

4. Novos complexos de Fe(III) de 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas

Quatro novos complexos de Fe(III) de 2-piridinoformamida tiossemicarbazona (H2Am4DH) e de seus derivados N(4)-metil (H2Am4Me), N(4)-etil (H2Am4Et) e N(4)-fenil (H2Am4Ph) foram obtidos e caracterizados. Abaixo são descritos os resultados obtidos.

4.1.

Microanálises, condutividade e susceptibilidade magnética

Os dados de microanálises e as medidas de condutividade (Tabela 4.1) sugerem a formação de $[\text{Fe}(\text{2Am4DH})_2]\text{Cl}$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{2Am4Me})_2]\text{Cl}$ (**2**), $[\text{Fe}(\text{2Am4Et})_2]\text{Cl}$ (**3**) e $[\text{Fe}(\text{HAm4Ph})\text{Cl}_3]$ (**4**), nos quais 2Am4DH, 2Am4Me e 2Am4Et representa a tiossemicarbazona, desprotonada em N(3), e coordenada ao ferro de modo tridentado através do sistema quelante $\text{N}_{\text{py}}\text{-N-S}$, enquanto que HAm4Ph representa a tiossemicarbazona protonada em N(3) e igualmente coordenada através do sistema $\text{N}_{\text{py}}\text{-N-S}$ (Figura 4.1). Para o complexo (**4**) a medida de condutividade em H_2O é compatível com a formação de um eletrólito 1:3, sugerindo que os íons cloreto são substituídos por moléculas de água na esfera de coordenação do ferro.

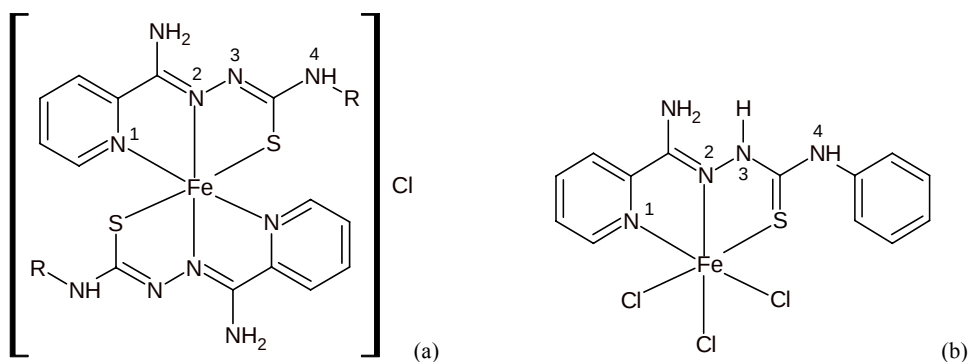


Figura 4.1 - Estruturas propostas para os complexos de Fe(III) de 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas; (a) Complexos (**1**)-(**3**) (R = H, Me ou Et); (b) Complexo (**4**)

Os valores de susceptibilidade magnética para os complexos (1)-(4) estão na faixa de 1,36-1,66 MB. Esses valores são próximos daquele calculado (1,73 MB) para complexos de Fe(III), octaédricos, baixo spin.

Tabela 4.1 - Resultados de análise elementar, condutividade (Λ , $\mu\text{S cm}^{-1}$) e susceptibilidade magnética (μ_{eff}) para os complexos (1)-(4)

	%C	%H	%N	Λ	μ_{eff}
[Fe(2Am4DH) ₂]Cl (1)	33,15 (35,05)	3,29 (3,36)	29,28 (29,19)	89,8*	1,62
[Fe(2Am4Me) ₂]Cl (2)	37,61 (37,84)	3,94 (3,97)	27,33 (27,58)	87,9*	1,66
[Fe(2Am4Et) ₂]Cl (3)	40,48 (40,34)	4,46 (4,51)	26,25 (26,14)	83,2*	1,59
[Fe(H2Am4Ph)Cl ₃] (4)	35,56 (36,01)	2,91 (3,02)	16,25 (16,15)	384,4* 32,8**	1,36

Valores calculados entre parênteses

*Condutividade ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$); ** Condutividade ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_2\text{Cl}_2$)

4.2.

Espectroscopia na região do infravermelho

A Tabela 4.2 mostra as atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho das 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas e de seus complexos de Fe(III).

Tabela 4.2 - Principais bandas do espectro de infravermelho dos complexos (1)-(4) e de seus respectivos ligantes

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N}) + (\text{C=C})$	$\nu(\text{C=S})$	ρ (py)
H2Am4DH	3422F 3357F	1593F	854m	617m
[Fe(2Am4DH) ₂]Cl (1)	-	1509F	786m	656m
H2Am4Me	3361F 3314F	1593m	844m	605m
[Fe(2Am4Me) ₂]Cl (2)	-	1551m	774m	661f
H2Am4Et	3434F 3357F	1611F	844m	601m
[Fe(2Am4Et) ₂]Cl (3)	-	1575m	789m	612f
H2Am4Ph	3438m 3092m	1559m	789m	617m
[Fe(H2Am4Ph)Cl ₃] (4)	3394m 3078	1508m	779m	637f

Legenda: F: forte; m: média; f: fraca.

No espectro dos ligantes, as bandas característica da vibração $\nu(\text{N-H})$, simétrica e assimétrica, são observadas entre 3438-3092 cm^{-1} [34-36]. Nos espectros dos complexos (1)-(3) essas bandas estão ausentes, sugerindo a desprotonação das tiossemicarbazonas em N(3). No espectro de (4) essas bandas são observadas em 3394 e 3078 cm^{-1} .

O modo vibracional $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ observado entre 1559-1611 cm^{-1} nos espectros das tiossemicarbazonas, desloca-se para 1508-1575 cm^{-1} no espectro dos complexos, indicando coordenação ao nitrogênio imínico [11,29].

A banda característica da vibração $\nu(\text{C=S})$ no espectro de H2Am4DH, H2Am4Me e H2Am4Et é observada entre 854-844 cm^{-1} . Nos espectros de seus complexos de Fe(III) essa banda desloca-se para 789-774 cm^{-1} , indicando a coordenação através do enxofre. O deslocamento observado (55-70 cm^{-1}) é característico de enxofre de tiolato, confirmando a desprotonação das tiossemicarbazonas nesses complexos [37-40]. Para o ligante H2Am4Ph, a banda característica da vibração $\nu(\text{C=S})$ é observada em 789 cm^{-1} . No espectro de seu complexo de Fe(III) essa banda desloca-se para 779 cm^{-1} . Esse deslocamento (10 cm^{-1}) é característico de coordenação pelo enxofre de tiona [40].

A banda característica de deformação no plano do anel piridínico é observada entre 601-617 cm^{-1} no espectro das tiossemicarbazonas livres. Nos espectros dos complexos de Fe(III), essa banda desloca-se para 612-661 cm^{-1} , sugerindo a coordenação através do nitrogênio heteroaromático [11,29].

Novas bandas surgem pela coordenação na região de 513 - 328 cm^{-1} , atribuídas às vibrações $\nu(\text{Fe-N})$, $\nu(\text{Fe-S})$ e $\nu(\text{Fe-N}_{\text{py}})$ [11,29,30,34].

Desse modo, as tiossemicarbazonas coordenam-se ao íon Fe(III) de forma tridentada através do sistema quelante $\text{N}_{\text{py}}\text{-N-S}$.

Os espectros de infravermelho das tiossemicarbazonas e de seus complexos de Fe(III) são mostrados em ANEXO.

4.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Foram obtidos espectros de RPE para os complexos (1)-(4) em solução congelada de metanol (77 K) e no estado sólido.

Em solução congelada de metanol, os espectros dos complexos (1)-(3) são muito semelhantes, indicando que a esfera de coordenação do átomo de ferro é a mesma em todos os casos (Figura 4.2). Foram encontrados três diferentes valores de g (tensor g ortorrômbico) para cada complexo, característicos de complexos de Fe(III), octaédricos, baixo spin. O caráter anisotrópico observado é uma consequência da distorção rômica nos complexos. Os pequenos desvios encontrados nos valores de g , em relação a 2,0, sugerem que o elétron desemparelhado está no orbital d_{xy} e que a configuração do estado fundamental para os complexos é $d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^1$ [29,30,34].

Para o complexo (4) o espectro de RPE em solução congelada de metanol mostra-se silencioso sugerindo dimerização e interação antiferromagnética.

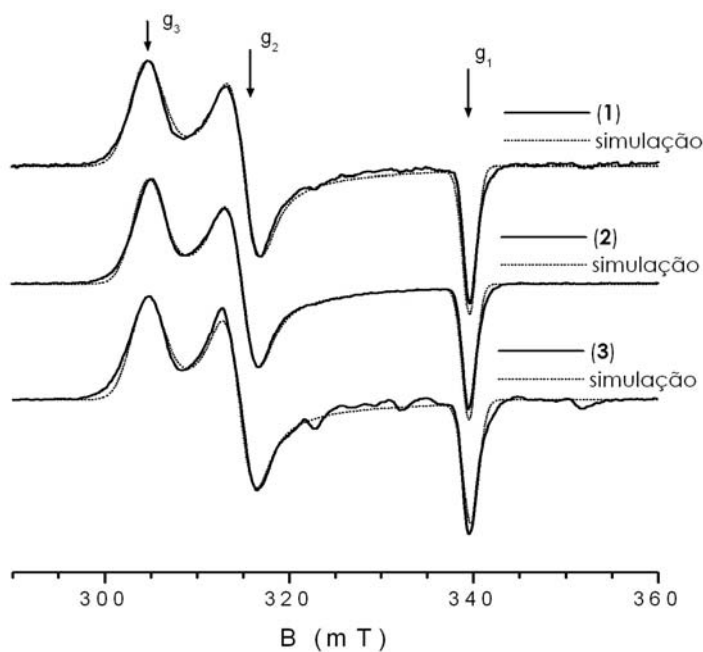


Figura 4.2 - Espectro de RPE dos complexos (1)-(3) em solução congelada de metanol a 77 K

No estado sólido, os espectros dos complexos (1)-(4) apresentam diferenças significativas (Figura 4.3). O espectro do complexo (1) é isotrópico, indicando que esse complexo tem alta simetria ($g_1 = g_2 = g_3 = 2,119$). O espectro do complexo (2) é anisotrópico com três valores diferentes de g ($g_1 = 1,991$, $g_2 = 2,145$ e $g_3 = 2,226$). O complexo (3) tem simetria aproximadamente axial ($g_1 = 2,047$, $g_2 \approx g_3 = 2,1$). O espectro do complexo (4) apresenta-se muito alargado,

indicando forte interação spin-spin e, portanto, distância muito pequena entre os íons paramagnéticos.

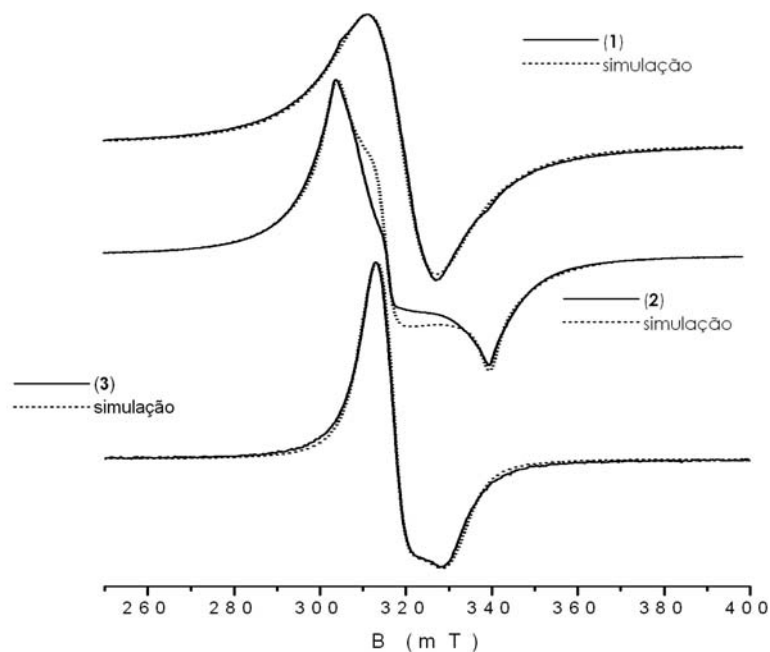


Figura 4.3 - Espectro de RPE dos complexos (1)-(3) no estado sólido a 77 K

As simulações dos espectros policristalinos e em solução congelada de metanol foram obtidas com o programa EasySpin [41]. Considerou-se um sistema ortorrômbico contendo um único átomo de ferro (Fe(III), baixo spin, $S=1/2$). O programa tem como entrada os valores de g (g_1 , g_2 e g_3 , valores principais do tensor g). Também permite que sejam escolhidas a forma das linhas (lorentziana, gaussiana ou convolução entre elas) e a dependência da largura de linha com a orientação do campo magnético. O programa tem como saída o espectro de RPE correspondente, que pode ser comparado com o obtido experimentalmente. A comparação é utilizada para corrigir os parâmetros e fornecê-los novamente como entrada. O processo é repetido até que todos os principais detalhes do espectro estejam bem reproduzidos. Os parâmetros que melhor ajustaram os espectros experimentais são apresentados na Tabela 4.3.

Os espectros simulados aparecem nas Figuras 4.2 e 4.3 como linhas pontilhadas sobrepostas aos espectros experimentais.

Tabela 4.3 - Parâmetros do espectro de RPE para os complexos **(1)-(3)** (77K), obtidos através do software EasySpin ($\Delta B_{1/2}$: largura a meia altura)

Complexos em MeOH	$\Delta B_{1/2}$ (mT) Gauss	B_{strain} (mT)	g_1	g_2	g_3	g_{av}
[Fe(2Am4DH) ₂]Cl (1)	1,5	0,0; 3,1; 4,1	1,991	2,147	2,221	2,120
[Fe(2Am4Me) ₂]Cl (2)	1,5	0,0; 3,1; 3,9	1,991	2,147	2,219	2,119
[Fe(2Am4Et) ₂]Cl (3)	1,7	0,0; 2,9; 4,0	1,990	2,149	2,220	2,119

Complexo policristalino	ΔB_{FWHM} (mT) Lorentz	B_{strain} (mT)	g_1	g_2	g_3	g_{av}
[Fe(2Am4DH) ₂]Cl (1)	16,0		2,119	2,119	2,119	2,119
[Fe(2Am4Me) ₂]Cl (2)	13,0;	10; 0,0; 0,0	1,991	2,145	2,226	2,120
(2 componentes)	3,2	0,0; 1,5; 2,0				
[Fe(2Am4Et) ₂]Cl (3)	4,8	6,5; 0,0; 4,2	2,047	2,132	2,161	2,110

Os valores apresentados na Tabela 4.3 mostram que os complexos **(1)-(3)**, dissolvidos em metanol (77K), têm basicamente o mesmo espectro de RPE. Os espectros foram simulados utilizando um alargamento gaussiano. Foram utilizadas larguras de linha diferentes para cada componente ($\Delta B_{1/2} \approx 1,5$ mT, para todas as direções, com B_{strain} de aproximadamente 3 e 4 mT para g_2 e g_3 , respectivamente).

Diferentemente dos espectros em solução congelada de metanol, os espectros das amostras policristalinas foram simulados usando uma forma de linha lorentziana, que é característica de um alargamento homogêneo. O espectro de **(1)** foi simulado com um g isotrópico $g=2,119$ e $\Delta B_{1/2} = 16$ mT.

O complexo **(2)** apresenta um espectro policristalino anisotrópico ($g_1 \neq g_2 \neq g_3$). A simulação completa foi realizada utilizando duas componentes com os mesmos valores de g e diferentes larguras de linha $\Delta B_{1/2}$ (ver Tabela 4.3). Isto pode ser interpretado como duas populações de Fe(III) em uma mesma célula cristalina unitária. O espectro policristalino de **(3)** tem simetria aproximadamente axial ($g_1 \neq g_2 \approx g_3$).

É interessante notar que, para as amostras policristalinas, os valores médios de g para os complexos (1)-(2) são iguais e coincidem com os encontrados nas soluções de metanol. As larguras de linha das amostras policristalinas são maiores do que das amostras em metanol (Tabela 4.3). A diferença entre as larguras de linha é atribuída à interação spin-spin em amostras concentradas.

De fato, a distância entre os átomos de ferro é muito menor nos cristais do que em solução congelada de metanol. Entre as amostras policristalinas, a distância entre os átomos de ferro é maior para o complexo contendo N(4)-etil-2-piridinoformamida tiossemicarbazona (H₂Am₄Et) (complexo (3), Tabela 4.3).

4.4. Eletroquímica

A Figura 4.4 mostra os voltamogramas cíclicos dos complexos (1)-(4). Na Tabela 4.4 são apresentados os potenciais de oxidação e redução observados e as razões i_{pa}/i_{pc} (i_{pa} : corrente do pico anódico; i_{pc} : corrente do pico catódico).

Para os complexos (1)-(3) são observados dois processos associados ao ferro. O primeiro corresponde a oxidação Fe^{II}/Fe^{III} (-0,17 a -0,19 V) e sua sucessiva redução Fe^{III}/Fe^{II} (-0,24 a -0,27 V). O segundo corresponde a oxidação Fe^{III}/Fe^{IV} (0,55 a 0,66 V) e sua sucessiva redução Fe^{IV}/Fe^{III} (0,47 a 0,54 V). Os valores de i_{pa}/i_{pc} indicam tratar de processos quasi-reversíveis.

Para o complexo (4) observa-se um processo associado à oxidação Fe^{II}/Fe^{III} (-0,39 V) e sua sucessiva redução Fe^{III}/Fe^{II} (-0,62 V). O valor de i_{pa}/i_{pc} indica que esse processo é quasi-reversível. Nesse caso, os valores de potenciais observados são bem mais negativos que aqueles dos complexos (1)-(3). Além disso, a oxidação Fe^{III}/Fe^{IV} não é observada. Esses fatos, possivelmente, podem ser explicados pela troca dos átomos de cloro do complexo por moléculas do solvente (água), que retiram densidade eletrônica do centro metálico, tornando-o mais pobre em elétrons e, portanto, mais difícil de ser oxidado.

Os demais processos observados nos voltamogramas de (1)-(3) são atribuídos à redução das tiossemicarbazonas [42-45].

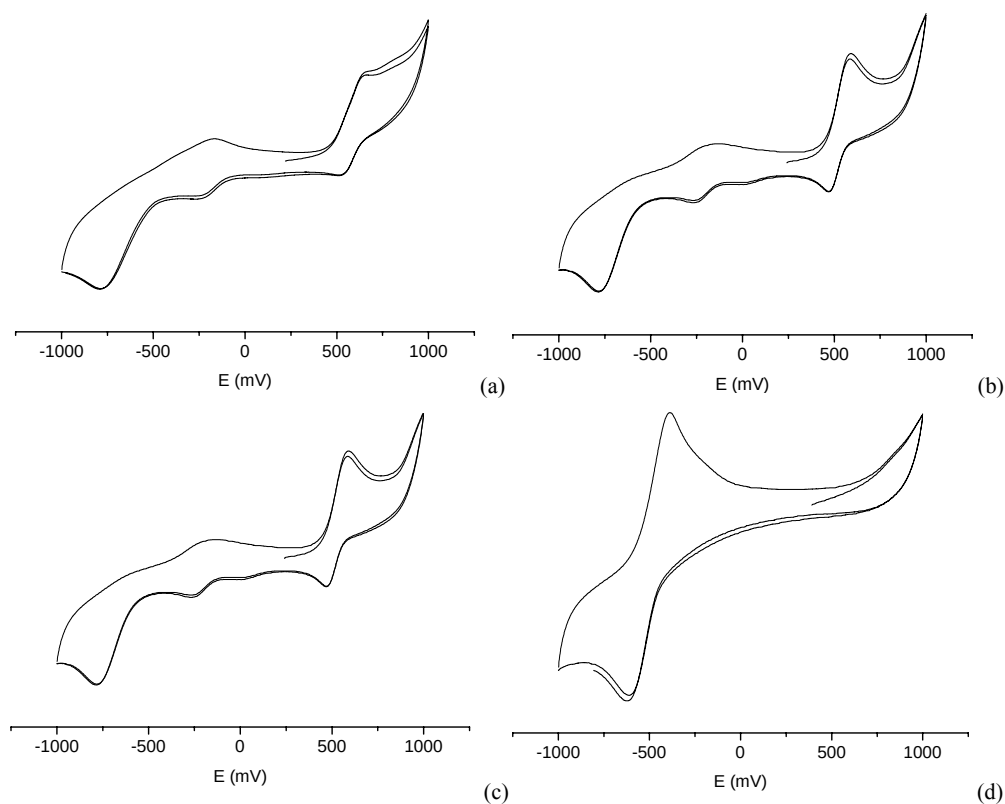


Figura 4.4 - Voltamogramas cíclicos dos complexos: (a) $[\text{Fe}(\text{2Am4DH})_2]\text{Cl}$ (**1**), (b) $[\text{Fe}(\text{2Am4Me})_2]\text{Cl}$ (**2**), (c) $[\text{Fe}(\text{2Am4Et})_2]\text{Cl}$ (**3**) e (d) $[\text{Fe}(\text{H2Am4Ph})\text{Cl}_3]$ (**4**) ($0,100 \text{ V s}^{-1}$, H_2O , $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$)

Tabela 4.4 - Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos (**1**)-(4)

	$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$	$\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}$	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$
$[\text{Fe}(\text{2Am4DH})_2]\text{Cl}$ (1)	-0,17	-0,24	1,04	0,66	0,54	1,35
$[\text{Fe}(\text{2Am4Me})_2]\text{Cl}$ (2)	-0,19	-0,27	1,15	0,55	0,48	1,65
$[\text{Fe}(\text{2Am4Et})_2]\text{Cl}$ (3)	-0,17	-0,27	0,73	0,58	0,47	2,07
$[\text{Fe}(\text{H2Am4Ph})\text{Cl}_3]$ (4)	-0,39	-0,62	0,69	-	-	-

Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os complexos (**1**)-(4), confirmam as atribuições feitas (Figura 4.5 a-d).

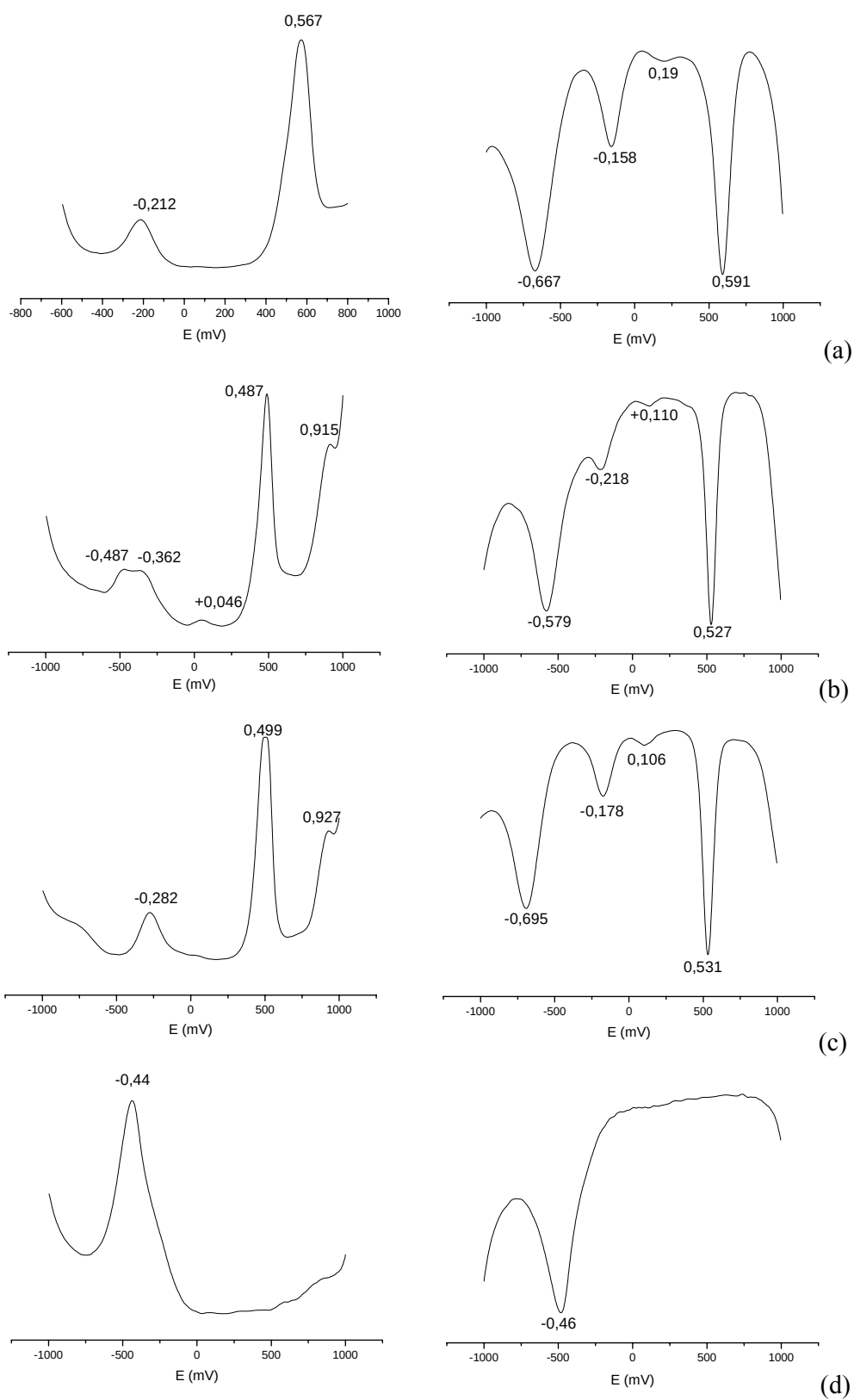


Figura 4.5 - Voltamogramas de pulso diferencial para: (a) $[\text{Fe}(\text{2Am4DH})_2]\text{Cl}$ (1), (b) $[\text{Fe}(\text{2Am4Me})_2]\text{Cl}$ (2), (c) $[\text{Fe}(\text{2Am4Et})_2]\text{Cl}$ (3) e (d) $[\text{Fe}(\text{HAm4Ph})\text{Cl}_3]$ (4)

Para confirmar a redução das 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas foram obtidos voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial, em CH_2Cl_2 , uma vez que esses compostos são insolúveis em água. Observou-se duas reduções sucessivas (I e II) em torno de -0,45 V e -1,6 V (ver Figura 4.6 e Tabela 4.5).

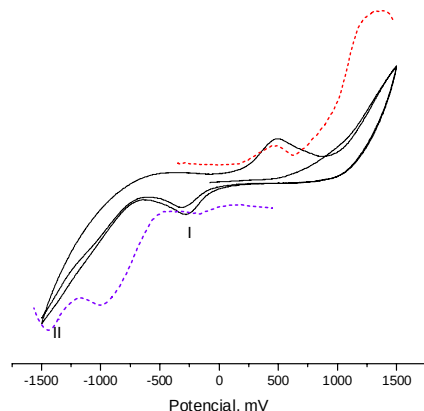


Figura 4.6 - Voltamograma cíclico e de pulso diferencial de N(4)-fenil 2-piridinoformamida tiossemicarbazona (H2Am4Ph) (CH_2Cl_2 , $0,1\text{mol L}^{-1}$ PTBA)

Tabela 4.5 - Potenciais redox (V) para as 2-piridinoformamida tiossemicarbazonas

	Processo I, $E_{p_{ca}}$	Processo II, $E_{p_{ca}}$
H2AmDH	-0,46	-1,16
H2Am4M	-0,61	-1,10
H2Am4Et	-0,59	-1,18
H2Am4Ph	-0,29	-0,93

Sugerimos que cada redução observada no voltamograma das tiossemicarbazona envolve dois elétrons e, que a primeira redução corresponde à clivagem da ligação N-N e a segunda corresponde à redução da imina formada. Esse mecanismo foi proposto anteriormente por outros autores, para tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas da piridina [42-45] (Figura 4.7).

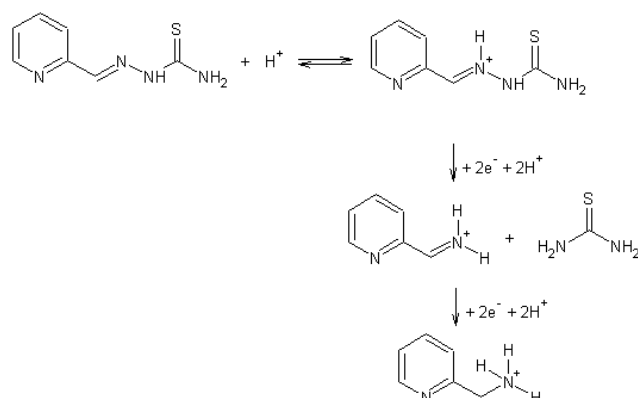


Figura 4.7 - Representação esquemática do mecanismo de redução dos ligantes [42]

4.5. Espectroscopia Mossbauer

Nos espectros Mossbauer dos complexos (1)-(4), os valores de deslocamento isomérico foram comparados com o deslocamento isomérico do padrão ferro metálico. A Figura 4.8 mostra os espectros obtidos e os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 4.6.

Nos espectros dos complexos (1) e (2) dois dubletos são observados, sendo um deles muito mais intenso que o outro, em ambos os casos.

Para o complexo (1), os valores de deslocamento isomérico ($0,10 \text{ mms}^{-1}$) e de desdobramento quadrupolar ($2,06 \text{ mms}^{-1}$) para o dubleto mais intenso, que corresponde a 96% da amostra, são característicos de complexos de Fe(III), octaédricos, baixo spin [30,46]. Os valores de deslocamento isomérico ($0,15 \text{ mms}^{-1}$) e desdobramento quadrupolar ($0,54 \text{ mms}^{-1}$) obtidos para o dubleto menos intenso, que corresponde a 4% de amostra, são característicos de complexos de Fe(II), octaédricos, baixo spin [40,47].

Para o complexo (2), o espectro Mossbauer fornece informações bem semelhantes. Os valores de deslocamento isomérico ($0,11 \text{ mms}^{-1}$) e de desdobramento quadrupolar ($2,22 \text{ mms}^{-1}$) para o dubleto mais intenso (94%), são característicos de complexos de Fe(III), octaédricos, baixo spin e os valores de deslocamento isomérico ($0,14 \text{ mms}^{-1}$) e desdobramento quadrupolar ($0,54 \text{ mms}^{-1}$) para o dubleto menos intenso (6%), são característicos de complexos de Fe(II), octaédricos, baixo spin.

Desse modo, a espécie contendo Fe(III) prevalece nos complexos confirmando os dados de RPE. A pequena quantidade observada da espécie contendo Fe(II) deve-se ao caráter redutor do ligante.

A semelhança nos valores de deslocamento isomérico observada para (1) e (2), indica não haver diferença no caráter covalente das ligações entre o átomo de ferro e os átomos doadores, nos dois complexos [48]. O maior valor do desdobramento quadrupolar observado para o complexo (2), pode ser atribuído a uma maior distorção da simetria em torno do átomo de ferro, que pode ser devida a presença de um grupo mais volumoso (CH_3) em N(4) [40].

Para o complexo (3), o espectro Mossbauer mostra, igualmente, dois dubletos. Apesar dos valores de deslocamento isomérico ($0,37 \text{ mms}^{-1}$) e

desdobramento quadrupolar ($1,12 \text{ mms}^{-1}$) observados para o dubleto mais intenso (74%) serem diferentes daqueles observados para os complexos **(1)** e **(2)**, o espectro de RPE e as medidas de susceptibilidade magnética indicam tratar-se de um complexo de Fe(III), octaédrico, baixo spin. Para o dubleto menos intenso (27 %) os valores de deslocamento isomérico ($0,33 \text{ mms}^{-1}$) e desdobramento quadrupolar ($0,27 \text{ mm}^{-1}$) são característicos de complexos de Fe(II), octaédricos, baixo spin.

Para o complexo **(4)**, o espectro de Mossbauer mostra três dubletos. O primeiro (41%) apresenta valores de deslocamento isomérico ($0,11 \text{ mms}^{-1}$) e desdobramento quadrupolar ($2,12 \text{ mms}^{-1}$) coerentes com a presença de um complexo de Fe(III), octaédrico, baixo spin [30,46]. O dubleto menos intenso (14%) tem valores de deslocamento isomérico ($0,10 \text{ mms}^{-1}$) e desdobramento quadrupolar ($0,55 \text{ mms}^{-1}$) coerentes com a presença de um complexo de Fe(II), octaédrico, baixo spin [40,47]. O terceiro e mais intenso dubleto (45%) tem valores de deslocamento isomérico ($0,88 \text{ mms}^{-1}$) e desdobramento quadrupolar ($3,35 \text{ mms}^{-1}$), que não correspondem a nenhuma das espécies citadas anteriormente.

Tabela 4.6 - Dados dos espectros Mossbauer para os complexos **(1)**-**(4)**

Composto	δ^{is} (mms^{-1})	ΔE_q (mms^{-1})	Total (%)
[Fe(2Am4DH) ₂]Cl (1)	0,10	2,06	96
	0,15	0,54	4
[Fe(2Am4Me) ₂]Cl (2)	0,11	2,22	94
	0,14	0,54	6
[Fe(2Am4Et) ₂]Cl (3)	0,37	1,12	74
	0,33	0,27	27
[Fe(H2Am4Ph)Cl ₃] (4)	0,88	3,35	45
	0,10	0,55	14
	0,11	2,12	41

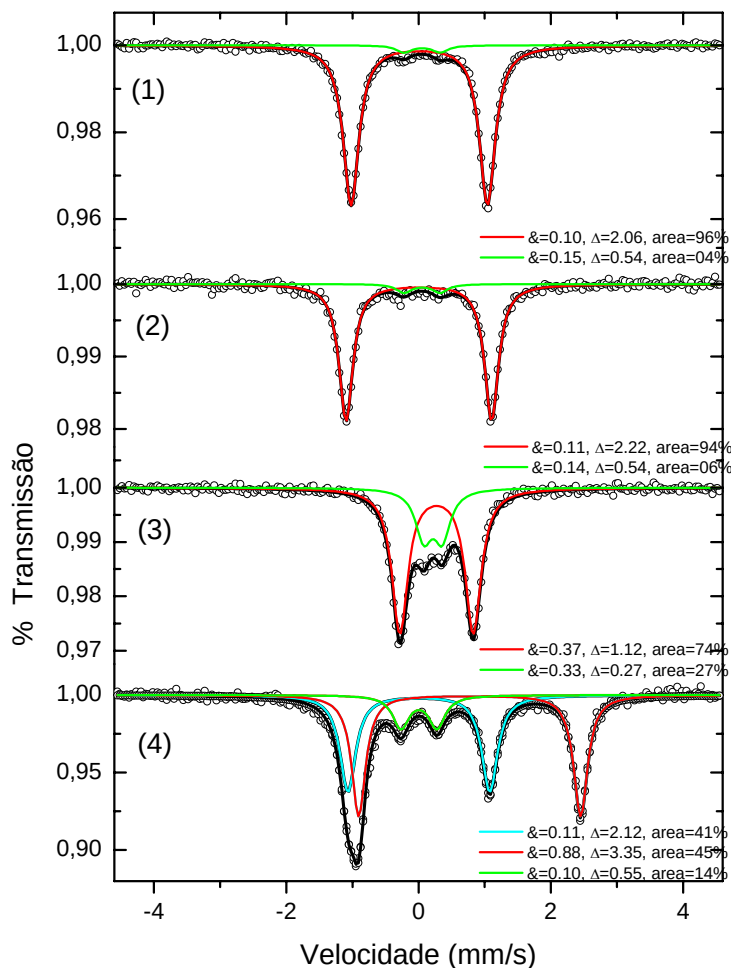


Figura 4.8 - Espectros Mossbauer para os complexos (1)-(4)

Portanto, 2-piridinoformamida tiossemicarbazona e seus derivados N(4)-metil e N(4)-etil reagem com cloreto de Fe(III) formando complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{L})_2]\text{Cl}$ (L = ligante desprotonado em N(3)) e, 2-piridinoformamida N(4)-feniltiossemicarbazona reage com cloreto de Fe(III) formando $[\text{Fe}(\text{HL})\text{Cl}_3]$ (HL = ligante neutro). Em todos os casos o ligante coordena-se ao centro metálico através do sistema $\text{N}_{\text{py}}\text{-N-S}$. Os complexos têm geometria octaédrica e baixo spin. Nos três primeiros casos o comportamento eletroquímico dos complexos é muito semelhante, sugerindo que suas estruturas em solução são igualmente similares. Já o comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Fe}(\text{HL})\text{Cl}_3]$ é influenciado pela presença do solvente. Os espectros Mossbauer mostram a presença de uma espécie de Fe(II) nos complexos, provavelmente porque a própria

tiosemicarbazona, que tem um caráter redutor, reduz uma pequena quantidade da espécie contendo Fe(III).

Parte dos resultados dessa etapa do trabalho, juntamente com os testes de toxicidade frente à *Artemia salina* (Capítulo 5) foi recentemente publicado: *Polyhedron* 27 (2008) 547–551.