



Complexos de lantanídeos derivados da 8-hidroxi-quinolinabenzoihidrazona (H_2L): Preparação e estudos das propriedades fotofísicas.

Drielly Ap. Paixão^{*1} (PQ); Samyra L. A. da Silva¹ (G); Pedro I. S. Maia¹ (PQ)

¹ Núcleo de Desenvolvimento de Compostos Bioativos (NDCBio), Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Brasil.

^{*}e-mail: pos-doc.driellypaixao@uftm.edu.br

RESUMO

Os lantanídeos, também conhecidos como "terras raras," são amplamente estudados devido às suas propriedades eletrônicas e fotofísicas, pois muitos materiais contendo esses íons exibem luminescência. No entanto, a baixa absorção de luz pelos íons lantanídeos exige a coordenação de moléculas orgânicas com altos coeficientes de absorção para facilitar as transições eletrônicas $f-f$, que são proibidas pelas regras de seleção. Neste contexto, as hidrazonas são adequadas para a formação de complexos com lantanídeos, devido à sua capacidade de estabilizar a estrutura, resultando em materiais com propriedades luminescentes. O presente trabalho propõe a síntese de um ligante hidrazona e três novos complexos contendo íons lantanídeos (La^{3+} , Sm^{3+} e Gd^{3+}).

Palavras-chave: Hidrazonas, Complexos de Lantanídeos, Efeito Antena.

Introdução

O estudo das propriedades fotofísicas de complexos de lantanídeos tem despertado o interesse dos pesquisadores, devido ao potencial desses materiais em aplicações como displays, lasers, sensores e dispositivos biomédicos (1,2). Os íons lantanídeos apresentam baixa capacidade de absorção direta de luz (devido a seus coeficientes de absorção intrínsecos reduzidos), o que limita sua eficiência em aplicações luminescentes. Essa limitação pode ser superada pelo uso de ligantes orgânicos altamente absorventes, que atuam como 'antenas'. Esses ligantes captam a luz e transferem a energia para os íons lantanídeos, promovendo as transições eletrônicas $4f$ e intensificando a emissão luminosa. Como resultado, obtêm-se compostos com propriedades luminescentes aprimoradas, exibindo emissão mais intensa e eficiente (1,2).

Neste contexto, ligantes como as hidrazonas ($-NH-N=CH-$) podem ser bons agentes complexantes para se coordenar ao íon lantanídeo. A coordenação de hidrazonas com íons lantanídeos confere maior estabilidade aos complexos formados e aprimora suas propriedades fotofísicas, em particular a luminescência, características que os tornam promissores para aplicações em biossensores, diagnóstico por imagem, displays e materiais luminescentes avançados (3,4). Portanto, este trabalho apresenta a síntese e caracterização de um novo ligante hidrazona derivado da 8-hidroxi-2-quinolina e seus respectivos complexos com lantanídeos.

Experimental

Síntese do ligante H_2L :

O ligante, H_2L , foi sintetizado pela reação entre a 8-hidroxi-2-quinolina carboxialdeído e a benzohidrazida em proporção

equimolar (1:1) em meio etanólico sob refluxo por 4 horas. A rota de síntese do ligante, bem como sua respectiva proposição estrutural estão ilustradas na Figura 1. O ligante foi caracterizado por Difração de raios X e espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho.

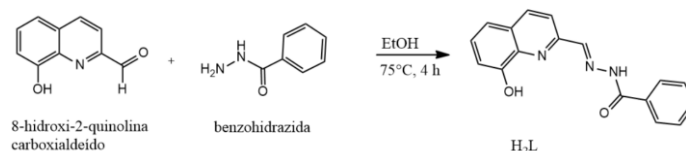


Figura 1. Rota de síntese para o ligante H_2L .

Síntese dos complexos:

Os complexos $[La(L)(HL)]$ (1), $[Sm(L)(HL)]$ (2) e $[Gd(L)(HL)]$ (3) foram sintetizados em meio etanólico utilizando a proporção estequiométrica 1:2 (metal:ligante) e empregando os precursores $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, respectivamente. A rota de síntese dos complexos, bem como suas respectivas proposições estruturais estão ilustradas na Figura 2. Os complexos foram caracterizados por análise condutimétrica e espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho.

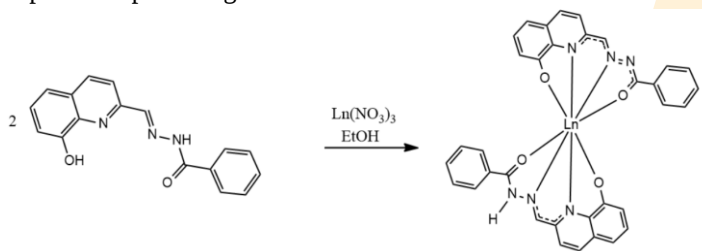


Figura 2. Rota de síntese para os complexos $[Ln(L)(HL)]$ ($Ln = La^{3+}$, Sm^{3+} e Gd^{3+}).



Resultados e Discussão

O ligante H_2L e os materiais de partida, benzohidrazida e 8-hidroxi-2-quinolina carboxialdeído, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e os dados obtidos sugerem a formação da ligação *N*-acilhidrazona, observada em 1640 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$). No espectro do 8-hidroxi-2-quinolina carboxialdeído é possível observar a banda $\nu_{C=O}$ em 1703 cm^{-1} , característica do grupo carbonila do aldeído, já no espectro do ligante H_2L a ausência dessa banda sugere que a reação ocorreu com sucesso. Também foi possível observar no espectro da benzohidrazida as bandas $\nu_{C=O}$ em 1659 cm^{-1} e ν_{N-H} em 3298 cm^{-1} , enquanto no ligante H_2L as mesmas foram observadas em 1651 e 3393 cm^{-1} , respectivamente. A estrutura do ligante foi confirmada por Difração de raios X, como mostra a Figura 3.

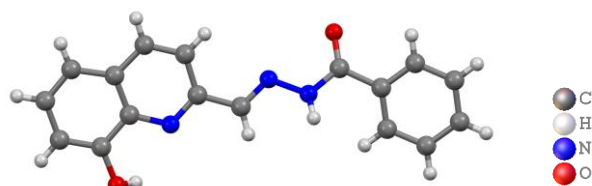


Figura 3. Estrutura cristalina do ligante H_2L .

Os complexos foram caracterizados por infravermelho e os dados obtidos foram comparados ao do ligante livre. Nos espectros dos complexos a desprotonação do ligante H_2L é confirmada pela ausência da banda referente ao grupo O-H, encontrado em 3393 cm^{-1} no espectro do ligante livre. A coordenação também é confirmada pelas mudanças nos estiramentos dos grupos $C=O$, $C=N$ (azometina) e $C-N$ (quinolina) encontrados em 1659 , 1640 e 1463 cm^{-1} no ligante H_2L para aproximadamente 1625 - 1643 , 1614 - 1628 , 1454 - 1457 nos complexos, respectivamente (Figura 4). Estes deslocamentos sugerem que o ligante H_2L coordena ao Ln^{3+} de modo tetradentado, corroborando com os dados da análise condutimétrica que indicam que os complexos são neutros, inferindo-se que um ligante atua como dianiônico e o outro monoaniônico.

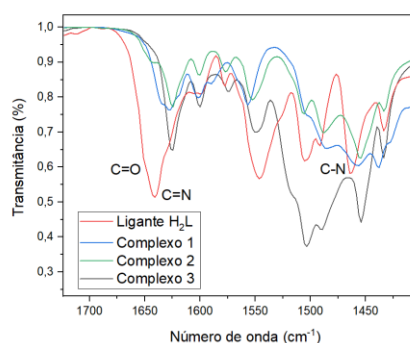


Figura 4. Espectro de infravermelho do ligante e dos complexos.

O ligante H_2L e os complexos foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis, como mostra a Figura 5. No espectro do ligante observou-se duas bandas em 298 e 325 nm , que podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente.

Nos espectros dos complexos, observou-se um deslocamento batocrômico dessas bandas para aproximadamente 330 e 390 nm , respectivamente, indicando a coordenação do ligante aos íons metálicos. Além disso, os espectros dos complexos também exibiram uma banda em 470 nm que pode ser atribuída a uma transferência de carga, entre metal e ligante, mais uma vez sugerindo que a formação do complexo foi eficiente. A partir dos espectros de UV-Vis obtidos é possível extrair informações sobre as propriedades ópticas dos complexos. Estes dados permitem avaliar a capacidade de absorção de luz e, quando correlacionados com os espectros de emissão, fornece informações sobre os mecanismos de luminescência, eficiência do processo fotoemissivo e potenciais aplicações tecnológicas em displays, sensores e bioimagem (2).

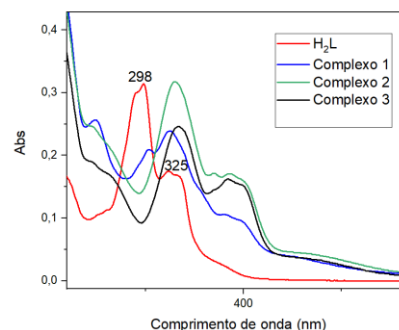


Figura 5. Espectro de UV-Vis do ligante e dos complexos.

Conclusões

A síntese do ligante e dos complexos de lantanídeos foi realizada com sucesso, conforme evidenciado pelos dados de UV-Vis e IV. Os espectros de absorção dos complexos mostraram bandas características em torno de 390 nm , que sugerem um eficiente mecanismo de transferência de energia do ligante para os íons lantanídeos (Efeito Antena), o que é crucial para ativar a emissão característica desses íons. Atualmente, estão sendo realizadas caracterizações estruturais complementares para uma compreensão mais detalhada da arquitetura molecular desses compostos. Além disso, a avaliação das propriedades luminescentes está sendo conduzida, visando explorar seu potencial em aplicações tecnológicas e biomédicas. Os resultados preliminares evidenciam o potencial desses complexos como materiais luminescentes otimizados, abrindo perspectivas promissoras para investigações futuras e desenvolvimento de aplicações tecnológicas avançadas.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e Rede Mineira de Materiais Inorgânicos (RM²I).

Referências

- MARTINS, T. S.; Isolani, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Quim. Nova*, **2005**, v. 28, p. 111-117.
- BRAGA, G. B. A química das terras raras e suas potencialidades. Monografia de trabalho de conclusão de curso. São João Del Rey, 2014.
- Lobana, T. S. et al. *Crystal Growth and Design*, **2008**, v. 8, p. 1203-1212.
- Pavan, F. R. et al. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2010**, v. 45, p. 1898-1905.