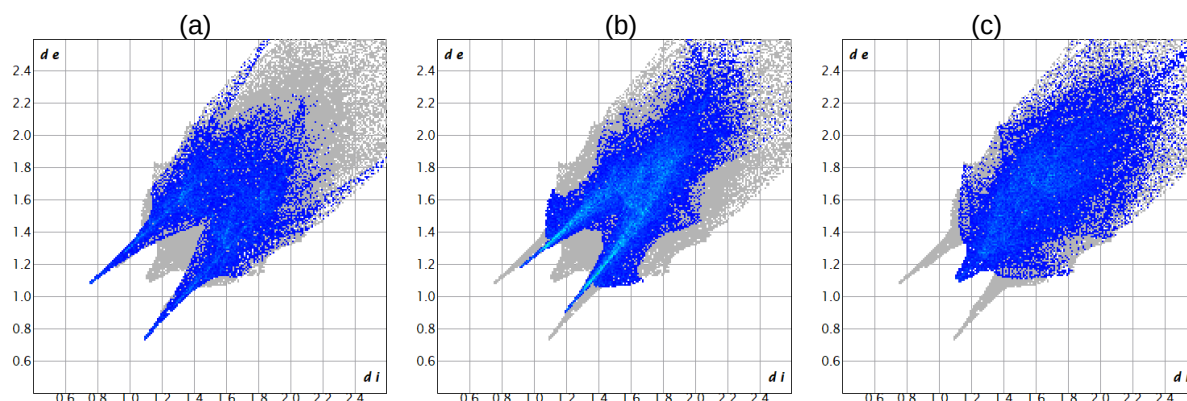


Uma outra ferramenta dessa análise é a obtenção de gráficos de projeções bidimensionais em função das distâncias entre a superfície e o átomo mais próximo dentro (d_i) e fora (d_e) dela. São também chamados de gráficos de impressão digital e permitem a separação das diferentes interações não-covalentes em gráficos bidimensionais distintos e fornecem a contribuição percentual de cada tipo de interação para a superfície, possibilitando uma análise detalhada das interações não-covalentes que mantêm a estrutura estável.⁶⁶

Pelos gráficos de impressão digital representados na Figura 48, pôde-se observar que a maior contribuição ocorre devido aos contatos $\text{H}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{H}$ (32,5%), $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ (20,3%), e $\text{H}\cdots\text{H}$ (28,1%). Também foi observada uma pequena contribuição de outras interações como: $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ (0,5%), $\text{C}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{C}$ (2,6%), $\text{O}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{O}$ (0,4%), $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ (10,4%), $\text{O}\cdots\text{O}$ (0,2%), $\text{C}\cdots\text{O}/\text{C}\cdots\text{O}$ (0,8%), $\text{C}\cdots\text{C}$ (4,1%).

Dentre esses resultados, as ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ e $\text{H}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{H}$ são as interações mais importantes para a estabilização da rede cristalina, uma vez que apresentam pontas longas e finas nos menores valores de d_e e d_i , características de ligações de hidrogênio.

Figura 48. Gráficos de impressão digital das interações (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{H}$ para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]\text{PF}_6$.

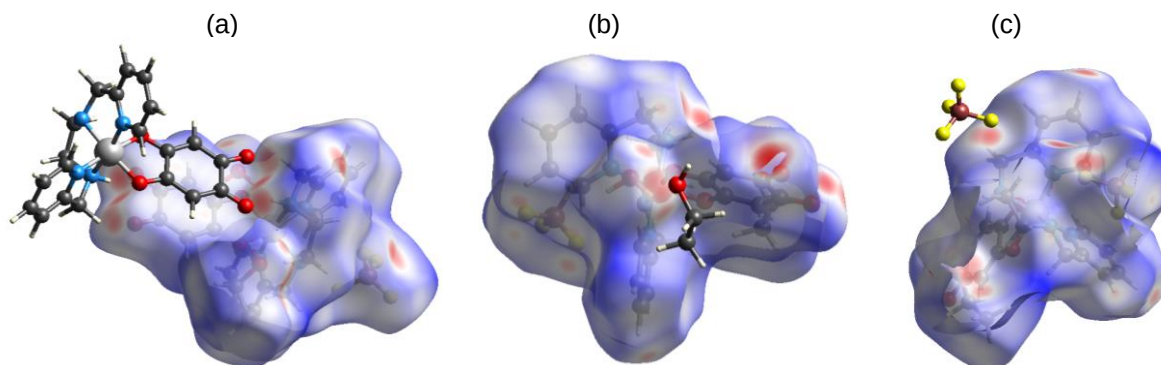


Código de cores. cinza: pontos sem contribuição na superfície, quantidade de pontos em uma determinada região: azul<verde.

Além disso, foram obtidas propriedades físicas quantitativas da superfície de Hirshfeld para este composto, como volume molecular ($582,08 \text{ \AA}^3$), área superficial ($442,45 \text{ \AA}^2$), globularidade (0,762) e asfericidade (0,083).

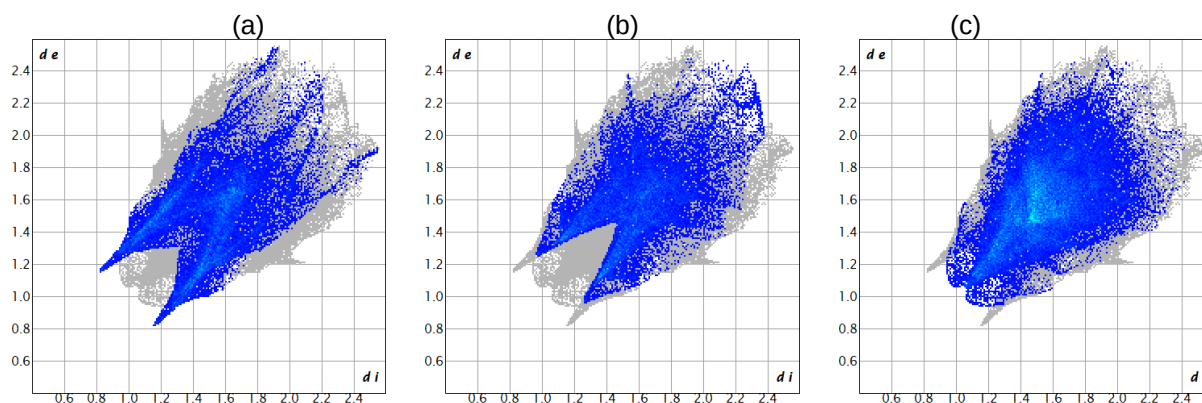
Analisando as superfícies d_{norm} para o composto $\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})\text{BF}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, representadas na Figura 49, pôde-se notar que as interações mais curtas na estrutura cristalina estão relacionadas principalmente devido às ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{H}\cdots\text{F}$, destacando-se as interações $\text{N-H}\cdots\text{O}$ e $\text{C-H}\cdots\text{O}$, apresentadas na Figura 49a, interações do tipo $\text{O-H}\cdots\text{O}$, Figura 49b, e $\text{C-H}\cdots\text{F}$, Figura 49c.

Figura 49. Representação das superfícies d_{norm} e suas interações do tipo (a) $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (b) $\text{O-H}\cdots\text{O}$, (c) $\text{C-H}\cdots\text{F}$ para o composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]\text{BF}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Pelos gráficos de impressão digital, representados na Figura 50, pôde-se observar que a maior contribuição ocorre devido aos contatos $H\cdots F/F\cdots H$ (20,7%), $H\cdots O/O\cdots H$ (22%), e $H\cdots H$ (38,3%). Também foi observada uma pequena contribuição de outras interações como: $H\cdots N/N\cdots H$ (0,1%), $C\cdots F/F\cdots C$ (0,8%), $F\cdots F$ (0,9%), $O\cdots O$ (0,5%), $H\cdots C/C\cdots H$ (13,3%), $C\cdots O/C\cdots O$ (0,9%), $C\cdots C$ (2,5%). Dentre esses resultados, as ligações de hidrogênio $H\cdots O/O\cdots H$ e $H\cdots F/F\cdots H$ são as interações mais importantes para a estabilização da rede cristalina.

Figura 50. Gráficos de impressão digital das interações (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots F/F\cdots H$, (c) $H\cdots H$ para o composto $[Co(DHBQ)(py_2en)]BF_4 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$.



Código de cores. cinza: pontos sem contribuição na superfície, quantidade de pontos em uma determinada região: azul < verde.

As propriedades físicas quantitativas da superfície de Hirshfeld para $[Co(DHBQ)(py_2en)]BF_4 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$ foram: volume molecular ($600,49 \text{ \AA}^3$), área superficial ($482,49 \text{ \AA}^2$), globularidade (0,713) e asfericidade (0,034).

Fazendo um paralelo entre os dois compostos sintetizados com o ligante DHBQH₂, observa-se que as interações mais importantes para a estabilização da rede cristalina são, para ambas, as ligações de hidrogênio $H\cdots O$ e $H\cdots F$.

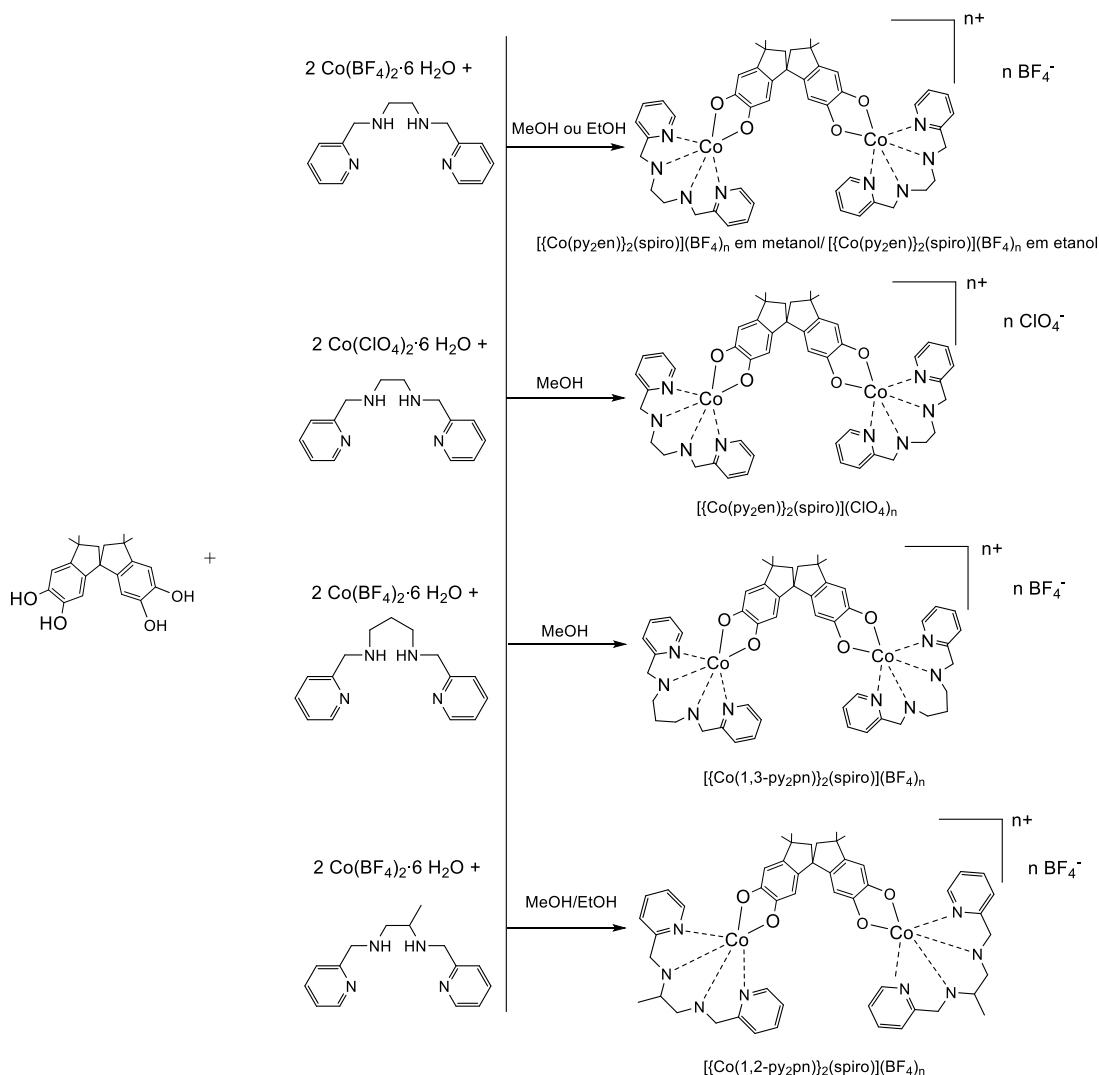
4.5 Complexos dinucleares de cobalto com ligante spiroH₄

Esta seção apresenta os dados obtidos na síntese utilizando o ligante em ponte spiroH₄, o íon cobalto(II) e os ligantes nitrogenados py₂en, 1,3-py₂pn e 1,2-py₂pn.

Por meio da reação proposta, representada pela Figura 51, foi obtido um material monocristalino de coloração verde para os compostos $[Co(py_2en)]_2(spiro)(BF_4)_n$ em metanol e $[Co(1,2-py_2pn)]_2(spiro)(BF_4)_n$. Os

compostos $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](BF_4)_n$ em etanol, $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](ClO_4)_n$ e $[\{Co(1,3-py_2pn)\}_2(spiro)](BF_4)_n$ foram obtidos na forma de pó, também de coloração verde.

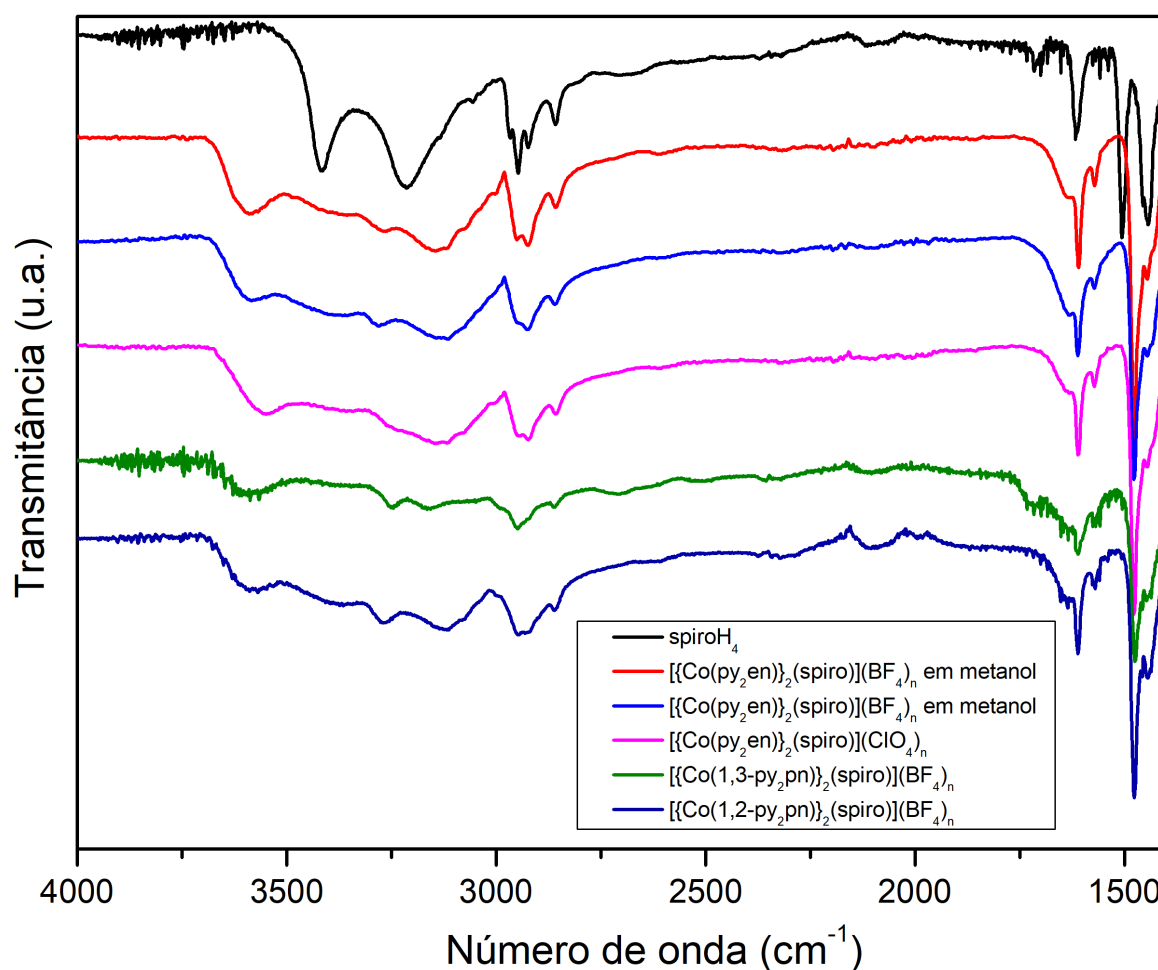
Figura 51. Reação proposta para os sistemas dinucleares de cobalto com os ligantes spiroH₄ e ligantes nitrogenados.



4.5.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, revelou o desaparecimento das bandas características da deformação axial O-H do ligante spiroH₄ 3417 e 3214 cm⁻¹ (Figura 52) quando coordenado, visto que foi utilizado trietilamina para a desprotonação. Para facilitar a visualização, a Figura 52 representa um compilado dos espectros dos cinco compostos obtidos e o ligante spiroH₄ livre na faixa de 4000 a 1400 cm⁻¹.

Figura 52. Espectros na região do infravermelho entre 4000-1400 cm^{-1} , para o ligante livre spiroH₄ e para os compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol, $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em etanol, $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{ClO}_4)_n$, $[\{\text{Co}(1,3\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ e $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$.



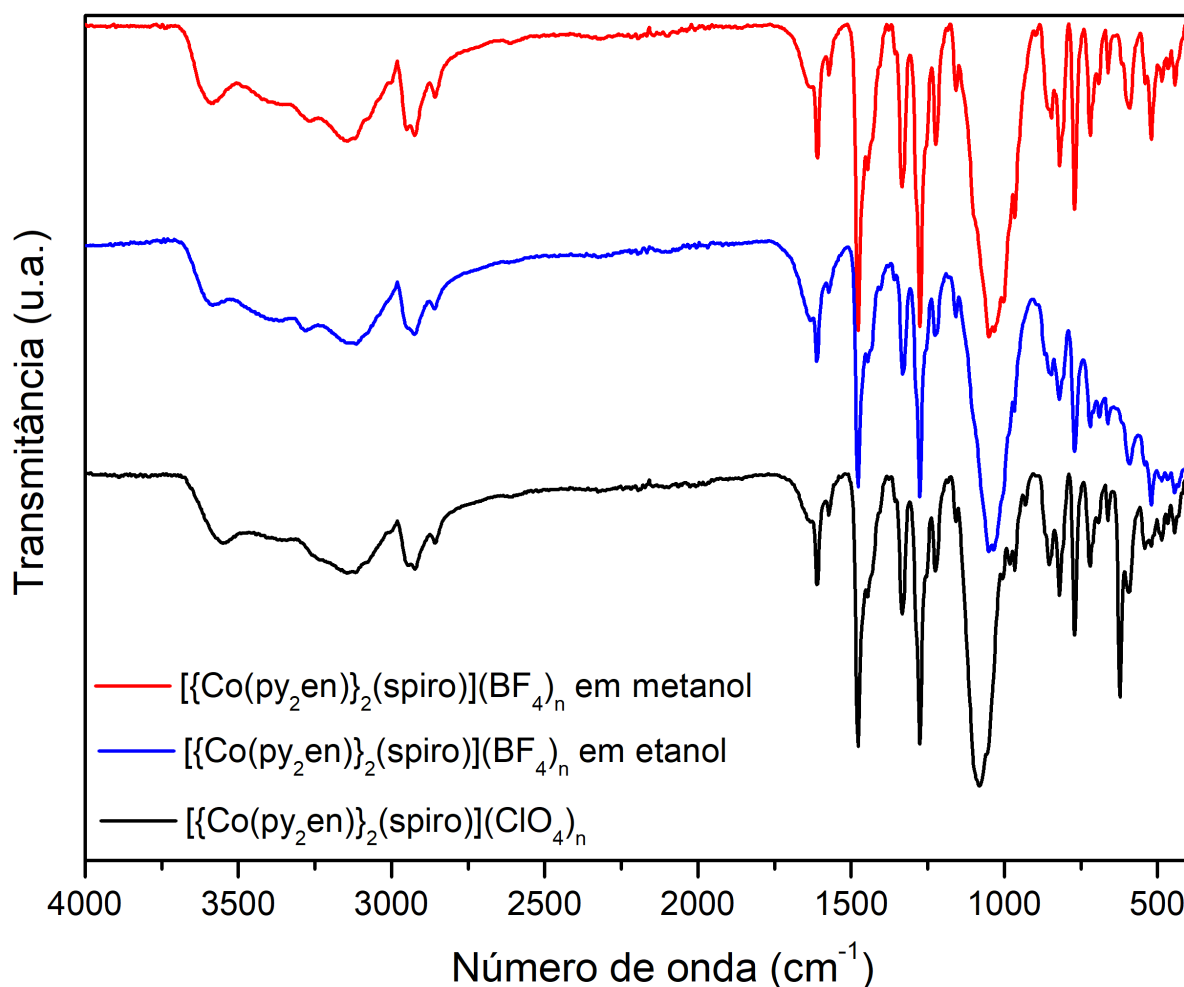
A Tabela 13 apresenta as atribuições das bandas encontradas nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos obtidos a partir do ligante spiroH₄. Nela, pode-se notar o deslocamento das bandas de deformação axial N-H de aminas secundárias para números de ondas menores, o que sugere a coordenação ao íon metálico.

Tabela 13. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para os compostos obtidos a partir do ligante spiroH₄.

Atribuição	Absorção (cm ⁻¹)
[{Co(py₂en)}₂(spiro)](BF₄)_n em metanol	
ν(N-H) de amina secundária	3277
ν(H ₂ O)	3568
ν(C-H)	3144, 2924, 2856
ν(C=O, C=C, C=N e C-O)	1609, 1478, 1333, 1275, 1223
ν(B-F)/ δ(F-B-F)	1049/ 541
δ(C-H) anel aromático	819, 764, 720
[{Co(py₂en)}₂(spiro)](BF₄)_n em etanol	
ν(N-H) de amina secundária	3280
ν(H ₂ O)	3584
ν(C-H)	3131, 2926, 2859
ν(C=O, C=C, C=N e C-O)	1611, 1478, 1330, 1275, 1225
ν(B-F)/ δ(F-B-F)	1049/ 541
δ(C-H) anel aromático	820, 771, 720
[{Co(py₂en)}₂(spiro)](ClO₄)_n	
ν(N-H) de amina secundária	3286
ν(H ₂ O)	3550
ν(C-H)	3141, 2922, 2858
ν(C=O, C=C, C=N e C-O)	1611, 1478, 1333, 1275, 1224
ν(Cl-O)/ δ(O-Cl-O)	1081/ 622
δ(C-H) anel aromático	820, 769, 721
[{Co(1,3-py₂pn)}₂(spiro)](BF₄)_n	
ν(N-H) de amina secundária	3251
ν(H ₂ O)	3586
ν(C-H)	3157, 2948, 2861
ν(C=O, C=C, C=N e C-O)	1611, 1476, 1332, 1277, 1224
ν(B-F)	1008
δ(C-H) anel aromático	819, 764, 721
[{Co(1,2-py₂pn)}₂(spiro)](BF₄)_n	
ν(N-H) de amina secundária	3270
ν(H ₂ O)	3569
ν(C-H)	3112, 2948, 2861
ν(C=O, C=C, C=N e C-O)	1611, 1477, 1331, 1276, 1224
ν(B-F)	1034
δ(C-H) anel aromático	821, 771, 718

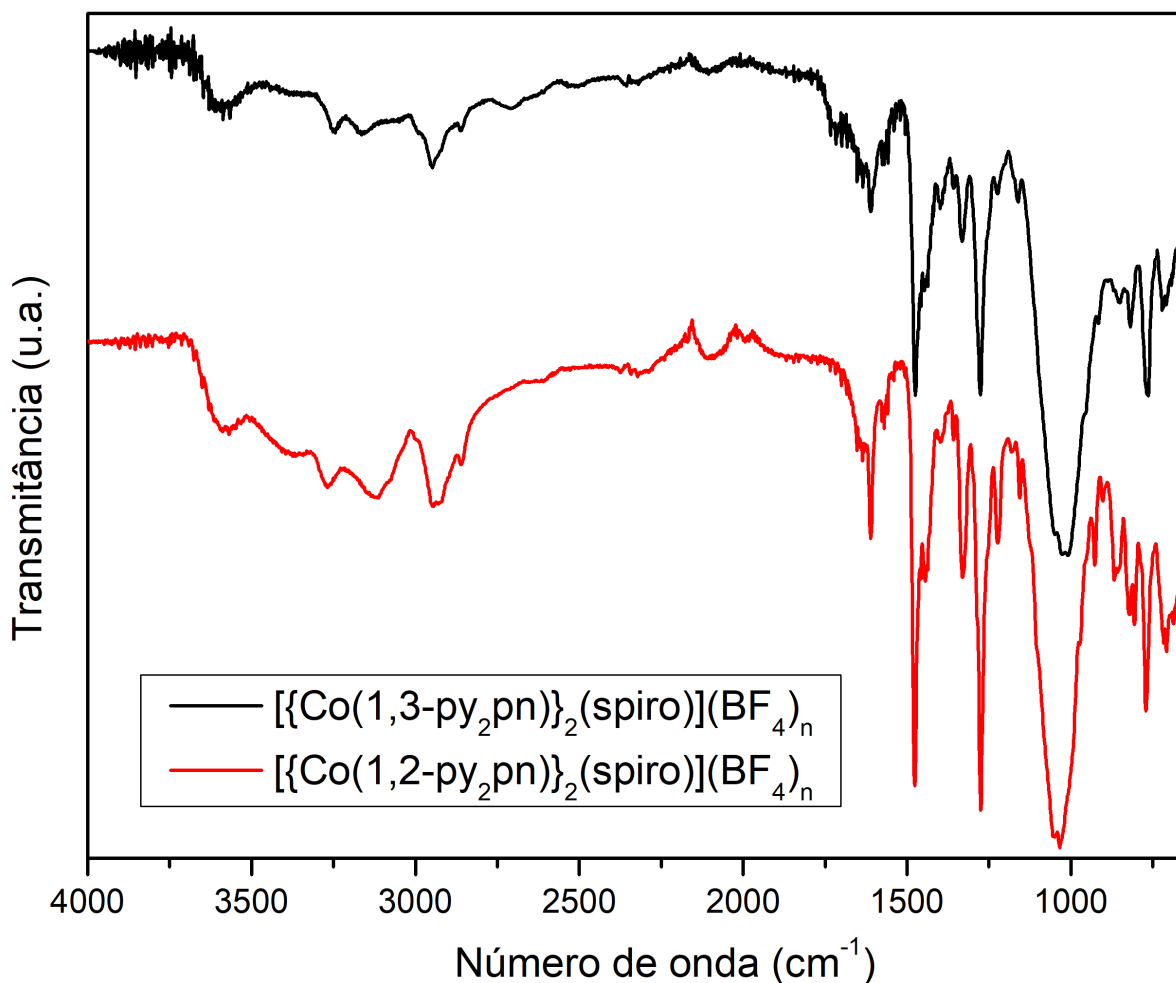
Analisando os espectros na região de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, para os três compostos sintetizados com o ligante py_2en , representados na Figura 53, pôde-se detectar a presença dos ânions correspondentes por meio das duas bandas referentes aos modos vibracionais triplamente degenerados, T_2 , em 622 e 1081 cm^{-1} para ClO_4^- no composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{ClO}_4)_n$ e em 541 e 1049 cm^{-1} para BF_4^- , nos compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em etanol.⁶⁷

Figura 53. Espectros vibracionais na região do infravermelho ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) dos compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol, $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em etanol e $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{ClO}_4)_n$.



Para os compostos $[\{\text{Co}(1,3\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ e $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$, os espectros na região de $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, Figura 54, indicaram a presença do ânion BF_4^- por meio da banda em 1008 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 54. Espectros vibracionais na região do infravermelho ($4000\text{-}650\text{cm}^{-1}$) dos compostos $[\{\text{Co}(1,3\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ e $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$.



Como explicado anteriormente, o espectro na região do infravermelho pode ser uma ferramenta importante para distinguir as formas catecolato e semiquinonato. A presença de um conjunto de bandas em aproximadamente 1225 , 1275 e 1330 cm^{-1} , Figuras 55 e 56, para todos os compostos sintetizados, indica que o ligante redox-ativo pode estar coordenado na forma $(\text{cat-cat})^{4-}$ à temperatura ambiente.^{33,34,63}

As bandas em torno de 1225 e 1330 cm^{-1} estão associadas às deformações axiais C-O, C=C e C-C na forma catecolato. A banda forte em aproximadamente 1275 cm^{-1} pode ser considerada uma banda de relevada importância nessa distinção, visto que se refere ao esqueleto do dioxoleno na forma catecolato, e se estivesse na forma semiquinonato estaria ausente. Outra banda forte localizada em torno de 1475 cm^{-1} é atribuída à deformação axial C-O, sustentando a hipótese da forma catecolato para o ligante redox-ativo.^{33,34,63}

Figura 55. Espectros vibracionais na região de infravermelho (1700-400 cm^{-1}) dos compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol, $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em etanol e $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{ClO}_4)_n$.

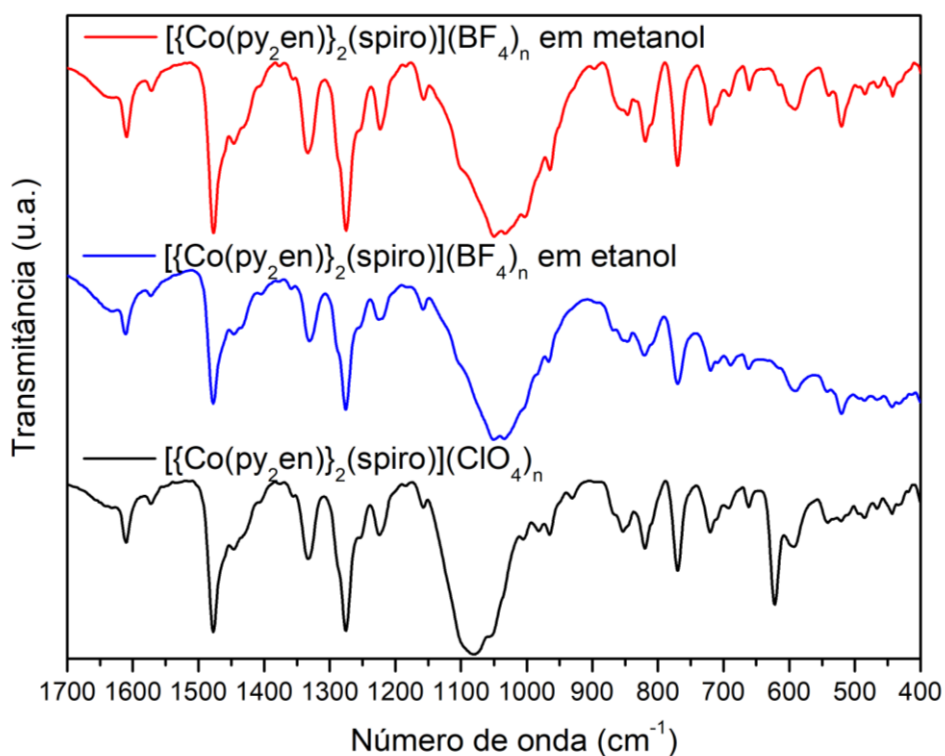
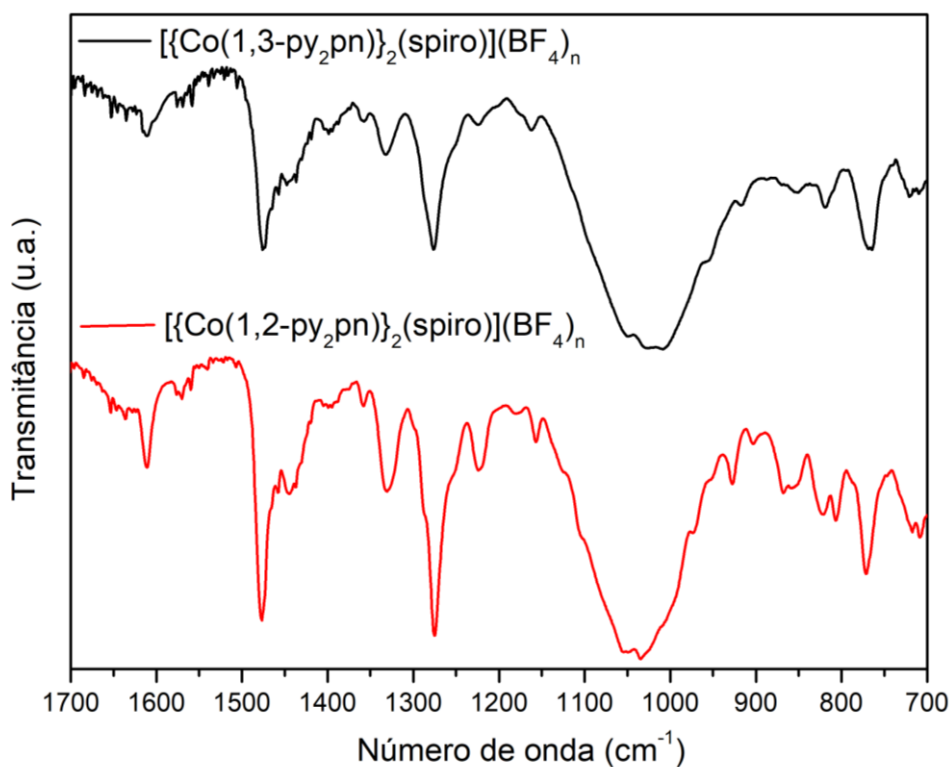


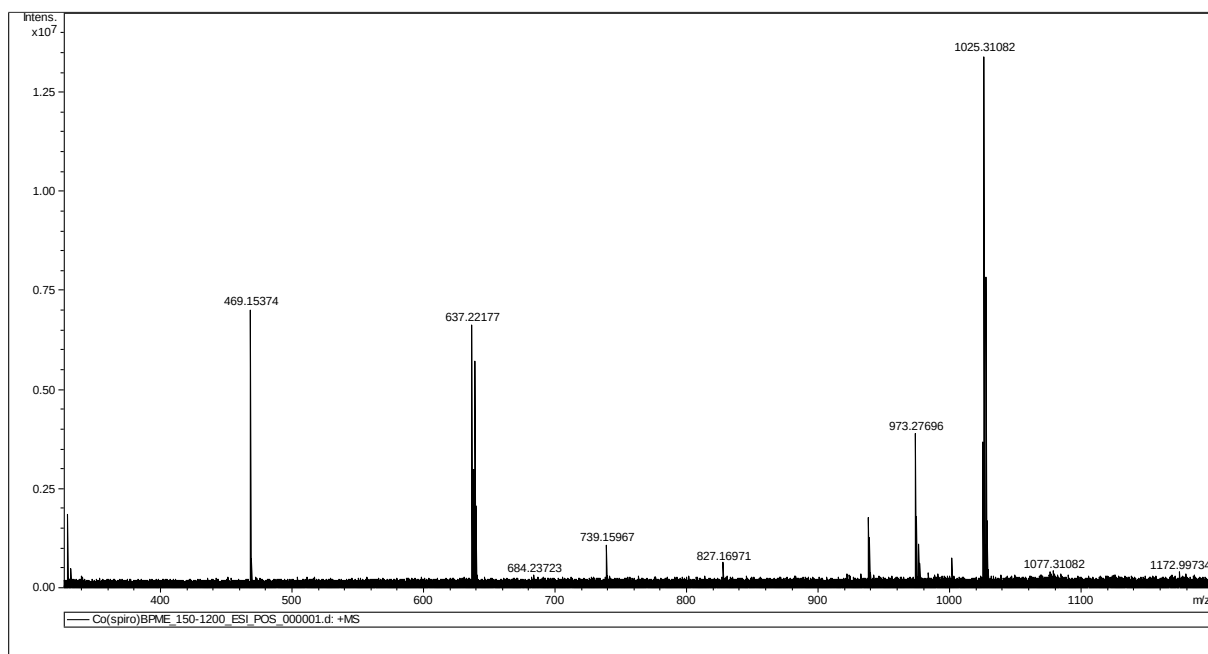
Figura 56. Espectros vibracionais na região de infravermelho (1700-650 cm^{-1}) dos compostos $[\{\text{Co}(1,3\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ e $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$.



4.5.2 Espectrometria de massas

Realizou-se a análise por espectrometria de massas no modo positivo para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol, conforme representado na Figura 57. O espectro revelou um sinal com razão massa/carga de 469,15374 m/z, valor consistente com a espécie $[\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2]^{2+}$, com um valor calculado de 469,15388 m/z. Esse resultado indica a presença de um composto de cobalto dinuclear, conforme pretendido pela metodologia.

Figura 57. Espectro de massas do composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol ESI(+)-FT-ICR MS.

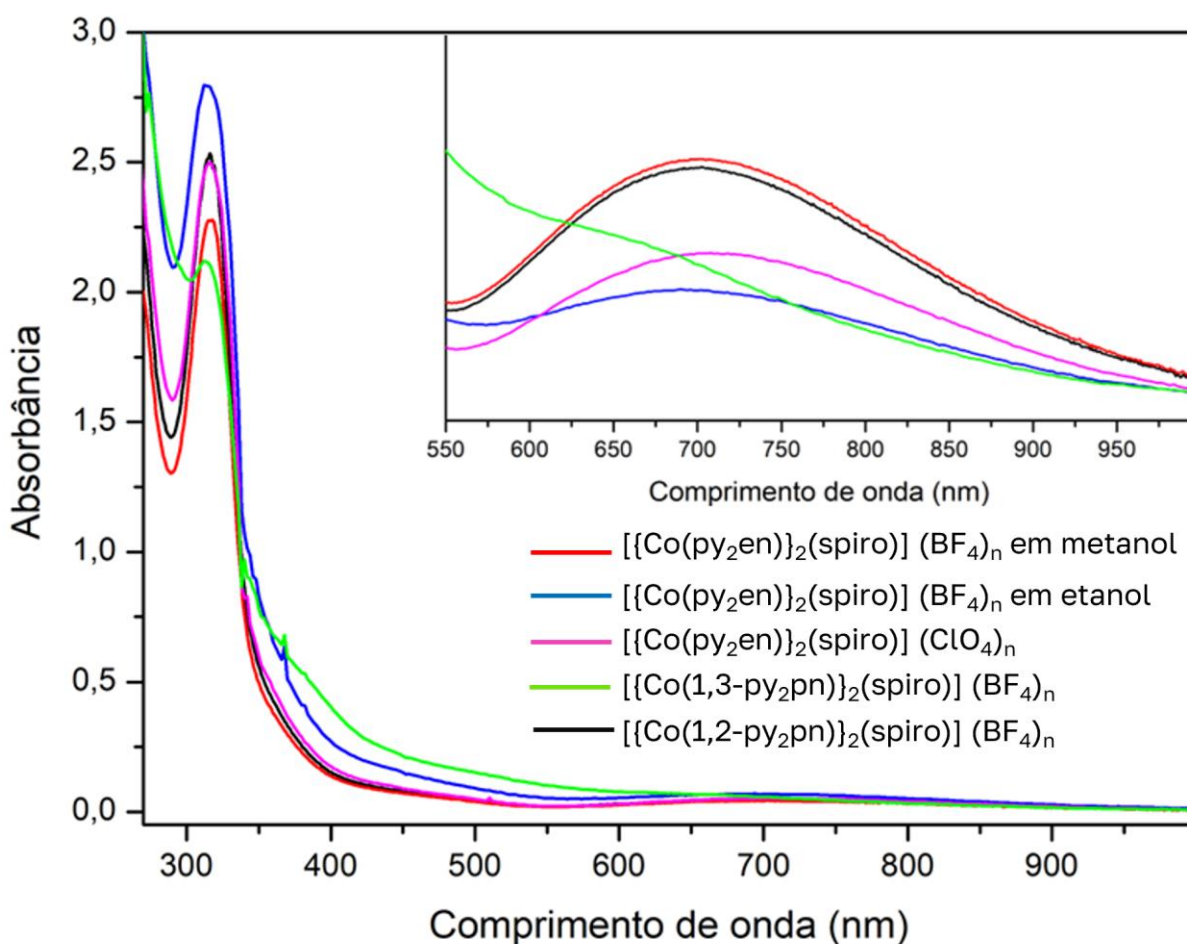


4.5.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível

A caracterização por meio da espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis desses compostos exibiu espectros eletrônicos muito semelhantes entre si conforme apresentado na Figura 58. Os espectros de absorção revelaram uma banda para todos os compostos, em 703, 690, 708, 690 e 702 nm, respectivamente, que se refere à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) características da espécie $/s\text{-Co}^{\text{III}}$.³⁴ Uma inclinação, assemelhando-se a um ombro, entre 450 e 550 nm, foi identificada em todos os espectros e é mais claramente ilustrada na Figura 83 do material suplementar. Este ombro pode ser associado às

transições $d-d$ ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ de O_h), comumente observadas em complexos de cobalto(III) hexacoordenados.^{33,34} Além disso, a banda de absorção intensa em 318 nm para o composto $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](BF_4)_n$ em metanol, em 312 nm, para os compostos $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](BF_4)_n$ em etanol e $[\{Co(1,3-py_2pn)\}_2(spiro)](BF_4)_n$, e em 316 nm para os compostos $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](ClO_4)_n$ e $[\{Co(1,2-py_2pn)\}_2(spiro)](BF_4)_n$, está relacionada às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligante do catecolato.^{34,68}

Figura 58. Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis (270-1000 nm) registrados para os compostos $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](BF_4)_n$ em metanol, $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](BF_4)_n$ em etanol, $[\{Co(py_2en)\}_2(spiro)](ClO_4)_n$, $[\{Co(1,3-py_2pn)\}_2(spiro)](BF_4)_n$ e $[\{Co(1,2-py_2pn)\}_2(spiro)](BF_4)_n$, preparados em acetonitrila. Em destaque, no canto superior à direita, bandas na região entre 550 a 1000 nm.



Com base nas análises realizadas até o momento, sugere-se que todos os compostos sintetizados com o ligante spiroH₄ adotem a configuração de *spin* baixo Co^{III}-spiro^{cat}.

4.5.4 Estrutura Cristalina

A similaridade de comportamento entre os compostos, juntamente com a obtenção de monocristais para os compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$, sugerem que medidas de difração de raios X em monocristais podem não apenas caracterizar estruturalmente o composto, mas também indicar que os demais compostos possuam estruturas semelhantes, incentivando a busca por uma metodologia que viabilize a obtenção de compostos monocristalinos.

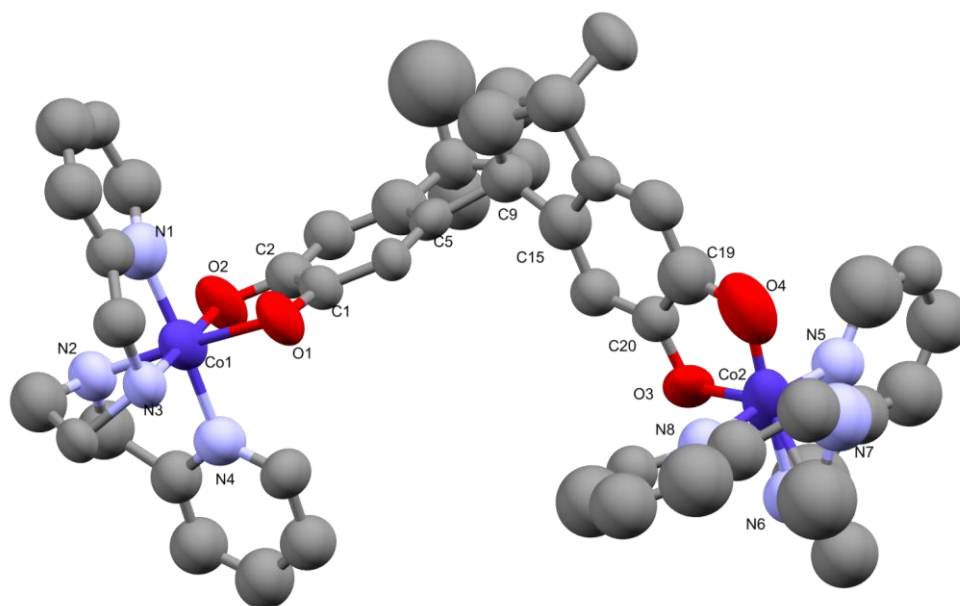
Os dados obtidos do experimento de difração de raios X em monocristais revelaram limitações de qualidade devido à perda de cristalinidade durante as medidas. Ainda assim, esses dados possibilitam a determinação da conectividade na estrutura, confirmando a formação de um composto dinuclear com o ligante spiroH₄ em ponte e dois ligantes nitrogenados (py₂en para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e 1,2-py₂pn para o composto $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ completando a esfera de coordenação de cada centro metálico. Os detalhes cristalográficos da estrutura do composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Dados cristalográficos do composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol.

$[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol			
Fórmula	C _{48.5} Co ₂ N ₈ O ₄	β (°)	101,878(8)
λ (Å)	1,54184	Volume (Å ³)	6736,9(16)
Massa prevista g	876,42	Z	4
Cor	verde	ρ_{calc} (g cm ⁻³)	0,864
Temperatura (K)	220	μ (mm ⁻¹)	4,14
Sistema cristalino	Monoclínico	F(000)	1732
Grupo de espaço	P2/n	θ (°)	3,2-65,7
Tamanho do cristal	0,43 × 0,18 × 0,1	Reflexões para a	2569
a (Å)	17,9795(17)	R_{int}	0,047
b (Å)	20,095(4)	R; R_w	0,256; 0,593
c (Å)	19,0543(13)	GOF	4,70

O composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol cristaliza em um grupo de espaço monoclínico, P2/n, e sua unidade assimétrica é um composto dinuclear conectado por meio do ligante spiroH₄ desprotonado, e o ligante py₂en completando a esfera de coordenação. A Figura 59 apresenta parte da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol por difração de raios X.

Figura 59. Representação de parte da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto.

A estrutura obtida fornece comprimentos de ligação Co-O, Co-N_{amina} e Co-N_{piridina} com valores entre 1,81(3)-1,94(2), 1,88(6)-1,94(3) e 1,83(2)-1,95(2) Å respectivamente, disponíveis na Tabela 15. Esses valores são consistentes com dois centros metálicos de Co^{III}.

Tabela 15. Comprimentos e ângulo de ligação para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol.

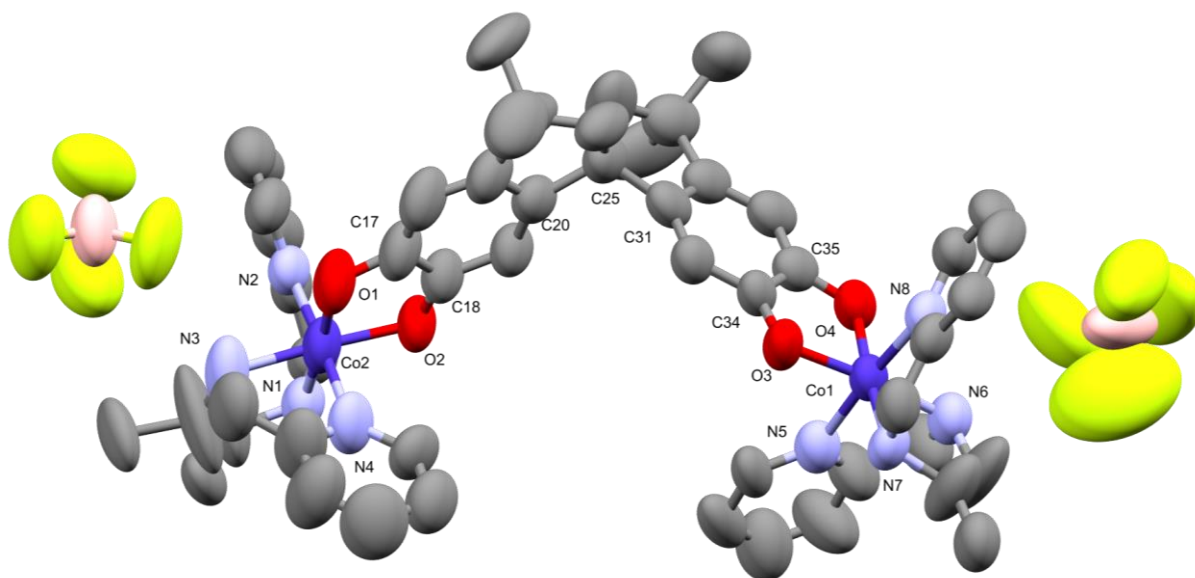
Comprimentos de ligação (Å)			
Co1-O1	1,93(2)	Co2-N8	1,83(2)
Co1-O2	1,899(19)	Co2-N7	1,91(4)
Co1-N2	1,91(3)	Co2-N6	1,88(6)
Co1-N4	1,902(18)	O3-C20	1,42(3)
Co1-N3	1,94(3)	O1-C1	1,34(3)
Co1-N1	1,90(2)	O2-C2	1,33(3)
Co2-O3	1,94(2)	O4-C19	1,43(3)
Co2-O4	1,81(3)	C19-C20	1,39(3)
Co2-N5	1,95(2)	C1-C2	1,39(3)
Ângulo de ligação (°)			
C5-C9-C15	116,91		

Considerando agora os dados cristalográficos do composto $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$, apresentados na Tabela 16, observa-se que esse composto cristaliza em um grupo de espaço monoclinico $C2/c$. Sua unidade assimétrica, ilustrada na Figura 60, consiste em um cátion $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})]^{2+}$ e dois ânions BF_4^- não coordenados.

Tabela 16. Dados cristalográficos do composto $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$.

$[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$			
Fórmula	$\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_4 \cdot 3(\text{O}) \cdot \text{CO} \cdot 2\text{BF}_4 \cdot 2(\text{C})$		
Massa prevista g mol^{-1}	1217,60	Volume ($\text{\AA}^3$)	13058,0
Cor	Verde	Z	8
Temperatura (K)	293	ρ_{calc} (g cm^{-3})	1,239
Sistema cristalino	Monoclínico	μ (mm^{-1})	0,492
Grupo de espaço	$C2/c$	$F(000)$	5024
a ($\text{\AA}$)	34,210	θ ($^\circ$)	1,4-19,6
b ($\text{\AA}$)	14,880	Reflexões	6613
c ($\text{\AA}$)	29,980	R_{int}	0,047
β ($^\circ$)	121,17	R, R_w	0,122; 0,381
		GOF	1,69

Figura 60. Representação de parte da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsóides são representados a 50% de probabilidade.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, rosa: boro, amarelo: flúor.

Os valores dos comprimentos de ligação Co-O e Co-N para o composto $[\{\text{Co}(\text{1,2-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ apresentados na Tabela 17, com valores entre 1,904(6)-1,933(5) Å e 1,935(7)-1,985(6) Å, respectivamente, são consistentes com dois centros metálicos de Co^{III} .

Tabela 17. Comprimentos e ângulo de ligação para o composto $[\{\text{Co}(\text{1,2-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$.

Comprimentos de ligação (Å)			
Co1-O3	1,928(4)	Co2-N1	1,970(7)
Co1-O4	1,933(5)	Co2-N3	1,965(8)
Co1-N7	1,970(6)	Co2-N4	1,970(8)
Co1-N8	1,970(6)	O2-C18	1,324(10)
Co1-N5	1,973(8)	O3-C34	1,319(8)
Co1-N6	1,985(6)	O4-C35	1,364(10)
Co2-O2	1,911(5)	O1-C17	1,388(12)
Co2-O1	1,904(6)	C34-C35	1,407(11)
Co2-N2	1,935(7)	C17-C18	1,385(11)
Ângulo de ligação (°)			
C20-C25-C31	115,4(7)		

Analisando em conjunto os resultados das medidas de difração de raios X para os compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e $[\{\text{Co}(\text{1,2-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$, era de se esperar que os ângulos C5-C9-C15 (116,91°) para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e C20-C25-C31 (115,4(7)°) para o composto $[\{\text{Co}(\text{1,2-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$, em que C9 e C25 são carbonos sp^3 , fossem semelhantes ao de um tetraedro, 109,5°. Esses desvios podem ser explicados considerando a separação intermetálica (10,580 Å para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e 10,502 Å para o composto $[\{\text{Co}(\text{1,2-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ mais longa do que em compostos dinucleares de cobalto com ligante spiroH₄ em ponte encontrados na literatura, visto que quanto mais longe do carbono espiro, maior o desvio.³³

Na literatura este aumento pode estar relacionado à presença do contraíon tetrafluorborato no meio do “V”, favorecendo múltiplas ligações de hidrogênio intermoleculares (F...H-C) com os ligantes auxiliares nitrogenados do complexo, porém a baixa qualidade do cristal não permite tal afirmação.³³

O estado de oxidação dos ligantes dioxolenos pode ser previsto investigando os comprimentos de ligação C-O e (O)C-C(O). Os comprimentos C-O de catecolato estão na faixa de 1,33-1,39 Å e os de semiquinonato entre 1,27-1,31 Å.²⁸ Comparando esses valores com os encontrados para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol (1,33(3)-1,43(3) Å) e para o composto $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ (1,319(8)-1,388(12) Å) pode-se notar valores mais próximos aos comprimentos de catecolato. Já os comprimentos (O)C-C(O) de catecolatos variam de 1,36-1,44 Å e de 1,45-1,48 Å para semiquinonatos. Assim, os comprimentos C19-C20 (1,39(3) Å) e C1-C2 (1,39(3) Å) para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e C34-C35 (1,407(11) Å) e C17-C18 (1,385(11) Å) para o composto $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ indicam a forma catecolato para os dois compostos.²⁸

4.5.5 Condutividade elétrica

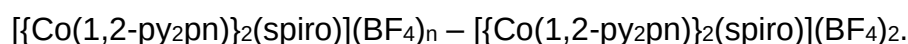
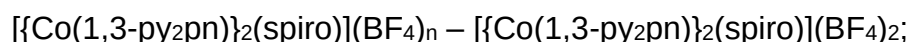
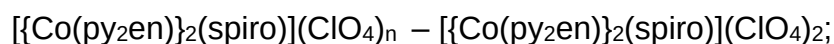
A presença dos contraíons foi detectada nos cinco compostos sintetizados através das bandas características no espectro na região do infravermelho. No entanto, as medidas cristalográficas das amostras monocristalinas dos compostos $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol e $[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ não permitiram atestar a presença do contraíon BF_4^- . Assim, propôs-se a medição da condutividade molar dos cinco compostos sintetizados, a fim de auxiliar na determinação estrutural.

Os resultados, apresentados na Tabela 18, foram comparados com os valores atribuídos por Geary (1971),⁶⁹ e indicou proporções eletrolíticas de 1:2 em todos os compostos, confirmando a presença de dois ânions como contraíons.

Tabela 18. Condutividades molares (Λ) obtidas para soluções 10^{-3} mol L⁻¹ em metanol.

Composto	Λ (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)
$[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol	175,5
$[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em etanol	178,6
$[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{ClO}_4)_n$	163,4
$[\{\text{Co}(1,3\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$	210,0
$[\{\text{Co}(1,2\text{-py}_2\text{pn})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$	208,0

Diante de todas as caracterizações realizadas, sugere-se que os cinco compostos foram sintetizados de acordo com a metodologia proposta, resultando na obtenção de compostos dinucleares de cobalto. Assim, a estrutura proposta para cada composto foi:

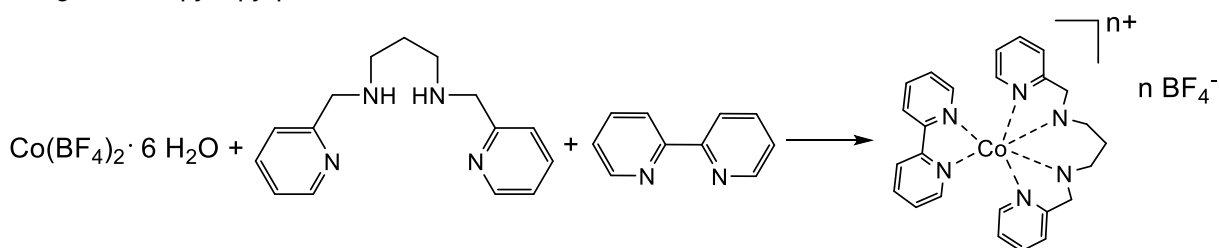


Ademais, presume-se que o ligante redox-ativo esteja coordenado em ponte, adotando a forma $\text{Co}^{\text{III}}\text{-spiro}^{\text{cat-cat}}\text{-Co}^{\text{III}}$.

4.3 $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$

A metodologia proposta para obtenção de um composto de cobalto hexacoordenado com ligantes nitrogenados bi e tetradentado (bpy e 1,3-py₂pn, respectivamente), representada na Figura 61, foi motivada pela possibilidade de investigar a configuração assumida pelo ligante 1,3-py₂pn ao coordenar-se ao cobalto juntamente com um ligante bidentado. Isso se deve ao fato de que o ligante 1,3-py₂pn possui uma cadeia propil flexível, o que permite que as posições *trans* ou *cis* sejam ocupadas por outros ligantes ao coordenar-se com o íon metálico.

Figura 61. Reação proposta para obtenção de um complexo mononuclear de cobalto com os ligantes nitrogenados bpy e py₂pn.



Um estudo consultando o Banco de Dados de Estruturas de Cambridge (do inglês *Cambridge Structure Database*, CSD), mostrou que dos compostos de cobalto já reportados com o ligante 1,3-py₂pn, apenas três são hexacoordenados, sendo dois deles com ligantes monodentados na posição *trans* e o único com ligante bidentado, na posição *cis*.

Tentativas de síntese para obter compostos monocristalinos análogos,

utilizando os ligantes nitrogenados tetradentados py₂en e 1,2-py₂pn não foram bem-sucedidas, impossibilitando a análise estrutural desses compostos.

O composto monocristalino obtido a partir do ligante 1,3-py₂pn foi caracterizado por meio de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e difração de raios X de monocristal.

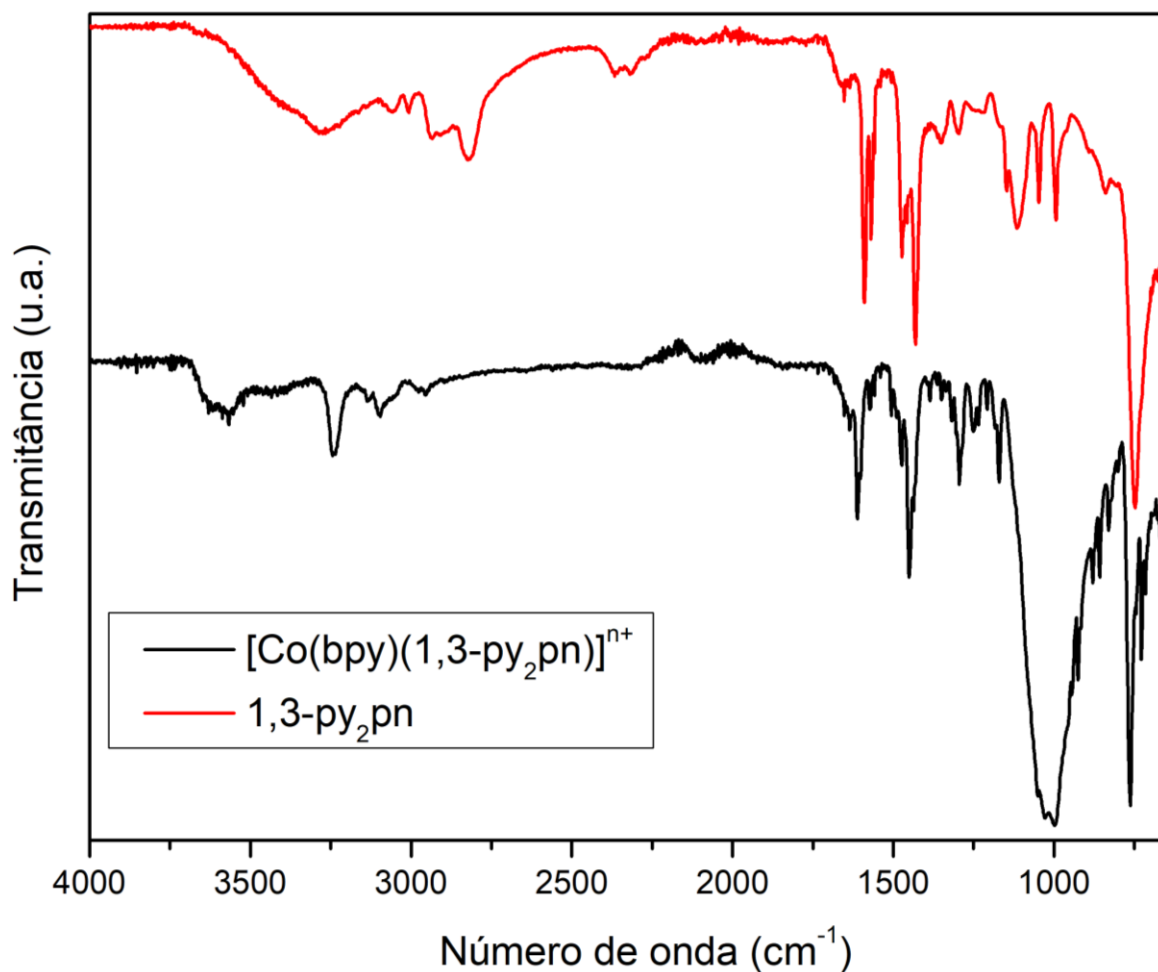
4.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Ao comparar o espectro na região do infravermelho do composto [Co(bpy)(1,3-py₂pn)]³⁺ com o espectro do ligante 1,3-py₂pn na forma livre, representado na Figura 62, foi observado um deslocamento para um número de onda menor da banda referente à frequência de deformação axial N-H de aminas secundárias, passando de 3286 cm⁻¹ para 3245 cm⁻¹. Esse deslocamento sugere a coordenação do íon metálico pelo ligante 1,3-py₂pn.

Tanto bpy quanto 1,3-py₂pn, na forma livre, apresentam uma banda em torno de 750 cm⁻¹, referente à deformação angular fora do plano dos átomos de hidrogênios equivalentes do anel. Com a coordenação, duas bandas foram observadas, uma em 764 cm⁻¹ e outra em 728 cm⁻¹. As deformações axiais C=C e C=N de núcleo aromático foram identificadas em 1612 e 1451 cm⁻¹, o que confirma a presença de anel aromático piridínico. Além disso, a banda em 3568 cm⁻¹ referente à deformação axial O-H indica presença de água na estrutura.⁶⁰

Por fim, a deformação axial B-F foi observada em 999 cm⁻¹, indicando a presença do contraíon BF₄⁻.^{60,67} Essa banda larga se sobrepõe às bandas C-N de amina alifática e C-H do anel, dificultando a observação de ambas.

Figura 62. Espectros vibracionais na região de infravermelho do ligante 1,3-py₂pn livre e do composto [Co(bpy)(1,3-py₂pn)]³⁺.



A fim de facilitar a associação entre as bandas observadas no espectro do composto [Co(bpy)(1,3-py₂pn)]³⁺, a Tabela 19 fornece suas atribuições.

Tabela 19. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para o composto [Co(bpy)(1,3-py₂pn)]³⁺.

Atribuição	Absorção (cm ⁻¹)
ν(N-H) de amina secundária	3245
ν(H ₂ O)	3568
ν(C-H)	3101, 2954
ν(C=C e C=N)	1612, 1451
ν(B-F)	999
δ(C-H) do anel aromático	764, 728

4.3.2 Estrutura Cristalina

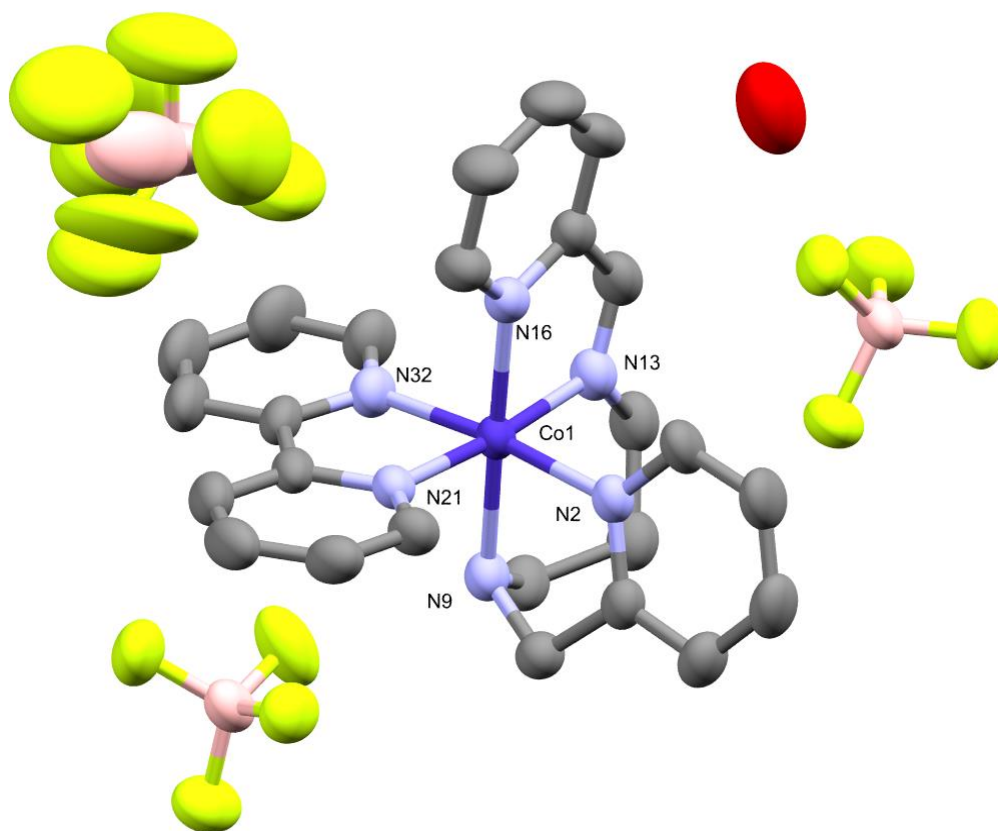
Além da caracterização por IV, foi também possível realizar a caracterização por difração de raios X em amostras monocristalinas. A estrutura cristalina foi descrita no grupo espacial triclínico $P\bar{1}$, conforme observado nos dados cristalográficos da Tabela 20.

Tabela 20. Dados cristalográficos do composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$.

Composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$			
Fórmula		$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{CoN}_6 \cdot 3(\text{BF}_4) \cdot 0,5(\text{H}_2\text{O})$	
λ (Å)	1,54184	γ (°)	72,848(3)
massa prevista (g mol^{-1})	737,88	Volume (Å ³)	1612,98(10)
Cor	amarelo	Z	2
Temperatura (K)	250	ρ_{calc} (g cm^{-3})	1,521
Sistema cristalino	Triclínico	μ (mm^{-1})	5,078
Grupo de espaço	$P\bar{1}$	$F(000)$	746
Tamanho do cristal (mm)	$0,63 \times 0,28 \times 0,05$	θ (°)	3,2-75,4
a (Å)	10,5576(4)	Reflexões	5904
b (Å)	11,7679(4)	R_{int}	0,047
c (Å)	13,6892(6)	$R; R_w$	0,096; 0,279
α (°)	83,165(3)	GOF	1,26
β (°)	86,516(3)		

A unidade assimétrica consiste em um cátion de cobalto hexacoordenado no estado de oxidação Co^{III} , três ânions BF_4^- e uma molécula de água não coordenada e está representada na Figura 63. Pode-se observar que o íon cobalto está coordenado a seis átomos de nitrogênios, sendo dois átomos advindos do ligante bidentado bpy e quatro átomos do ligante tetradentado 1,3-py₂pn.

Figura 63. Representação de parte da estrutura cristalina do composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para facilitar a visualização. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.



Código de cores. cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, rosa: boro, amarelo: flúor, vermelho: oxigênio.

Analisando os ângulos de ligação apresentados na Tabela 6, observa-se que o íon cobalto está coordenado de forma próxima à octaédrica com ângulos N-Co-N no mesmo plano variando de 173,76(16) a 178,77(15)° e N-Co-N nos eixos axial e equatorial de 82,73(17) a 96,57(17)°.

Os comprimentos de ligação Co-N, representados na Tabela 21, variam de 1,936(4) a 1,964(4) Å e confirmam o estado de oxidação Co^{III} .

Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação para $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$.

Comprimentos de ligação (Å)			
Co1-N2	1,943(4)	Co1-N16	1,957(4)
Co1-N9	1,964(4)	Co1-N21	1,944(4)
Co1-N13	1,942(4)	Co1-N32	1,936(4)
Ângulos de ligação (°)			
N21-Co1-N16	92,36(16)	N13-Co1-N16	82,73(17)
N21-Co1-N9	88,38(16)	N13-Co1-N9	96,57(17)
N2-Co1-N21	93,32(16)	N32-Co1-N21	83,14(18)
N2-Co1-N16	94,31(16)	N32-Co1-N2	173,76(16)
N2-Co1-N9	84,66(16)	N32-Co1-N16	90,97(17)
N16-Co1-N9	178,77(15)	N32-Co1-N13	94,64(18)
N13-Co1-N21	174,60(16)	N32-Co1-N9	90,09(17)
N13-Co1-N2	89,32(16)		

Utilizando o programa Continuous Shape Measures (CShM),^{64,65} foi conduzida uma comparação com possíveis geometrias para complexos hexacoordenados. Os dados obtidos indicaram para $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$, uma simetria próxima à octaédrica (0,383) em detrimento das outras geometrias apresentadas, conforme evidenciado na Tabela 22, corroborando a geometria proposta pela análise dos ângulos de ligação.

Tabela 22. Parâmetro CShM calculado para $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{3+}$

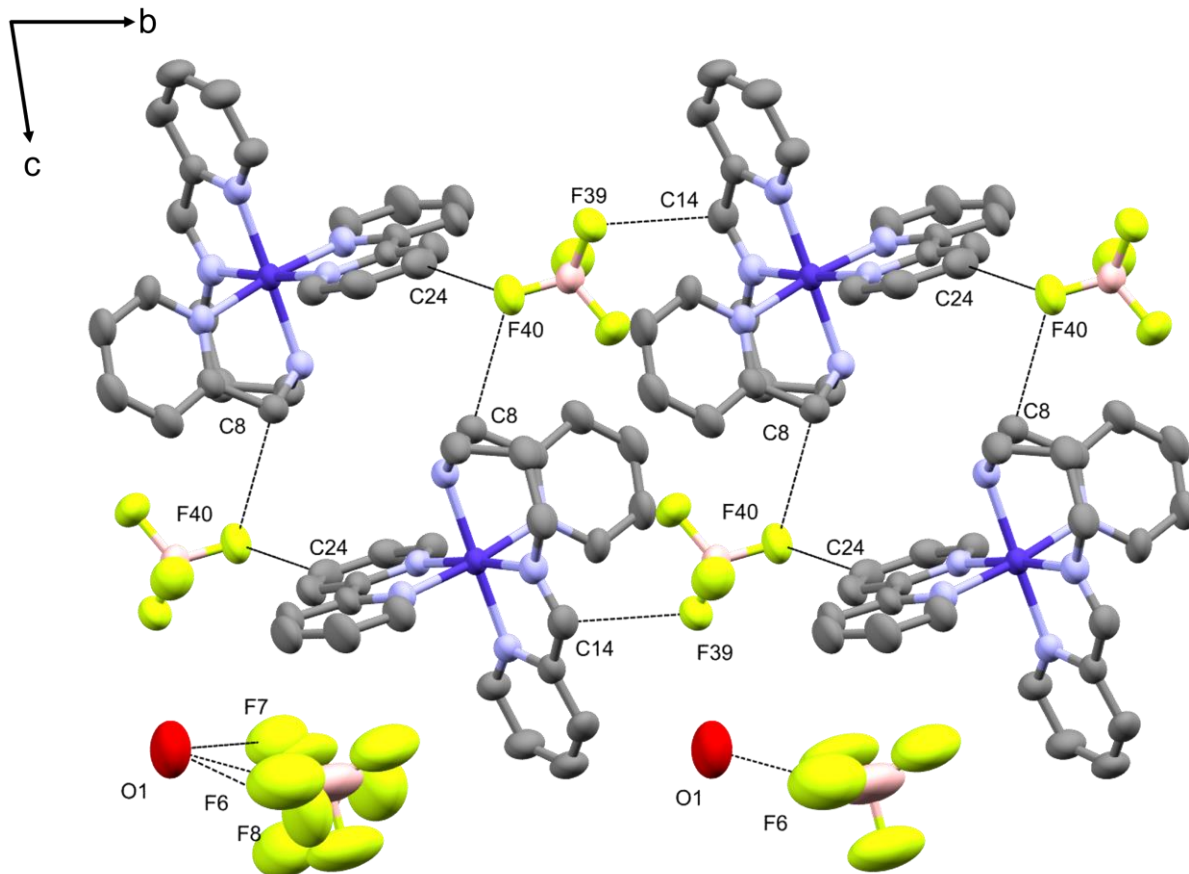
Geometrias para número de coordenação 6			
PPY-6 (C_{5v})	OC-6 (Oh)	TPR-6 (D_{3h})	JPPY-6 (C_{5v})
27,359	0,383	15,074	30,531

SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Eletronic Structure Group, Universitat de Barcelona. PPY-6 = pentagonal pyramid; OC-6 = octahedron; TPR-6 = trigonal prism; JPPY-6 = Johnson pentagonal pyramid J2.

Analisando as interações envolvidas nessa estrutura, observa-se que o empacotamento cristalino é estabelecido pelas ligações de hidrogênio entre o ânion BF_4^- e o os átomos de carbono da parte catiônica do complexo. As interações C8-H8...F40, C24-H24...F40, C14-H14...F39, representadas na Figura 64, promovem a conectividade entre as unidades do composto de coordenação. Além disso, na mesma figura, é evidente a ligação de hidrogênio entre a molécula de água e BF_4^- , o

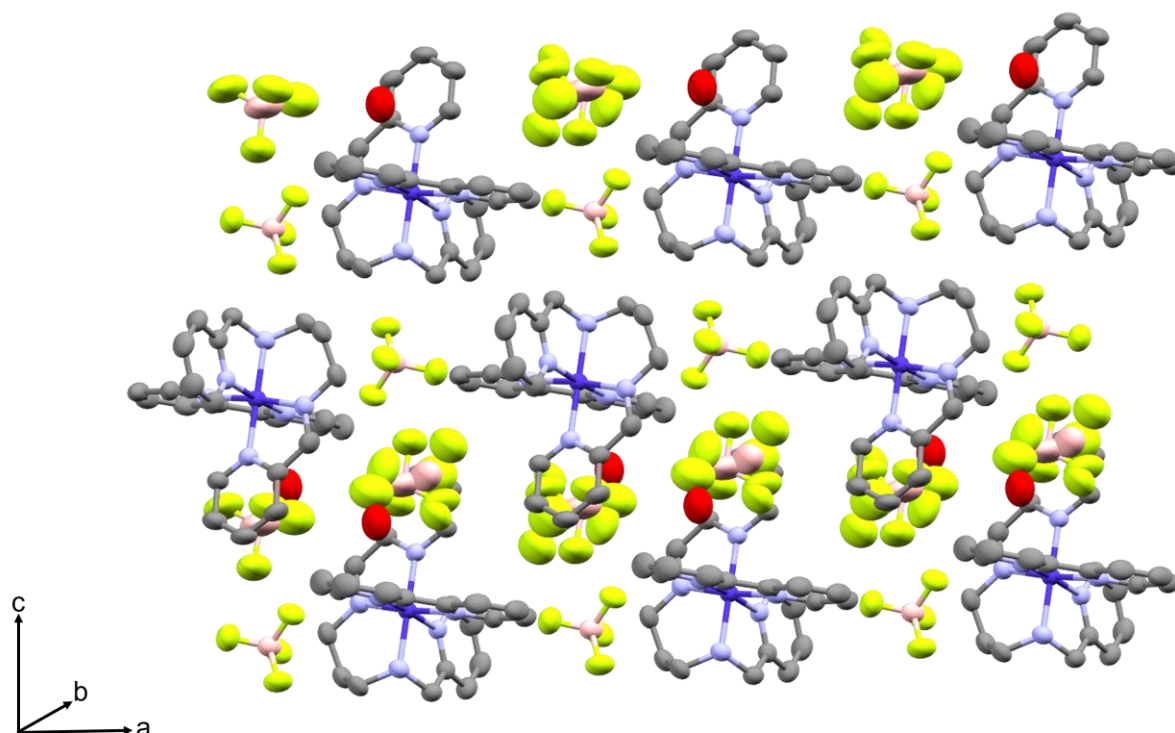
que pode explicar a desordem observada no ânion.

Figura 64. Representação das ligações de hidrogênio entre unidades de $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no plano cristalográfico *bc*. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.



Código de cores. cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, rosa: boro, amarelo: flúor. Linha tracejada em preto: ligações de hidrogênio.

O empacotamento cristalino pode ser descrito como camadas catiônicas intercaladas por ânions exibindo um arranjo semelhante à Figura 65. Na mesma figura, nota-se a desordem dos ânions mais próximos à molécula de água, como já mencionado.

Figura 65. Visão do empacotamento cristalino de $\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Código de cores. cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto, rosa: boro, amarelo: flúor.

A Tabela 23 apresenta as distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio representadas na Figura 64, onde as menores distâncias $D \cdots A$ para as interações $\text{O1-H1A} \cdots \text{F6}^i$, $\text{O1-H1A} \cdots \text{F7}^i$, $\text{O1-H1A} \cdots \text{F8}^i$ corroboram a desordem observada.

Tabela 23. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de hidrogênio para o composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$D\text{-H} \cdots A$	$D\text{-H}$	$\text{H} \cdots A$	$D \cdots A$	$D\text{-H} \cdots A$
$\text{O1-H1A} \cdots \text{F6}^i$	0,85	1,99	2,48(2)	116
$\text{O1-H1A} \cdots \text{F7}^i$	0,85	2,23	2,989(17)	148
$\text{O1-H1A} \cdots \text{F8}^i$	0,85	2,54	3,169(17)	132
$\text{C8-H8B} \cdots \text{F40}^{ii}$	0,98	2,43	3,388(6)	166
$\text{C24-H24} \cdots \text{F40}^{iii}$	0,94	2,42	3,299(17)	155
$\text{C14-H14} \cdots \text{F39}$	0,94	2,53	2,980(8)	148

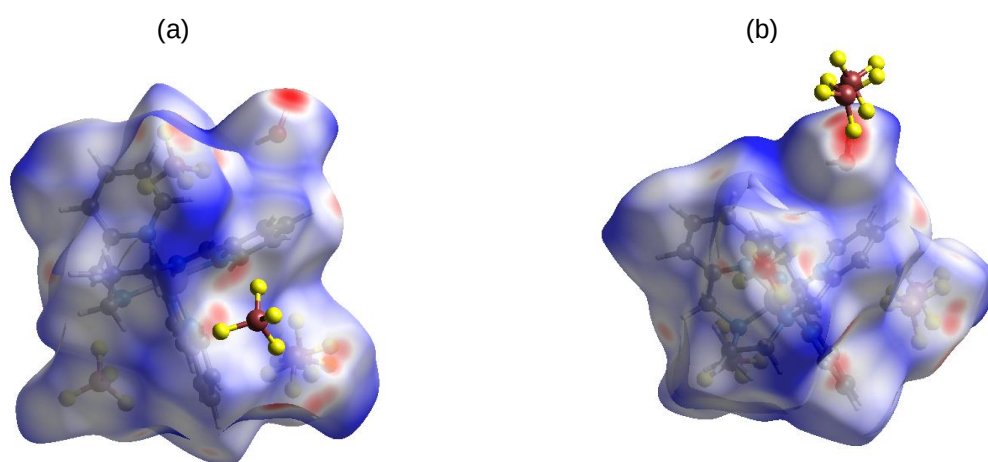
Códigos de simetria (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$, (iii) $x+1, y-1, z$

4.3.3 Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital

As superfícies de Hirshfeld d_{norm} , apresentadas na Figura 66, foram

empregadas para visualizar e quantificar as interações intermoleculares na rede cristalina do composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na Figura 66a, destacam-se os contatos mais curtos (representados por pontos vermelhos) entre os átomos de hidrogênio dos ligantes e átomos de flúor do contraíon BF_4^- ($\text{C-H}\cdots\text{F}$). Na Figura 66b, as interações mais significativas estão entre a molécula de água e o átomo de flúor do contraíon ($\text{O-H}\cdots\text{F}$).

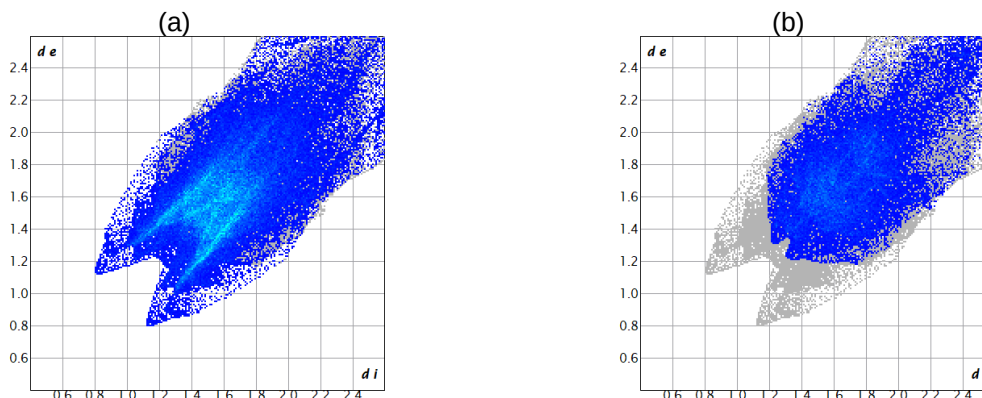
Figura 66. Representação das superfícies d_{norm} e suas interações do tipo $\text{H}\cdots\text{F}$, (a) $\text{C-H}\cdots\text{F}$ e (b) $\text{O-H}\cdots\text{F}$ para o composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Além disso, as superfícies de Hirshfeld deste composto revelaram propriedades físicas quantitativas, incluindo volume molecular ($795,56 \text{ \AA}^3$), área superficial ($559,19 \text{ \AA}^2$), globularidade (0,743) e asfericidade (0,034).

A Figura 67 mostra os gráficos de impressão digital das contribuições específicas por tipo de contato que têm a maior relevância. O contato $\text{H}\cdots\text{F}$ é a interação mais significativa, contribuindo com 61,5% para a superfície e está relacionado às ligações de hidrogênio $\text{C-H}\cdots\text{F}$ e $\text{O-H}\cdots\text{F}$, responsáveis pela estabilização da rede cristalina. A interação $\text{H}\cdots\text{H}$ (26,3%) é atribuída a interações de van der Waals. Também foi observada uma pequena contribuição de outras interações como: $\text{F}\cdots\text{F}$ (0,6%), $\text{C}\cdots\text{F}$ (3,8%), $\text{O}\cdots\text{F}$ (0,5%), $\text{H}\cdots\text{O}$ (2,9%) e $\text{H}\cdots\text{C}$ (4,3%).

Figura 67. Gráficos de impressão digital das interações (a) H...F/F...H, (b) H...H para o composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

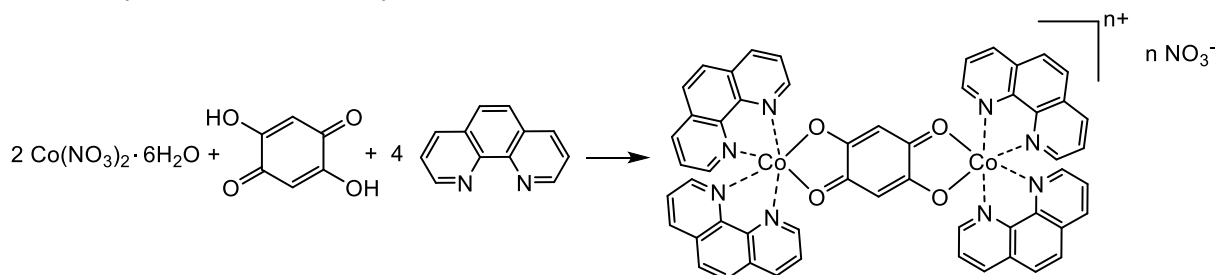


Código de cores. cinza: pontos sem contribuição na superfície, quantidade de pontos em uma determinada região: azul<verde.

4.6 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$

A proposta, seguindo o procedimento experimental, envolvia a síntese de um composto dinuclear de cobalto, com o ligante redox-ativo na forma desprotonada em ponte, conforme ilustrado na Figura 68.

Figura 68. Reação sugerida para obtenção do complexo dinuclear de cobalto com ligante phen e a forma desprotonada DHBQ em ponte.



4.6.1 Análise Química Elementar

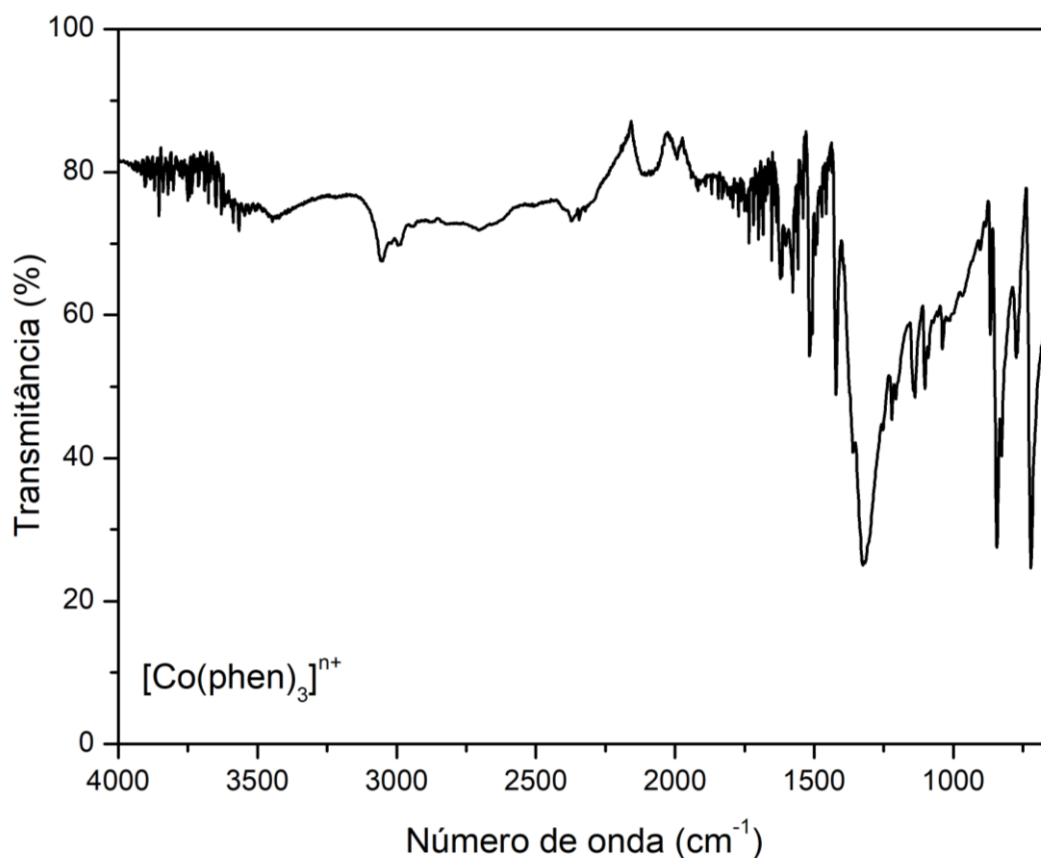
Com base nos dados da análise elementar, apresentados na Tabela 24, foi possível uma fórmula molecular alternativa à esperada. Os valores calculados de CHN mais próximos aos experimentais indicaram a fórmula molecular como $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_8\text{O}_8$, com massa molar $759,59 \text{ g mol}^{-1}$. Dessa forma, o composto sugerido pelas análises corresponde à fórmula química $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 24. Dados calculados e experimentais da análise de CHN para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$.

composto	C (%)		H (%)		N (%)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
$[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56,92	56,75	3,72	3,85	14,75	13,72

4.6.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho, Figura 69, revelou picos em 1516 e 1422 cm^{-1} , associados às vibrações de deformação axial C=N e C=C, respectivamente, o que indica a presença do ligante phen no composto sintetizado. A banda em 3447 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de deformação axial O-H de água na rede. Além disso, a banda correspondente à deformação axial do íon NO_3^- (simetria D_{3h}) foi observada em 1326 cm^{-1} .⁷⁰

Figura 69. Espectro vibracional na região do infravermelho (4000-650 cm^{-1}) do composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$.

Para uma compreensão mais clara, a Tabela 25 destaca as atribuições das

bandas relatadas e outras encontradas no espectro de absorção na região do infravermelho para o composto investigado.

Tabela 25. Atribuições das bandas do espectro vibracional na região do infravermelho para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$.

Atribuição	Absorção (cm^{-1})
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3447
$\nu(\text{C-H})$	3050, 2995
$\nu(\text{C=C e C=N})$	1516, 1422
$\nu(\text{N-O})$	1326
$\delta(\text{C-H})$ do anel aromático	844, 721

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho forneceu resultados que estão em concordância com a análise química elementar.

4.6.3 Estrutura Cristalina

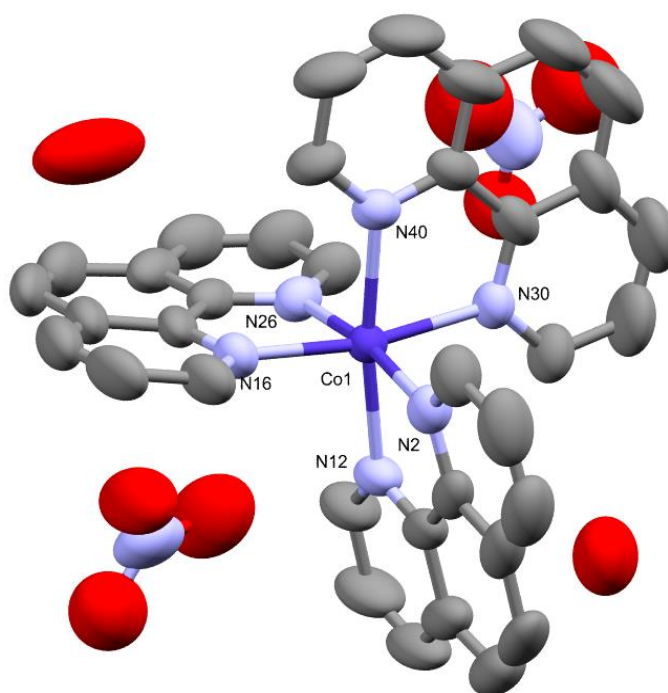
Além da caracterização por espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar, a obtenção de amostras monocristalinas tornou possível a investigação da estrutura cristalina por difração de raios X de monocristal. A Tabela 26 exibe os dados cristalográficos obtidos para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$.

Tabela 26. Dados cristalográficos do composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{n+}$.

Composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$			
Fórmula	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{CoN}_6 \cdot 2(\text{NO}_3) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$		
λ (Å)	1,54184	γ (°)	86,3595(19)
Massa prevista	759,59	Volume (Å ³)	1677,50(8)
Cor	amarelo	Z	2
Temperatura (K)	298	ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,504
Sistema cristalino	Triclínico	μ (mm ⁻¹)	4,59
Grupo de espaço	$P1$	$F(000)$	782
Tamanho do cristal	$0,20 \times 0,16 \times 0,10$	θ (°)	2,9-72,0
a (Å)	8,8018(2)	Reflexões	17559
b (Å)	12,8022(3)	R_{int}	0,037
c (Å)	14,9998(5)	$R; R_w$	0,071; 0,209
α (°)	83,978(2)	GOF	1,06
β (°)	89,635(2)		

O novo composto sintetizado cristaliza em um grupo de espaço triclínico, $P\bar{1}$, e sua unidade assimétrica é composta de um cátion $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$, no qual três moléculas bidentadas de *o*-fenantrolina se coordenam ao íon cobalto(II), além de dois nitratos como contraíons e duas moléculas de água de cristalização, como representada na Figura 70. A célula unitária revelou duas estruturas relacionadas por uma operação de simetria de inversão.

Figura 70. Representação de parte da estrutura cristalina do composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ por difração de raios X. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos. Os elipsoides são representados a 50% de probabilidade.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto.

Os comprimentos de ligação Co-N, apresentados na Tabela 27, variam entre 2,112(3) e 2,133(3) Å, o que confirma a presença de cobalto(II), conforme esperado pela estrutura ilustrada na Figura 70, que inclui dois contraíons NO_3^- .

Tabela 27. Comprimentos e ângulos de ligação para $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$.

Comprimentos de ligação (Å)			
Co1-N40	2,133(3)	Co1-N16	2,119(3)
Co1-N30	2,132(3)	Co1-N26	2,112(3)
Co1-N2	2,133(3)	Co1-N12	2,113(3)
Ângulos de ligação (°)			
N30-Co1-N40 ^a	78,26(11)	N26-Co1-N30 ^b	95,73(12)
N26-Co1-N16 ^a	78,62(13)	N26-Co1-N12 ^b	93,50(13)
N12-Co1-N2 ^a	78,00(13)	N12-Co1-N30 ^b	93,93(12)
N30-Co1-N2 ^b	88,74(11)	N12-Co1-N16 ^b	95,73(12)
N2-Co1-N40 ^b	98,78(12)	N16-Co1-N30 ^c	169,08(12)
N16-Co1-N40 ^b	92,31(12)	N26-Co1-N2 ^c	170,68(12)
N16-Co1-N2 ^b	98,23(12)	N12-Co1-N40 ^c	171,70(12)
N16-Co1-N40 ^b	90,14(11)		

^aângulo entre nitrogênios da mesma phen, ^bângulo entre um nitrogênio axial e outro equatorial, ^cângulo entre nitrogênios axiais.

A partir da análise dos ângulos N-Co-N, pôde-se notar que íon cobalto apresenta uma coordenação próxima à octaédrica, com ângulos entre os nitrogênios axiais variando de 169,08(12) a 171,70(12)°, e ângulos entre nitrogênios axial e equatorial de 88,74(11) a 98,78(12)°. Resultados obtidos por meio do CShM,^{64,65} indicaram uma mínima distorção da simetria octaédrica (1,154), conforme detalhado na Tabela 28, corroborando a geometria proposta. Por fim, a estrutura revelou que o cátion $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ é equilibrado por dois contraíons NO_3^- , ambos exibindo uma geometria de coordenação trigonal ligeiramente distorcida.

Tabela 28. Parâmetro CShM calculado para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$.

Geometrias para número de coordenação 6			
PPY-6 (C_{5v})	OC-6 (Oh)	TPR-6 (D_{3h})	JPPY-6 (C_{5v})
26,197	1,154	13,595	29,714

SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Eletronic Structure Group, Universitat de Barcelona. PPY-6 (C_{5v}) = pentagonal pyramid; OC-6 (Oh) = octahedron; TPR-6 (D_{3h}) = trigonal prism; JPPY-6 (C_{5v}) = Johnson pentagonal pyramid J2.

Diante de todas as caracterizações realizadas, os resultados indicaram uma estrutura distinta da proposta, excluindo a formação do composto dinuclear com o ligante DHBQH₂. Uma das possíveis causas da ausência do ligante redox-ativo pode estar associada ao procedimento experimental adotado, pois durante a síntese houve formação de precipitado, e os cristais formados provêm da solução obtida após filtração.

Após a certificação da estrutura obtida, uma investigação no CSD foi conduzida para determinar se este composto já havia sido reportado. A pesquisa no CSD identificou 112 estruturas de cobalto(II) coordenadas a três moléculas de phen. Dentro desse conjunto, 40 estruturas exibiam o grupo espacial P^{-1} , no entanto, nenhuma correspondia ao composto obtido, indicando que a estrutura do composto é inédita.

Além de consultar a base de dados, foi realizada uma busca extensiva na literatura com o intuito de encontrar referências ao composto sintetizado. Durante essa pesquisa foi identificado um estudo que descreve o mesmo composto, no entanto, os autores não conseguiram isolar um monocristal adequado para a caracterização detalhada da estrutura.⁷¹ Esse achado fornece um contexto significativo para esse trabalho, ressaltando os desafios associados à obtenção de monocristais para esse composto. Assim, considera-se explorar diferentes métodos e abordagens experimentais para reproduzir o composto de interesse.

A partir dos dados extraídos do CSD pôde-se observar que os comprimentos de ligação Co-N, estão em conformidade com os valores médios para os complexos de cobalto(II). Na estrutura, os ângulos N-Co-N formados por cada phen individualmente não ultrapassam 78,62(13)°, estando em consonância com os ângulos encontrados no CSD para compostos semelhantes, com uma média de 78,68°. Adicionalmente, os ângulos entre os nitrogênios axiais, e entre os nitrogênios axial e equatorial também apresentam similaridades. A Tabela 29 apresenta a comparação entre os comprimentos de ligação e ângulos do composto sintetizado com dados retirados do CSD.

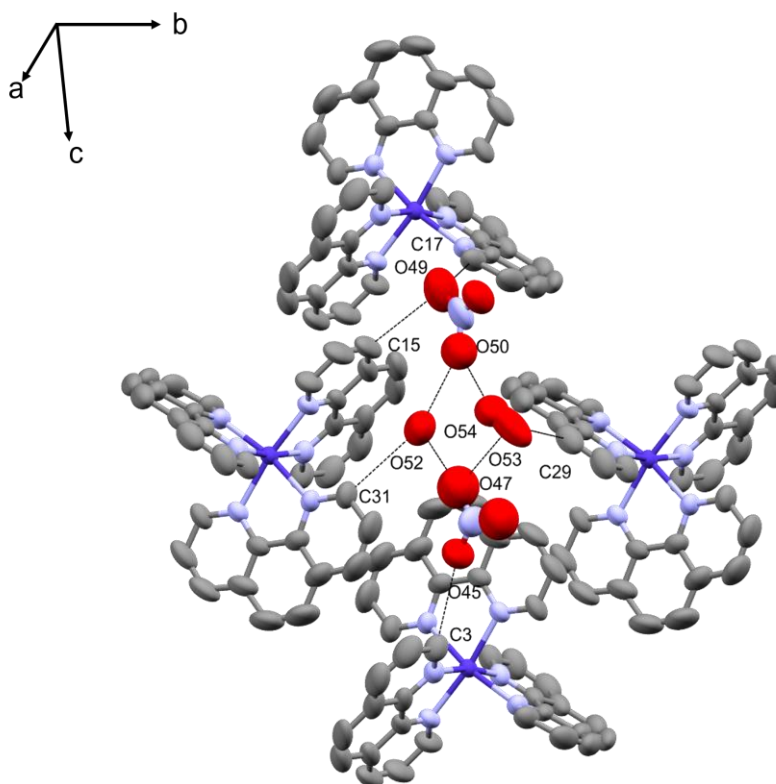
Tabela 29. Comparação dos comprimentos de ligação Co–N e ângulos^{a,b,c} N–Co–N do composto sintetizado com dados extraídos do CSD.

Comprimentos de ligação (Å)		
	[Co(phen) ₃](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Co(II)-N(phen), CSD
Co–N	2,112(3)-2,133(3)	2,134(10)
Ângulos de ligação (°)		
	[Co(phen) ₃](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Co(II)-N(phen), CSD
N–Co–N ^a	78,00(13)-78,62(13)	78,68
N–Co–N ^b	88,74(11)-98,78(12)	94,92
N–Co–N ^c	169,08(12)-171,70(12)	169,85

^aângulo entre nitrogênios da mesma phen, ^bângulo entre um nitrogênio axial e outro equatorial, ^cângulo entre nitrogênios axiais.

Na Figura 71 estão ilustradas as principais ligações de hidrogênio presentes no composto, sendo que O52–H52...O50ⁱⁱⁱ, O54–H54...O50^{vi} e O53–H53...O47ⁱⁱ formam uma rede entre o nitrato e água, conectando os cátions [Co(phen)₃]²⁺. (ii= -x+1, -y, -z+1; iii= -x, -y+1, -z; vi=-x+1, -y, -z).

Figura 71. Ligações de hidrogênio O–H...O conectando três unidades de [Co(phen)₃]²⁺. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.



Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto. Linha tracejada em preto: ligação de hidrogênio.

A Tabela 30 apresenta as ligações de hidrogênio que ocorrem no composto obtido, juntamente com suas distâncias e ângulos. No refinamento da estrutura cristalina foi identificada uma molécula de água desordenada, sendo identificada na tabela por O53 e O54. Essa desordem pode estar associada à menor distância $D\cdots A$ (2,64(3) Å).

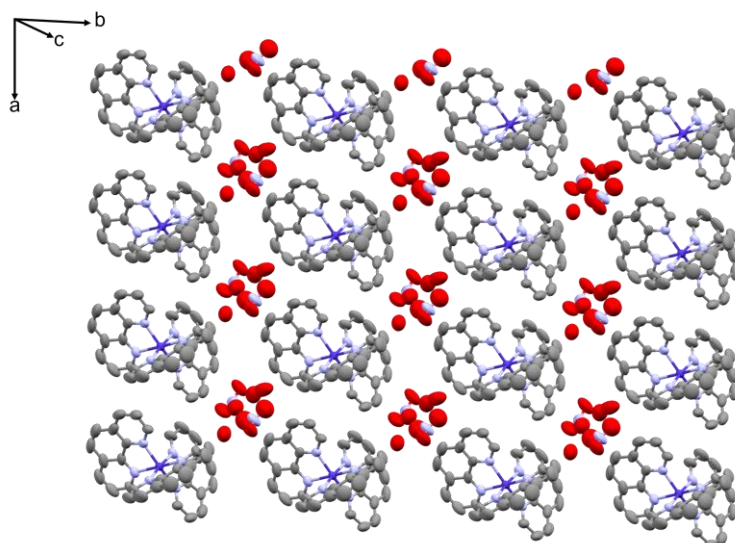
Tabela 30. Distâncias e ângulos (Å, °) das ligações de hidrogênio para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$.

$D\cdots H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
C17-H17 $\cdots$ O49 ⁱ	0,93	2,41	3,134(8)	134,3
C31-H31 $\cdots$ O52	0,93	2,51	3,290(8)	141,5
C42-H42 $\cdots$ O46 ⁱⁱ	0,93	2,30	3,227(11)	176,3
C15-H15 $\cdots$ O49 ⁱⁱⁱ	0,93	2,43	3,322(8)	160,4
C29-H29 $\cdots$ O53 ^{iv}	0,93	2,41	3,337(13)	175,2
O52-H52 $\cdots$ O50 ⁱⁱⁱ	0,85	2,31	3,022(10)	140,8
O53-H53 $\cdots$ O47 ⁱⁱ	0,85	2,24	3,076(16)	169,2
O54-H54 $\cdots$ O50 ^{vi}	0,85	2,10	2,64(3)	121,7

Códigos de simetria (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x, -y+1, -z$; (vi) $-x+1, -y, -z$.

A Figura 72 mostra o empacotamento cristalino que é organizado em camadas de cátions $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$, alternadas pelos ânions e moléculas de água, formado através das ligações de hidrogênio que ocorrem entre o contraíon nitrato, a molécula de água e a *o*-fenantrolina.

Figura 72. Visão do empacotamento cristalino do composto $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

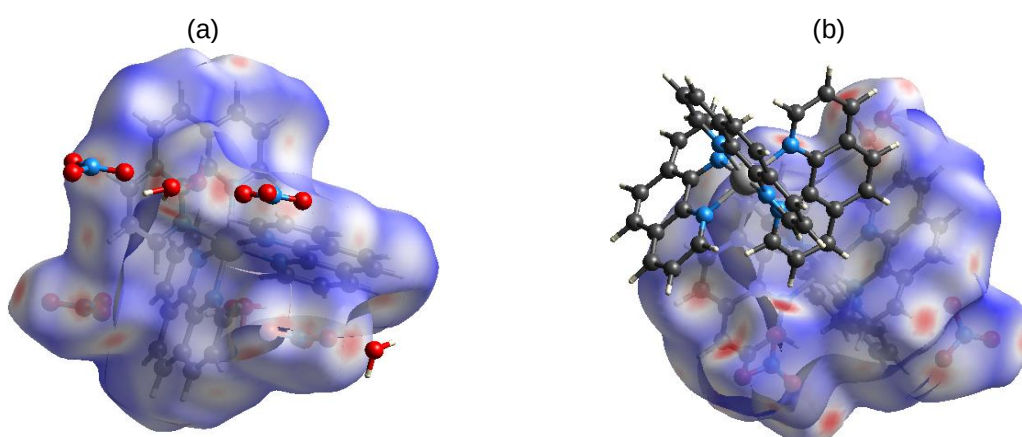


Código de cores. vermelho: oxigênio, cinza: carbono, azul claro: nitrogênio, azul escuro: cobalto.

4.6.4 Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos de impressão digital

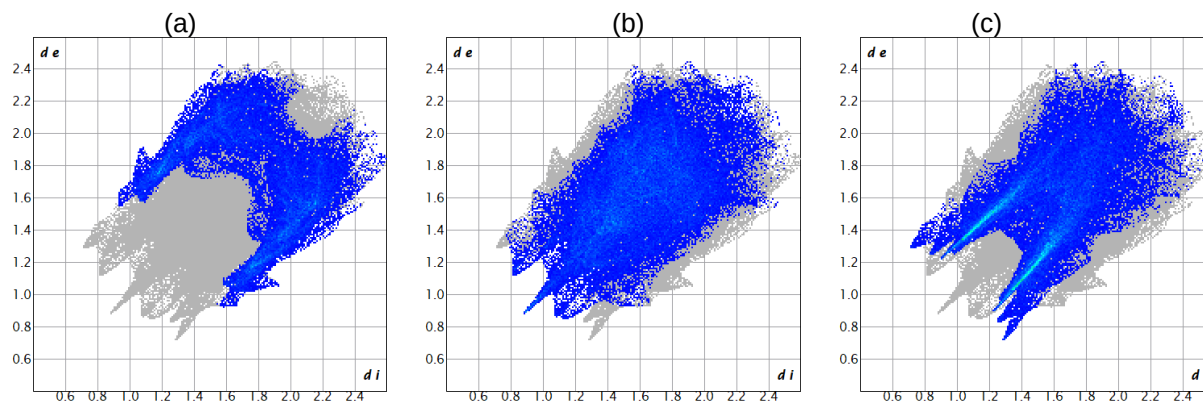
A partir das superfícies de Hirshfeld d_{norm} , representadas na Figura 73, observou-se que as interações mais curtas na estrutura cristalina (regiões em vermelho) estão relacionadas principalmente devido às ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{O}$, destacando-se as interações $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ conforme ilustrado na Figura 73a, mas também as interações do tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, Figura 73b.

Figura 73. Representação da superfície de Hirshfeld d_{norm} e suas interações do tipo $\text{H}\cdots\text{O}$, (a) $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, (b) $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Os gráficos de impressão digital, Figura 74, revelaram que as maiores contribuições das interações ocorrem devido aos contatos $\text{H}\cdots\text{H}$ (36,2%), $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ (31,4%) e $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ (22,4%). Dentre essas interações, as ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{O}$ são as mais importantes para a estabilização da rede cristalina, sendo as interações mais fortes presentes no complexo. Uma pequena contribuição de outras interações como: $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ (3,2%), $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$ (1,4%), $\text{C}\cdots\text{C}$ (4,4%) e $\text{N}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{N}$ (0,6%) também foi observada.

Figura 74. Gráficos de impressão digital das interações (a) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ para o composto $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Código de cores. cinza: pontos sem contribuição na superfície, quantidade de pontos em uma determinada região: azul<verde.

Também foram obtidas propriedades físicas quantitativas da superfície de Hirshfeld para este composto, como volume molecular ($829,80 \text{ \AA}^3$), área superficial ($612,82 \text{ \AA}^2$), globularidade (0,697) e asfericidade (0,005).

5 CONCLUSÃO

Admitindo a influência dos ligantes auxiliares nitrogenados na tautomeria de valência, foram sintetizados três ligantes nitrogenados tetradentados: py₂en, 1,3-py₂pn e 1,2-py₂pn, ainda não reportados com essa função. A partir desses ligantes novos compostos de cobalto foram sintetizados e caracterizados.

Na investigação com o ligante redox-ativo DHBQH₂, os resultados revelaram a formação de dois sistemas mononucleares, [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]PF₆ e Co(DHBQ)(py₂en)]BF₄·C₂H₅OH·H₂O, em contraste com as expectativas iniciais baseadas nas condições estequiométricas. A análise detalhada dos comprimentos de ligação, do balanço de carga e das formas ressonantes do DHBQ²⁻, permitiu elucidar que a oxidação do ligante em ambos impediu a formação de um composto dinuclear. Uma alternativa para obter sistemas dinucleares seria a síntese em atmosfera inerte, porém amostras monocristalinas não foram obtidas. Diante das caracterizações por IV e difração de raios X foi possível indicar que ambos os sistemas estão na forma Co^{III}(DHBQ^{cat-Q}).

Com bases em estudos anteriores de sistemas dinucleares de cobalto com ligante spiroH₄, conhecidos por exibirem tautomeria de valência, novos compostos com o ligante spiroH₄ em ponte foram sintetizados e caracterizados neste trabalho. A partir dos dados espectroscópicos, de condutividade e estruturais, nesse caso para os compostos 1 e 5, pode-se presumir que os complexos se apresentam, tanto no estado sólido quanto em solução, na forma Co^{III}(spiro^{cat-cat})Co^{III}.

As perspectivas futuras se concentram na síntese reprodutível dos sistemas [Co(py₂en)]₂(spiro)](BF₄)₂ em metanol e [Co(1,2-py₂pn)]₂(spiro)](BF₄)₂ com a formação de monocristais, o que inspira a realizar mais tentativas na obtenção de um monocristal de melhor qualidade para a caracterização estrutural. A obtenção de monocristais para os sistemas com ligantes py₂en e 1,2-py₂pn, sugere a possibilidade de alcançar o mesmo para o sistema com o ligante 1,3-py₂pn. Diferentes metodologias têm sido exploradas com essa finalidade, embora sem êxito até o presente momento.

O composto [Co(bpy)(1,3-py₂pn)](BF₄)₃·H₂O foi obtido a fim de compreender a forma como o ligante 1,3-py₂pn se coordena diante de outro ligante quelato, exibindo condições favoráveis para a realização de sínteses com ligantes o-dioxolenos.

Tentativas com os dois outros ligantes nitrogenados (py₂en e 1,2-py₂pn) não obtiveram amostras monocristalinas para a realização dessa análise.

Na tentativa de obtenção de um sistema dinuclear de cobalto com os ligantes DHBQH₂ e phen foi observado pelas caracterizações por IV, CHN e difração de raios X de monocristais que o produto sintetizado apresentava três phen coordenadas ao íon cobalto(II), sem presença de DHBQH₂. A estrutura, [Co(phen)₃](NO₃)₂·2H₂O, ainda não reportada na literatura, apresentou um empacotamento formado por meio das ligações de hidrogênio que ocorrem entre o contra-íon nitrato, a molécula de água e a o-fenantrolina. As ligações de hidrogênio O-H...O, formam uma rede entre o nitrato e água, conectando as unidades do composto de coordenação pela interação C-H...O.

Por meio da análise das superfícies de Hirshfeld e dos gráficos de impressão digital, foi notado que os compostos apresentam interações fortes devido às ligações de hidrogênio, sendo H...F para o composto [Co(bpy)(1,3-py₂pn)](BF₄)₃·H₂O, H...F e H...O para os compostos [Co(DHBQ)(1,3-py₂pn)]PF₆ e Co(DHBQ)(py₂en)]BF₄·C₂H₅OH·H₂O e, H...O para [Co(phen)₃](NO₃)₂·2H₂O.

A síntese de novos sistemas cobalto-o-dioxolenos não apenas contribui para a compreensão fundamental dos processos de coordenação em compostos de cobalto, mas também abre possibilidades para a investigação de novos ligantes nitrogenados na tautomeria de valência.

Diante disso, os compostos sintetizados foram enviados para outra instituição (Unicamp), para a realização de medidas das propriedades magnéticas, porém os resultados não foram obtidos a tempo para inclusão nesse estudo. Apesar de não dispor dos dados das medidas magnéticas neste momento, este estudo contribuiu de forma significativa na obtenção de novos compostos que podem atuar como sistemas estruturalmente possíveis para explorar a tautomeria de valência.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MINKIN, V. I. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. **Russ. Chem. Bull.**, 57, 687–717, 2008.
2. AVIRAM, A.; RATNER, M. A. Molecular rectifiers. **Chem. Phys.**, 29, 277–283, 1974.
3. JAYAMURUGAN, G.; GOWRI, V.; HERNÁNDEZ, D.; MARTIN, S.; GONZÁLEZ-ORIVE, A.; DENGIZ, C.; DUMELE, O.; PÉREZ-MURANO, F.; GISSELBRECHT, J. P.; BOUDON, C.; SCHWEIZER, W. B.; BREITEN, B.; FINKE, A. D.; JESCHKE, G.; BERNET, B.; RUHLMANN, L.; CEA, P.; DIEDERICH, F. Design and Synthesis of Aviram–Ratner-Type Dyads and Rectification Studies in Langmuir–Blodgett (LB) Films. **Chem. - A Eur. J.**, 22, 10539–10547, 2016.
4. SENTHIL KUMAR, K.; RUBEN, M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices. **Coord. Chem. Rev.**, 346, 176–205, 2017.
5. KIRIYA, D.; CHANG, H.-C.; KITAGAWA, S. Molecule-Based Valence Tautomeric Bistability Synchronized with a Macroscopic Crystal-Melt Phase Transition. **J. Am. Chem. Soc.**, 130, 5515–5522, 2008.
6. CHANG, H. C.; KIRIYA, D. Synchronic transformations of molecular states and macroscopic phases in valence-tautomeric complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2013, 642–652, 2013.
7. 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. **Cryst. Growth Des.**, 22, 993–1004, 2022.
8. 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. **Chem. Mater.**, 25, 808–814, 2013.
9. 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. **J. Phys. Chem. B**, 116, 13141–13148, 2012.
10. POUR, Y. S.; SAFAEI, E.; WOJTCZAK, A.; JAGLIĆIĆ, Z. Valence tautomerism in catecholato cobalt Bis(phenolate) diamine complexes as models for Enzyme–substrate adducts of catechol dioxygenases. **Polyhedron**, 187, 114620, 2020.
11. CARBONERA, C.; DEI, A.; LÉTARD, J. F.; SANGREGORIO, C.; SORACE, L. Thermally and light-induced valence tautomeric transition in a dinuclear cobalt-tetraoxolene complex. **Angew. Chemie - Int. Ed.**, 43, 3136–3138, 2004.
12. SATO, O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties. **Nat. Chem.**, 8, 644–656, 2016.
13. SATO, O.; TAO, J.; ZHANG, Y. Z. Control of magnetic properties through external stimuli. **Angew. Chemie - Int. Ed.**, 46, 2152–2187, 2007.
14. GREB, L. Valence Tautomerism of p-Block Element Compounds – An Eligible Phenomenon for Main Group Catalysis? **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2022, e202100871, 2022.
15. RAJPUT, A.; SHARMA, A. K.; BARMAN, S. K.; SAHA, A.; MUKHERJEE, R. Valence tautomerism and delocalization in transition metal complexes of o-amidophenolates and other redox-active ligands. Some recent results. **Coord. Chem. Rev.**, 414, 213240, 2020.

16. BROOKER, S.; KITCHEN, J. A. Nano-magnetic materials: Spin crossover compounds vs. single molecule magnets vs. single chain magnets. **Dalt. Trans.**, 9226, 7331–7340, 2009.
17. FRANCISCO, T. M.; GEE, W. J.; SHEPHERD, H. J.; WARREN, M. R.; SHULTZ, D. A.; RATHBY, P. R.; PINHEIRO, C. B. Hard x-ray-induced valence tautomeric interconversion in cobalt-o-dioxolene complexes. **J. Phys. Chem. Lett.**, 8, 4774–4778, 2017.
18. 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. **Inorg. Chem.**, 56, 737–747, 2017.
19. BOSKOVIC, C. Valence Tautomeric Transitions in Cobalt-dioxolene Complexes. in *Spin-Crossover Materials* 203–224, (Wiley, 2013). doi:10.1002/9781118519301.ch7.
20. 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 Chim. Acta**, 534, 120811, 2022.
21. ZOLOTUKHIN, A. A.; BUBNOV, M. P.; BOGOMYAKOV, A. S.; PROTASENKO, N. A.; FUKIN, G. K.; GRISHIN, I. D.; CHERKASOV, V. K. Binuclear bis(o-semiquinonato)cobalt(II) complexes with bridging tetradentate N-donor ligand. **Inorganica Chim. Acta**, 440, 16–20, 2016.
22. WITT, A.; HEINEMANN, F. W.; SPROULES, S.; KHUSNIYAROV, M. M. Modulation of magnetic properties at room temperature: Coordination-induced valence tautomerism in a cobalt dioxolene complex. **Chem. - A Eur. J.**, 20, 11149–11162, 2014.
23. TEZGEREVSKA, T.; ALLEY, K. G.; BOSKOVIC, C. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands. **Coord. Chem. Rev.**, 268, 23–40, 2014.
24. CHEGEREV, M. G.; STARIKOVA, A. A. Electronic Lability of Quinonoid-Bridged Dinuclear 3 d-Metal Complexes with Tetradentate N-Donor Bases. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2021, 2684–2695, 2021.
25. CARBONERA, C.; DEI, A.; LÉTARD, J. F.; SANGREGORIO, C.; SORACE, L. Relaxation dynamics of a photoinduced di-cobalt-tetraoxolene valence tautomer. **Inorganica Chim. Acta**, 360, 3825–3828, 2007.
26. ANDO, I.; FUKUISHI, T.; UJIMOTO, K.; KURIHARA, H. Oxidation states and redox behavior of ruthenium ammine complexes with redox-active dioxolene ligands. **Inorganica Chim. Acta**, 390, 47–52, 2012.
27. HENDRICKSON, D. N.; PIERPONT, C. G. Valence Tautomeric Transition Metal Complexes. 1, 63–95, 2004.
28. MULYANA, Y.; NAFADY, A.; MUKHERJEE, A.; BIRCHER, R.; MOUBARAKI, B.; MURRAY, K. S.; BOND, A. M.; ABRAHAMS, B. F.; BOSKOVIC, C. New Family of Ferric Spin Clusters Incorporating Redox-Active ortho -Dioxolene Ligands. **Inorg. Chem.**, 48, 7765–7781, 2009.
29. JANA, N. C.; BRANDÃO, P.; SAHA, A.; PANJA, A. Synthesis, crystal structure and electronic property of a tetraoxolene bridged dinuclear cobalt(II) complex with bipyridyl blocking ligand. **Polyhedron**, 138, 31–36, 2017.
30. TAO, J.; MARUYAMA, H.; SATO, O. Valence tautomeric transitions with thermal hysteresis around room temperature and photoinduced effects observed in a cobalt-tetraoxolene complex. **J. Am. Chem. Soc.**, 128, 1790–1791, 2006.

31. MOSS, G. P. Extension and revision of the nomenclature for spiro compounds (IUPAC Recommendations 1999). **Pure Appl. Chem.**, 71, 531–558, 1999.
32. ALLEY, K. G.; PONETI, G.; AITKEN, J. B.; HOCKING, R. K.; MOUBARAKI, B.; MURRAY, K. S.; ABRAHAMS, B. F.; HARRIS, H. H.; SORACE, L.; BOSKOVIC, C. A two-step valence tautomeric transition in a dinuclear cobalt complex. **Inorg. Chem.**, 2012 doi:10.1021/ic3002527.
33. 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. **J. Am. Chem. Soc.**, 135, 8304–8323, 2013.
34. 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. **J. Am. Chem. Soc.**, 142, 10692–10704, 2020.
35. CHIRIK, P. J.; WIEGHARDT, K. Radical ligands confer nobility on base-metal catalysts. **Science (80-.)**, 327, 794–795, 2010.
36. 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. **Chem. Soc. Rev.**, 44, 6886–6915, 2015.
37. SHULTZ, D. A. Valence Tautomerism in Dioxolene Complexes of Cobalt. in *Magnetism: Molecules to Materials* vols 2–5 281–306, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003).
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-Valenc. **J. Am. Chem. Soc.**, 102, 4951–4957, 1980.
39. GÜTLICH, P.; DEI, A. Valence Tautomeric Interconversion in Transition Metal 1,2-Benzoquinone Complexes. **Angew. Chemie (International Ed. English)**, 36, 2734–2736, 1997.
40. RIBEIRO, M. A. Estudo de Compostos de Coordenação de Cobalto e Labilidade Eletrônica. 2013.
41. 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. **Chem. - A Eur. J.**, 14, 1804–1813, 2008.
42. HIMMEL, H. J. Valence tautomerism in copper coordination chemistry. **Inorganica Chim. Acta**, 481, 56–68, 2018.
43. ADAMS, D. M.; DEI, A.; RHEINGOLD, A. L.; HENDRICKSON, D. N. Bistability in the [CoII(semiquinonate)2] to [CoIII(catecholate)(semiquinonate)] Valence-Tautomeric Conversion. **J. Am. Chem. Soc.**, 115, 8221–8229, 1993.
44. 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.**, 118, 11515–11528, 1996.
45. 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)]. **Inorg. Chem.**, 36, 3966–3984, 1997.
46. SUNDARESAN, S.; DIEHL, M.; CARRELLA, L. M.; RENTSCHLER, E. Triggering of

- Valence Tautomeric Transitions in Dioxolene-Based Cobalt Complexes Influenced by Ligand Substituents, Co-ligands, and Anions. **Magnetochemistry**, 8, 109, 2022.
47. RIBEIRO, M. A.; STASIW, D. E.; PATTISON, P.; RATHBY, P. R.; SHULTZ, D. A.; PINHEIRO, C. B. Toward Controlling the Solid State Valence Tautomeric Interconversion Character by Solvation. **Cryst. Growth Des.**, 16, 2385–2393, 2016.
 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. **Dalt. Trans.**, 39, 4757–4767, 2010.
 49. SCHMIDT, R. D.; SHULTZ, D. A.; MARTIN, J. D.; BOYLE, P. D. Goldilocks effect in magnetic bistability: Remote substituent modulation and lattice control of photoinduced valence tautomerism and light-induced thermal hysteresis. **J. Am. Chem. Soc.**, 132, 6261–6273, 2010.
 50. LEROY, L. M. D. Valence Tautomerism in Cobalt o-dioxolene Complexes. **Tese doutorado UFMG**, 2021.
 51. REU, O.; OSTROVSKY, S.; DECURTINS, S.; LIU, S.; KLOKISHNER, S. Electric Field Control of the Valence-Tautomeric Transformation in Cobalt Complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 45, 5356–5365, 2017.
 52. 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. **Inorg. Chem.**, 61, 4428–4441, 2022.
 53. JANA, N. C.; BRANDÃO, P.; MATHONIERE, C.; PANJA, A. Synthesis, structure and magnetic properties of dinuclear cobalt-tetraoxolene complexes with bidentate terminal ligands. **Polyhedron**, 144, 152–157, 2018.
 54. DOLOMANOV, O. V.; BOURHIS, L. J.; GILDEA, R. J.; HOWARD, J. A. K.; PUSCHMANN, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. **J. Appl. Crystallogr.**, 42, 339–341, 2009.
 55. SHELDRICK, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.**, 71, 3–8, 2015.
 56. MCKINNON, J. J.; SPACKMAN, M. A.; MITCHELL, A. S. *Novel Tools for Visualizing and Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. Acta Crystallographica Section B: Structural Science* vol. 60 (2004).
 57. SPACKMAN, P. R.; TURNER, M. J.; MCKINNON, J. J.; WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. **J. Appl. Crystallogr.**, 54, 1006–1011, 2021.
 58. HUREAU, C.; BLONDIN, G.; CHARLOT, M. F.; PHILOUZE, C.; NIERLICH, M.; CÉSARIO, M.; ANXOLABÉHÈRE-MALLART, E. Synthesis, structure, and characterization of new mononuclear Mn(II) complexes. Electrochemical conversion into new oxo-bridged Mn 2(III,IV) complexes. Role of chloride ions. **Inorg. Chem.**, 44, 3669–3682, 2005.
 59. VIAULT, G.; GRÉE, D.; DAS, S.; YADAV, J. S.; GRÉE, R. Synthesis of a focused chemical library based on derivatives of embelin, a natural product with proapoptotic and anticancer properties. **European J. Org. Chem.**, 1233–1241, 2011 doi:10.1002/ejoc.201001627.
 60. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, X. F.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. (LTC, Rio de Janeiro, 2000).
 61. PAVIA, DONALD L., LAMPMAN, GARY M., KRIZ, GEORGE S., VYVYAN, J. R.

- Introdução à Espectroscopia*. (Cengage Learning, 2010).
62. HABEEB, M. M.; AL-WAKIL, H. A.; EL-DISSOUKY, A.; REFAT, N. M. Vibrational spectroscopic studies of hydrogen-bonded complexes between 2,5-dihydroxy-P-benzoquinone and amines. **Spectroscopy**, 15, 33–44, 2001.
 63. PATRICIA, T. T.; SANDRA, M. V.; MANUELA, L.; ANDREA, L.; PAOLO, F.; ANDREA, D.; ROBERTO, R. Transient infrared spectroscopy: a new approach to investigate valence tautomerism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14, 1038–1047, 2012.
 64. CASANOVA, D.; CIRERA, J.; LLUNELL, M.; ALEMANY, P.; AVNIR, D.; ALVAREZ, S. Minimal Distortion Pathways in Polyhedral Rearrangements. **J. Am. Chem. Soc.**, 126, 1755–1763, 2004.
 65. PINSKY, M.; AVNIR, D. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra. **Inorg. Chem.**, 37, 5575–5582, 1998.
 66. IWAYA, E. M.; MIORIM, A. J. F.; REIS, D. M. O Uso das Ferramentas da Análise da Superfície de Hirshfeld no Estudo das Ligações Não-Covalentes em Complexos Correlatos. 47, 1–6, 2023.
 67. KOGIKOSKI, S.; DE SOUZA, J. D. S.; HOMEM-DE-MELLO, P.; MARTINHO, H.; ALVES, W. A.; ANDO, R. A. Análise vibracional de compostos de coordenação de níquel (II): Uma abordagem ao ensino dos grupos pontuais. **Quim. Nova**, 35, 1264–1270, 2012.
 68. DA SILVA, A. F. M.; DE MELLO, M. V. P.; GÓMEZ, J. G.; FERREIRA, G. B.; LANZMASTER, M. Investigation of Cobalt(III)-Tetrachlorocatechol Complexes as Models for Catechol-Based Anticancer Prodrugs. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2019, 1784–1791, 2019.
 69. GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coord. Chem. Rev.**, 7, 81–122, 1971.
 70. KAZUO NAKAMOTO. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley vol. 6 (2017).
 71. GAËLLE, D. S. Y.; YUFANYI, D. M.; JAGAN, R.; AGWARA, M. O. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of cobalt(II) and cobalt(III) complexes derived from 1,10-phenanthroline with nitrate and azide co-ligands. **Cogent Chem.**, 2, 1253201, 2016.

ANEXO 1- Material Suplementar

Figura 75. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto py_2en .

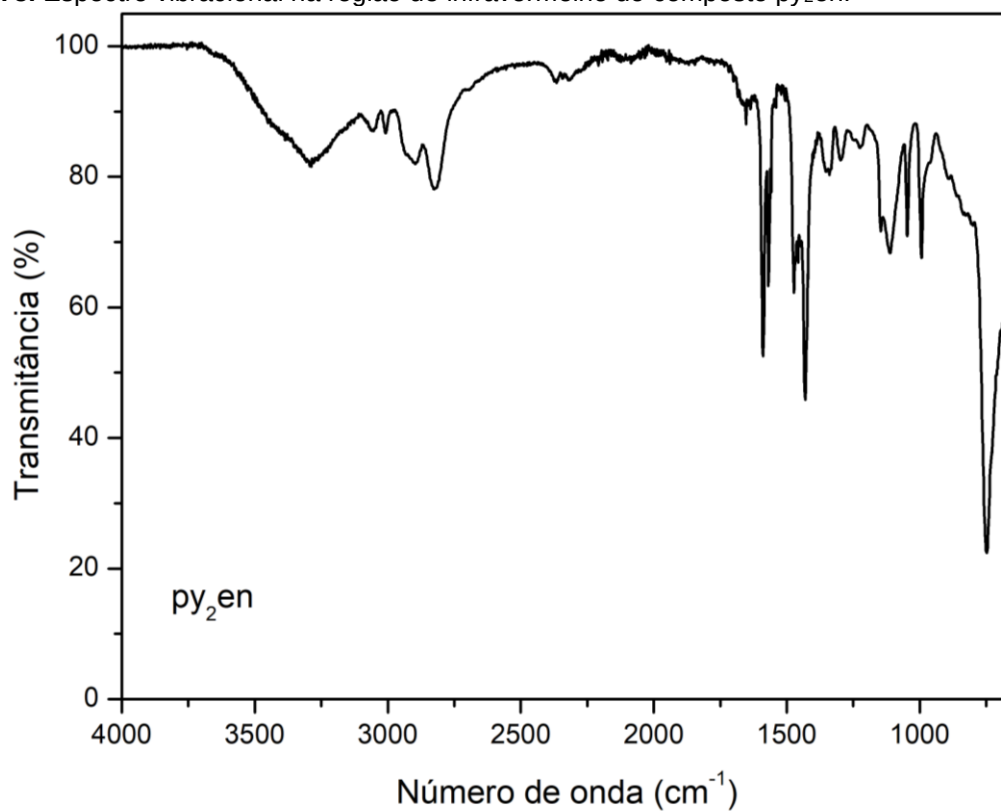


Figura 76. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto 1,3- py_2pn .

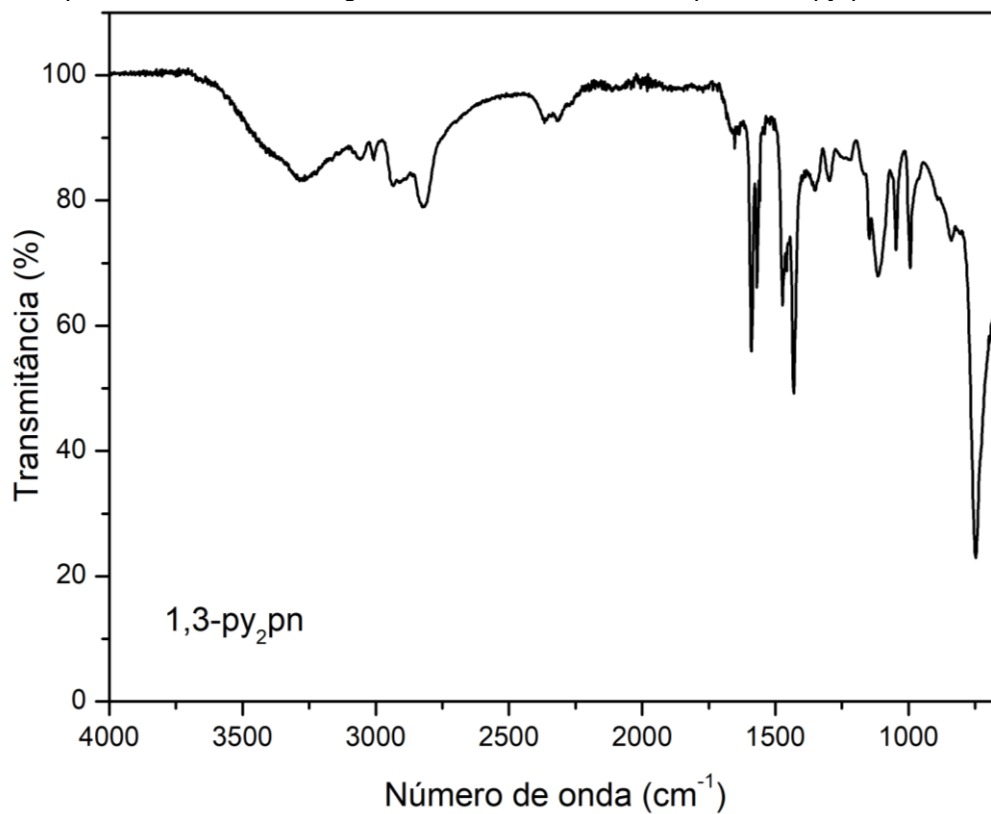


Figura 77. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto 1,2-py₂pn.

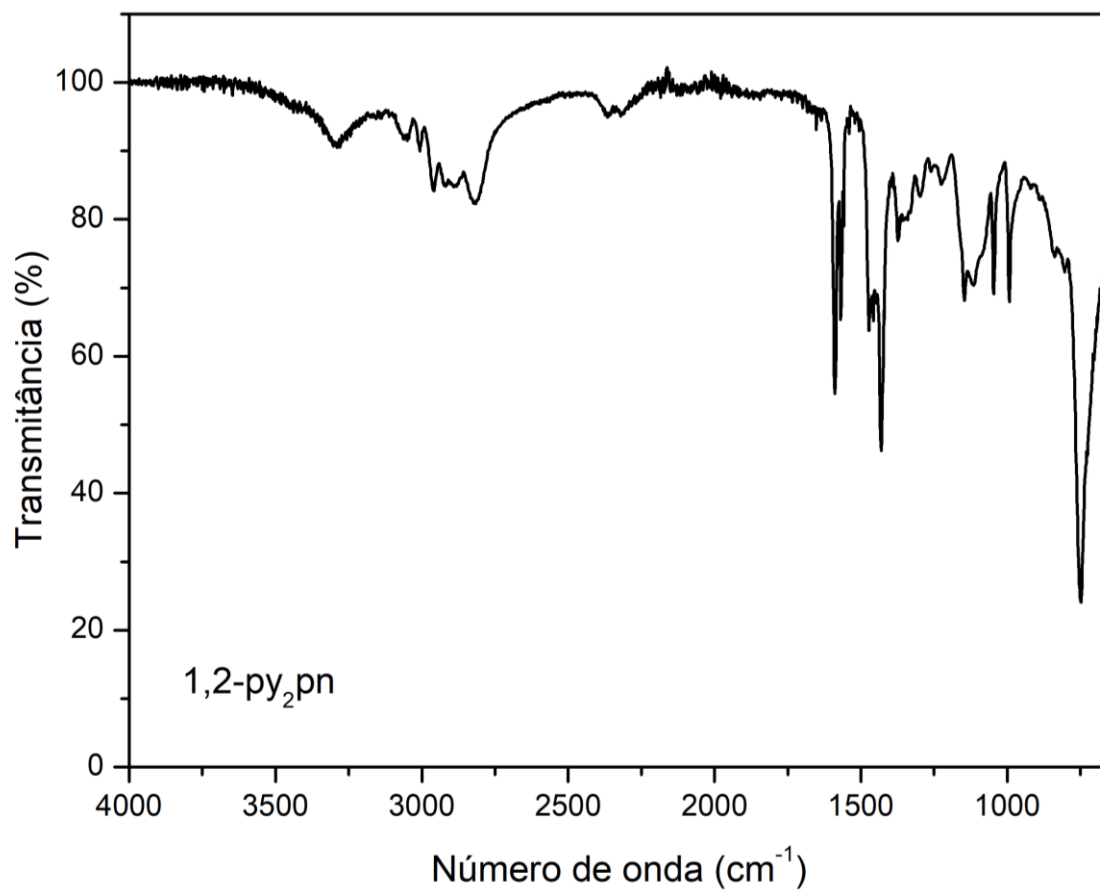


Figura 78. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto 2-piridinacarboxaldeído.

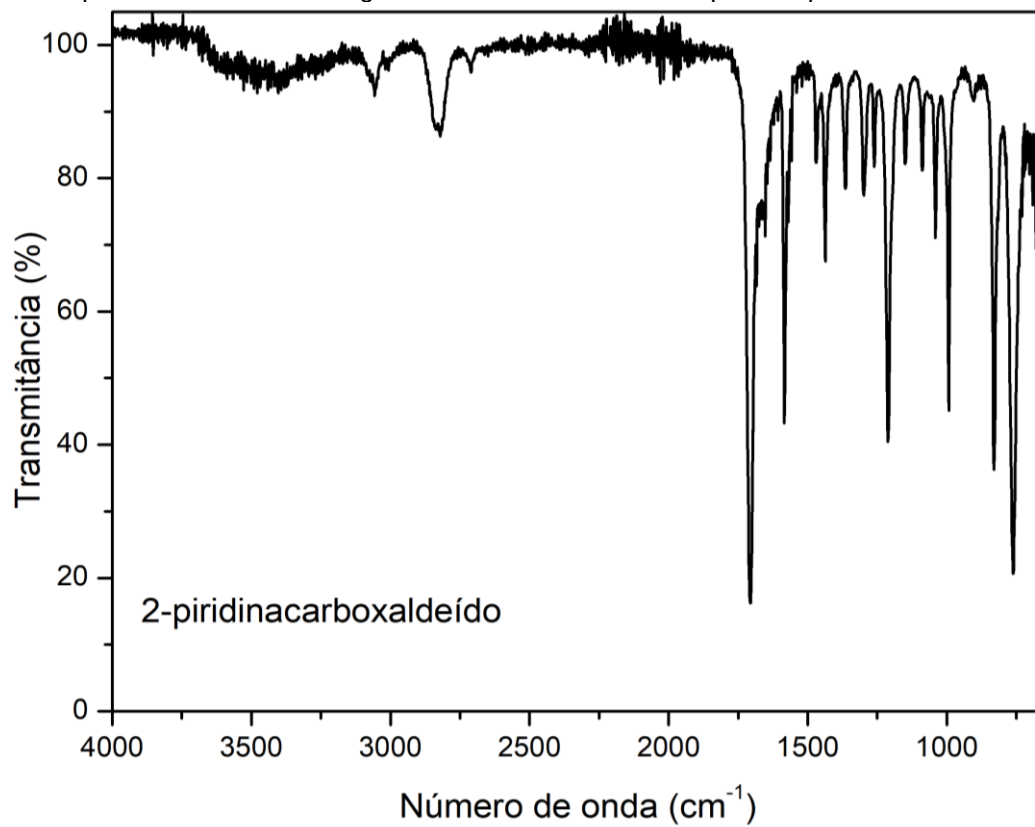


Figura 79. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto $[\text{Co}(\text{bpy})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{n+}$.

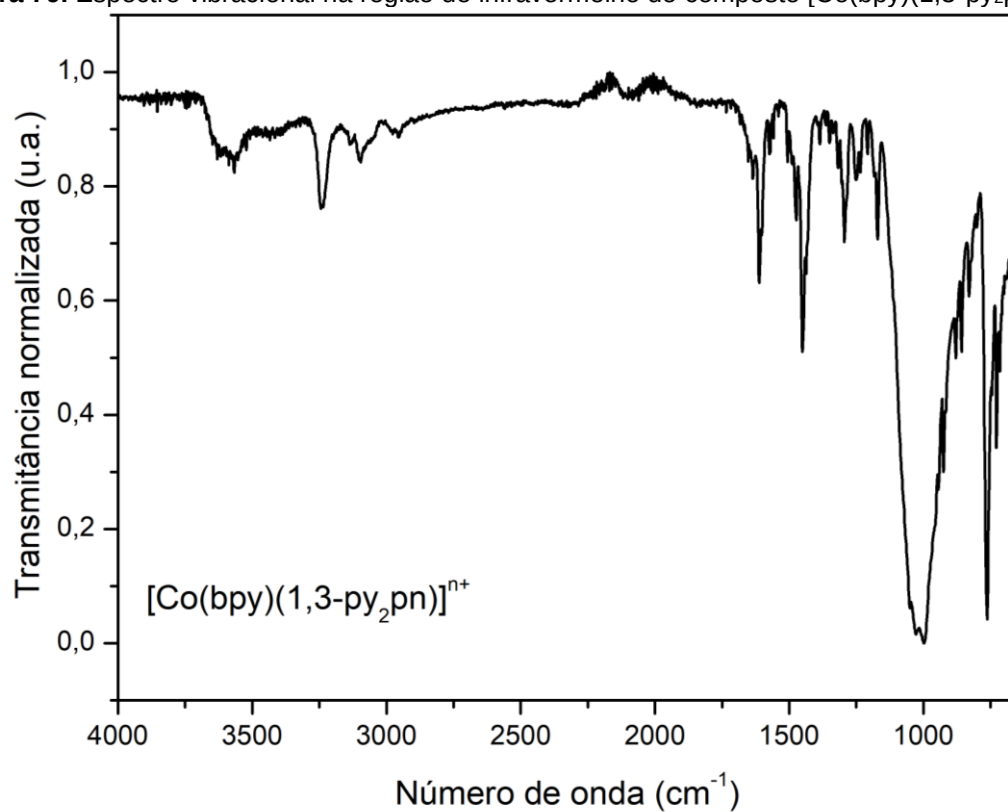


Figura 80. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(1,3\text{-py}_2\text{pn})]^{n+}$.

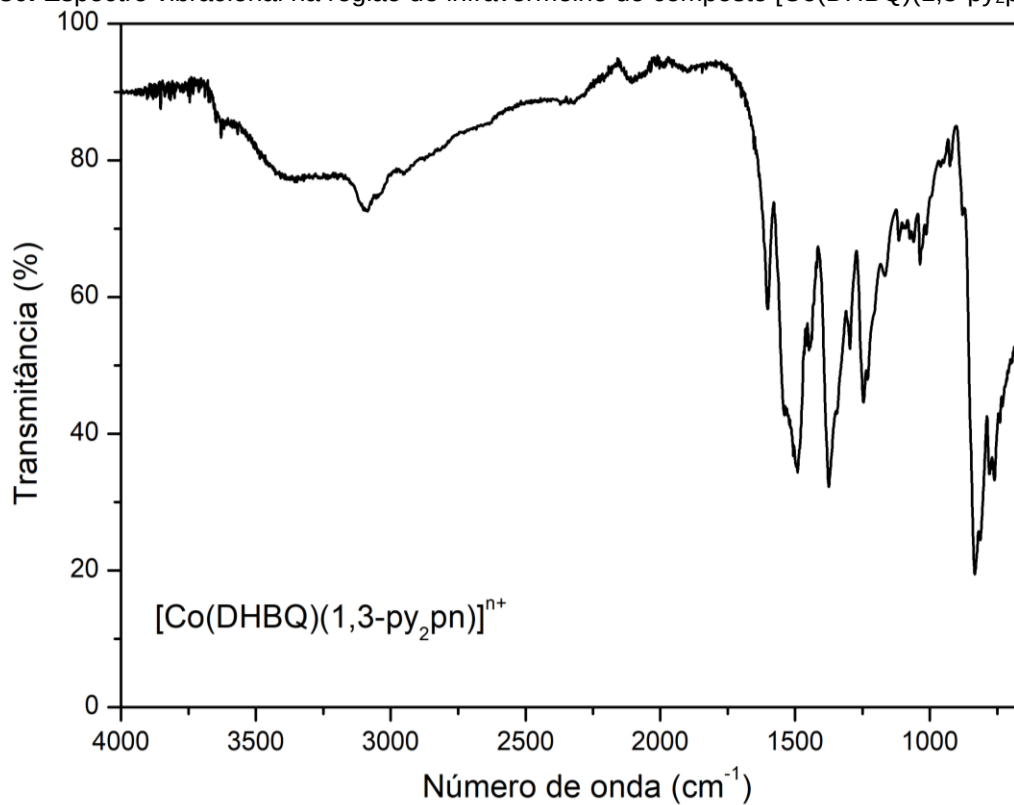


Figura 81. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto $[\text{Co}(\text{DHBQ})(\text{py}_2\text{en})]^{n+}$.

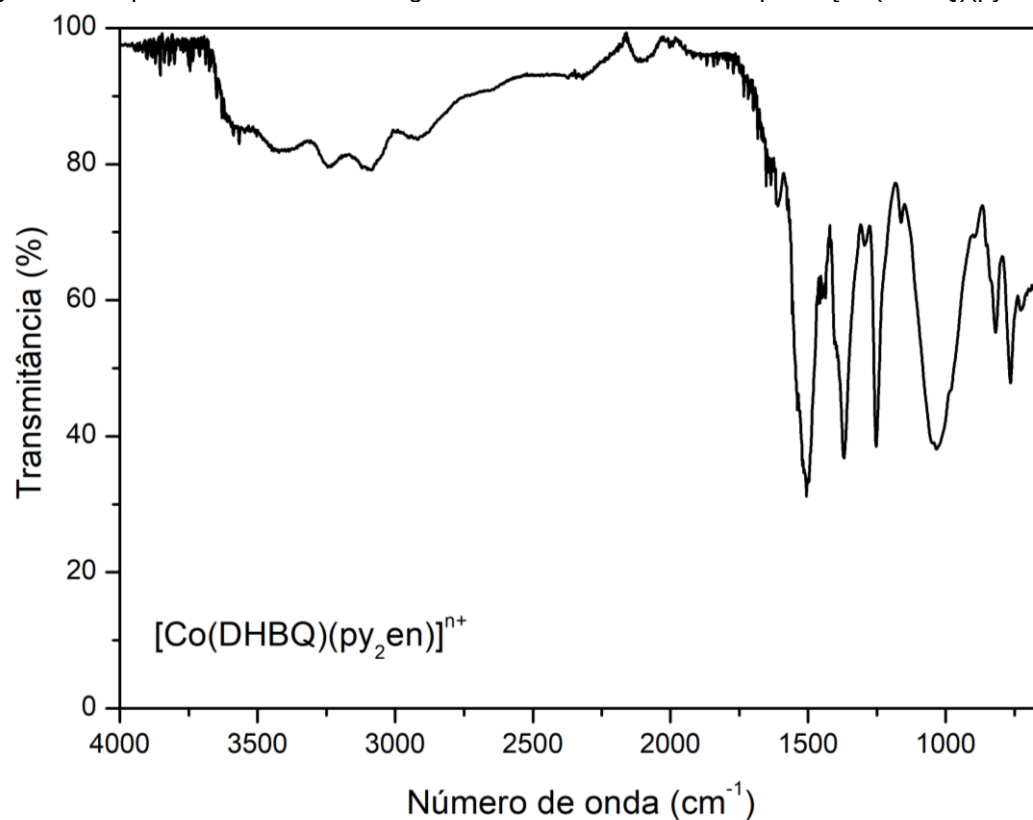


Figura 82. Espectro vibracional na região de infravermelho do composto spiroH_4 .

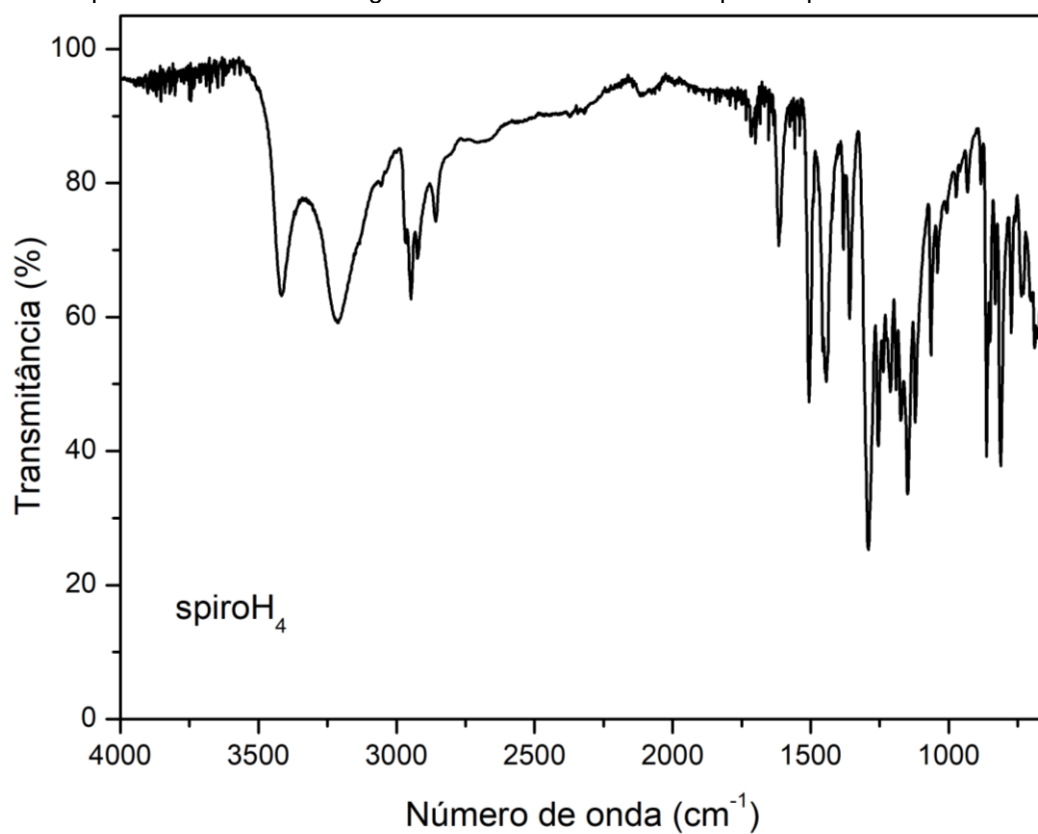


Figura 83. Espectro eletrônico de absorção no UV-vis (370-1000 nm) registrados para o composto $[\{\text{Co}(\text{py}_2\text{en})\}_2(\text{spiro})](\text{BF}_4)_n$ em metanol.

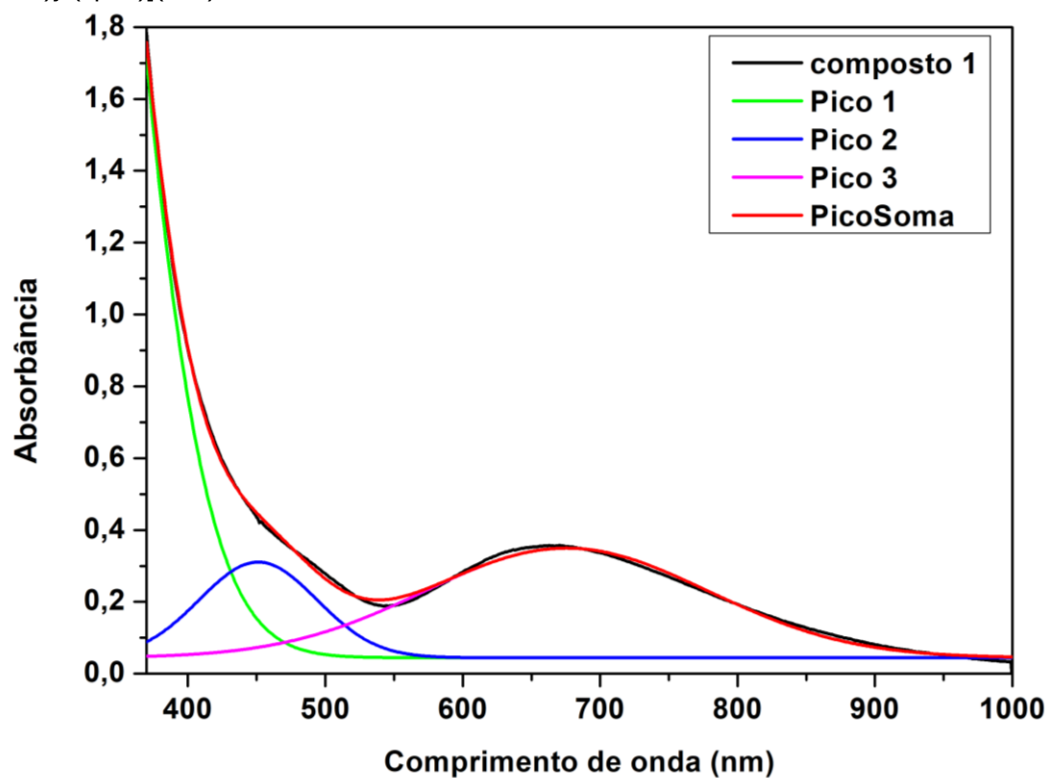


Figura 84. Espectro ^1H -RMN 400 MHz de CDCl_3 .

