



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese, caracterização e avaliação da atividade peroxidase de  
novos complexos de cobalto com ligantes derivados do  
piridoxal.**

Dissertação de mestrado

**Liniquer André Fontana**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2017.**

**Síntese, caracterização e avaliação da atividade peroxidase de  
novos complexos de cobalto com ligantes derivados do  
piridoxal.**

por

**Liniquer André Fontana**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

**Orientador: Prof. Dr. Davi Fernando Back**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2017.**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Fontana, Liniquer André  
Síntese, caracterização e avaliação da atividade peroxidase de novos complexos de cobalto com ligantes derivados do piridoxal. / Liniquer André Fontana.- 2017.  
170 p. ; 30 cm

Orientador: Davi Back  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2017

1. Química Inorgânica 2. Síntese 3. Piridoxal 4. Complexos de cobalto I. Back, Davi II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado  
intitulada:

**Síntese, caracterização e avaliação da atividade peroxidase de  
novos complexos de cobalto com ligantes derivados do  
piridoxal.**

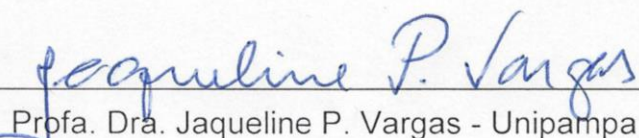
Elaborada por  
**Liniquer André Fontana**

Como requisito parcial para obtenção do título de  
**Mestre em Química**

Comissão Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Davi Fernando Back - (Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Bárbara Tirloni - UFSM

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Jaqueline P. Vargas - Unipampa

Santa Maria, RS, Brasil

2017.

## **Agradecimentos**

À Deus.

À minha família, pelo apoio incondicional.

Ao professor Davi Fernando Back, pela orientação.

Aos colegas de laboratório, pela amizade e trocas de conhecimento.

Ao professor Bernardo Iglesias, pelo auxílio com as técnicas voltamétricas.

Às professoras Bárbara Tirloni e Jaqueline P. Vargas pelas contribuições a este trabalho.

Aos meus amigos.

Aos funcionários da Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria.

À CAPES, pela bolsa concedida.

*“O oposto de uma afirmação correta é uma afirmação falsa. Mas o oposto de uma verdade profunda pode ser outra verdade profunda.”*

Niels Bohr.

## RESUMO

Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **Síntese, caracterização e avaliação da atividade peroxidase de novos complexos de cobalto com ligantes derivados do piridoxal.**

Autor: Liniquer André Fontana  
Orientador: Prof. Dr. Davi Fernando Back  
Santa Maria, 16 de fevereiro de 2017.

Este trabalho trata da síntese e caracterização de novos complexos de cobalto com ligantes derivados do piridoxal, e de sua aplicação como miméticos da enzima peroxidase. Os complexos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X de monocristal e seu comportamento redox foi estudado por voltametria cíclica.

Na síntese dos complexos, foi observado um padrão de reatividade com relação aos sais de cobalto utilizados, de modo que, selecionando-se adequadamente entre o  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e o  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  foi possível obter duas séries de complexos mononucleares. Em uma delas, ocorre a cisão de ligações C-S dos ligantes orgânicos, enquanto na outra série, isto não é observado. Também foi evidenciada a formação de complexos dinucleares zwitteriônicos e tetranucleares, em decorrência dos diversos modos de coordenação dos ligantes utilizados e das diferenças metodológicas.

Os complexos obtidos foram testados como miméticos da enzima peroxidase, apresentando resultados promissores.

**Palavras-chave:** Piridoxal, cobalto, difração de raios X, peroxidase.

## ABSTRACT

Master Degree Dissertation in Chemistry  
Post-Graduate Chemistry Program  
Universidade Federal de Santa Maria

### **Synthesis, characterization and evaluation of the peroxidase activity of new cobalt complexes with ligands derived from pyridoxal.**

Author: Liniquer André Fontana  
Advisor: Prof. Dr. Davi Fernando Back  
Santa Maria, February 16<sup>th</sup>, 2017.

This work treat with the synthesis and characterization of new cobalt complexes with ligands derived from pyridoxal and their application as mimetics of the enzyme peroxidase. The complexes were structurally characterized by monocrystal X-ray diffraction and their redox behavior was studied by cyclic voltammetry.

In the synthesis of the complexes, a reactivity pattern was observed with respect to the cobalt salts used, by selecting appropriately between  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , it was possible to obtain two sets of analogous mononuclear complexes. In one, the C-S bonds are cleaved from the organic ligands and in other hand, the cleavage of the C-S bond is not observed. Was also evidenced, it was evidenced the formation of dinuclear zwitterionic and tetranuclear complexes, due to the different coordination modes of the ligands used and the methodological differences. The complexes obtained were tested as mimetics of the enzyme peroxidase, presenting promising results.

**Keywords:** Pyridoxal, cobalt, X-ray diffraction, peroxidase.



# Sumário

<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 2- OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1 – OBJETIVOS GERAIS.....	21
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
3.1 LIGANTES ONS DO TIPO BASES DE SCHIFF .....	23
3.1.1. Tióis e tioéteres.....	24
3.1.2. Aplicações em bioinorgânica e catálise .....	26
3.2 – VITAMINA B6 .....	34
3.3 – PEROXIDASES E DESLIGNIFICAÇÃO .....	38
3.3.1 Miméticos da peroxidase.....	41
3.3.2 Avaliação da atividade peroxidase.....	42
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>46</b>
4.1 SÍNTESE .....	46
4.1.1. Ligantes .....	46
4.1.2. Complexos.....	47
4.2- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA E VIBRACIONAL.....	50
4.2.1. Espectroscopia UV-Visível.....	50
4.2.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	56
4.3- VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	57
4.5- DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM MONOCRISTAL.....	61
4.5.1- Caracterização estrutural por difração de raios X .....	62
4.5.2. Ligações de hidrogênio no estado sólido .....	103
4.6. ATIVIDADE PEROXIDASE .....	106
<b>CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>111</b>
5.1 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	111
5.1.1 – Ponto de Fusão .....	111
5.1.2 – Espectrometria no Infravermelho.....	111
5.1.3 – Espectroscopia Eletrônica UV/Visível.....	111
5.1.4. – Análise Elementar .....	111
5.1.5. Ressonância magnética nuclear.....	111
5.1.5 – Difração de raios X em monocristal .....	112
5.2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	112
5.2.1. Aspectos Gerais.....	112
5.2.2. Síntese dos ligantes.....	112
5.2.3 - Sínteses dos complexos .....	117
5.3. ATIVIDADE PEROXIDASE.....	122
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>125</b>
<b>CAPÍTULO 7- PERSPECTIVAS.....</b>	<b>127</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>129</b>
<b>9- ANEXOS .....</b>	<b>136</b>
ANEXO 1. CRISTALOGRAFIA.....	136
ANEXO 2, ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	141
ANEXO 3. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	147
ANEXO 4. ESPECTROS DE RMN.....	153
ANEXO 5. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....	160

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Complexo de cobre com um ligante do tipo ONS, estudado como agente antitumoral e anti-inflamatório <sup>11</sup> .	16
<b>Figura 2.</b> Base de Schiff derivada do piridoxal e do aminoácido alanina <sup>13</sup> .	17
<b>Figura 3.</b> Representação da molécula de 2-aminotiofenol e um possível produto de sua alquilação.	18
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de formação de uma base de Schiff pela reação de condensação entre um aldeído e uma amina primária.	23
<b>Figura 5. a)</b> Tiolato, tiolato coordenado a um metal, e tiolato coordenado a dois metais (em ponte, $\mu$ ). <b>b)</b> Tioéter, tioéter coordenado a um metal, e tioéter coordenado a dois metais (em ponte, $\mu$ ). (R= alquila, arila; M= metal genérico).	25
<b>Figura 6.</b> Espécies químicas formadas por oxidações sucessivas de um tiol.	25
<b>Figura 7.</b> Produtos de oxidação de um tioéter (R= alquila ou arila).	26
<b>Figura 8.</b> Principais estruturas de ressonância dos sulfóxidos.	26
<b>Figura 9.</b> Sítio ativo da SOD-Ni, oxidado (a) e reduzido (b).	28
<b>Figura 10.</b> Sítio ativo da enzima nitrila hidratase de cobalto.	30
<b>Figura 11.</b> Cisão do complexo dinuclear com cianeto de tetraetilamônio (Et <sub>4</sub> N)(CN).	30
<b>Figura 12.</b> Cisão do complexo dinuclear oxidado com (Et <sub>4</sub> N)(CN).	31
<b>Figura 13.</b> Atividade catalítica dos complexos 4(•) e 2(•), para a hidrólise da acetonitrila.	31
<b>Figura 14.</b> Ligantes utilizados por Pola, para a produção fotocatalítica de espécies reativas de oxigênio (EROs).	32
<b>Figura 15.</b> Degradação fotoquímica do azul de metileno, catalisada por diferentes complexos (C/C <sub>0</sub> = Concentração/ concentração inicial).	33
<b>Figura 16.</b> Diferentes formas da Vitamina B6 encontradas na natureza.	35
<b>Figura 17.</b> Os hidrogênios destacados possuem pKa=14,3 na forma livre. Enquanto na forma complexada (quando M= Al <sup>3+</sup> ) o pKa é 9,4.	37
<b>Figura 18.</b> Complexo de urânio (uranila, UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) com um ligante do tipo base de Schiff, derivado do piridoxal e do aminoácido alanina.	37
<b>Figura 19.</b> Bases de Schiff derivadas do piridoxal, do tipo tiosemicarbazonas.	38
<b>Figura 20.</b> Protoporfirina IX de ferro, sítio ativo da HRP e algumas outras enzimas correlacionadas.	39
<b>Figura 21.</b> Ciclo catalítico da oxidação de substratos orgânicos pela HRP (mecanismo de Chance-George).	39
<b>Figura 22.</b> Estrutura química da lignina, enfatizando sua natureza polimérica.	40
<b>Figura 23.</b> Reação do peróxido de hidrogênio com a TMB na presença de um catalisador.	42
<b>Figura 24.</b> Resultados obtidos por Wang e colaboradores a respeito da utilização de óxido de cobalto como mimético da enzima peroxidase.	42
<b>Figura 25.</b> Estrutura química do 2-aminotiofenol.	46
<b>Figura 26.</b> Espectro eletrônico do ligante L0C e do complexo (L0C) <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> , respectivamente.	51
<b>Figura 27.</b> Espectro eletrônico dos ligantes L1C, L2C, L3C e L4C.	52
<b>Figura 28.</b> Espectro eletrônico dos complexos [(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , [(L3C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> e [(L4C) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .	52
<b>Figura 29.</b> Espectro eletrônico dos complexos (L1C)(L1C')Co, (L2C)(L2C')Co, (L3C)(L3C')Co e (L4C)(L4C')Co.	53
<b>Figura 30.</b> Espectro eletrônico dos complexos {(L2C)CoCl <sub>3</sub> (L2C)Co}, {(L3C)CoCl <sub>3</sub> (L3C)Co}, {(L4C)CoCl <sub>3</sub> (L4C)Co}.	54
<b>Figura 31.</b> Alterações nos espectros UV-Vis do ligante L0C (a) e do complexo (L0C) <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> (b) em função do tempo.	55
<b>Figura 32.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L0C) <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> , elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.	63
<b>Figura 33.</b> Destaque da esfera de coordenação do complexo polinuclear L0C-Co.	65
<b>Figura 34.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L0C) <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> , na direção cristalográfica [010] e o pictograma da ITC. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.	65
<b>Figura 35.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo [(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , elipsoides a 50%. O contraíon, os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.	67
<b>Figura 36.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , na direção cristalográfica [001]. Os hidrogênios, os contraíons e os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.	68

<b>Figura 37.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , na direção cristalográfica [010]. Os hidrogênios, os contraíons e os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	69
<b>Figura 38.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L1C)(L1C')Co, elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.....	71
<b>Figura 39.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L1C)(L1C')Co, na direção cristalográfica [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	72
<b>Figura 40.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , elipsoides a 50%. O contraíon e os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	73
<b>Figura 41.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> na direção [010]. Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização.....	75
<b>Figura 42.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> na direção cristalográfica [100]. Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização.....	76
<b>Figura 43.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L2C)(L2C')Co, elipsoides a 50%. Foram omitidos os solvatos de cristalização para melhor visualização.....	77
<b>Figura 44.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L2C)(L2C')Co. Projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	78
<b>Figura 45.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L2C)(L2C')Co. Projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	79
<b>Figura 46.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo {(L2C)CoCl <sub>3</sub> }(L2C)Co, elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.....	80
<b>Figura 47.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo {(L2C)CoCl <sub>3</sub> }(L2C)Co. Projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	82
<b>Figura 48.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo {(L2C)CoCl <sub>3</sub> }(L2C)Co, projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	83
<b>Figura 49.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo [(L3C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , elipsoides a 50%. Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	84
<b>Figura 50.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L3C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização.....	85
<b>Figura 51.</b> Conteúdo de cela do complexo [(L3C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização.....	86
<b>Figura 52.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L3C)(L3C')Co, elipsoides a 50%. Os átomos de hidrogênio e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.....	87
<b>Figura 53.</b> Conteúdo de cela do complexo (L3C)(L3C')Co, projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	88
<b>Figura 54.</b> Conteúdo de cela do complexo (L3C)(L3C')Co, projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de coordenação foram removidos para melhor visualização.....	89
<b>Figura 55.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo {(L3C)CoCl <sub>3</sub> }(L3C)Co, elipsoides a 50%. Os átomos de hidrogênio e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.....	90
<b>Figura 56.</b> Projeção do grupo espacial P2 <sub>1</sub> /n em relação ao grupo espacial P2 <sub>1</sub> /c.....	92
<b>Figura 57.</b> Conteúdo de cela do complexo {(L3C)CoCl <sub>3</sub> }(L3C)Co, projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	93
<b>Figura 58.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo [(L4C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.....	94
<b>Figura 59.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L4C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> na direção cristalográfica [010]. Os hidrogênios, o contraíon e os solvatos de coordenação foram removidos para melhor visualização.....	95
<b>Figura 60.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L4C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> na direção cristalográfica [100]. Os hidrogênios, o contraíon e os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.....	96
<b>Figura 61.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L4C)(L4C')Co, elipsoides a 50%. Foram omitidos os hidrogênios, e os solvatos de cristalização para melhor visualização.....	97

<b>Figura 62.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L4C)(L4C')Co, projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização. ....	98
<b>Figura 63.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L4C)(L4C')Co, projeção da cela unitária [001]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização. ....	99
<b>Figura 64.</b> Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ , elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização. ....	100
<b>Figura 65.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ . Projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização. ....	102
<b>Figura 66.</b> Projeção Diamond <sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ . Projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização. ....	102
<b>Figura 67.</b> Átomos do ligante que podem formar ligações de hidrogênio (azul). ....	103
<b>Figura 68.</b> Ligações de hidrogênio no estado sólido, no complexo $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ . Os solvatos de cristalização, e os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio foram omitidos. ....	104
<b>Figura 69.</b> Moléculas do complexo $[(L2C)_2Co]PF_6$ unidas por ligações de hidrogênio, no estado sólido (direção cristalográfica [100]). Os solvatos de cristalização, e os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio foram omitidos. ....	105
<b>Figura 70.</b> Moléculas do complexo $[(L2C)_2Co]PF_6$ unidas por ligações de hidrogênio, no estado sólido (direção cristalográfica [010]). Os solvatos de cristalização, e os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio foram omitidos. ....	106
<b>Figura 71.</b> Gráficos de absorvância para a reação; fenol + 4-aminoantipirina + peróxido de hidrogênio + catalisador. Após 30h de reação. ....	107
<b>Figura 72.</b> Atividade peroxidase do complexo $(L0C)_6Co_4$ . ....	109
<b>Figura 73.</b> Reação de formação do cromóforo quinona-imida. ....	122

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Bandas no IV dos grupos funcionais (C=N) e (C-S) dos ligantes e complexos sintetizados. ....	56
<b>Tabela 2.</b> Processos de oxirredução para os compostos L0C e (L0C) <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> . Os potenciais estão expressos em Volts (V). ....	58
<b>Tabela 3.</b> Processos de oxirredução para os compostos L1C, (L1C)(L1C')Co e [(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> . Os potenciais estão expressos em Volts (V). ....	58
<b>Tabela 4.</b> Processos de oxirredução para os compostos L2C, (L2C)(L2C')Co, [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> e {(L2C)CoCl <sub>3</sub> }(L2C)Co}. Os potenciais estão expressos em Volts (V). ....	59
<b>Tabela 5.</b> Processos de oxirredução para os compostos L3C, (L3C)(L3C')Co, [(L3C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> e {(L3C)CoCl <sub>3</sub> }(L3C)Co}. Os potenciais estão expressos em Volts (V). ....	60
<b>Tabela 6.</b> Processos de oxirredução para os compostos L4C, (L4C)(L4C')Co, [(L4C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> e {(L4C)CoCl <sub>3</sub> }(L4C)Co}. Os potenciais estão expressos em Volts (V). ....	61
<b>Tabela 7.</b> Distâncias de ligação ligante-Co para complexos de Co <sup>III</sup> , com ligantes de interesse. ....	62
<b>Tabela 8.</b> Distâncias de ligação Metal-Ligante para o complexo (L0C) <sub>6</sub> -Co <sub>4</sub> . ....	64
<b>Tabela 9.</b> Condições de reflexão observadas para a rede de simetria tetragonal do composto [(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> , pertencente ao grupo espacial I4 <sub>1</sub> /a. ....	66
<b>Tabela 10.</b> Comprimentos e ângulos de ligação do complexo [(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> . ....	68
<b>Tabela 11.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto (L1C)(L1C')Co pertencente ao grupo espacial C2/c. ....	70
<b>Tabela 12.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo (L1C)(L1C')Co. ....	71
<b>Tabela 13.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> pertencente ao grupo espacial P2 <sub>1</sub> /c. ....	73
<b>Tabela 14.</b> Comprimentos e ângulos de ligação do complexo [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> . ....	74
<b>Tabela 15.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo (L2C)(L2C')Co. ....	77
<b>Tabela 16.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo {(L2C)CoCl <sub>3</sub> }(L2C)Co}. ....	81
<b>Tabela 17.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo [(L3C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> . ....	84
<b>Tabela 18.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo (L3C)(L3C')Co. ....	88
<b>Tabela 19.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto {(L3C)CoCl <sub>3</sub> }(L3C)Co} pertencente ao grupo espacial P2 <sub>1</sub> /n. ....	90
<b>Tabela 20.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo {(L3C)CoCl <sub>3</sub> }(L3C)Co}. ....	91
<b>Tabela 21.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo [(L4C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> . ....	94
<b>Tabela 22.</b> Comprimentos e ângulos de ligação do complexo (L4C)(L4C')Co. ....	98
<b>Tabela 23.</b> Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo {(L4C)CoCl <sub>3</sub> }(L4C)Co}. ....	101
<b>Tabela 24.</b> Parâmetros usados para classificar as ligações de hidrogênio em fortes, moderadas e fracas. ....	103
<b>Tabela 25.</b> Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio consideradas para os complexos {(LnC)CoCl <sub>3</sub> }(LnC)Co}. ....	104
<b>Tabela 26.</b> Ligações de hidrogênio para o complexo [(L2C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub> . ....	105
<b>Tabela 27.</b> Compostos utilizados como catalisadores para atividade peroxidase, e suas respectivas absorvâncias após 30h. ....	108

## Lista de esquemas

<b>Esquema 1.</b> Reação de deslignificação enzimática <sup>32</sup> simplificada, utilizando peróxido de hidrogênio.	19
<b>Esquema 2.</b> Mecanismo de atuação da glutathione peroxidase na redução do peróxido de hidrogênio a água.	27
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo de ação da SOD-Ni.	29
<b>Esquema 4.</b> Degradação do azul de metileno por radicais hidroxila (MB= azul de metileno, PC= fotocatalisador, hv= luz visível).	34
<b>Esquema 5.</b> Esquema simplificado do mecanismo de racemização de aminoácidos catalisado pelo piridoxal.	36
<b>Esquema 6.</b> Reação de oxidação genérica catalisada pela enzima peroxidase.	38
<b>Esquema 7.</b> Ensaio para avaliação da atividade peroxidase.	43
<b>Esquema 8.</b> Formação do radical fenol pela reação com peróxido de hidrogênio.	43
<b>Esquema 9.</b> Mecanismo da reação do radical fenol com a 4-aminoantipirina.	44
<b>Esquema 10.</b> Esquema geral da síntese dos ligantes.	47
<b>Esquema 11.</b> Reação de formação do complexo tetranuclear de cobalto. i) 1) MeOH/Et <sub>3</sub> N, 2) Cloreto de cobalto (II).	48
<b>Esquema 12.</b> Diferentes condições experimentais e seus respectivos produtos. i) 1) Metanol, 2) acetato de cobalto (II). ii) 1) metanol, 2) CoCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . iii) 1) Acetonitrila, 2) Cloreto de cobalto (II).	49

## Lista de siglas e Abreviações

**a,b,c** - Eixos cristalográficos

**DMF** - Dimetilformamida

**DMSO** - Dimetilsulfóxido

**E<sub>oxid</sub>** - Potencial de oxidação

**E<sub>red</sub>** - Potencial de redução

**EROs** - Espécies reativas de oxigênio

**EtOH** - Etanol

**Fc<sup>+</sup>/Fc** - Ferroceno<sup>+</sup>/ferroceno

**h,k,l** - Índices de Muller

**HRP** - Horseradish peroxidase

**ITC** - International Tables for Crystallography

**MeCN** - Acetonitrila

**MeOH** - Metanol

**pH** - Potencial hidrogeniônico

**PL** - Piridoxal

**PM** - Piridoxamina

**PN** - Piridoxina

**R**- Substituinte orgânico genérico

**SOD-Mn** - Superóxido Dismutase de Manganês (Metaloenzima)

**SOD-Ni** - Superóxido Dismutase de Níquel (Metaloenzima)

**THF** - Tetrahydrofurano

**TMB** - 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina

**α,β,γ** - Ângulos entre os eixos cristalográficos

**μL** - Microlitro

**μM** - Micromolar

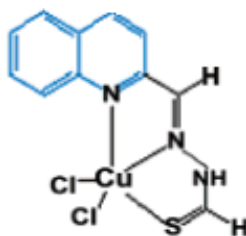
# **Capítulo 1- Introdução**



## Capítulo 1- Introdução

O desenvolvimento de novos ligantes polidentados que associam átomos de N, O e S, é de grande interesse para a química de coordenação e áreas associadas<sup>1,2,3</sup>(principalmente a química bioinorgânica, a catálise e a ciência dos materiais). Em química bioinorgânica, complexos de coordenação com estes ligantes são bastante estudados como miméticos enzimáticos<sup>4</sup>, pois, o sítio ativo de muitas metaloenzimas apresenta átomos de nitrogênio e enxofre (nitrila hidratase), nitrogênio e oxigênio (SOD-Mn) ou mesmo combinações dos três (álcool desidrogenase), formando a esfera de coordenação do metal.

Em catálise, complexos de coordenação com estes ligantes estão sendo estudados como catalisadores em reações de polimerização<sup>5</sup>, acoplamento C-C<sup>6</sup>(tais como Suzuki e Heck) e em catálise assimétrica<sup>7</sup>. Outras aplicações interessantes incluem a pesquisa com dispositivos semicondutores Orgânico-Inorgânicos (OI), e sua aplicação na fabricação de materiais optoeletrônicos<sup>8</sup>. E aquelas baseadas nas propriedades antitumorais<sup>9</sup>, antimicrobiais<sup>10</sup> e anti-inflamatórias<sup>11</sup> exibidas por complexos de coordenação com ligantes deste tipo (Figura 1).

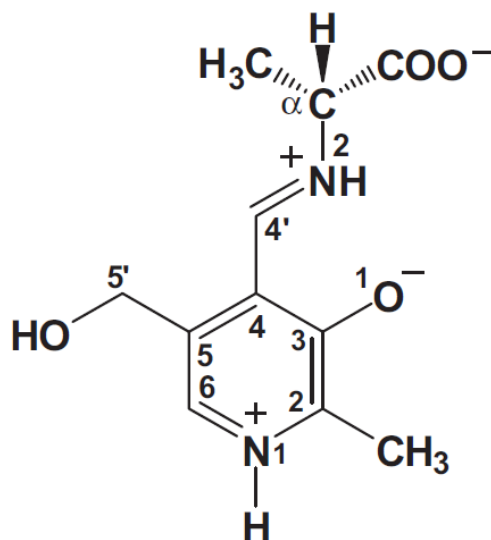


**Figura 1.** Complexo de cobre com um ligante do tipo ONS, estudado como agente antitumoral e anti-inflamatório<sup>11</sup>.

Neste trabalho, serão explorados ligantes ONS do tipo base de Schiff, em que o nitrogênio é proveniente de um grupo azometínico (imina), o oxigênio de um fenol e o enxofre de um tiol ou tioéter. As bases de Schiff são ligantes bastante versáteis na química de coordenação<sup>12</sup>, as quais podem ser facilmente obtidas pela reação entre uma amina primária e um aldeído. Em virtude de sua rica química de coordenação<sup>13</sup>, o piridoxal foi o aldeído escolhido para a síntese dos ligantes. Este aldeído é um derivado da vitamina B6, sendo cofator de várias reações enzimáticas

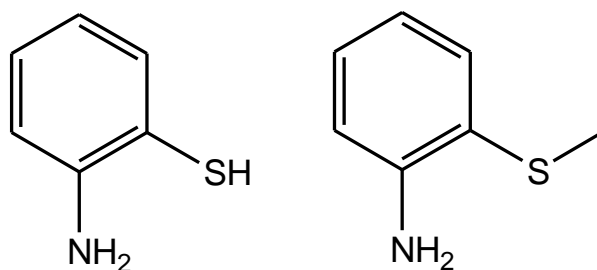
relacionadas ao metabolismo de proteínas, com destaque, para as reações de transaminação, racemização e descarboxilação de aminoácidos<sup>14</sup>.

Estruturalmente, o piridoxal é um anel piridínico, contendo uma metila na posição 2, um fenol na posição 3, um aldeído na posição 4 e um álcool benzílico na posição 5. A reação do aldeído (na posição 4 do anel) com aminas primárias, tem como produto as bases de Schiff. Esta reação é biologicamente muito importante, uma vez que, muitas reações do piridoxal com aminoácidos apresentam este grupo funcional como intermediário<sup>15</sup>. Na Figura 2, temos um exemplo deste tipo de molécula, em que o piridoxal está associado ao aminoácido alanina por uma imina. É interessante salientar a natureza zwitteriônica de muitos derivados do piridoxal, em particular nos produtos de suas reações com aminoácidos.



**Figura 2.** Base de Schiff derivada do piridoxal e do aminoácido alanina<sup>13</sup>.

Visando obter ligantes do tipo ONS, derivados do piridoxal, as aminas utilizadas na síntese das bases de Schiff são derivadas do 2-aminotiofenol (Figura 3). Esta molécula é uma anilina, com um grupo tiol na posição 2 do anel, que pode ser modificado de modo a obter ligantes com funções tiol ou tioéter. Permitindo assim, controlar os fatores estereoeletrônicos associados aos complexos.

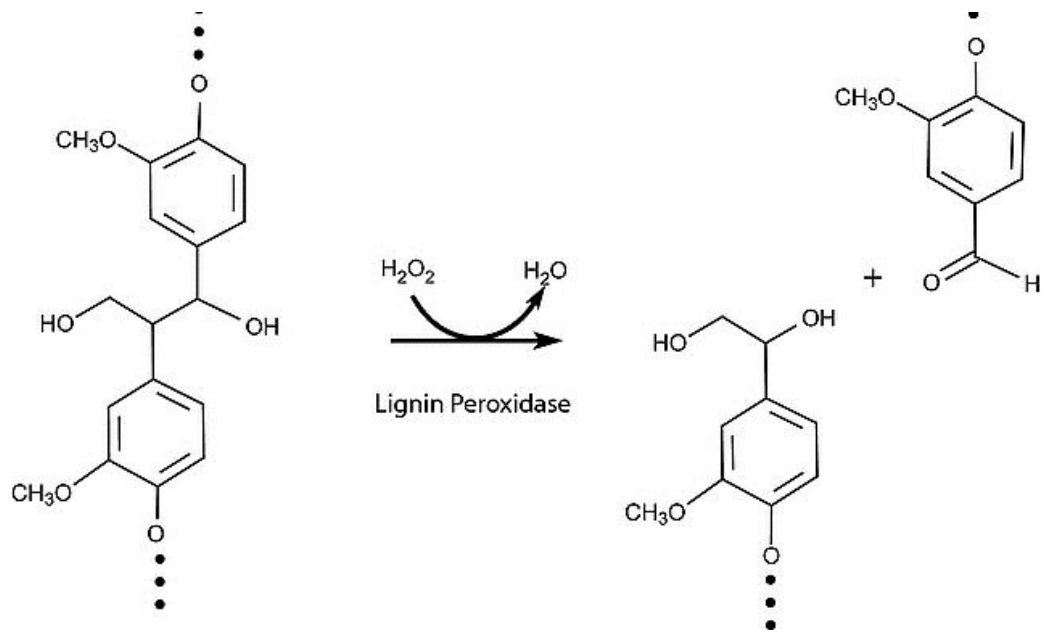


**Figura 3.** Representação da molécula de 2-aminotiofenol e um possível produto de sua alquilação.

Os ligantes sintetizados serão complexados ao cobalto, um metal de transição de configuração eletrônica  $[Ar] 3d^7 4s^2$ . Suas propriedades catalíticas o tornam um metal de grande interesse acadêmico e industrial (por exemplo, a hidroformilação de alquenos pelo processo Ruhrchemie). São conhecidos complexos de cobalto com bases de Schiff, que possuem a capacidade de ligarem-se reversivelmente a oxigênio e dióxido de carbono<sup>16</sup>, constituindo novas alternativas para a ativação catalítica destas substâncias. Além disso, são catalisadores eficientes para a oxidação de olefinas e o acoplamento oxidativo de fenóis<sup>17</sup>.

O principal interesse nos compostos sintetizados neste trabalho é estudar como estes comportam-se em um meio oxidante, e se podem ativar o peróxido de hidrogênio para a oxidação de compostos fenólicos. Na natureza, muitas reações que envolvem a ativação do peróxido de hidrogênio para a oxidação de substratos orgânicos é feita por enzimas denominadas peroxidases<sup>18,19,20</sup>. Estas enzimas são eficientes na oxidação de compostos fenólicos, contudo, apresentam algumas limitações, como desnaturação e altos custos de obtenção<sup>21</sup>.

Visando superar estas limitações, a busca por catalisadores sintéticos para a oxidação de compostos fenólicos utilizando peróxido de hidrogênio, é um campo de pesquisa de grande interesse. Principalmente devido ao reconhecimento da lignina, como uma fonte potencial de compostos aromáticos<sup>22</sup>. A lignina é uma substância polimérica, formada por compostos fenólicos ligados tridimensionalmente por ligações cruzadas. É produzida em grandes quantidades nas indústrias de papel e celulose, mas seu uso ainda é limitado, devido às dificuldades encontradas no processo de despolimerização. Para superar estas dificuldades, inúmeros processos catalíticos estão sendo testados<sup>23,24,25,26,27,28,29,30</sup>, dentre os quais, aqueles que utilizam peróxido de hidrogênio como agente oxidante<sup>31</sup>(Esquema 1).



**Esquema 1.** Reação de deslignificação enzimática<sup>32</sup> simplificada, utilizando peróxido de hidrogênio.

## **Capítulo 2- Objetivos**

## **Capítulo 2- Objetivos**

### **2.1 – Objetivos Gerais**

Desenvolvimento de novos complexos de coordenação de cobalto, com ligantes sulfurados derivados do piridoxal, visando estudar a atividade catalítica dos mesmos como miméticos da enzima peroxidase.

### **2.2 – Objetivos Específicos**

- Sintetizar ligantes do tipo base de Schiff derivados do piridoxal, e seus respectivos complexos de cobalto.
- Caracterizar os compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, bem como, outros métodos de análise complementares.
- Estudar os padrões de reatividade destes complexos.
- Estudar as propriedades químicas de oxirredução dos complexos obtidos.
- Avaliar os complexos obtidos como miméticos da enzima peroxidase.

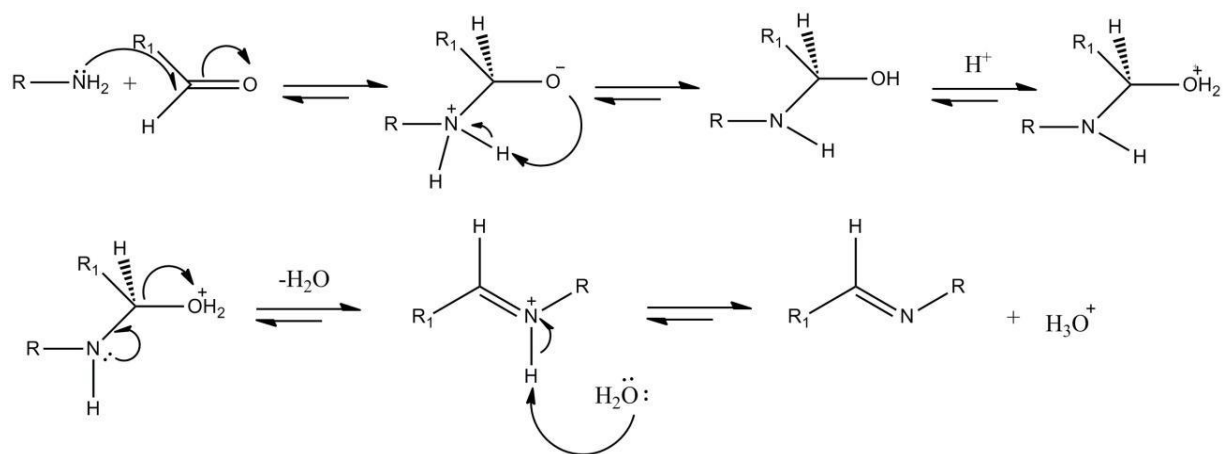
## **Capítulo 3- Revisão Bibliográfica**

## Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

### 3.1 Ligantes ONS do tipo bases de Schiff

Complexos de coordenação com ligantes do tipo base de Schiff (iminas) foram isolados pela primeira vez no século 19, e devido às suas variadas aplicações, principalmente catalíticas, esta classe de compostos teve um crescimento notável<sup>33,34</sup>. As bases de Schiff possuem capacidade de formar complexos estáveis com um grande número de metais de transição<sup>35,36</sup>, além disso, podem ser sintetizadas com relativa facilidade, e modificadas de modo a ajustar fatores estéricos, eletrônicos e induzir quiralidade<sup>37,38</sup>.

A síntese mais difundida para a obtenção de iminas é a condensação de um composto carbonílico (aldeído ou cetona) com uma amina primária<sup>39</sup>. A reação consiste basicamente no ataque da amina ao carbono carbonílico, levando ao intermediário tetraédrico, e a posterior eliminação de água e formação da dupla ligação  $R_1R_2C=NR_3$ , conforme mostrado na Figura 4.



**Figura 4.** Mecanismo de formação de uma base de Schiff pela reação de condensação entre um aldeído e uma amina primária.

O nitrogênio azometínico apresenta hibridização  $sp^2$ , sendo tipicamente reconhecido como uma base de Lewis de natureza intermediária, e sua associação com grupos funcionais caracterizados como macios (S, P, Se), é de grande



interesse para diversas áreas relacionadas à química de coordenação, tais como bioinorgânica<sup>40,41</sup> e catálise<sup>42,43,44,45</sup>.

Na natureza, vários sistemas biológicos associam funções químicas contendo enxofre (cisteínas e metioninas), com funções químicas análogas às iminas (anéis imidazólicos, por exemplo), na coordenação de íons metálicos<sup>46,47</sup>. A coordenação de resíduos de aminoácidos a metais de transição desempenha um papel fundamental no organismo, sendo cofatores fundamentais para muitas enzimas. Devido à eficácia destas metaloenzimas, a síntese de complexos de coordenação com ligantes quimicamente similares é uma fonte de inspiração para a obtenção de novos catalisadores.

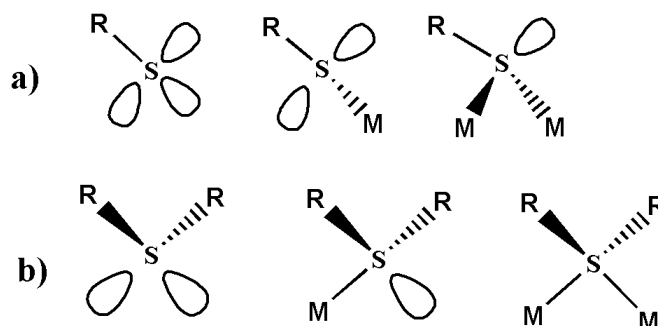
### 3.1.1. Tióis e tioéteres

As funções químicas contendo enxofre, (que neste trabalho restringem-se a tióis e tioéteres) quando utilizadas como ligantes, divergem bastante daquelas do nitrogênio e oxigênio. Uma vez que, o enxofre é consideravelmente maior, apresenta eletronegatividade menor e possui orbitais d de baixa energia<sup>48</sup>. Átomos de enxofre atuando como ligantes doadores, principalmente como  $H_2S$ ,  $RSH$  e  $R_2S$ , apresentam características peculiares, que influem diretamente em seus modos de coordenação, e na reatividade do complexo resultante. Dentre as características cruciais para estas propriedades, podem ser destacadas<sup>48,49,50</sup>:

- Elevada polarizabilidade.
- Presença de orbitais d vazios, com energia e simetria adequadas para a formação de ligações  $d\pi-d\pi$ , principalmente com metais em baixos estados de oxidação.
- Presença de pares isolados no átomo de enxofre, que caracterizam-no também como um doador  $\pi$ .

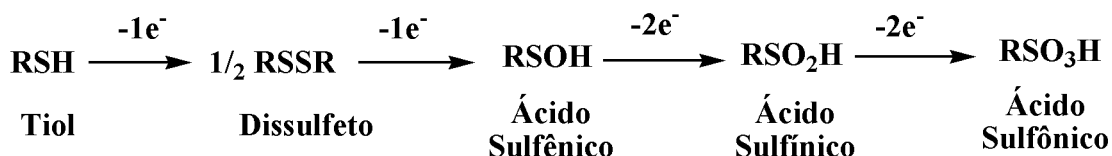
Os tiolatos podem ser facilmente obtidos pela desprotonação de tióis, utilizando bases relativamente fracas (hidróxidos e aminas, por exemplo). Eles atuam como ligantes aniônicos monocarregados e diferentemente dos tioéteres, possuem uma tendência acentuada a formar pontes quando coordenam-se a metais de transição<sup>48</sup>(Figura 5a).

Os tioéteres por sua vez, são ligantes neutros, que podem complexar-se a metais utilizando um de seus pares de elétrons isolados, ou ambos, raramente (Figura 5b). E são classificados como ligantes macios, devido à sua elevada polarizabilidade e consequente afinidade por metais considerados ácidos de Lewis macios<sup>51,52</sup>.



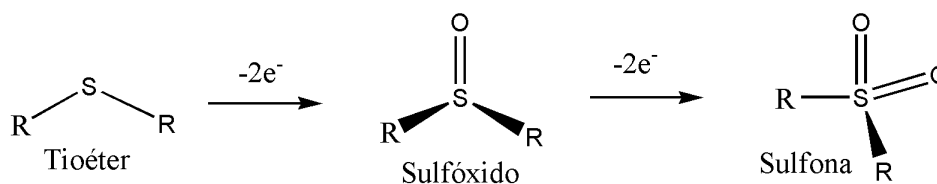
**Figura 5. a)** Tiolato, tiolato coordenado a um metal, e tiolato coordenado a dois metais (em ponte,  $\mu$ ). **b)** Tioéter, tioéter coordenado a um metal, e tioéter coordenado a dois metais (em ponte,  $\mu$ ). (R= alquila, arila; M= metal genérico).

Tióis e tioéteres apresentam uma química redox muito rica, e diversas espécies químicas podem ser formadas pela redução ou oxidação destes. A oxidação de tióis, dá origem a espécies químicas tais como, dissulfetos, ácidos sulfínicos, ácidos sulfênicos, e ácidos sulfônicos, conforme Figura 6. O produto de oxidação pode ser controlado pela força do agente oxidante e/ou pela estequiometria da reação<sup>53</sup>. Dissulfetos e ácidos sulfônicos são relativamente estáveis, enquanto ácidos sulfênicos e ácidos sulfínicos apresentam tendência à oxidação<sup>53</sup>.



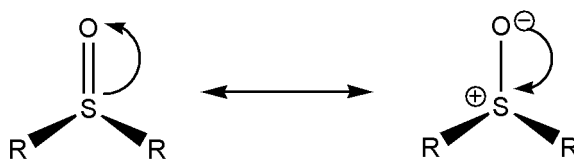
**Figura 6.** Espécies químicas formadas por oxidações sucessivas de um tiol.

Os produtos de oxidação dos tioéteres são majoritariamente sulfóxidos e sulfonas. Os sulfóxidos são obtidos pela oxidação parcial de um tioéter, enquanto as sulfonas são obtidas pela oxidação total do tioéter<sup>53</sup> (Figura 7).



**Figura 7.** Produtos de oxidação de um tioéter (R= alquila ou arila).

Os sulfóxidos são substâncias largamente utilizadas como solventes (DMSO), como reagentes (reação de Swern), em catálise assimétrica<sup>54</sup> e como ligantes em química de coordenação. Os sulfóxidos possuem duas formas de ressonância principais (Figura 8), que mostram uma grande polarização de carga na direção do oxigênio. Quando utilizados como ligantes, podem coordenar-se ao metal pelo oxigênio ou pelo enxofre, dependendo da afinidade com o metal, pois o enxofre é uma base de Lewis macia, enquanto o oxigênio é uma base de Lewis dura.



**Figura 8.** Principais estruturas de ressonância dos sulfóxidos.

As sulfonas raramente atuam como ligantes, e se atuarem, a doação de elétrons é feita exclusivamente pelos oxigênios, pois o enxofre não possui pares de elétrons disponíveis para a coordenação. Além disso, como o enxofre está no estado de oxidação (VI), a ligação S-O é menos polarizada (comparada à ligação S-O no sulfóxido), o que o torna um ligante bastante limitado.

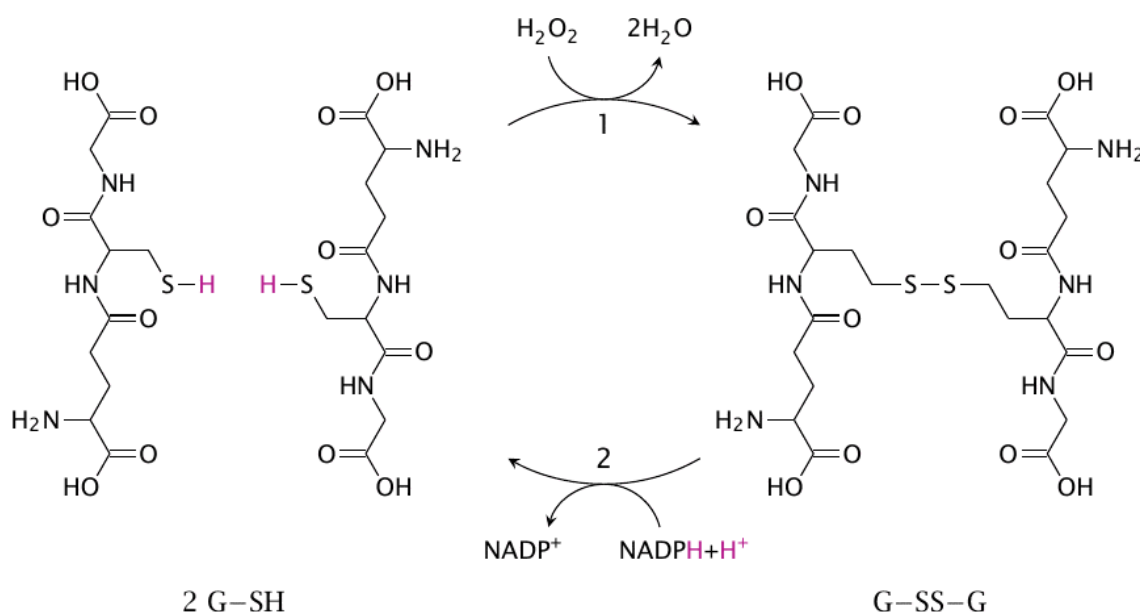
### 3.1.2. Aplicações em bioinorgânica e catálise

Na natureza, são encontrados vários exemplos de complexos de metais de transição com ligantes contendo enxofre e nitrogênio<sup>55</sup>. Alguns exemplos bem representativos são; glutathiona peroxidase, SOD-Ni e nitrila hidratase. A seguir, são descritos alguns exemplos de como a natureza explora a rica química destes

ligantes nos mais variados processos biológicos, bem como algumas aplicações tecnológicas deste tipo de composto.

a) Glutathiona peroxidase<sup>56</sup>.

Um exemplo clássico da importância da química redox do enxofre é a glutathiona peroxidase, uma enzima responsável por eliminar do organismo o peróxido de hidrogênio produzido como subproduto de certos processos metabólicos.

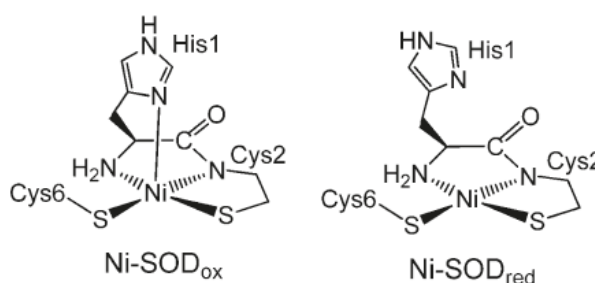


**Esquema 2.** Mecanismo de atuação da glutathiona peroxidase na redução do peróxido de hidrogênio a água.

O mecanismo de funcionamento desta enzima (Esquema 2) baseia-se na oxidação reversível a dissulfeto, de dois tióis em cadeias peptídicas adjacentes. Este processo consome peróxido de hidrogênio, que é reduzido a água, e a enzima é regenerada pelo consumo de NADPH. O peróxido de hidrogênio é um metabólito potencialmente perigoso, produzido por seres aeróbios, sendo considerado uma espécie reativa de oxigênio (EROs). Assim, deve ser eliminado o mais rápido possível do organismo, e isto é feito de forma muito eficiente pela glutathiona peroxidase.

b) Miméticos da SOD-Níquel<sup>57</sup>.

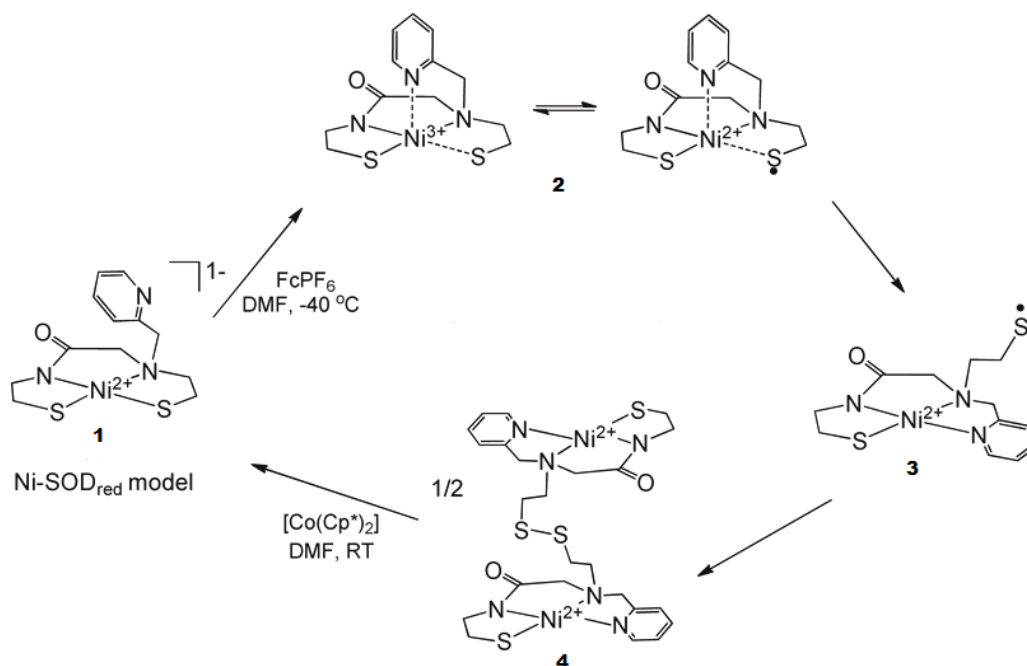
A superóxido-dismutase (SOD) é uma enzima que catalisa a conversão do íon superóxido em peróxido de hidrogênio e oxigênio. O íon superóxido é um subproduto frequente do metabolismo aeróbico, e devido à sua elevada reatividade, deve ser eliminado o mais rápido possível do organismo. A enzima SOD-Ni possui um átomo de níquel como cofator estrutural, e é uma das quatro variantes de SOD conhecidas, sendo bastante comum em organismos procariontes. Esta enzima difere de suas congêneres em vários aspectos, dentre os quais, a geometria de coordenação, e os ligantes associados ao níquel (Figura 8).



**Figura 9.** Sítio ativo da SOD-Ni, oxidado (a) e reduzido (b).

Harrop e colaboradores, estudaram complexos de níquel como miméticos da superóxido-dismutase, visando compreender os mecanismos de oxidação e redução associados a esta enzima. Neste estudo, foi evidenciada a importância do ligante axial piridina para a estabilização da espécie Ni<sup>III</sup>, e o papel dos ligantes tiolato na transferência de elétrons. As conclusões dos autores estão resumidas no Esquema 3.

Neste esquema, a espécie 1 configura a forma reduzida da enzima, e quando adicionado o oxidante, no caso o íon ferrocínio, ocorre a oxidação do Ni<sup>II</sup> para Ni<sup>III</sup>, e a mudança da geometria de coordenação quadrática para pirâmide de base quadrada (2). Esta mudança foi elucidada por voltametria cíclica e ressonância paramagnética eletrônica. O intermediário 3 surge da oxidação do S pelo Ni<sup>III</sup> gerando uma espécie de enxofre radicalar, que culmina na formação de uma espécie dimérica, unida por uma ligação dissulfeto (4). A adição de [Co(Cp\*)<sub>2</sub>] converte a espécie novamente ao estado reduzido (1).



**Esquema 3.** Mecanismo de ação da SOD-Ni.

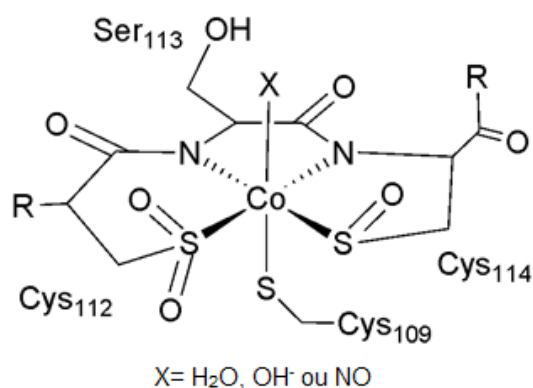
Este estudo buscou traçar um perfil do funcionamento da SOD-Ni, elucidando os possíveis intermediários gerados na reação desta enzima com o íon superóxido. Estudos deste tipo são importantes para entender os mecanismos pelos quais as enzimas funcionam, e podem ser fundamentais no desenvolvimento de novos miméticos.

### c) Nitrila hidratase.

A nitrila hidratase é uma enzima que catalisa a conversão de nitrilas em amidas, esta enzima possui interesse industrial (para a síntese de amidas em larga escala) e ambiental (na remediação de áreas poluídas com ciano compostos)<sup>58</sup>. A reação catalisada por ela é a hidrólise de funções ciano, e sua consequente conversão a amidas.



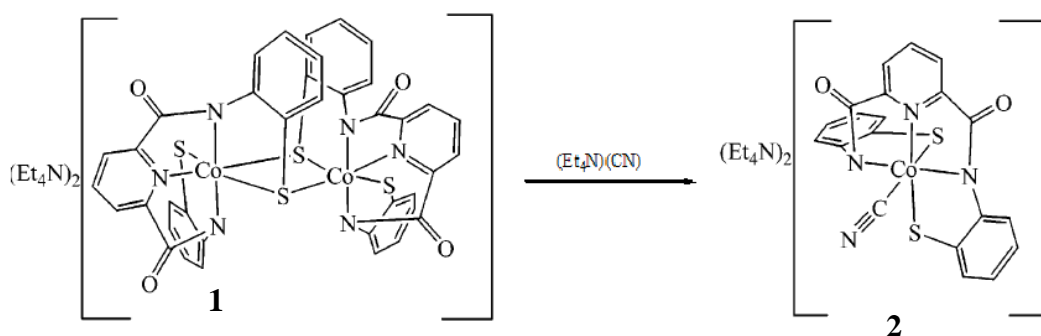
Uma espécie bastante estudada desta enzima é a nitrila hidratase de cobalto, cujo sítio ativo é mostrado na Figura 10.



**Figura 10.** Sítio ativo da enzima nitrila hidratase de cobalto.

O sítio ativo desta enzima é constituído por um íon Co<sup>III</sup>, coordenado por seis ligantes, sendo dois nitrogênios provenientes de amidas (das ligações peptídicas), um resíduo de cisteína, e dois resíduos de cisteína modificados, um estando na forma de sulfinato (Cys-SO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e o outro como sulfenato (Cys-SO<sup>-</sup>). O sexto ligante é uma espécie lábil, tal como H<sub>2</sub>O ou NO<sup>58</sup>.

Mascharak e colaboradores<sup>59</sup>, sintetizaram complexos de coordenação de cobalto e estudaram sua eficácia como miméticos da nitrila hidratase. A estratégia adotada pelos autores consistiu em obter um complexo de cobalto dinuclear, e explorar a química de coordenação e redox do enxofre, visando obter compostos assemelhados ao sítio ativo da nitrila hidratase de cobalto.

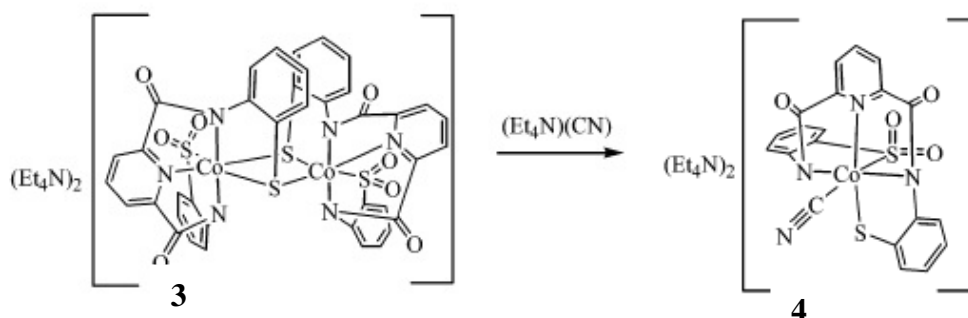


**Figura 11.** Cisão do complexo dinuclear com cianeto de tetraetilamônio (Et<sub>4</sub>N)(CN).

Quando o complexo dinuclear, (Estrutura 1, da Figura 11) é tratado com (Et<sub>4</sub>N)(CN), ocorre a formação de um complexo mononuclear (Estrutura 2, da Figura 11), conforme mostrado na figura anterior, em que o ligante CN<sup>-</sup> torna-se parte da

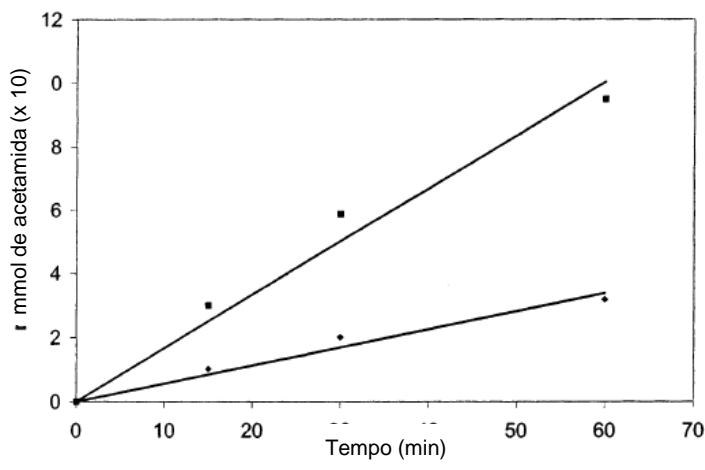
esfera de coordenação. Para a obtenção de um complexo estruturalmente mais assemelhado à enzima original, o complexo dimérico (1) foi previamente oxidado com peróxido de hidrogênio, sendo que, apenas os tiolatos terminais foram oxidados (a sulfínatos), enquanto aqueles em ponte não foram alterados (3).

A reação deste novo complexo com  $(Et_4N)(CN)$ , novamente levou à formação de um complexo mononuclear (4), porém, agora com ligantes tiolato e sulfinato ao invés de apenas tioéteres (Figura 12).



**Figura 12.** Cisão do complexo dinuclear oxidado com  $(Et_4N)(CN)$ .

Os complexos 2 e 4 foram testados como miméticos da nitrila hidratase, utilizando-se acetonitrila como substrato, os resultados são mostrados na Figura 13.



**Figura 13.** Atividade catalítica dos complexos 4(•) e 2(•), para a hidrólise da acetonitrila.

Nesta reação, a conversão da acetonitrila em acetamida foi monitorada por cromatografia gasosa, durante 60 minutos. Os complexos obtidos por Mascharak

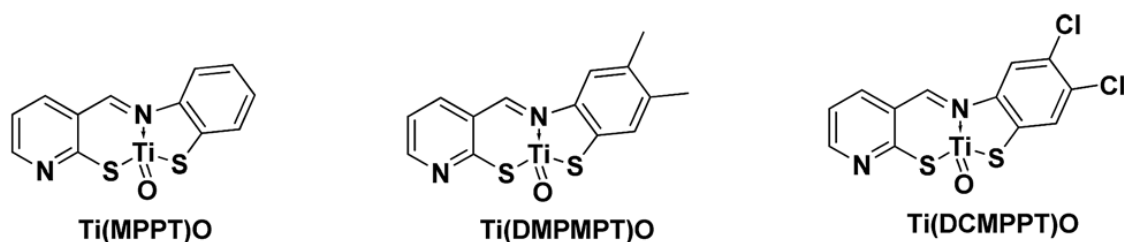


possuem uma boa atividade catalítica, e ilustram a grande influência que a alteração do estado de oxidação de um ligante tiolato tem sobre a reatividade do complexo. Uma vez que, após 60 minutos de reação, obteve-se, aproximadamente, três vezes mais acetamida utilizando-se o complexo 4 como catalisador, o que indica que este é mais efetivo.

d) Ativação fotocatalítica de ligações C-H para degradação de poluentes orgânicos<sup>60</sup>.

Os óxidos de titânio possuem propriedades fotocatalíticas bem conhecidas, pois podem absorver radiação ultravioleta e convertê-la em outras formas de energia. Uma aplicação interessante do TiO<sub>2</sub>, é a produção de espécies reativas de oxigênio a partir da água, estas espécies reativas de oxigênio podem ser utilizadas para oxidar vários tipos de moléculas, sendo assim, uma alternativa para o tratamento de efluentes não biodegradáveis. Uma limitação desta técnica é a necessidade de radiação UV, que é potencialmente perigosa e possui um custo de produção relativamente alto. Portanto, espécies químicas que possam utilizar radiação de menor energia, tal como a luz visível, são de grande interesse para esta aplicação.

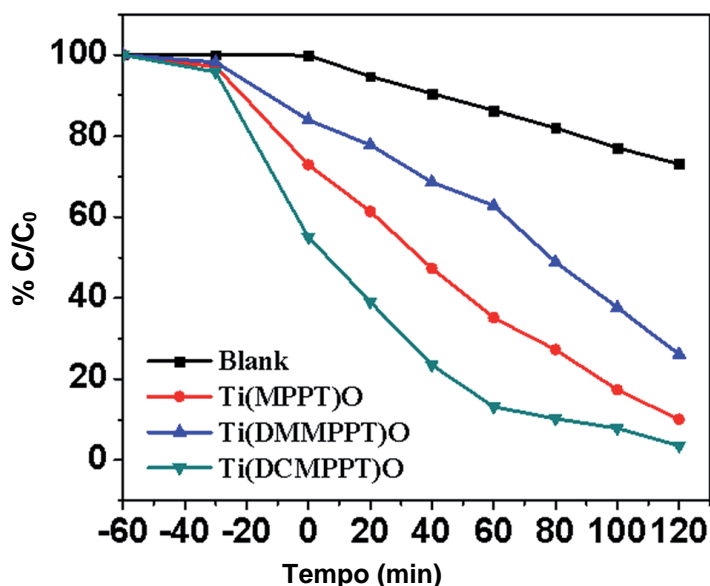
Pola e colaboradores, sintetizaram complexos de coordenação de titânio (IV) com ligantes contendo nitrogênio e enxofre, visando obter fotocatalisadores que produzam espécies reativas de oxigênio com radiação de menor energia. Os catalisadores testados por Pola são oxo-complexos de titânio com ligantes do tipo base Schiff associadas a funções tiolato, conforme Figura 14.



**Figura 14.** Ligantes utilizados por Pola, para a produção fotocatalítica de espécies reativas de oxigênio (EROs).

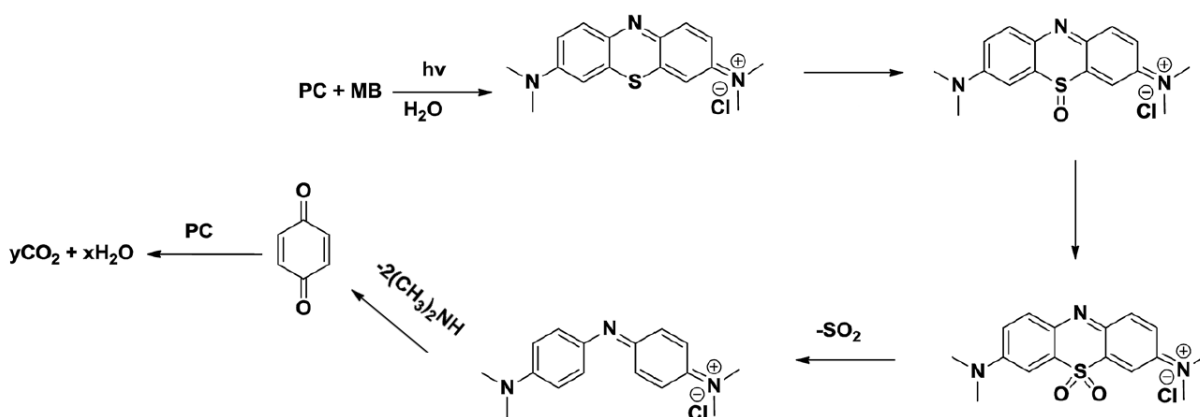
Para avaliar a efetividade destes catalisadores, os autores utilizaram como modelo o azul de metileno, um corante bem conhecido usado em titulações ácido-

base e também na indústria têxtil, e monitoraram a reação deste, com o complexo na presença de luz visível. Nesta reação, o complexo absorve radiação e passa a um estado excitado, e quando volta ao estado fundamental transfere esta energia para outras moléculas. De acordo com os autores, a energia é transferida para o solvente (água), promovendo a formação de espécies reativas de oxigênio, que então, reagem com o azul de metileno, promovendo sua decomposição. O experimento é conduzido em solução aquosa, e é monitorada a absorvância relativa ao azul de metileno, o branco é feito na ausência de catalisador. Os resultados estão resumidos na Figura 15.



**Figura 15.** Degradação fotoquímica do azul de metileno, catalisada por diferentes complexos ( $C/C_0$  = Concentração/ concentração inicial).

O mecanismo proposto pelos autores baseia-se na produção de radicais hidroxila, que inicialmente promovem a dessulfurização oxidativa da molécula e sua consequente decomposição em benzoquinona. Que por sua vez, também é oxidada a espécies mais simples, no caso água e dióxido de carbono. No Esquema 4, temos uma adaptação do mecanismo originalmente proposto por Pola e colaboradores<sup>60</sup>.



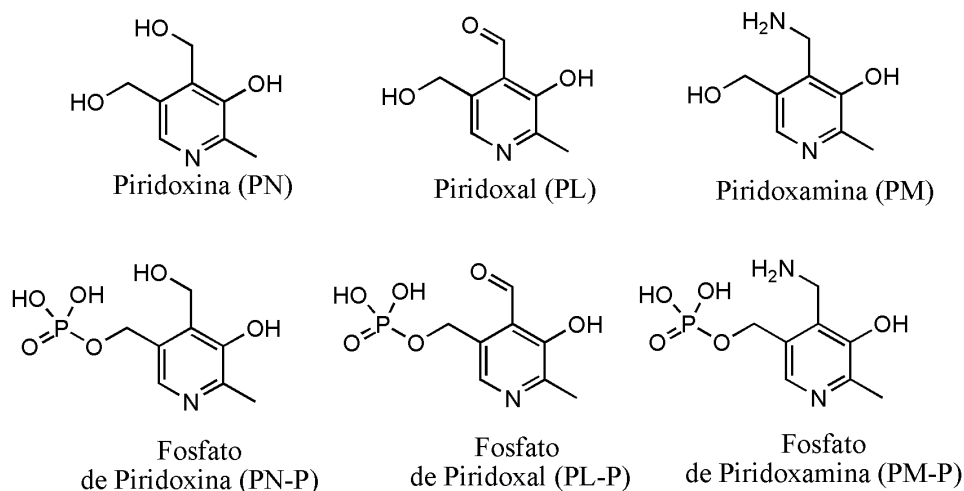
**Esquema 4.** Degradação do azul de metileno por radicais hidroxila (MB= azul de metileno, PC= fotocatalisador,  $h\nu$ = luz visível).

A vantagem deste método de oxidação sobre os métodos clássicos (Fenton e Foto-Fenton) é a produção de espécies reativas de oxigênio a partir da água e luz solar, dispensando agentes oxidantes como peróxidos e a utilização de radiação ultravioleta.

### 3.2 – Vitamina B6

O interesse na química de coordenação da vitamina B6 está relacionado a diversidade de modos de coordenação que seus derivados apresentam, bem como, a facilidade com que alguns destes podem ser derivatizados pela formação de bases de Schiff. O termo vitamina B6, refere-se a um grupo de moléculas que atuam como coenzimas nas principais vias metabólicas dos mamíferos, tendo papéis significativos na metabolização de proteínas, carboidratos e lipídeos<sup>13,61</sup>.

A vitamina B6 pode ser encontrada na natureza em seis formas diferentes, sendo elas; piridoxina, piridoxal, piridoxamina, fosfato de piridoxina, fosfato de piridoxamina e fosfato de piridoxal (Figura 16).

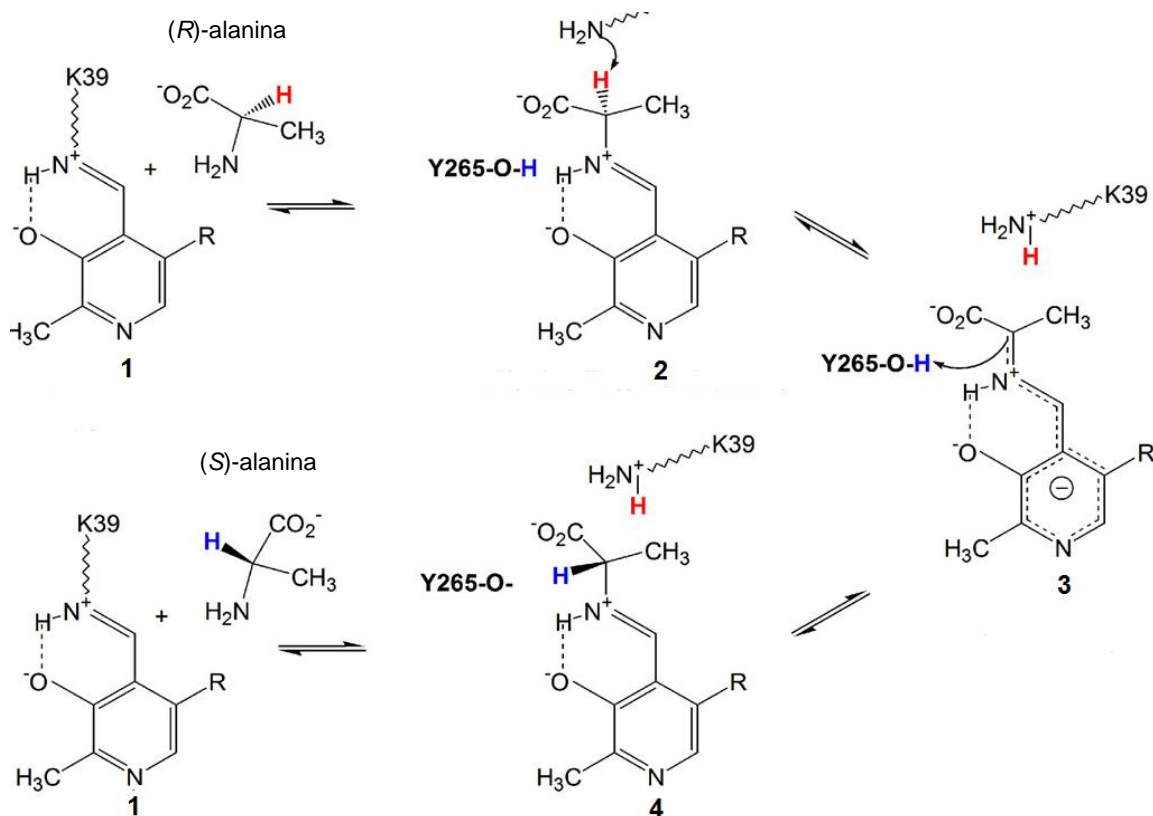


**Figura 16.** Diferentes formas da Vitamina B6 encontradas na natureza.

O fosfato de piridoxal é uma das formas mais estudadas, e é particularmente crucial na metabolização de aminoácidos, uma vez que, atua como um cofator enzimático nas reações de transaminação, descarboxilação e desidratação<sup>62</sup>. No Esquema 5, é ilustrado o mecanismo de racemização de aminoácidos, no qual, a configuração do centro quiral é invertida<sup>15</sup>.

Normalmente, o fosfato de piridoxal está associado a um resíduo de lisina (pertencente à enzima) por meio de uma base de Schiff, nesta forma, diz-se que o piridoxal está na forma de aldimina interna (1). Geralmente a primeira etapa do processo enzimático é a substituição do resíduo de lisina pelo aminoácido alvo (o substrato da enzima) e a formação de uma nova base de Schiff com o aminoácido, sendo esta forma conhecida como aldimina externa (2). O intermediário formado com o aminoácido (aldimina externa), agora pode ser submetido às reações correspondentes. A próxima etapa consiste na abstração de um próton do centro quiral (3), e a seguinte, na reinserção do próton, porém, com uma orientação diferente da inicial (4).

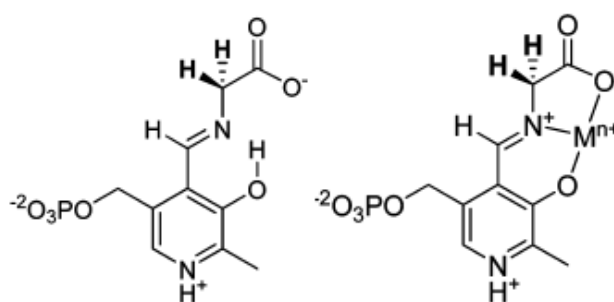
De um ponto de vista simplificado, muitas das propriedades do piridoxal estão relacionadas à sua capacidade de estabilizar espécies carregadas, tais como carbânions (o intermediário 3 do Esquema 5 é um exemplo). Se esta espécie não fosse estabilizada pela conjugação com o anel aromático, dificilmente o hidrogênio do carbono alfa poderia ser abstraído.



**Esquema 5.** Esquema simplificado do mecanismo de racemização de aminoácidos catalisado pelo piridoxal.

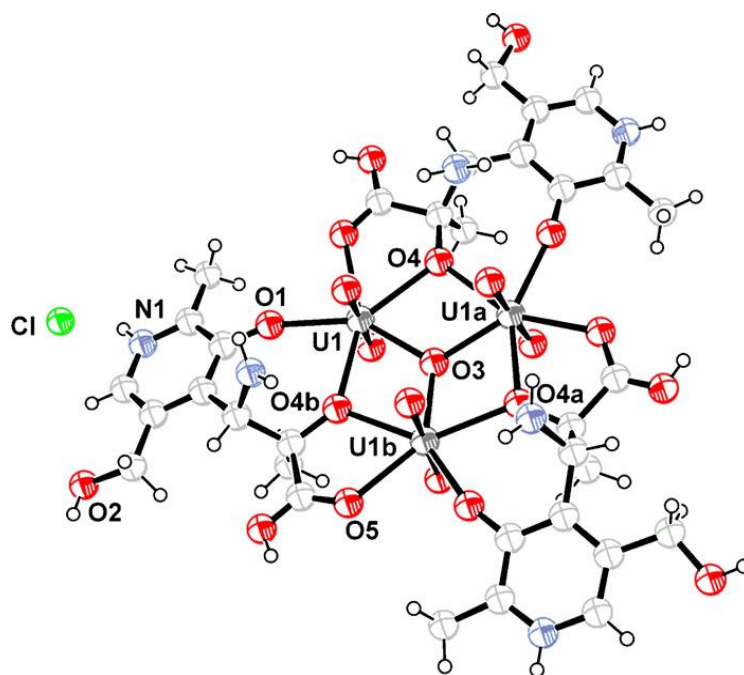
Muito do interesse na química de coordenação das bases de Schiff derivadas do piridoxal, está vinculado aos trabalhos de Metzler e Snell<sup>63</sup>. Estes autores, demonstraram que reações de transaminação não enzimáticas podem ocorrer em solução aquosa sob condições relativamente brandas, quando bases de Schiff envolvendo piridoxal e aminoácidos, reagem com íons metálicos. Acredita-se, que a complexação com os íons metálicos possa estabilizar os carbânions formados de forma mais efetiva que o próton.

Em um trabalho mais recente, Frau<sup>64</sup> e colaboradores mediram os valores de pKa (em solução aquosa), de vários complexos de coordenação com bases de Schiff derivadas do piridoxal e aminoácidos e constataram que ocorre significativa diminuição da acidez dos hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao carbono  $\alpha$  da carbonila (Figura 17). Concluindo desta forma, que a quelação de íons metálicos pode ativar esta posição para posteriores reações, o que está em concordância com os resultados obtidos por Metzler e Snell.



**Figura 17.** Os hidrogênios destacados possuem  $pK_a=14,3$  na forma livre. Enquanto na forma complexada (quando  $M=Al^{3+}$ ) o  $pK_a$  é 9,4.

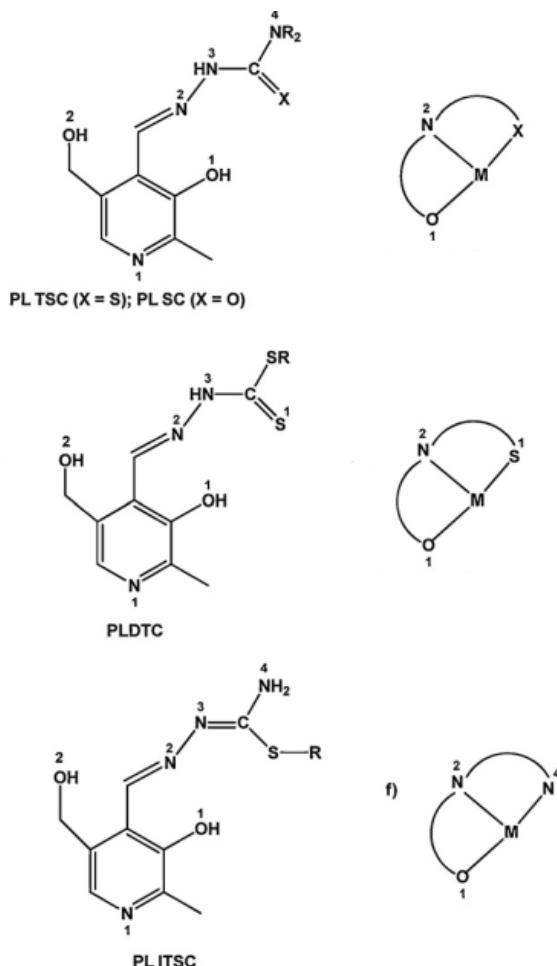
A química do piridoxal, contudo, não restringe-se aos aminoácidos. Bases de Schiff derivadas do piridoxal são estudadas como ligantes para diversos metais, com diversas aplicações. Tais como, complexos de vanádio e sua utilização como miméticos da insulina<sup>65</sup>, terapia por quelação para metais como urânio (Figura 18) e tório<sup>66</sup> e miméticos de superóxido-dismutases<sup>67</sup>.



**Figura 18.** Complexo de urânio (uranila,  $UO_2^{2+}$ ) com um ligante do tipo base de Schiff, derivado do piridoxal e do aminoácido alanina.

Com relação à química de coordenação das bases de Schiff derivadas do piridoxal que envolvem enxofre, é fundamental destacar as tiosemicarbazonas (PL-

TSC), e os compostos análogos, ditiocarbazatos (PL-DTC) e isotiocarbazonas (PL-ITSC)<sup>68,69</sup>. A Figura 19 traz alguns exemplos genéricos destes compostos, e seus modos de coordenação. Sendo possível observar uma grande tendência destas moléculas atuarem como ligantes tridentados, contudo, nem sempre o enxofre participa da coordenação ao metal.



**Figura 19.** Bases de Schiff derivadas do piridoxal, do tipo tiosemicarbazonas.

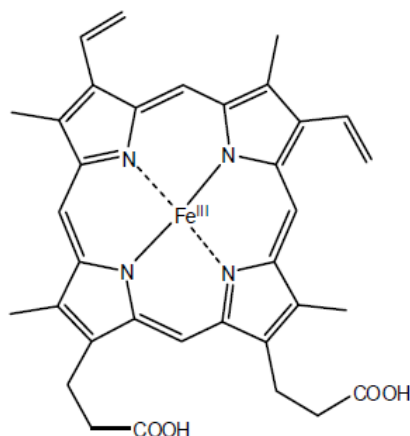
### 3.3 – Peroxidases e deslignificação

As peroxidases são enzimas que catalisam reações envolvendo o peróxido de hidrogênio, frequentemente utilizando-o para oxidar determinados substratos orgânicos<sup>70</sup>(Esquema 6).



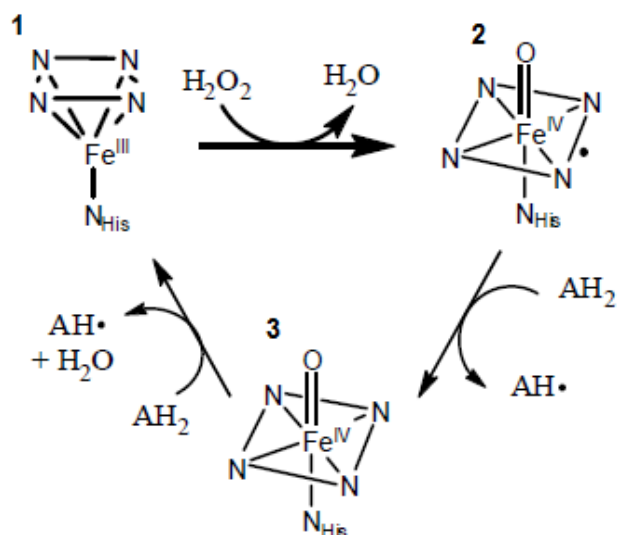
**Esquema 6.** Reação de oxidação genérica catalisada pela enzima peroxidase.

A peroxidase da planta chamada Raiz-Forte (*Horseradish*) é uma das peroxidases mais estudadas e seu sítio ativo é uma heme peroxidase de ferro, contendo uma protoporfirina IX como grupo prostético<sup>71,72</sup> (Figura 20).



**Figura 20.** Protoporfirina IX de ferro, sítio ativo da HRP e algumas outras enzimas correlacionadas.

É aceito que seu mecanismo de oxidação para compostos fenólicos ocorre via radicais, seguindo o mecanismo de Chance-George<sup>73,74</sup> (Figura 21).



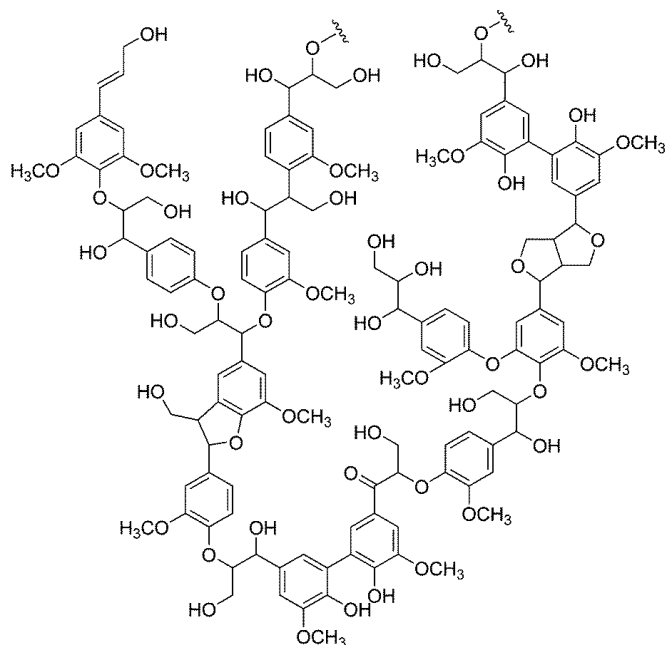
**Figura 21.** Ciclo catalítico da oxidação de substratos orgânicos pela HRP (mecanismo de Chance-George).

Resumidamente, este mecanismo baseia-se na oxidação da enzima do estado de repouso (1), pelo peróxido de hidrogênio, formando o composto (2). Este, é uma espécie radicalar altamente reativa de Fe<sup>IV</sup>, estabilizada pela deslocalização



eletrônica com o anel porfirínico. Esta espécie pode abstrair um elétron de uma molécula de fenol para formar o composto (3) e gerar um radical fenoxil. O composto (3) pode oxidar uma segunda molécula de fenol, formando uma espécie de ferro (III) e fechando o ciclo catalítico, nesta etapa, um novo radical fenoxil é formado. Os radicais formados podem reagir entre si, ou migrarem para a solução e reagirem com outras espécies químicas.

A polimerização de fenóis tem grande aplicação na área de síntese orgânica. Contudo, atualmente, um dos principais nichos de pesquisa envolvendo peroxidases é a lignina, devido à descoberta de que estas enzimas podem catalisar sua despolimerização. Neste caso, busca-se promover a despolimerização da lignina, visando obter uma fonte abundante e barata de compostos aromáticos<sup>22</sup>. A lignina apresenta uma estrutura química complexa, formada principalmente por compostos fenólicos unidos por ligações cruzadas<sup>22</sup> (Figura 22).



**Figura 22.** Estrutura química da lignina, enfatizando sua natureza polimérica.

Apesar da estrutura complexa, a lignina é uma fonte de compostos aromáticos renováveis e abundante. Assim, o desenvolvimento de processos catalíticos que permitam a quebra seletiva de ligações é um fator decisivo para o seu melhor aproveitamento.

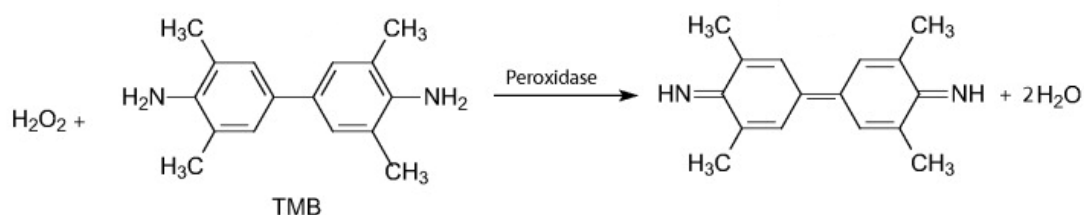
Atualmente, as metodologias de deslignificação requerem gastos energéticos consideráveis e os produtos obtidos frequentemente são misturas complexas de separar. Desta forma, a utilização de meios enzimáticos é uma alternativa para conferir seletividade às ligações que sofrerão rupturas, e as peroxidases surgem como candidatos promissores, visando a clivagem oxidativa com peróxido de hidrogênio.

### 3.3.1 Miméticos da peroxidase

As enzimas são catalisadores altamente específicos e eficientes, contudo, em determinadas situações a aplicação das mesmas em larga escala pode não ser favorável. Pois, associado com os problemas operacionais, estão os custos de obtenção, já que a maioria das enzimas é extraída de seres vivos (plantas e microrganismos especialmente) por meio de processos químicos onerosos.

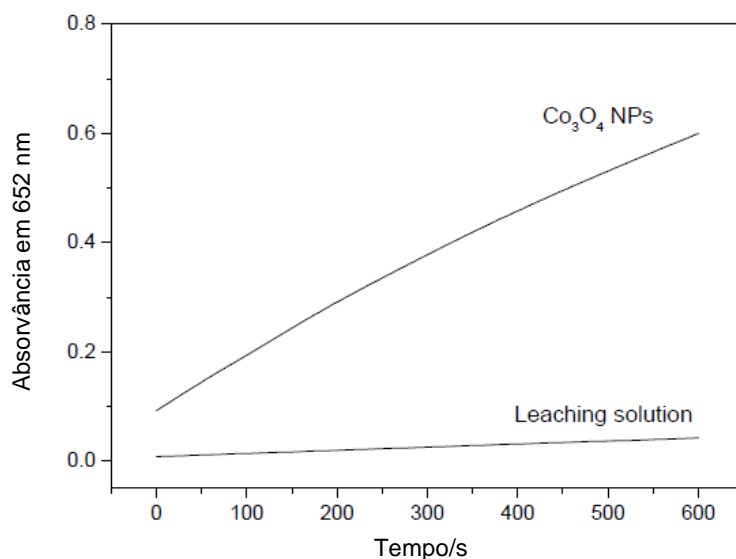
Logo, uma alternativa particularmente interessante é o desenvolvimento de catalisadores análogos às enzimas, os miméticos enzimáticos. No caso de metaloenzimas, como a peroxidase, os miméticos são normalmente complexos de coordenação, sintetizados de modo que possuam um ambiente de coordenação análogo a aquele da enzima natural. Apesar do conceito de mimético enzimático estar relacionado à síntese de moléculas que simulem o sítio ativo de uma enzima, vale ressaltar que este conceito não é inflexível. Tanto que, vários artigos na literatura relatam reações análogas às da peroxidase, utilizando complexos de metais de transição distintos daquele da enzima natural (Fe), tais como níquel<sup>75</sup> e cobalto<sup>76</sup>, bem como, ligantes não porfirínicos.

Um exemplo interessante é o trabalho desenvolvido por Wang<sup>76</sup> e colaboradores, que mostra que a ativação do peróxido de hidrogênio também pode ser alcançada por meio de materiais nanoparticulados, especificamente  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Neste trabalho a atividade peroxidase foi avaliada espectrofotometricamente por meio do indicador TMB (3,3',5,5'-tetrametilbenzidina), monitorando-se a absorvância da solução em 652nm. Na presença de um catalisador, a TMB (incolor) é oxidada pelo peróxido de hidrogênio, formando uma substância cromófora que absorve fortemente em 652 nm (verde) e água, conforme mostrado na Figura 23.



**Figura 23.** Reação do peróxido de hidrogênio com a TMB na presença de um catalisador.

O experimento permitiu mostrar que o óxido de cobalto normal (não nanoparticulado) não exibe atividade peroxidase, enquanto o óxido de cobalto nanoparticulado exibe (Figura 24).



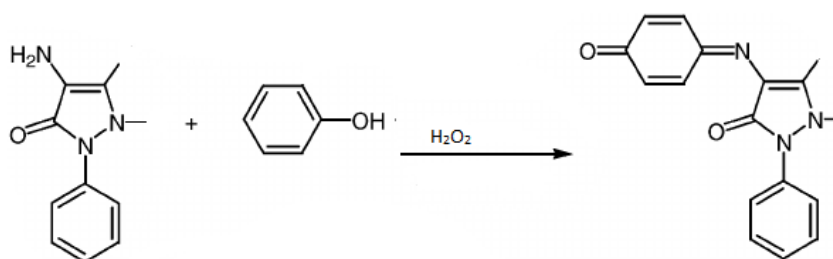
**Figura 24.** Resultados obtidos por Wang e colaboradores a respeito da utilização de óxido de cobalto como mimético da enzima peroxidase.

### 3.3.2 Avaliação da atividade peroxidase

Mesmo que o complexo seja semelhante ao sítio ativo da enzima, possuindo ligantes e geometria de coordenação semelhante, os mecanismos de reação podem não ser idênticos. Pois, a enzima pode impor restrições estéricas ao metal, favorecendo apenas determinados números de coordenação e por consequência apenas alguns caminhos de reação. Além disso, os substratos que chegam ao sítio ativo são rigorosamente selecionados e devem possuir características específicas para interagir com a enzima. Assim, é interessante que os complexos de

coordenação que podem vir a serem potenciais miméticos, sejam selecionados por meio de testes específicos.

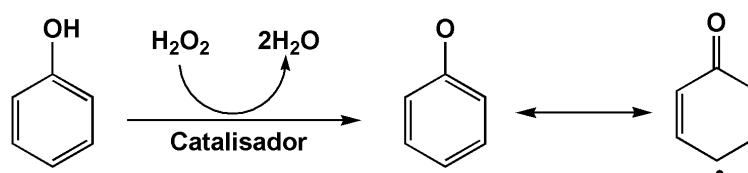
Para avaliar o desempenho dos complexos de coordenação como miméticos enzimáticos, frequentemente são feitos testes com substâncias padrão e a partir destes testes, tem-se uma estimativa da reatividade dos complexos frente aos substratos de interesse. Uma metodologia prática para a determinação da atividade peroxidase é a reação entre o fenol e a 4-aminoantipirina<sup>77</sup>, na presença de peróxido de hidrogênio e um catalisador, a reação está exemplificada no Esquema 7.



**Esquema 7.** Ensaio para avaliação da atividade peroxidase.

Nesta reação, o fenol é oxidado, e reage com a 4-aminoantipirina para formar o aduto quinona-imida, este composto é um cromóforo que pode ser facilmente detectado por espectrofotometria de absorção em 505 nm<sup>78,79,80</sup>.

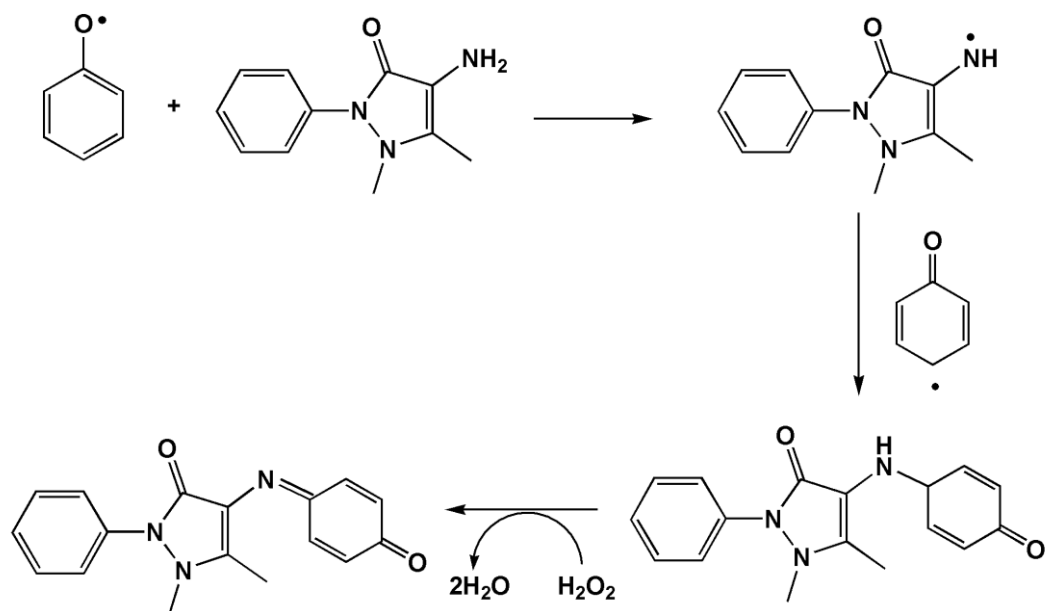
Podemos dividir o mecanismo em duas etapas principais, na primeira o fenol reage com o peróxido de hidrogênio para formar um radical fenoxila, estabilizado por ressonância. Nesta etapa ocorre o consumo de uma molécula de peróxido de hidrogênio (Esquema 8).



**Esquema 8.** Formação do radical fenol pela reação com peróxido de hidrogênio.

Na segunda etapa, o radical fenoxila reage com a 4-aminoantipirina, e forma-se o radical 4-aminoantipirina, este radical reage com outro radical fenol, na posição 4 do anel, formando uma ligação C-N. Esta molécula na presença de peróxido de

hidrogênio é oxidada novamente, e forma-se o produto final. Consumindo-se assim, duas moléculas de peróxido de hidrogênio no processo. No Esquema 9, temos o mecanismo<sup>81</sup> proposto para esta reação.



**Esquema 9.** Mecanismo da reação do radical fenol com a 4-aminoantipirina.

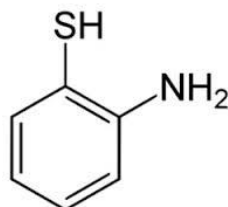
## **Capítulo 4- Resultados e Discussões**

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

### 4.1 Síntese

#### 4.1.1. Ligantes

Para o desenvolvimento das bases de Schiff ONS doadoras, empregadas neste trabalho, utilizou-se o 2-aminotiofenol (Figura 25) como precursor sintético. Esta molécula apresenta uma função amina (primária) na posição 2 do anel, com reatividade adequada para a formação de bases de Schiff, além disso, a função tiol na posição 1 também pode ser derivatizada.



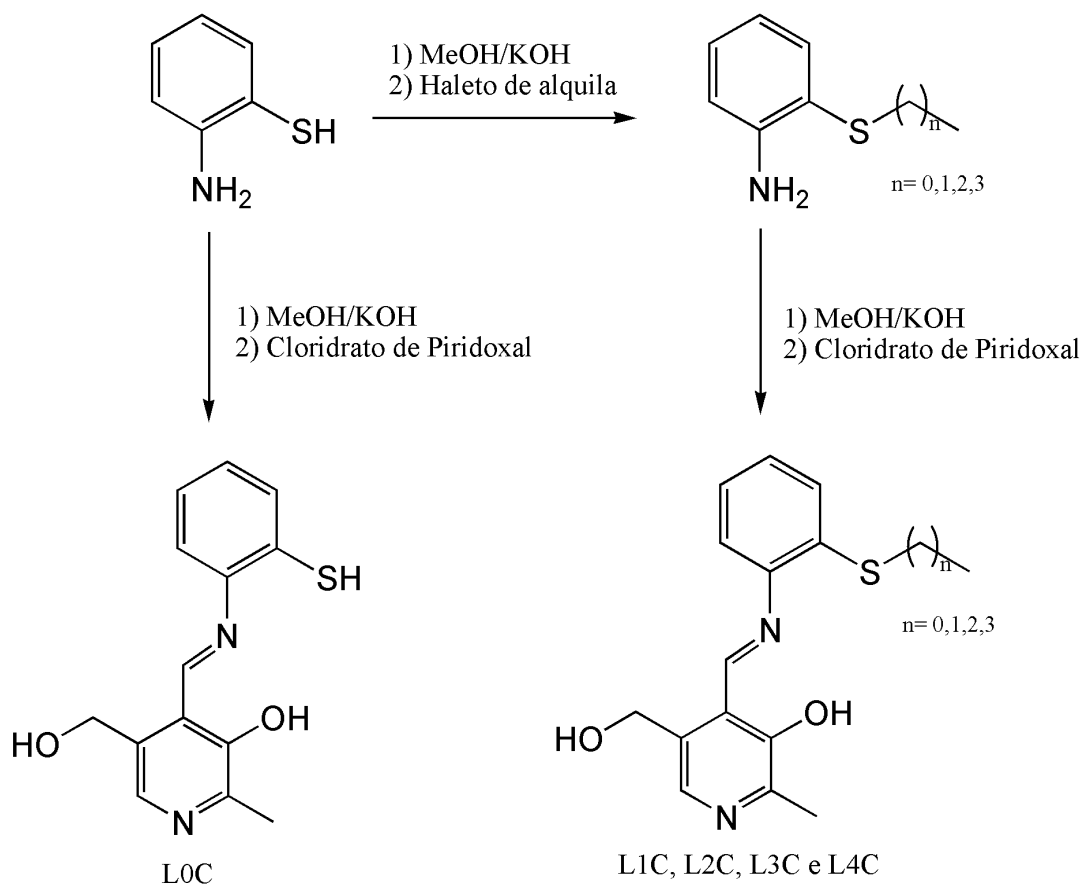
**Figura 25.** Estrutura química do 2-aminotiofenol.

Neste trabalho, a derivatização da função tiol foi realizada por meio de reações de alquilação, obtendo-se uma série de tioéteres que diferem-se pelo número de carbonos em seus substituintes. Estes tioéteres foram utilizados na síntese de bases de Schiff pela reação com o piridoxal.

Inicialmente foi realizada a alquilação do tiofenol utilizando-se diferentes haletos de alquila (iodeto de metila, brometo de etila, brometo de propila e brometo de butila). A seletividade desta reação é fruto da elevada nucleofilicidade do tiolato (formado em meio básico), quando comparada à da amina. A próxima etapa da síntese dos ligantes consiste nas reações de condensação entre os tioéteres e o cloridrato de piridoxal, formando ligantes orgânicos contendo a função imina (base de Schiff).

Além dos ligantes tioéteres, foi sintetizado um ligante do tipo tiol, por meio da reação do 2-aminotiofenol com o piridoxal. A metodologia utilizada foi essencialmente a mesma das sínteses anteriores, com exceção da etapa inicial de

alquilação do tiol. O esquema geral da síntese dos ligantes é mostrado no Esquema 10.



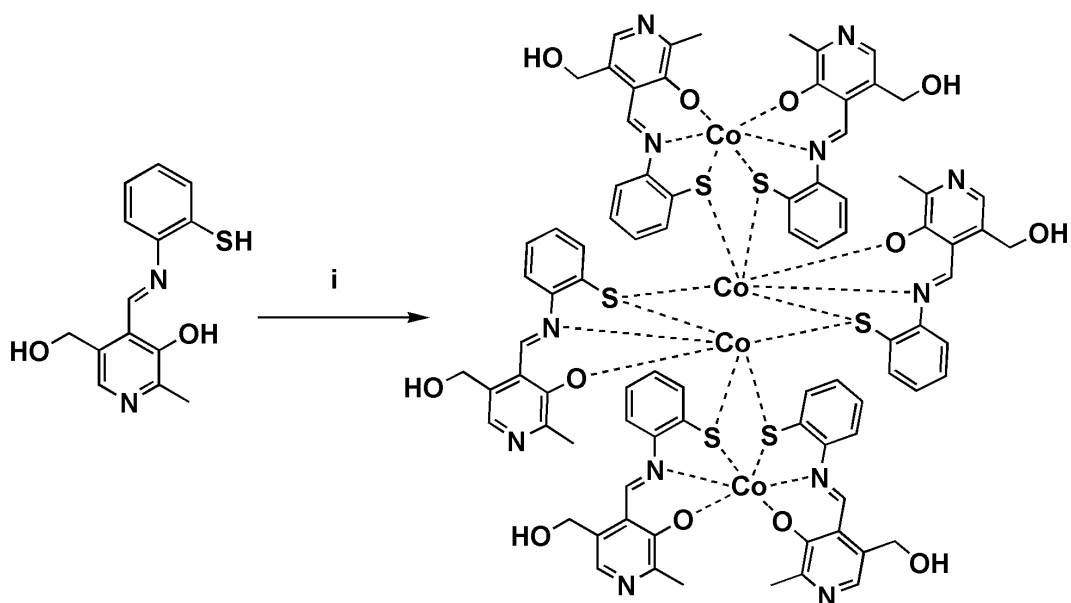
Esquema 10. Esquema geral da síntese dos ligantes.

#### 4.1.2. Complexos

A reação do ligante L0C com cloreto de cobalto (II) em metanol e na presença de uma base, dá origem a um complexo tetranuclear, constituído por seis ligantes e quatro átomos de cobalto. Neste complexo, ocorre a coordenação em ponte ( $\mu$ ) dos tiolatos, de modo que, os íons cobalto ficam em ambientes octaédricos distintos, o Esquema 11, traz uma representação bidimensional deste complexo.

A estequiometria utilizada nesta reação foi de 1 equivalente do sal de cobalto pra 1,5 equivalente do ligante. Contudo, o produto é razoavelmente insensível a estequiometria em um intervalo considerável, e a reação 1:1 (ligante/metal) e 2:1 (ligante/metal) dão resultados similares, com exceção do rendimento. Foram utilizados cloreto de cobalto (II) e acetato de cobalto (II), ambos com resultados similares.





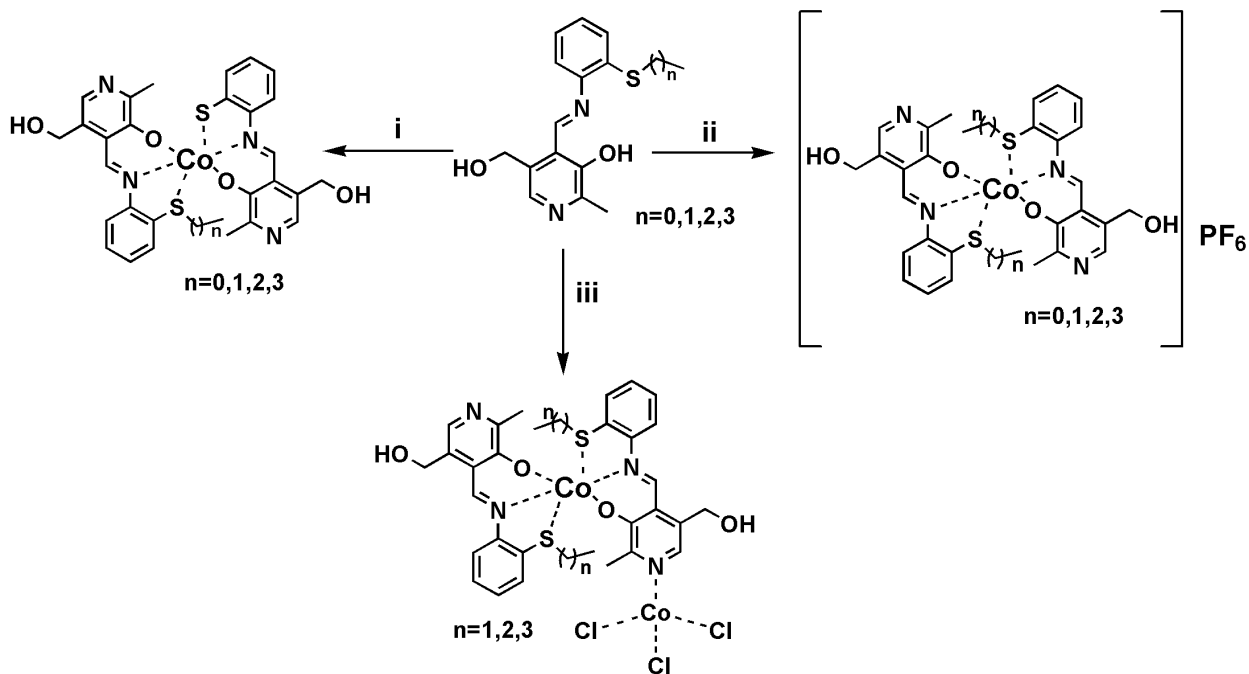
**Esquema 11.** Reação de formação do complexo tetranuclear de cobalto. i) 1) MeOH/Et<sub>3</sub>N, 2) Cloreto de cobalto (II).

Os ligantes tioéteres apresentaram uma elevada tendência a formarem complexos octaédricos, reagindo na proporção 2:1 (ligante/cobalto) com o metal, porém, a natureza dos produtos depende fortemente dos sais de cobalto utilizados e do solvente em que a reação é feita. Assim, se a reação for feita em atmosfera aberta, o solvente for metanol e o sal utilizando acetato de cobalto(II), observa-se a formação de um complexo octaédrico, em que dois ligantes coordenam-se ao cobalto. Mas, ocorre a cisão da ligação C-S de um dos ligantes. Se a reação for feita nas mesmas condições, porém utilizando-se o complexo CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ao invés de acetato de cobalto(II)) não ocorre a cisão de nenhuma das ligações C-S.

Alternativamente, quando esta reação é feita utilizando-se acetonitrila como solvente e CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, obtêm-se um produto distinto, no qual, não ocorre cisão de ligações C-S, mas ocorre a formação de um complexo dinuclear de cobalto com dois ambientes de coordenação diferentes. Estas conclusões estão resumidas no Esquema 12.

Estes resultados corroboram com os trabalhos de Mukherjee<sup>82</sup> e Rao<sup>83,84</sup>, e estendem os conceitos da cisão da ligação C-S para ligantes tridentados. Além disso, a utilização de um complexo de fosfina que inibe a cisão da ligação C-S pelo Co<sup>II</sup>, é uma alternativa interessante para a obtenção destes complexos e talvez uma maneira mais simples de obtê-los. Por outro lado, os complexos de número de

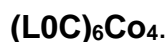
coordenação mistos são um bom exemplo da versatilidade dos ligantes derivados do piridoxal na química de coordenação, neste caso, explorando a possibilidade de coordenação com o nitrogênio piridínico.



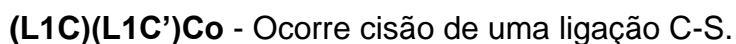
**Esquema 12.** Diferentes condições experimentais e seus respectivos produtos. i) 1) Metanol, 2) acetato de cobalto (II). ii) 1) metanol, 2) CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. iii) 1) Acetonitrila, 2) Cloreto de cobalto (II).

No total foram obtidos 12 novos complexos de cobalto, com os cinco ligantes utilizados. A nomenclatura sistemática referente aos mesmos encontra-se na seção 5 (parte experimental). A estrutura do complexo tetranuclear é mostrada no Esquema 11, enquanto as demais estão no Esquema 12. Para simplificar a discussão dos resultados, o nome dos complexos está abreviado de acordo com o ligante utilizado (L0C, L1C, L2C, L3C e L4C), conforme relacionado abaixo.

- Complexo tetranuclear com o ligante L0C:



- Para o ligante L1C, foram obtidos 2 complexos:



- Para o ligante L2C foram obtidos 3 complexos, sendo que:
  - $[(L2C)_2Co]PF_6$  - Não ocorre cisão da ligação C-S.
  - $(L2C)(L2C')Co$  - Ocorre cisão de uma ligação C-S.
  - $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$  - Complexo dinuclear Zwitteriônico.
- Para o ligante L3C foram obtidos 3 complexos, sendo que:
  - $[(L3C)_2Co]PF_6$  - Não ocorre cisão da ligação C-S.
  - $(L3C)(L3C')Co$  - Ocorre cisão de uma ligação C-S.
  - $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  - Complexo dinuclear Zwitteriônico.
- Para o ligante L4C foram obtidos 3 complexos, sendo que:
  - $[(L4C)_2Co]PF_6$  - Não ocorre cisão da ligação C-S.
  - $(L4C)(L4C')Co$  - Ocorre cisão de uma ligação C-S.
  - $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$  - Complexo dinuclear Zwitteriônico.

Os ligantes nos quais ocorre cisão de uma ligação C-S estão marcados com um apóstrofe ('), e o  $PF_6$  representa o contraíon do complexo (o íon  $PF_6^-$ , utilizado nas reações). Nos complexos dinucleares, o ligante entre colchetes está envolvido na coordenação dos dois cobaltos, sendo que, coordena-se ao cobalto com geometria de coordenação tetraédrica pelo nitrogênio piridínico, e ao cobalto de geometria octaédrica pelo tioéter, a imina e o fenolato.

## 4.2- Espectroscopia eletrônica e vibracional

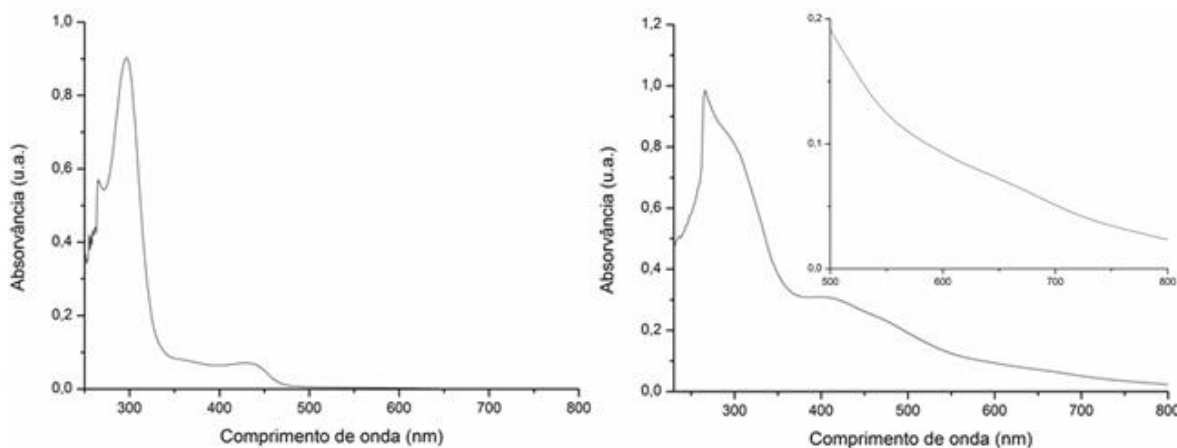
### 4.2.1. Espectroscopia UV-Visível

#### 4.2.1.1. Análise dos espectros

A espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) permite caracterizar as transições eletrônicas de uma determinada espécie química, fornecendo informações sobre a energia relativa de seus orbitais de fronteira (principalmente). Neste experimento, os

compostos foram dissolvidos em dimetilformamida, e a absorvância foi medida no intervalo de 200 a 800 nm.

- L0C e (L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>

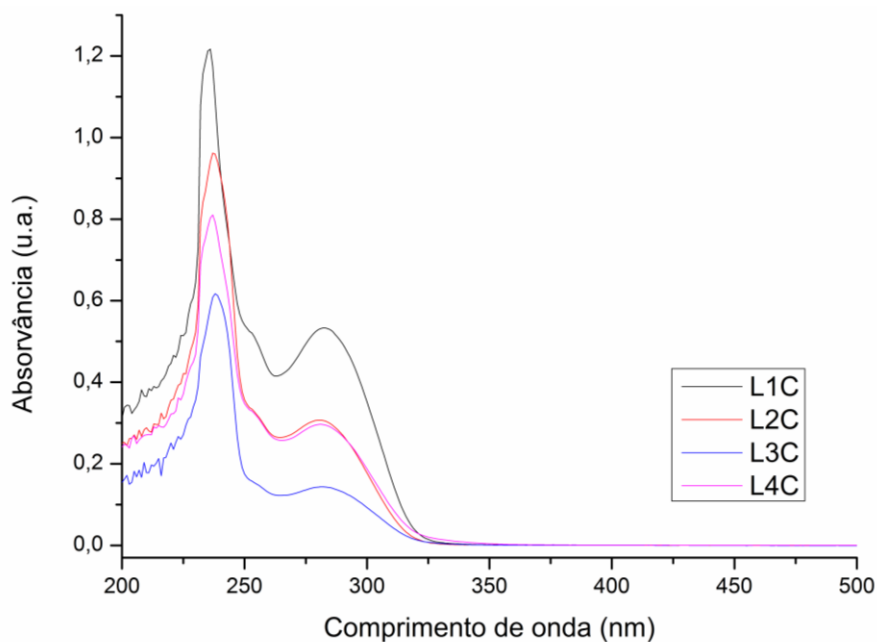


**Figura 26.** Espectro eletrônico do ligante L0C e do complexo (L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>, respectivamente.

O espectro de absorção do ligante L0C é mostrado na Figura 26, as bandas observadas em torno de 300 nm e 430 nm podem ser atribuídas a transições intraligante<sup>85,86,87,88</sup> do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente. No espectro do complexo, além destas bandas, é possível observar, no intervalo de 350 a 550 nm, bandas correspondentes a transições eletrônicas do tipo transferência de carga<sup>89,90,91,92</sup> (TC), considerando a natureza dos ligantes, é provável que sejam bandas do tipo transferência de carga Ligante-Metal (TCLM). Na ampliação do gráfico do complexo (em aproximadamente 650 nm), é possível constatar a existência de um ombro, que pode estar correlacionado com transições de campo ligante<sup>92</sup> (d-d).

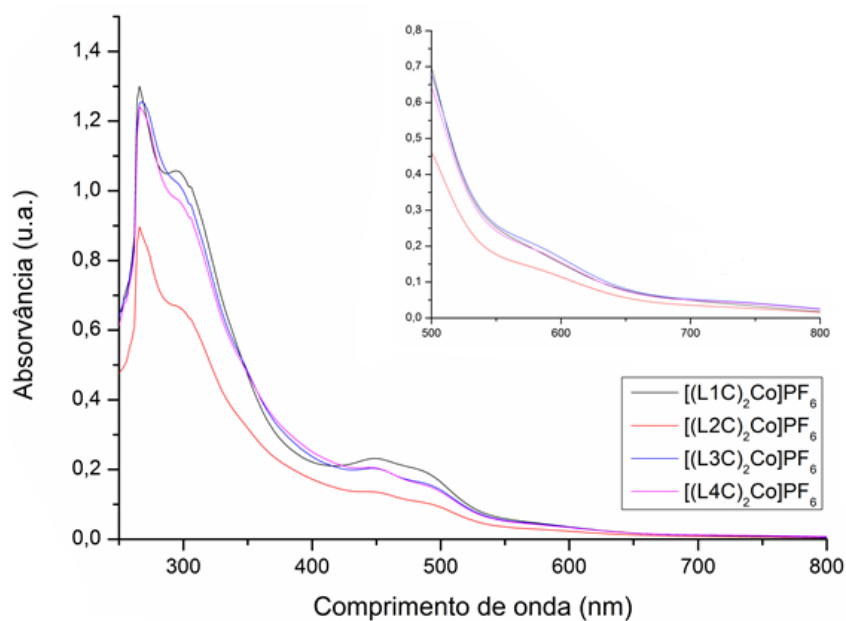
- L1C, L2C, L3C, L4C e seus complexos

Os espectros de absorção dos ligantes são mostrados na Figura 27, as bandas observadas em torno de 240 nm e 290 nm podem ser atribuídas a transições intraligante<sup>85,86,87,88</sup> do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente.



**Figura 27.** Espectro eletrônico dos ligantes L1C, L2C, L3C e L4C.

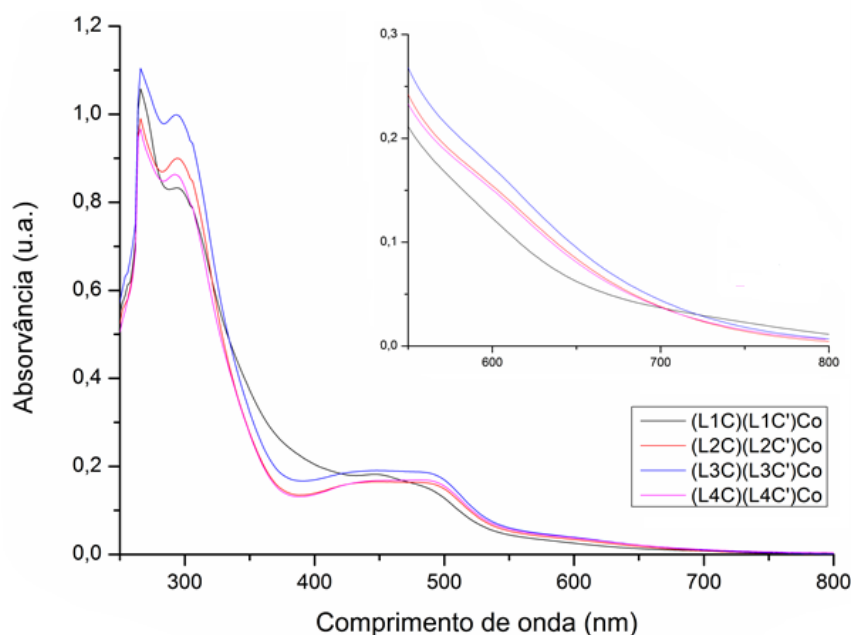
O espectro eletrônico dos complexos  $[(LnC)_2Co]PF_6$  (Figura 28) apresenta um perfil semelhante, sendo as bandas compreendidas no intervalo de 200 a 350 nm novamente do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ <sup>85,86,87,88</sup>. Contudo, devido a coordenação com o metal elas foram deslocadas para comprimentos de onda maiores.



**Figura 28.** Espectro eletrônico dos complexos  $[(L1C)_2Co]PF_6$ ,  $[(L2C)_2Co]PF_6$ ,  $[(L3C)_2Co]PF_6$  e  $[(L4C)_2Co]PF_6$ .

As bandas observadas no intervalo de 400 a 500 nm, são bandas características de transições de transferência de carga<sup>89,90,91,92</sup> (TC), provavelmente envolvendo os ligantes fenolato, considerando a natureza dos ligantes, é provável que sejam do tipo TCLM (Transição de carga Ligante Metal). Na ampliação da região de 500 a 800 nm, é possível observar um ombro de baixa intensidade, em aproximadamente 590 nm, este sinal é compatível com uma transição de campo ligante<sup>92</sup> (d-d), dada sua energia e intensidade.

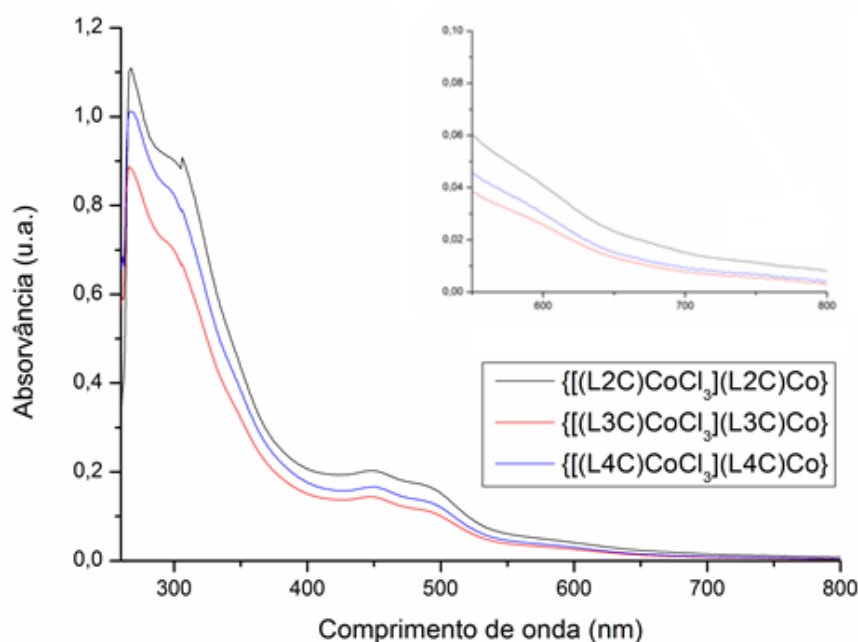
Para os complexos do tipo (LnC)(LnC')Co, temos um perfil espectral semelhante, contudo, a presença de um ligante tiolato altera de forma significativa o perfil das transições compreendidas no intervalo de 350 a 500 nm, provavelmente, pelo surgimento novas transições de transferência de carga (TC).



**Figura 29.** Espectro eletrônico dos complexos (L1C)(L1C')Co, (L2C)(L2C')Co, (L3C)(L3C')Co e (L4C)(L4C')Co.

Novamente é possível observar ombros de intensidade muito baixa, em aproximadamente 590 nm, relacionados a transições de campo ligante<sup>92</sup> (d-d), provavelmente a dificuldade de identificar estes sinais ocorre devido à existência de transições eletrônicas de intensidade muito maior, que acabam sobrepondo-se e dificultando a identificação das bandas de menor intensidade.

O espectro eletrônico dos complexos  $\{[(LnC)CoCl_3](LnC)Co\}$  (Figura 30), é muito semelhante a aquele dos complexos  $[(L_2C)_2Co] PF_6$ , sugerindo que os mesmos devem ser estruturalmente semelhantes. Mas, o fato destes complexos apresentarem um metal em um ambiente tetraédrico sugere que transições de maior intensidade deveriam ocorrer (permitidas por Spin e Laporte). Uma explicação plausível é que o solvente (DMF) coordene-se ao cobalto tetraédrico, alterando sua geometria de coordenação, possivelmente para octaédrica. Ampliando-se o espectro na região de 500 a 800 nm, novamente é possível evidenciar a existência de ombros, devido às transições de campo ligante<sup>92</sup> (d-d).

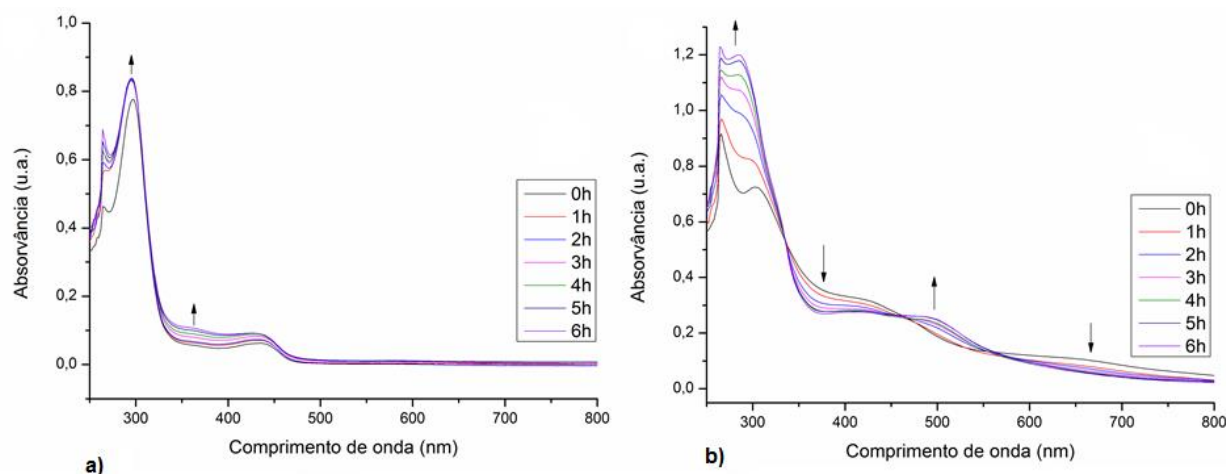


**Figura 30.** Espectro eletrônico dos complexos  $\{[(L_2C)CoCl_3](L_2C)Co\}$ ,  $\{[(L_3C)CoCl_3](L_3C)Co\}$ ,  $\{[(L_4C)CoCl_3](L_4C)Co\}$ .

#### 4.2.1.2. Estabilidade em solução de DMF.

A estabilidade dos compostos sintetizados foi investigada em solução de DMF (dimetilformamida). Este solvente é particularmente interessante em química de coordenação, devido às suas características coordenantes, podendo agir como ligante (utilizando os pares de elétrons do oxigênio) para um grande número de íons metálicos.

Os ligantes L1C, L2C, L3C e L4C mostraram-se bastante estáveis em solução de DMF, assim como, os complexos  $[(L1C)_2Co]PF_6$ ,  $[(L2C)_2Co]PF_6$ ,  $[(L3C)_2Co]PF_6$  e  $[(L4C)_2Co]PF_6$ . Pois, o monitoramento de seus espectros UV-Vis em função do tempo não apresentou alterações significativas. Os complexos  $(L1C)(L1C')Co$ ,  $(L2C)(L2C')Co$ ,  $(L3C)(L3C')Co$  e  $(L4C)(L4C')Co$ , mostraram pequenas alterações na intensidade de algumas bandas de transferência de carga, que não podem ser correlacionadas a alterações estruturais. Os complexos  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ ,  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  e  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$  mostraram um comportamento espectral semelhante a estes últimos. O ligante L0C e seu complexo  $(L0C)_6Co_4$ , por outro lado, apresentaram alterações espectrais significativas, indicando possíveis mudanças estruturais em solução (Figura 31).



**Figura 31.** Alterações nos espectros UV-Vis do ligante L0C (a) e do complexo  $(L0C)_6Co_4$  (b) em função do tempo.

No espectro correspondente ao ligante (Figura 31a), é possível observar um aumento significativo de intensidade nas bandas localizadas em 300 e 360 nm, aproximadamente. Considerando-se as diferenças estruturais, e o fato de que os ligantes L1C, L2C, L3C e L4C mostraram-se estáveis em solução, é possível atribuir esta modificação espectral à reatividade da função tiol, possivelmente à sua oxidação pelo oxigênio atmosférico. No espectro do complexo (Figura 31b) é possível observar o aparecimento de uma nova banda em aproximadamente 500 nm, e o aumento de intensidade das bandas em torno de 300 nm. A banda em 500



nm possivelmente é uma banda de transferência de carga, e seu aparecimento pode estar correlacionado a mudanças na esfera de coordenação do metal.

Os espectros UV-Vis (de estabilidade) dos demais complexos estão em anexo, bem como, os espectros UV-Vis no estado sólido dos complexos  $(L0C)_6Co_4$ ,  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ ,  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  e  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ .

#### 4.2.2. Espectroscopia no infravermelho.

Na Tabela 1, encontram-se as frequências de estiramento dos grupos funcionais C=N e C-S, dos compostos sintetizados neste trabalho, quando o ligante está na forma livre e quando está formando um complexo. As atribuições dos demais grupos funcionais de interesse são dadas na secção 5.3, e os espectros encontram-se em anexo.

**Tabela 1.** Bandas no IV dos grupos funcionais (C=N) e (C-S) dos ligantes e complexos sintetizados.

Composto/Grupo funcional	C=N	C-S
<b>L0C</b>	<b>1596,2</b>	<b>742,3</b>
$(L0C)_6Co_4$	1582,1	754,5
<b>L1C</b>	<b>1611</b>	<b>754,6</b>
$[(L1C)_2Co]PF_6$	1603,6	770,3
$(L1C)(L1C')Co$	1602,2	764,3
<b>L2C</b>	<b>1605,6</b>	<b>750</b>
$[(L2C)_2Co]PF_6$	1604,8	771,5
$(L2C)(L2C')Co$	1604,2	756,1
$\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$	1604,3	766,5
<b>L3C</b>	<b>1606,7</b>	<b>754,4</b>
$[(L3C)_2Co]PF_6$	1605	771,4
$(L3C)(L3C')Co$	1604,2	754,3
$\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$	1604,5	765,7
<b>L4C</b>	<b>1607</b>	<b>753,6</b>
$[(L4C)_2Co]PF_6$	1604,2	770,3
$(L4C)(L4C')Co$	1603,9	755,4
$\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$	1602,8	768,9

As iminas possuem uma frequência de absorção característica em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo ao estiramento da ligação C=N<sup>93</sup>. Em geral, quando

complexadas a metais de transição, o estiramento C=N é deslocado para frequências menores, com relação ao ligante livre. Este deslocamento é uma forma de confirmar a formação de um complexo com um ligante desta natureza. Na Tabela 1, é possível verificar que a frequência de estiramento do grupo C=N diminui quando coordenado (em relação ao ligante livre), sendo esta diminuição significativa para o ligante LOC e L1C, e bem menos evidente para os demais.

Outro grupo funcional de grande interesse nos complexos estudados neste trabalho é o C-S, este grupo funcional apresenta sinais bem definidos, de intensidade média no espectro de infravermelho<sup>93</sup>. A ligação C-S, teve um aumento da frequência de estiramento em todos os complexos. Este aumento é bastante pronunciado para o complexo (LOC)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub> (12cm<sup>-1</sup>) e para os complexos do tipo [(LnC)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> (aproximadamente 20 cm<sup>-1</sup>). Os complexos do tipo {[(LnC)CoCl<sub>3</sub>](LnC)Co}, também tiveram uma variação significativa (de aproximadamente 10 cm<sup>-1</sup>), e os complexos (LnC)(LnC')Co apresentaram uma variação consideravelmente menor que estes (de aproximadamente 4 cm<sup>-1</sup>).

### 4.3- Voltametria cíclica

Neste trabalho, as medidas voltamétricas foram feitas em solução de dimetilformamida, utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamônio como eletrólito suporte. O eletrodo de trabalho utilizado foi de Pt, e o ferroceno (Fc<sup>+</sup>/Fc = 0,64V vs SHE) foi utilizado como referência interna, sendo que os voltamogramas estão expressos em função do mesmo.

Os gráficos mostrando diferentes velocidades de varredura (50, 100 e 200 mV/s), bem como, ambos os sentidos (catódico e anódico), estão em anexo. Os potenciais foram agrupados de acordo com o ligante utilizado para simplificar a interpretação.

#### LOC.

Os potenciais referentes aos processos de oxirredução do ligante LOC e do complexo (LOC)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>, são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Processos de oxirredução para os compostos L0C e (L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>. Os potenciais estão expressos em Volts (V).

	-	Redução (E <sub>red</sub> )		-	Co <sup>II</sup> /Co <sup>III</sup>	Oxidação (E <sub>oxid</sub> )	
<b>L0C</b>	-	-1,60	-1,08	-	-	-0,19	0,14
<b>(L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub></b>	-2,20 (E <sub>red</sub> )	-1,85	-	-1,27 (E <sub>red</sub> )	-0,56 (E <sub>oxid</sub> )	-	0,08

A redução do ligante em E= -1,60 V possui um valor correspondente na redução do complexo (E= -1,85 V), enquanto o processo de redução do ligante, em E= -1,08 V, não possui um valor correspondente na redução do complexo. Estes dois processos podem estar relacionados à redução da imina, ou a desprotonação eletroquímica dos hidrogênios ionizáveis<sup>94</sup>.

A oxidação do ligante, apresenta dois processos (em -0,19 V e 0,14 V), enquanto a oxidação do complexo apenas um (em 0,08 V), nesta faixa de potencial. Possivelmente, estes processos estão relacionados à oxidações sucessivas das funções tiol, que podem ser deslocadas para outras faixas de potencial, ou suprimidas, quando coordenadas ao cobalto.

O processo de oxidação em E= -0,56V pode corresponder ao par redox Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>, de acordo com dados da literatura<sup>82,95</sup>. Mas, é importante salientar que complexos polinucleares desta natureza com ligantes não-inocentes<sup>96</sup>, podem apresentar reduções sucessivas de um elétron envolvendo espécies radicalares.

### L1C.

Os potenciais referentes aos processos de oxirredução do ligante L1C e dos complexos (L1C)(L1C')Co e [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>, são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Processos de oxirredução para os compostos L1C, (L1C)(L1C')Co e [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>. Os potenciais estão expressos em Volts (V).

	-	Redução (E <sub>red</sub> )	-	Co <sup>II</sup> /Co <sup>III</sup>	Oxidação (E <sub>oxid</sub> )
<b>L1C</b>	-	-1,86	-	-	0,13/0,46
<b>[(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub></b>	-	-1,92	-	-0,69 (E <sub>oxid</sub> )	0,09
<b>(L1C)(L1C')Co</b>	-	-1,96	-	-0,62 (E <sub>oxid</sub> )	0,09

O ligante apresenta um processo de redução (E= -1,86 V), que se conserva, nos complexos, provavelmente relacionado a redução da imina<sup>94</sup>. Também

apresenta dois processos de oxidação, cujo padrão é fortemente alterado nos complexos, ocorrendo a potenciais menores. Possivelmente relacionados a oxidação das funções tioéter e tiolato. Os complexos também apresentaram um processo de oxidação, que pode ser atribuído ao par redox  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ <sup>82,95</sup>.

## L2C.

Os processos de oxirredução do ligante L2C e dos complexos  $(\text{L2C})(\text{L2C}')\text{Co}$ ,  $[(\text{L2C})_2\text{Co}]\text{PF}_6$  e  $\{[(\text{L2C})\text{CoCl}_3](\text{L2C})\text{Co}\}$  são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Processos de oxirredução para os compostos L2C,  $(\text{L2C})(\text{L2C}')\text{Co}$ ,  $[(\text{L2C})_2\text{Co}]\text{PF}_6$  e  $\{[(\text{L2C})\text{CoCl}_3](\text{L2C})\text{Co}\}$ . Os potenciais estão expressos em Volts (V).

	-	Redução ( $E_{\text{red}}$ )	Redução ( $E_{\text{red}}$ )	$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$	Oxidação ( $E_{\text{oxid}}$ )
<b>L2C</b>	-	-1,89	-1,47	-	-0,07/0,23
<b><math>[(\text{L2C})_2\text{Co}]\text{PF}_6</math></b>	-2,04 ( $E_{\text{red}}$ )	-1,75	-	-0,56 ( $E_{\text{oxid}}$ )	0,13
<b><math>(\text{L2C})(\text{L2C}')\text{Co}</math></b>	-2,17 ( $E_{\text{red}}$ )	-1,88	-	-0,4 ( $E_{\text{oxid}}$ )	0,4
<b><math>\{[(\text{L2C})\text{CoCl}_3](\text{L2C})\text{Co}\}</math></b>	-	-1,95	-	-1,05 ( $E_{\text{oxid}}$ )	-0,03

O ligante apresenta dois processos de redução em  $E = -1,89$  V e em  $E = -1,47$  V, sendo que apenas o processo em  $E = -1,89$  V persiste nos complexos, estes processos provavelmente estão associados a redução da imina<sup>94</sup>. Há também, dois processos de oxidação no ligante,  $E = -0,07$  V e  $E = 0,23$  V. O processo em  $E = -0,07$  V parece persistir apenas no complexo  $\{[(\text{L2C})\text{CoCl}_3](\text{L2C})\text{Co}\}$ , enquanto o processo em  $E = 0,23$  V não apresenta correspondente neste complexo.

Para os complexos  $[(\text{L2C})_2\text{Co}]\text{PF}_6$  ( $E = 0,13$  V) e  $(\text{L2C})(\text{L2C}')\text{Co}$  ( $E = 0,4$  V), os potenciais não se apresentam muito bem correlacionados com os valores encontrados para os ligantes, mas é particularmente evidente o grande aumento, no potencial de oxidação do complexo  $(\text{L2C})(\text{L2C}')\text{Co}$ . Logo, é possível que este processo de oxidação esteja relacionado à oxidação das funções químicas contendo enxofre. Os complexos  $[(\text{L2C})_2\text{Co}]\text{PF}_6$  e  $(\text{L2C})(\text{L2C}')\text{Co}$  apresentam uma redução que pode ser associada ao par redox  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ <sup>82,95</sup> (Tabela 4). O complexo  $\{[(\text{L2C})\text{CoCl}_3](\text{L2C})\text{Co}\}$  apresenta um potencial em  $E = -1,05$  V que também pode ser associado ao par redox  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ <sup>82</sup>, apesar do valor consideravelmente menor.

### L3C.

Os processos de oxirredução do ligante L3C e dos complexos (L3C)(L3C')Co, [(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> e {(L3C)CoCl<sub>3</sub>}(L3C)Co} são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Processos de oxirredução para os compostos L3C, (L3C)(L3C')Co, [(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> e {(L3C)CoCl<sub>3</sub>}(L3C)Co}. Os potenciais estão expressos em Volts (V).

	-	Redução (E <sub>red</sub> )	Redução (E <sub>red</sub> )	Co <sup>II</sup> /Co <sup>III</sup>	Oxidação (E <sub>oxid</sub> )
<b>L3C</b>	-	-1,52	-1,29	-	0,004
<b>[(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub></b>	-2,04 (E <sub>red</sub> )	-1,75	-	-0,48 (E <sub>oxid</sub> )	0,014
<b>(L3C)(L3C')Co</b>	-2,17 (E <sub>red</sub> )	-1,69	-	-0,54 (E <sub>oxid</sub> )	0,24
<b>{[(L3C)CoCl<sub>3</sub>](L3C)Co}</b>	-	-1,80	-	-1,07 (E <sub>oxid</sub> )	-0,06

Os ligantes possuem dois processos de redução, em E= -1,52 V e E= -1,29 V, sendo que apenas o processo em E= -1,52V permanece quando há formação dos complexos, estes processos podem estar relacionados a redução da imina<sup>94</sup>. O processo de oxidação do ligante em E= 0,004V é pouco alterado para os complexos, [(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> e {(L3C)CoCl<sub>3</sub>}(L3C)Co}, mas sofre grande deslocamento no complexo (L3C)(L3C')Co, sugerindo que está relacionado a oxidação das funções químicas sulfuradas do ligante, uma vez que, apenas neste complexo estas funções químicas são estruturalmente alteradas.

Os complexo [(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> e (L3C)(L3C')Co, apresentam um processo de oxirredução que podem ser atribuído ao par redox Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup> <sup>82,95</sup>, conforme Tabela 5. O complexo {(L3C)CoCl<sub>3</sub>}(L3C)Co}, apresenta um processo irreversível em E= -1,07 V, também possivelmente relacionado ao par redox Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup> <sup>82</sup>.

### L4C.

Os processos de oxirredução do ligante L4C e dos complexos (L4C)(L4C')Co, [(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> e {(L4C)CoCl<sub>3</sub>}(L4C)Co} são mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Processos de oxirredução para os compostos L4C, (L4C)(L4C')Co, [(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> e {[L4C)CoCl<sub>3</sub>](L4C)Co}. Os potenciais estão expressos em Volts (V).

		Redução (E <sub>red</sub> )	Redução (E <sub>red</sub> )	Co <sup>II</sup> /Co <sup>III</sup>	Oxidação (E <sub>oxid</sub> )
L4C	-	-1,61	-1,30	-	0,015
[(L4C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub>	-	-1,69	-	-0,52 (E <sub>oxid</sub> )	0,018
(L4C)(L4C')Co	-2,13 (E <sub>red</sub> )	-1,72	-	-0,59 (E <sub>oxid</sub> )	0,19
{[(L4C)CoCl <sub>3</sub> ](L4C)Co}	-	-1,74	-	-0,72 (E <sub>oxid</sub> )	-0,03

Tomando o ligante como referência, é possível observar duas reduções, em E= -1,61 V e em -1,30 V, e uma oxidação em 0,015 V. O processo em -1,61 V continua presente nos complexos, com algum deslocamento, enquanto aquele em -1,30 V não é mais visível. Estes processos podem estar relacionados à redução da imina<sup>94</sup>. O processo de oxidação do ligante em 0,015 V persiste com poucas alterações nos complexos [(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> e {[L4C)CoCl<sub>3</sub>](L4C)Co}, porém, é fortemente afetado no complexo (L4C)(L4C')Co. É possível que este processo esteja relacionado a oxidação dos grupos funcionais sulfurados do ligante, uma vez que, parece ser afetado pela presença do tiolato. Os processos na faixa de -0,52 V a -0,72 V, estão em aceitável concordância com os valores encontrados na literatura para o par redox Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup> <sup>82,95</sup>.

#### 4.5- Difração de raios X em monocristal

A difração de raios X em monocristal permite determinar as distâncias e ângulos entre os átomos que compõe determinado composto, bem como, estudar as interações intermoleculares que ocorrem nos mesmos. As especificações da técnica estão descritas na parte experimental.

Para fins de simplificação, discutiremos inicialmente a solução de cada composto caracterizado por esta técnica, e posteriormente serão feitas algumas considerações a respeito das interações intermoleculares presentes nos empacotamentos cristalinos.

#### 4.5.1- Caracterização estrutural por difração de raios X

Neste trabalho, todos complexos de cobalto sintetizados apresentam os mesmos ambientes de coordenação. Sendo, de forma geral,  $\text{Co}^{\text{III}}$  octaédrico e contendo ligantes O(fenolato), N(azometínico), S(tiolato) e/ou S(tioéter), ou  $\text{Co}^{\text{II}}$  tetraédrico e apresentando como ligantes,  $\text{N}(\text{sp}^2)$  e cloridos. Os estados de oxidação foram estimados a partir da difração de raios X, baseando-se no princípio da eletroneutralidade de cargas e da concordância com os dados de distâncias de ligação, obtidos da literatura (Tabela 7).

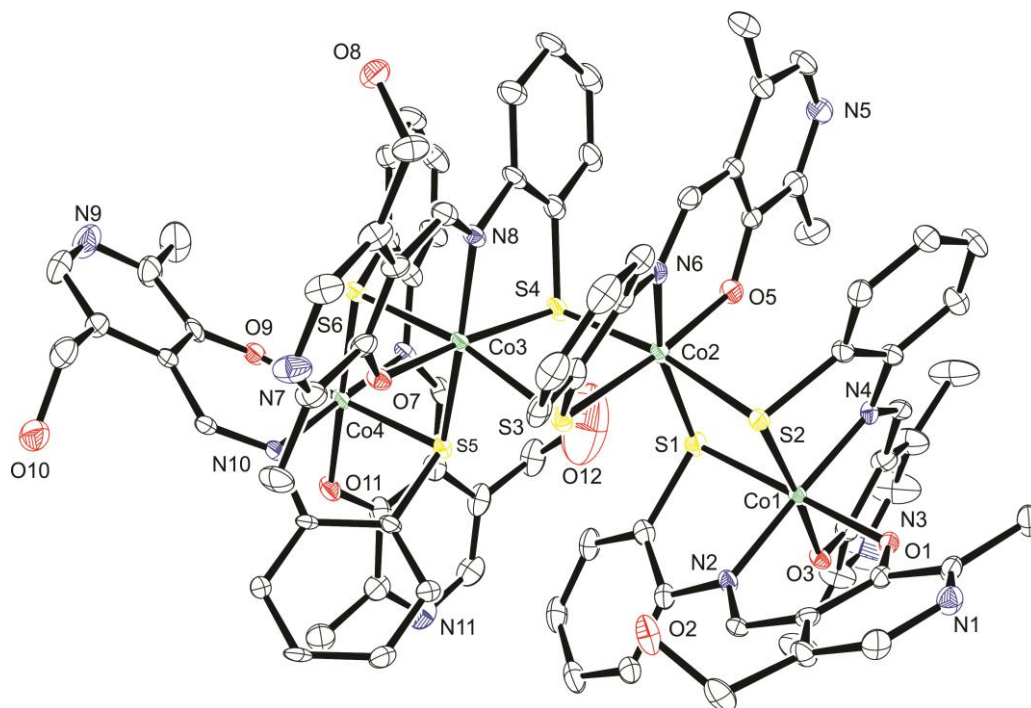
**Tabela 7.** Distâncias de ligação ligante-Co para complexos de  $\text{Co}^{\text{III}}$ , com ligantes de interesse.

Ligação	Distância (Å)	Referência
$\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}(\text{sp}^2)$	1,946(3)	82
	2,046(3)	
	1,913(3)	83
	1,926(2)	
	1,93	96
	1,858 (7)	97
$\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}(\text{fenolato})$	1,923(5)	95
	1,894(2)	83
	1,914(2)	
$\text{Co}^{\text{III}}\text{-S}(\text{tiolato})$	1,93	96
	1,898(5)	95
	2,217(3)	82
	1,927(3)	
$\text{Co}^{\text{III}}\text{-S}(\text{tioéter})$	2,227	83
	2,325 (3)	97
	2,249 (3)	
	2,2017(16)	82
$\text{Co}^{\text{III}}\text{-S}(\text{tiolato})\mu$	2,221(3)	
	2,238	83
	2,196(2)	95
$\text{Co}^{\text{II}}\text{-Cl}$	2,3156	97
	2,28	96
$\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}(\text{sp}^2)$	2,227(2)	95
	2,126(4)	98
	2,138(4)	

De forma geral, as distâncias de ligação ligante-metal são afetadas pelo estado de oxidação do metal. Assim, salvo em casos que o ligante impõe fortes restrições estéricas ao metal, a distância de ligação ligante-metal pode ser usada como um indicativo do estado de oxidação. A Tabela 7, mostra alguns valores de distância de ligação para  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}(\text{sp}^2)$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}(\text{fenolato})$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-S}(\text{tiolato})$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-S}(\text{tioéter})$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-S}(\text{tiolato})_{\mu}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Cl}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$ . No decorrer do texto serão evidenciados que os dados obtidos experimentalmente aproximam-se satisfatoriamente daqueles encontrados na literatura.

#### 4.5.1.1. Complexo $(\text{LOC})_6\text{Co}_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

A análise por difração de raios X em monocristal evidenciou que o complexo  $(\text{LOC})_6\text{-Co}_4$  cristaliza no sistema triclinico. O complexo  $(\text{LOC})_6\text{Co}_4$  pertence ao grupo espacial  $P\bar{1}$  um grupo espacial não centrossimétrico, com simetria de Laue  $\bar{1}$ . Uma solução para a estrutura, baseada no grupo espacial  $P\bar{1}$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e os dados foram refinados utilizando-se o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 32, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo  $(\text{LOC})_6\text{Co}_4$ .



**Figura 32.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $(\text{LOC})_6\text{Co}_4$ , elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.



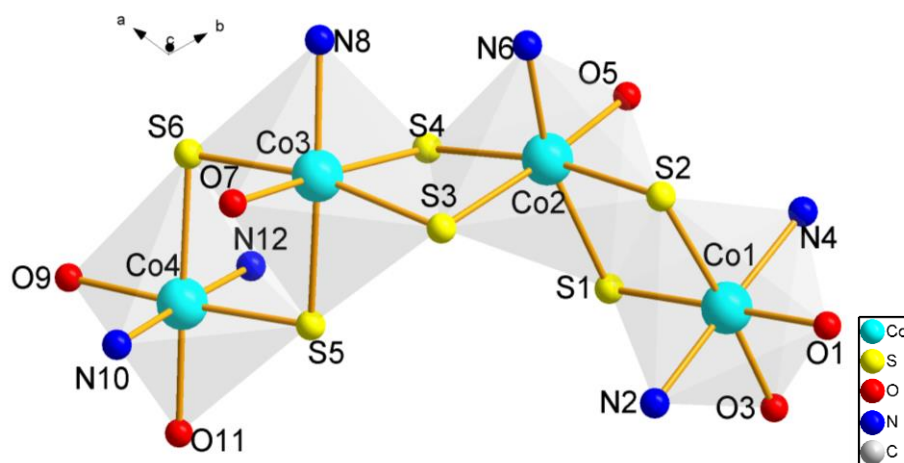
O complexo  $(L0C)_6Co_4$  é um complexo tetranuclear formado por seis ligantes e quatro íons cobalto. Neste complexo, os íons cobalto apresentam geometria de coordenação octaédrica, contudo, há dois tipos de ambiente de coordenação. A esfera de coordenação do Co(1) e Co(4) é formada por dois oxigênios fenolato, dois nitrogênios azometínicos e dois tiolatos em ponte ( $\mu$ ). Para o Co(2) e Co(3) a esfera de coordenação é formada por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico, e quatro ligantes tiolato em ponte ( $\mu$ ).

Este complexo é neutro e as distâncias de ligação, O(fenolato)-Co<sup>III</sup>, N(azometínico)-Co<sup>III</sup> e S- $\mu$ (tiolato)-Co<sup>III</sup>, apresentam boa concordância com os valores encontrados na literatura (Tabela 7). As distâncias de ligação Ligante-Co estão listadas na Tabela 8 (uma tabela incluindo os ângulos de ligação está disponível em anexo).

**Tabela 8.** Distâncias de ligação Metal-Ligante para o complexo  $(L0C)_6Co_4$ .

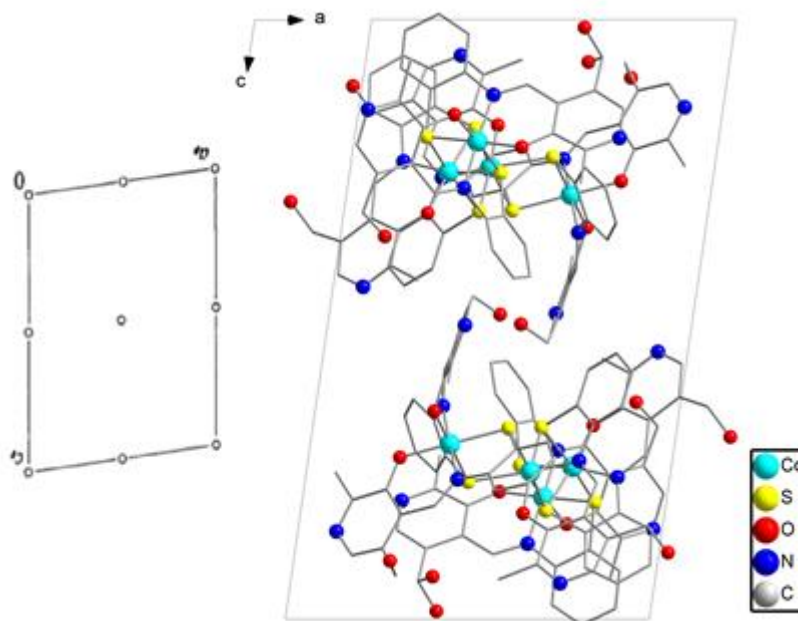
<b>Ligação</b>	<b>Comprimento de ligação (Å)</b>	<b>Ligação</b>	<b>Comprimento de ligação (Å)</b>
Co(1)-O(3)	1,902(3)	Co(2)-O(5)	1,911(3)
Co(1)-O(1)	1,917(3)	Co(2)-N(6)	1,939(4)
Co(1)-N(4)	1,919(4)	Co(2)-S(3)	2,2162(13)
Co(1)-N(2)	1,920(4)	Co(2)-S(2)	2,2987(12)
Co(1)-S(2)	2,2005(13)	Co(2)-S(4)	2,3172(12)
Co(1)-S(1)	2,2317(12)	Co(2)-S(1)	2,3200(14)
Co(3)-O(7)	1,911(3)	Co(4)-O(11)	1,900(3)
Co(3)-N(8)	1,948(4)	Co(4)-N(10)	1,912(4)
Co(3)-S(4)	2,2149(13)	Co(4)-N(12)	1,929(4)
Co(3)-S(5)	2,2615(13)	Co(4)-O(9)	1,935(3)
Co(3)-S(6)	2,2991(12)	Co(4)-S(5)	2,2175(12)
Co(3)-S(3)	2,3311(13)	Co(4)-S(6)	2,2180(13)

Na Figura 33 destacam-se as esferas de coordenação do complexo  $(L0C)_6Co_4$ , nesta figura pode-se ver de forma mais clara o arranjo octaédrico dos átomos ligantes em torno do cobalto, e a maneira como os octaedros ligam-se pelas aristas formadas por átomos de enxofre.



**Figura 33.** Destaque da esfera de coordenação do complexo polinuclear L0C-Co.

O grupo espacial  $F\bar{1}$  possui apenas centros de inversão como elemento de simetria, e apresenta  $Z= 2$  (duas unidades de fórmula por célula unitária), as coordenadas dos objetos que compõem o conteúdo de célula são; (1)  $x,y,z$  e (2)  $-x,-y,-z$ . A Figura 34 mostra o pictograma deste grupo espacial, obtido da *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup> e a projeção do conteúdo de célula do complexo  $(L0C)_6Co_4$  na direção cristalográfica  $[010]$ . Nesta projeção, pode-se identificar claramente que as duas moléculas estão relacionadas por um centro de inversão.



**Figura 34.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de célula do complexo  $(L0C)_6Co_4$ , na direção cristalográfica  $[010]$  e o pictograma da *ITC*. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

#### 4.5.1.2. Complexo [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O

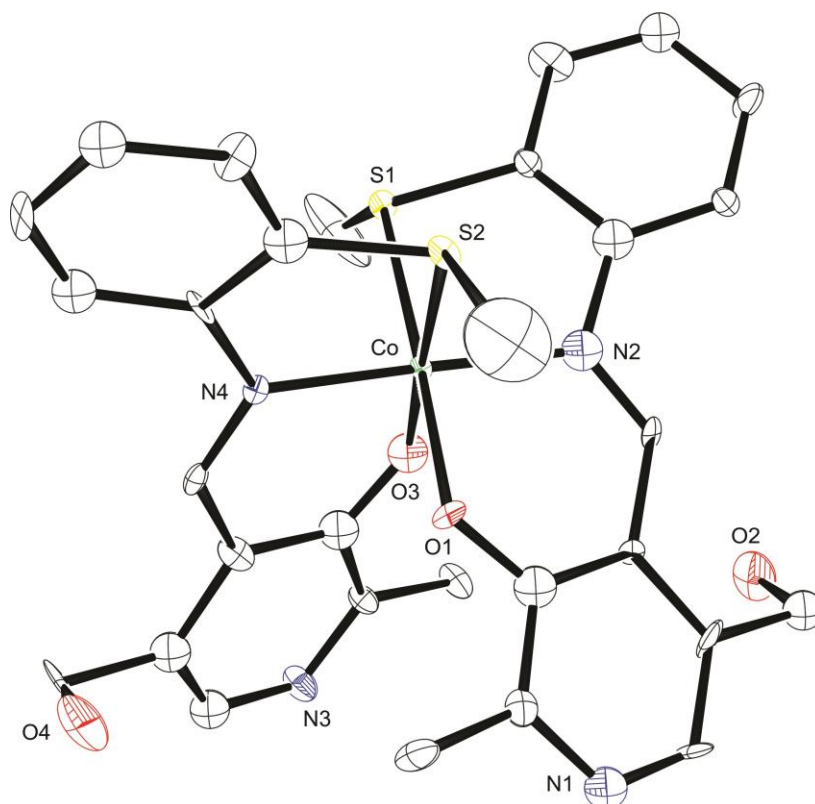
A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o complexo [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> cristaliza no sistema tetragonal. As extinções sistemáticas das reflexões da classe integral (*hkl*) indicam um tipo de Bravais *I*, para a cela unitária. E as extinções das reflexões zonais (*hk0*, *0kl*, *hhl*) e seriais (*00l*, *h00*, *h-h0*) estão vinculadas aos elementos de simetria *a*, *b*, *4*<sub>1</sub> e *4*<sub>2</sub>. A partir das informações da *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o complexo [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> pertence ao grupo espacial *I*<sub>4</sub><sub>1</sub>/*a*, um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue *4/m*. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 9.

**Tabela 9.** Condições de reflexão observadas para a rede de simetria tetragonal do composto [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>, pertencente ao grupo espacial *I*<sub>4</sub><sub>1</sub>/*a*.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	<i>hkl</i>	$h+k+l = 2n$	<i>I</i>
Zonal	<i>hk0</i>	$h, k = 2n$	$a \perp [001]$
Zonal	<i>hhl</i>	$l = 2n$	$b \perp [1-10]$
Serial	<i>00l</i>	$l = 4n$	$4_1 \perp [001]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial *I*<sub>4</sub><sub>1</sub>/*a* foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e os dados foram refinados utilizando-se o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 35, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>.

Neste complexo pode-se evidenciar a existência de dois ligantes idênticos coordenados ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tioéter. De forma que, o íon Co<sup>III</sup> apresenta número de coordenação seis, em uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. Os ligantes coordenados ao cobalto são monoaniônicos, uma vez que, os tioéteres e as iminas são ligantes neutros e o oxigênio fenólico está desprotonado, com carga (1-). Devido à presença do íon hexafluorofosfato, podemos afirmar que o complexo é carregado positivamente, com carga (1+), e por consequência que o complexo é uma espécie de cobalto (3+).



**Figura 35.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[(L1C)_2Co]PF_6$ , elipsoides a 50%. O contraíon, os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

As distâncias e ângulos de ligações relacionadas à esfera de coordenação do metal são mostradas na Tabela 10. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura para ligações N(azometínico)- $Co^{III}$ , O(fenolato)- $Co^{III}$  e S(tioéter)- $Co^{III}$  (Tabela 7).

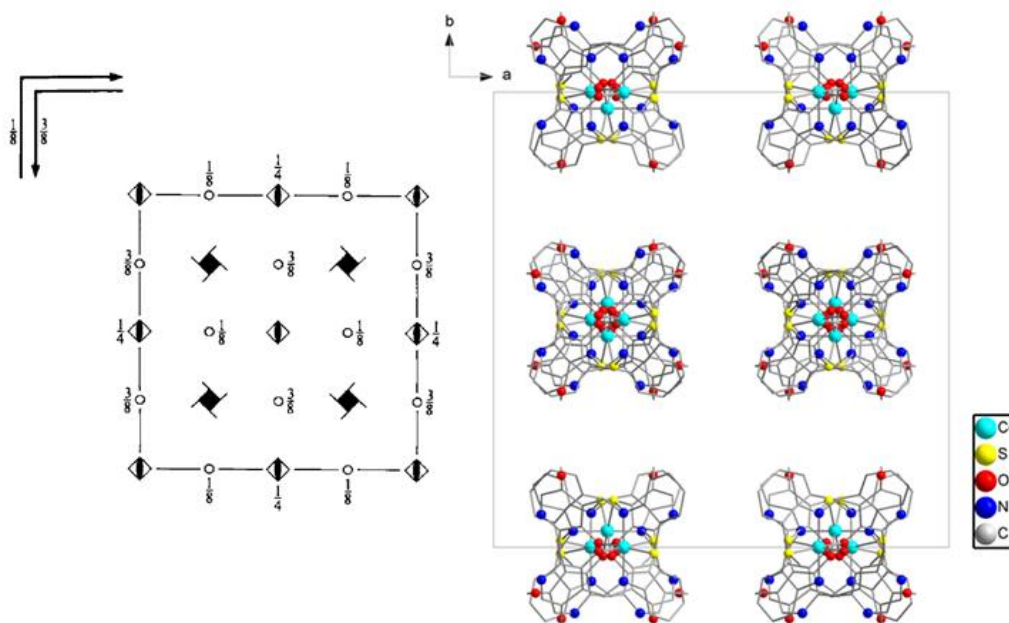
O grupo espacial  $I4_1/a$  possui como elementos de simetria principais; eixo de rotação translação de ordem 4 ( $4_1$ ), eixo de rotação inversão de ordem 4, plano de espelhamento deslizamento  $a$  (*glide a*), plano de espelhamento deslizamento  $b$  (*glide b*) e centros de inversão.

Este complexo possui  $Z=16$ , e as coordenadas dos objeto são; (1)  $x,y,z$  (2)  $-x+1/2,-y+1/2,z+1/2$  (3)  $-y,x+1/2,z+1/4$  (4)  $y+1/2,-x,z+3/4$  (5)  $-x,-y+1/2,-z+1/4$  (6)  $x+1/2,y,-z+3/4$  (7)  $y,-x,-z$  (8)  $-y+1/2,x+1/2,-z+1/2$ . I centrado;  $(0,0,0) + (1/2, 1/2, 1/2)+$ .

**Tabela 10.** Comprimentos e ângulos de ligação do complexo [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>.

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-N(4)	1,929(17)	N(4)-Co-O(1)	85,7(7)
Co-O(1)	1,920(15)	N(4)-Co-N(2)	179,3(8)
Co-N(2)	1,925(18)	O(1)-Co-N(2)	93,9(7)
Co-O(3)	1,916(15)	N(4)-Co-O(3)	93,8(7)
Co-S(2)	2,218(6)	O(1)-Co-O(3)	89,3(7)
Co-S(1)	2,212(6)	N(2)-Co-O(3)	85,6(7)
		N(4)-Co-S(2)	88,8(5)
		O(1)-Co-S(2)	93,0(5)
		N(2)-Co-S(2)	91,8(5)
		O(3)-Co-S(2)	176,7(5)
		N(4)-Co-S(1)	91,6(5)
		O(1)-Co-S(1)	176,4(5)
		N(2)-Co-S(1)	88,8(6)
		O(3)-Co-S(1)	93,3(5)
		S(2)-Co-S(1)	84,5(2)

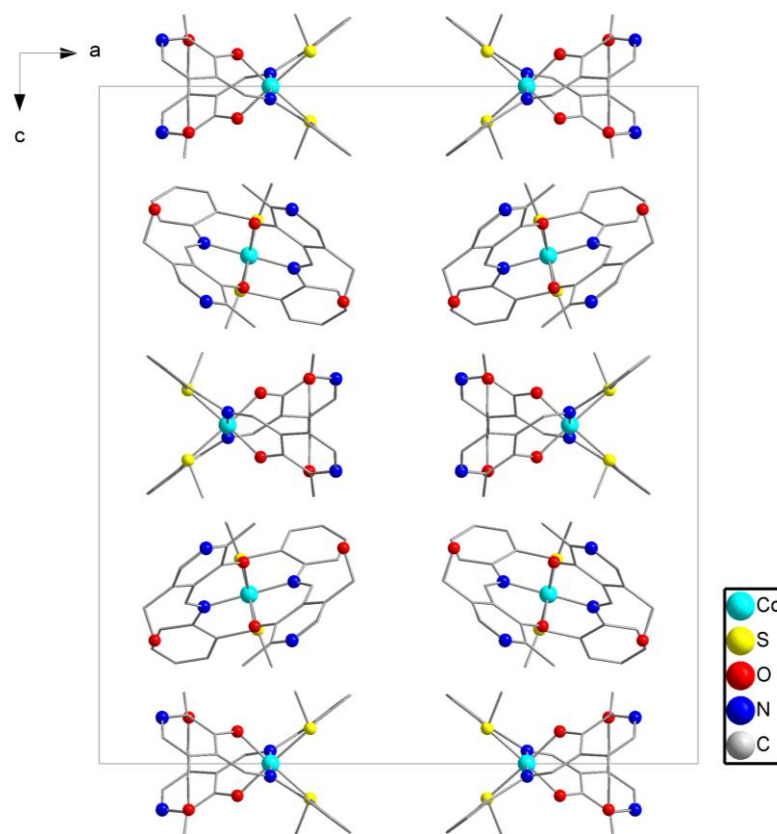
Na Figura 36, temos a projeção do conteúdo de cela do complexo [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> na projeção [001], com relação ao pictograma do grupo espacial *I*4<sub>1</sub>/*a*.



**Figura 36.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>, na direção cristalográfica [001]. Os hidrogênios, os contraíons e os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

Devido à alta simetria deste grupo espacial, é difícil distinguir todos os 16 objetos que compõe a cela unitária. Especialmente aqueles relacionados por planos de espelhamento deslizamento e centros de inversão. Nesta projeção é possível visualizar os eixos de rotação translação de ordem 4, deslocados  $\frac{1}{4}$  na direção do eixo cristalográfico  $b$ , com relação ao pictograma da *ITC*, bem como, os demais elementos de simetria.

A projeção da cela unitária na direção cristalográfica [010] (Figura 37) também não permite identificar os complexos individualmente, devido à sobreposição dos mesmos, e apenas metade dos objetos da cela unitária estão aparentes.



**Figura 37.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $[(L1C)_2Co]PF_6$ , na direção cristalográfica  $[010]$ . Os hidrogênios, os contraíons e os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

Nesta projeção é possível observar os eixos de rotação translação  $4_1$  ao longo do eixo  $c$ , e o padrão helicoidal proporcionado por este elemento de simetria.

#### 4.5.1.3- Complexo (L1C)(L1C')Co·4H<sub>2</sub>O

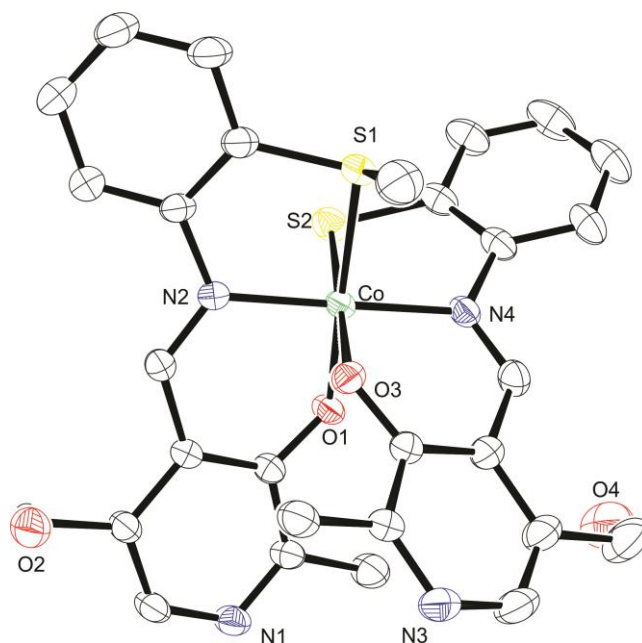
A análise por difração de raios X em monocristal evidenciou que o complexo (L1C)(L1C')Co cristaliza no sistema monoclinico. As extinções sistemáticas das reflexões da classe integral ( $hkl$ ) indicam um tipo de Bravais C para a cela unitária, enquanto as extinções das reflexões zonais ( $h0l$ ,  $0kl$ ,  $hk0$ ) e seriais ( $0k0$ ,  $h00$ ,  $00l$ ) vinculam-se aos elementos de simetria  $c$ ,  $b$ ,  $n$  e  $2_1$ . A partir das informações da *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, sobre as condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto (L1C)(L1C')Co cristaliza no grupo espacial  $C2/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ . As condições de reflexão observadas estão listadas na Tabela 11.

**Tabela 11.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto (L1C)(L1C')Co pertencente ao grupo espacial  $C2/c$ .

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	$hkl$	$h+k = 2n$	C
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	$c \perp [010]$
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	$b \perp [100]$
Zonal	$hk0$	$h+k = 2n$	$n \perp [001]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1 // [010]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	$2_1 \perp [100]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1 \perp [001]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $C2/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup>, e posterior refinamento com o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 38, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo (L1C)(L1C')Co.

Neste complexo, pode-se evidenciar a existência de dois ligantes distintos, sendo que, um deles coordena-se ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tioéter. Enquanto o outro coordena-se ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tiolato. De forma que, o íon Co apresenta número de coordenação seis, com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida.



**Figura 38.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L1C)(L1C')Co, elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

As distâncias e ângulos de ligações relacionados à esfera de coordenação do metal são mostradas na Tabela 12.

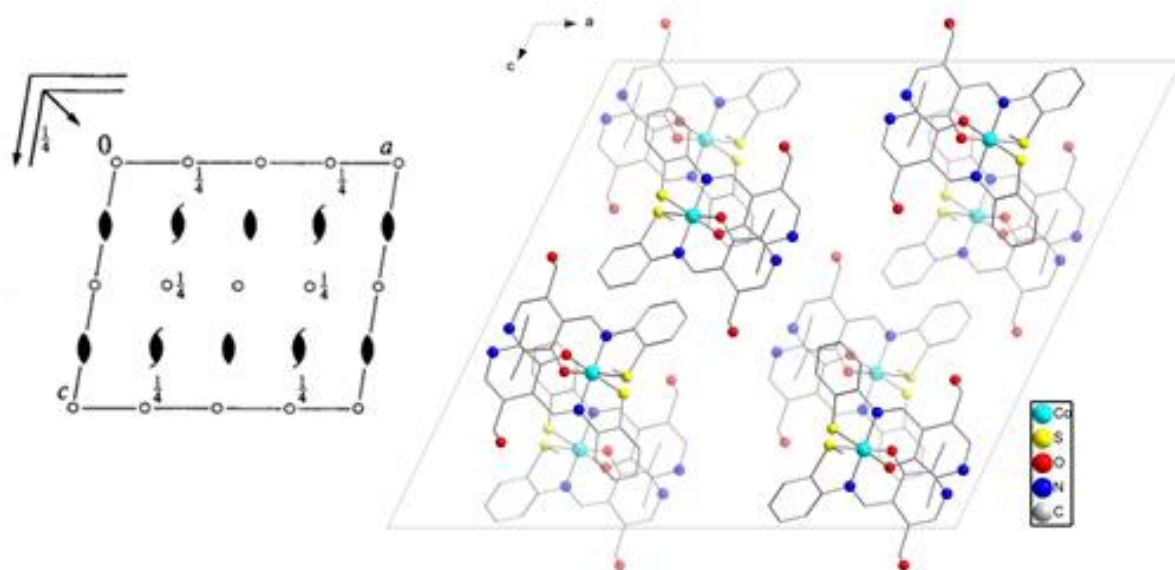
**Tabela 12.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo (L1C)(L1C')Co.

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-O(1)	1,895(2)	O(1)-Co-N(4)	87,76(11)
Co-N(4)	1,905(3)	O(1)-Co-N(2)	93,06(11)
Co-N(2)	1,912(3)	N(4)-Co-N(2)	179,17(12)
Co-O(3)	1,922(2)	O(1)-Co-O(3)	89,18(10)
Co-S(1)	2,2222(9)	N(4)-Co-O(3)	92,93(11)
Co-S(2)	2,2328(10)	N(2)-Co-O(3)	87,10(11)
		O(1)-Co-S(1)	176,35(8)
		N(4)-Co-S(1)	90,75(8)
		N(2)-Co-S(1)	88,42(8)
		O(3)-Co-S(1)	94,22(7)
		O(1)-Co-S(2)	92,07(8)
		N(4)-Co-S(2)	87,82(9)
		N(2)-Co-S(2)	92,14(9)
		O(3)-Co-S(2)	178,57(7)
		S(1)-Co-S(2)	84,54(4)



Um dos ligantes coordenados é monoaniônico, devido ao fenol desprotonado, enquanto o outro é dianiônico, pois, além do fenol desprotonado possui uma função tiolato, formada *in situ* pela cisão da ligação C-S de um dos ligantes. Assim, como o complexo não apresenta carga, podemos atribuir ao cobalto o estado de oxidação (3+).

O diagrama do grupo espacial  $C2/c$  e a projeção do conteúdo de cela do complexo  $(L1C)(L1C')Co$  são mostrados na Figura 39. Perpendiculares a direção cristalográfica  $[010]$ , podemos observar a existência de um plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) e um plano de espelhamento-deslizamento ( $n$ ) a  $\frac{1}{4}$  do eixo  $b$ . Paralelamente à mesma, observamos um eixo de rotação de ordem 2 e um eixo de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ). Os centros de inversão encontram-se no plano e a  $\frac{1}{4}$  do eixo cristalográfico  $b$ . Este grupo espacial possui  $Z= 8$ , e as posições dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x,y,-z+\frac{1}{2}$ , (3)  $-x,-y,-z$ , (4)  $x,-y,z+\frac{1}{2}$  e a centralização  $(0,0,0)+, (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$ .



**Figura 39.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $(L1C)(L1C')Co$ , na direção cristalográfica  $[010]$ . Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

#### 4.5.1.4. Complexo $[(L2C)_2Co]PF_6$ .

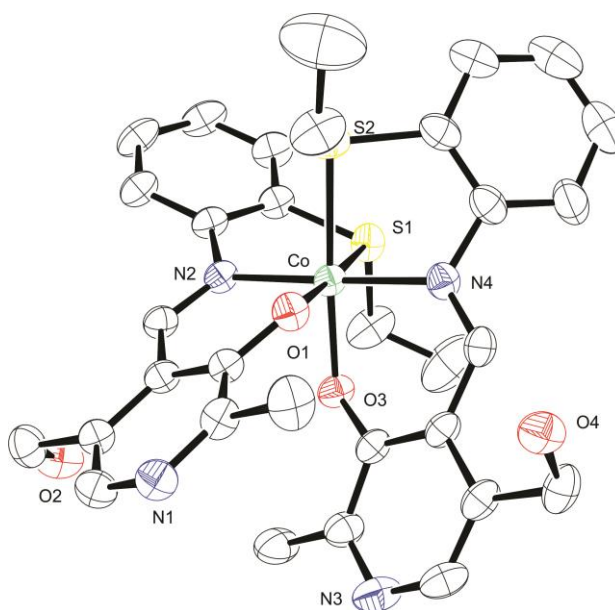
A análise por difração de raios X em monocristal evidencia que o complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$  cristaliza no sistema monoclínico. A ausência de extinções

sistemáticas nas reflexões da classe integral ( $hkl$ ) indica um tipo de Bravais  $P$ , para a cela unitária, enquanto as extinções das reflexões zonais ( $h0l$ ,  $0kl$ ,  $hk0$ ) e seriais ( $0k0$ ,  $h00$ ,  $00l$ ) estão vinculadas aos elementos de simetria  $c$  e  $2_1$ . A partir das informações da *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 13.

**Tabela 13.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto  $[(L2C)_2Co]PF_6$  pertencente ao grupo espacial  $P2_1/c$ .

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	$hkl$	$h+k+l = 2n$	$P$
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	$c \perp [010]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1 // [010]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1 // [001]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e os dados foram refinados utilizando-se o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>.



**Figura 40.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$ , elipsoides a 50%. O contraíon e os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.

Na Figura 40, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo [(L2C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>. Neste complexo, pode-se evidenciar a existência de dois ligantes idênticos coordenados ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tioéter. De forma que, o íon Co<sup>III</sup> apresenta número de coordenação seis, em uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, como pode ser deduzido a partir das distâncias e ângulos de ligação mostradas na Tabela 14. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup> e S(tioéter)-Co<sup>III</sup> (Tabela 7).

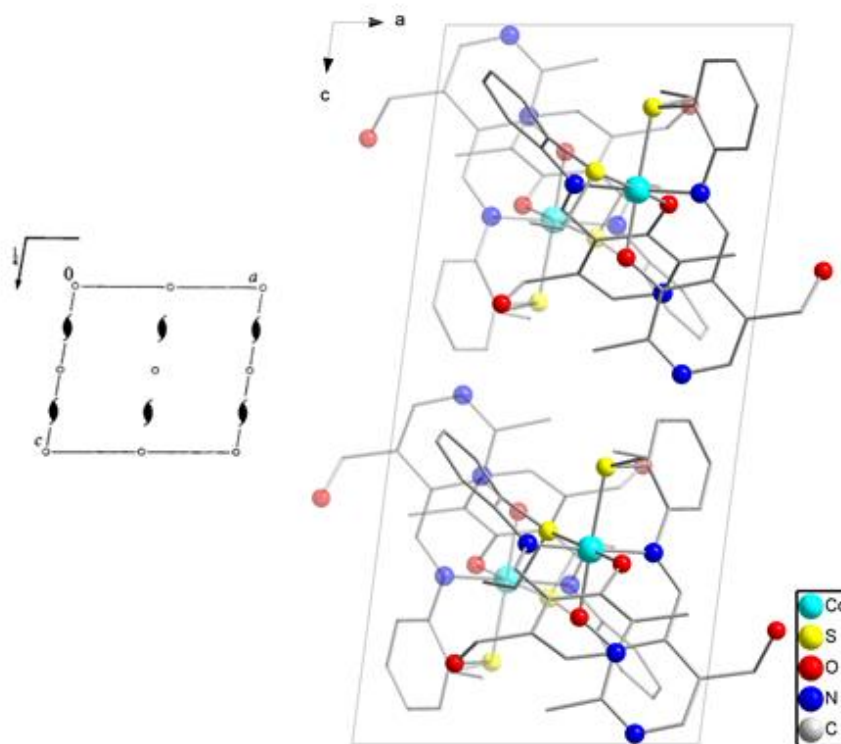
**Tabela 14.** Comprimentos e ângulos de ligação do complexo [(L2C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>.

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-O(1)	1,883(3)	O(1)-Co-O(3)	89,28(12)
Co-N(4)	1,883(3)	O(1)-Co-N(4)	89,82(12)
Co-N(2)	1,916(3)	O(3)-Co-N(4)	91,35(13)
Co-O(3)	1,923(3)	O(1)-Co-N(2)	91,82(12)
Co-S(1)	2,2780(14)	O(3)-Co-N(2)	89,61(12)
Co-S(2)	2,2840(14)	N(4)-Co-N(2)	178,12(13)
		O(1)-Co-S(1)	177,45(9)
		O(3)-Co-S(1)	91,99(9)
		N(4)-Co-S(1)	92,36(10)
		N(2)-Co-S(1)	85,98(9)
		O(1)-Co-S(2)	90,93(9)
		O(3)-Co-S(2)	176,82(9)
		N(4)-Co-S(2)	85,48(11)
		N(2)-Co-S(2)	93,55(10)
		S(1)-Co-S(2)	87,92(4)

Os ligantes coordenados ao cobalto são monoaniônicos, uma vez que, os tioéteres e as iminas são ligantes neutros e o oxigênio fenólico está desprotonado, com carga (1-). Devido à presença do íon hexafluorofosfato, podemos afirmar que o íon-complexo é carregado positivamente, com carga (1+). Logo, concluímos que o complexo é uma espécie de cobalto (III).

Este complexo possui Z= 4, e as coordenadas dos objetos são (1) x,y,z, (2) -x,y+1/2,-z+1/2 (3) -x,-y-z e (4) x,-y+1/2,z+1/2. A projeção do conteúdo da cela do complexo [(L2C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub> (Figura 41), em relação ao diagrama do grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, mostra a existência de um plano de espelhamento-deslizamento (c)

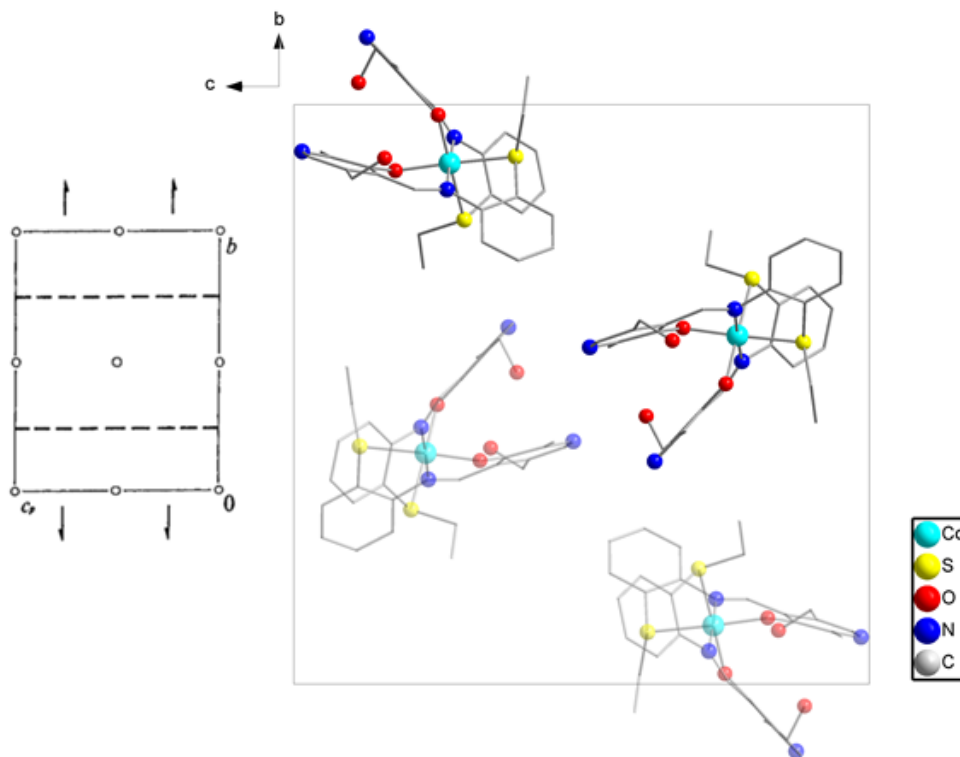
perpendicular a direção cristalográfica [010]. Eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos a direção cristalográfica [010], e centros de inversão ( $\bar{1}$ ).



**Figura 41.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$  na direção [010]. Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização.

Nesta projeção, os átomos mais claros correspondem às moléculas mais afastadas do observador. Porém, a projeção [010] (projeção padrão para o sistema monoclinico) não favorece a visualização dos elementos de simetria. Para facilitar a visualização do conteúdo de cela e dos elementos de simetria correspondentes, é mais simples analisar a direção [100] (Figura 42), nesta projeção, as moléculas mais claras são as mesmas da figura anterior.

Agora, é possível identificar  $Z=4$ , e as relações de simetria relacionadas ao plano de espelhamento-deslizamento  $c$ , e os eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos ao eixo  $b$ .

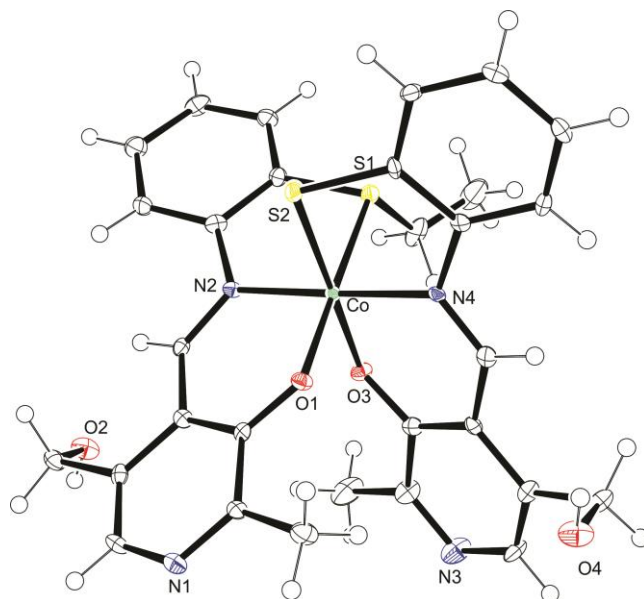


**Figura 42.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de célula do complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$  na direção cristalográfica  $[100]$ . Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização

#### 4.5.1.5. Complexo $(L2C)(L2C')Co \cdot THF \cdot CH_3CN$

A análise por difração de raios X em monocristal evidencia que o complexo  $(L2C)(L2C')Co$  cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de extinções sistemáticas na classe integral  $(hkl)$  indicam um tipo de Bravais  $P$  para a célula unitária, e a ocorrência de extinções sistemáticas nas classes zonais  $(h0l, 0kl, hk0)$  e seriais  $(0k0, h00, 00l)$  estão vinculadas aos elementos de simetria  $c$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, sobre as condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto  $(L2C)(L2C')Co$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 13.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e o refinamento foi realizado utilizando-se o programa SHELX-2014<sup>100</sup>. Na Figura 43, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo  $(L2C)(L2C')Co$ .



**Figura 43.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L2C)(L2C')Co, elipsoides a 50%. Foram omitidos os solvatos de cristalização para melhor visualização.

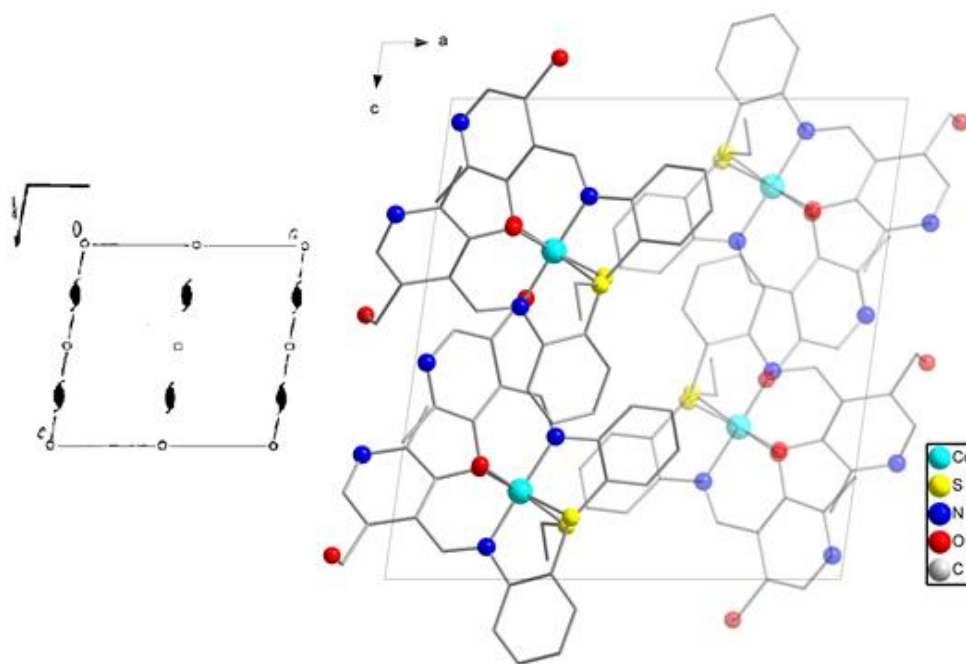
As distâncias e ângulos de ligações relacionadas com a esfera de coordenação do metal estão listadas na Tabela 15. Estes valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup>, S(tioéter)-Co<sup>III</sup> e S(tiolato)-Co<sup>III</sup> (Tabela 7).

**Tabela 15.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo (L2C)(L2C')Co.

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-N(4)	1,915(4)	N(4)-Co-O(3)	94,05(14)
Co-O(3)	1,916(3)	N(4)-Co-O(1)	86,77(13)
Co-O(1)	1,917(3)	O(3)-Co-O(1)	87,65(12)
Co-N(2)	1,918(4)	N(4)-Co-N(2)	178,31(14)
Co-S(2)	2,2330(14)	O(3)-Co-N(2)	87,44(14)
Co-S(1)	2,2444(14)	O(1)-Co-N(2)	94,10(14)
		N(4)-Co-S(2)	88,15(10)
		O(3)-Co-S(2)	176,92(10)
		O(1)-Co-S(2)	94,64(10)
		N(2)-Co-S(2)	90,34(10)
		N(4)-Co-S(1)	91,26(10)
		O(3)-Co-S(1)	93,72(10)
		O(1)-Co-S(1)	177,68(10)
		N(2)-Co-S(1)	87,83(10)
		S(2)-Co-S(1)	84,06(6)

Neste complexo, pode-se evidenciar a existência de dois ligantes distintos, sendo um deles coordenado ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tio éter. Enquanto o outro coordena-se ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tiolato, formado *in situ* pela cisão de uma ligação C-S. De forma que, o íon Co(III) apresenta número de coordenação seis, com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida.

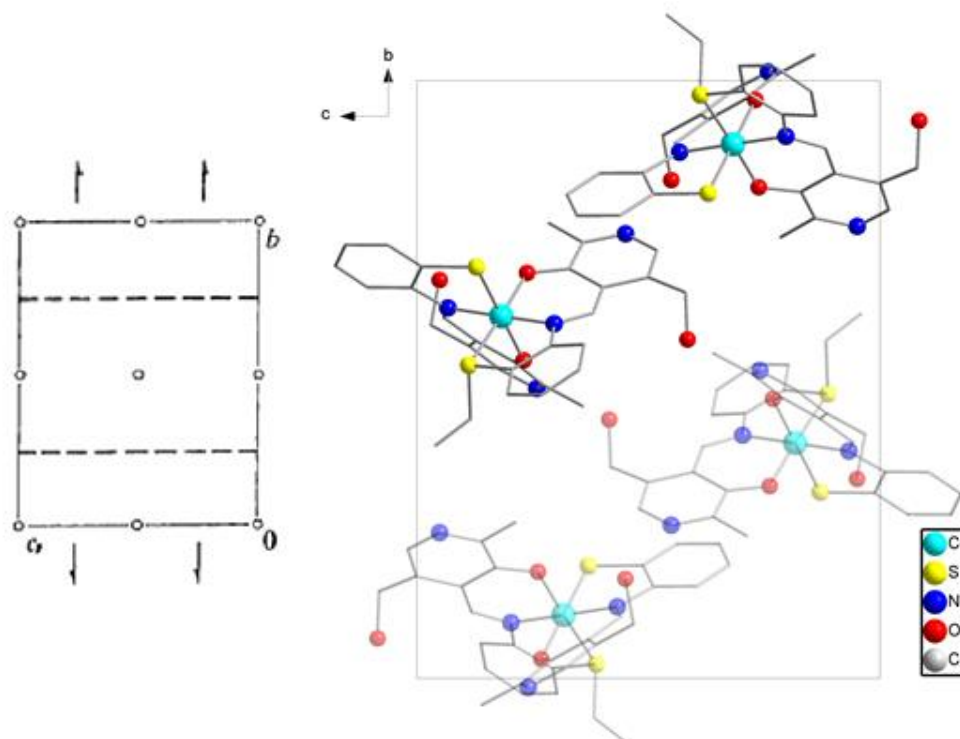
Esta molécula possui  $Z=4$  e as coordenadas dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x,y+1/2,-z+1/2$  (3)  $-x,-y-z$  e (4)  $x,-y+1/2,z+1/2$ . A projeção do conteúdo da cela do complexo (L2C)(L2C')Co (Figura 44), em relação ao diagrama do grupo espacial  $P2_1/c$ , mostra a existência de um plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) perpendicular a direção cristalográfica  $[010]$ . Eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos a direção cristalográfica  $[010]$ , e centros de inversão ( $\bar{1}$ ).



**Figura 44.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L2C)(L2C')Co. Projeção da cela unitária  $[010]$ . Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

As moléculas mais claras correspondem àquelas mais próximas do observador. Nesta projeção  $[010]$ , pode-se evidenciar  $Z=4$  e os elementos de simetria, plano de espelhamento-deslizamento  $c$ , centros de inversão e eixos de rotação-translação de ordem 2. A projeção  $[100]$ , novamente, pode ser utilizada para

visualizar de forma mais clara os elementos de simetria translacionais, plano de espelhamento-deslizamento  $c$  e eixo de rotação-translação de ordem 2.



**Figura 45.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L2C)(L2C')Co. Projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

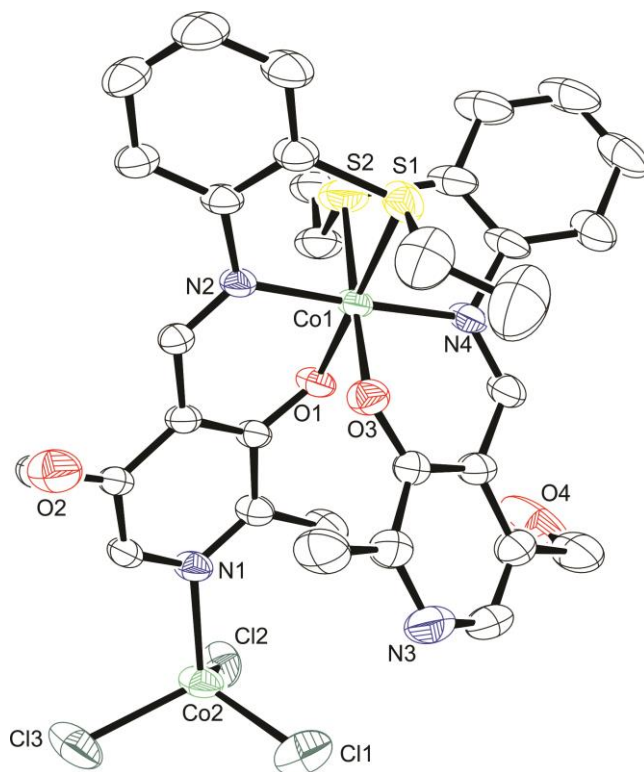
#### 4.5.1.6. Complexo $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ .

A análise por difração de raios X em monocristal evidenciou que o complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$  cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de extinções sistemáticas na classe de reflexões integral ( $hkl$ ) indicam um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária, enquanto as extinções sistemáticas das reflexão zonais ( $h0l$ ,  $0kl$ ,  $hk0$ ) e seriais ( $0k0$ ,  $h00$ ,  $00l$ ) vinculam-se aos elementos de simetria  $c$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, pode-se afirmar que o complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 13.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e o



refinamento dos dados estruturais foi realizado com o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 46, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ .



**Figura 46.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ , elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Neste complexo pode-se evidenciar a existência de dois íons Co, em ambientes de coordenação distintos, um dos íons está em um ambiente de coordenação octaédrico, formado por dois oxigênios fenolato, dois nitrogênios azometínicos e dois tioéteres. Enquanto o outro está em um ambiente de coordenação tetraédrico, formado por um nitrogênio piridínico e três ligantes clorido. As distâncias de ligação relacionadas com a esfera de coordenação dos metais estão listadas na Tabela 16.

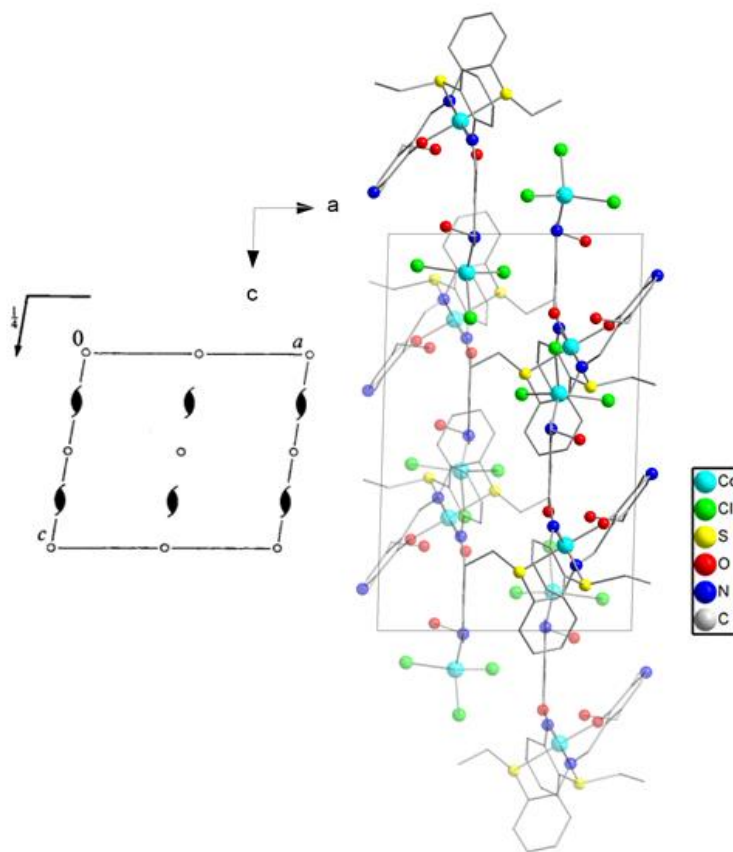
Para o cobalto com geometria octaédrica, os valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup> e S(tioéter)-Co<sup>III</sup>, enquanto para o cobalto com geometria tetraédrica, os valores das distâncias de ligação são mais consistentes com as distâncias de ligação para Cl(cloreto)-Co<sup>II</sup> e N(piridínico)-Co<sup>II</sup> (Tabela 7).

**Tabela 16.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ .

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co(1)-O(3)	1,879(3)	O(3)-Co(1)-O(1)	88,48(12)
Co(1)-O(1)	1,890(3)	O(3)-Co(1)-N(4)	92,53(14)
Co(1)-N(4)	1,907(3)	O(1)-Co(1)-N(4)	88,80(13)
Co(1)-N(2)	1,926(3)	O(3)-Co(1)-N(2)	89,49(13)
Co(1)-S(1)	2,2603(12)	O(1)-Co(1)-N(2)	92,55(13)
Co(1)-S(2)	2,2718(13)	N(4)-Co(1)-N(2)	177,60(13)
Co(2)-N(1)	2,078(3)	O(3)-Co(1)-S(1)	91,69(10)
Co(2)-Cl(1)	2,2419(16)	O(1)-Co(1)-S(1)	179,29(10)
Co(2)-Cl(2)	2,2603(14)	N(4)-Co(1)-S(1)	91,88(11)
Co(2)-Cl(3)	2,2758(16)	N(2)-Co(1)-S(1)	86,76(10)
		O(3)-Co(1)-S(2)	178,29(10)
		O(1)-Co(1)-S(2)	91,52(9)
		N(4)-Co(1)-S(2)	85,77(11)
		N(2)-Co(1)-S(2)	92,21(10)
		S(1)-Co(1)-S(2)	88,33(5)
		N(1)-Co(2)-Cl(1)	105,48(11)
		N(1)-Co(2)-Cl(2)	110,93(10)
		Cl(1)-Co(2)-Cl(2)	114,96(6)
		N(1)-Co(2)-Cl(3)	105,74(11)
		Cl(1)-Co(2)-Cl(3)	110,22(7)
		Cl(2)-Co(2)-Cl(3)	109,10(6)

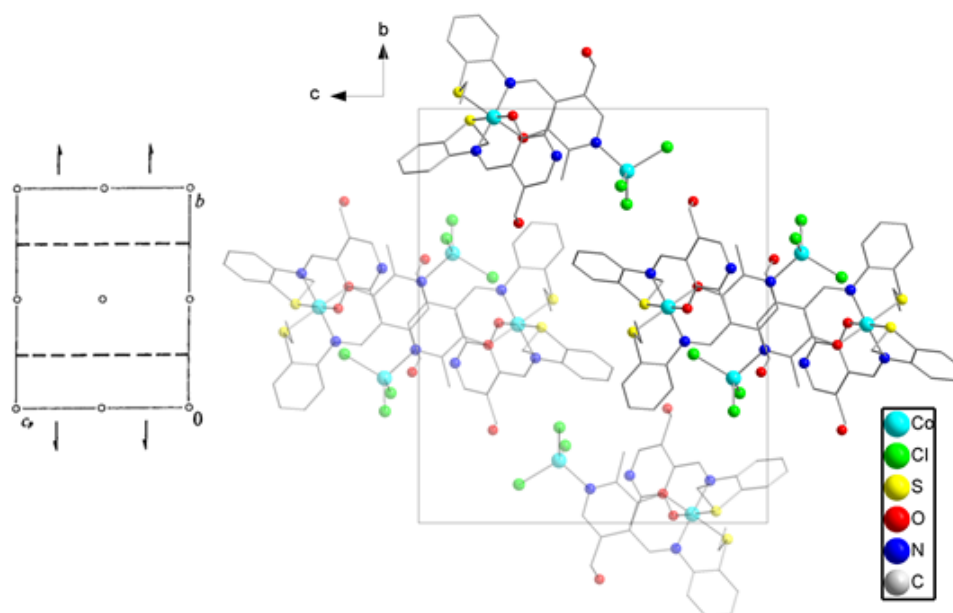
O íon de cobalto octaédrico possui a esfera de coordenação semelhante àquela do complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$ , sendo formada por dois ligantes monoaniônicos, enquanto a do íon cobalto tetraédrico é formada por três ligantes aniônicos cloretos e o nitrogênio piridínico de um dos ligantes (ligante neutro). O complexo não apresenta carga, assim, levando em consideração as distâncias de ligação e a forte tendência dos íons  $Co^{II}$  de adotarem a geometria tetraédrica, podemos inferir que o íon de cobalto tetraédrico é  $Co^{II}$ , e apresenta uma carga negativa. Enquanto o íon de cobalto octaédrico é  $Co^{III}$ , e possui uma carga positiva. Como ambos os complexos possuem um ligante em comum, pode-se afirmar que o complexo possui natureza Zwitteriônica. Ou seja, em sua estrutura há átomos com cargas opostas, mas estas se anulam mutuamente, deixando o complexo neutro.

Esta molécula possui  $Z=4$ , e as coordenadas dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x,y+1/2,-z+1/2$  (3)  $-x,-y-z$  e (4)  $x,-y+1/2,z+1/2$ . A projeção do conteúdo da cela do complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ , em relação ao diagrama do grupo espacial  $P2_1/c$ , mostra a existência de um plano de espelhamento-deslizamento perpendicular a direção cristalográfica  $[010]$ . Eixos de rotação-translação de ordem 2 paralelos a direção cristalográfica  $[010]$ , e centros de inversão ( $\bar{1}$ ), conforme representado na Figura 48. As moléculas mais claras correspondem àquelas mais próximas do observador. Nesta projeção  $[010]$ , pode-se evidenciar  $Z=4$  e os elementos de simetria, plano de espelhamento-deslizamento  $c$ , centro de inversão e eixos de rotação-translação de ordem 2.



**Figura 47.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ . Projeção da cela unitária  $[010]$ . Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

A projeção  $[100]$  (Figura 48), pode ser utilizada para visualizar de forma mais clara os elementos de simetria translacionais, plano de espelhamento-deslizamento  $c$  e eixo de rotação-translação de ordem 2.

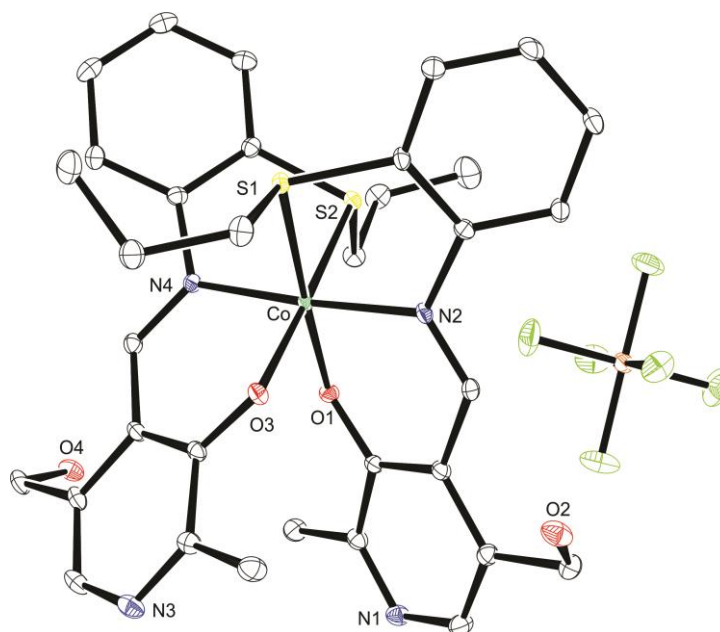


**Figura 48.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de célula do complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ , projeção da célula unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

#### 4.5.1.7. Complexo $[(L3C)_2Co]PF_6$ .

A análise por difração de raios X em monocristal evidenciou que o complexo  $[(L3C)_2Co]PF_6$  cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de extinções sistemáticas nas reflexões da classe integral  $(hkl)$  indicam um tipo de Bravais  $P$  para a célula unitária, enquanto a presença de extinções nas reflexões zonais  $(h0l, 0kl, hk0)$  e seriais  $(0k0, h00, 00l)$  devem-se aos elementos de simetria  $c$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto  $[(L3C)_2Co]PF_6$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ .

As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 13. Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, com o programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e o refinamento foi realizado com o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 49 temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo  $[(L3C)_2Co]PF_6$ .



**Figura 49.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[(L3C)_2Co]PF_6$ , elipsoides a 50%. Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.

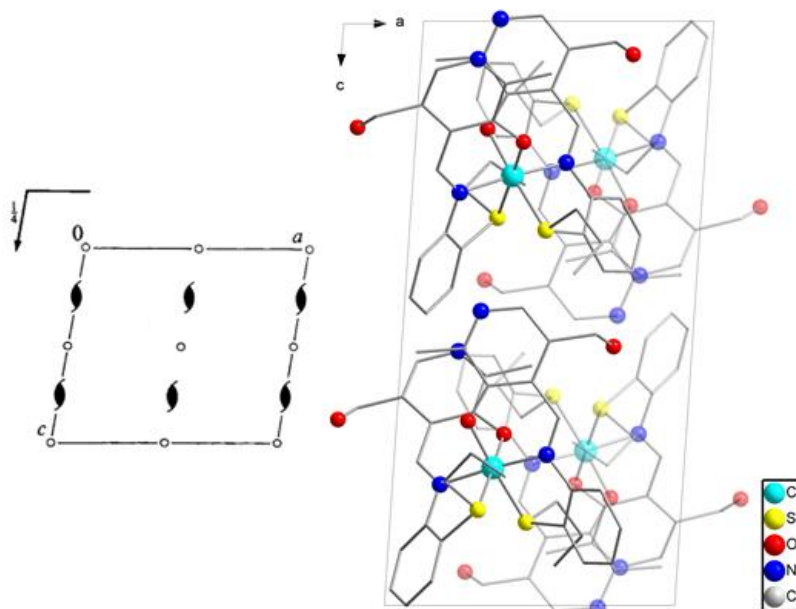
As distâncias e ângulos de ligações relacionadas à esfera de coordenação do metal estão listadas na Tabela 17. Estes valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup> e S(tioéter)-Co<sup>III</sup> (Tabela 7).

**Tabela 17.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo  $[(L3C)_2Co]PF_6$ .

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-O(1)	1,8793(11)	O(1)-Co-O(3)	87,83(5)
Co-O(3)	1,8893(10)	O(1)-Co-N(2)	91,95(5)
Co-N(2)	1,9164(13)	O(3)-Co-N(2)	90,49(5)
Co-N(4)	1,9187(13)	O(1)-Co-N(4)	90,79(5)
Co-S(1)	2,2684(4)	O(3)-Co-N(4)	92,41(5)
Co-S(2)	2,2698(4)	N(2)-Co-N(4)	176,08(5)
		O(1)-Co-S(1)	177,65(4)
		O(3)-Co-S(1)	92,92(4)
		N(2)-Co-S(1)	85,83(4)
		N(4)-Co-S(1)	91,39(4)
		O(1)-Co-S(2)	91,32(3)
		O(3)-Co-S(2)	177,15(4)
		N(2)-Co-S(2)	92,26(4)
		N(4)-Co-S(2)	84,88(4)

Pode-se evidenciar a existência de dois ligantes idênticos, coordenados ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tioéter. De forma que, o íon  $\text{Co}^{\text{III}}$  apresenta número de coordenação seis, com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. O complexo é formado por dois ligantes monoaniônicos (fenóis desprotonados) e possui uma carga positiva, balanceada pelo contraíon hexafluorofosfato. Com base nisto, e na concordância das distâncias de ligação com o estado de oxidação (3+), concluímos que este complexo é uma espécie de  $\text{Co}^{\text{III}}$ .

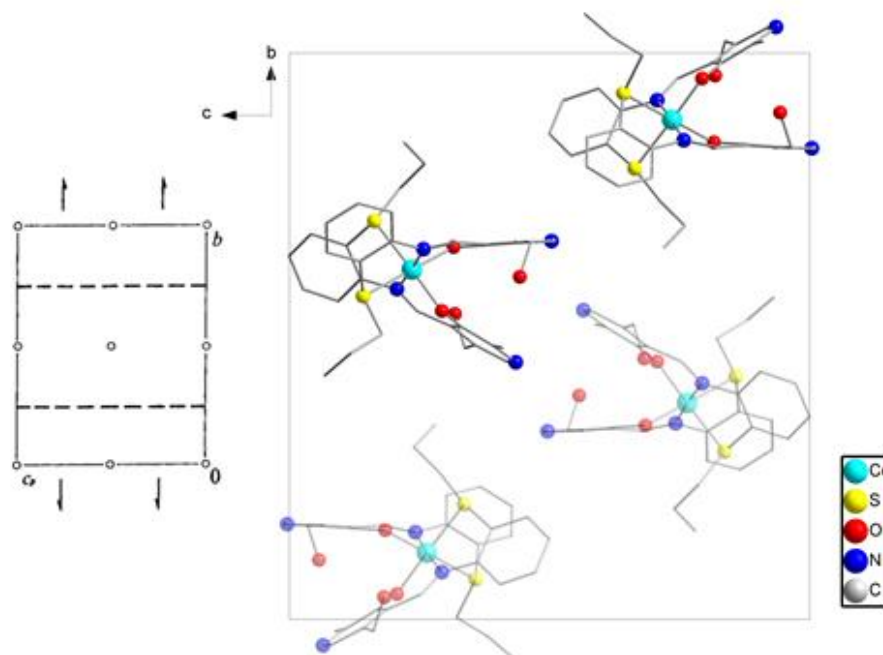
Esta molécula possui  $Z=4$ , e as coordenadas dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x,y+1/2,-z+1/2$  (3)  $-x,-y-z$  e (4)  $x,-y+1/2,z+1/2$ . A projeção do conteúdo da cela do composto, com relação ao diagrama do grupo espacial  $P2_1/c$ , mostra a existência de um plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) perpendicular a direção cristalográfica  $[010]$ , eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos a direção cristalográfica  $[010]$ , e centros de inversão ( $\bar{1}$ ), conforme representado na Figura 50. Nesta figura, as moléculas mais claras estão mais distantes do observador.



**Figura 50.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $[(\text{L3C})_2\text{Co}]\text{PF}_6$ , projeção da cela unitária  $[010]$ . Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização

Na Figura 51, temos outra representação desta cela unitária, na direção cristalográfica  $[100]$ , que permite uma visualização mais completa dos elementos de

simetria presentes, as moléculas mais claras correspondem àquelas da figura anterior.



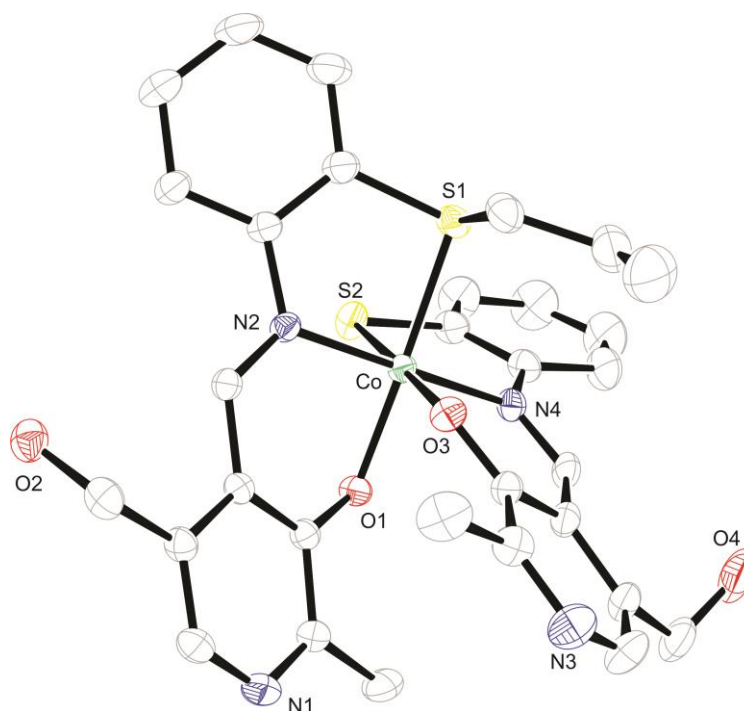
**Figura 51.** Conteúdo de célula do complexo  $[(L3C)_2Co]PF_6$ , projeção da célula unitária  $[100]$ . Os hidrogênios e o contraíon foram removidos para melhor visualização.

#### 4.5.1.8. Complexo $(L3C)(L3C')Co \cdot MeOH$

A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o complexo  $(L3C)(L3C')Co$  cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de extinções sistemáticas nas reflexões da classe integral  $(hkl)$  indicam um tipo de Bravais  $P$  para a célula unitária, enquanto as extinções sistemáticas de reflexões zonais  $(h0l, 0kl, hk0)$  e seriais  $(0k0, h00, 00l)$  vinculam-se aos elementos de simetria  $c$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto  $(L3C)(L3C')Co$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 13.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e o refinamento dos dados foi realizado por meio do programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na

Figura 52, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo (L3C)(L3C')Co.



**Figura 52.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L3C)(L3C')Co, elipsoides a 50%. Os átomos de hidrogênio e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

As distâncias e ângulos de ligação relacionadas à esfera de coordenação do metal, estão listadas na Tabela 18. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup>, S(tioéter)-Co<sup>III</sup> e S(tiolato)-Co<sup>III</sup> (Tabela 7).

Neste complexo, pode-se evidenciar a existência de dois ligantes distintos, sendo que, um deles coordena-se ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tioéter. Enquanto o outro (ligante) coordena-se ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tiolato. De forma que, o íon Co<sup>III</sup> apresenta número de coordenação seis, com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida.

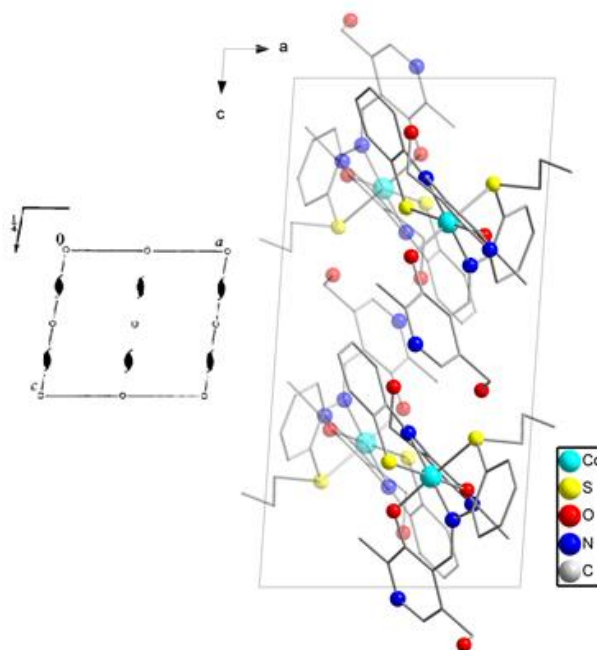
Um dos ligantes é monoaniônico, devido ao fenol desprotonado, e o outro dianiônico, devido ao fenol desprotonado e ao tiolato, formado *in situ* pela cisão de uma ligação C-S. Como o complexo não apresenta carga, podemos atribuir ao cobalto o estado de oxidação (3+).



**Tabela 18.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo (L3C)(L3C')Co.

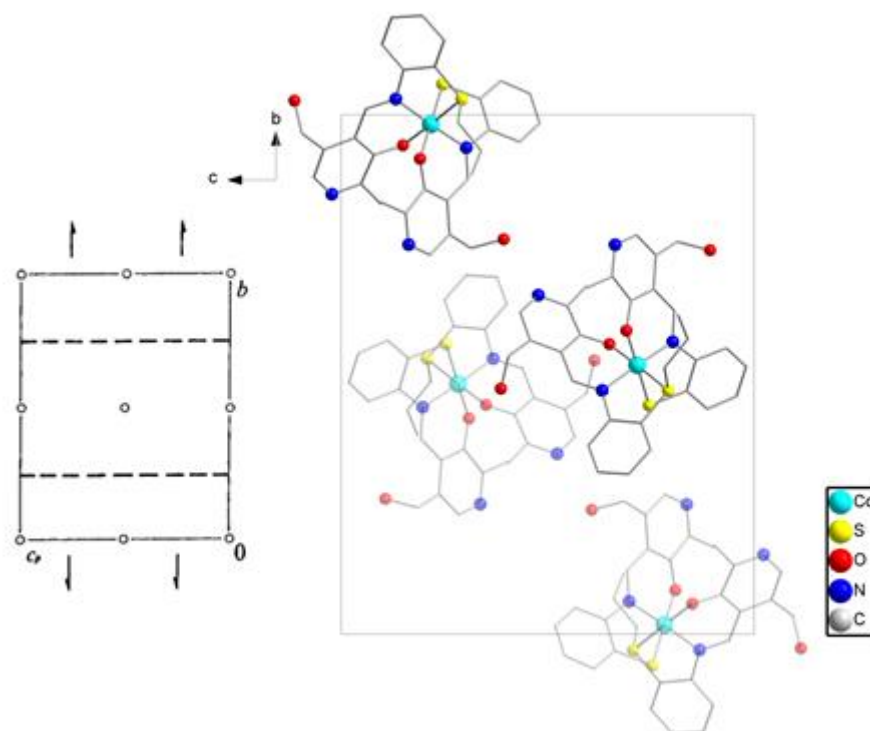
Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-O(1)	1,9187(19)	O(1)-Co-N(4)	88,26(9)
Co-N(4)	1,924(2)	O(1)-Co-O(3)	86,45(8)
Co-O(3)	1,9311(19)	N(4)-Co-O(3)	93,24(9)
Co-N(2)	1,936(2)	O(1)-Co-N(2)	92,40(9)
Co-S(1)	2,2485(10)	N(4)-Co-N(2)	177,19(9)
Co-S(2)	2,2504(10)	O(3)-Co-N(2)	89,53(9)
		O(1)-Co-S(1)	178,00(6)
		N(4)-Co-S(1)	93,72(8)
		O(3)-Co-S(1)	93,11(7)
		N(2)-Co-S(1)	85,64(7)
		O(1)-Co-S(2)	93,11(7)
		N(4)-Co-S(2)	87,12(8)
		O(3)-Co-S(2)	179,42(6)
		N(2)-Co-S(2)	90,11(7)
		S(1)-Co-S(2)	87,31(4)

Esta molécula possui  $Z=4$ , e as coordenadas dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x,y+1/2,-z+1/2$  (3)  $-x,-y-z$  e (4)  $x,-y+1/2,z+1/2$ . A projeção do conteúdo da cela, com relação ao diagrama do grupo espacial  $P2_1/c$  é mostrada na Figura 53.



**Figura 53.** Conteúdo de cela do complexo (L3C)(L3C')Co, projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

Pode-se observar a existência de um plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica [010], eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos a direção cristalográfica [010], e centros de inversão ( $\bar{1}$ ). Nesta figura, as moléculas mais claras estão mais distantes do observador. A projeção [100] da cela unitária (Figura 54) torna mais fácil a visualização do conteúdo de cela e dos elementos de simetria presentes.



**Figura 54.** Conteúdo de cela do complexo (L3C)(L3C')Co, projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização

#### 4.5.1.9. Complexo $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\} \cdot CH_3CN$

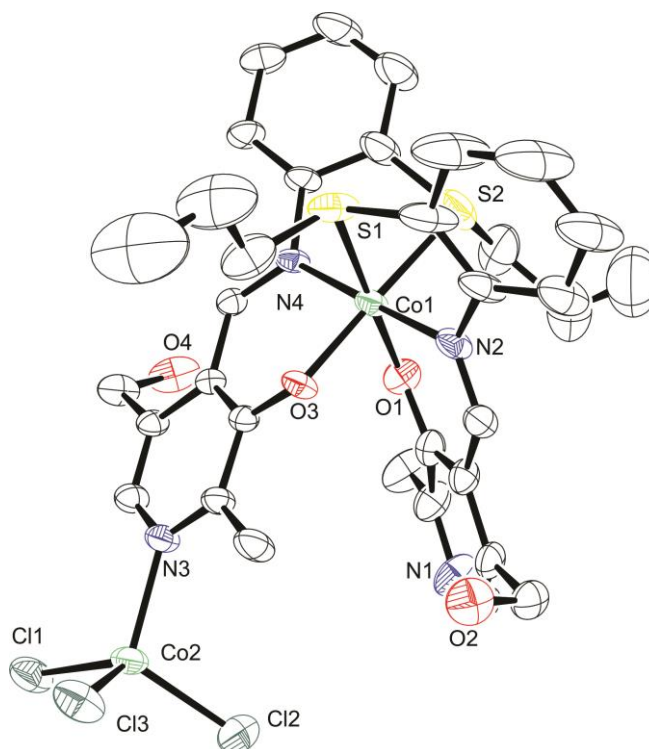
A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o complexo  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de extinções sistemáticas nas reflexões da classe integral ( $hkl$ ) indicam um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária, enquanto as condições de reflexão zonais ( $h0l$ ,  $0kl$ ,  $hk0$ ) e seriais ( $0k0$ ,  $h00$ ,  $00l$ ) vinculam-se aos elementos de simetria  $c$ ,  $n$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/n$ . Um grupo espacial centrossimétrico, com simetria

de Laue  $2/m$ , as condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 19.

**Tabela 19.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  pertencente ao grupo espacial  $P2_1/n$ .

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	$hkl$	$h+k+l = 2n$	$P$
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n$	$n \perp [010]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1 // [010]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/n$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e os dados foram refinados com o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 55, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$ .



**Figura 55.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$ , elipsoides a 50%. Os átomos de hidrogênio e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

Pode-se observar que o complexo é formado por dois íons Co, sendo que, um deles está em um ambiente de coordenação octaédrico, constituído por dois oxigênios fenolato, dois nitrogênios azometínicos e dois tioéteres. E o outro está em um ambiente de coordenação tetraédrico, formado por um nitrogênio piridínico e três ligantes clorido. As distâncias e ângulos de ligações relacionadas à esfera de coordenação dos metais estão listadas na Tabela 20.

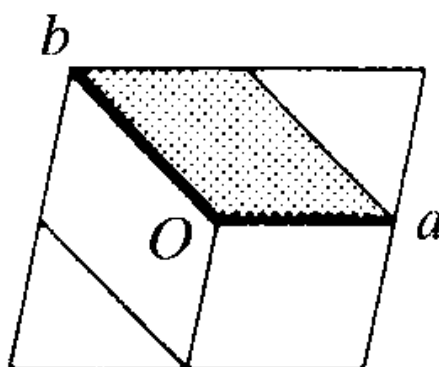
**Tabela 20.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$ .

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co(1)-O(3)	1,880(3)	O(3)-Co(1)-O(1)	88,15(15)
Co(1)-O(1)	1,884(3)	O(3)-Co(1)-N(4)	93,78(15)
Co(1)-N(4)	1,916(4)	O(1)-Co(1)-N(4)	89,19(17)
Co(1)-N(2)	1,932(5)	O(3)-Co(1)-N(2)	86,63(16)
Co(1)-S(2)	2,2623(15)	O(1)-Co(1)-N(2)	93,30(18)
Co(1)-S(1)	2,2647(16)	N(4)-Co(1)-N(2)	177,49(18)
Co(2)-N(3)	2,070(4)	O(3)-Co(1)-S(2)	178,58(13)
Co(2)-Cl(2)	2,248(2)	O(1)-Co(1)-S(2)	90,65(12)
Co(2)-Cl(3)	2,2696(17)	N(4)-Co(1)-S(2)	86,97(12)
Co(2)-Cl(1)	2,2767(17)	N(2)-Co(1)-S(2)	92,67(12)
		O(3)-Co(1)-S(1)	92,67(11)
		O(1)-Co(1)-S(1)	179,17(12)
		N(4)-Co(1)-S(1)	90,68(12)
		N(2)-Co(1)-S(1)	86,83(14)
		S(2)-Co(1)-S(1)	88,52(7)
		N(3)-Co(2)-Cl(2)	107,84(13)
		N(3)-Co(2)-Cl(3)	113,10(12)
		Cl(2)-Co(2)-Cl(3)	111,04(8)
		N(3)-Co(2)-Cl(1)	104,82(14)
		Cl(2)-Co(2)-Cl(1)	110,13(7)
		Cl(3)-Co(2)-Cl(1)	109,73(6)

Para o cobalto com geometria octaédrica, os valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup> e S(tioéter)-Co<sup>III</sup>, enquanto para o cobalto com geometria tetraédrica, os valores das distâncias de ligação são mais consistentes com as distâncias de ligação para Cl(cloreto)-Co<sup>II</sup> e N(piridínico)-Co<sup>II</sup> (Tabela 7).

O íon de cobalto octaédrico possui a esfera de coordenação formada por dois ligantes monoaniônicos, enquanto a do íon cobalto tetraédrico é formada por três ligantes aniônicos cloreto e um nitrogênio piridínico, neutro. O complexo não apresenta carga, assim, levando em consideração as distâncias de ligação e a forte tendência dos íons  $\text{Co}^{\text{II}}$  de adotarem a geometria tetraédrica, podemos inferir que o íon de cobalto tetraédrico é  $\text{Co}^{\text{II}}$  e apresenta uma carga negativa. Enquanto o íon de cobalto octaédrico é  $\text{Co}^{\text{III}}$  e possui uma carga positiva. Como ambos os complexos possuem um ligante em comum, pode-se afirmar que o complexo possui natureza Zwitteriônica.

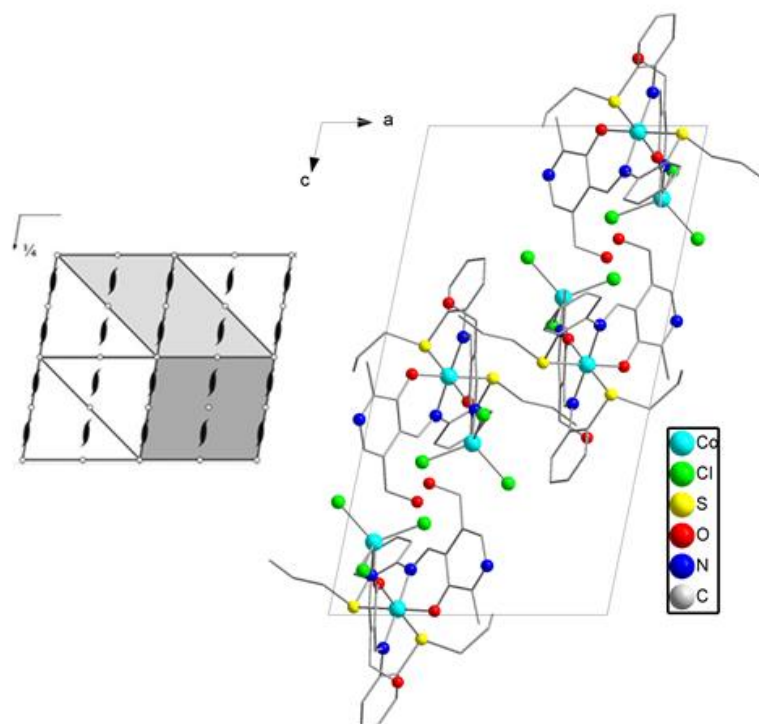
O grupo espacial  $P2_1/n$  é um grupo espacial monoclinico, relacionado ao grupo espacial  $P2_1/c$  pelo diagrama abaixo<sup>99</sup> (Figura 56, área pontilhada), e ambos podem ser interconvertidos pela matriz transformação 101010-100. Contudo, a resolução da estrutura no grupo espacial  $P2_1/n$  promoveu resultados mais satisfatórios.



**Figura 56.** Projeção do grupo espacial  $P2_1/n$  em relação ao grupo espacial  $P2_1/c$ .

A projeção do conteúdo da cela do composto, com relação ao diagrama do grupo espacial  $P2_1/n$ , mostra a existência de um plano de espelhamento-deslizamento ( $n$ ) perpendicular a direção cristalográfica  $[010]$ , eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos a direção cristalográfica  $[010]$ , e centros de inversão ( $\bar{1}$ ), conforme representado na Figura 57.

Nesta figura, o diagrama correspondente ao grupo espacial  $P2_1/n$ , está destacado em cinza-claro (o diagrama em cinza-escuro corresponde ao grupo espacial não padrão  $P2_1/a$ ). Esta molécula possui  $Z=4$ , e as coordenadas dos objetos são (1)  $xyz$ , (2)  $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ , (3)  $-x, -y, -z$  e (4)  $x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ .

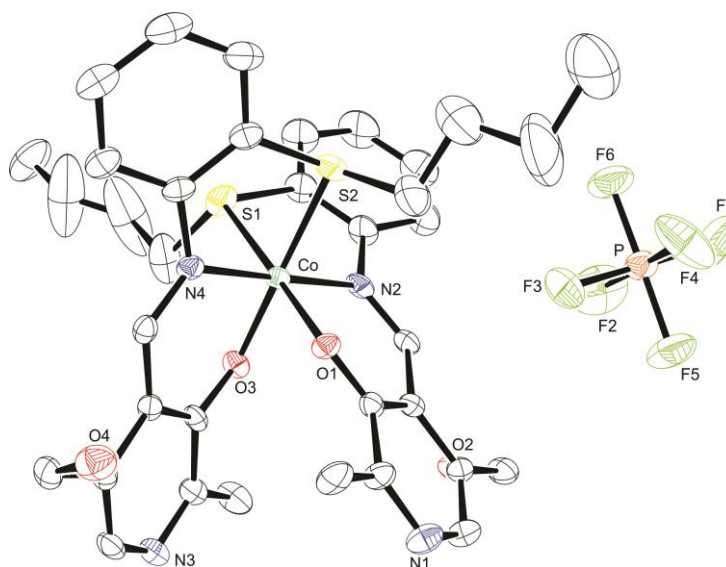


**Figura 57.** Conteúdo de cela do complexo  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$ , projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

#### 4.5.1.10. Complexo $[(L4C)_2Co]PF_6 \cdot EtOH \cdot CH_3CN$

A análise por difração de raios X de monocristal evidencia que o complexo  $[(L4C)_2Co]PF_6$  cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de extinções sistemáticas nas reflexões da classe integral  $(hkl)$  indicam um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária, enquanto as extinções sistemáticas das reflexões zonais  $(h0l, 0kl, hk0)$  e seriais  $(0k0, h00, 00l)$  vinculam-se aos elementos de simetria  $n$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto  $[(L4C)_2Co]PF_6$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/n$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ .

As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 19. Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/n$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e o refinamento dos dados foi feito utilizando-se o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 58, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo  $[(L4C)_2Co]PF_6$ .



**Figura 58.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $[(L4C)_2Co]PF_6$ , elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

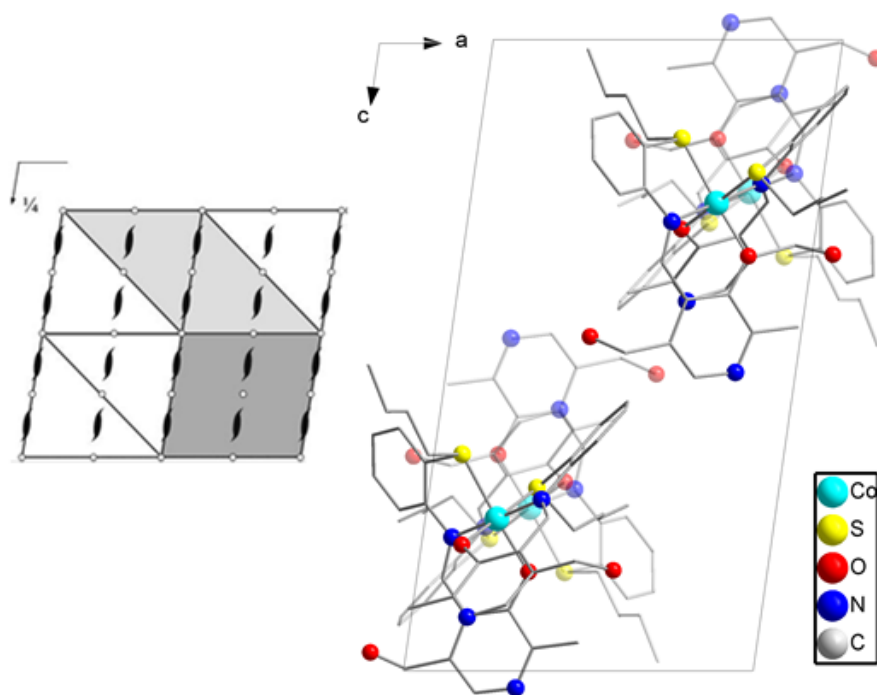
As distâncias e ângulos de ligações relacionadas à esfera de coordenação do metal estão listadas na Tabela 21. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup> e S(tioéter)-Co<sup>III</sup> (Tabela 7).

**Tabela 21.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo  $[(L4C)_2Co]PF_6$ .

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-O(3)	1,873(3)	O(3)-Co-O(1)	89,03(13)
Co-O(1)	1,876(3)	O(3)-Co-N(4)	93,83(13)
Co-N(4)	1,913(3)	O(1)-Co-N(4)	86,10(13)
Co-N(2)	1,913(4)	O(3)-Co-N(2)	86,85(14)
Co-S(2)	2,2253(13)	O(1)-Co-N(2)	94,20(14)
Co-S(1)	2,2456(12)	N(4)-Co-N(2)	179,26(15)
		O(3)-Co-S(2)	177,35(9)
		O(1)-Co-S(2)	92,82(10)
		N(4)-Co-S(2)	88,19(11)
		N(2)-Co-S(2)	91,12(12)
		O(3)-Co-S(1)	91,44(10)
		O(1)-Co-S(1)	178,12(10)
		N(4)-Co-S(1)	92,06(10)
		N(2)-Co-S(1)	87,64(11)
		S(2)-Co-S(1)	86,77(5)

Este complexo, é formado por dois ligantes idênticos, coordenados ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tioéter. De forma que, o íon  $\text{Co}^{\text{III}}$  apresenta número de coordenação seis, com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. Como os dois ligantes são monoaniônicos, e o complexo apresenta uma carga positiva, balanceada por um íon hexafluorofosfato, é possível atribuir ao cobalto o estado de oxidação (3+).

A projeção do conteúdo da cela do composto, com relação ao diagrama do grupo espacial  $P2_1/n$  mostra a existência de um plano de espelhamento-deslizamento ( $n$ ) perpendicular a direção cristalográfica  $[010]$ , eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos a direção cristalográfica  $[010]$ , e centros de inversão ( $\bar{1}$ ), conforme representado na Figura 59. O conteúdo de cela e os elementos de simetria do grupo espacial podem ser visualizados nesta figura, as moléculas mais claras estão mais distantes do observador.

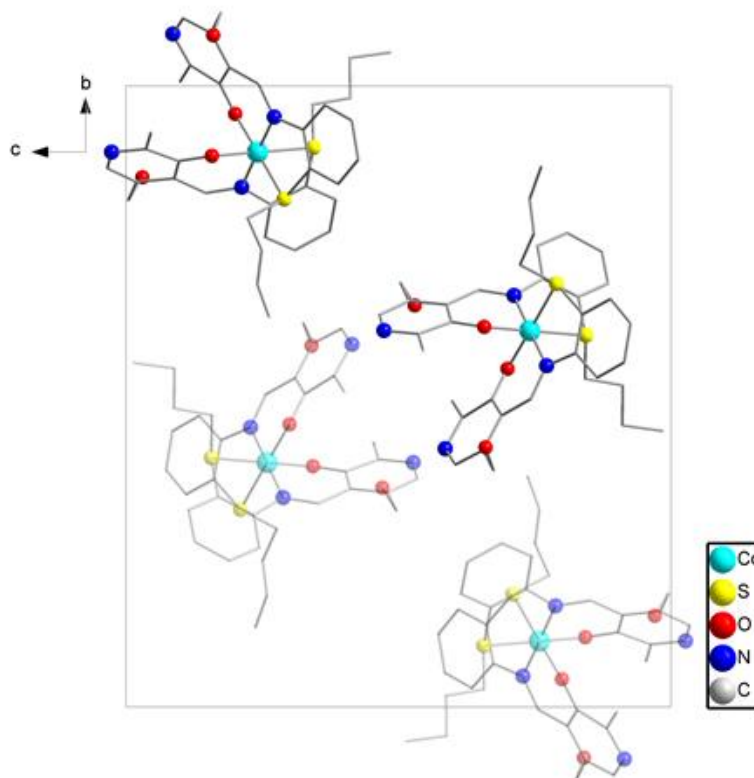


**Figura 59.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $[(\text{L4C})_2\text{Co}]\text{PF}_6$  na direção cristalográfica  $[010]$ . Os hidrogênios, o contra-íon e os solvatos de coordenação foram removidos para melhor visualização.

O diagrama correspondente ao grupo espacial  $P2_1/n$ , está destacado em cinza-claro. Este grupo espacial possui  $Z=4$ , e as coordenadas dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ , (3)  $-x, -y, -z$  e (4)  $x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ .



A projeção da cela na direção cristalográfica [100] (Figura 60) facilita a visualização do conteúdo, e dos elementos de simetria. Nesta figura, as moléculas mais claras correspondem às mesmas da figura anterior.



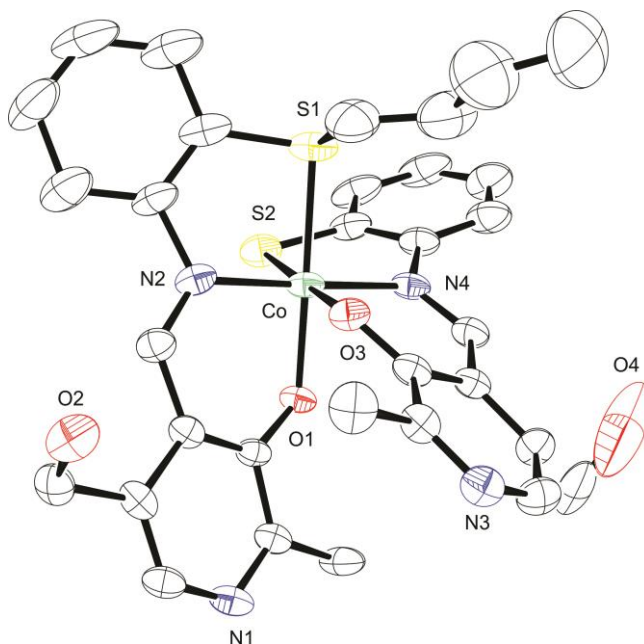
**Figura 60.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $[(L4C)_2Co]PF_6$  na direção cristalográfica [100]. Os hidrogênios, o contraíon e os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

#### 4.5.1.11. Complexo (L4C)(L4C')Co·MeOH

A análise por difração de raios X em monocristal evidencia que o complexo (L4C)(L4C')Co cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de extinções sistemáticas das reflexões da classe integral ( $hkl$ ) indicam um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária, e as extinções sistemáticas observadas nas reflexões zonais ( $h0l$ ,  $0kl$ ,  $hk0$ ) e seriais ( $0k0$ ,  $h00$ ,  $00l$ ) vinculam-se aos elementos de simetria  $c$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto (L4C)(L4C')Co pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria

de Laue  $2/m$ . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 13.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> o refinamento foi realizado por meio do programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 61, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo (L4C)(L4C')Co.



**Figura 61.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo (L4C)(L4C')Co, elipsoides a 50%. Foram omitidos os hidrogênios, e os solvatos de cristalização para melhor visualização.

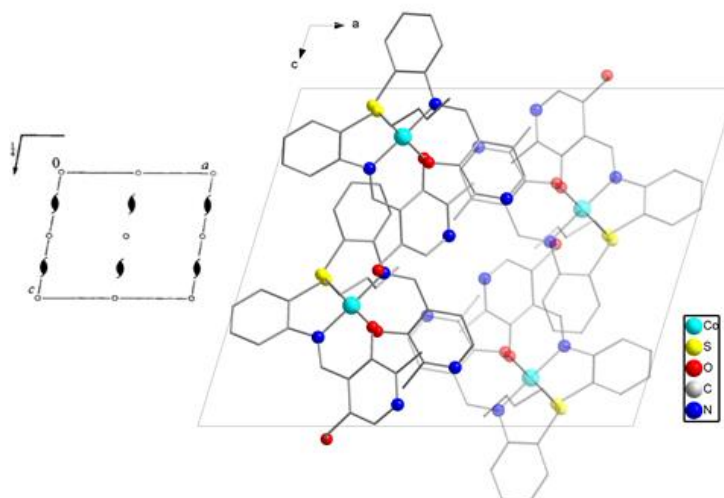
Neste complexo, pode-se evidenciar a existência de dois ligantes, um deles coordenado ao metal por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tio éter. E o outro (ligante) por um oxigênio fenolato, um nitrogênio azometínico e um tiolato, formado *in situ* pela cisão de uma ligação C-S. De forma que, o íon  $\text{Co}^{\text{III}}$  apresenta número de coordenação seis, com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida.

As distâncias e ângulos de ligação relacionadas à esfera de coordenação do metal, estão listadas na Tabela 22, estes valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)- $\text{Co}^{\text{III}}$ , O(fenolato)- $\text{Co}^{\text{III}}$ , S(tioéter)- $\text{Co}^{\text{III}}$  e S(tiolato)- $\text{Co}^{\text{III}}$  (Tabela 7).

**Tabela 22.** Comprimentos e ângulos de ligação do complexo (L4C)(L4C')Co.

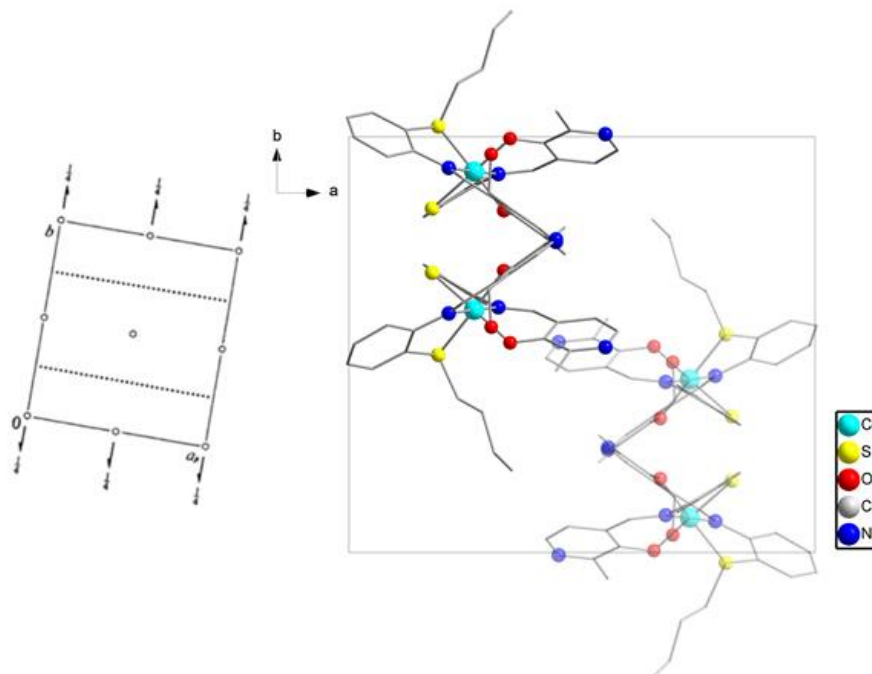
Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co-N(4)	1,897(5)	N(4)-Co-N(2)	178,17(19)
Co-N(2)	1,904(5)	N(4)-Co-O(1)	88,42(17)
Co-O(1)	1,906(3)	N(2)-Co-O(1)	93,35(18)
Co-O(3)	1,926(4)	N(4)-Co-O(3)	92,05(18)
Co-S(2)	2,2374(17)	N(2)-Co-O(3)	88,46(19)
Co-S(1)	2,2392(16)	O(1)-Co-O(3)	88,20(15)
		N(4)-Co-S(2)	87,32(15)
		N(2)-Co-S(2)	92,12(15)
		O(1)-Co-S(2)	93,16(11)
		O(3)-Co-S(2)	178,49(12)
		N(4)-Co-S(1)	91,70(14)
		N(2)-Co-S(1)	86,52(15)
		O(1)-Co-S(1)	178,44(12)
		O(3)-Co-S(1)	93,35(12)
		S(2)-Co-S(1)	85,29(7)

Este complexo possui  $Z=4$ , e as coordenadas dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x,y+1/2,-z+1/2$  (3)  $-x,-y-z$  e (4)  $x,-y+1/2,z+1/2$ . A projeção do conteúdo da cela com relação ao diagrama do grupo espacial  $P2_1/c$ , mostra a existência de um plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) perpendicular a direção cristalográfica  $[010]$ , eixos de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ) paralelos a direção cristalográfica  $[010]$ , e centros de inversão ( $\bar{1}$ ), conforme representado na Figura 62.



**Figura 62.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L4C)(L4C')Co, projeção da cela unitária  $[010]$ . Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

Na Figura 63, temos a projeção de cela na direção cristalográfica [001], nesta projeção é possível visualizar de forma mais completa o conteúdo de cela, e os elementos de simetria pelos quais estes se relacionam.



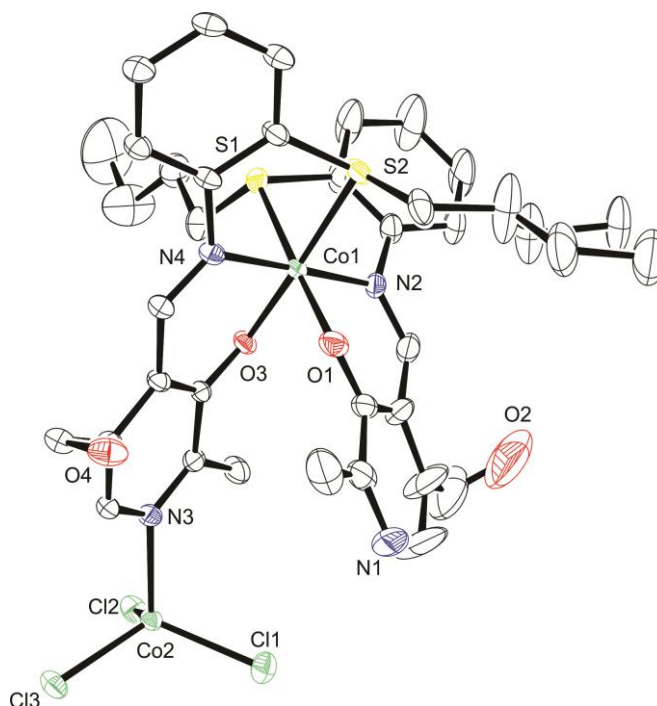
**Figura 63.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo (L4C)(L4C')Co, projeção da cela unitária [001]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

#### 4.5.1.12- Complexo $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\} \cdot 2CH_3CN \cdot H_2O$

A análise por difração de raios X de monocristal mostra que o complexo  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$  cristaliza no sistema monoclinico. As extinções sistemáticas das reflexões da classe integral  $(hkl)$  indicam um tipo de Bravais C para a cela unitária, enquanto as condições de reflexão zonais  $(h0l, 0kl, hk0)$  e seriais  $(0k0, h00, 00l)$  vinculam-se aos elementos de simetria  $c, b, n$  e  $2_1$ . A partir das informações contidas na *International Tables for Crystallography (ITC)*<sup>99</sup>, a respeito das condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$  pertence ao grupo espacial  $C2/c$ , um grupo espacial centrossimétrico, com simetria de Laue  $2/m$ . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial estão listadas na Tabela 11.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $C2/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2014<sup>100</sup> e o

refinamento dos dados foi realizado utilizando-se o programa SHELXL-2014<sup>100</sup>. Na Figura 64, temos uma representação ORTEP-3<sup>103</sup> da estrutura do complexo  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ .



**Figura 64.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular do complexo  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ , elipsoides a 50%. Os hidrogênios e os solvatos de cristalização foram omitidos para melhor visualização.

As distâncias e ângulos de ligação relacionadas à esfera de coordenação dos metais, estão listadas na Tabela 23. Para o cobalto com geometria octaédrica, os valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, para ligações N(azometínico)-Co<sup>III</sup>, O(fenolato)-Co<sup>III</sup> e S(tioéter)-Co<sup>III</sup>, enquanto para o cobalto com geometria tetraédrica, os valores das distâncias de ligação são mais consistentes com as distâncias de ligação para Cl(cloreto)-Co<sup>II</sup> e N(piridínico)-Co<sup>II</sup> (Tabela 7).

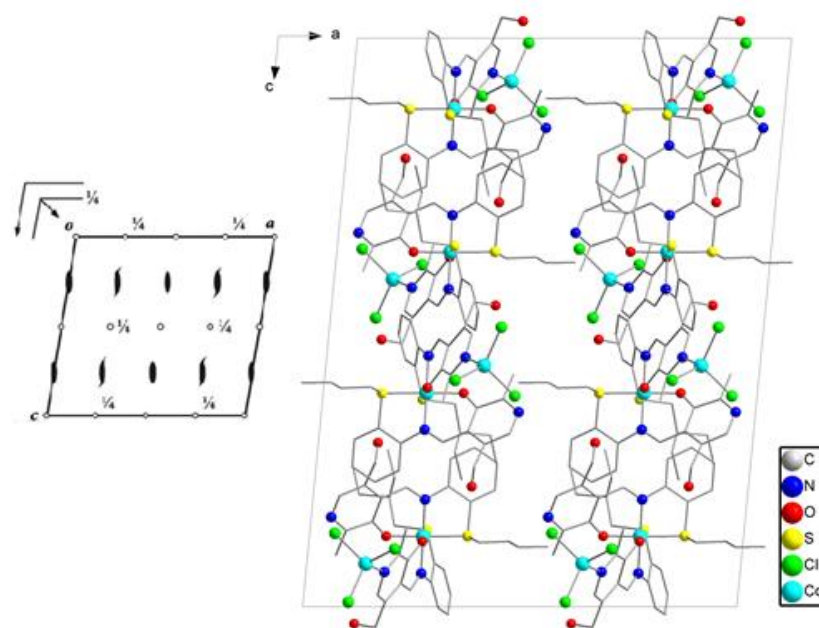
O esfera de coordenação do íon Co, no ambiente de coordenação octaédrico, é formada por dois oxigênios fenolato, dois nitrogênios azometínicos e dois tioéteres, provenientes de dois ligantes monoaniônicos. No ambiente de coordenação tetraédrico, a esfera de coordenação é formada por um nitrogênio piridínico e três ligantes cloreto. O complexo não apresenta carga, assim, levando em consideração as distâncias de ligação e a forte tendência dos íons Co<sup>II</sup> de adotarem a geometria tetraédrica, podemos deduzir que o íon de cobalto tetraédrico é Co<sup>II</sup>, e apresenta uma carga negativa. Enquanto o íon de cobalto octaédrico é Co<sup>III</sup>, e possui uma

carga positiva. Sendo outro complexo de natureza Zwitteriônica sintetizado neste trabalho.

**Tabela 23.** Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ .

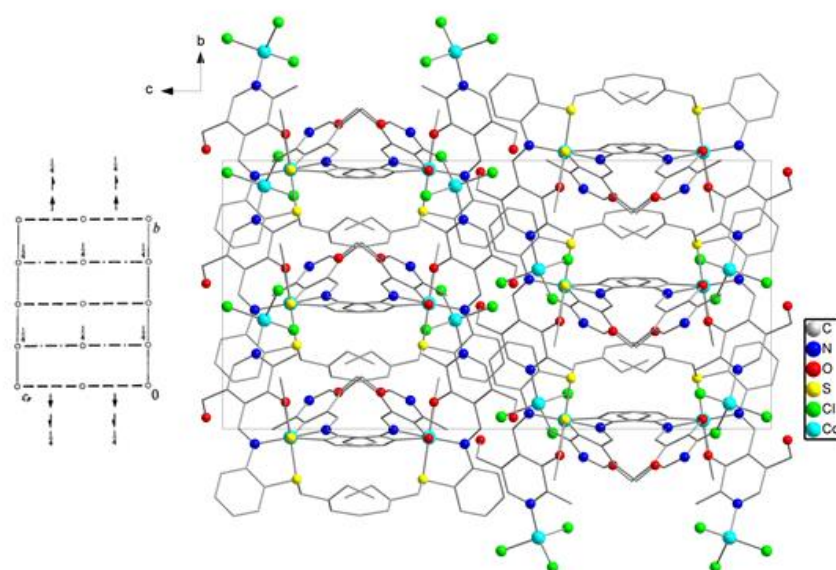
Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co(1)-N(2)	1,918(4)	O(3)-Co(1)-O(1)	90,14(14)
Co(2)-N(3)	2,066(3)	O(3)-Co(1)-N(2)	86,40(14)
Co(1)-N(4)	1,923(3)	O(1)-Co(1)-N(2)	92,77(16)
Co(1)-O(1)	1,882(3)	O(3)-Co(1)-N(4)	92,43(14)
Co(1)-O(3)	1,874(3)	O(1)-Co(1)-N(4)	87,08(15)
Co(1)-S(1)	2,2540(12)	N(2)-Co(1)-N(4)	178,82(15)
Co(1)-S(2)	2,2478(12)	O(3)-Co(1)-S(2)	176,42(10)
Co(2)-Cl(1)	2,2551(14)	O(1)-Co(1)-S(2)	93,43(11)
Co(2)-Cl(2)	2,2718(14)	N(2)-Co(1)-S(2)	93,16(11)
Co(2)-Cl(3)	2,2541(13)	N(4)-Co(1)-S(2)	88,02(11)
		O(3)-Co(1)-S(1)	91,93(10)
		O(1)-Co(1)-S(1)	177,90(10)
		N(2)-Co(1)-S(1)	87,01(12)
		N(4)-Co(1)-S(1)	93,18(11)
		S(2)-Co(1)-S(1)	84,50(5)
		N(3)-Co(2)-Cl(3)	105,65(11)
		N(3)-Co(2)-Cl(1)	104,93(10)
		Cl(3)-Co(2)-Cl(1)	113,53(5)
		N(3)-Co(2)-Cl(2)	111,10(11)
		Cl(3)-Co(2)-Cl(2)	109,03(5)
		Cl(1)-Co(2)-Cl(2)	112,36(5)

O diagrama do grupo espacial  $C2/c$  e a projeção do conteúdo de cela do complexo  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$  são mostrados na Figura 65. Perpendiculares a direção cristalográfica  $[010]$ , podemos observar a existência de um plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) e um plano de espelhamento-deslizamento ( $n$ ) a  $\frac{1}{4}$  do eixo  $b$ . Paralelamente à mesma, observamos um eixo de rotação de ordem 2 e um eixo de rotação-translação de ordem 2 ( $2_1$ ). Os centros de inversão encontram-se no plano, e a  $\frac{1}{4}$  do eixo cristalográfico  $b$ . Esta molécula possui  $Z= 8$ , e as posições dos objetos são (1)  $x,y,z$ , (2)  $-x,y,-z+\frac{1}{2}$  (3)  $-x,-y,-z$  (4)  $x,-y,z+\frac{1}{2}$  e a centralização  $(0,0,0)+, (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$ .



**Figura 65.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $[(L4C)CoCl_3](L4C)Co$ . Projeção da cela unitária [010]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização

Na Figura 65 há facilidade em reconhecer os elementos de simetria 2 e  $2_1$ , porém, para a melhor visualização dos planos de espelhamento deslizamento, a projeção [100] (Figura 66) tornar-se mais evidente.



**Figura 66.** Projeção Diamond<sup>102</sup> do conteúdo de cela do complexo  $[(L4C)CoCl_3](L4C)Co$ . Projeção da cela unitária [100]. Os hidrogênios, bem como os solvatos de cristalização foram removidos para melhor visualização.

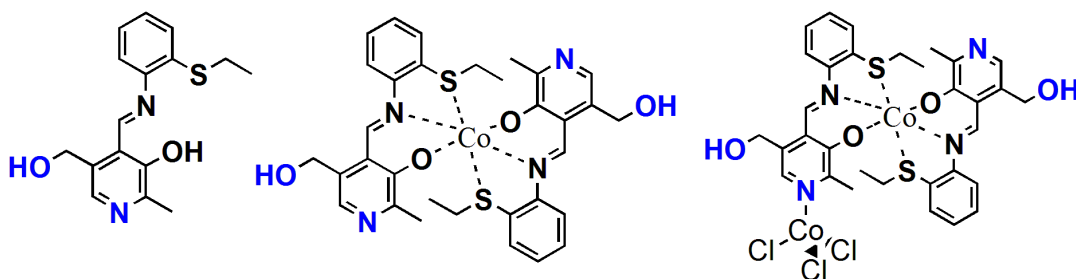
#### 4.5.2. Ligações de hidrogênio no estado sólido

Nos compostos estudados neste trabalho, as ligações de hidrogênio desempenham um papel fundamental na organização das moléculas no estado sólido, induzindo a formação de unidades diméricas e poliméricas. A difração de raios X em monocristal permite determinar com acurácia as distâncias e ângulos de ligação, logo, é possível estimar a força das ligações de hidrogênio estudadas por meio desta técnica. De acordo com Jeffrey<sup>101</sup>, as ligações de hidrogênio podem ser classificadas em fortes, moderadas e fracas, segundo os parâmetros listados na Tabela 24.

**Tabela 24.** Parâmetros usados para classificar as ligações de hidrogênio em fortes, moderadas e fracas.

Parâmetros/Força da ligação	Forte	Moderada	Fraca
Tipo de Interação	Forte caráter covalente	Eletrostática	Dispersão
Distância da ligação H...A (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	>2,2
Distância da ligação X-H...A (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	>3,2
X-H vs H...A	X-H ~ H...A	X-H < H...A	X-H << H...A
Direcionalidade	Forte	Moderada	Fraca
Ângulo de ligação (°)	170-180	>130	>90
Energia de ligação [Kcal.mol <sup>-1</sup> ]	14-40	4-15	<4

Observando-se os ligantes utilizados, nota-se que os átomos destacados em preto coordenam-se ao metal, e dificilmente poderiam formar ligações de hidrogênio. Enquanto aqueles destacados em azul são átomos com grande potencial para a formação de ligações de hidrogênio (Figura 67).

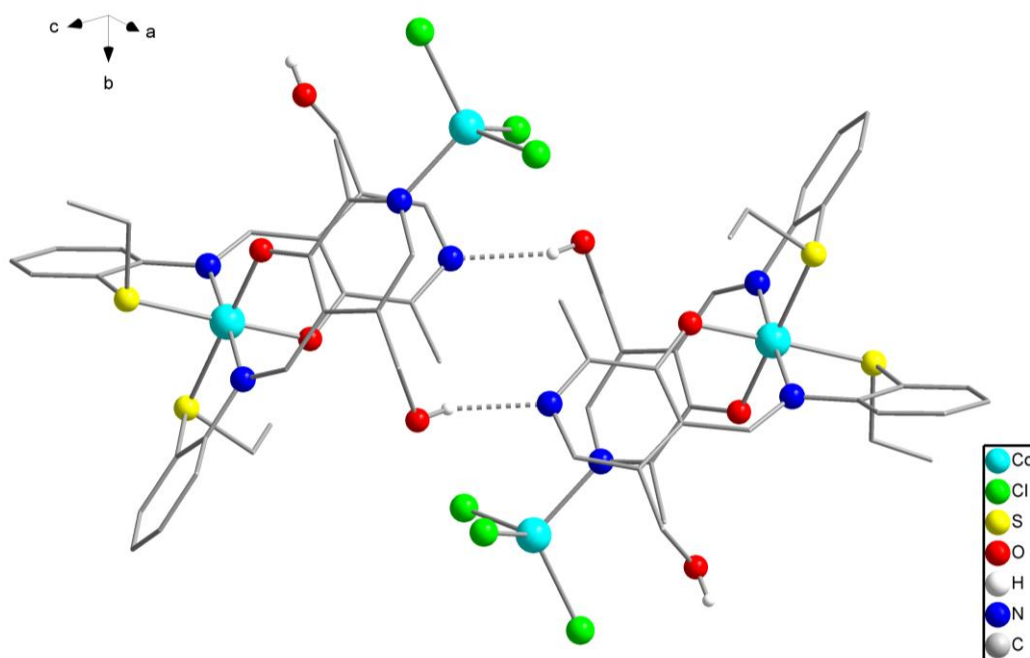


**Figura 67.** Átomos do ligante que podem formar ligações de hidrogênio (azul).



Os complexos  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$  e  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  formam dímeros no estado sólido (Figura 68), unidos por ligações de hidrogênio, enquanto os demais complexos formam estruturas em rede (unidas por ligações de hidrogênio), incluindo o solvente (metanol ou água).

O complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ , forma duas ligações de hidrogênio equivalentes com distâncias de ligação  $N_{\text{piridínico}} \cdots H-O_{\text{álcool}}$  iguais a 2,799 Å, e o complexo  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$ , forma um dímero análogo, com distâncias de ligação  $N_{\text{piridínico}} \cdots H-O_{\text{álcool}}$  de 2.796 Å.



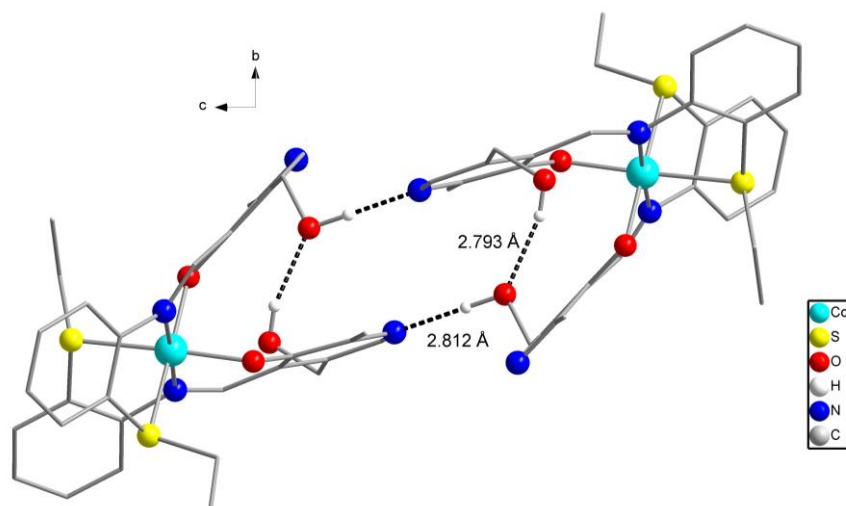
**Figura 68.** Ligações de hidrogênio no estado sólido, no complexo  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ . Os solvatos de cristalização, e os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio foram omitidos.

Os comprimentos e ângulos de ligação destas ligações de hidrogênio são mostrados na Tabela 25. A partir de seus valores, é possível atribuir estas ligações como sendo fortes, de acordo com os parâmetros adotados por Jeffrey (Tabela 24).

**Tabela 25.** Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio consideradas para os complexos  $\{[(LnC)CoCl_3](LnC)Co\}$ .

	<b>Ligação</b>	<b>Distância X-H...A (Å)</b>	<b>Distância H...A (Å)</b>	<b>Ângulo (°)</b>	
	$\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$	O-H...N	2,799	2,1360	137,911
	$\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$	O-H...N	2,796	2,016	158,53

O complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$  é outro exemplo interessante, em que os complexos formam dímeros, que conectam-se entre si ao longo de uma dimensão, neste caso, ao longo da direção cristalográfica  $[100]$  (Figura 69). Nesta projeção pode-se observar as ligações de hidrogênio envolvidas, a ligação N(piridínico)-OH(álcool) com comprimento de ligação 2,812 Å, e a ligação OH(álcool)-OH(álcool) com comprimento de ligação 2,793 Å.



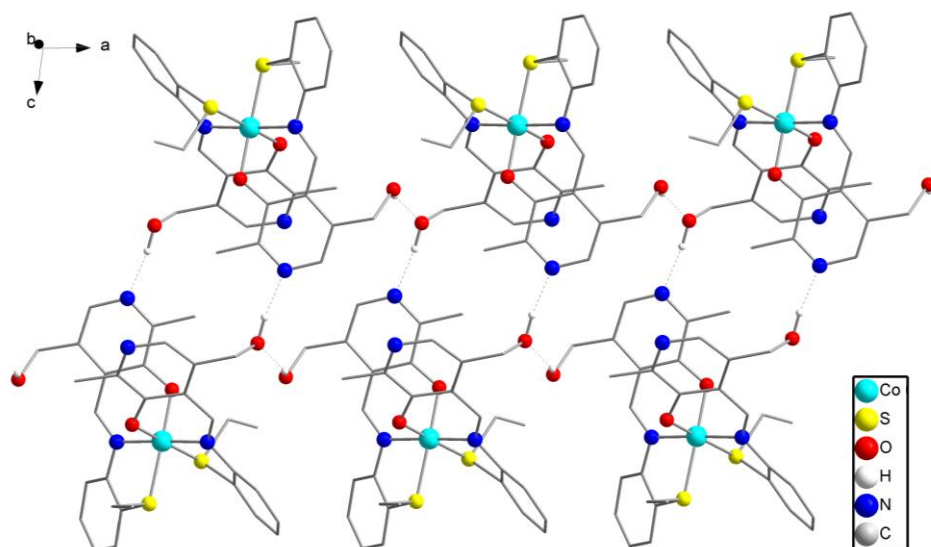
**Figura 69.** Moléculas do complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$  unidas por ligações de hidrogênio, no estado sólido (direção cristalográfica  $[100]$ ). Os solvatos de cristalização, e os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio foram omitidos

Estas distâncias e ângulos de ligação estão listadas na Tabela 26. A partir de seus valores e dos parâmetros estabelecidos por Jeffrey, elas podem ser consideradas ligações de hidrogênio fortes.

**Tabela 26.** Ligações de hidrogênio para o complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$ .

Ligação	Distância X-H...A (Å)	Distância H...A (Å)	Ângulo (°)
O <sub>álcool</sub> -H...N <sub>piridínico</sub>	2,812	1,857	172,64
O <sub>álcool</sub> -H...O <sub>álcool</sub>	2,793	2,056	149,51

Na Figura 70, temos uma projeção levemente deslocada da direção cristalográfica  $[010]$ , que permite observar uma cadeia de dímeros crescendo unidimensionalmente na direção  $[100]$ .



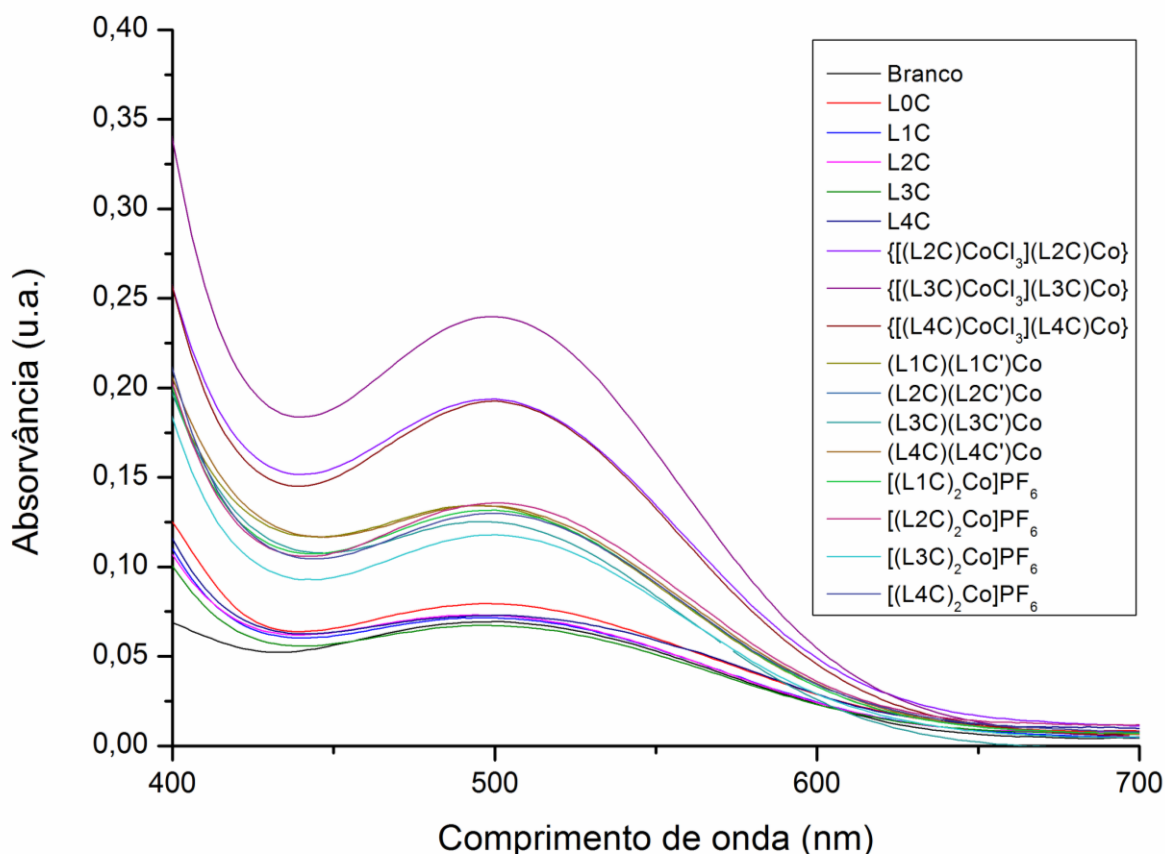
**Figura 70.** Moléculas do complexo  $[(L2C)_2Co]PF_6$  unidas por ligações de hidrogênio, no estado sólido (direção cristalográfica [010]). Os solvatos de cristalização, e os hidrogênios não envolvidos nas ligações de hidrogênio foram omitidos

Estruturas que crescem em duas e três dimensões também ocorrem em outros complexos obtidos, contudo, uma análise mais abrangente destas ligações está fora do escopo deste trabalho.

#### 4.6. Atividade Peroxidase

Os complexos e os ligantes foram testados quanto a sua capacidade de ativar o peróxido de hidrogênio para a oxidação do fenol, ou seja, como miméticos da peroxidase. Para tal, a reação entre o fenol e a 4-aminoantipirina foi monitorada espectrofotometricamente em 505 nm, visando quantificar a formação do cromóforo Fenol-(4-aminoantipirina).

A Figura 71, mostra os gráficos de absorvância, na região de 400 a 700 nm, obtidos após 30 h de reação. A partir destes resultados, foi possível traçar um perfil geral da atividade peroxidase dos compostos sintetizados neste trabalho, e correlacioná-la com a estrutura dos complexos obtidos.



**Figura 71.** Gráficos de absorvância para a reação; fenol + 4-aminoantipirina + peróxido de hidrogênio + catalisador. Após 30h de reação.

Os ligantes (L0C, L1C, L2C, L3C e L4C) não apresentaram atividade peroxidase, uma vez que, a quantidade do cromóforo Fenol-4-aminoantipirina formada foi muito semelhante a do branco. Os complexos octaédricos do tipo  $[(LnC)_2Co]PF_6$  e  $(LnC)(LnC')Co$  tiveram atividade peroxidase semelhante entre si, e esta foi consideravelmente superior a do branco. Mas, foram os complexos do tipo  $\{[(LnC)CoCl_3](LnC)Co\}$  que apresentaram-se como os melhores catalisadores para a atividade peroxidase, dentre os compostos sintetizados neste trabalho. Provavelmente sua reatividade está relacionada ao átomo de cobalto com geometria tetraédrica, pois, a atividade catalítica dos demais complexos foi consideravelmente menor nas condições utilizadas no experimento.

Possivelmente, o mecanismo da reação depende da formação de ligações Peróxido-Co, o que é desfavorecido nos complexos com geometria de coordenação octaédrica, e um mecanismo de esfera externa parece não ser eficaz para reações deste tipo.

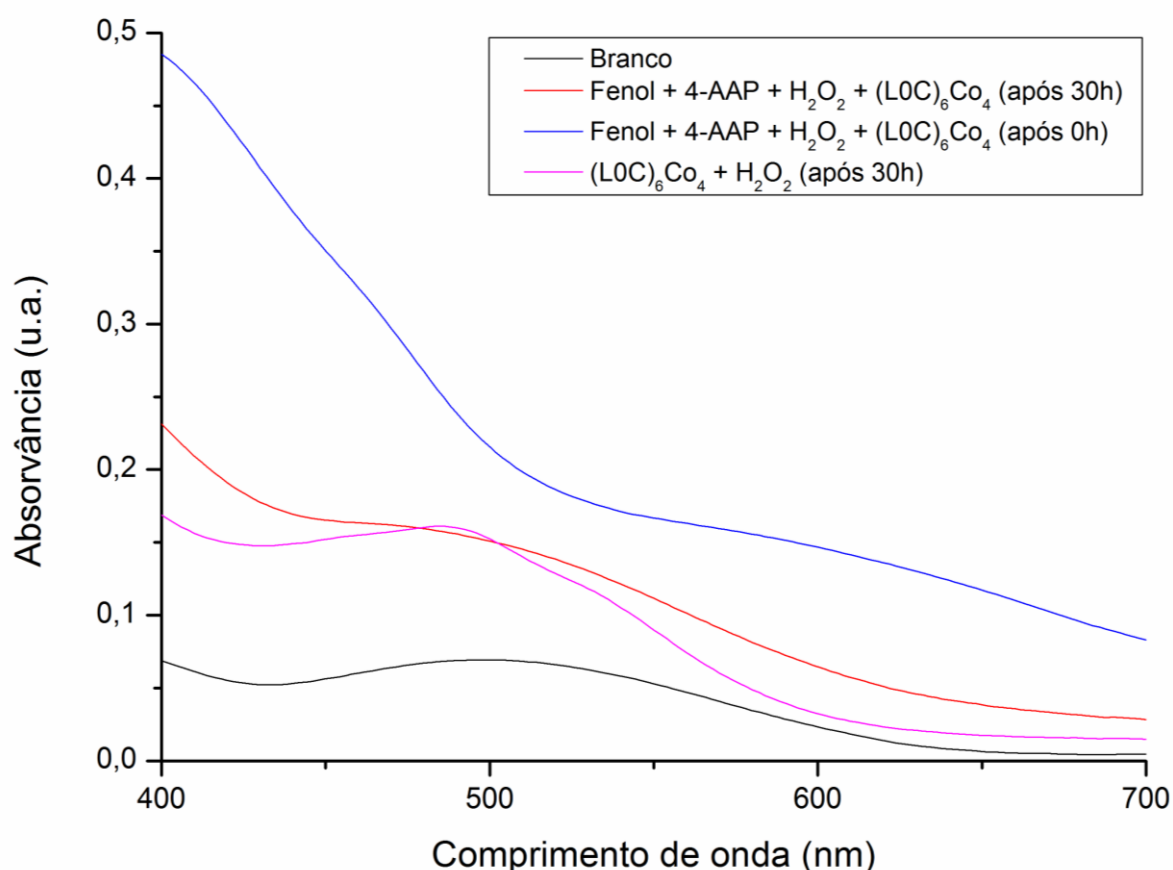
A Tabela 27, traz os valores numéricos de absorvância para uma melhor comparação da atividade peroxidase. Quanto maior o valor da absorvância, mais efetivo é o complexo como catalisador.

**Tabela 27.** Compostos utilizados como catalisadores para atividade peroxidase, e suas respectivas absorvâncias após 30h.

Catalisador	Absorvância após 30h
Branco	0,0689
L0C	0,0788
L1C	0,071
L2C	0,0722
L3C	0,0667
L4C	0,0727
$\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$	0,1924
$\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$	0,2382
$\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$	0,1912
(L1C)(L1C')Co	0,1319
(L2C)(L2C')Co	0,1327
(L3C)(L3C')Co	0,1238
(L4C)(L4C')Co	0,1295
$[(L1C)_2Co]PF_6$	0,1305
$[(L2C)_2Co]PF_6$	0,1351
$[(L3C)_2Co]PF_6$	0,1171
$[(L4C)_2Co]PF_6$	0,129

Entre os complexos do tipo  $\{[(LnC)CoCl_3](LnC)Co\}$ , também houveram diferenças relevantes, com o complexo  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  apresentando atividade peroxidase consideravelmente maior do que o  $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$  e o  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ . Considerando a natureza radicalar do mecanismo, é possível que esta diferença esteja correlacionada à solvatação dos intermediários formados, que pode facilitar ou dificultar a formação destes.

A atividade peroxidase do complexo  $(L0C)_6Co_4$  é mais difícil de ser avaliada por esta metodologia, uma vez que, o complexo apresenta uma absorvância considerável na região de 505 nm, além disso, foi mostrado que o complexo não é uma espécie estável em solução. A Figura 72 mostra graficamente algumas destas considerações.



**Figura 72.** Atividade peroxidase do complexo (L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>.

Nota-se que a absorvância inicial (linha azul) diminui em relação à absorvância final (linha vermelha), o que não está de acordo com a lógica da reação, pois a concentração inicial do cromóforo é zero, e esta deve aumentar, ou permanecer constante. Esta inconsistência pode ser explicada a partir dos dados da seção 4.2.1.2, que mostram que este complexo não é estável em solução, e que possivelmente ocorre dissociação do mesmo. No gráfico da Figura 72 também é mostrado o comportamento do complexo na presença de peróxido de hidrogênio após 30 horas de reação (as concentrações de peróxido de hidrogênio e complexo são iguais às concentrações utilizadas no ensaio para peroxidase). Logo, em virtude do comportamento atípico deste complexo em solução, metodologias espectrofotométricas não são adequadas para avaliar a atividade peroxidase deste complexo.

## **Capítulo 5- Parte Experimental**

## **Capítulo 5 – Parte Experimental**

### **5.1 – Materiais e Métodos**

#### **5.1.1 – Ponto de Fusão**

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho digital Micro Química modelo MQAPEF-301, pertencente ao laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria.

#### **5.1.2 – Espectrometria no Infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram obtidos através de um equipamento *Bruker Tensor-27 Sample Compartment RT- DLa-TGS*, janela espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , localizado no departamento de química da Universidade Federal de Santa Maria. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr.

#### **5.1.3 – Espectroscopia Eletrônica UV/Visível**

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis 1650-PC *Shimadzu*, em solução de dimetilformamida (DMF), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

#### **5.1.4. – Análise Elementar**

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP (Universidade de São Paulo – SP) utilizando um equipamento *Perkin-Elmer CHN 2400*.

#### **5.1.5. Ressonância magnética nuclear**

Os espectros de RMN foram obtidos em solução, por meio de um aparelho *Bruker BioSpin*, na frequência de 400 MHz, utilizando DMSO- $d_6$  e  $\text{CDCl}_3$  como



solvente (*Cambridge Isotope Laboratories Inc.*). O aparelho está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

### **5.1.5 – Difração de raios X em monocristal**

Coletaram-se os dados de raios X por meio de um *Bruker D8 Venture Photon* 100 equipado com uma microfonte de alto brilho  $K\alpha$  Mo pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Para tanto, empregou-se a radiação monocromática de Mo, com  $K\alpha$  de 0,71073 Å, obtida por meio de um monocromador de grafite e na temperatura de 100 K.

As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos utilizando o programa SHELXS-2014 e os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-2014 através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos não hidrogenóides foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinamentos com parâmetros anisotrópicos. Já os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. As projeções gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através do programa DIAMOND<sup>102</sup>.

## **5.2 – Procedimentos Experimentais**

### **5.2.1. Aspectos Gerais**

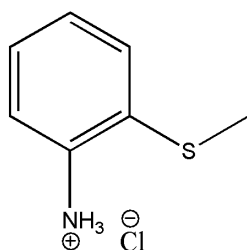
Os solventes e reagentes utilizados nas sínteses foram adquiridos comercialmente das empresas *Merck*, *Sigma-Aldrich* e *Fluka*. Todas as sínteses envolvendo os ligantes foram efetuadas em atmosfera de Ar, utilizando solvente seco quando especificado, os demais reagentes foram utilizados sem tratamento prévio. As cristalizações foram feitas em atmosfera aberta, a temperatura ambiente.

### **5.2.2. Síntese dos ligantes**

#### **5.2.2.1. Procedimento geral para a S-alquilação do 2-aminotiofenol.**

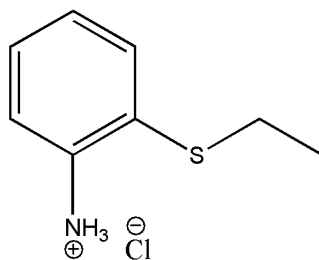
Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,0 mmol de 2-aminotiofenol (0,250 g) dissolvidos em 15,0 ml de metanol, e em seguida, 2,0 mmol de KOH (0,112 g). A mistura resultante foi aquecida até 50°C, e mantida sob agitação constante por 0,5 h. Após este período, uma solução metanólica (10,0 ml) contendo 2,0 mmol do halogeneto de alquila correspondente, foi adicionada gota a gota, e a mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por 3 h. Após este período, o metanol foi evaporado e a reação extraída com diclorometano (3 x 25,0 ml). O diclorometano foi evaporado, e o óleo resultante foi dissolvido em 10,0 ml de metanol e tratado com ácido clorídrico concentrado (até pH 2), o solvente foi evaporado, e o sólido resultante foi lavado 3 vezes com 15,0 ml de éter dietílico. E posteriormente recristalizado em metanol (20 ml), formando um sólido branco-acinzentado.

**a) 2-(metiltio)anilina.HCl**



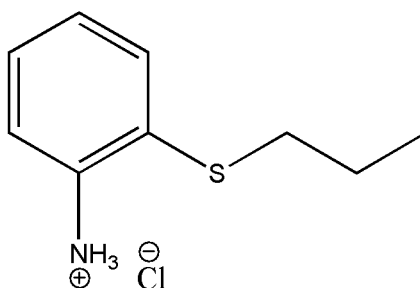
Rendimento: 57%. Ponto de fusão: 160-162°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 755,5 m, (C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 2865 s e 1512 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1566 m. H<sup>1</sup>RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 2,48 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7,30 (2H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,53 (2H, m, C-H<sub>aromático</sub>). C<sup>13</sup>RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 17,43 (CH<sub>3</sub>), 123,35 (C<sub>aromático</sub>), 127,60 (C<sub>aromático</sub>), 128,03 (C<sub>aromático</sub>), 131,0 (C<sub>aromático</sub>), 131,48 (C<sub>aromático</sub>), 133,41 (C<sub>aromático</sub>). Análise Elementar (%): Calculada; C(47,86), H(5,74), N(7,97). Encontrada; C(47,79), H(5,72), N(7,91).

**b) 2-(etiltio)anilina.HCl**



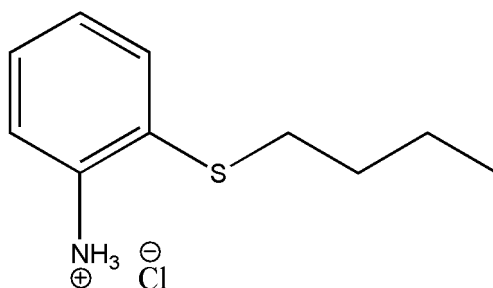
Rendimento: 68%. Ponto de fusão: 157-158°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 751,1 m, (C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 2846 s e 1507 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1558 m. H<sup>1</sup>RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 1,19 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 2,94 (2H, q, CH<sub>2</sub>), 5,54 (s, C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 7,21 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,30 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,44 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,53 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>). C<sup>13</sup>RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 14,59 (CH<sub>3</sub>), 28,90 (CH<sub>2</sub>), 122,51 (C<sub>aromático</sub>), 126,38 (C<sub>aromático</sub>), 127,44 (C<sub>aromático</sub>), 128,83 (C<sub>aromático</sub>), 133,86 (C<sub>aromático</sub>), 136,51 (C<sub>aromático</sub>). Análise Elementar (%): Calculada; C(50,65), H(6,38), N(7,38). Encontrada; C(50,66), H(6,35), N(7,34).

**c) 2-(propiltio)anilina.HCl**



Rendimento: 83%. Ponto de fusão: 150-153°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 748 s, (C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 2846s e 1473 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1572 m. H<sup>1</sup>RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 0,95 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 1,57 (2H, sexteto, CH<sub>2</sub>), 2,89 (2H, t, CH<sub>2</sub>), 5,27 (s, C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 7,20 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,28 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,42 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,50 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>). C<sup>13</sup>RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 13,47 (CH<sub>3</sub>), 22,47 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 36,82 (S-CH<sub>2</sub>), 122,25 (C<sub>aromático</sub>), 126,32 (C<sub>aromático</sub>), 127,92 (C<sub>aromático</sub>), 128,52 (C<sub>aromático</sub>), 133,51 (C<sub>aromático</sub>), 136,30 (C<sub>aromático</sub>). Análise Elementar (%): Calculada; C(53,06), H(6,93), N(6,88). Encontrada; C(53,00), H(6,92), N(6,82).

**d) 2-(butiltio)anilina.HCl**



Rendimento: 94%. Ponto de fusão: 141-143°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 761 m, (C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 2854 s e 1473 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1557 m. H<sup>1</sup>RMN

(DMSO-d<sub>6</sub>): 0,86 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 1,37 (2H, sexteto, CH<sub>2</sub>), 1,52 (2H, quinteto, CH<sub>2</sub>), 2,93 (2H, tripleto, CH<sub>2</sub>), 5,31 (s, C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 7,24 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,30 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,45 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,53 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>). C<sup>13</sup>RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 13,36 (CH<sub>3</sub>), 21,22 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 30,66 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 33,80 (S-CH<sub>2</sub>), 122,39 (C<sub>aromático</sub>), 126,54 (C<sub>aromático</sub>), 128,03 (C<sub>aromático</sub>), 128,06 (C<sub>aromático</sub>), 132,82 (C<sub>aromático</sub>), 135,15 (C<sub>aromático</sub>). Análise Elementar (%): Calculada; C(55,16), H(7,41), N(6,43). Encontrada; C(55,15), H(7,42), N(6,42).

### 5.2.2.2 Procedimento geral para a síntese das bases de Schiff

#### LOC. Síntese do LOC.

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 1,0 mmol de piridoxal (0,206 g) dissolvido em 10,0 ml de metanol. E em seguida, 1,0 mmol de 2-aminotiofenol dissolvido em 10 ml de metanol, foi adicionado no balão. A reação foi agitada a temperatura ambiente por 4 h. Ocorre a precipitação do ligante na forma de um sólido amarelo-claro. O sólido resultante foi filtrado, lavado três vezes com 15,0 ml de metanol e seco em dessecador.

#### LOC. 3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-tiofenil]imino]metil]].

Sólido amarelo-claro. Rendimento: 83%. Ponto de fusão: 175-176°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 742 m, (C=N) 1596 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1566 f, (C<sub>aromático</sub>-O) 1265 f. H<sup>1</sup>RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 2,40 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4,59 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6,78 (2H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 6,91 (1H, s, C-H<sub>aromático</sub>), 6,97 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,11 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>) 8,00 (1H, s, C<sub>(imina)</sub>-H). C<sup>13</sup>RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 18,49 (CH<sub>3</sub>), 58,60 (CH<sub>2</sub>-O), 111,39 (C<sub>aromático</sub>), 120,93 (C<sub>aromático</sub>), 121,39 (C<sub>aromático</sub>), 125,70 (C<sub>aromático</sub>), 127,30 (C<sub>aromático</sub>), 129,30 (C<sub>aromático</sub>), 133,68 (C<sub>aromático</sub>), 137,69 (C<sub>aromático</sub>), 146,19 (C<sub>aromático</sub>), 146,20 (C<sub>aromático</sub>), 150,61 (C<sub>imina</sub>). UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 293 (12475). Análise Elementar (%): Calculada; C(61,29), H(5,14), N(10,21). Encontrada; C(48,91), H(5,06), N(7,74).

**L1C-L4C.** Para os ligantes, L1C, L2C, L3C e L4C, a síntese foi feita conforme descrito a seguir:

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 1,1 mmol de piridoxal (0,224 g) dissolvidos em 10,0 mL de metanol, e em seguida, 1,0 mmol da amina correspondente dissolvida em 10,0 mL de metanol. A mistura resultante foi refluxada por 2 h sob agitação magnética, após este período, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, e 2.1 mmols de KOH (0,118g) dissolvidos em 5,0 ml de metanol foram adicionados. A reação foi agitada à temperatura ambiente por mais 15 minutos. Em seguida, o metanol foi evaporado sob pressão reduzida e o sólido foi lavado três vezes com 15,0 ml de água, três vezes com 15,0 ml de éter etílico e três vezes com 15 ml de hexano. O sólido resultante foi filtrado, recristalizado em metanol e seco em dessecador.

**L1C.** 3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2(metiltio)fenil]imino]metil]].

Sólido amarelo. Rendimento: 52%. Ponto de fusão: 184-185°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 754,6 m, (C=N) 1611 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1559 f, (C<sub>aromático</sub>-O) 1240 s.  $^1\text{H}$ RMN (DMSO- $d_6$ ): 2,45 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2,93 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4,6 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6,82 (2H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,03 (1H, s, C-H<sub>aromático</sub>), 7,15 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,24 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>) 8,14 (1H, s, C(imina)-H). UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 272 (15147). Análise Elementar (%): Calculada; C(62,48), H(5,59), N(9,71). Encontrada; C(62,46), H(5,60), N(9,73).

**L2C.** 3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2(etiltio)fenil]imino]metil]].

Sólido amarelo. Rendimento: 87%. Ponto de fusão: 133-134°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 750 m, (C=N) 1605.6 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1581 m, (C<sub>aromático</sub>-O) 1282 f.  $^1\text{H}$ RMN (DMSO- $d_6$ ): 1,22 (3H, t, CH<sub>3</sub>), 2,46 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3,08 (2H, q, CH<sub>2</sub>), 4,56 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 6,80 (2H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 6,95 (1H, s, C-H<sub>aromático</sub>), 7,00 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>), 7,21 (1H, m, C-H<sub>aromático</sub>) 8,6 (1H, s, C(imina)-H). UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 276 (11390). Análise Elementar (%): Calculada; C(63,55), H(6,00), N(9,26). Encontrada; C(63,52), H(6,02), N(9,25).

**L3C.** 3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(propiltio)fenil]imino]metil]].

Sólido amarelo. Rendimento: 74%. Ponto de fusão: 131-132°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 754,4 m, (C=N) 1606,7 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1582 f, (C<sub>aromático</sub>-O) 1286 m.  $^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,06 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,74 (2H, sexteto,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,58 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2,94 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 4,86 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7,23 (2H, m, C-Haromático), 7,29 (1H, m, C-Haromático), 7,37 (1H, m, C-Haromático), 7,90 (1H, s, C-Haromático), 9,16 (1H, s, C(imina)-H). UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  ( $\text{L mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))]: 276 (13363). Análise Elementar (%): Calculada; C(64,53), H(6,37), N(8,85). Encontrada; C(64,58), H(6,44), N(8,77).

#### **L4C. 3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2[[[2(butiltio)fenil]imino]metil]].**

Sólido amarelo. Rendimento: 63%. Ponto de fusão: 124-125°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 753,6 m, (C=N) 1607 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1582 m, (C<sub>aromático</sub>-O) 1287 m.  $^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,94 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1,48 (2H, sexteto,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1,71 (2H, q,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2,59 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2,95 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ), 4,87 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7,23 (2H, m, C-Haromático), 7,29 (1H, m, C-Haromático), 7,38 (1H, m, C-Haromático), 7,93 (1H, s, C-Haromático), 9,16 (1H, s, C(imina)-H). UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  ( $\text{L mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))]: 274 (16769). Análise Elementar (%): Calculada; C(65,42), H(6,71), N(8,48). Encontrada; C(65,44), H(6,77), N(8,40).

### **5.2.3 - Sínteses dos complexos**

#### **5.2.3.1. Complexo $(\text{LOC})_6(\text{Co})_4$ .**

Em um balão de fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,10 mmol do ligante LOC em 15,0 mL de metanol, e adicionou-se 0,20 mmol de trietilamina. Após 10 minutos, foi adicionado 0,07 mmols de  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e a solução foi mantida sob agitação magnética a 50 °C, durante 2 h. A solução resultante foi filtrada, e mantida em repouso por cinco dias, com a evaporação lenta do metanol ocorre a formação de cristais vermelho-escuros. Os cristais obtidos foram lavados com água, (três vezes de 5,0 ml) e diclorometano (três vezes de 10 ml), e em seguida secos em dessecador.

#### **$(\text{LOC})_6\text{Co}_4\cdot 2\text{MeOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$**

(3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-tiofenil]imino]metil]])<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>.

Rendimento: 58%. Ponto de fusão: >350°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 754,5 m, (C=N) 1582,1 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1559 m, (C<sub>aromático</sub>-O) 1241 m. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 270 (142182). Análise Elementar (%): Calculada; C(52,92), H(4,23), N(8,61). Encontrada; C(56,28), H(5,63), N(8,40).

### 5.2.3.2. Complexos do tipo [(LnC)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>.

Em um balão de fundo redondo, foram dissolvidos 0,10 mmol do ligante correspondente em 15,0 ml de metanol, e adicionou-se 0,10 mmol de trietilamina. Em seguida, foi adicionado 0,05 mmols do complexo CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e 0,1 mmol de KPF<sub>6</sub>, a solução foi mantida sob agitação magnética a temperatura de 60°C, durante 2 h. Após a reação, a solução resultante foi filtrada, e mantida em repouso por aproximadamente quatro dias (para o complexo [(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>, foram adicionados 2,0 ml de etanol e 2 ml de acetonitrila a esta solução), após a evaporação lenta do solvente ocorre a formação de cristais vermelho-escuros. Os cristais obtidos foram lavados com água (três vezes de 10,0 ml) e diclorometano (três vezes 10 ml), e em seguida secos em dessecador.

#### [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O

{(3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2(metiltio)fenil]imino]metil]])<sub>2</sub>Co(III)}PF<sub>6</sub>  
Rendimento: 71%. Ponto de fusão: >350°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 770,3 m, (C=N) 1603,3 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1573 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1268 m, (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 841.5 f. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 274 (37908). Análise Elementar (%): Calculada; C(44,23), H(4,21), N(6,88). Encontrada; C(45,20), H(4,37), N(6,98).

#### [(L2C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>.

{(3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(etiltio)fenil]imino]metil]])<sub>2</sub>Co(III)}PF<sub>6</sub>

Rendimento: 78%. Ponto de fusão: 287°C (decomposição). Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 771,5 m, (C=N) 1604,8 m, (C=C<sub>aromático</sub>)1573 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1266 m, (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 845,5 f. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 266 (37832).

Análise Elementar (%): Calculada; C(47,65), H(4,25), N(6,95). Encontrada; C(47,32), H(4,20), N(6,94).

#### **[(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>.**

{(3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(propiltio)fenil]imino]metil]])<sub>2</sub>Co(III)}PF<sub>6</sub>

Rendimento: 86%. Ponto de fusão: >350°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 771,4 m, (C=N) 1605 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,6 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1266 m, (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 840,4 f. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 274 (35597). Análise Elementar (%): Calculada; C(48,92), H(4,59), N(6,71). Encontrada; C(48,47), H(4,84), N(6,45).

#### **[(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>·EtOH·CH<sub>3</sub>CN**

{(3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2(butiltio)fenil]imino]metil]])<sub>2</sub>Co(III)}PF<sub>6</sub>

Rendimento: 90%. Ponto de fusão: 250°C (decomposição). Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 770,3 m, (C=N) 1604,2 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,5 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1268 m, (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 841 f. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 276 (43853). Análise Elementar (%): Calculada; C(50,58), H(5,41), N(7,37). Encontrada; C(51,55), H(5,54), N(7,71).

#### **5.2.3.3. Complexos do tipo (LnC)(LnC')Co.**

Em um balão de fundo redondo, foram dissolvidos 0,10 mmol do ligante correspondente (em 15,0 ml) de metanol, e adicionou-se 0,10 mmol de trietilamina. Em seguida, foi adicionado 0,05 mmols de acetato de cobalto (II), e a solução foi mantida sob agitação magnética a temperatura de 60 °C por 3 h. Durante este período, a cada hora foi borbulhado ar atmosférico na mistura reacional, por meio de uma bomba. Após a reação, a solução resultante foi filtrada.

No caso do complexo (L2C)(L2C')Co foram adicionados 5 mL de THF à solução resultante, e para o complexo (L4C)(L4C')Co 5 mL de acetonitrila. As respectivas soluções foram mantidas em repouso por aproximadamente cinco dias, e após a lenta evaporação do solvente, ocorre a formação de cristais vermelho-



escuras. Os cristais obtidos foram lavados com água (três vezes de 10 ml) e clorofórmio (três vezes de 5 ml), e em seguida, secos em dessecador.

### **(L1C)(L1C')Co·4H<sub>2</sub>O**

{3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2(metiltio)fenil]imino]metil]],3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[[2-(mercaptofenil)imino]metil]}Co(III).

Rendimento: 25%. Ponto de fusão: >350°C (decomposição). Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 764,3 m, (C=N) 1602,2 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1572,9 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1266 m. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 272 (38886). Análise Elementar (%): Calculada; C(50,43), H(5,11), N(8,11). Encontrada; C(48,75), H(5,30), N(8,18).

### **(L2C)(L2C')Co·THF·CH<sub>3</sub>CN**

{3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(etiltio)fenil]imino]metil]],3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[[2-(mercaptofenil)imino]metil]}Co(III).

Rendimento: 17%. Ponto de fusão: 315°C (decomposição). Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 756,1 m, (C=N) 1604,2 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,8 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1264,7 m. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 272 (43345). Análise Elementar (%): Calculada; C(57,98), H(5,41), N(9,39). Encontrada; C(56,67), H(5,39), N(9,43).

### **(L3C)(L3C')Co·MeOH**

{3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(propiltio)fenil]imino]metil]],3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[[2-(mercaptofenil)imino]metil]}Co(III).

Rendimento: 15%. Ponto de fusão: 240°C (decomposição). Principais bandas no IR (pastilha KBr, cm<sup>-1</sup>): (C-S) 754,3 m, (C=N) 1604,2 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,7 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1267 m. UV-Vis [DMF, λ<sub>max</sub> (nm) (ε<sub>max</sub> (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 266 (47536). Análise Elementar (%): Calculada; C(56,63), H(5,20), N(8,25). Encontrada; C(57,95), H(5,40), N(9,37).

### **(L4C)(L4C')Co-MeOH**

{3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(butiltio)fenil]imino]metil]],3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[[[2-(mercaptofenil)imino]metil]]}Co(III).

Rendimento: 15%. Ponto de fusão: >350°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 755,4 m, (C=N) 1603,9 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,8 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1266,8 m. UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 266 (44123). Análise Elementar (%): Calculada; C(57,22), H(5,38), N(8,09). Encontrada; C(57,23), H(5,35), N(8,11).

### **5.2.3.4. Complexos do tipo {[LnC)CoCl<sub>3</sub>](LnC)Co}.**

Para a síntese destes complexos, as reações foram feitas *in situ*. Em um balão de fundo redondo, contendo 20,0 mL de acetonitrila, foram adicionados 0,10 mmol de piridoxal e 0,10 mmol da amina correspondente. A mistura resultante foi aquecida até 70 °C e mantida sob agitação magnética por 30 minutos. Após este período, 0,30 mmols de trietilamina foram adicionados, e após a dissolução do sólido amarelo, foram adicionados 0,10 mmols de CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. A mistura resultante foi mantida sob agitação magnética por 3 h a 70 °C. Após a reação, a solução foi filtrada, e mantida em repouso por cinco dias, com a evaporação lenta da acetonitrila ocorre a formação de cristais vermelho-escuros.

### **{[(L2C)CoCl<sub>3</sub>](L2C)Co}.**

{Co(II), triclouro-{3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(etiltio)fenil]imino]metil]], 3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(etiltio)fenil]imino]metil]]}Co(III).

Rendimento: 57%. Ponto de fusão: >350°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 766,5 m, (C=N) 1604,3 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,7 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1270 m. UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  (L mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>))]: 267 (50144). Análise Elementar (%): Calculada; C(46,47), H(4,14), N(6,77). Encontrada; C(46,57), H(4,66), N(6,54).

### **{[(L3C)CoCl<sub>3</sub>](L3C)Co}·CH<sub>3</sub>CN**

{Co(II),triclouro-{3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2(propiltio)fenil]imino]metil]], 3-piridinametanol, 5-hidróxi-6-metil-4-[2-[[[2-(propiltio)fenil]imino]metil]]}Co(III).

Rendimento: 46%. Ponto de fusão: >350°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 765,7 m, (C=N) 1604,5 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,8 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1271,5 m. UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  ( $\text{L mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))]: 267 (66092). Análise Elementar (%): Calculada; C(48,25), H(4,61), N(7,82). Encontrada; C(45,81), H(4,73), N(6,39).

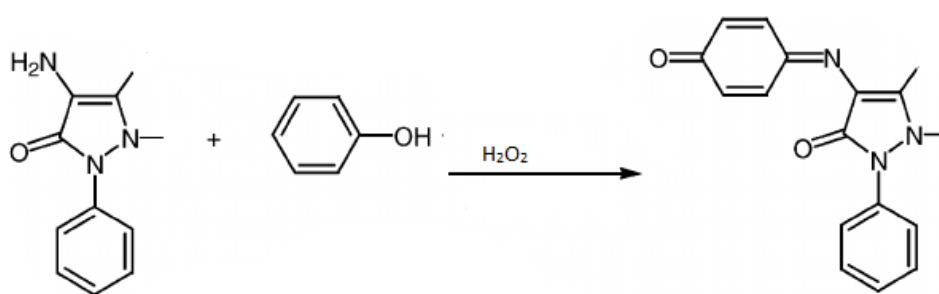
### **{[(L4C)CoCl<sub>3</sub>](L4C)Co}·2CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O**

{Co(II),triclouro-{3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2[[[2(butiltio)fenil]imino]metil]],3-piridinametanol,5-hidróxi-6-metil-4-[2[[[2(butiltio)fenil]imino]metil]]}Co(III).

Rendimento: 63%. Ponto de fusão: >350°C. Principais bandas no IR (pastilha KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (C-S) 768,9 m, (C=N) 1602,8 m, (C=C<sub>aromático</sub>) 1573,5 fr, (C<sub>aromático</sub>-O) 1271,7 m. UV-Vis [DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon_{\text{max}}$  ( $\text{L mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))]: 271 (42323). Análise Elementar (%): Calculada; C(48,86), H(5,13), N(8,55). Encontrada; C(44,2), H(5,39), N(5,76).

### **5.3. Atividade peroxidase**

A atividade peroxidase foi medida monitorando-se espectrofotometricamente a absorvância relativa ao cromóforo Fenol-(4-aminoantipirina), em 505 nm (Figura 73). A metodologia utilizada é uma versão modificada daquela utilizada por Huang<sup>78</sup>.



**Figura 73.** Reação de formação do cromóforo quinona-imida.

As soluções estoque de fenol e 4-aminoantipirina, foram feitas dissolvendo-se as massas correspondentes em uma solução de tampão fosfato (PBS) 0,1 M, pH= 7,0. As concentrações finais foram determinadas espectrofotometricamente; fenol, 0,0039 M [PBS 0,1 M,  $\lambda$ (nm), ( $\epsilon$ ( $\text{L mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ))]: 274 (2022,9), 4-aminoantipirina,

0,0063 M [PBS 0,1 M,  $\lambda(\text{nm})$ , ( $\epsilon(\text{L mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ ): 250 (11439)]. A solução de peróxido de hidrogênio 2,00 M foi feita por diluição da solução disponível comercialmente com água. E as soluções dos complexos (e ligantes) de concentração 0,001456 M, foram feitas em DMF e calibradas espectrofotometricamente (os valores de absorvidade molar estão disponíveis na seção 5.2.).

Os reagentes foram adicionados em uma cubeta de quartzo, de modo que a concentração dos mesmos no início da reação foi; fenol  $2.58 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , 4-aminoantipirina  $1,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , peróxido de hidrogênio  $9,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e complexo (ou ligante)  $9,65 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . O início da reação é contado a partir da adição do peróxido de hidrogênio, esta reação foi conduzida a temperatura ambiente, na ausência de luz. O experimento branco foi feito na ausência do catalisador (complexo ou ligante).

A absorvância da solução neste comprimento de onda é proporcional a concentração do cromóforo formado. Assim, terá uma atividade catalítica melhor, o complexo que catalisar a formação de uma maior quantidade de cromóforo após 30 horas.

## **Capítulo 6- Conclusões**

## Capítulo 6 – Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados cinco ligantes do tipo base de Schiff derivados do piridoxal e a partir destes foram obtidos 12 novos complexos de cobalto. Os complexos obtidos foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, visando elucidar sua estrutura molecular.

Os complexos com ligantes contendo funções tioéter (L1C-L4C) apresentaram algumas peculiaridades, com destaque para a cisão de ligações C-S e a formação de complexos dinucleares. Foram identificadas alternativas mais práticas do que aquelas apontadas na literatura, para controlar a ocorrência ou não, da cisão da ligação C-S, isso foi feito utilizando-se sais de cobalto contendo trifetilfosfina. Na presença de trifetilfosfina (proveniente do  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  não ocorreu cisão das ligações C-S, enquanto com os sais  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou o  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a cisão de ligações C-S foi observada. Com relação aos complexos dinucleares, a sua formação ocorre apenas quando acetonitrila é utilizada como solvente e o sal de cobalto utilizado é o  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O ligante L0C, por sua vez, deu origem a um complexo tetranuclear de cobalto, em que, todos os tiolatos coordenaram-se em ponte ( $\mu$ ) aos metais, formando uma estrutura em gaiola. Sendo este, um comportamento com poucos precedentes na literatura para este tipo de ligante.

A análise das distâncias de ligação metal-ligante, obtidas por difração de raios X, e as medidas voltamétricas dos complexos mononucleares e do complexo  $(\text{L0C})_6\text{Co}_4$ , indicam que os mesmos são complexos de  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Para os complexos dinucleares esta atribuição é difícil. Porém, a forte tendência do  $\text{Co}^{\text{II}}$  formar complexos tetraédricos e a concordância das distâncias de ligação ligante-metal para este estado de oxidação tornam outra possibilidade improvável.

Os complexos dinucleares apresentaram atividade peroxidase considerável, possivelmente devido à maior acessibilidade do peróxido de hidrogênio ao cobalto com geometria tetraédrica. A atividade peroxidase dos complexos mononucleares foi modesta comparando-se com os complexos dinucleares, indicando que um mecanismo de esfera externa não é eficiente para esta reação. A atividade peroxidase do complexo  $(\text{L0C})_6\text{Co}_4$  não pôde ser mensurada pela metodologia utilizada, devido a intensa absorção do complexo em 505 nm e sua instabilidade em solução.

## **Capítulo 7- Perspectivas**

## Capítulo 7- Perspectivas

Podem-se destacar dois pontos principais deste trabalho que merecem atenção especial. A síntese dos complexos com os ligantes L1C-L4C, por envolver algumas reações não usuais e a metodologia para a avaliação da atividade peroxidase que pode ser estendida a outros substratos fenólicos.

- **Síntese**

Foi observado que a cisão da ligação C-S ocorre em grupos alquila não ramificados (S-CH<sub>3</sub>, S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> e S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>). Assim, a utilização de tioéteres com grupos alquila ramificados, tais como, S-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> e S-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pode ser interessante para agregar informações experimentais que possam indicar um mecanismo reacional plausível.

O fato da cisão da ligação C-S não ocorrer quando utiliza-se o CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como fonte de íons Co<sup>II</sup> levanta questões acerca do papel da PPh<sub>3</sub> nesta reação, logo, torna-se importante a realização de reações envolvendo outras fosfinas, com diferentes características estereoeletrônicas.

- **Peroxidase**

O fenol foi a molécula utilizada como modelo para a avaliação da atividade peroxidase, é conhecido que outras classes de compostos derivadas do fenol (cresóis e fenóis halogenados) reagem de forma análoga com a 4-aminoantipirina. E desta forma, constituem alternativas para avaliar a atividade peroxidase de substratos com diferentes efeitos estereoeletrônicos.

A atividade peroxidase do complexo (L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub> não pôde ser avaliada pela metodologia utilizada. Contudo, esta avaliação pode ser feita por outros métodos, além do espectrofotométrico, sendo a cromatografia líquida de alta eficiência um dos mais promissores.



## **8- Referências bibliográficas**

## 8. Referências bibliográficas

1. C. Celik, M. Tumer, S. Serin. *Synth, React. Inorg. Met. Org. Nano-Met. Chem.* 32, **2002**, 1839-1854.
2. L. Lekha, K.K. Raja, G. Rajagopal, D. Easwaramoorthy. *J. Organomet. Chem.* 753, **2014**, 72-80.
3. N. Karabocek, S. Karabocek, F. Kormali. *Turk, J. Chem.* 31, **2007**, 271-277.
4. A. Patra, S. Sarkar, M.G.B. Drew, E. Zangrando, P. Chattopadhyay. *Polyhedron*, 28, 1261, **2009**.
5. D. Gong, B. Wang, X. Jia, X. Zhang. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4169-4178.
6. M. Kalita, K.J. Tamuli, P. Barman, B. Sarma, R. Baruah, H. P.D. Boruah. *Polyhedron* 97, **2015**, 140–147.
7. M. Mary Sheeba, S. Preethi, A. Nijamudheen, M. Muthu Tamizh, A. Datta, L. Farrugia, R. Karvembu. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**.
8. H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir. *Synthetic Metals* 161, **2012**, 2765-2775.
9. X. Zhong, J. Yi, J. Sun, H.L. Wei, W.S. Liu, K.B. Yu. *Eur. J. Med. Chem* 41, **2006**, 1090–1092.
10. S.A. Patil, V.H. Naik, A.D. Kulkarni, P.S. Badami. *Spectrochim. Acta, Part A*, 75, 347, **2010**.
11. S. Adsule, V. Barve, D. Chen, F. Ahmed, Q.P. Dou, S. Padhye, F. H. Sarkar. *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 7242-7246.
12. S. Sarkar, K. Dey. *Spectrochim. Acta A*, 62, **2005**, 383–393.
13. J.S. Casas, D. Couce, J. Sordo. *Coordin. Chem. Rev.* 256, **2012**, 3036–3062.
14. S. Sharif, D. Schagen, M.D. Toney, H.-H. Limbach. *J. Am. Chem. Soc.* 129, **2007**, 4440.
15. M.D. Toney. *Arch. Biochem. Biophys* 433, **2005**, 279–287.
16. E.C. Niederhoffer, J.H. Timmons, A.E. Martel, *Chem. Rev.* 84, **1984**, 137–203.
17. C. Bianchini, R.W. Zoellner. *Adv. Inorg. Chem.* 44, **1997**, 263–339.
18. F. Van de Velde, F. van Rantwijk, Sheldon, R. A. *TRENDS Biotechnol.* **2001**, 19, pp. 73-80.

19. Ray C., Dutta S., Sarkar S., Sahoo R., Roy A., Pal T.; *J. Mater. Chem. B*, **2014**, 2, 6097.
20. A. Córdoba, N. Alasino, M. Asteasuain, I. Magario, M.L. Ferreira. *Chem. Eng. Sci.* 129, **2015**, 249–259.
21. Liu Q., Yang Y., Li H., Zhu R., Shao Q., Yang S., Xu J.; *Biosens. Bioelectron.* 64, **2015**, 147–153.
22. P.J. Deuss, K. Barta. *Coordin. Chem. Rev.*, **2015**.
23. J. S. Van Dyk, B. I. Pletschke. *Biotechnol. Adv.* 6, **2012**, 1458-80.
24. J. G. Linger, D. R. Vardon, M. T. Guarnieri, E. M. Karp, G. B. Hunsinger, M. A. Franden, C.W. Johnson, G. Chupka, T. J. Strathmann, P. T. Pienkos, G. T. Beckham, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, **2014**, 12013-12018.
25. T. Kleine, J. Buendia, C. Bolm, *Green Chem.* 15, **2013**, 160-166.
26. N. Meine, R. Rinaldi, F. Schuth, *Chem. Sus. Chem.* 5, **2012**, 1449-1454.
27. S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27, **2013**, 546-558.
28. M. P. Pandey, C.S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* 34, **2011**, 29-41.
29. W-B. Wu, J-M Huang, *J. Org. Chem.* 79, 21, **2014**, 10189-10195.
30. R. B. N. Baiq, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.*, 41, **2012**, 1559-1584.
31. J. Mottweiler, T. Rinesch, C. Besson, J. Buendia, C. Bolm. *Green Chem.*, **2015**, 17, 5001–5008.
32. A. Aguiar, A. Ferraz, *Química Nova*, 34, 2011, (10), 1729-1738.
33. K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1420–1450.
34. P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410–421.
35. Y.C. Yongming, X. Dong, Y. Li, Z. Li, W. Chen, *Eur. J. Med. Chem.* 58, **2012**, 323-331.
36. G.B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil, P.S. Badami, *Eur. J. Med. Chem.* 43, **2008**, 2639-2649.
37. K.P. Balasubramanian, K. Parameswari, V. Chinnusamy, R. Prabhakaran, K. Natarajan. *Spectrochim. Acta, Part A*, 65, 678, **2006**.
38. R.M. Stoop, A. Mezzetti. *Green Chem.*, **1999**, 1, 39-41.
39. U. Casellato, P. Vigato, M. Vidali. *Coord. Chem. Rev.* 23, **1977**, 31-117.
40. D.P. Halbach, C.G. Hamaker, *J. Organomet. Chem.* 691, **2006**, 3349.
41. J.D.G. Correia, A. Domingos, I. Santos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1523.

42. E.M. McGarrigle, D.G. Gilheany, *Chem. Rev.* 105, **2005**, 1563.
43. P.G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* 33, **2004**, 410.
44. P. Bhattacharyya, M.L. Loza, J. Parr, A.M.Z. Slawin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2917.
45. C.-M. Che, J.-S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* 97, **2003**, 242.
46. B.K. Santra, P.A.N. Reddy, M. Nethaji, A.R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* 41, **2002**, 1328.
47. B.K. Santra, P.A.N. Reddy, M. Nethaji, A.R. Chakravarty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 3553-3555.
48. S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj. *Coord. Chem. Rev.* 160, **1997**, 191-235.
49. S. E. Livingstone. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1965**, 19, 386-425.
50. H.B. Kraatz, H. Jacobsen, T. Ziegler, P. M. Boorman. *Organometallics*, **1993**, 12, 76-80.
51. S. G. Murray, F. R. Hartley. *Chem. Rev.* **1981**. 81. 365-414.
52. A.M. Masdeu-Bultó et al. *Coord. Chem. Rev.* 242, **2003**, 159-201.
53. Norman Kharasch, Ajit S. Arora. *Phosphorus Sulfur and Relat. Elem.* **1976**, 2:1-3, 1-50.
54. M. C. Carreño. *Chem. Rev.* **1995**. 95. 1717-1760.
55. M.M. Tamizh, K. Mereiter, K. Kirchner, B.R. Bhat, R. Karvembu, *Polyhedron* 6, **2009**, 2157.
56. S. B. Nimse, D. Pal. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 27986–28006.
57. E. M. Gale, A. C. Simmonett, J. Telser, H. F. Schaefer, T. C. Harrop. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9216–9218.
58. C. Byrne, K. M. Houlihan, P. Devi, P. Jensen, P. J. Rutledge. *Molecules*, **2014**, 19, 20751-20767.
59. L. A. Tyler, J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak. *Inorg. Chem.* Vol. 42, No. 18, **2003**.
60. S. Pola, M. Subburu. R. Guja. V. Mugab, Y. Tao. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 58504–58513.
61. S. Dakshinamurti, K. Dakshinamurti, in: J. Zempleni, R.B. Rucker, D.B. McCormick, J.W. Suttie (Eds.), *Handbook of Vitamins*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **2007**.

62. S. Sharif, D. Schagen, M.D. Toney, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 129, **2007**, 4440.
63. D.E. Metzler, E.E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* 74, **1952**, 979.
64. R. Casasnovas, J. Frau, J. Ortega-Castro, J. Donoso, F. Muñoz. *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 2339–2347.
65. T. Mukherjee, J.C. Pessoa, A. Kumar, A.R. Sarkar, *Inorg. Chem.* 50, **2011**, 4349.
66. D.F. Back, G.M. de Oliveira, J.P. Vargas, E.S. Lang, G. Tabarelli, *J. Inorg. Biochem.* 102, **2008**, 666.
67. S. Signorella, V. Daier, G. Ledesma, C. Palopoli, D.F. Back, E.S. Lang, C.R. Koppe, P. Ebani, M.B. Pereira, C. Giacomelli P.C. Piquini. *Polyhedron*, 102, 176-184, **2015**.
68. V.M. Leovac, V.S. Jevtovic, L. Jovannic, G.A. Bogdanovic, *J. Serb. Chem. Soc.* 70, **2005**, 393.
69. U. Abram, K. Ortner, R. Gust, K. Sommer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 735.
70. Veitch, N. C. *Phytochem.* **2004**, 65, pp. 249-259.
71. Dunford, H. B., Ed.; *Wiley and Sons: New York*, **1999**.
72. Dunford, H. B. *In Peroxidase in Chemistry and Biology*; Everse, J., Everse, K. E., Grisham, H. B., Eds.; CRC Press: Ann Arbor, MI, **1990**; Vol II, pp 2-24.
73. Chance, B. *Arch. Biochem. Biophys.* **1949**, 22, 224.
74. George, P. *Biochem. J.* **1953**, 54, 220.
75. V. G. Organo, A. S. Filatov, J.S. Quartararo, Z. M. Friedman, E.V. Rybak-Akimova. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8456-8468.
76. J. Mu, Y. Wang, M. Zhao, L Zhanga. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 2540–2542.
77. Emerson, E, *J. Org. Chem.* 8, 417, **1943**.
78. D. Li, Y. Tong, J. Huang, L. Ding, Y. Zhong, D. Zeng, P. Yan, *J. Mol. Catal. A Chem.* 345, **2011**, 108–116.
79. H. Khanmohammadi, K. Rezaeian, M.M. Amini, S.W. Ng, *Dyes Pigments*, 98, **2013**, 557–564.
80. G. Rajsekhar, C.P. Rao, P. Saarenketo, K. Nattinen, K. Rissanen, *New J. Chem.* 28, **2004**, 75–84.

81. Y, Xiong, S. Chen, F. Ye, L. Su, C. Zhang S. Shen, S. Zhao. *Anal. Methods*, **2015**, 7(4)1300-1306.
82. A. K. Singh, R. Mukherjee. *Dalton Trans.*, **2008**, 260–270.
83. G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen. *Inorg. Chem. Commun.* 5, **2002**, 649–652.
84. G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. Saarenketo, K.Nattinen, Kari Rissanen. *New J. Chem.* **2004**, 28, 75–84.
85. P. Pattanayak, J.L. Pratihari, D. Patra, C. Her Lin, S. Paul, K. Chakraborty, *Polyhedron*, 51, **2013**, 275.
86. P. Pattanayak, J.L. Pratihari, D. Patra, C.-H. Lin, P. Brandão, D. Mal, V. Felix, *J. Coord. Chem.* 66, **2013**, 568.
87. S. Anbu, S. Kamalraj, B. Varghese, J. Muthumary, M. Kandaswamy, *Inorg. Chem.* 51, **2012**, 5580.
88. R. Fekri, B. Shaabani, *J. Appl. Environ. Biol. Sci.* 3, **2013**, 75.
89. S. Naiya, S. Biswas, M.G.B. Drew, A. Ghosh, *Polyhedron*, 34, **2012**, 67.
90. H. Unver, A. Elmali, A. Karakas, H. Kara, E. Donmez, *J. Mol. Struct.* 800, **2006**, 18.
91. V.M. Leovac, L.S. Jovanovic, V. Divjakovic, A. Pevec, I. Leban, T. Armbruster, *Polyhedron*, 26, **2007**, 49.
92. P. Pattanayak, J. L. Pratihari, D. Patra, P. Brandão, V. Felix. *Inorg. Chim. Acta*, 418, **2014**, 171–179.
93. Larkin, Peter. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation/Peter Larkin*. ISBN: 978-0-12-386984-5, 92.
94. H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir. *Synthetic Met*, 161, **2012**, 2765– 2775.
95. Pal S., Sengupta P., Ghosh S., Mukherjee G., Mostafa G.; *J. Coord. Chem.*, **2002**, Vol. 55(3), pp.271-280.
96. N. Roy, S. Sproules, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghard. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2655–2663.
97. Noveron J.C.; Olmstead M.M, Mascharak P.K.; *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, No. 14, **1999**.
98. X.-Z. Zou et al. / *Inorg. Chem. Commun.*, 54, **2015**, 21–24.

99. T. Hanh, *The International Union of Crystallografy* by Springer, **2005**; Vol. Volume A: Space-Group.
100. Sheldrick, G. M. SHELXTL Version **2014/7**. Disponível em: <  
*<http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php>*>.
101. G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford.**1997**.
102. K. Brandenburg. *Diamond 3.1a.1997–2005*, Version 1.1a.Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
103. *ORTEP-3 for Windows version 1.08* - L.J. Farrugia, **1997**, J. Appl. Cryst. 30, 565.

## **9- Anexos**



## 9- Anexos

### Anexo 1. Cristalografia

#### a) Tabela de comprimentos e ângulos de ligação do complexo (L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>.

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)	Ângulo de ligação	Ângulo (°)
Co(1)-O(3)	1,902(3)	O(3)-Co(1)-O(1)	89,55(13)	O(5)-Co(2)-N(6)	93,53(16)
Co(1)-O(1)	1,917(3)	O(3)-Co(1)-N(4)	94,59(15)	O(5)-Co(2)-S(3)	173,12(10)
Co(1)-N(4)	1,919(4)	O(1)-Co(1)-N(4)	85,61(15)	N(6)-Co(2)-S(3)	86,98(13)
Co(1)-N(2)	1,920(4)	O(3)-Co(1)-N(2)	86,64(15)	O(5)-Co(2)-S(2)	96,06(10)
Co(1)-S(2)	2,2005(13)	O(1)-Co(1)-N(2)	91,32(15)	N(6)-Co(2)-S(2)	86,42(12)
Co(1)-S(1)	2,2317(12)	N(4)-Co(1)-N(2)	176,68(15)	S(3)-Co(2)-S(2)	90,82(5)
Co(3)-O(7)	1,911(3)	O(3)-Co(1)-S(2)	175,55(10)	O(5)-Co(2)-S(4)	89,67(10)
Co(3)-N(8)	1,948(4)	O(1)-Co(1)-S(2)	93,89(10)	N(6)-Co(2)-S(4)	100,94(12)
Co(3)-S(4)	2,2149(13)	N(4)-Co(1)-S(2)	88,48(12)	S(3)-Co(2)-S(4)	83,50(5)
Co(3)-S(5)	2,2615(13)	N(2)-Co(1)-S(2)	90,47(12)	S(2)-Co(2)-S(4)	170,41(5)
Co(3)-S(6)	2,2991(12)	O(3)-Co(1)-S(1)	90,18(10)	O(5)-Co(2)-S(1)	79,60(11)
Co(3)-S(3)	2,3311(13)	O(1)-Co(1)-S(1)	179,44(12)	N(6)-Co(2)-S(1)	165,86(11)
Co(2)-O(5)	1,911(3)	N(4)-Co(1)-S(1)	94,89(12)	S(3)-Co(2)-S(1)	101,33(5)
Co(2)-N(6)	1,939(4)	N(2)-Co(1)-S(1)	88,17(11)	S(2)-Co(2)-S(1)	82,09(4)
Co(2)-S(3)	2,2162(13)	S(2)-Co(1)-S(1)	86,35(5)	S(4)-Co(2)-S(1)	91,44(5)
Co(2)-S(2)	2,2987(12)	O(7)-Co(3)-N(8)	93,99(15)	O(11)-Co(4)-N(10)	85,54(16)
Co(2)-S(4)	2,3172(12)	O(7)-Co(3)-S(4)	174,21(10)	O(11)-Co(4)-N(12)	92,94(16)
Co(2)-S(1)	2,3200(14)	N(8)-Co(3)-S(4)	86,85(12)	N(10)-Co(4)-N(12)	177,97(18)
Co(4)-O(11)	1,900(3)	O(7)-Co(3)-S(5)	92,93(10)	O(11)-Co(4)-O(9)	91,33(14)
Co(4)-N(10)	1,912(4)	N(8)-Co(3)-S(5)	169,54(12)	N(10)-Co(4)-O(9)	92,23(15)
Co(4)-N(12)	1,929(4)	S(4)-Co(3)-S(5)	87,06(5)	N(12)-Co(4)-O(9)	89,14(15)
Co(4)-O(9)	1,935(3)	O(7)-Co(3)-S(6)	85,97(10)	O(11)-Co(4)-S(5)	92,09(11)
Co(4)-S(5)	2,2175(12)	N(8)-Co(3)-S(6)	89,43(11)	N(10)-Co(4)-S(5)	86,66(12)
Co(4)-S(6)	2,2180(13)	S(4)-Co(3)-S(6)	99,77(5)	N(12)-Co(4)-S(5)	92,05(12)
		S(5)-Co(3)-S(6)	83,24(4)	O(9)-Co(4)-S(5)	176,32(10)
		O(7)-Co(3)-S(3)	91,01(10)	O(11)-Co(4)-S(6)	177,98(12)
		N(8)-Co(3)-S(3)	101,16(11)	N(10)-Co(4)-S(6)	93,38(12)
		S(4)-Co(3)-S(3)	83,21(5)	N(12)-Co(4)-S(6)	88,10(13)
		S(5)-Co(3)-S(3)	86,54(5)	O(9)-Co(4)-S(6)	90,42(10)
		S(6)-Co(3)-S(3)	169,17(5)	S(5)-Co(4)-S(6)	86,14(5)

**b) Tabelas de dados cristalográficos.**

Parâmetros/Composto	(L0C) <sub>6</sub> Co <sub>4</sub>	[(L1C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub>	(L1C)(L1C')Co
Fórmula Empírica	C <sub>86</sub> H <sub>84</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>23</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> ClCoF <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	2076,69	17576,43	698,60
T (K)	100(2)	293(2)	293(2)
Radiação, λ (Å)	0,71073	0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema Cristalino, Grupo Espacial	Triclínico, P-1	Tetragonal, I4 <sub>1</sub> /a	Monoclínico, C2/c
a (Å)	14,1514(14)	24,731(2)	26,800(2)
b (Å)	15,7171(15)	24,731(3)	11,356(4)
c (Å)	21,974(2)	28,004(2)	24,510(3)
α (°)	94,863(3)	90	90
β (°)	95,854(3)	90	115,85(1)
γ (°)	111,317(3)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	4490,0(7)	17127,3	6712,9
Z, densidade calculada (g, cm <sup>-3</sup> )	2, 1,858	16, 1,485	8, 1,382
Coefficiente de Absorção (mm <sup>-1</sup> )	1,450	0,725	0,691
F (000)	2556	7720	2880
Tamanho do Cristal (mm)	0,188 x 0,210 x 0,300	0,252 x 0,287 x 0,338	0,424 x 0,371 x 0,220
Região de Varredura Angular θ (°)	2,19 a 28,39	2,20 a 28,32	1,69 a 28,13
Região de Varredura dos índices	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 28	-32 ≤ h ≤ 32, -32 ≤ k ≤ 32, -28 ≤ l ≤ 37	-35 ≤ h ≤ 35 -14 ≤ k ≤ 14 -32 ≤ l ≤ 32
Número de Reflexos Coletados	130629	28574	44910
Número Reflexos Independentes	22437	8640	8057
Integralidade da Medida	99,7 %	99,9 %	99,8 %
Correção de Absorção	Semi-empírico	Semi-empírico	Numérico
Dados/ Restrições/Parâmetros	22437 / 0 / 1184	8640 / 2 / 491	8057 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,031	1,824	1,085
Índice R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0683 wR2 = 0,1804	R1 = 0,1900, wR2 = 0,2305	R1 = 0,0647 wR2 = 0,2020
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1188 wR2 = 0,2232	R1 = 0,1374 wR2 = 0,2378	R1 = 0,0835, wR2 = 0,2198
Densidade residual	0,124 a -0,040	0,770 a -0,791	0,201 a -0,701

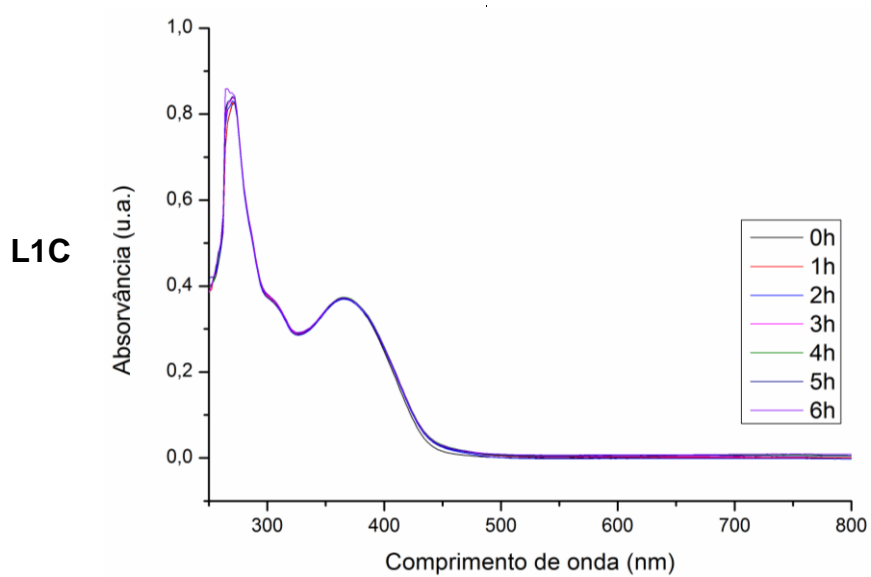
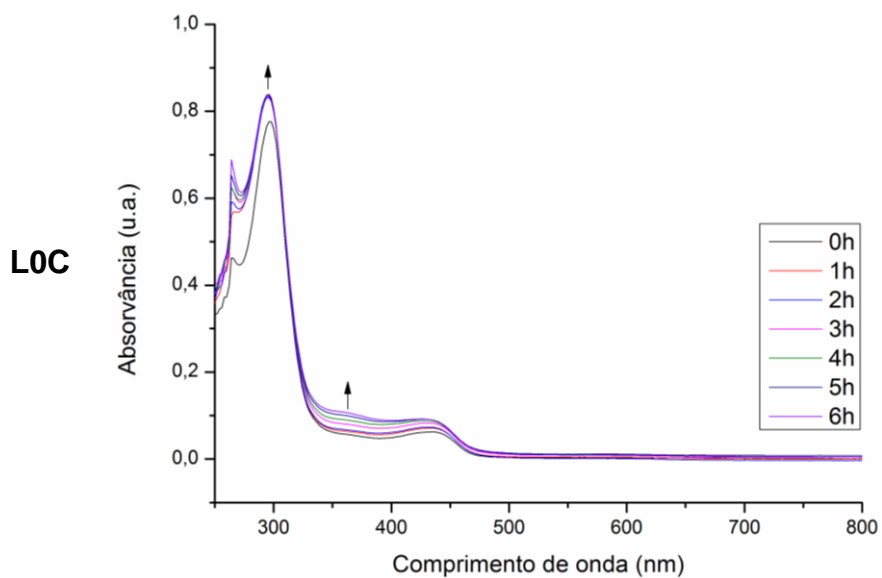
Parâmetros/Composto	<b>[(L2C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub></b>	<b>(L2C)(L2C')Co</b>	<b>{[(L2C)CoCl<sub>3</sub>](L2C)Co}</b>
Fórmula Empírica	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> CoF <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	806,65	745,78	826,96
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Radiação, λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema Cristalino, Grupo Espacial	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	9,384(5)	13,314(6)	10,8177(2)
b (Å)	19,624(9)	18,162(9)	20,2118(4)
c (Å)	19,631(9)	14,176(8)	16,9884(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	97,425(14)	97,983(16)	91,6250(10)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3585(3)	3395(3)	3712,94(13)
Z, densidade calculada (g , cm <sup>-3</sup> )	4, 1,495	4, 1,727	4, 1,479
Coeficiente de Absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,713	0,680	1,262
F (000)	1656	1560	1692
Tamanho do Cristal (mm)	0,34 x 0,20 x 0,16	0,365 x 0,188 x 0,089	0,484 x 0,241 x 0,132
Região de Varredura Angular θ (°)	2,19 a 29,61	2,24 a 28,29	2,02 a 27,16
Região de Varredura dos índices	-13<=h<=13, -27<=k<=27 -27<=l<=27	-17<=h<=17 -24<=k<=24 -18<=l<=18	-12<=h<=13 -25<=k<=25 -21<=l<=21
Número de Reflexos Coletados	46499	39138	51780
Número Reflexos Independentes	10035	8375	8227
Integralidade da Medida	99,6 %	99,9 %	99,9 %
Correção de Absorção	Semi-empírico	Semi-empírico	Semi-empírico
Dados/ Restrições/Parâmetros	10035 / 0 / 451	8375 / 0 / 451	8227 / 0 / 412
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,045	1,000	1,107
Índice R final [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0735 wR2 = 0,2016	R1 = 0,0727 wR2 = 0,1313	R1 = 0,0637, wR2 = 0,1839
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1141 wR2 = 0,2279	R1 = 0,1148 wR2 = 0,1650	R1 = 0,0837, wR2 = 0,1984
Densidade residual	0,478 a -0,567	0,303 a -0,419	0,234 a -0,493

Parâmetros/Composto	[(L3C) <sub>2</sub> Co]PF <sub>6</sub>	(L3C)(L3C')Co	{[(L3C)CoCl <sub>3</sub> ](L3C)Co}
Fórmula Empírica	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> CoF <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>35</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	834,70	678,69	896,07
T (K)	290(2)	100(2)	100(2)
Radiação, λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema Cristalino, Grupo Espacial	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	9,3252(5)	8,802(4)	11,6726(19)
b (Å)	20,4612(9)	21,554(9)	16,855(3)
c (Å)	18,8318(9)	17,180(9)	20,913(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	93,844(2)	93,949(18)	101,585(6)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	3585,1(3)	3252(2)	4030,6(12)
Z, densidade calculada (g ,cm <sup>-3</sup> )	4, 1,546	4, 1,386	4, 1,477
Coeficiente de Absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,716	0,702	1,170
F (000)	1720	1416	1844
Tamanho do Cristal (mm)	0,396 x 0,238 x 0,216	0,32 x 0,27 x 0,10	0,292 x 0,257 x 0,143
Região de Varredura Angular θ (°)	2,39 a 29,63	2,23 a 30,75	2,33 a 29,55
Região de Varredura dos índices	-12<=h<=12 -28<=k<=26 -26<=l<=26	-12<=h<=12 -30<=k<=30 -24<=l<=24	-16<=h<=13 -19<=k<=23 -13<=l<=28
Número de Reflexos Coletados	53319	140942	18767
Número Reflexos Independentes	10072	10110	11260
Integralidade da Medida	99,7 %	99,7 %	99,8 %
Correção de Absorção	Semi-empírico	Semi-empírico	Semi-empírico
Dados/ Restrições/Parâmetros	10072 / 0 / 469	10110 / 0 / 399	11260 / 0 / 470
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,084	1,082	1,013
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0316 wR2 = 0,0797	R1 = 0,0578 wR2 = 0,1412	R1 = 0,0706, wR2 = 0,1442
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0433 wR2 = 0,0878	R1 = 0,0941 wR2 = 0,1526	R1 = 0,1841, wR2 = 0,1917
Densidade residual	0,562 a -0,495	0,488 a -0,681	0,071 a -0,379

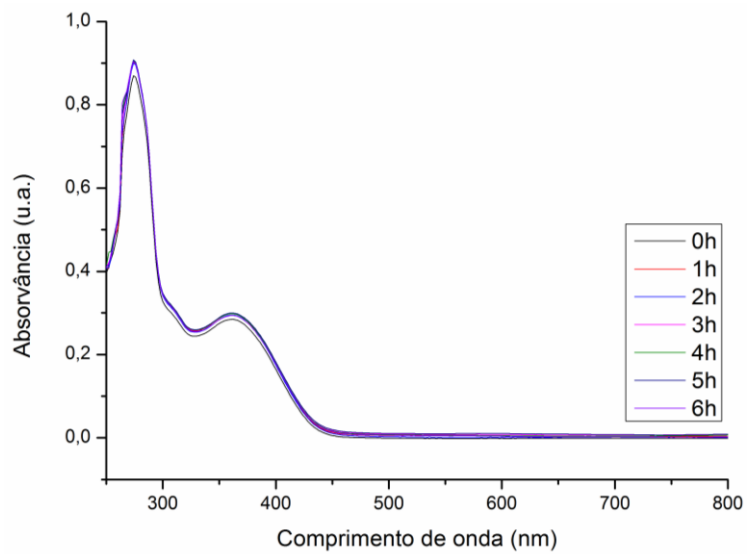
Parâmetros/Composto	<b>[(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub></b>	<b>(L4C)(L4C')Co</b>	<b>{[(L4C)CoCl<sub>3</sub>](L4C)Co}</b>
Fórmula Empírica	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> CoF <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>33</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	948,87	660,67	978,15
T (K)	100(2)	293(2)	100(2)
Radiação, λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema Cristalino, Grupo Espacial	Monoclínico, P21/n	Monoclínico, P21/c	Monoclínico, C2/c
a (Å)	10,5867(5)	17,908(8)	22,019(4)
b (Å)	21,6734(10)	15,299 (7)	14,120(3)
c (Å)	19,2897(9)	14,567 (7)	29,062(6)
α (°)	90	90	90,00(3)
β (°)	98,103(2)	106,90 (4)	95,49(3)
γ (°)	90	90	90,00(3)
V (Å <sup>3</sup> )	4381,8(4)	3818,6	8994(3)
Z, densidade calculada (g , cm <sup>-3</sup> )	4, 1,438	4, 1,149	8, 1,445
Coeficiente de Absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,597	0,594	1,057
F (000)	1972	1376	4032
Tamanho do Cristal (mm)	0,25 x 0,24 x 0,07	0,341 x 0,224 x 0,188	0,230 x 0,168 x 0,072
Região de Varredura Angular θ (°)	2,28 a 30,18	2,38 a 28,61	2,28 a 30,59
Região de Varredura dos índices	-14<=h<=14 -29<=k<=30 -27<=l<=27	-24<=h<=23 -20<=k<=20 -19<=l<=19	-31<=h<=31 -20<=k<=19 -41<=l<=33
Número de Reflexos Coletados	122196	62251	50093
Número Reflexos Independentes	12941	9631	13759
Integralidade da Medida	99,8 %	99,8 %	99,7 %
Correção de Absorção	Semi-empírico	Semi-empírico	Semi-empírico
Dados/ Restrições/Parâmetros	12941 / 0 / 544	9631 / 0 / 388	13759 / 2 / 537
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,027	1,152	1,046
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0875 wR2 = 0,2082	R1 = 0,1115 wR2 = 0,3219	R1 = 0,0686 wR2 = 0,1985
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1524 wR2 = 0,2415	R1 = 0,1879 wR2 = 0,3589	R1 = 0,0965 wR2 = 0,2171
Densidade residual	0,405 a -0,226	0,649 a -0,525	0,361 a -0,245

## Anexo 2, Espectroscopia UV-Visível

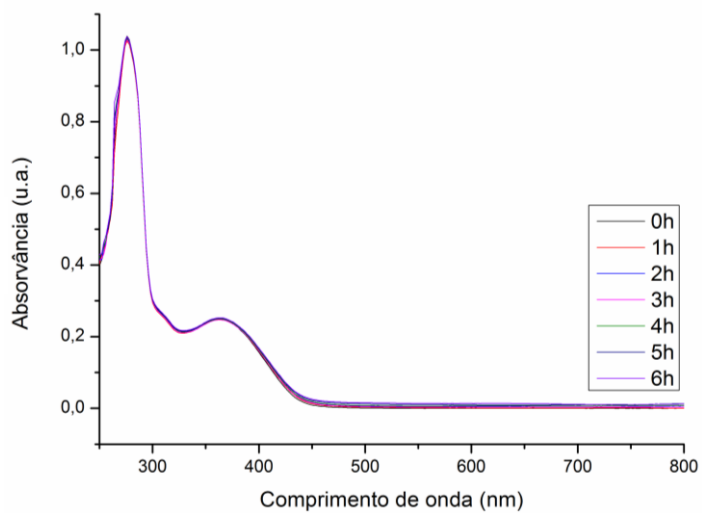
### a) Estabilidade em DMF



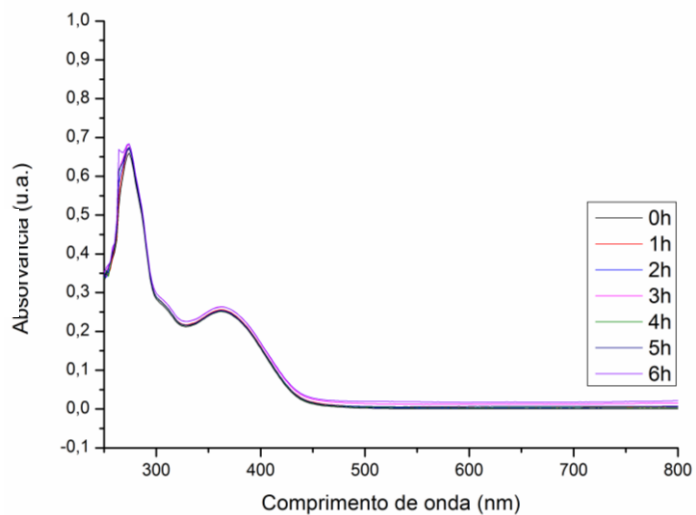
**L2C**

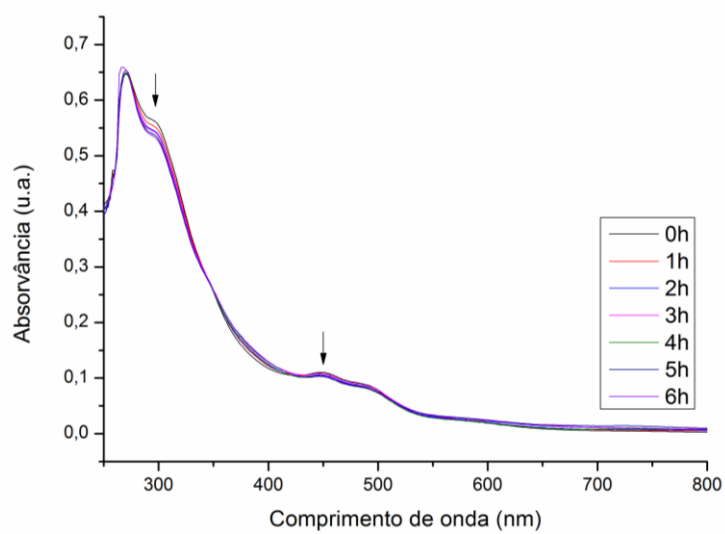
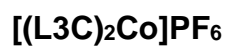
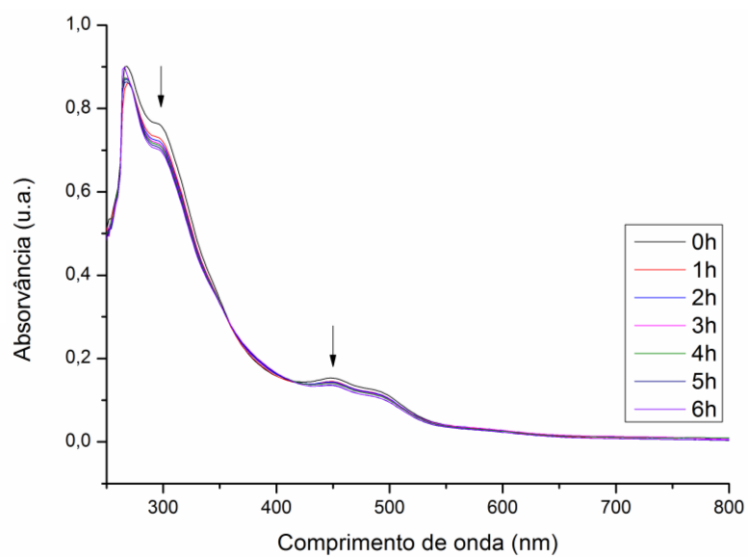
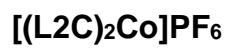
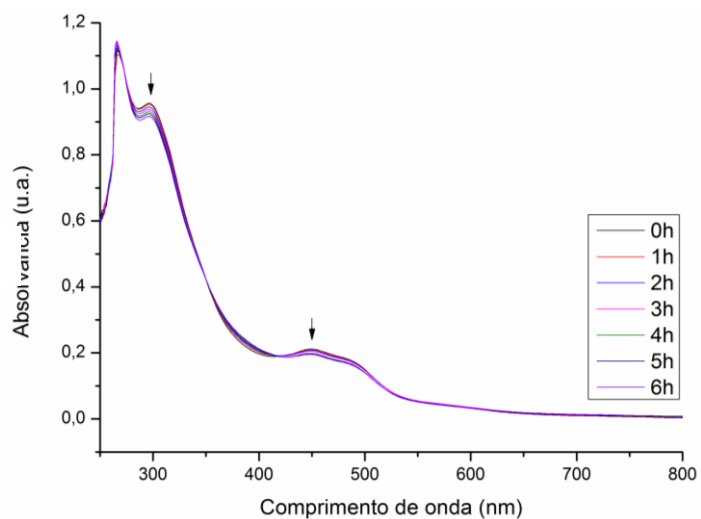
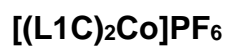


**L3C**



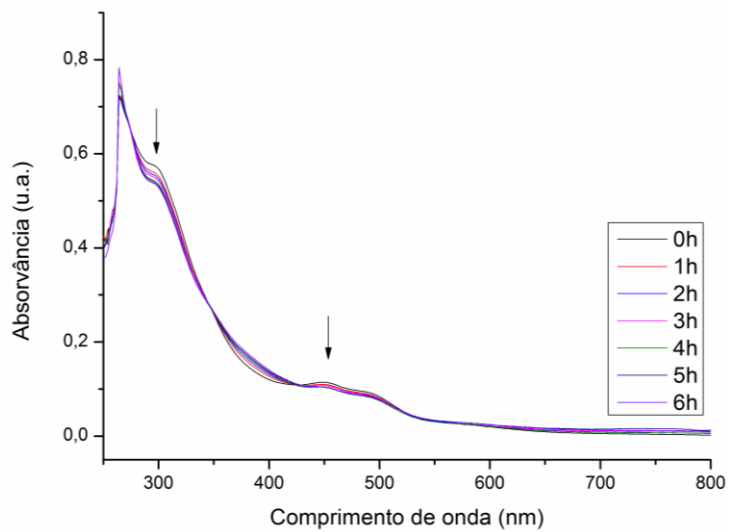
**L4C**



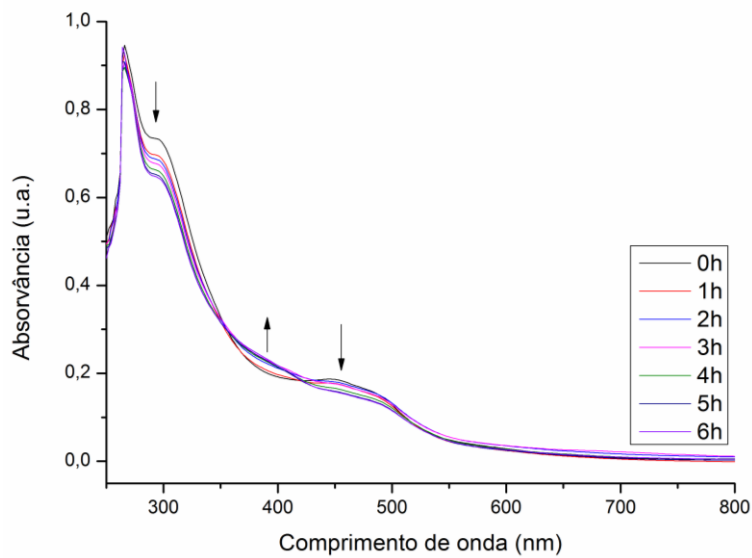




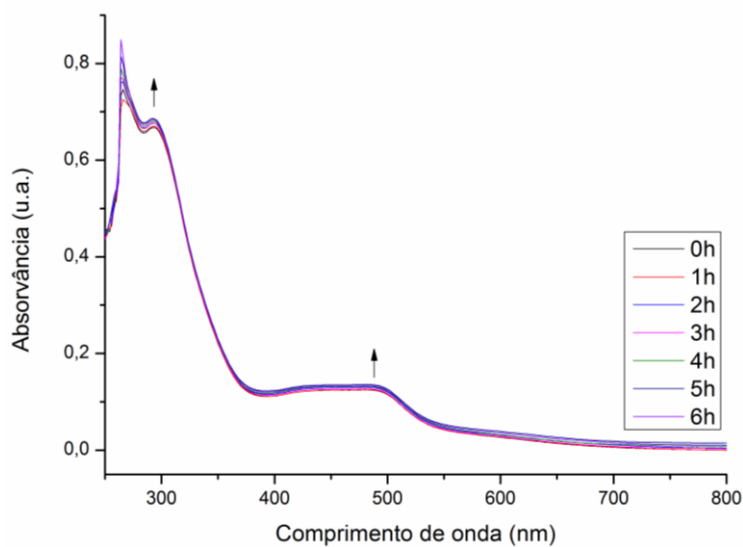
**[(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>**

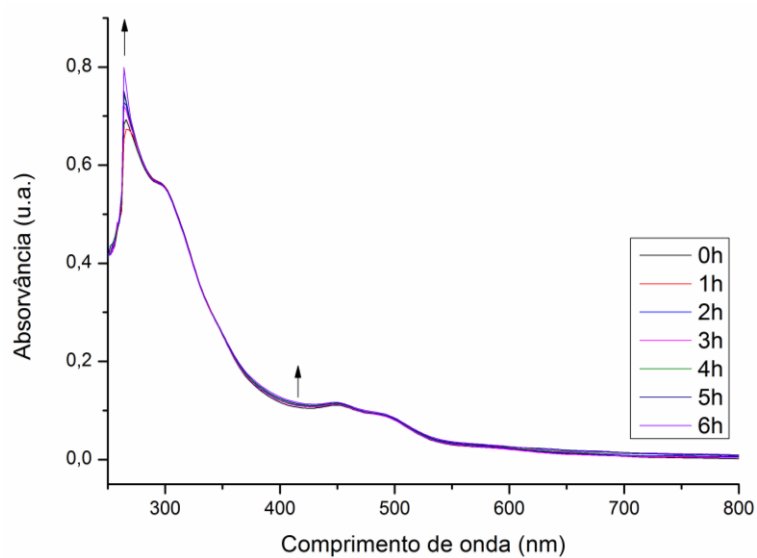
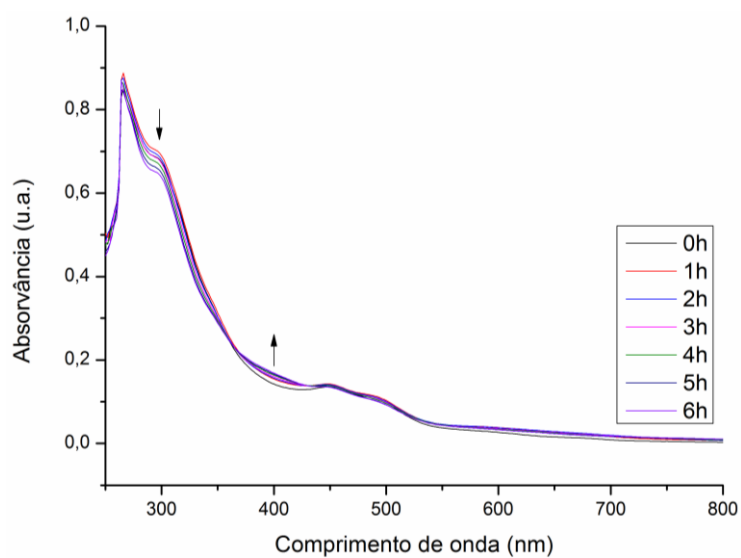
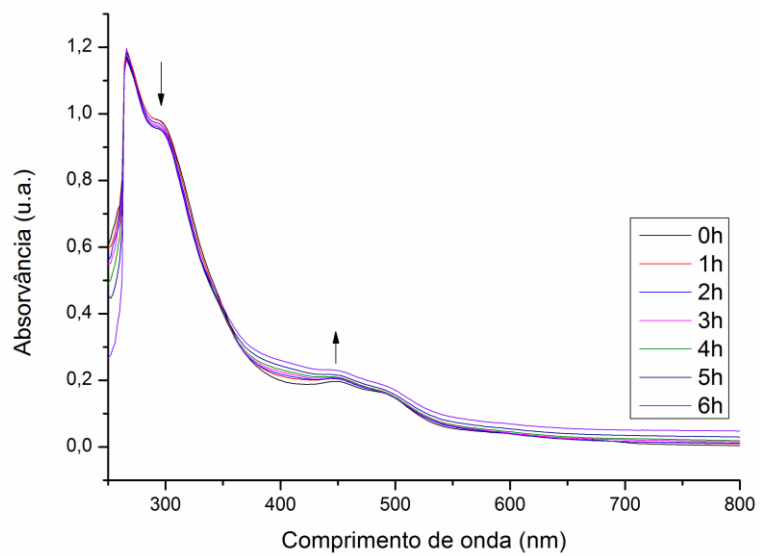


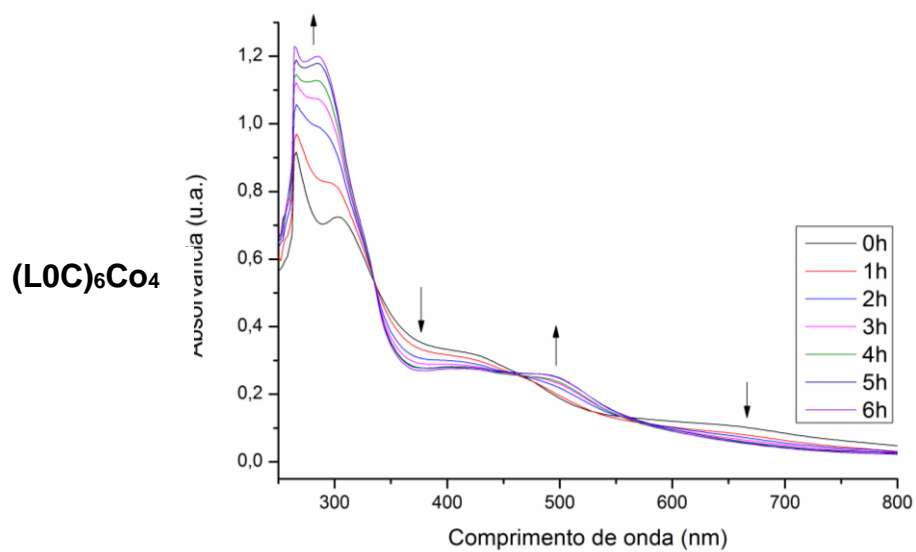
**(L1C)(L1C')Co**



**(L4C)(L4C')Co**

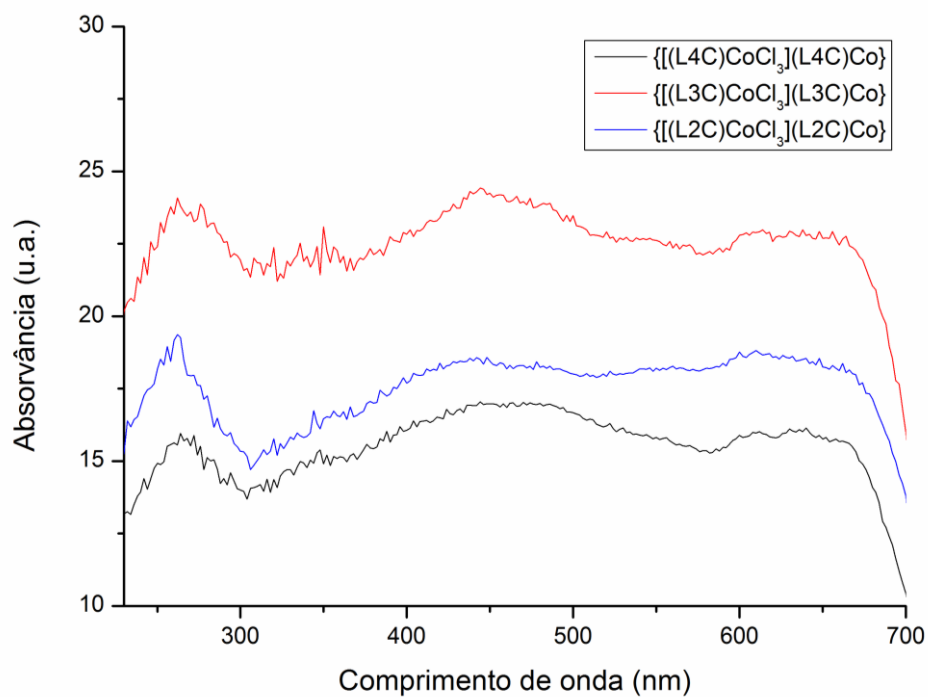




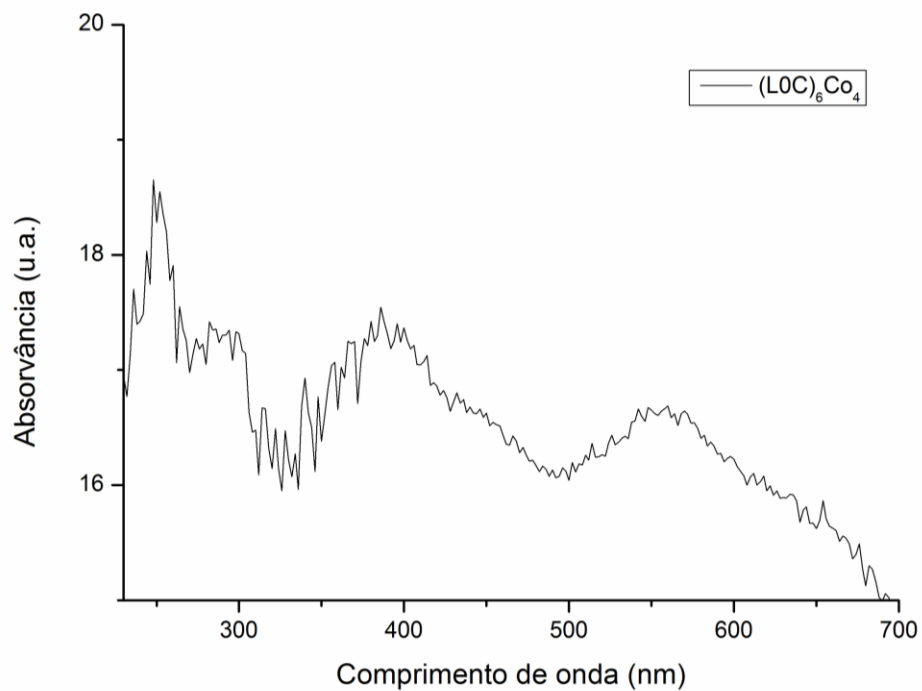


**b) Espectros de UV-Vis (Estado Sólido).**

- $\{[(L2C)CoCl_3](L2C)Co\}$ ,  $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$  e  $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$ .

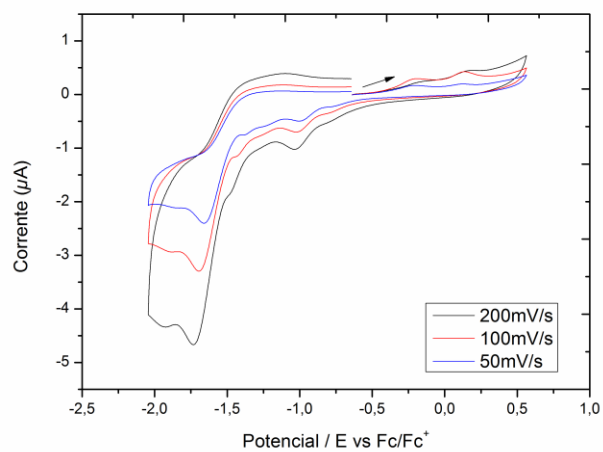
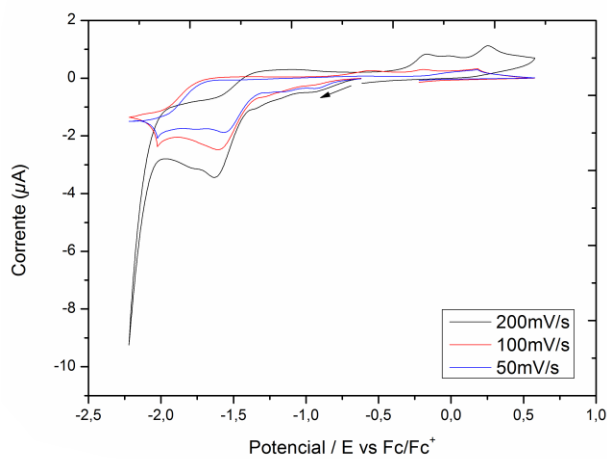


- **(L0C)<sub>6</sub>Co<sub>4</sub>**

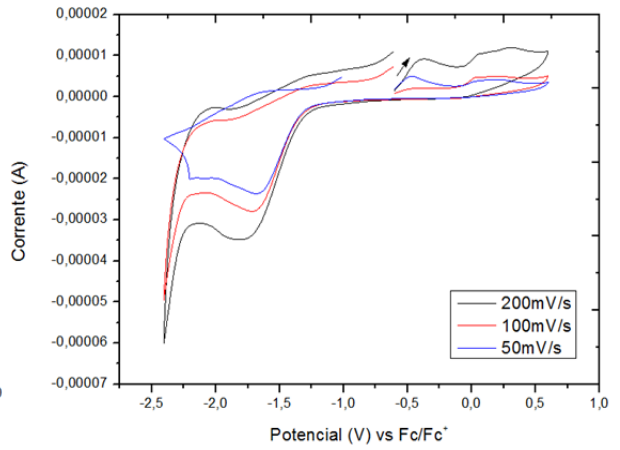
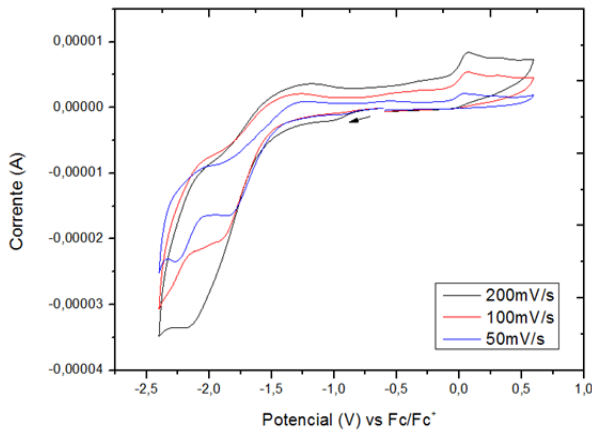


### Anexo 3. Voltametria cíclica.

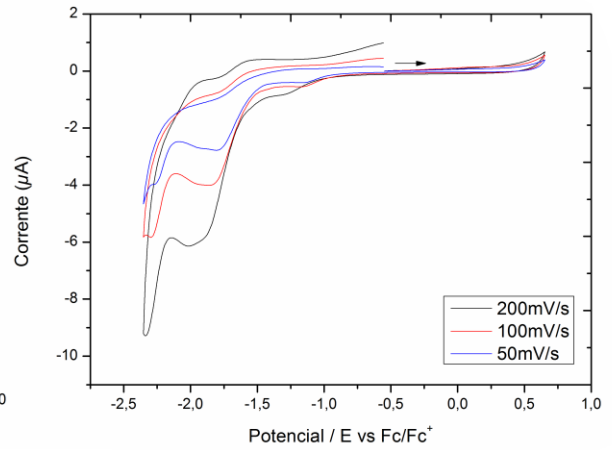
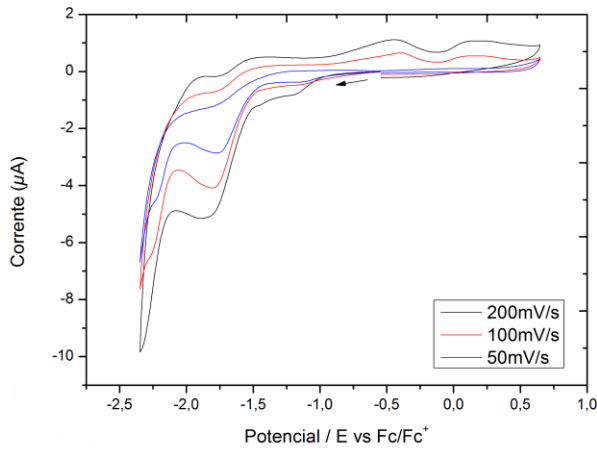
#### a) L0C



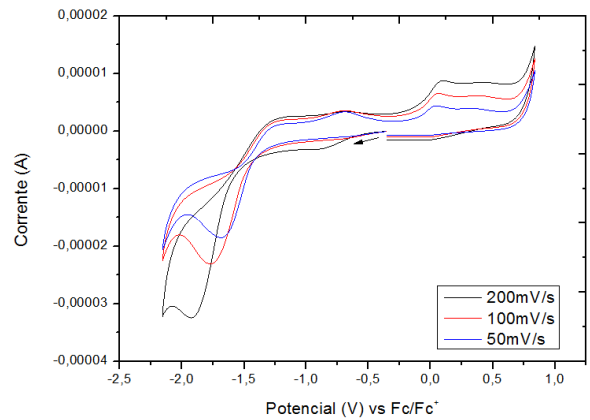
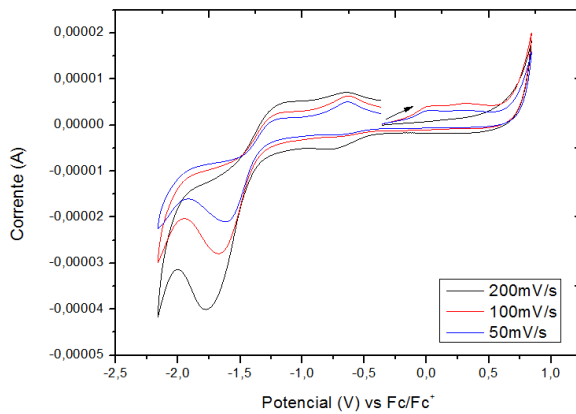
**b) (L0C)<sub>6</sub>-Co<sub>4</sub>**



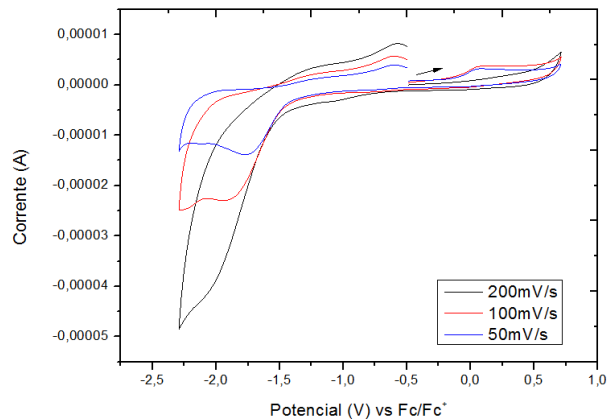
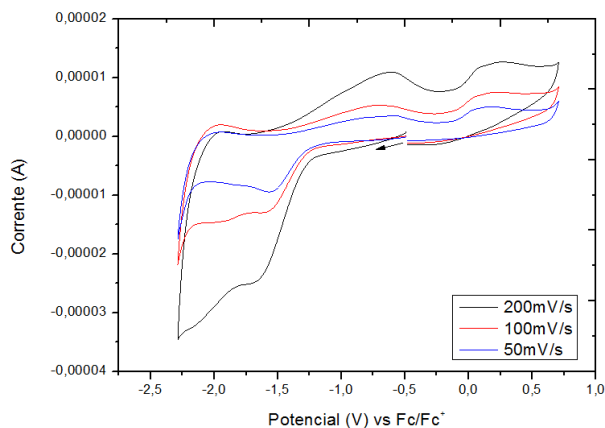
**c) L1C**



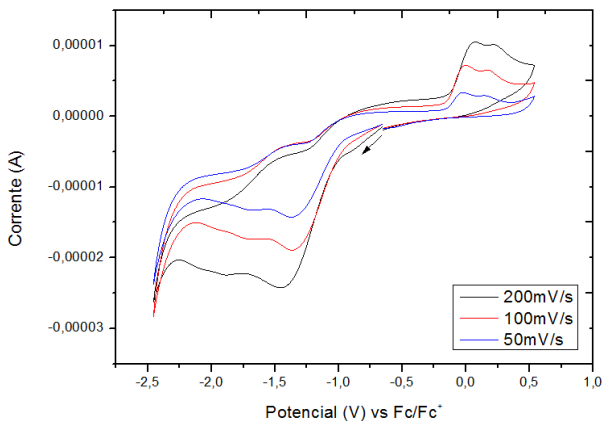
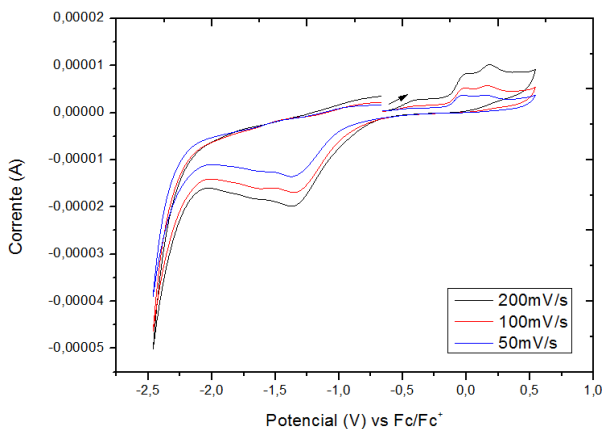
**d) [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>**



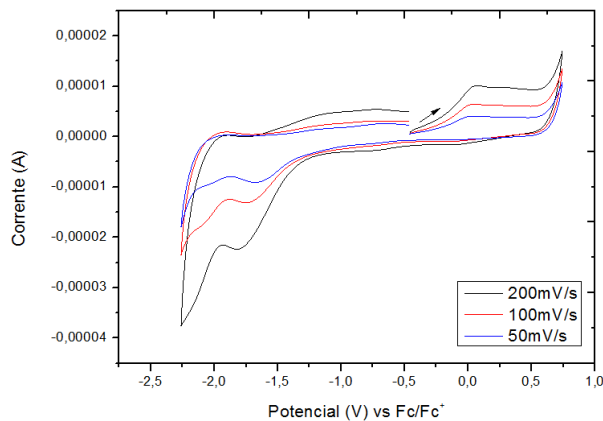
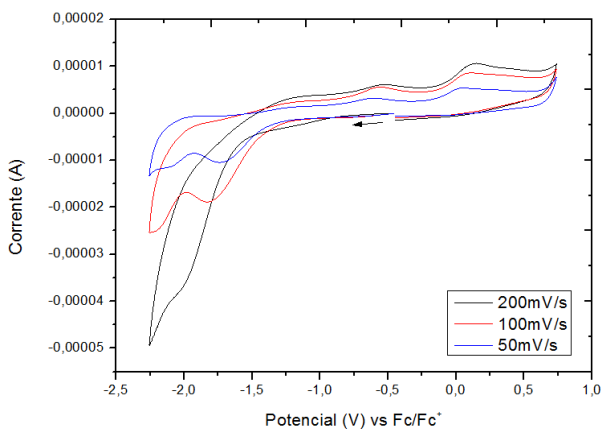
**e) (L1C)(L1C')Co.**



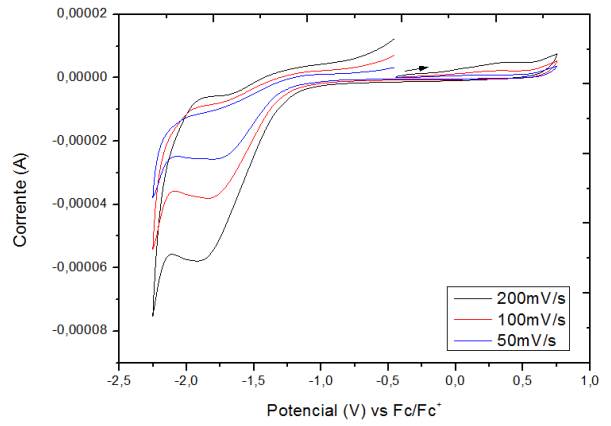
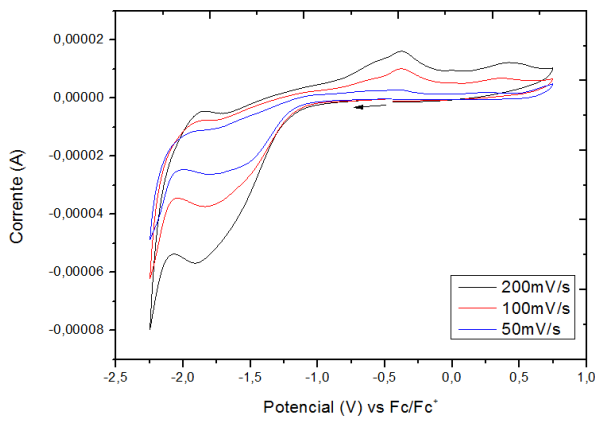
**f) L2C**



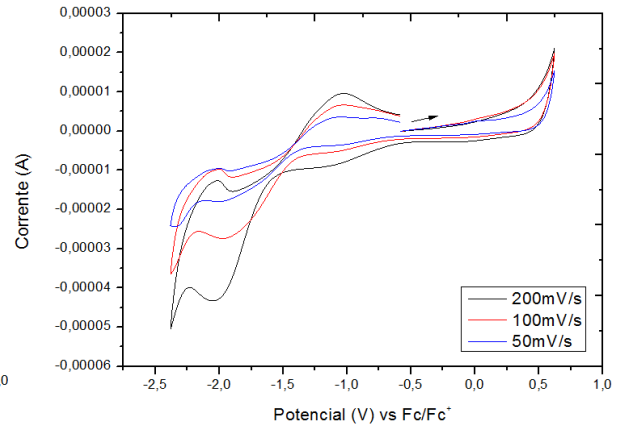
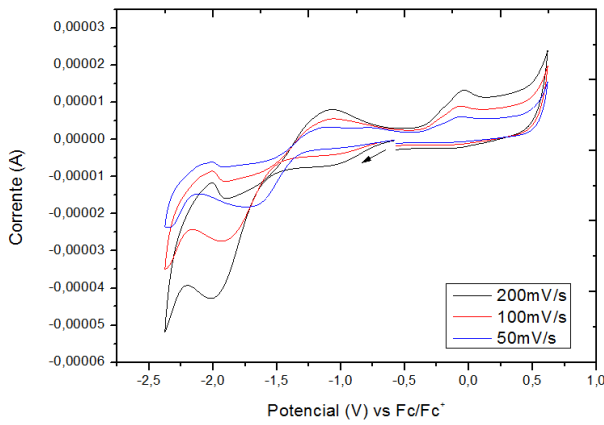
**g) [(L2C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>**



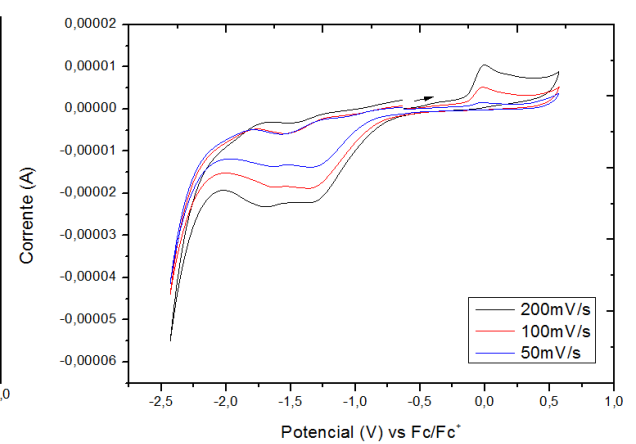
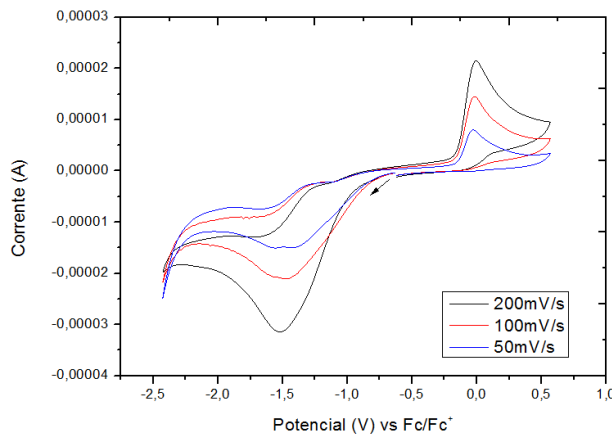
### h) (L2C)(L2C')Co.



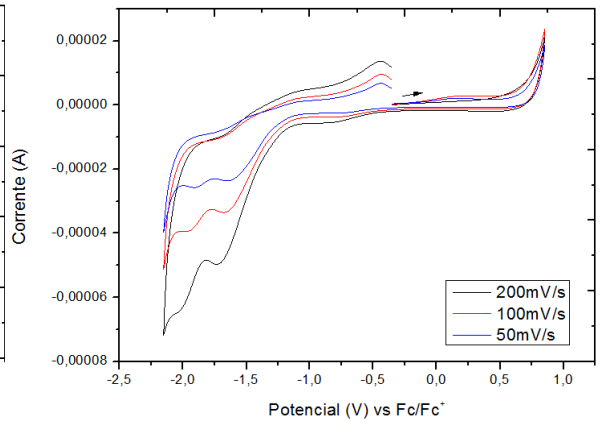
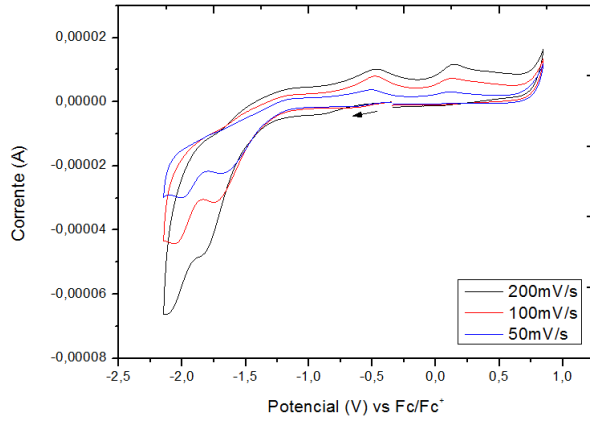
### i) {[L2C)CoCl<sub>3</sub>](L2C)Co}



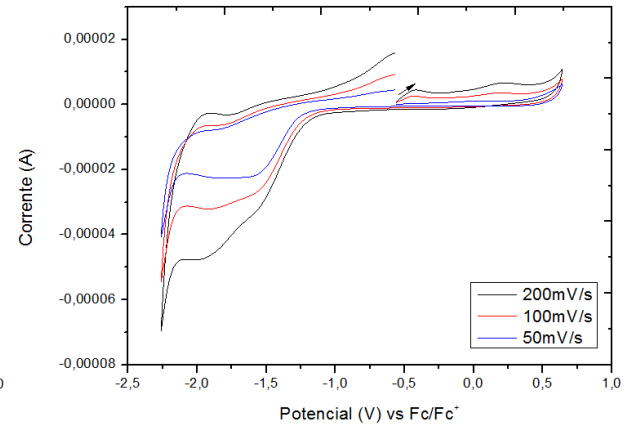
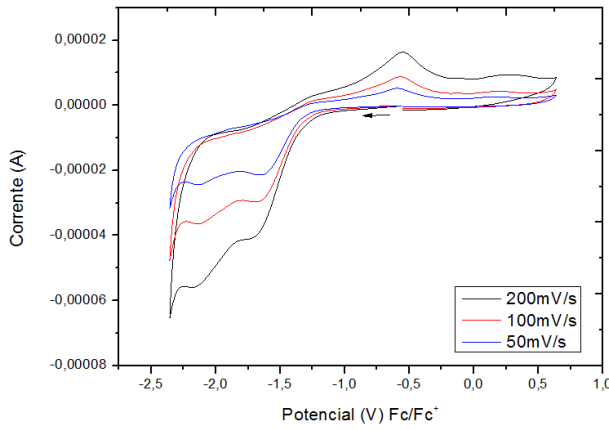
### j) L3C



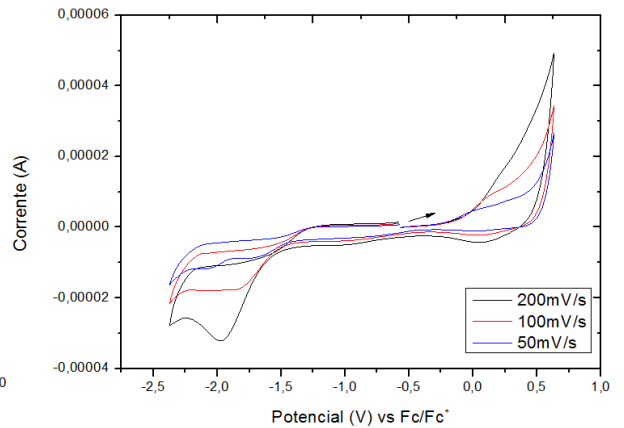
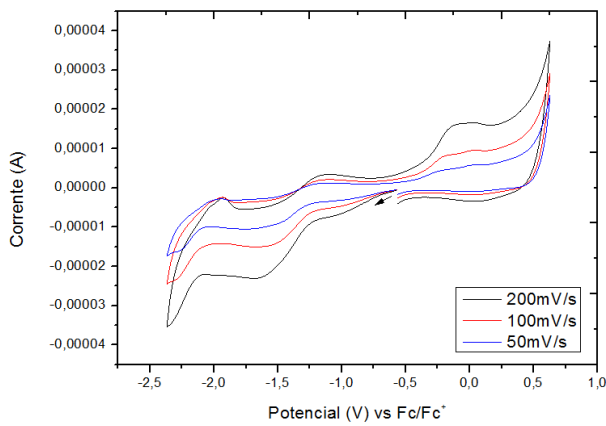
**k) [(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>**



**l) (L3C)(L3C')Co.**

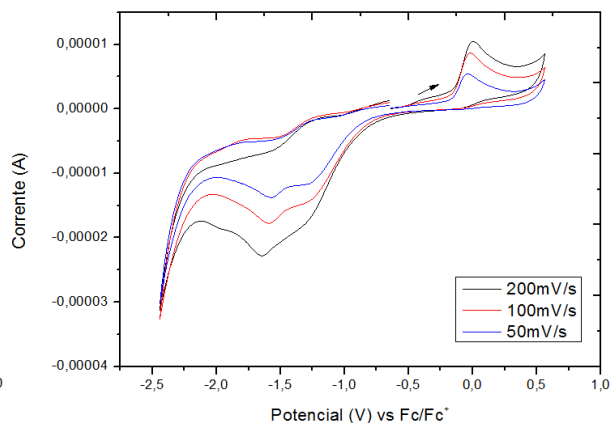
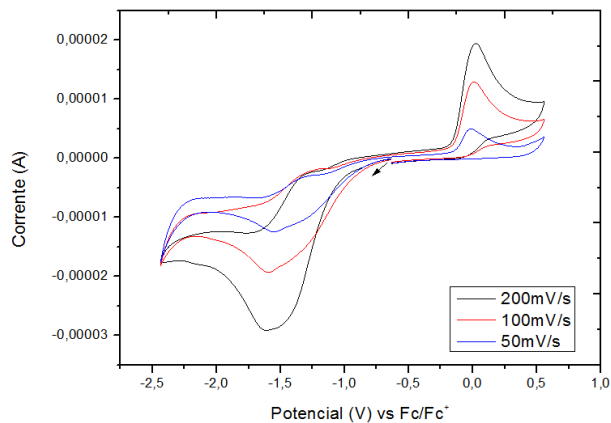


**m) {[(L3C)CoCl<sub>3</sub>](L3C)Co}**

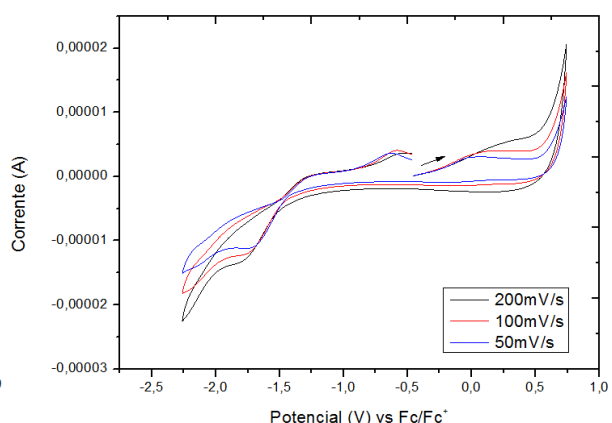
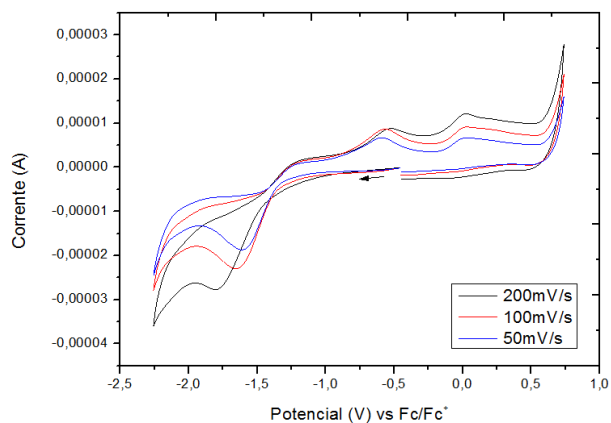




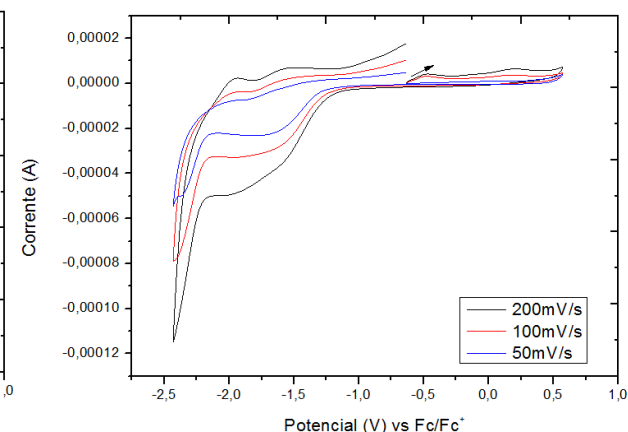
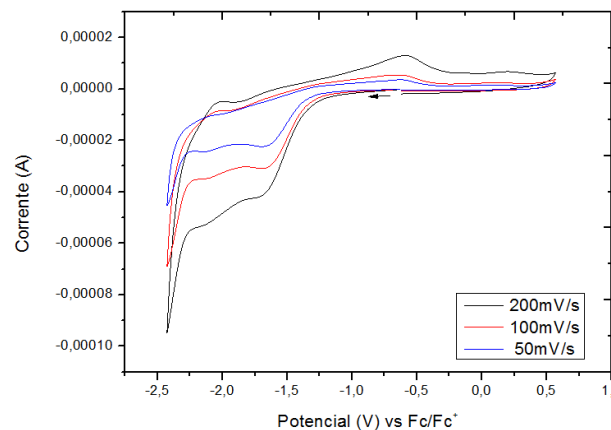
**n) L4C**



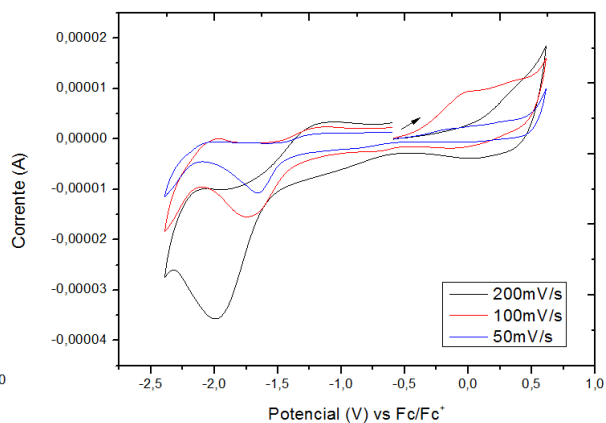
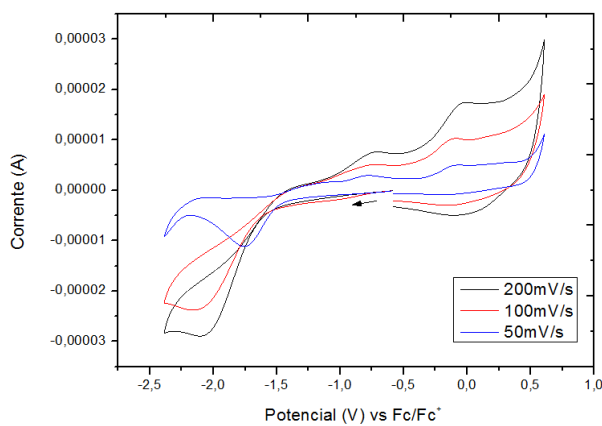
**o) [(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>**



**p) (L4C)(L4C')Co.**



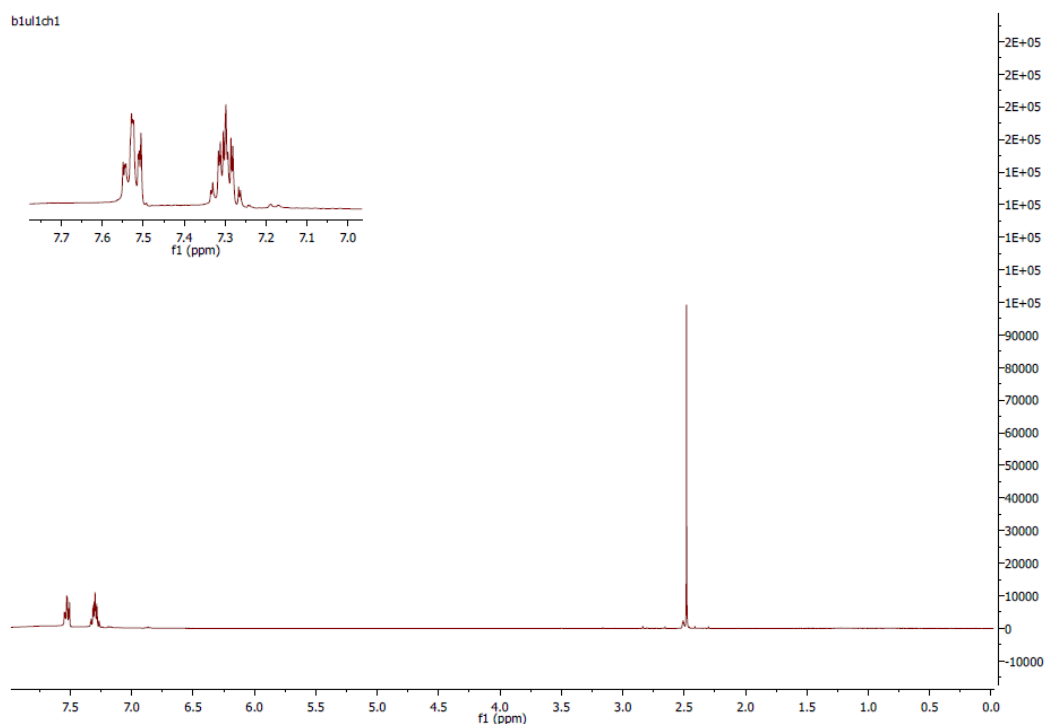
### q) $\{[(L4C)CoCl_3](L4C)Co\}$



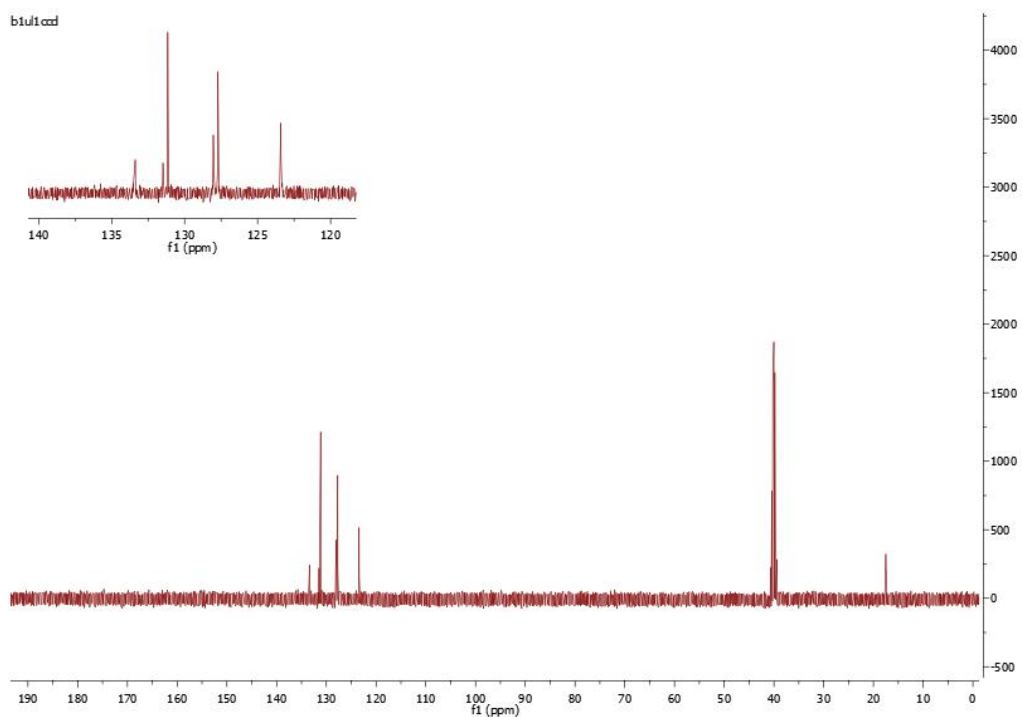
## Anexo 4. Espectros de RMN

### a) 2-(metiltio)anilina.HCl

#### RMN <sup>1</sup>H

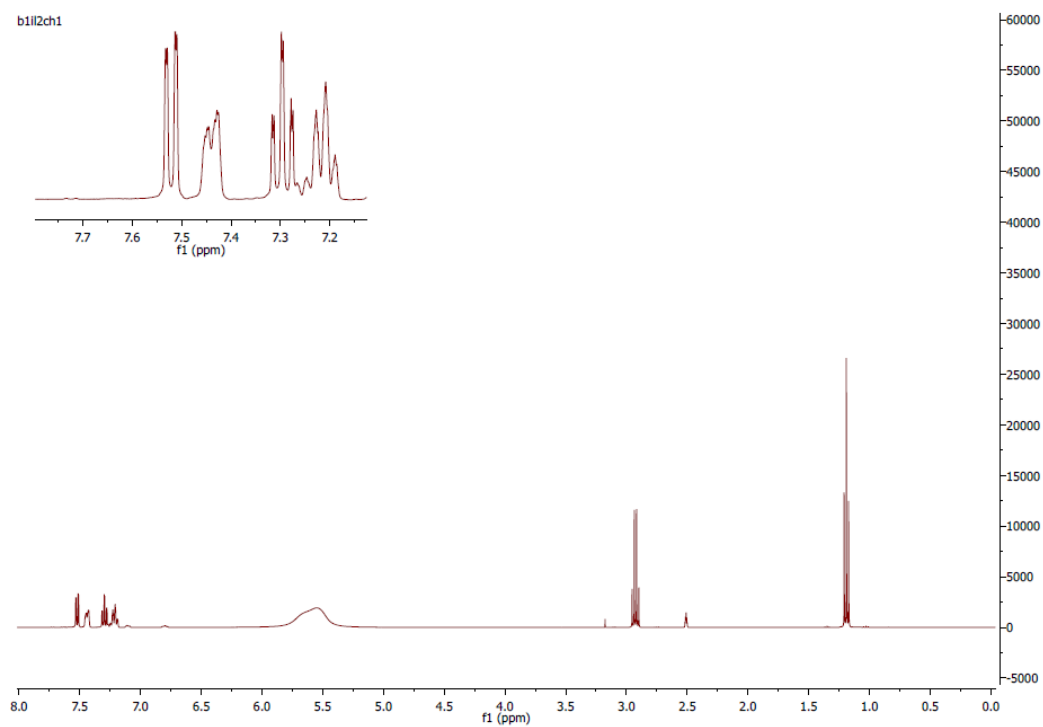


## RMN <sup>13</sup>C

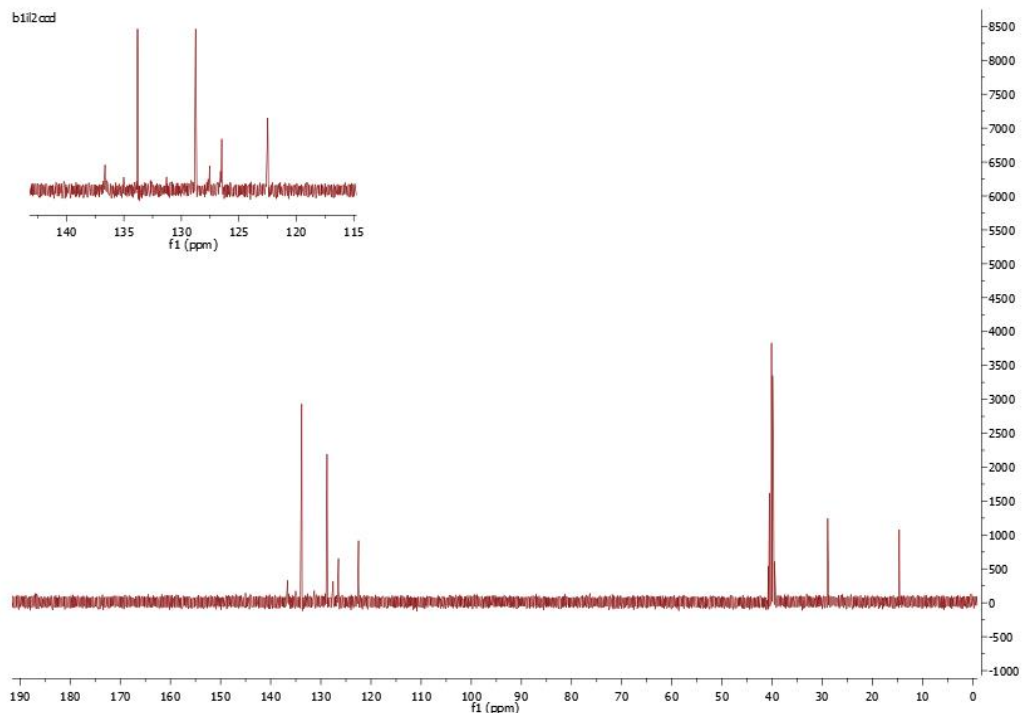


## b) 2-(etiltio)anilina.HCl

## RMN <sup>1</sup>H

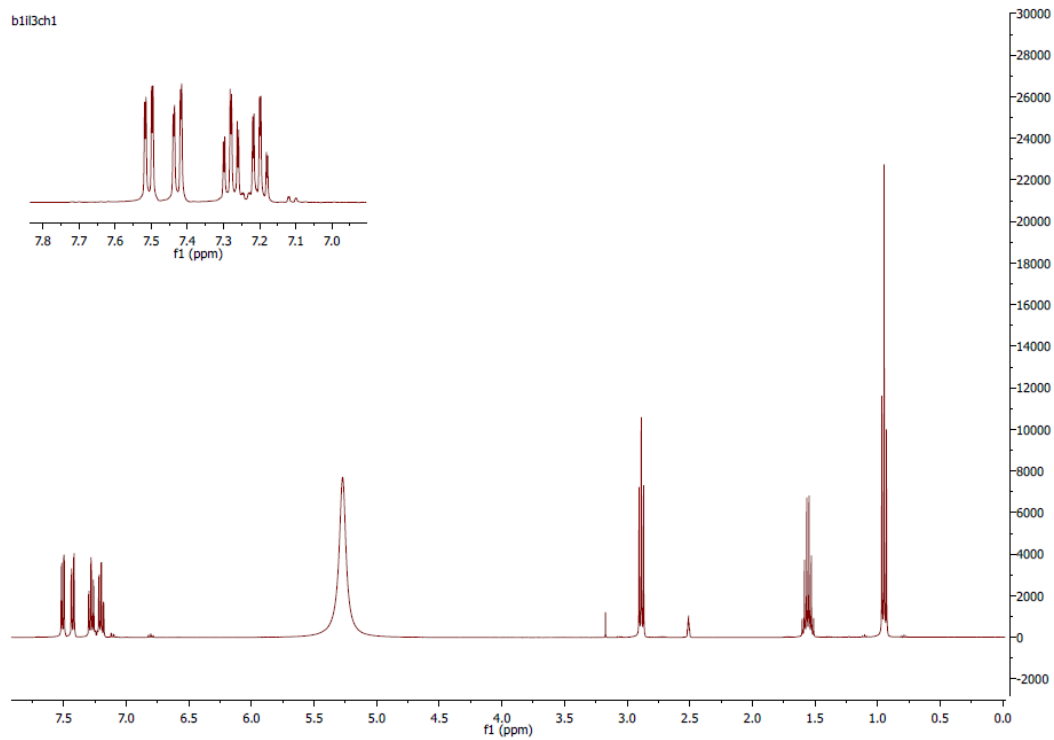


## RMN <sup>13</sup>C

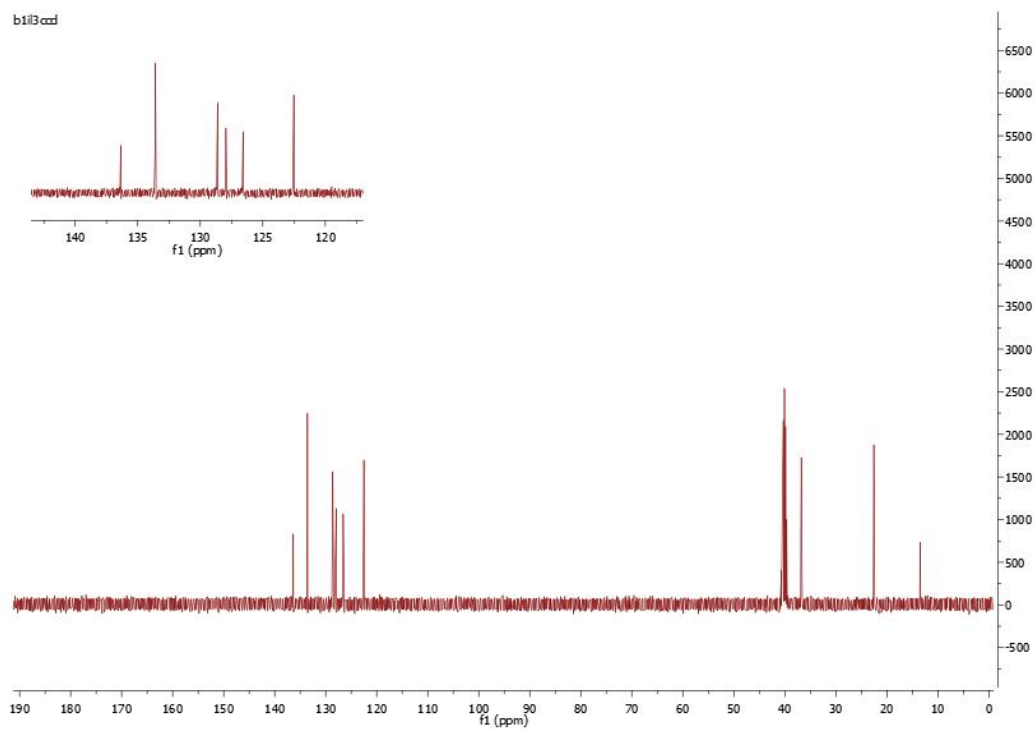


## c) 2-(propiltio)anilina.HCl

## RMN <sup>1</sup>H

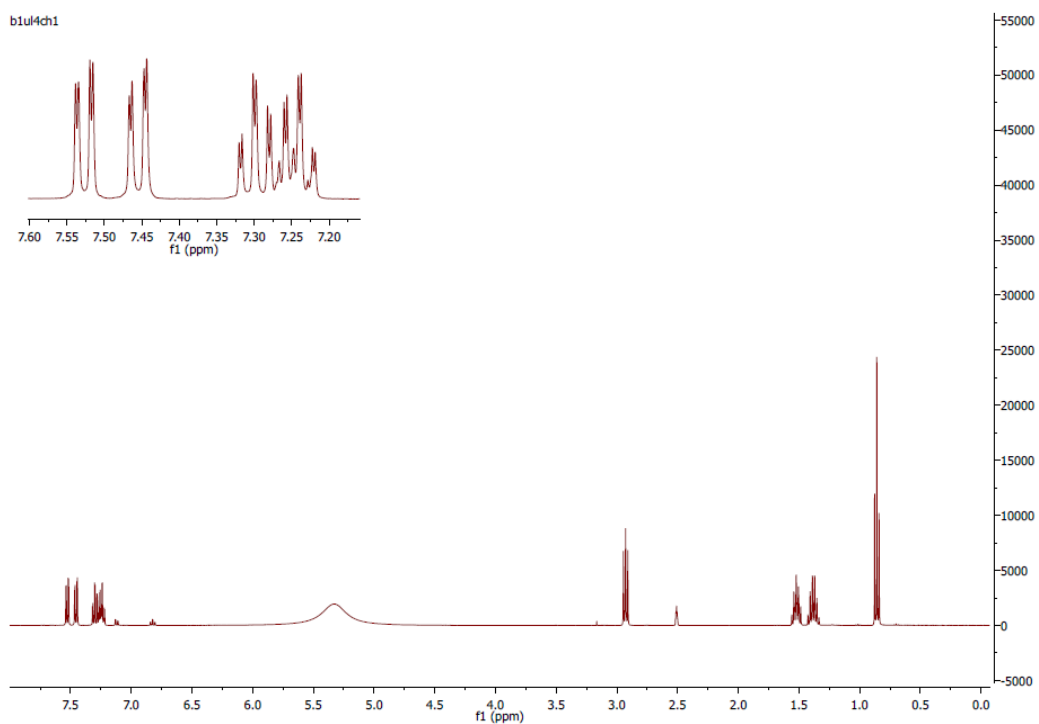


## RMN $^{13}\text{C}$

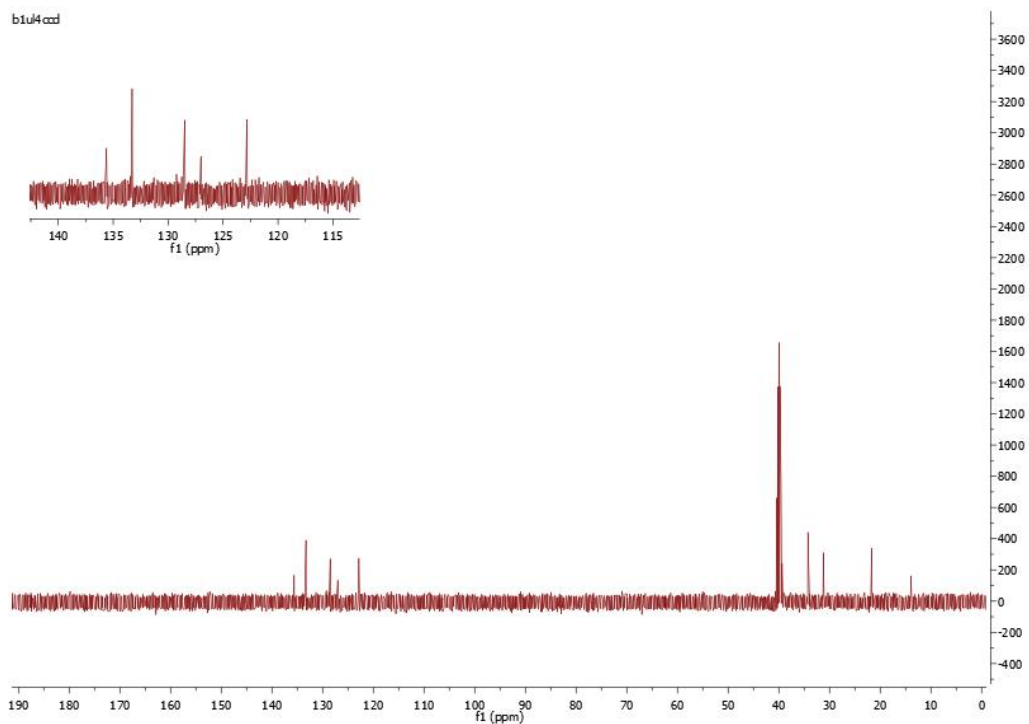


## d) 2-(butylthio)anilina.HCl

## RMN $^1\text{H}$

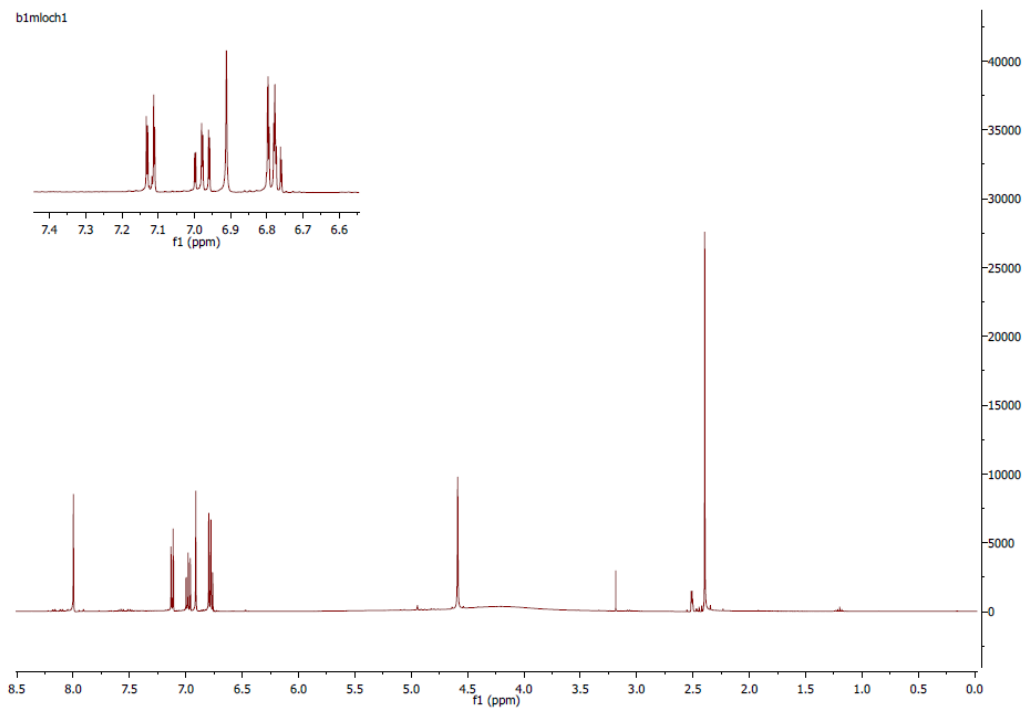


## RMN $^{13}\text{C}$

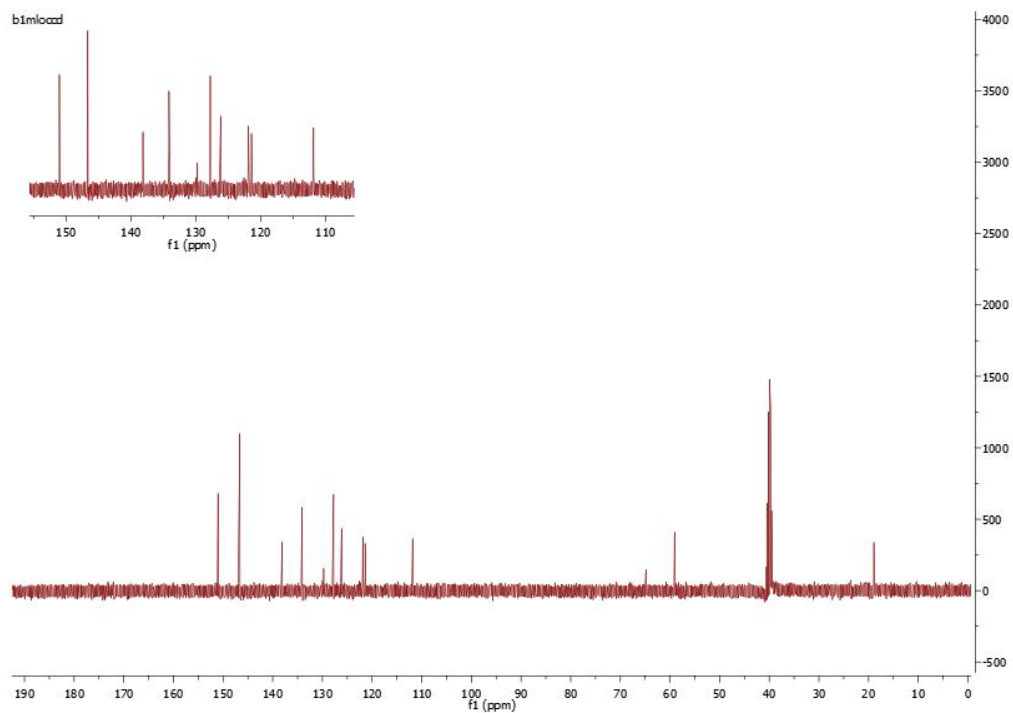


## e) LOC

## RMN $^1\text{H}$

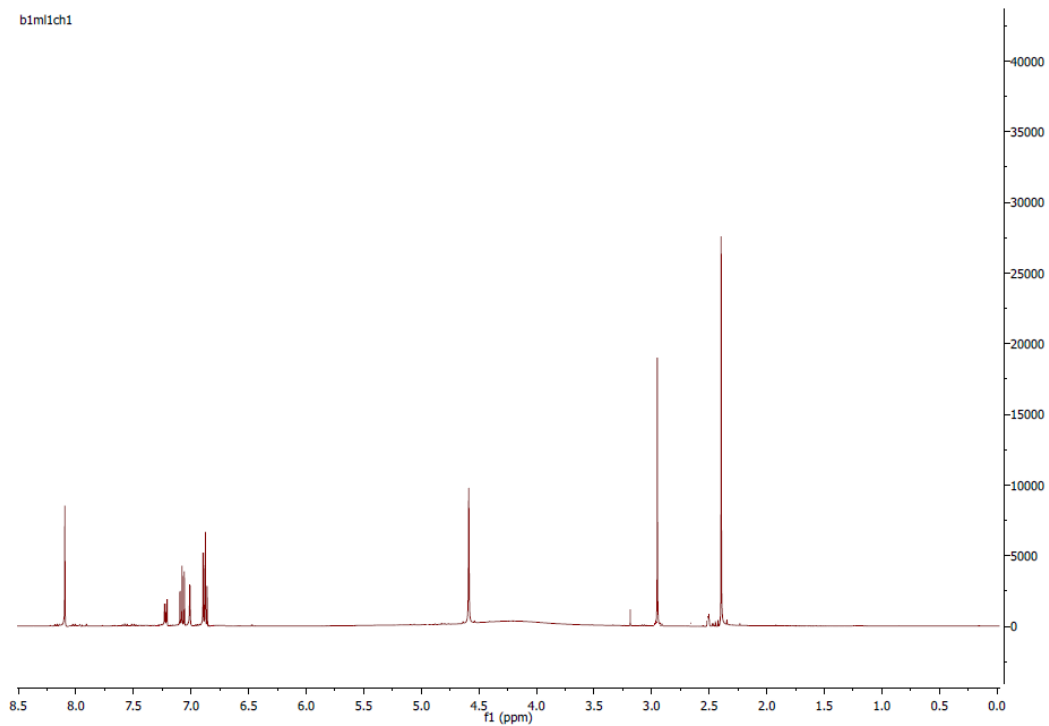


## RMN $^{13}\text{C}$



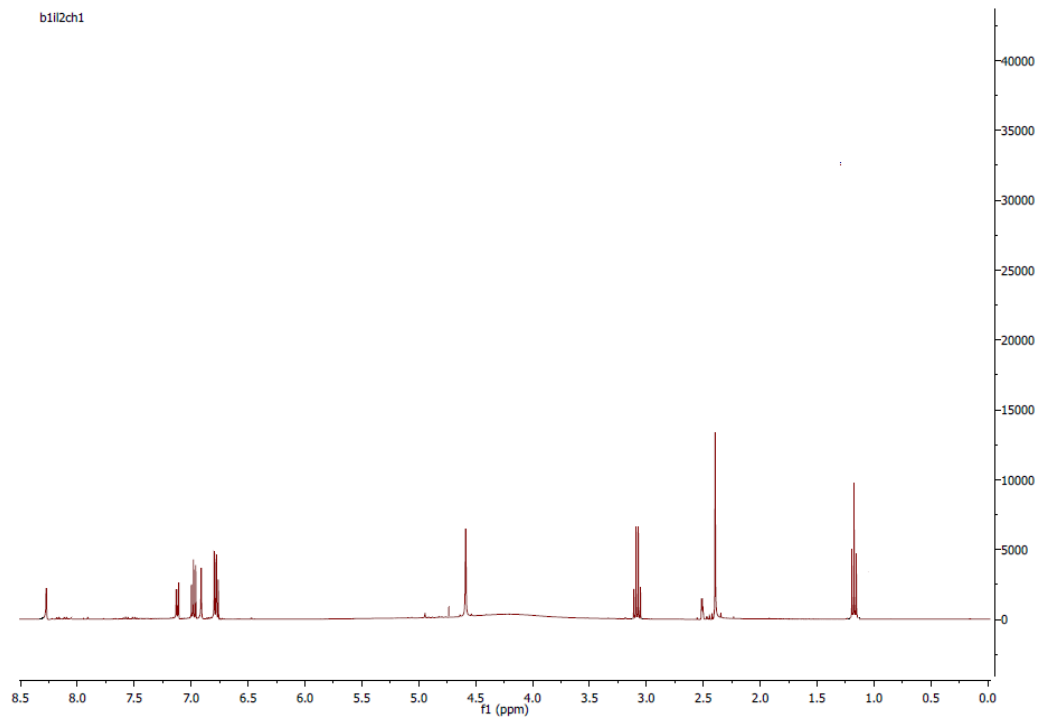
## f) L1C

## RMN $^1\text{H}$



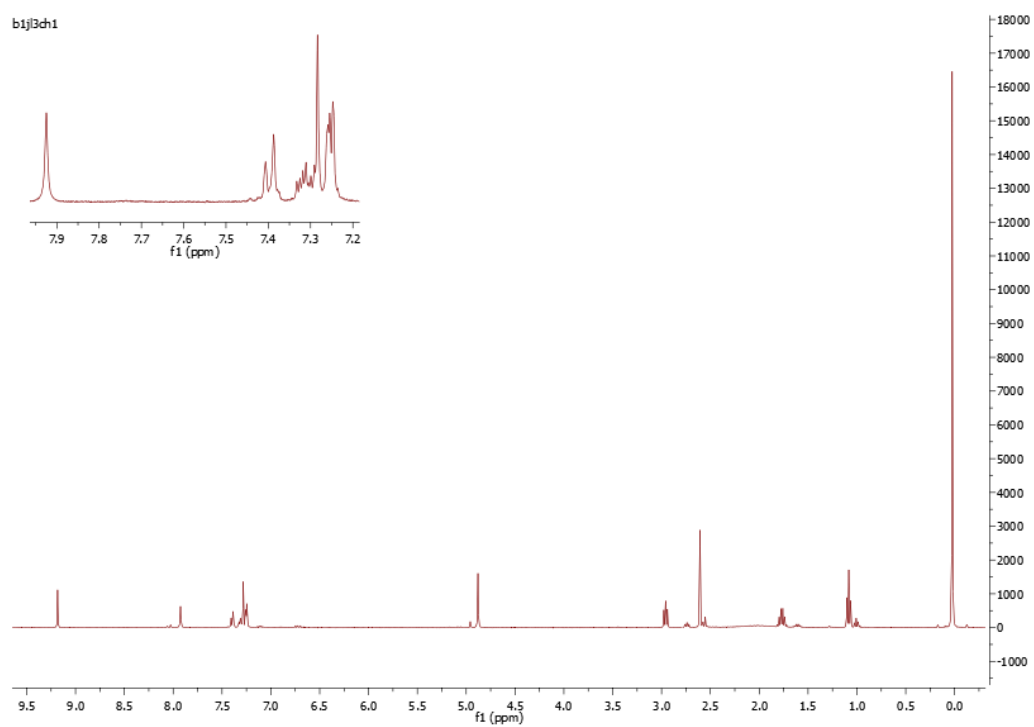
### g) L2C

#### RMN<sup>1</sup>H



### h) L3C

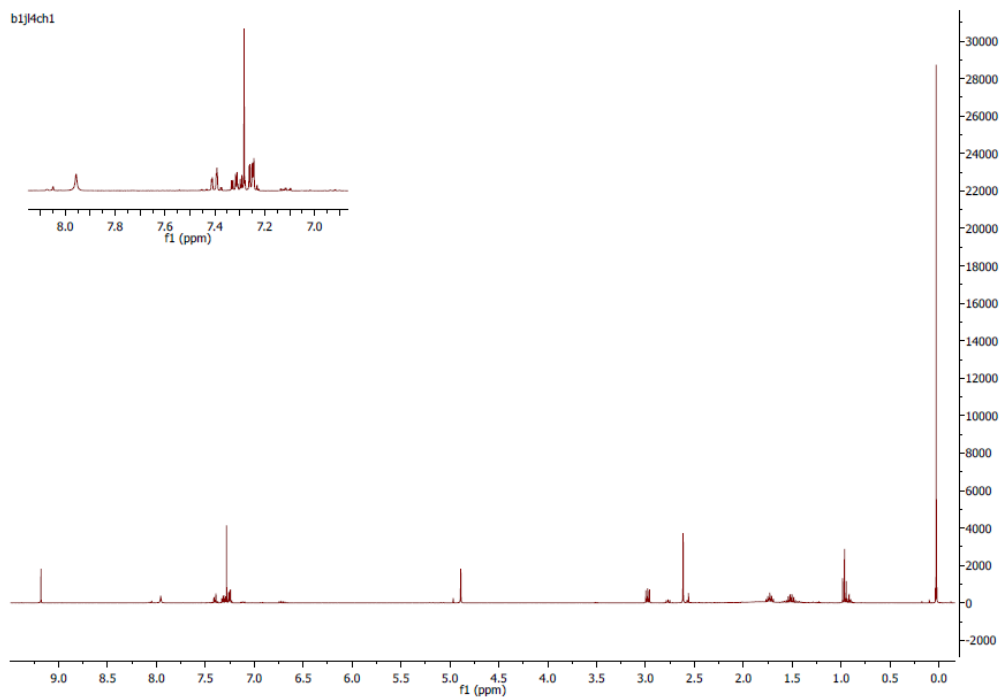
#### RMN<sup>1</sup>H





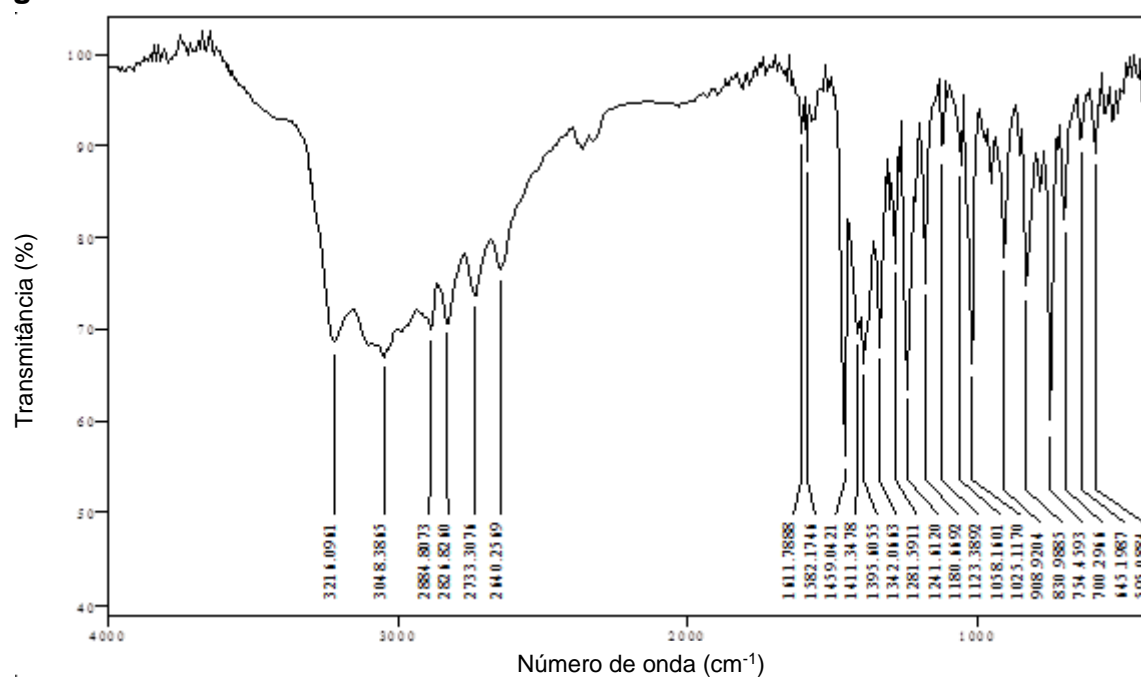
## i) L4C

### RMN<sup>1</sup>H

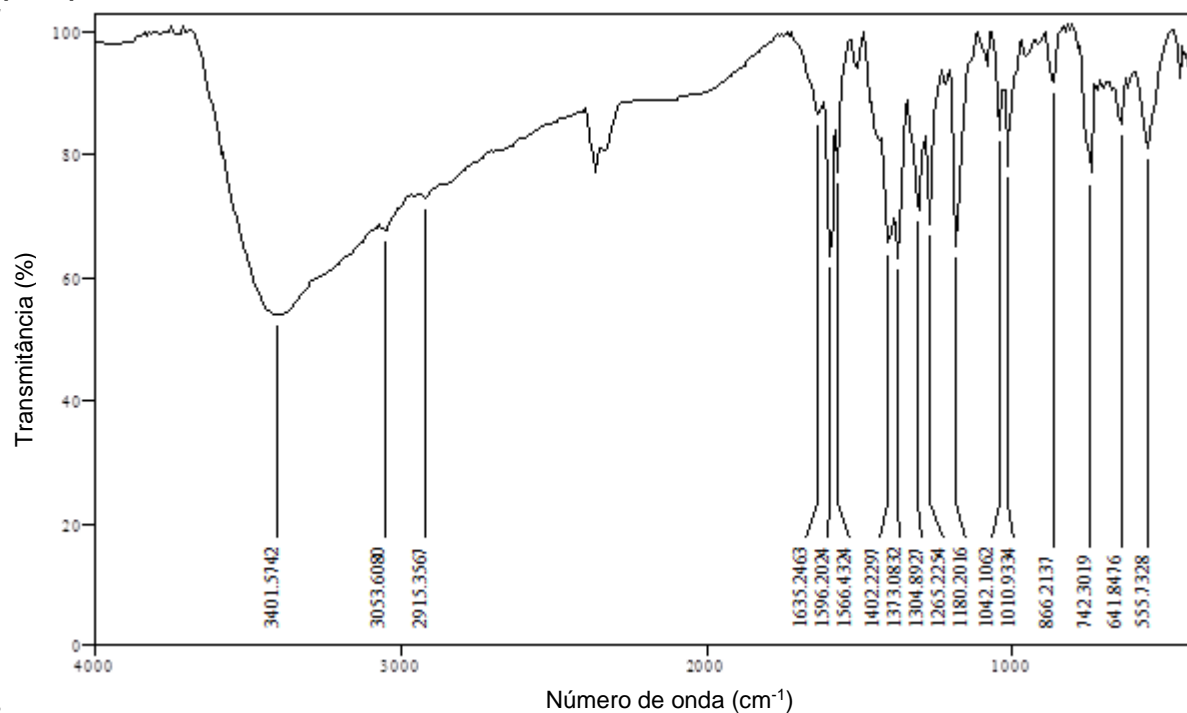


## Anexo 5. Espectros de infravermelho

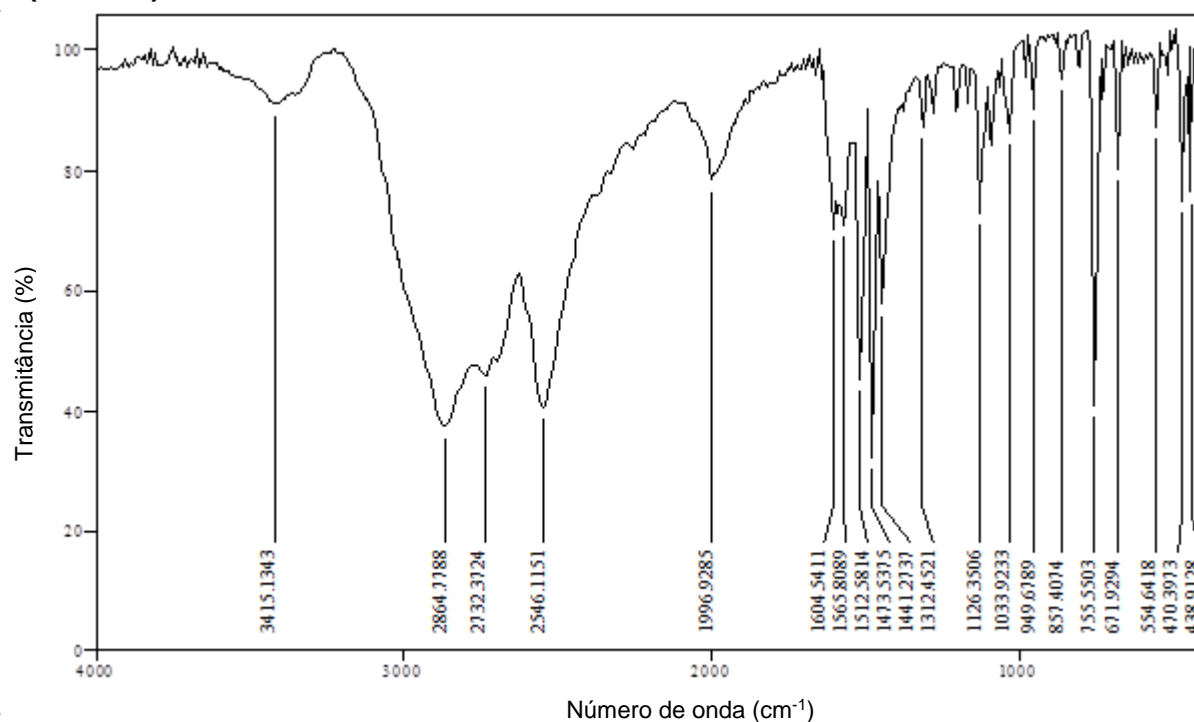
### Ligante L0C



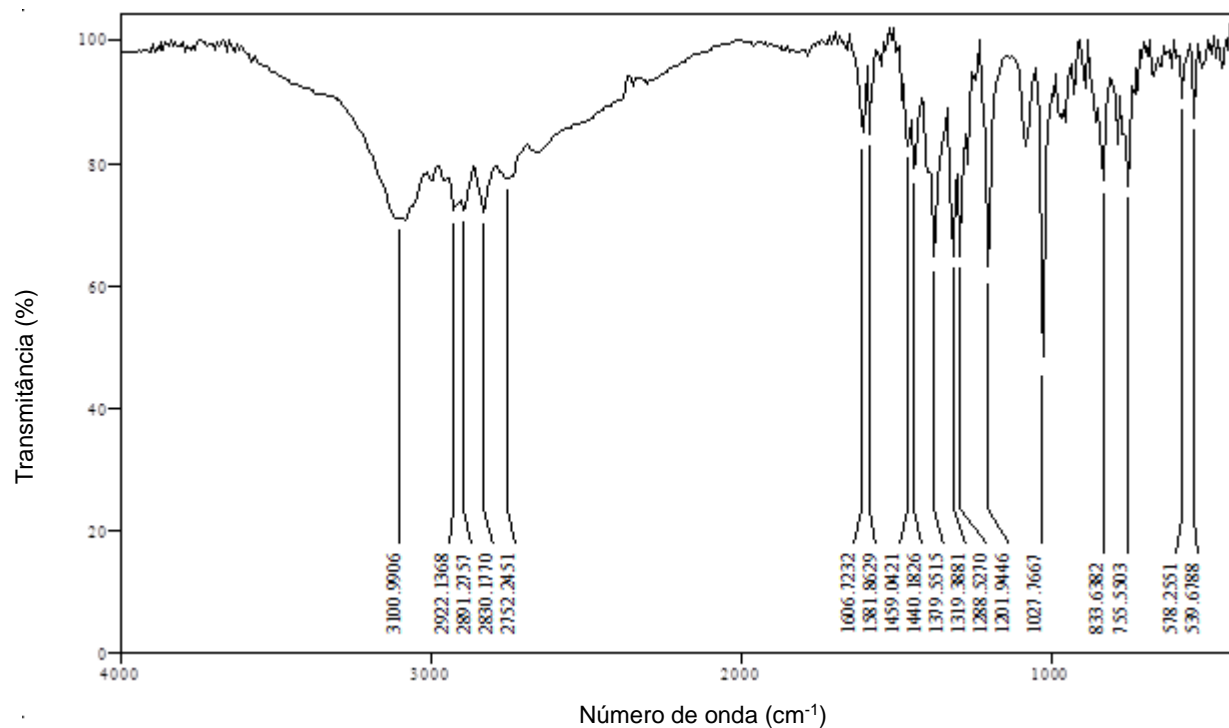
### (L0C)<sub>6</sub>-Co<sub>4</sub>



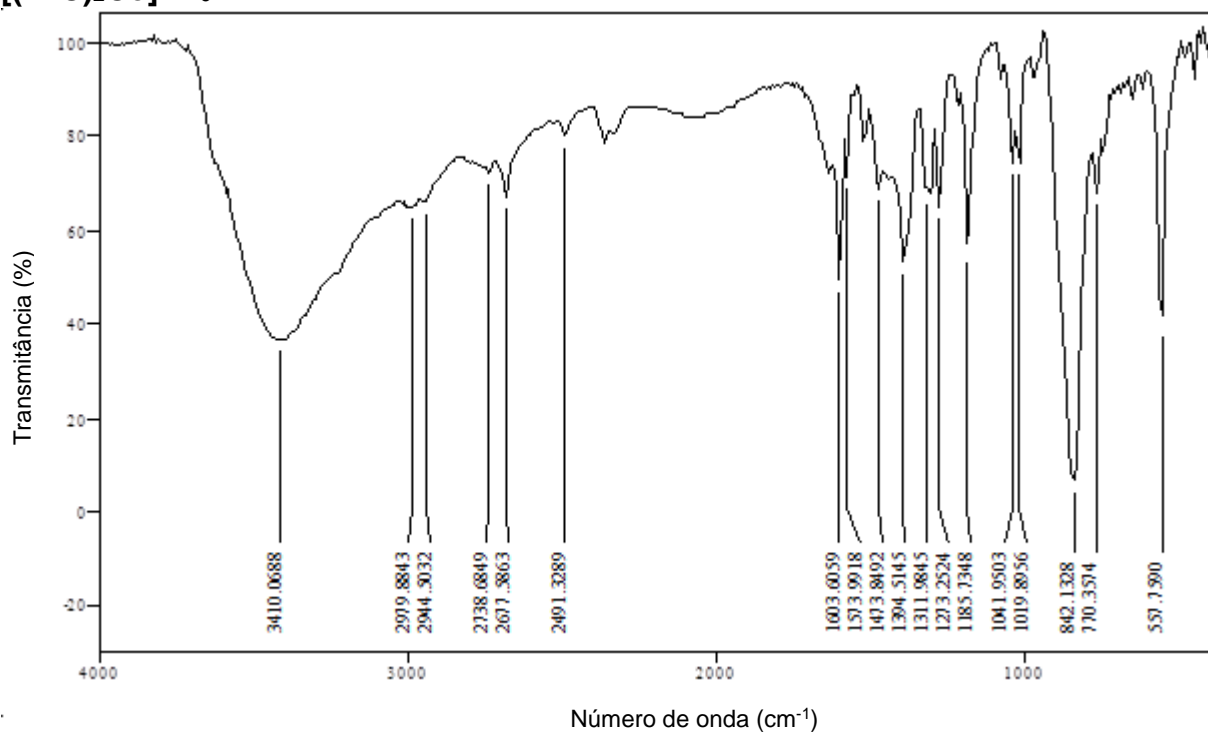
### 2-(metilto)anilina.HCl



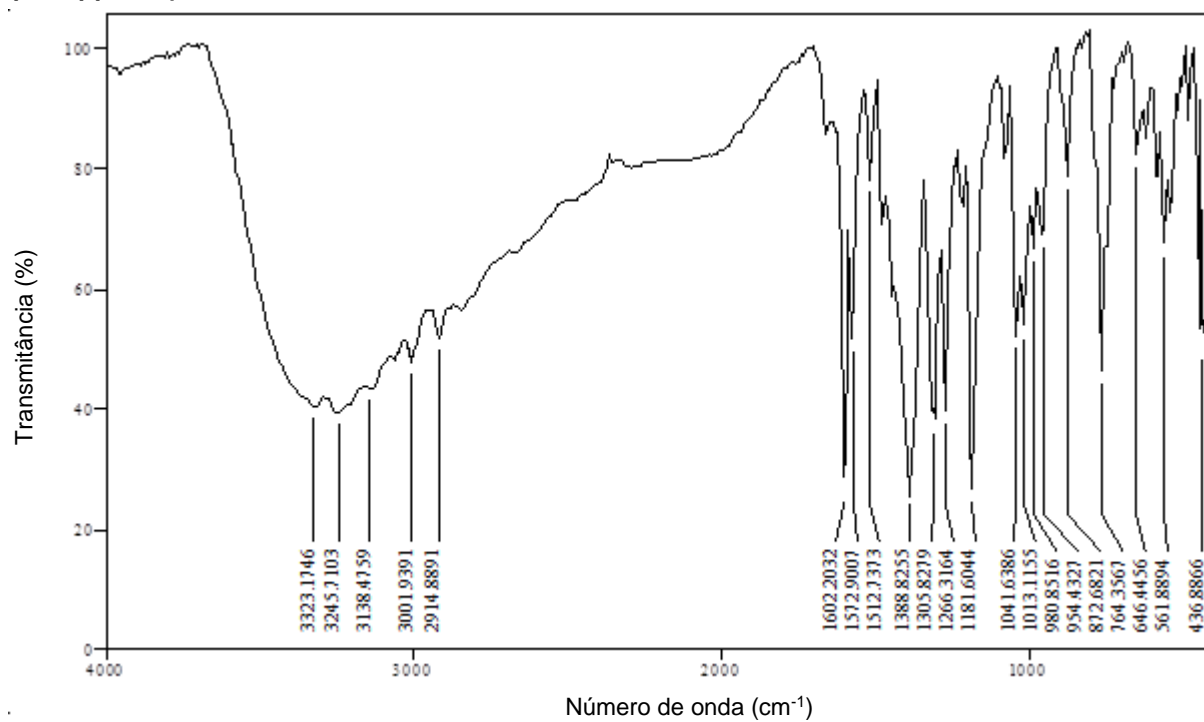
### L1C



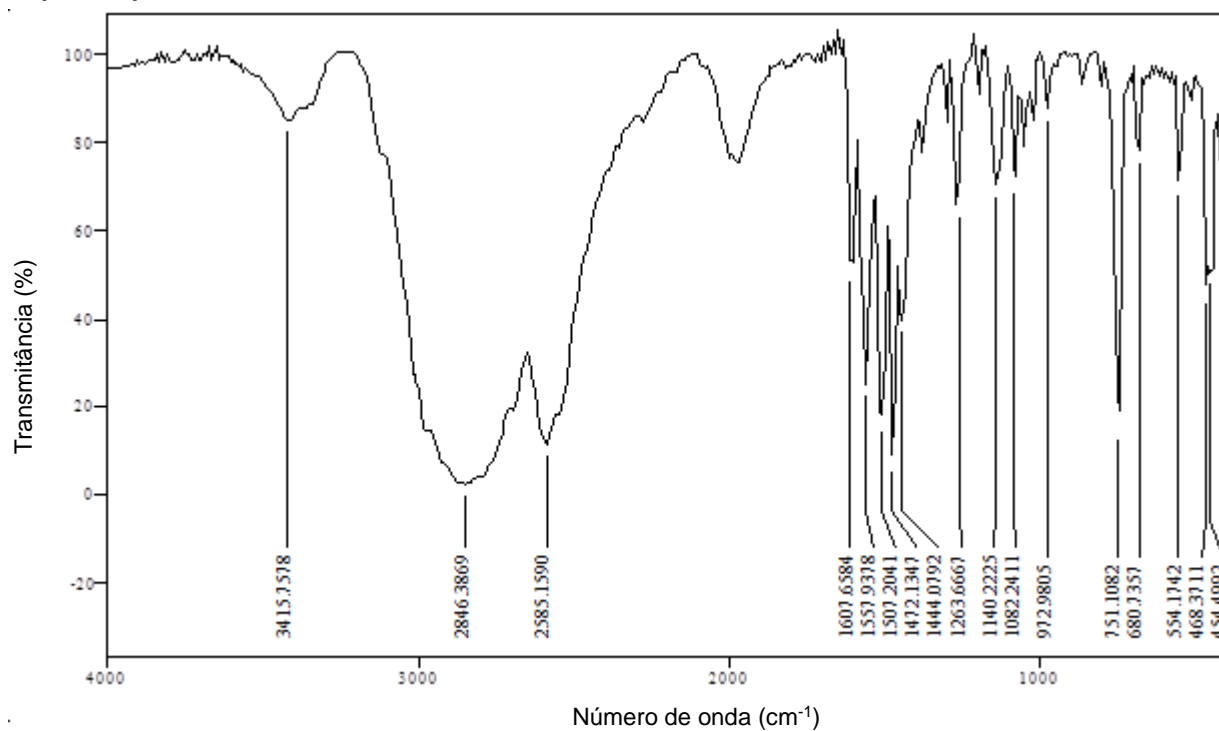
### [(L1C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>



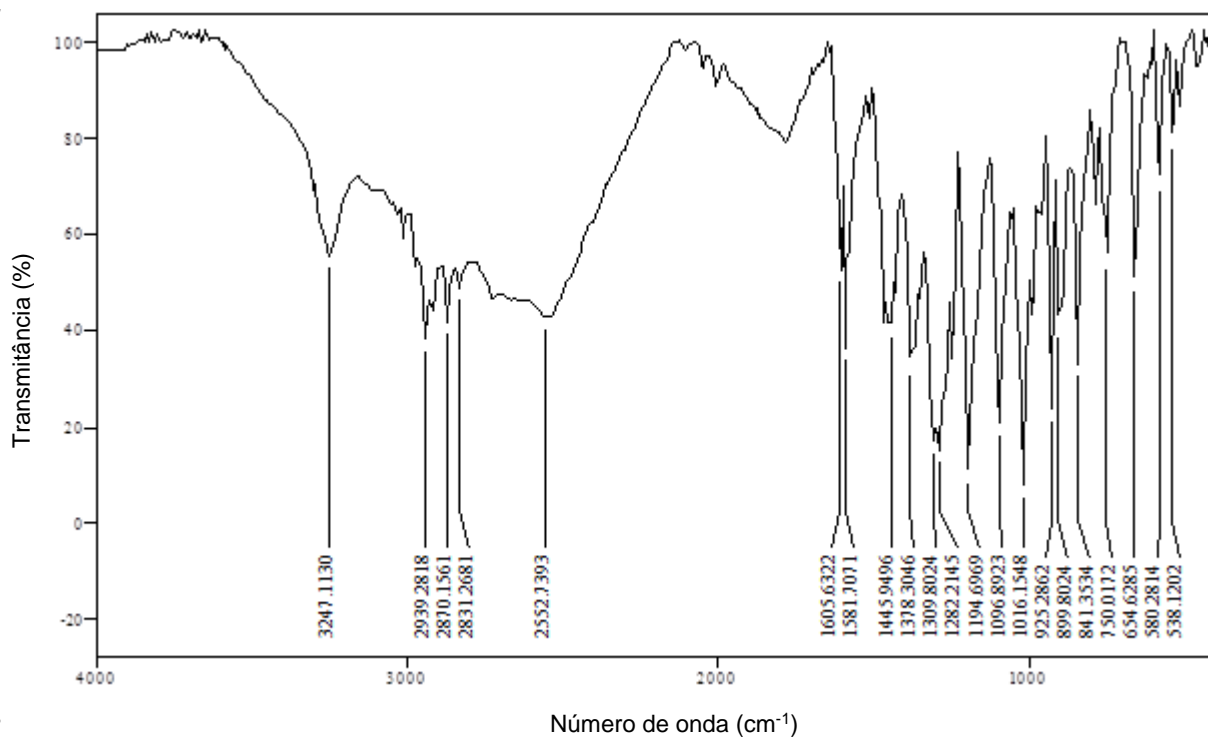
### (L1C)(L1C')Co



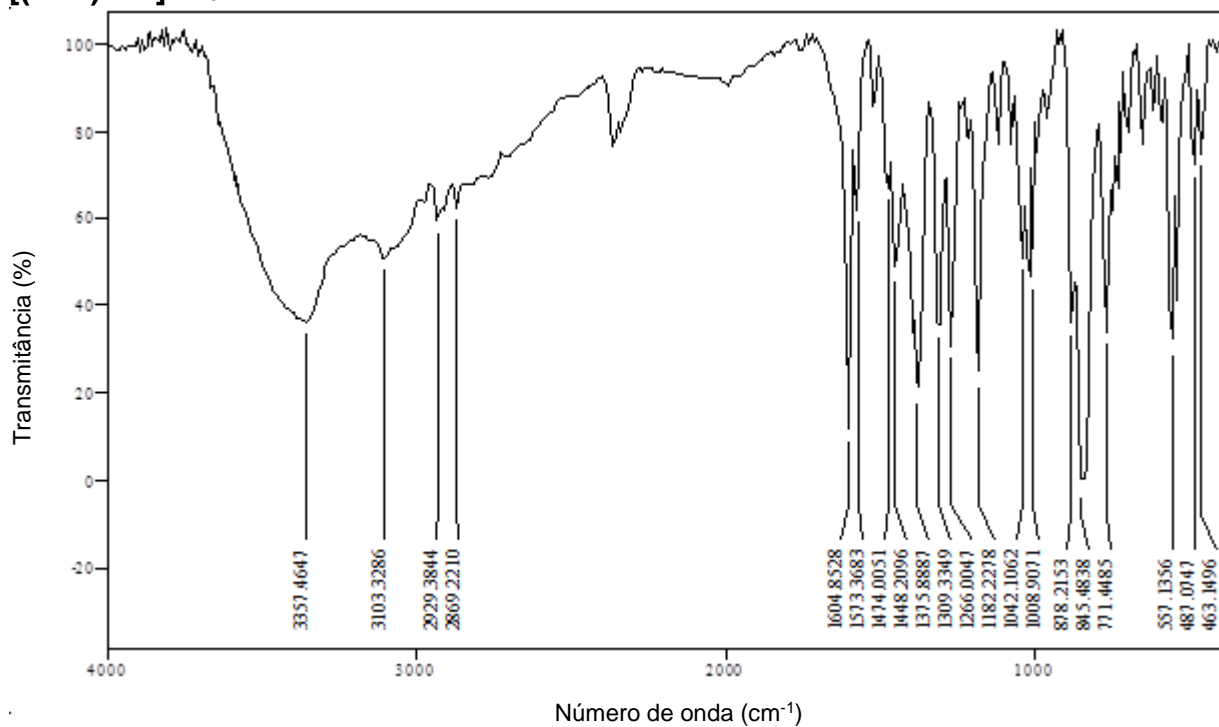
### 2-(etiltio)anilina.HCl



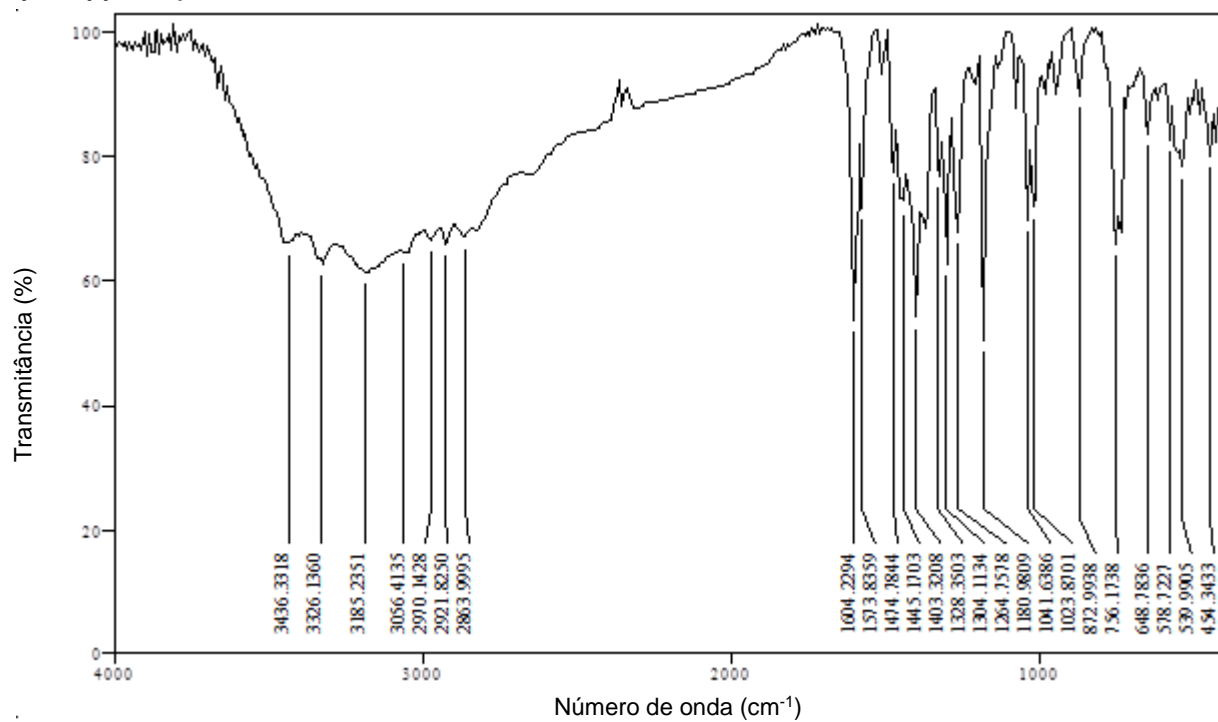
### L2C



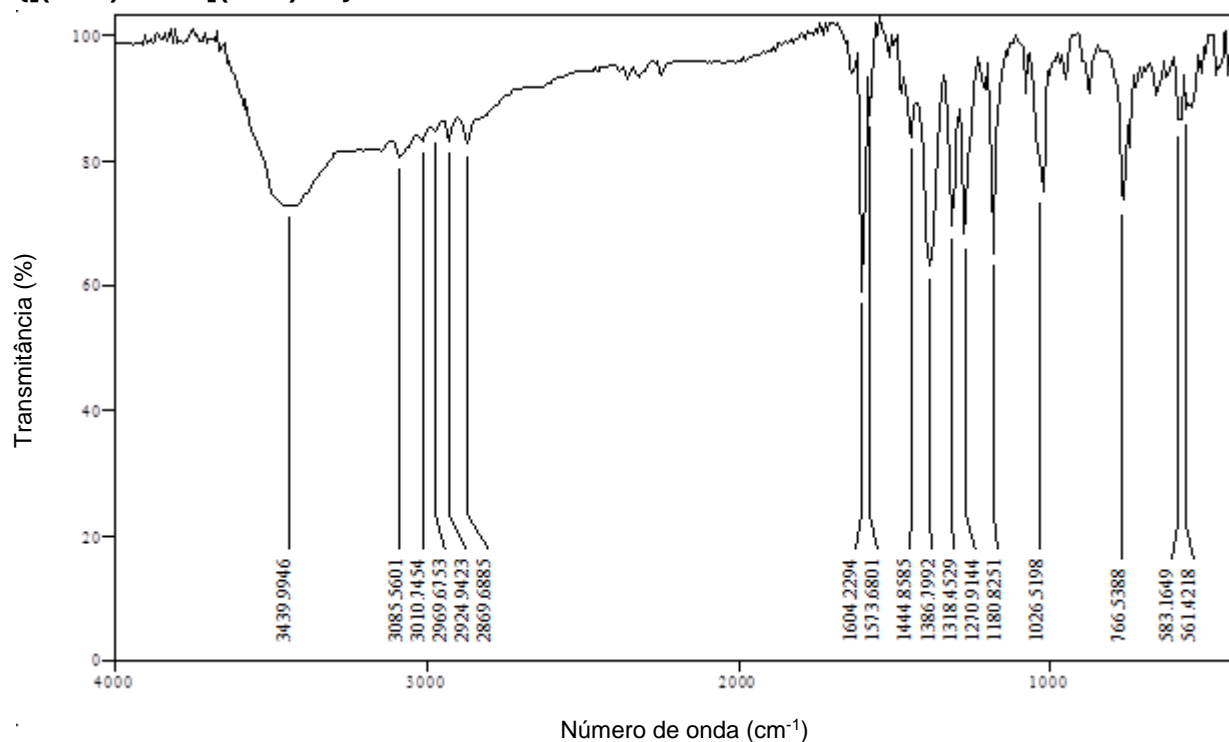
### [(L2C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>



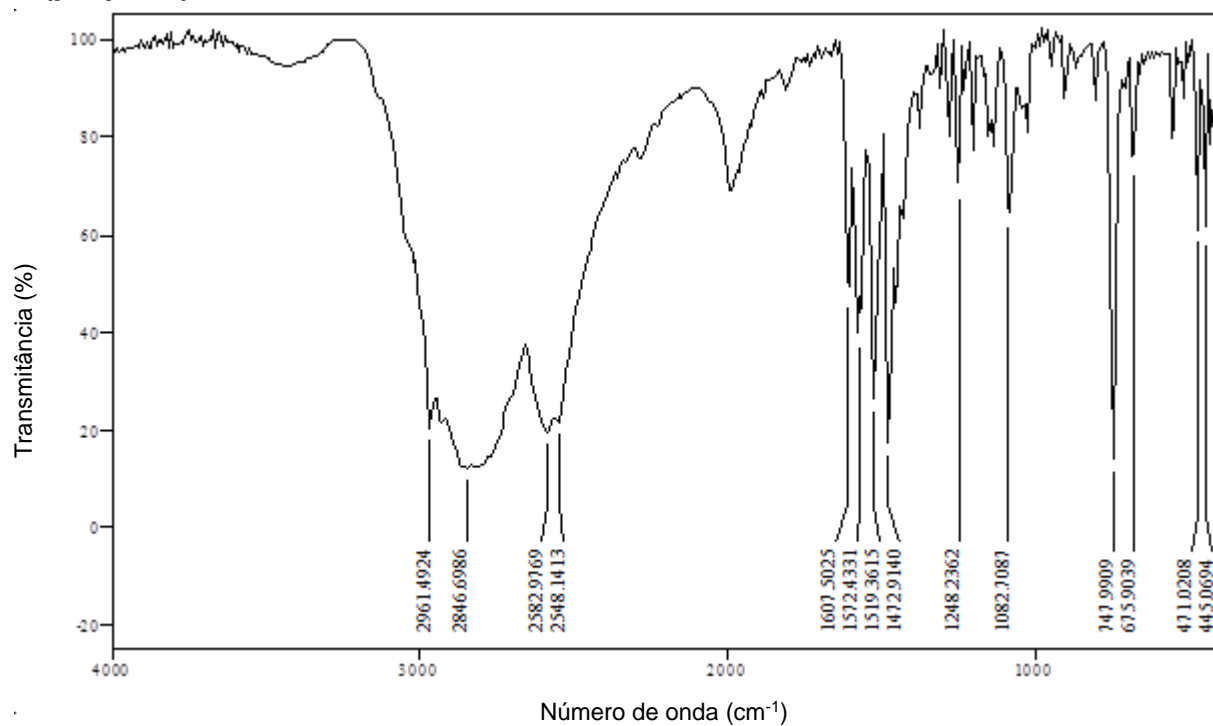
### (L2C)(L2C')Co



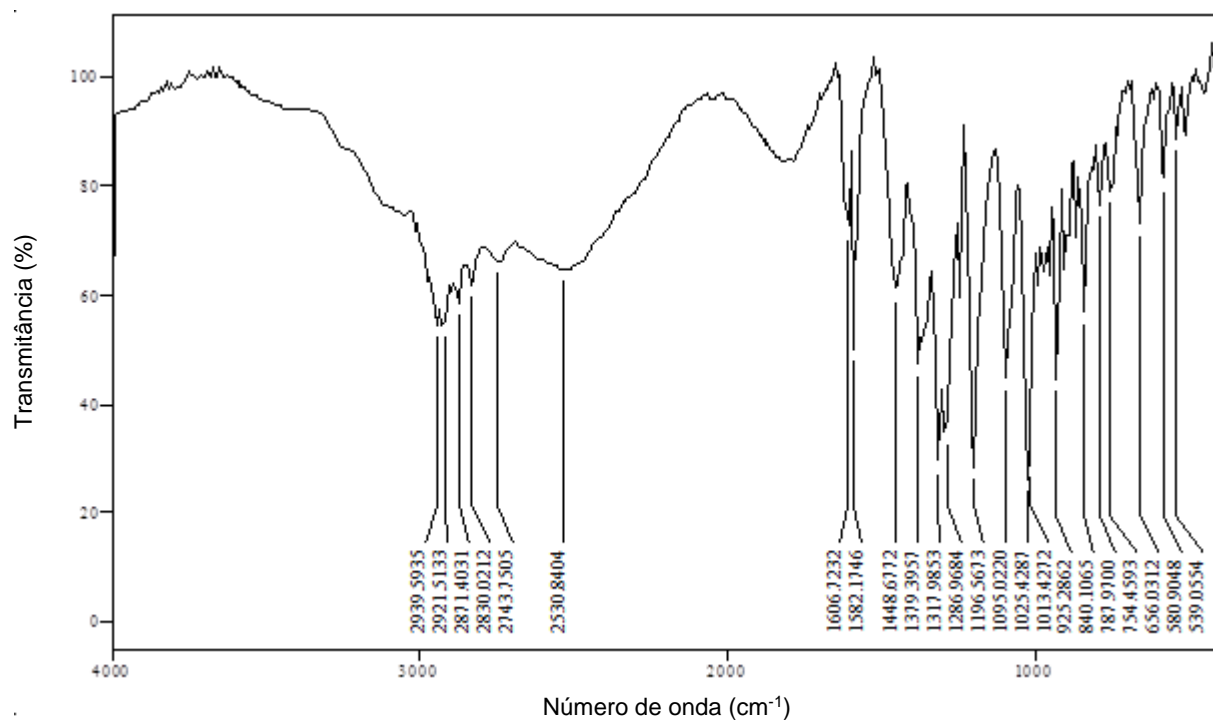
### {[(L2C)CoCl<sub>3</sub>](L2C)Co}



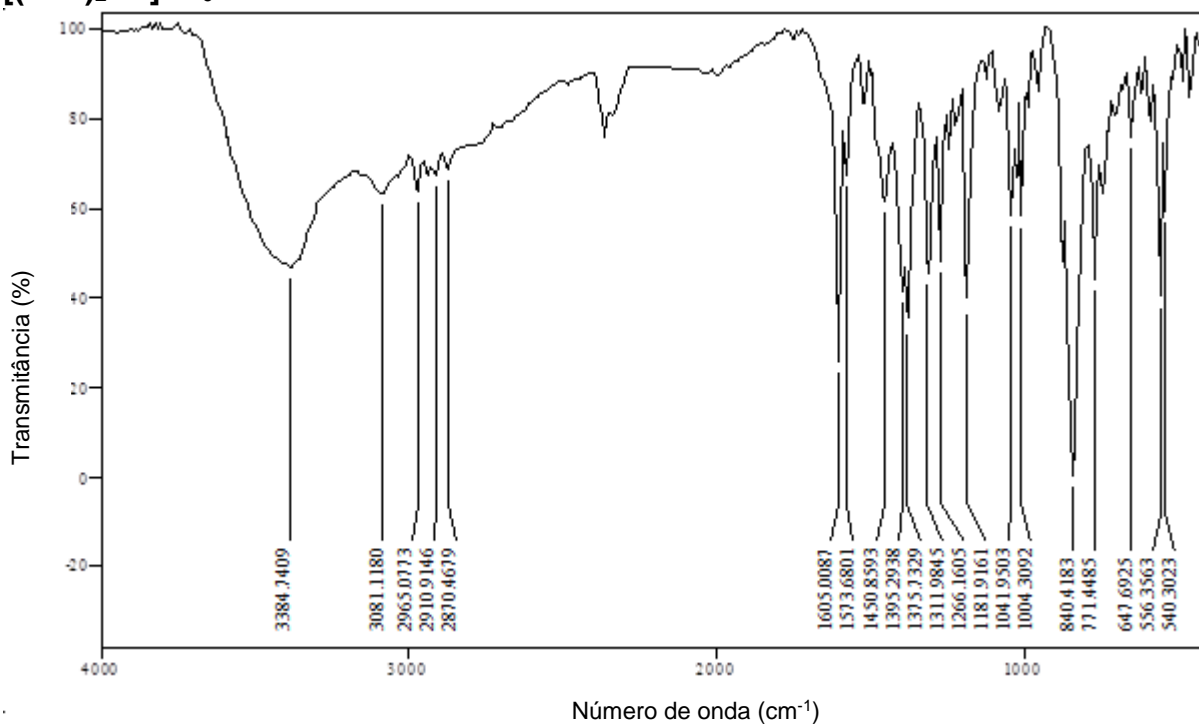
## 2-(propiltio)anilina.HCl



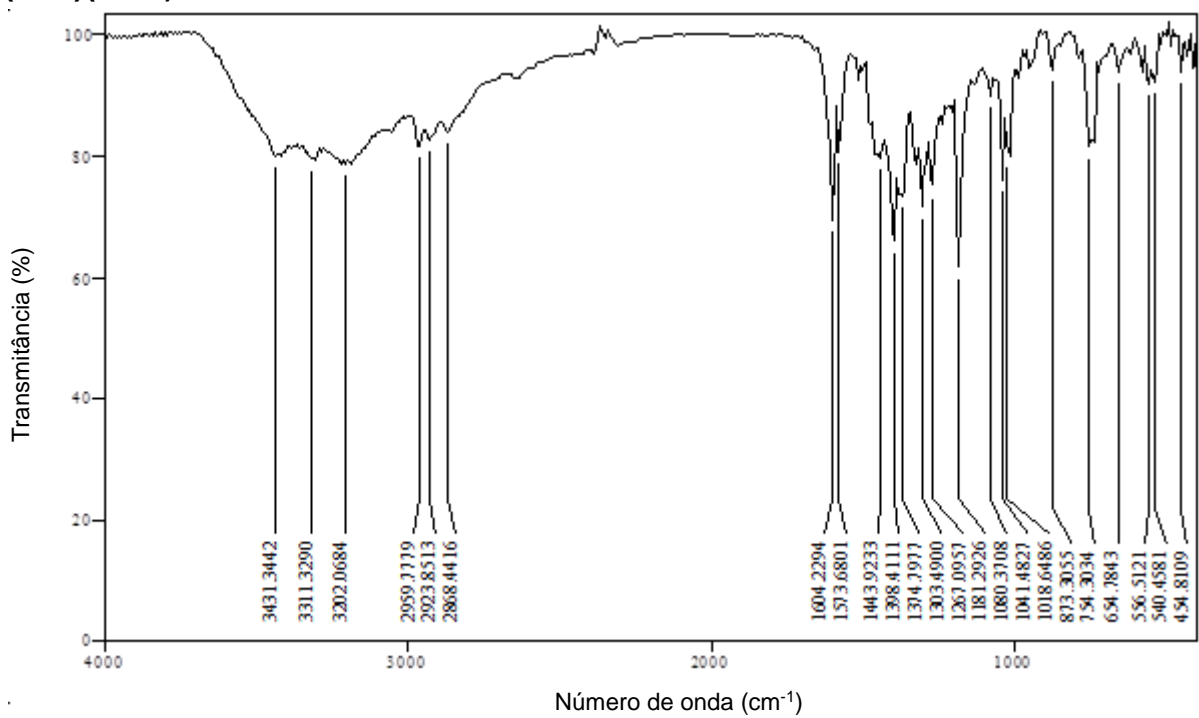
## L3C



**[(L3C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>**

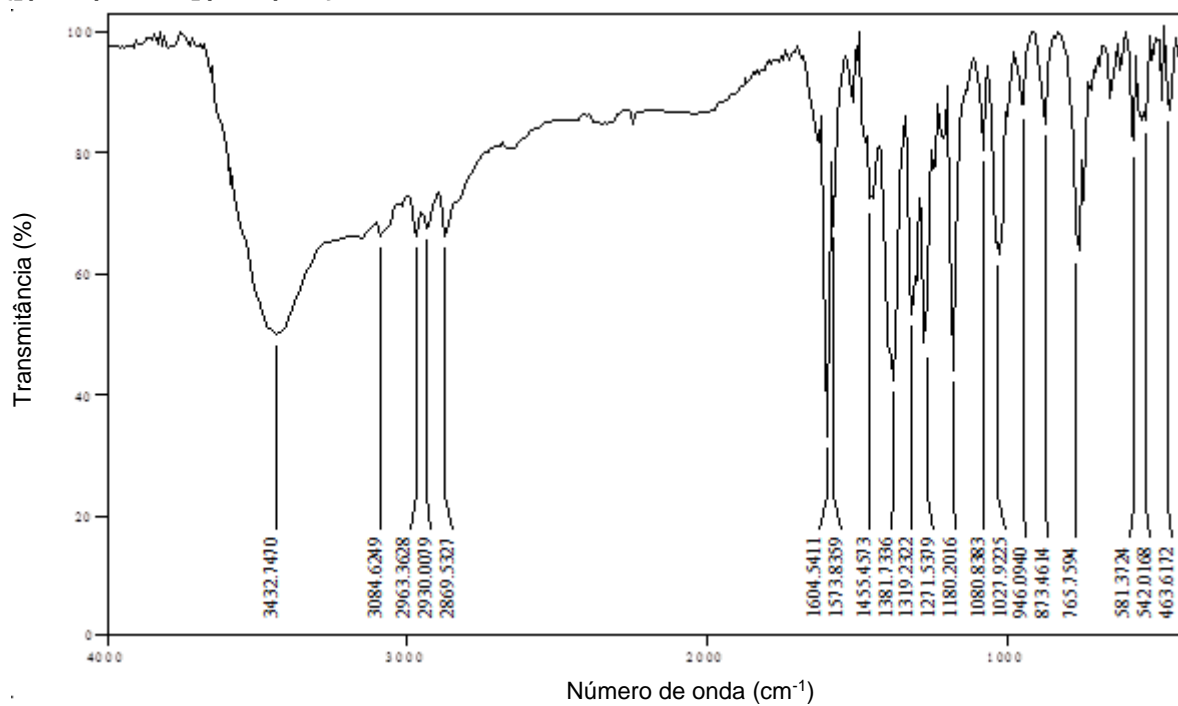


**(L3C)(L3C')Co**

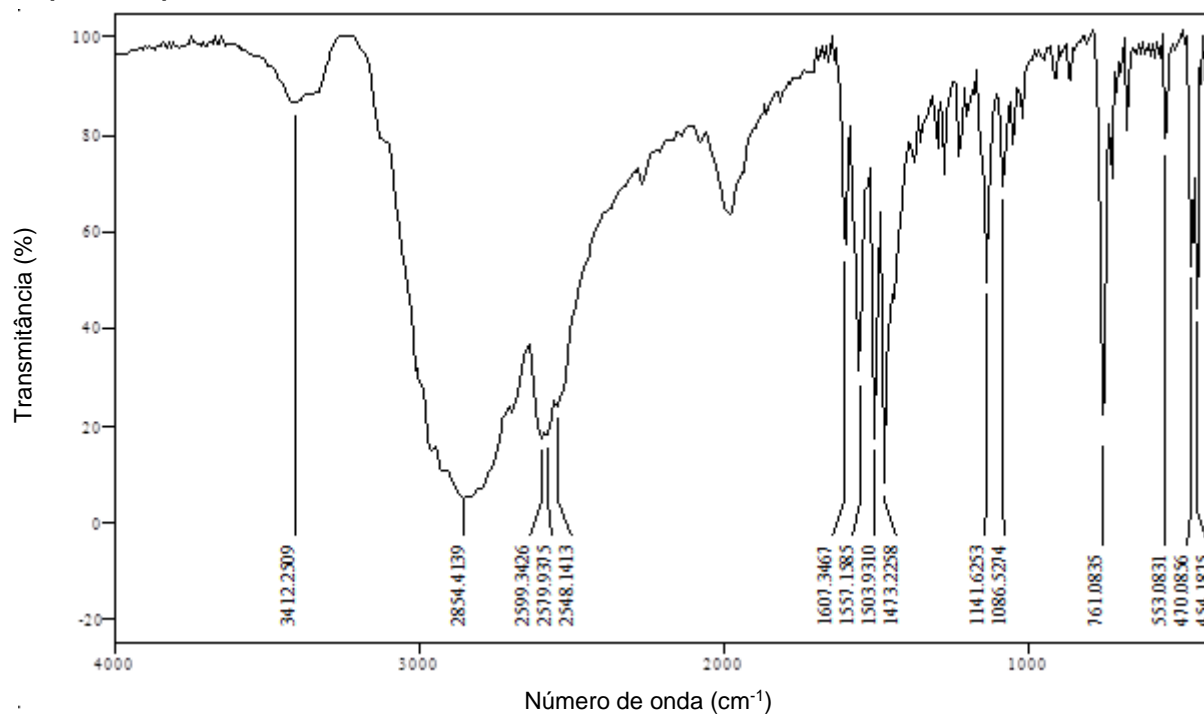




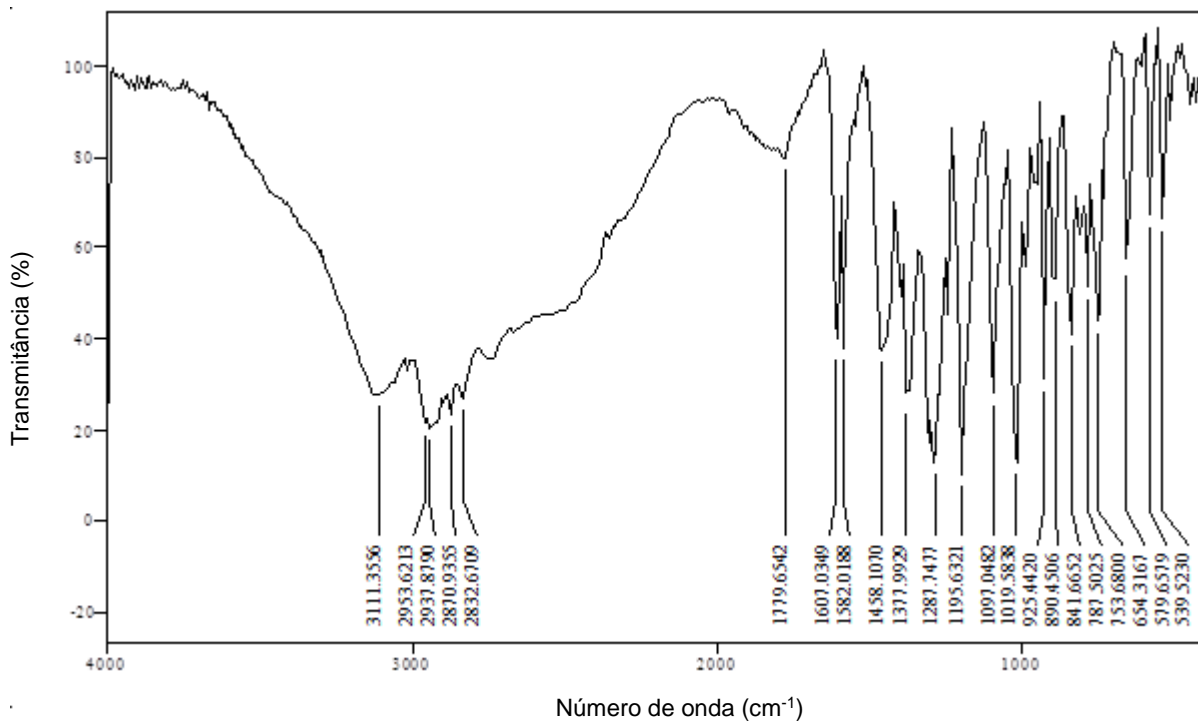
### $\{[(L3C)CoCl_3](L3C)Co\}$



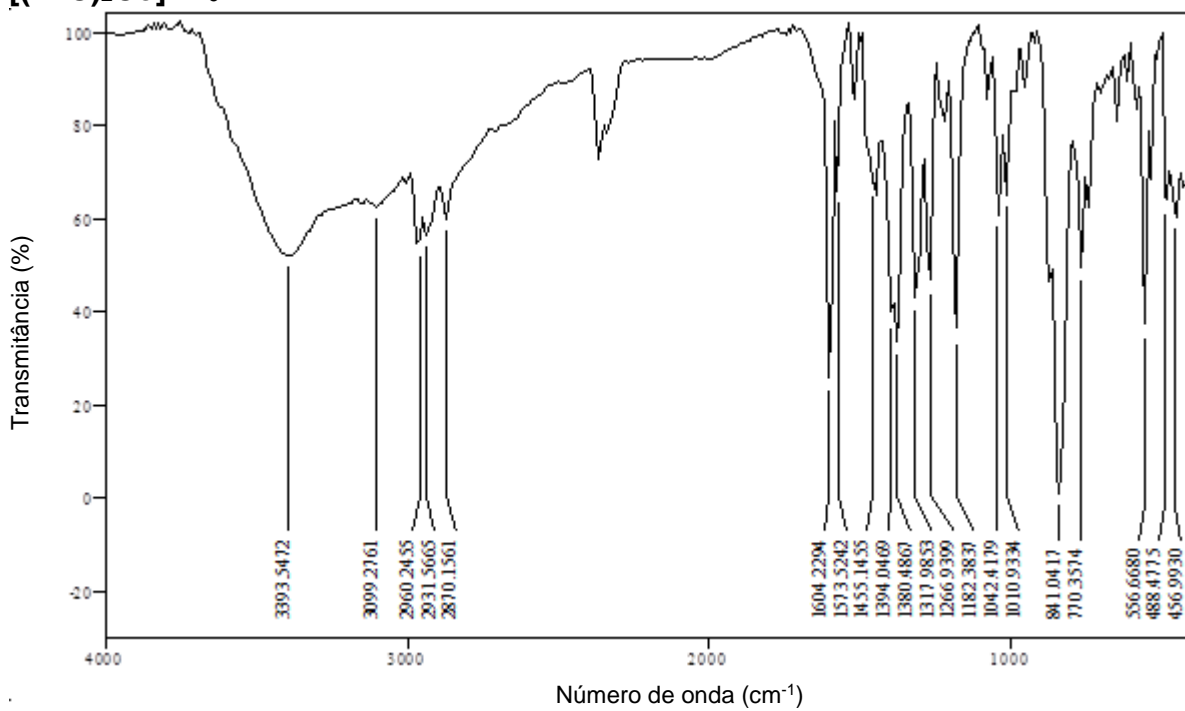
### 2-(butiltio)anilina.HCl



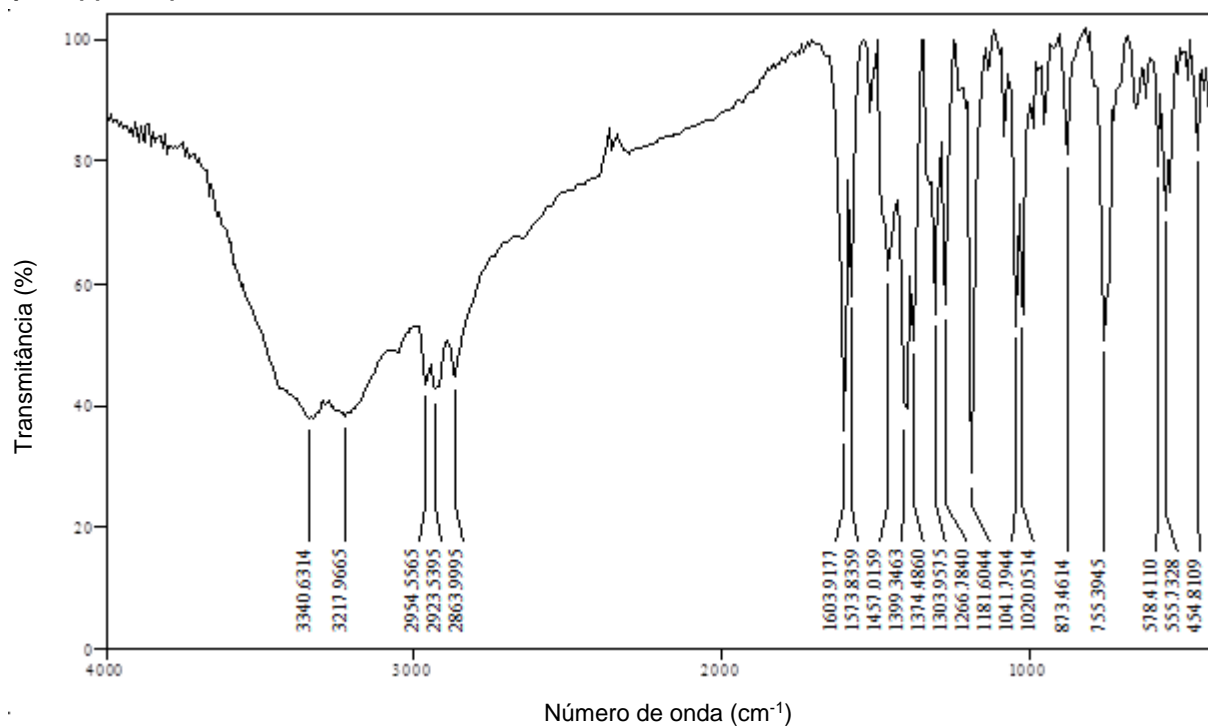
### L4C



### [(L4C)<sub>2</sub>Co]PF<sub>6</sub>



### (L4C)(L4C')Co



### {[(L4C)CoCl<sub>3</sub>](L4C)Co}

