

### 3. Interação entre 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas e os íons Cu(II) e Fe(III) em solução aquosa

Investimos no estudo, em solução aquosa, da interação entre 2-piridinoformamida tiossemicarbazona (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>DH) e seus derivados N(4)-metil (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>M), N(4)-etil (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>E) e N(4)-fenil (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>Ph) e os íons Cu(II) e Fe(III). Esse estudo foi monitorado por espectroscopia de absorção na região do UV-vis. Para o cálculo das constantes de formação dos complexos foram levados em consideração os valores das constantes de formação calculadas inicialmente para as tiossemicarbazonas livres.

#### 3.1. Determinação das constantes de protonação de 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas

Através de titulações potenciométricas, determinamos as constantes de formação de todas as espécies presentes no equilíbrio envolvendo 2-piridinoformamida tiossemicarbazona (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>DH) e seus derivados N(4)-metil (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>Me), N(4)-etil (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>Et) e N(4)-fenil (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>Ph), assim como os valores de pK<sub>a</sub> associados a cada ligante. Em solução aquosa, as tiossemicarbazonas existem em duas formas tautoméricas: tiona e tiol (Figura 3.1) [29,30,31]. Esses ligantes totalmente desprotonados, L<sup>-</sup> (2Am<sub>4</sub>DH<sup>-</sup>, 2Am<sub>4</sub>Me<sup>-</sup>, 2Am<sub>4</sub>Et<sup>-</sup> e 2Am<sub>4</sub>Ph<sup>-</sup>), podem ser protonados em N(3) ou no enxofre de tiolato, formando espécies neutras, HL (H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>DH, H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>Me, H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>Et e H<sub>2</sub>Am<sub>4</sub>Ph), que podem aceitar um próton no nitrogênio da piridina, formando H<sub>2</sub>L<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>2Am<sub>4</sub>DH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>2Am<sub>4</sub>Me<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>2Am<sub>4</sub>Et<sup>+</sup> e H<sub>2</sub>2Am<sub>4</sub>Ph<sup>+</sup>).

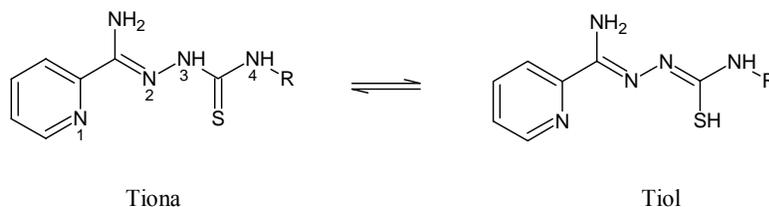


Figura 3.1 - Equilíbrio tautomérico das 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas (R = H, Me, Et ou Ph)

Uma solução de concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cada tiossemicarbazona, contendo 1% de DMSO, foi titulada, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma solução de KOH  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , após adição de 1,0 mL de HCl  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e de 10,0 mL de  $\text{KNO}_3$   $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ . HCl foi adicionado para protonar as tiossemicarbazonas em N(1) (ver Figura 3.1) e  $\text{KNO}_3$  foi adicionado para manter a força iônica do meio em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os dados das curvas potenciométricas obtidas foram tratados utilizando o programa HYPERQUAD [24,25], que forneceu o logaritmo da constante de formação das espécies HL e  $\text{H}_2\text{L}^+$ . Os equilíbrios que envolvem a formação de HL e  $\text{H}_2\text{L}^+$  são mostrados na Figura 3.2.

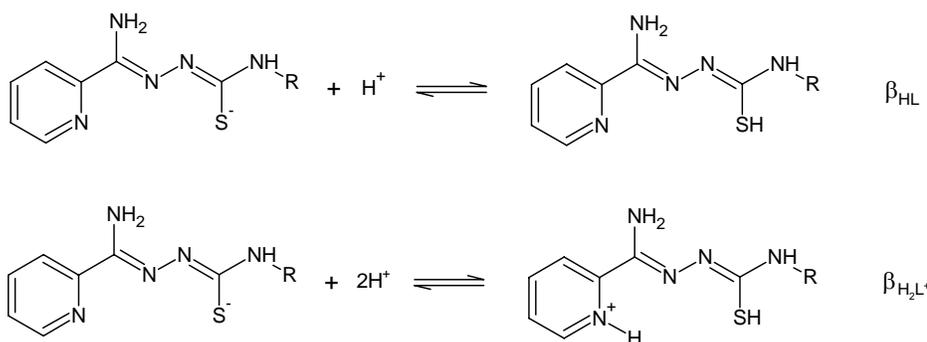


Figura 3.2 - Equilíbrios envolvidos na formação das espécies HL e  $\text{H}_2\text{L}^+$  (R = H, Me, Et ou Ph)

A partir dos logaritmos das constantes de formação fornecidas pelo programa HYPERQUAD, foram calculados os valores de pKa para as 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas. Os equilíbrios envolvidos na desprotonação das tiossemicarbazonas são mostrados na Figura 3.3.

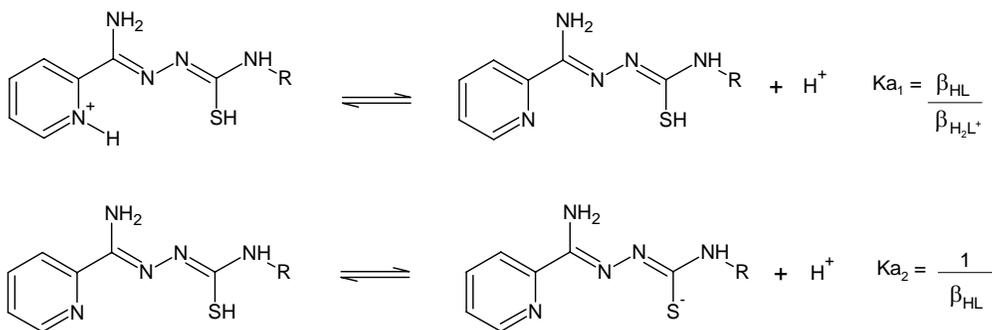


Figura 3.3 - Equilíbrios envolvidos na desprotonação das 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas (R = H, Me, Et ou Ph)

A Figura 3.4 mostra as curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para as 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas. Os resultados

estão em excelente concordância. Em todos os casos, observa-se uma inflexão quando o volume de KOH adicionado está em torno de 1,0 mL. Para H2Am4Ph, uma segunda inflexão é observada quando o volume de KOH adicionado está próximo de 2,0 mL.

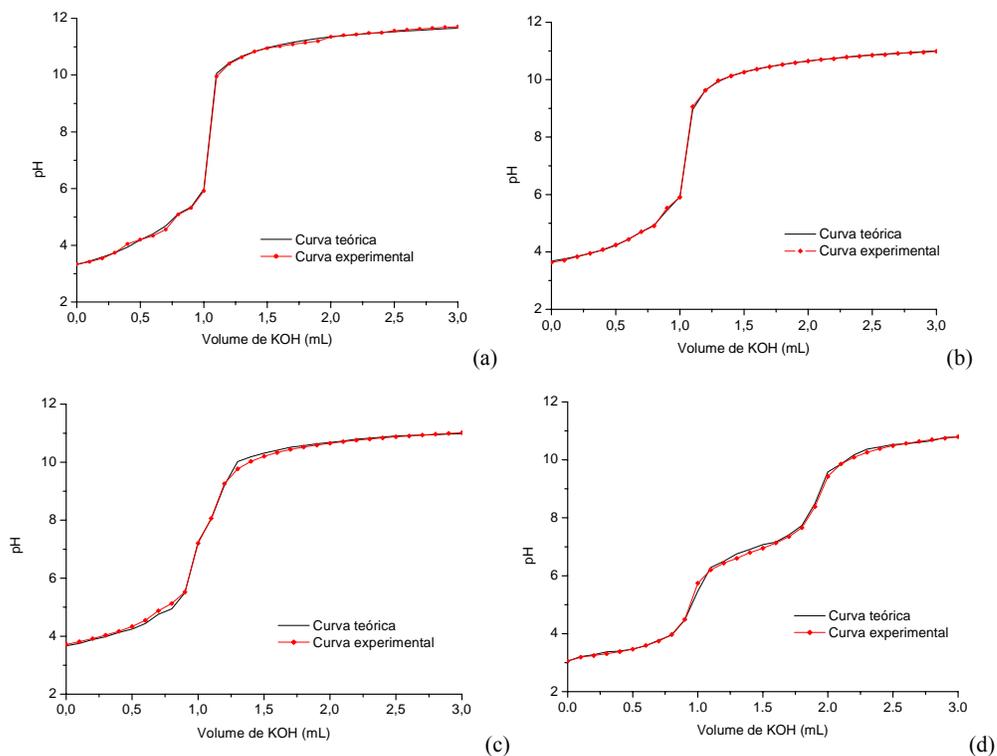


Figura 3.4 - Curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para: (a) H2Am4DH, (b) H2Am4Me, (c) H2Am4Et e (d) H2Am4Ph

A Tabela 3.1 lista os valores dos logaritmos das constantes de protonação das espécies HL e  $H_2L^+$ , para H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph, refinados até o menor desvio padrão ser obtido.

Tabela 3.1 – Logaritmo das constantes de protonação das espécies HL e  $H_2L^+$  presentes no equilíbrio envolvendo H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph, a 25 °C

Ligante	$\log \beta_{HL}$	$\log \beta_{H_2L^+}$
H2Am4DH	$10,96 \pm 0,02$	$15,04 \pm 0,02$
H2Am4Me	$11,56 \pm 0,02$	$15,76 \pm 0,02$
H2Am4Et	$11,53 \pm 0,04$	$15,48 \pm 0,02$
H2Am4Ph	$6,88 \pm 0,01$	$8,92 \pm 0,02$

Para H2Am4DH, encontramos  $9,12 \times 10^{10}$  e  $1,10 \times 10^{15}$  para  $\beta_{HL}$  e  $\beta_{H_2L^+}$ , respectivamente. Para H2Am4Me e H2Am4Et, os valores obtidos são próximos e maiores que aqueles observados para H2Am4DH, provavelmente devido ao efeito doador de densidade eletrônica exercido pelo grupo ligado a N(4), que torna os sítios de protonação mais básicos. Os valores de  $\beta_{HL}$  e  $\beta_{H_2L^+}$  encontrados para H2Am4DH, H2Am4Me e H2Am4Et são próximos daqueles observados para 2-formilpiridina tiossemicarbazona e 2-acetilpiridina tiossemicarbazona, calculados por outros autores [18]. Para H2Am4Ph, encontramos  $7,59 \times 10^6$  e  $8,32 \times 10^8$  para  $\beta_{HL}$  e  $\beta_{H_2L^+}$ , respectivamente. Esses valores são menores que os demais, provavelmente devido ao efeito retirador de densidade eletrônica exercido pelo grupo fenil, ligado a N(4).

A partir dos valores obtidos de  $\beta_{HL}$  e  $\beta_{H_2L}$ , calculamos os pKa's de H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph. Os valores obtidos são listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores de pKa calculados para H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph, a 25 °C

Ligante	Ka <sub>1</sub>	pKa <sub>1</sub>	Ka <sub>2</sub>	pKa <sub>2</sub>
H2Am4DH	$8,32 \times 10^{-5}$	4,08	$1,10 \times 10^{-11}$	10,96
H2Am4Me	$6,31 \times 10^{-5}$	4,20	$2,75 \times 10^{-12}$	11,56
H2Am4Et	$1,12 \times 10^{-4}$	3,95	$2,95 \times 10^{-12}$	11,53
H2Am4Ph	$9,12 \times 10^{-3}$	2,04	$1,32 \times 10^{-7}$	6,88

A partir dos valores dos logaritmos das constantes de protonação das espécies em solução,  $\log \beta_{HL}$  e  $\log \beta_{H_2L}$ , e com o auxílio do programa Hyss [24], foram gerados diagramas de distribuição de espécies em função do pH para as tiossemicarbazonas (Figura 3.5). Os resultados obtidos para H2Am4DH, H2Am4Me e H2Am4Et são bastante semelhantes. Nesses casos, até aproximadamente pH 4, duas espécies coexistem em equilíbrio,  $H_2L^+$  e HL. A partir desse pH, uma única espécie passa a prevalecer, HL, até pH aproximadamente igual a 9, quando  $L^-$  passa a coexistir com HL. O diagrama de distribuição de espécies de H2Am4Ph mostra um comportamento diferente. Em pH = 2, as espécies  $H_2L^+$  e HL estão presentes no equilíbrio em quantidades

iguais. A partir desse pH, HL passa a predominar. Entre pH 4 e 5, HL é a única espécie presente. Em pH = 5, a espécie  $L^-$  surge no equilíbrio coexistindo com HL. HL continua prevalecendo até pH = 7, quando  $L^-$ , então, passa a predominar. A partir de pH = 8,  $L^-$  passa a ser a única espécie presente no equilíbrio.

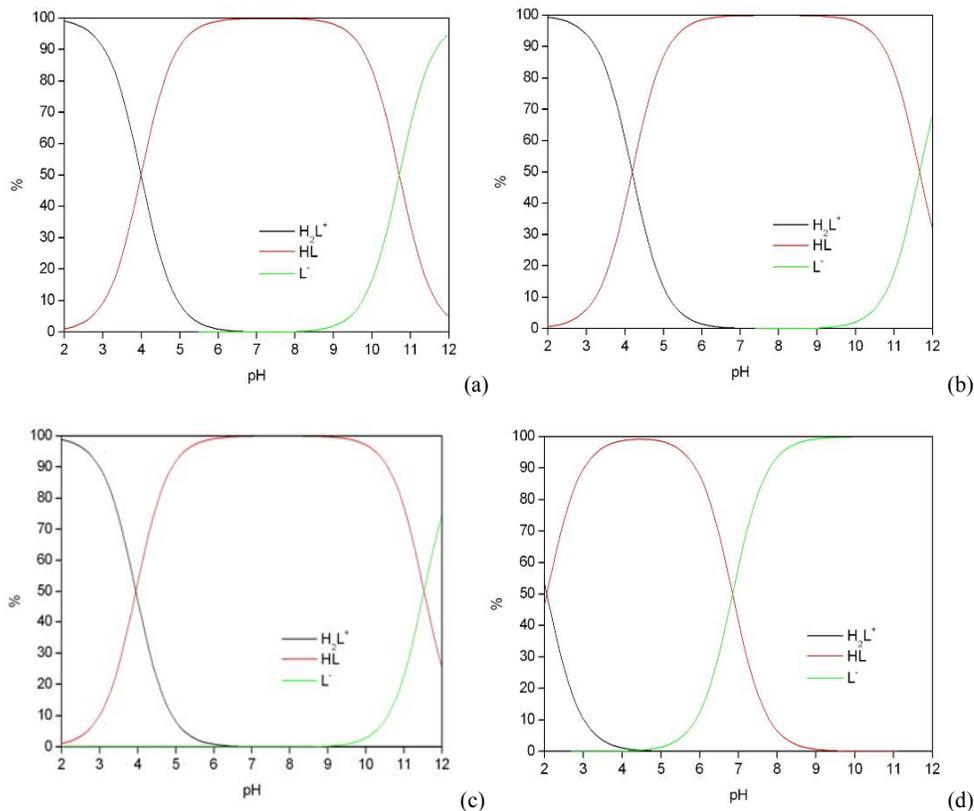


Figura 3.5 - Diagramas de distribuição de espécies em função do pH: (a) H2Am4DH, (b) H2Am4Me, (c) H2Am4Et e (d) H2Am4Ph

Em pH fisiológico (pH = 7,4), H2Am4DH, H2Am4Me e H2Am4Et comportam-se como espécies neutras, enquanto que H2Am4Ph coexiste na forma neutra e aniônica.

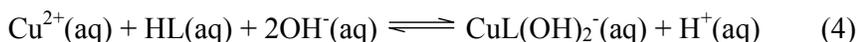
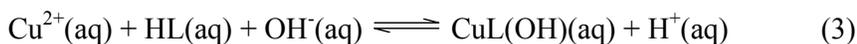
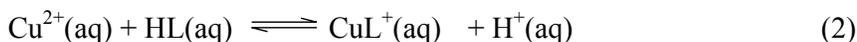
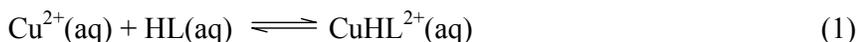
### 3.2.

#### Cálculo das constantes de formação de complexos de Cu(II) de 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas

Através de titulações potenciométricas, estudamos a interação entre o íon Cu(II) e as tiossemicarbazonas H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph, em solução aquosa, para determinar as espécies presentes no equilíbrio e calcular suas respectivas constantes de formação. Para esse cálculo, os valores das constantes calculadas, no item anterior, para as tiossemicarbazonas e os valores das constantes de formação das espécies hidroxiladas:  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  [32], foram considerados.

A 100 mL de solução de H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et ou H2Am4Ph, de concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , contendo 1% de DMSO, foi adicionado 10,0 mL de solução de nitrato cúprico,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Desse modo a proporção Cu:L na solução é de 1:1. A mistura foi titulada, a 25 °C, com uma solução de KOH  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , após adição de 10,0 mL de  $\text{KNO}_3$   $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Os dados obtidos a partir das curvas potenciométricas foram tratados utilizando o programa HYPERQUAD [24].

No estado sólido N(4)-dimetil 2-piridinoformamida tiossemicarbazona, H2Am4DM, reage com  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formando  $[\text{Cu}(\text{HAm4DM})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Am4DM})\text{Cl}]$  e  $[\text{Cu}(\text{Am4DM})(\text{OAc})]$  [33]. Desse modo, sugerimos que, em solução aquosa, os seguintes equilíbrios poderiam estar presentes:



Os melhores resultados foram obtidos supondo a formação das espécies  $\text{CuL}^+$  e  $\text{CuL}(\text{OH})$ , mostradas nos equilíbrios (2) e (3).

A Figura 3.6 mostra as curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas Cu:tiossemicarbazona. Os resultados teóricos e experimentais estão em boa concordância. Em todos os casos, observa-se uma inflexão quando o volume de KOH adicionado está em torno de 1,0 mL.

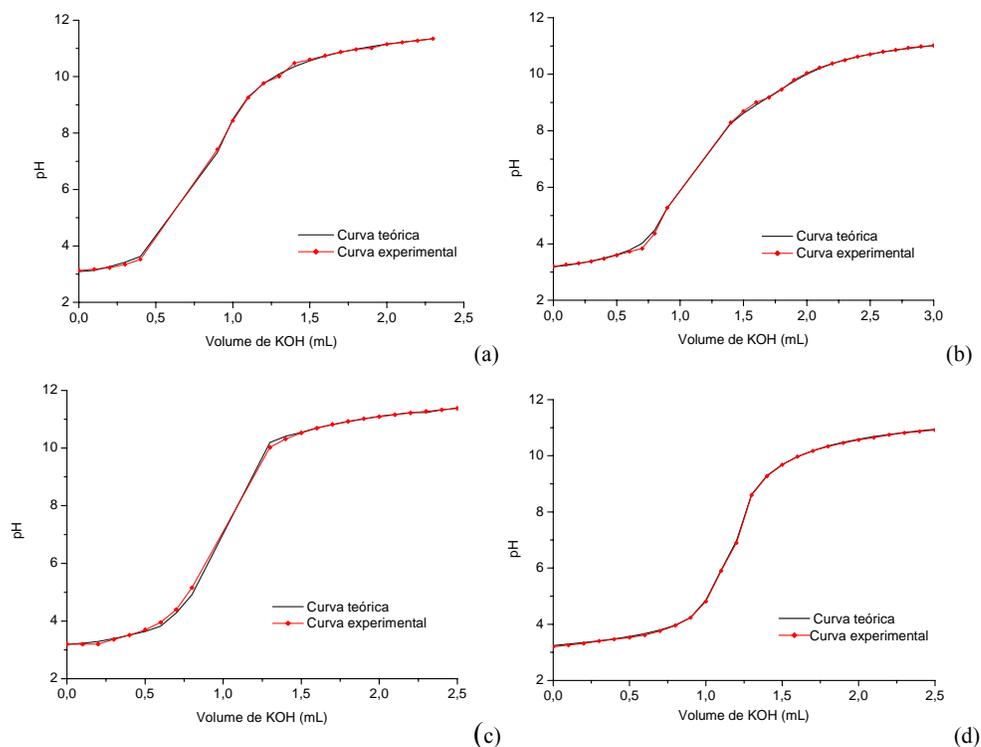


Figura 3.6 - Curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas Cu:tiossemicarbazonas na proporção metal ligante 1:1: (a) Cu:H2Am4DH, (b) Cu:H2Am4Me, (c) Cu:H2Am4Et e (d) Cu:H2Am4Ph

A Tabela 3.3 lista os valores dos logaritmos das constantes de formação das espécies  $\text{CuL}^+$  e  $\text{CuL}(\text{OH})$ . Os valores obtidos foram refinados até o menor desvio padrão.

Tabela 3.3 – Logaritmo das constantes de formação das espécies  $\text{CuL}^+$  e  $\text{CuL}(\text{OH})$  presentes no equilíbrio envolvendo o íon  $\text{Cu}(\text{II})$  e as 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas

Sistema	$\log \beta_{\text{CuL}^+}$	$\log \beta_{\text{CuL}(\text{OH})}$
Cu:H2Am4DH	$16,93 \pm 0,08$	$6,16 \pm 0,04$
Cu:H2Am4Me	$16,50 \pm 0,03$	$6,34 \pm 0,05$
Cu:H2Am4Et	$15,05 \pm 0,04$	$6,92 \pm 0,08$
Cu:H2Am4Ph	$13,49 \pm 0,06$	$9,93 \pm 0,05$

Em todos os casos, as constantes de formação das espécies do tipo  $\text{CuL}^+$  são maiores que as constantes das espécies do tipo  $\text{CuL}(\text{OH})$ . Os valores de  $\beta_{\text{CuL}^+}$  são próximos quando  $\text{L} = 2\text{Am}4\text{DH}^-$  e  $2\text{Am}4\text{Me}^-$ , provavelmente porque a formação do primeiro complexo é favorecida por efeitos estéricos e a formação do segundo complexo é favorecida por efeitos eletrônicos, devido ao caráter doador do grupo metila, mencionado anteriormente. Para  $\text{Cu}2\text{Am}4\text{Et}^+$ , o valor de  $\beta_{\text{CuL}^+}$  é menor que aqueles encontrados para os dois primeiros. Embora a formação desse complexo também seja favorecida por efeitos eletrônicos, ela não é favorecida por efeito entérico quando comparada aos anteriores, uma vez que o grupo etila é mais volumoso que os grupos hidrogênio e metila. A formação de  $\text{Cu}2\text{Am}4\text{Ph}^+$  não é favorecida por efeitos eletrônicos e nem por efeito estérico, quando comparado aos demais, portanto, esse composto é o que apresenta menor valor para  $\beta_{\text{CuL}^+}$ . Observa-se um aumento dos valores de  $\beta_{\text{CuL}^+}$  ao longo da série:  $\text{Cu:H}2\text{Am}4\text{DH} > \text{Cu:H}2\text{Am}4\text{Me} > \text{Cu:H}2\text{Am}4\text{Et} > \text{Cu:H}2\text{Am}4\text{Ph}$ . A tendência observada para os valores de  $\beta_{\text{CuL}(\text{OH})}$  é inversa, provavelmente porque os ligantes mais básicos repelem mais fortemente o grupo  $\text{OH}^-$ .

A partir dos valores obtido para  $\log \beta_{\text{CuL}^+}$  e  $\log \beta_{\text{CuL}(\text{OH})}$  foram gerados diagramas de distribuição de espécies em função do pH para os sistemas  $\text{Cu:L}$  ( $\text{L} = 2\text{Am}4\text{DH}^-$ ,  $2\text{Am}4\text{Me}^-$ ,  $2\text{Am}4\text{Et}^-$  e  $2\text{Am}4\text{Ph}^-$ ) (Figura 3.7).

Observa-se que os resultados obtidos para os sistemas  $\text{Cu:H}2\text{Am}4\text{DH}$  e  $\text{Cu:H}2\text{Am}4\text{Me}$  (Figura 3.7a e b) são bastante semelhantes. Nesses casos, a espécie  $\text{CuL}^+$  predomina entre pH 2 e 9,5. A partir desse pH,  $\text{CuL}(\text{OH})$  passa a coexistir com  $\text{CuL}^+$ .

Para o sistema  $\text{Cu:H}2\text{Am}4\text{Et}$  (Figura 3.7c) o diagrama de distribuição de espécies em função do pH mostra que a espécie  $\text{CuL}^+$  predomina até pH 7,5. Entre pH 7,5 e 8,5,  $\text{CuL}^+$  e  $\text{CuL}(\text{OH})$  coexistem no equilíbrio. A partir de pH 8,5  $\text{CuL}(\text{OH})$  passa a prevalecer.

Para o sistema  $\text{Cu:H}2\text{Am}4\text{Ph}$  (Figura 3.7d) a espécie  $\text{CuL}^+$  só aparece em pH ácido, até aproximadamente 5. A partir desse pH,  $\text{CuL}(\text{OH})$  é a única espécie presente no equilíbrio.

Nos três primeiros casos, a espécie  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  aparece em pH aproximadamente igual a 11.

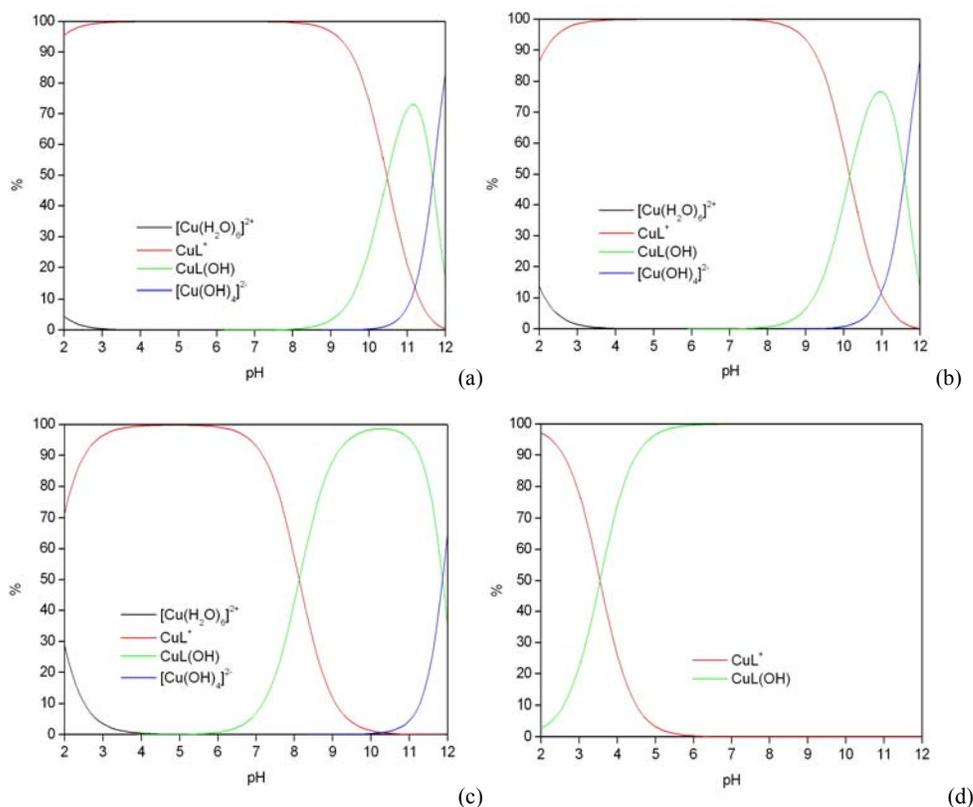


Figura 3.7 - Diagramas de distribuição de espécies em função do pH: (a) Cu:H2Am4DH, (b) Cu:H2Am4Me, (c) Cu:H2Am4Et e (d) Cu:H2Am4Ph

Em pH fisiológico ( $\text{pH} = 7,4$ ), apenas uma espécie ( $\text{CuL}^+$ ) está presente nos sistemas Cu:H2Am4DH e Cu:H2Am4Me. No sistema Cu:H2Am4Et,  $\text{CuL}^+$  e  $\text{CuL(OH)}$  coexistem. No sistema Cu:H2Am4Ph observa-se, igualmente, apenas uma espécie, mas nesse caso trata-se de  $\text{CuL(OH)}$ .

A interação entre o íon  $\text{Cu(II)}$  e as tiossemicarbazonas H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph, em solução aquosa, na proporção Cu:L 1:1, foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do UV-vis. As medidas foram feitas após cada adição de 0,1 mL de KOH. Os resultados mais relevantes são apresentados abaixo.

Para os sistemas Cu:H2Am4DH, Cu:H2Am4Me e Cu:H2Am4Et os espectros obtidos mostram uma única banda de absorção na região do visível entre pH 3,7 e 5,8 (Figura 3.8a, b e c), atribuída a transição d-d do íon complexo  $\text{CuL}^+$ , que é a única espécie presente nessa faixa de pH, nesses três sistemas (ver Figura 3.7a, b e c). Essa banda, observada inicialmente em 616 nm ( $\epsilon = 97,5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 603 nm ( $\epsilon = 110,8 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e 593 nm ( $\epsilon = 145,2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) para

Cu:H2Am4DH, Cu:H2Am4Me e Cu:H2Am4Et, respectivamente, desloca-se, nos dois primeiros casos, para região de maior energia, 602 nm e 587 nm, com o aumento do pH. Para o sistema Cu:H2Am4Et não foi possível observar esse deslocamento. Em  $\text{pH} > 5,8$  as soluções começam a ficar turvas e os espectros não apresentam banda característica. Na faixa de pH que os espectros de UV-vis foram obtidos, a espécie  $\text{CuL}^+$  não está presente no sistema Cu:H2Am4Ph.

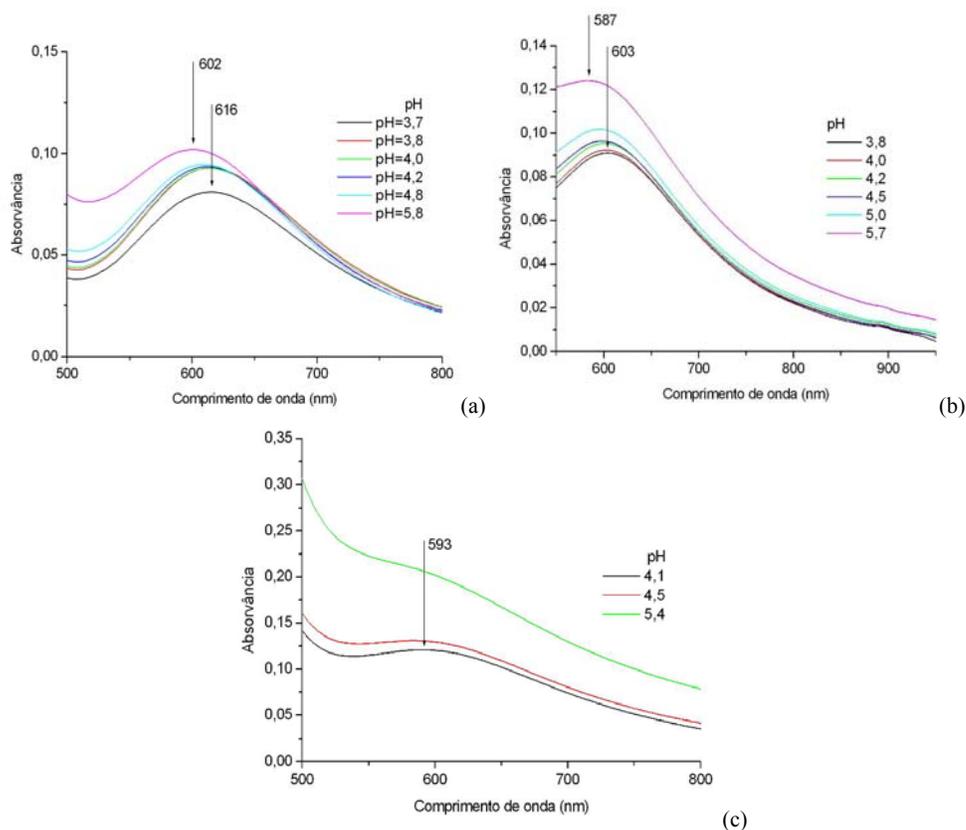


Figura 3.8 - Espectros de absorção na região do visível para os complexos: (a)  $\text{Cu}_2\text{Am}_4\text{DH}^+$ , (b)  $\text{Cu}_2\text{Am}_4\text{Me}^+$ , (c)  $\text{Cu}_2\text{Am}_4\text{Et}^+$  ( $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{Am}_4\text{R}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  1% DMSO,  $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

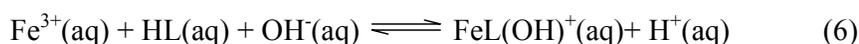
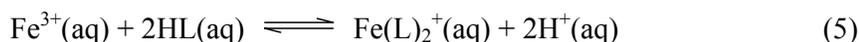
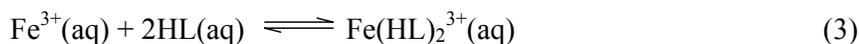
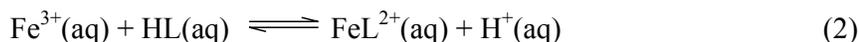
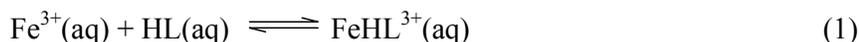
### 3.3.

#### Cálculo das constantes de formação de complexos de Fe(III) de 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas

Através de titulações potenciométricas, estudamos a interação entre o íon Fe(III) e as tiossemicarbazonas H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph, em solução aquosa, para determinar as espécies presentes no equilíbrio e calcular suas respectivas constantes de formação. Para esse cálculo, os valores das constantes calculadas para as tiossemicarbazonas livres e os valores das constantes de formação das espécies hidroxiladas:  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  [32], foram considerados.

A 100 mL de solução de H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et ou H2Am4Ph, de concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , contendo 1% de DMSO, foi adicionado 5,0 mL de solução de cloreto férrico,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de concentração  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Desse modo a proporção Fe:L na solução é de 1:2. A mistura foi titulada, a 25 °C, com uma solução de KOH,  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , após adição de 10,0 mL de  $\text{KNO}_3$   $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Os dados obtidos a partir das curvas potenciométricas foram tratados utilizando o programa HYPERQUAD [24].

No estado sólido, a reação entre  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e H2Am4DH, H2Am4Me ou H2Am4Et leva a formação de  $[\text{Fe}(\text{L})_2]\text{Cl}$  e a reação entre  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e H2Am4Ph leva a formação de  $[\text{Fe}(\text{HL})\text{Cl}_3]$  (ver Capítulo 4). Por outro lado, a literatura relata que 2-formilpiridina tiossemicarbazona (HFPT) e 2-acetilpiridina tiossemicarbazona (HAPT) interagem com o íon Fe(III) formando as seguintes espécies em solução aquosa:  $[\text{Fe}(\text{HFPT})_2]^{3+}$  e  $[\text{Fe}(\text{HAPT})(\text{APT})]^{2+}$  [18]. Desse modo, sugerimos que, em solução aquosa, os seguintes equilíbrios poderiam estar presentes:



Para o sistema Fe:H2Am4DH, os melhores resultados foram obtidos supondo a formação de apenas uma espécie,  $\text{Fe(L)}_2^+$ , mostrada no equilíbrio (5). Para os sistemas Fe:H2Am4Me e Fe:H2Am4Et as seguintes espécies foram sugeridas:  $\text{FeL}^{2+}$ ,  $\text{Fe(L)}_2^+$ ,  $\text{FeL(OH)}^+$ ,  $\text{FeL(OH)}_2$  e  $\text{FeL(OH)}_3^-$ , mostradas nos equilíbrios (2), (5), (6), (7) e (8). Portanto, nos três primeiros casos, observa-se a formação de  $\text{Fe(L)}_2^+$ , conforme reportado no estado sólido (ver Capítulo 4).

No sistema Fe:H2Am4Ph, a espécie  $\text{Fe(L)}_2^+$  não está presente e os melhores resultados foram obtidos supondo a formação de  $\text{FeHL}^{3+}$ ,  $\text{FeL}^{2+}$ ,  $\text{FeL(OH)}^+$ ,  $\text{FeL(OH)}_2$  e  $\text{FeL(OH)}_3$ , mostrados nos equilíbrios (1), (2), (6), (7) e (8). No estado sólido, esse complexo também não se forma, provavelmente devido a impedimento estérico, uma vez que o grupo fenil é bastante volumoso.

A Figura 3.9 mostra as curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas Fe:tiossemicarbazona. Os resultados teóricos e experimentais estão em boa concordância.

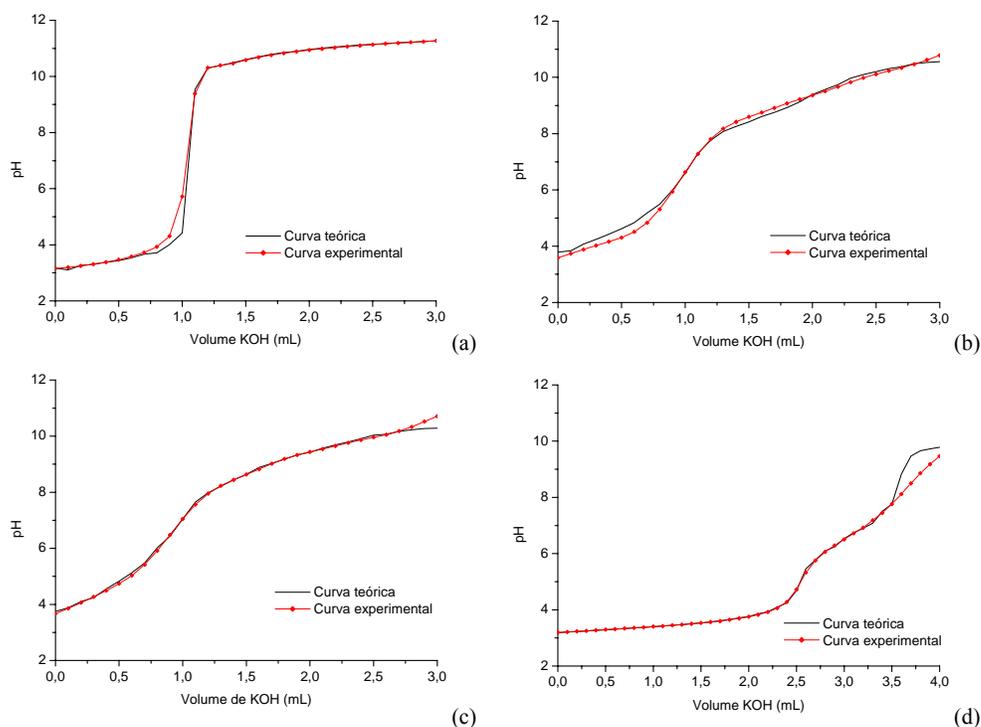


Figura 3.9 - Curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas Fe:tiossemicarbazonas na proporção metal ligante 1:2: (a) Fe:H2Am4DH, (b) Fe:H2Am4Me, (c) Fe:H2Am4Et e (d) Fe:H2Am4Ph

A Tabela 3.4 lista os valores dos logaritmos das constantes de formação das espécies sugeridas. Os valores foram refinados até o menor desvio padrão ser

obtido.

Tabela 3.4 – Logaritmos das constantes de formação das espécies presentes no equilíbrio envolvendo o íon Fe(III) e as 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas

	Fe:H2Am4DH	Fe:H2Am4Me	Fe:H2Am4Et	Fe:H2Am4Ph
$\log \beta_{\text{FeL}^{2+}}$	-	$14,96 \pm 0,02$	$15,08 \pm 0,01$	$14,31 \pm 0,03$
$\log \beta_{\text{FeHL}^{3+}}$	-	-	-	$18,10 \pm 0,02$
$\log \beta_{\text{Fe(L)}_2^+}$	$25,42 \pm 0,01$	$24,53 \pm 0,04$	$24,22 \pm 0,02$	-
$\log \beta_{\text{FeL(OH)}^+}$	-	$8,05 \pm 0,02$	$8,23 \pm 0,04$	$11,53 \pm 0,05$
$\log \beta_{\text{FeL(OH)}_2}$	-	$1,18 \pm 0,02$	$1,47 \pm 0,05$	$8,25 \pm 0,04$
$\log \beta_{\text{FeL(OH)}_3^-}$	-	$-7,34 \pm 0,02$	$-7,42 \pm 0,04$	$1,74 \pm 0,04$

Os valores das constantes para a espécie  $\text{FeL}^{2+}$ , presente nos sistemas Fe:H2Am4Me, Fe:H2Am4Et e Fe:H2Am4Ph, são próximos e da ordem de  $1,0 \times 10^{15}$ . A espécie  $\text{FeHL}^{3+}$  está presente apenas no sistema Fe:H2Am4Ph e sua constante de formação é maior que aquela da espécie análoga  $\text{FeL}^{2+}$ . Conforme mencionado anteriormente,  $\text{Fe(L)}_2^+$  está presente nos três primeiros sistemas e sua constante é da ordem de  $1,0 \times 10^{24}$ . Os valores dessa constante são menores que aqueles relatados na literatura para os compostos análogos:  $[\text{Fe}(\text{HFPT})_2]^{3+}$  ( $\beta = 1,17 \times 10^{30}$ ) e  $[\text{Fe}(\text{HAPT})(\text{APT})]^{2+}$  ( $\beta = 2,29 \times 10^{29}$ ).

A partir dos valores dos logaritmos das constantes de formação das espécies presentes em solução foram gerados gráficos de distribuição de espécies em função do pH (Figura 3.10).

O diagrama de distribuição de espécies para o sistema Fe:H2Am4DH (Figura 3.10a), mostra que o complexo  $[\text{Fe}(\text{2Am4DH})_2]^{2+}$  começa a se formar em pH 3. Como mencionado anteriormente, essa é a única espécie presente no equilíbrio.

Para os sistemas Fe:H2Am4Me e Fe:H2Am4Et (Figura 3.10b e c), os diagramas de distribuição de espécies são semelhantes. O complexo  $[\text{Fe(L)}_2]^{2+}$  ocorre entre pH 4 e 9, no entanto sempre coexistindo com outras espécies hidroxiladas.

Para os sistema Fe:H2Am4Ph (Figura 3.10d) observa-se que o complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Am4Ph})]^{3+}$  só ocorre até pH 3, a partir desse pH prevalecem as espécies hidroxiladas.

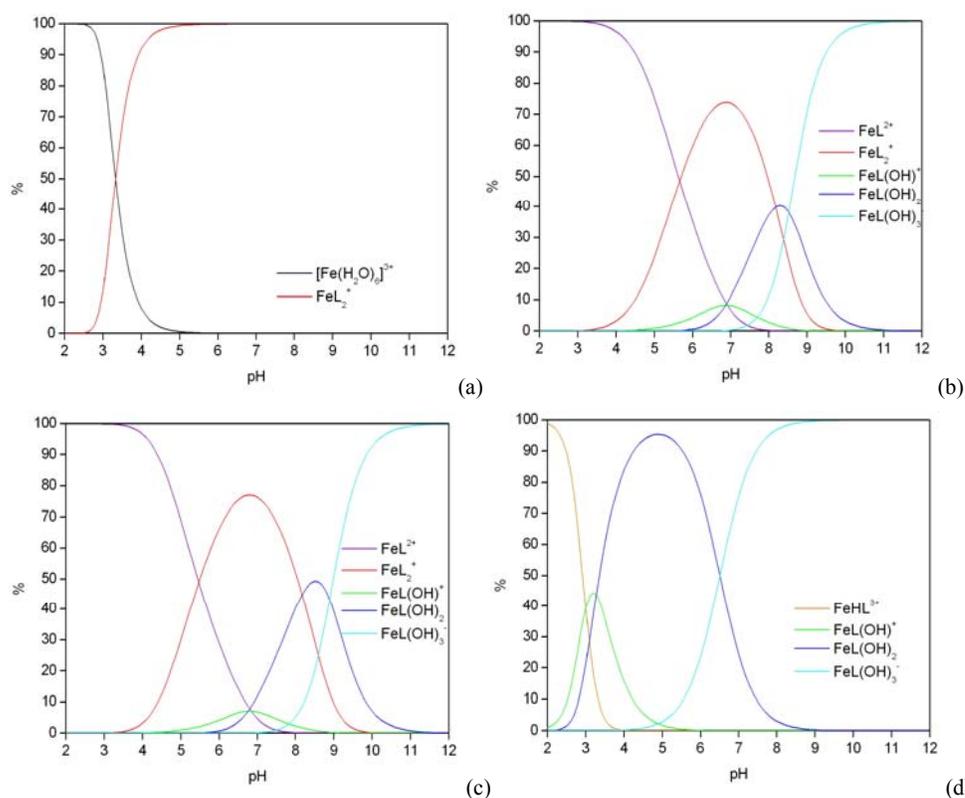


Figura 3.10 - Diagramas de distribuição de espécies em função do pH para: (a) Fe:H2Am4DH, (b) Fe:H2Am4Me, (c) Fe:H2Am4Et e (d) Fe:H2Am4Ph

Em pH fisiológico ( $\text{pH} = 7,4$ ), a espécie  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  é a única que está presente no sistema Fe:H2Am4DH e, esta mesma espécie, prevalece nos sistemas Fe:H2Am4Me e Fe:H2Am4Et. No sistema Fe:H2Am4Ph, a espécie que prevalece é  $\text{FeL}(\text{OH})_3^-$ .

A interação entre o íon Fe(III) e as tiossemicarbazonas H2Am4DH, H2Am4Me, H2Am4Et e H2Am4Ph, em solução aquosa, na proporção Fe:L 1:2, foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do UV-vis. Os resultados mais relevantes são apresentados abaixo.

Para os sistemas Fe:H2Am4DH, Fe:H2Am4Me e Fe:H2Am4Et os espectros obtidos mostram duas bandas na região do visível entre pH 4,0 e 9,2 (Figura 3.11a, b e c).

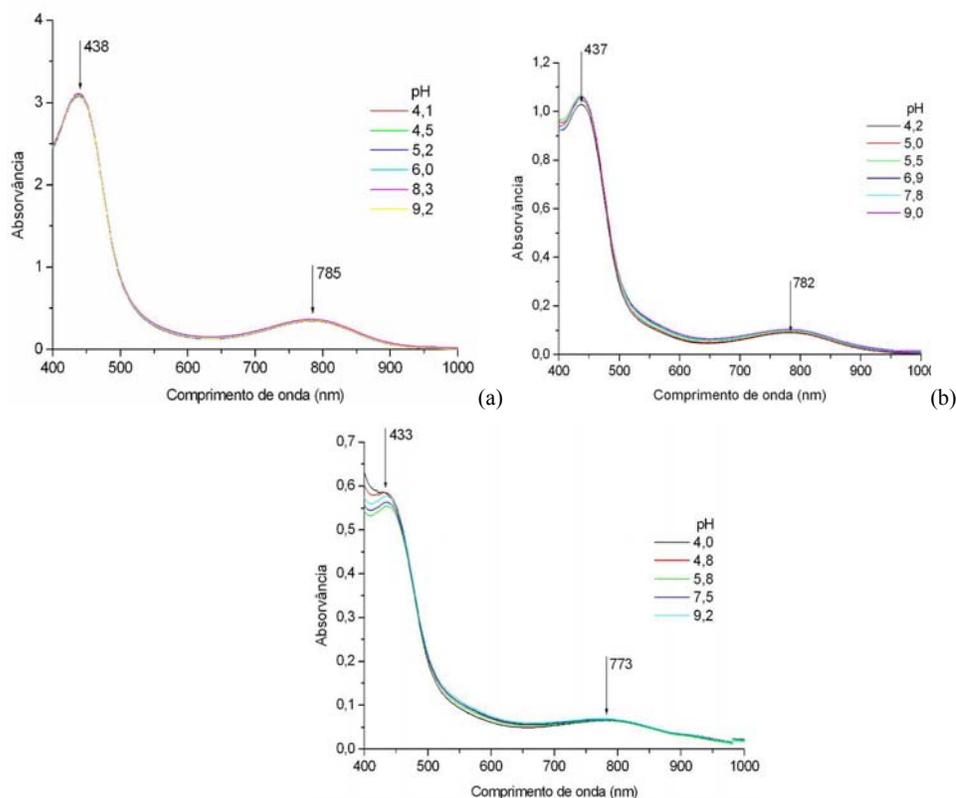


Figura 3.11 - Espectro de absorção na região do visível para os complexos: (a)  $\text{Fe}(2\text{Am}4\text{DH})_2^+$ , (b)  $\text{Fe}(2\text{Am}4\text{Me})_2^+$ , (c)  $\text{Fe}(2\text{Am}4\text{Et})_2^+$ . ( $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}2\text{Am}4\text{R}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  1% DMSO,  $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

Essas bandas são atribuídas a transição de transferência de carga do enxofre para o ferro e a transição d-d do íon complexo  $\text{Fe}(\text{L})_2^+$ , que é a espécie que prevalece nessa faixa de pH (ver Figura 13a, b e c) [11,18,29]. A banda d-d observada em 785 nm ( $\epsilon = 849,8 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 782 nm ( $\epsilon = 219,8 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e 773 nm ( $\epsilon = 168,2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e a banda de transferência de carga observada em 438 nm ( $\epsilon = 7427,9 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 437 nm ( $\epsilon = 2468,9 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e 433 nm ( $\epsilon = 1404,1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) para  $\text{Fe}:\text{H}2\text{Am}4\text{DH}$ ,  $\text{Fe}:\text{H}2\text{Am}4\text{Me}$  e  $\text{Fe}:\text{H}2\text{Am}4\text{Et}$ , respectivamente, não sofrem deslocamento com o aumento do pH. Para esses sistemas, os espectros obtidos representam à espécie  $\text{Fe}(\text{L})_2^+$  (ver Figura 3.10a, b e c). Como no sistema  $\text{Fe}:\text{H}2\text{Am}4\text{Ph}$  essa espécie não está presente (ver Figura 3.10d), não foi observado banda na região do visível.

Desse modo, as constantes de protonação,  $\beta_{\text{HL}}$  e  $\beta_{\text{H}_2\text{L}^+}$ , foram calculadas para as tiossemicarbazonas derivadas de 2-piridinoformamida. Os valores encontrados são próximos daqueles relatados na literatura para tiossemicarbazonas análogas.

Podemos então concluir que, em solução aquosa, as 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas reagem com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  formando complexos do tipo  $[\text{Cu}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  e  $[\text{Cu}(\text{L})\text{OH}]$  (L = ligante aniônico). As constantes de formação de todos os complexos formados foram calculadas.

Em solução aquosa, 2-piridinoformamida tiossemicarbazona reage com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  formando apenas  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+$ . Seus derivados N(4)-metil e N(4)-etil formam complexos do tipo  $[\text{Fe}(\text{L})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{L})\text{OH}]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OH})_2]^+$ , e  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OH})_3]$ . N(4)-feniltiossemicarbazona é o único ligante que não forma o complexo  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+$ , provavelmente devido a impedimento estérico (L = ligante aniônico). As constantes de formação de todos os complexos formados foram calculadas.

Os dados obtidos em cada titulação são mostrados em ANEXO.