

Desenvolvimento de compostos de coordenação heteronucleares contendo íons de terras raras e Ag(I)

Iara A.T. Gaia^{1*} (PG), Drielly A. Paixão¹ (PQ), Pedro I.S. Maia¹ (PQ)

¹Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais- PPGMQ, Uberaba-MG, Brasil, 38064-200.

*e-mail: iara_gaia@hotmail.com

RESUMO (Times New Roman, tam 12)

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de novos materiais baseados em íons de terras raras com potencial aplicação em diagnósticos. Para isso, foi preparado um ligantes orgânico baseado na classe das bistiossemicarbazidas com arquitetura molecular projetada para favorecer a formação de compostos de coordenação automontados contendo diferentes íons lantanídeos e possibilitar a formação de estruturas supramoleculares. No presente trabalho relata-se a síntese e caracterização dos compostos heteronucleares resultantes da combinação do íon Ag⁺ com os lantanídeos de La³⁺ e Eu³⁺.

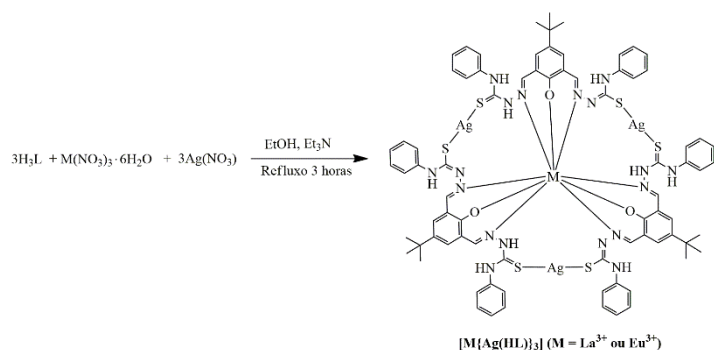
Palavras-chave: Automontagem, Terras raras, Bioimagem, Luminescência

Introdução

Materiais metalorgânicos (MMOs) de diversas estruturas e funcionalidades são de grande importância na pesquisa moderna. MMOs contêm várias classes de compostos, incluindo metalaciclos (2D) e gaiolas metálicas (3D), que podem ser definidos como entidades moleculares discretas (oligômeros) e bem definidas formadas pela montagem direcionada por coordenação de ligantes aos centros metálicos (1). A variação de íons metálicos e ligantes orgânicos funcionalizados resulta em uma grande diversidade estrutural desta classe de compostos e uma ampla gama de aplicações, por exemplo, catálise, sensoriamento molecular, carregamento de fármacos, separação e purificação (2,3).

Experimental

Os complexos **1** e **2** foram obtidos a partir da adição do ligante H₃L a uma solução contendo o precursor M(NO₃)₃·6H₂O (M = La³⁺ ou Eu³⁺) e 3 equivalentes de Ag(NO₃). Em seguida, adicionou-se algumas gotas de trietilamina, havendo a formação de sólidos laranja/avermelhado (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese dos complexos **1** (M = La³⁺) e **2** (M = Eu³⁺)

Resultados e Discussão

O ligante H₃L e os complexos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (**Figura 1**). No espectro do ligante livre, observa-se duas bandas em 3264 e 3317 cm⁻¹, atribuída ao estiramento N–H, e outra em 3137 cm⁻¹, associada ao estiramento O–H. A banda em 2972 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento C–H de grupos *tert*-butil e aromáticos. Foi observada uma banda de estiramento referente ao grupo C=N, característico da função tiossemicarbazona, que aparece em 1500 cm⁻¹ no ligante livre, deslocando-se para 1490 cm⁻¹ nos complexos, sugerindo a coordenação do nitrogênio ao centro metálico. De modo semelhante, a banda atribuída à vibração de estiramento C=S, observada em 932 cm⁻¹ no ligante, torna-se significativamente menos intensa e aparece em 925 cm⁻¹ no complexo, o que reforça a hipótese de coordenação do átomo de prata via enxofre. Além disso, a banda correspondente à vibração de alongamento ν(OH) não foi observada no espectro do complexo heterometálico, sugerindo o envolvimento do grupo hidroxila na coordenação ao centro metálico.

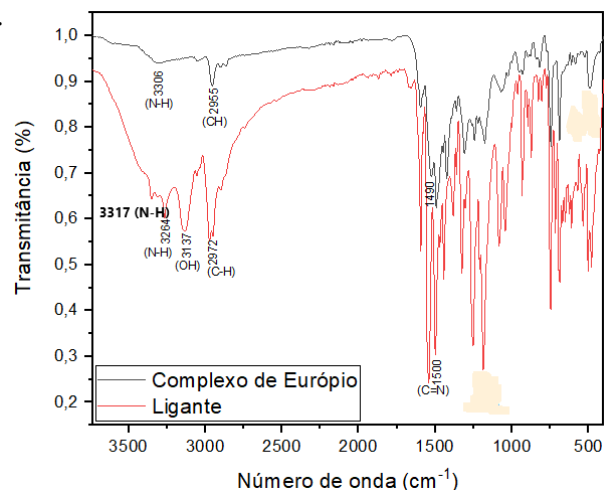




Figura 1. Espectro de FTIR do ligante livre e do complexo 2.

Visando obter a confirmação da coordenação de ambos os íons metálicos (lantânio e prata), foram preparados novos compostos utilizando apenas o íon de terra rara e apenas o íon de prata. Os sólidos obtidos foram analisados pro FTIR e comparados ao sistema heterometálico na **Tabela 1**. Como discutido acima, nos espectros dos complexos heterometálicos não se observa o $\nu(\text{OH})$. De forma semelhante, para o sólido obtido na reação apenas com lantânio(III), observou-se um leve deslocamento da banda $\nu(\text{OH})$, acompanhado de variação em sua intensidade. Por outro lado, o complexo contendo somente lantânio apresentou duas bandas associadas à vibração $\nu(\text{N-H})$ distintas, indicando que não houve desprotonação dos grupos NH após a coordenação. Por outro lado, o complexo contendo apenas Ag^+ apresenta somente uma banda $\nu(\text{N-H})$, condizente com a coordenação via átomo de enxofre e consequente desprotonação dos grupos NH do ligante.

Tabela 1. Principais bandas de absorção na região do infravermelho do ligante H_3L e complexos em ATR (cm^{-1}).

Compostos	Principais bandas/ cm^{-1}			
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C=N})$
Ligante	3137	3264, 3317	932	1500
La^{3+}	3133	3352/3266	932	1595
Ag^+	3135	3268	936	1595
$\text{La}^{3+}/\text{Ag}^+$	-	3319	925	1597

Outra evidência da formação dos compostos heteronucleares foi o fato de que cada um dos sólidos obtidos apresenta uma cor diferente. Para entender melhor esta propriedade, foram analisados os espectros eletrônicos dos compostos (**Figura 2**). Foi possível observar que o espectro do sólido obtido a partir da reação apenas com o íon lantânio apresenta semelhança ao espectro do ligante livre. Por outro lado, os espectros do derivado heterometálico e apenas com prata se assemelham. Todos os compostos apresentaram uma banda de transição intraligante em torno de 300 nm. Destaca-se a banda em aproximadamente 530 nm observada em ambos os espectros do complexo contendo apenas prata(I) e do complexo heterometálico, que sugere a ocorrência de uma possível transferência de carga do metal para o ligante (MLCT). Adicionalmente, diferenças no comportamento de solubilidade dos sólidos também indicam a obtenção de compostos diferentes. Os complexos heterometálicos **1** e **2** mostraram-se insolúveis em etanol e metanol, enquanto os complexos monometálicos apresentaram maior solubilidade nesses solventes. Por fim, os dados de condutividade molar em diclorometano corroboram essas observações. O complexo **1** exibiu valor de $6,70 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ consistente com espécies neutras. O complexo contendo exclusivamente prata(I) comportou-se como um eletrólito neutro

($7,30 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), enquanto o composto contendo apenas lantânio (III) apresentou condutividade de $28,0 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ compatível com um eletrólito do tipo 1:1.

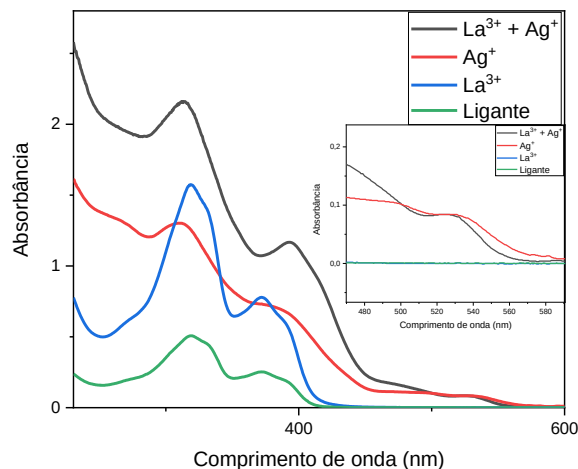


Figura 2. Espectro de absorção dos compostos.

Conclusões

As análises realizadas até o momento indicam a formação de complexos heterometálicos obtidos por automontagem dirigida por coordenação. Contudo, caracterizações adicionais ainda são necessárias para confirmar de forma inequívoca a estrutura proposta. Um estudo preliminar das propriedades luminescentes desses compostos revelou resultados promissores, motivando o aprofundamento dessa investigação, que atualmente está em andamento.

Agradecimentos



Referências

- Y. Li; J. Zhang; H. Li; Y. Fan; T. He; H. Qiu; S. Yin, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 8, 1902190.
- N. Ahmad; H. A. Younus; A. H. Chughtai; F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 9–25.
- H. Sepehrpour; W. Fu, Y. Sun, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 14005–14020.
- A. Baitullina; G. Claude; S. F. Sucena; E. Nisli; C. Scholz; P. Bhardwaj; H. Amthauer; W. Brenner; C. Geppert; C. Gorges; U. Abram; P. I. da Silva Maia; S. Spreckelmeyer, *EJNMMI Radiopharmacy and Chemistry*. **2023**, 8(1), 40.