

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E ELETROQUÍMICOS DE COMPLEXOS DE Mn(II) DE TOLUILTIOSSEMICARBAZONAS

Alunos: Thays S. Silva

Orientador: Letícia R. Teixeira, Sonia R.W. Louro, Heloisa Beraldo

Introdução

Tiossemicarbazonas e seus complexos metálicos apresentam um amplo perfil farmacológico e constituem uma importante classe de compostos cujas propriedades têm sido extensivamente estudadas na Química Medicinal e, particularmente, na Química Medicinal Inorgânica [1].

Sabe-se que tiossemicarbazonas derivadas da piridina, que contém o sistema quelante tridentado (N-N-S), são mais ativas como antitumorais que os derivados bidentados (N-S) [1]. Sabe-se ainda que tiossemicarbazonas com grupos volumosos no nitrogênio terminal apresentam maior atividade antitumoral do que aquelas não substituídas. Desse modo, preparamos complexos de Mn(II) de tiossemicarbazonas derivadas de 2-formil, 2-acetil e 2-benzoilpiridina contendo o substituinte *orto*-, *meta*- ou *para*-toluil no nitrogênio terminal (Figura 1). Os complexos foram caracterizados por diversas técnicas e o comportamento eletroquímico dos mesmos foi estudado.

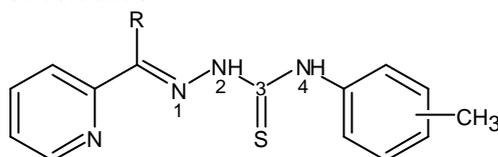


Figura 1: N(4)-*orto*-toluylthiosemicarbazonas derivadas de 2-acetil (R = CH₃, H2AcoT) e 2-benzoilpiridina (R = C₆H₅, H2BzoT), N(4)-*meta*-toluylthiosemicarbazonas derivadas de 2-acetil (R = CH₃, H2AcmT) e 2-benzoilpiridina (R = C₆H₅, H2BzmT) e N(4)-*para*-toluylthiosemicarbazona derivada de 2-formilpiridina (R = H, H2FopT)

Objetivos

Obter, caracterizar e estudar o comportamento eletroquímico de complexos inéditos de Mn(II) de N(4)-toluylthiosemicarbazonas.

Metodologia

Os ligantes foram cedidos pela professora Heloisa Beraldo do Departamento de Química da UFMG. Os complexos foram obtidos pela reação entre MnCl₂.4H₂O e o respectivo ligante, em CH₂Cl₂, na proporção M:L 2:1. A mistura permaneceu sob refluxo por aproximadamente 3 horas. Os sólidos amarelos obtidos foram filtrados e lavados com éter a quente.

Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), no estado sólido e em solução, foram obtidos em colaboração com a Profa. Sonia R.W. Louro do Departamento de Física da PUC-Rio, utilizando-se o espectrômetro Bruker ESP300E.

As medidas de eletroquímica (voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial) foram feitas utilizando-se o potenciostato/galvanostato Electrochemical Analyzer, modelo BAS 100B. Utilizou-se eletrodos de trabalho e auxiliar de Pt e Ag/AgCl como eletrodo de referência. Perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) foi usado como eletrólito suporte (0,1 mol L⁻¹ em acetona).

Resultados e Discussão

Medidas de condutividade mostram a formação de complexos neutros. Dados de C,H,N indicam a obtenção de complexos do tipo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{Fo4pT})\text{Cl}_3]$ (**1**), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{Ac4oT})\text{Cl}_3]$ (**2**) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{Ac4mT})\text{Cl}_3]$ (**3**), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bz4oT})\text{Cl}_3]$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bz4mT})\text{Cl}_3]$ (**5**).

Os espectros de infravermelho dos ligantes e dos complexos foram obtidos na região entre $4000 - 280 \text{ cm}^{-1}$. No espectro dos ligantes as bandas características das vibrações $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ e $\nu(\text{py})$ foram observadas em torno de 1590 , 800 e 600 cm^{-1} , respectivamente. No espectro dos complexos, observa-se um deslocamento dessas bandas para regiões de mais baixa frequência indicando a coordenação do manganês ao nitrogênio imínico, ao enxofre e ao nitrogênio da piridina (N-N-S). Novas bandas surgem pela coordenação na região de baixa frequência atribuídas às vibrações $\nu(\text{Mn-N})$, $\nu(\text{Mn-S})$, $\nu(\text{Mn-N}_{\text{py}})$ e $\nu(\text{Mn-Cl})$.

Espectros de RPE dos complexos (**1**), (**2**), (**3**) e (**5**) obtidos no estado sólido, apresentam-se alargados e o valor de g, igual para todos os complexos, é compatível com o estado de baixo spin (Figura 2a). As larguras de linha, com cerca de 20 mT, não diminuíram com diluição do complexo em EtOH, tanto em temperatura ambiente quanto em solução congelada a 77 K (Figura 2b).

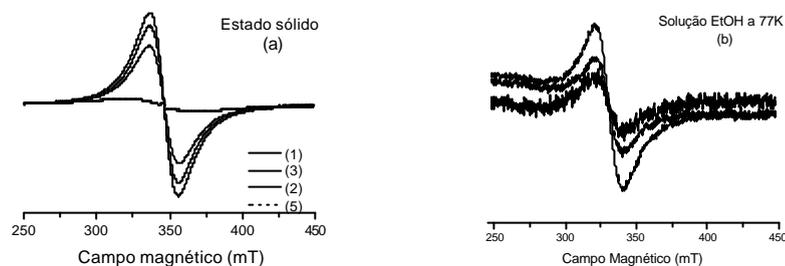


Figura 2: (a) Espectros de RPE dos complexos (**1**), (**2**), (**3**) e (**5**) no estado sólido e (b) do complexo (**1**) em solução de EtOH a 77 K

Nos voltamogramas dos complexos (acetona, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA, $0,100 \text{ V s}^{-1}$) observa-se um processo quasi-reversível atribuído à oxidação $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ entre 0,45 e 0,93 V e sua sucessiva redução $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ entre 0,66 e 1,1 V. Os demais processos são atribuídos ao ligante (Figura 3).

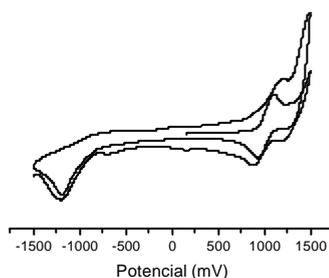


Figura 3: Voltamograma cíclico de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{BzmT})\text{Cl}_3]$

Conclusão

N(4)-toluiltiossemicarbazonas formam complexos octaédricos de Mn(II), baixo spin, do tipo $[\text{Mn}(\text{HL})_2\text{Cl}_3]$ (HL = H2FopT, H2AcoT, H2Acmt, H2BzoT e H2BzmT).

Referências

- 1 - BERALDO, Heloisa, GAMBINO, Dinorah. The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry.**, v.4, n.1, p. 31-39, 2004.