



Síntese e caracterização de quatro complexos inéditos de platina (II) e paládio (II) contendo aminas derivadas do benzimidazol

Meiry L. de Lacerda*¹ (PG), Wendell Guerra¹ (PQ).

meiry.lacerda@ufu.br

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Química / Instituto de Química, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, CEP: 38400-902.

RESUMO

A síntese de complexos de metais de transição com ligantes nitrogenados é relevante pela diversidade estrutural e propriedades químicas que conferem. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar quatro complexos inéditos de paládio(II) e platina(II) contendo aminas derivadas do benzimidazol, visando ampliar o conhecimento sobre a química de coordenação desses sistemas. Os complexos foram obtidos em condições brandas, utilizando precursores metálicos e ligantes em meio metanólico. A caracterização (1-4) foi realizada por RMN de ¹H e ¹³C, condutividade molar e espectroscopia IV. Os resultados confirmaram a formação de espécies neutras, com deslocamentos nos sinais de NH₂ e do anel benzimidazólico, indicando coordenação via nitrogênio. Este estudo contribui para a compreensão das interações entre Pd(II)/Pt(II) e ligantes benzimidazólicos, além de fomentar o desenvolvimento de novos sistemas coordenados.

Palavras-chave: síntese, platina (II), paládio (II), aminas, benzimidazol.

Introdução

A química de coordenação dos metais de transição, especialmente dos complexos de paládio(II) e platina(II), tem sido amplamente explorada devido ao seu potencial em aplicações farmacológicas, destacando-se principalmente como agentes antitumorais. A cisplatina e seus derivados representam exemplos clássicos de complexos de platina utilizados na quimioterapia, embora apresentem limitações associadas à toxicidade e à resistência celular⁽¹⁻³⁾. Nesse cenário, complexos de paládio(II) vêm sendo investigados como alternativas promissoras, em razão de sua maior solubilidade e de uma cinética de troca de ligantes diferenciada, características que podem conferir propriedades farmacológicas distintas e potencialmente superar resistências cruzadas⁽⁴⁾. Entre os ligantes de interesse, destacam-se as aminas derivadas do benzimidazol, cuja estrutura heterocíclica favorece uma coordenação estável aos metais, além de potencializar a atividade biológica dos complexos⁽⁵⁻⁶⁾. Assim, a síntese e a caracterização detalhada desses complexos são fundamentais para a compreensão de suas propriedades estruturais e funcionais, contribuindo para o desenvolvimento de novos agentes terapêuticos com perfis farmacológicos mais favoráveis.

Experimental

Sínteses dos complexos 1 e 3

Os complexos **1** e **3** foram preparados a partir da reação entre o precursor tetracloroplatinato de potássio(II) (K₂PtCl₄) e o respectivo ligante - (5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)metanamina (L1) e 1-(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)metanamina (L2) - na proporção molar de 1:1 (metal:ligante). Para a síntese, dissolveu-se 0,125 mmol do ligante escolhido em 5 mL de metanol, obtendo-se 0,02186 g para (L1) ou 0,0246 g para (L2). Esta solução foi cuidadosamente

adicionada, de forma lenta e controlada, à solução aquosa (5 mL) do precursor metálico, também contendo 0,125 mmol - correspondendo a 0,05294 g para o complexo **1** e 0,0505 g para o complexo **3**. Após a adição completa, as misturas reacionais permaneceram sob agitação contínua, à temperatura ambiente, por um período de 72 horas. Decorrido esse tempo, procedeu-se à filtração das soluções e os sólidos obtidos foram lavados sucessivamente com metanol e água, sendo, por fim, secos sob pressão reduzida.

Sínteses dos complexos 2 e 4

Os complexos **2** e **4** foram obtidos seguindo o mesmo procedimento experimental, que consistiu na reação do precursor tetracloropalatado de potássio(II) (K₂PdCl₄) com o respectivo ligante (5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)metanamina (L1) e para 1-(5,6-Dimetil-1H-benzimidazol-2-il)metanamina (L2), na estequiometria de 1:1 (M:L). Especificamente, uma solução metanólica (5 mL) contendo 0,125 mmol do ligante correspondente - 0,0241g para (L1) e 0,0125 mmol para (L2) 0,0244g - foi adicionada lentamente, gota a gota, a uma solução aquosa (5 mL) do precursor metálico, contendo igualmente 0,125 mmol - 0,0403 g para o complexo **2** e 0,0406 g para o complexo **4**. Após a adição da solução de cada ligante, as misturas reacionais foram mantidas sob agitação constante, à temperatura ambiente, durante 72 horas. Em seguida, as soluções foram filtradas, e os precipitados formados em cada reação foram lavados sequencialmente com metanol e água, sendo posteriormente secos sob pressão reduzida.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, foram sintetizados quatro complexos inéditos de paládio(II) e platina(II) contendo aminas derivadas do benzimidazol, empregando-se condições brandas de reação, as quais favoreceram a obtenção de produtos.



Os complexos obtidos, designados de 1 a 4, exibem coloração amarela, são solúveis em DMSO, mas insolúveis em solventes como água, metanol, etanol e dimetilformamida (DMF). A estrutura molecular proposta para esses sistemas coordenados encontra-se ilustrada na Figura 1, destacando-se a interação do centro metálico com os átomos de nitrogênio das aminas derivadas do benzimidazol.

A caracterização estrutural e físico-química foi realizada utilizando um conjunto de técnicas complementares: ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , medidas de condutividade molar e espectroscopia na região do infravermelho (IV). As determinações de condutividade molar, realizadas em solução de DMSO, apresentaram valores inferiores a $5,0 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, o que, de acordo com os parâmetros estabelecidos por Geary e Velho, permite classificar os complexos como espécies neutras e não eletrólitos, característica importante para potenciais aplicações biológicas e catalíticas.

As reações foram conduzidas em meio metanólico, sob agitação constante, durante um período prolongado de 72 horas, à temperatura ambiente, assegurando a completa formação dos complexos e a obtenção de rendimentos de 85, 80, 60 e 30% para os complexos 1-4.

As análises de RMN de forneceram dados adicionais que corroboram a proposta estrutural. Foram observadas modificações nos deslocamentos químicos dos sinais correspondentes aos prótons e carbonos próximos ao centro metálico, indicativas da interação desses átomos com o metal. Notadamente, o sinal referente ao grupo NH_2 , inicialmente registrado em 7,23 (L1-L2) ppm nos espectros do ligante livre, deslocou-se para 6,06 (1), 5,42 (2), 6,90 (3), 6,27 ppm (4) após a coordenação, evidenciando a participação direta desse grupo funcional na formação da ligação coordenada.

Complementando a caracterização, a espectroscopia no infravermelho (IV) evidenciou alterações significativas nas bandas vibracionais associadas aos grupos funcionais envolvidos na coordenação. Foram observados deslocamentos nas bandas atribuídas ao grupo amina e ao anel benzimidazólico, quando comparadas aos espectros dos ligantes livres, indicando a interação destes grupos com o centro metálico, provavelmente via átomos de nitrogênio. Destaca-se, por exemplo, o deslocamento da banda de deformação axial da função amino ($\nu(\text{NH}_2)$) em 3358 cm^{-1} (L1-L2), para um deslocamento entre 3260 a 3270 cm^{-1} (1-4), bem como o surgimento de uma nova banda entre 560 a 570 cm^{-1} , atribuída à formação da ligação metal-nitrogênio (M-N) para os complexos 1-4.

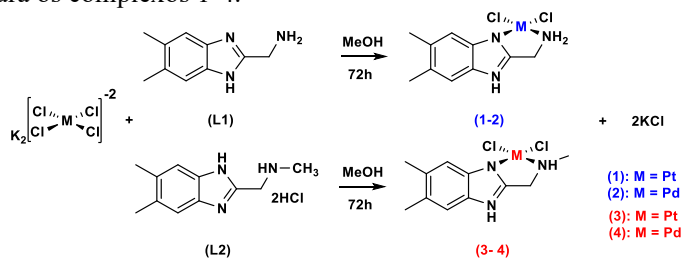


Figura 1. Esquema de reação para os complexos 1-4

Conclusões

Quatro complexos inéditos de paládio(II) e platina(II) contendo aminas derivadas do benzimidazol foram sintetizados em condições brandas. Os produtos apresentam coloração amarela, solubilidade em DMSO e insolubilidade em água, metanol, etanol e DMF. A caracterização foi realizada por RMN de ^1H e ^{13}C , análise elementar, condutividade molar e espectroscopia IV. Os valores de condutividade molar ($< 5,0 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) indicam caráter neutro. A análise elementar confirmou a pureza e a formulação correta dos compostos. Os espectros de IV e RMN revelaram deslocamentos característicos nos grupos NH_2 e no anel benzimidazólico, evidenciando a coordenação via nitrogênio ao metal. Os resultados contribuem para o avanço da química de coordenação de Pd(II) e Pt(II) com ligantes nitrogenados. Como próximos passos, recomenda-se a investigação da estabilidade dos complexos em diferentes meios e a realização de estudos cristalográficos para elucidação estrutural definitiva. Como perspectivas futuras, destacam-se a investigação da estabilidade dos complexos em diferentes meios, análise de espectroscopia de massas para elucidação estrutural e a avaliação das potenciais propriedades biológicas frente a linhagens bem como a avaliação das potenciais propriedades biológicas, incluindo atividades anticancerígena e antibacterianas.

Agradecimentos



Referências

1. K. Abu-Safieh, *Journal of Coordination Chemistry*. **2016**, 69(8), 1234-1245.
2. M. F. Scattolin, *Revista de Química*. **2021**, 3(1), 15-30
3. L. M. Sousa, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, **2016**.
4. K. Abu-Safieh, *Journal of Coordination Chemistry*. **2016**, 69(8), 1234-1245.
5. P. F. Silvaino, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, **2022**.
6. M. Faheem; A. Rathaur; A. Pandey; V. Kumar Singh; A. K. Tiwari. *Seleção de Química*, **2020**, 5(13), 3981-3994.
7. W. J. GEARY, *Revisões de Química de Coordenação*, **1971**, 7(1), 81-122.
8. R. G. VELHO, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, **2023**.