

## 12. Química

### **Compostos de coordenação de íons 4f com o ligante semicarbazona-2-formilpiridina.**

#### **Síntese e caracterização.**

Ferreira, Caroline; Nunes, Fábio; Soek, Rafael

carolinemarianof@gmail.com; rnsoek@gmail.com; fsnunes@ufpr.br

Setor de Ciências Exatas

Universidade Federal do Paraná

---

### **Resumo**

Os compostos pertencentes à classe conhecida como semicarbazonas podem ser obtidos através da condensação entre aldeídos ou cetonas e a semicarbazida. Esses compostos apresentam propriedades interessantes do ponto de vista medicinal, farmacológico e da química de coordenação - atuando como ligantes -, sendo, por isto, de amplo interesse científico. Neste projeto se propõe o estudo de compostos de coordenação destes ligantes com íons do bloco 4f, englobando a síntese, caracterização e investigação de possíveis propriedades magnéticas dos complexos obtidos. Foi realizada a síntese do ligante semicarbazona-2-formilpiridina (hscpy), a partir do hidrocloreto de semicarbazida e da 2-formilpiridina, e de seus compostos de coordenação com os íons lantanídeos  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ . Para o preparo dos complexos foram utilizados dois equivalentes do ligante para um equivalente do sal do metal. A caracterização foi feita por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas e difratometria de raios-X de monocristal. Os complexos cristalizaram em um sistema triclinico, com grupo espacial  $P_{-1}$ , com os íons metálicos decacoordenados. O ligante hscpy se coordenou no modo tridentado, através de dois átomos de nitrogênio e um de oxigênio, enquanto os íons de nitrato coordenaram no modo quelato. A comparação das distâncias de ligação com complexos metálicos de transição 3d revelou ligações mais longas para os complexos de lantanídeos, um resultado que se correlaciona bem com o raio desses íons metálicos. O estudo do comportamento e propriedades magnéticas dos complexos está sendo conduzido atualmente.

**Palavras chave:** semicarbazona, compostos de coordenação, lantanídeos, estrutura cristalina.

## 12. Química

### Compostos de coordenação de íons 4f com o ligante semicarbazona-2-formilpiridina.

#### Síntese e caracterização.

Ferreira, Caroline; Soek, Rafael; Nunes, Fábio

carolinemarianof@gmail.com; rnsoek@gmail.com; fsnunes@ufpr.br

Setor de Ciências Exatas

Universidade Federal do Paraná

#### Resumo

Os compostos pertencentes à classe conhecida como semicarbazonas podem ser obtidos através da condensação entre aldeídos ou cetonas e a semicarbazida. Esses compostos apresentam propriedades interessantes do ponto de vista medicinal, farmacológico e da química de coordenação - atuando como ligantes -, sendo, por isto, de amplo interesse científico. Neste trabalho se propõe o estudo de compostos de coordenação destes ligantes com íons do bloco 4f, englobando a síntese, caracterização e investigação de propriedades estruturais, espectroscópicas e magnéticas dos complexos obtidos. Foi realizada a síntese do ligante semicarbazona-2-formilpiridina (hscpy), a partir do hidrocloreto de semicarbazida e da 2-formilpiridina, e de seus compostos de coordenação com os íons lantanídeos  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ . Para o preparo dos complexos foram utilizados dois equivalentes do ligante para um equivalente do metal. A caracterização foi feita por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas e difratometria de raios-X de monocristal.  $[Gd(HSCpy)_2(NO_3)_2]NO_3$  – Exp.: C 23,50%; H 2,94%; N 20,94%. Calc.: C 23,76%; H 2,85%; N 21,77%.  $[Dy(HSCpy)_2(NO_3)_2]NO_3$  – Exp.: C 23,43%; H 2,63%; N 21,17%. Calc.: C 23,76%; H 2,83%; N 21,61%. Os complexos apresentaram um perfil espectroscópico semelhante, com destaque para a banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , evidência de coordenação do íon nitrato. A difratometria de raios X de monocristal confirmou a decacoordenação dos complexos de Gd, Dy e Tb. A combinação dos resultados das diferentes análises comprova que a coordenação dos íons lantanídeos ao ligante hscpy foi bem-sucedida. O estudo do comportamento e propriedades magnéticas dos complexos está sendo conduzido atualmente.

**Palavras chave:** semicarbazona, compostos de coordenação, lantanídeos.

## Introdução

Semicarbazonas é o nome dado à classe de compostos provenientes da condensação entre um composto carbonílico (aldeído ou cetona) e o hidrocloreto de semicarbazida.<sup>1</sup>

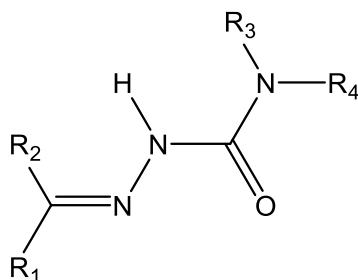


Figura 1. Estrutura geral das semicarbazonas,  $R_1, R_2, R_3, R_4 = H$ , grupos alquila ou arila.<sup>1</sup>

Nota-se pela figura 1 que diferentes combinações de grupos substituintes podem se ligar à cadeia principal das semicarbazonas, implicando em um alto número de compostos pertencentes a esta classe, bem como propriedades e aplicações distintas. Dentre eles, destacam-se os portadores de atividade antifúngica, antimicrobiana, antiviral ou bactericida.<sup>1</sup> Além disso, nas últimas décadas foram publicados diversos estudos envolvendo compostos com propriedades medicinais e farmacológicas, com possível utilização no tratamento de epilepsia<sup>2</sup>, tuberculose<sup>3</sup> e câncer<sup>4</sup>.

Além da importante atividade biológica, destaca-se o uso desta classe como ligantes na química de coordenação. Este uso se justifica pela presença de múltiplos átomos doadores na estrutura, em uma

disposição que confere alta capacidade quelante. O ligante hscpy (Figura 2) apresenta cinco átomos doadores, e normalmente liga-se como quelato através dos dois átomos de nitrogênio (piridínico e azometínico) e pelo átomo de oxigênio. Além disso, a estrutura do ligante é flexível e versátil, bem como apresenta equilíbrios tautoméricos em solução<sup>5</sup>, permitindo a formação de complexos estáveis e com estruturas diferentes e nuclearidades diversas.<sup>6,7</sup>

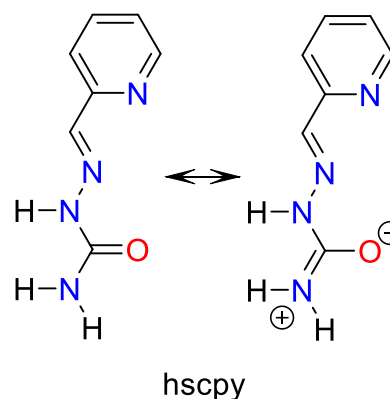


Figura 2. Estrutura do ligante hscpy ilustrando o equilíbrio tautomérico.

Existem diversos relatos da formação de complexos deste ligante com metais do bloco d na literatura, como mononucleares de níquel (II)<sup>8</sup> e chumbo (II)<sup>9</sup>, além de binucleares de cobre (II) reportados por nosso grupo de pesquisa<sup>10-12</sup>. No entanto, ainda não se tem menções a compostos de coordenação com íons lantanídeos, sendo este o enfoque deste trabalho.

Nos últimos anos os lantanídeos têm sido extensivamente estudados devido a sua imensa gama de aplicações. Dentre elas

destacam-se aplicações biológicas e medicinais - envolvendo análises *in vitro* e *in vivo*, magnéticas, aplicações como catalisadores e aditivos em atividades metalúrgicas, magnetos permanentes, e ainda áreas como a telecomunicação, óptica e lasers.<sup>13-15</sup> A maioria destas aplicações faz uso das ricas propriedades espectroscópicas e magnéticas destes elementos.

### Objetivos

Síntese do ligante *hscpy* e de complexos de coordenação deste ligante com os íons lantanídeos  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ .

Caracterização dos produtos obtidos por técnicas convencionais como análise elementar e espectrometria de massa, além da difração de raios X de monocristal, espectroscopias de absorção no infravermelho e ressonância paramagnética eletrônica e magnetismo molecular.

### Materiais e Métodos

As análises elementares foram realizadas em um Perkin-Elmer CHN 2400.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Bio-RadExcallibur, modelo FTS3500GX, na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $6\text{ cm}^{-1}$ , com amostra preparada em pastilha de KBr.

As análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas em um espectrômetro BRUKER

Modelo DRX, 4,7 T, com frequência de 200 MHz, em temperatura ambiente, empregando  $DMSO-d_6$  como solvente e utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

As análises de ESI-MS foram realizadas em um MICROTOF QII – Bruker Daltonics, equipado com fonte de eletrospray do tipo ionização ortogonal.

### Síntese do ligante *hscpy*

Foram dissolvidos 3,445 g (42 mmol) de acetato de sódio anidro em 10 mL de água, sob agitação e aquecimento e adicionados 4,175 g (55 mmol) de hidrocloreto de semicarbazida. Após a completa dissolução dos sólidos foi acrescentada uma solução de 4,0 mL (42 mmol) de 2-formilpiridina em 10 mL de etanol. Esta solução foi mantida sob aquecimento e agitação a  $60^\circ\text{C}$  até haver a precipitação de um sólido branco. O sistema foi deixado no freezer por uma noite e, em seguida, o sólido foi filtrado sob vácuo, lavado com água e posteriormente com etanol gelado. Rendimento: 43% (3,920 g). Foi realizada a recristalização do material em etanol para aumentar seu grau de pureza, resultando em 1,992 g de um sólido branco microcristalino.

### Síntese dos complexos

A uma solução de 0,49 g (3 mmol) de *hscpy* dissolvidos em 20 mL de etanol,

sob refluxo, foi adicionada uma solução de 1 mmol de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em um mínimo de etanol a temperatura ambiente. A solução resultante foi mantida sob refluxo por 4 horas. Após resfriar a temperatura ambiente, o sistema foi mantido no freezer por uma noite e o produto foi filtrado, lavado com etanol gelado e seco sob vácuo. Rendimento: 408 mg (61%) para o  $\text{Gd}^{3+}$ , 451 mg (67%) para o  $\text{Dy}^{3+}$  e 437 mg (65%) para o  $\text{Tb}^{3+}$ .

## Resultados e Discussão

### Caracterização do ligante hscpy

A análise de RMN (200 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) mostra os sinais: 8,63 (ddd), 7,43 (ddd), 7,91 (ddd), 7,99 (s) e 8,26 (ddd), todos de deslocamento químico e multiplicidade concordantes com os esperados. No infravermelho se tem a banda em  $2929 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento de ligações N-H da amina, bem como outras bandas evidenciadas na região entre  $3600$  e  $2800 \text{ cm}^{-1}$ . Em  $1693 \text{ cm}^{-1}$  nota-se o modo vibracional da carbonila ou a ligação  $\text{C}=\text{N}_{\text{Schiff}}^{16}$  da imina e em  $1583 \text{ cm}^{-1}$  o estiramento  $\text{C}=\text{N}$  atribuído a piridina. Dentre as bandas relacionadas a parte aromática da molécula destacam-se  $1430$  e  $1146 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro apresenta-se em concordância com a estrutura do ligante. Os resultados obtidos na análise elementar também concordam com os esperados. Cálculo: %C = 51,21, %H = 4,90, %N = 34,13. Experimental: %C = 49,65, %H = 4,91, %N = 32,00.

### Caracterização dos complexos

A análise elementar revelou resultados concordantes com as seguintes composições químicas:  $[\text{Gd}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  – Exp.: C 23,50%; H 2,94%; N 20,94%. Calc.: C 23,76%; H 2,85%; N 21,77%.  $[\text{Dy}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  – Exp.: C 23,43%; H 2,63%; N 21,17%. Calc.: C 23,76%; H 2,83%; N 21,61%.  $[\text{Tb}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  – Exp.: C 24,81%; H 2,31%; N 22,65%. Calc.: C 24,98%; H 2,40%; N 22,88%.

A comparação do espectro do ligante e do complexo  $[\text{Gd}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  pode ser observada na Figura 3. Após a complexação, esperava-se observar duas mudanças em comparação com o do ligante livre hscpy.

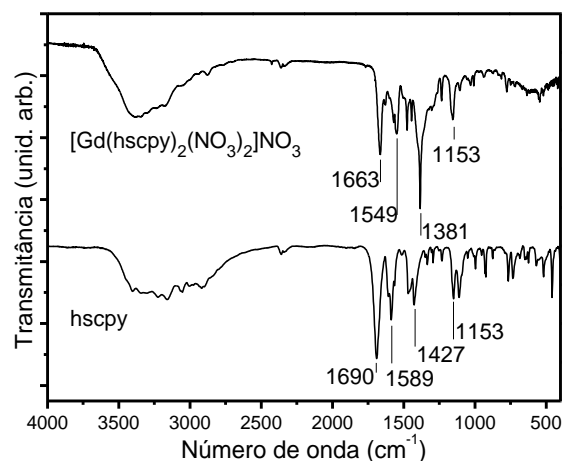


Figura 3. Espectro FTIR do ligante e do complexo  $[\text{Gd}(\text{hscpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ .

A primeira delas refere-se ao surgimento de uma banda intensa na região de  $1381 \text{ cm}^{-1}$  referente ao íon nitrato. A segunda mudança corresponde ao deslocamento



das bandas já presentes no espectro do ligante livre. Juntas, estas evidências compõem um forte indício de coordenação. Estas mudanças foram observadas para o ligante hscpy, no qual a interação do metal com a carbonila deslocou a banda C=O para um menor número de onda no complexo (1666 *versus* 1693  $\text{cm}^{-1}$  para o ligante livre). Os demais complexos apresentam um perfil espectroscópico muito semelhante.

Os complexos também foram analisados por espectrometria de massas. A Figura 4 ilustra os principais fragmentos observados.

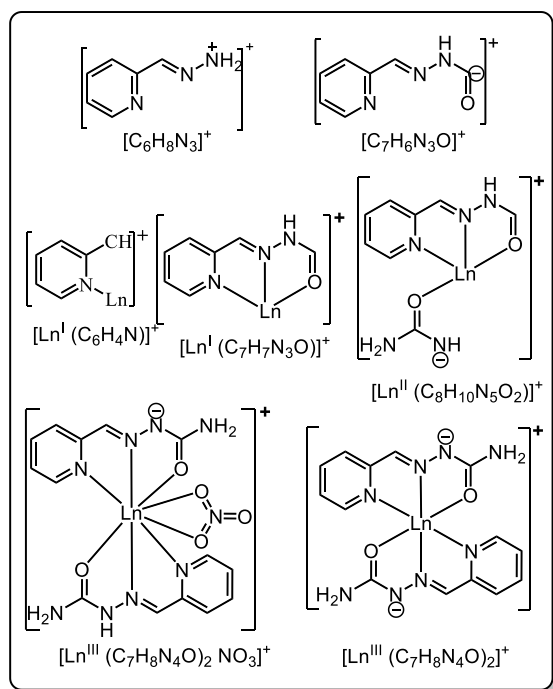


Figura 4. Principais fragmentos obtidos nos espectros de ESI-MS para os complexos  $[\text{Ln}(\text{hscpy})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$  ou  $\text{Dy}$ ).

No modo positivo, para todos os complexos da série foram observados sinais de  $m/z = 122,07$  e  $m/z = 148,05$ ,

referentes aos fragmentos  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3^+$  e  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+$ , referentes ao esqueleto do ligante. Ademais, foram observados diversos sinais de fragmentos de razão massa/carga diferentes para cada íon lantanídeo em questão, com dependência da massa atômica e da abundância isotópica de cada elemento. Estes sinais estão em concordância com os padrões de fragmentação calculados.

#### **Difratometria de Raio X de monocristal**

Foram obtidos cristais dos três complexos da série, com os íons  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ , por meio da técnica de difusão de vapor, em que uma solução metanólica dos complexos foi levada a saturação por vapores de éter etílico.

A análise foi feita em um difratometro Bruker D8 Venture, equipado com um detector de fótons 100 CMOS, radiação Mo-  $\text{K}\alpha$  e monocromador de grafite. Os dados foram processados utilizando o programa APEX3.

Os complexos cristalizaram em um sistema triclinico, com grupo espacial  $P-1$ . Devido a seus grandes raios iônicos, espera-se um alto número de coordenação para íons do bloco f. Esta expectativa foi confirmada através da análise cristalográfica dos complexos, que se mostraram decacoordenados. Duas unidades do ligante hscpy coordenaram-se, ambas através do átomo de oxigênio da função amida, do nitrogênio da piridina

e do nitrogênio da função imina. Além deles, houve a coordenação de dois íons nitrato, ambos na forma quelato, através

de dois átomos de oxigênio. A representação ORTEP da estrutura cristalina está ilustrada na Figura 4.

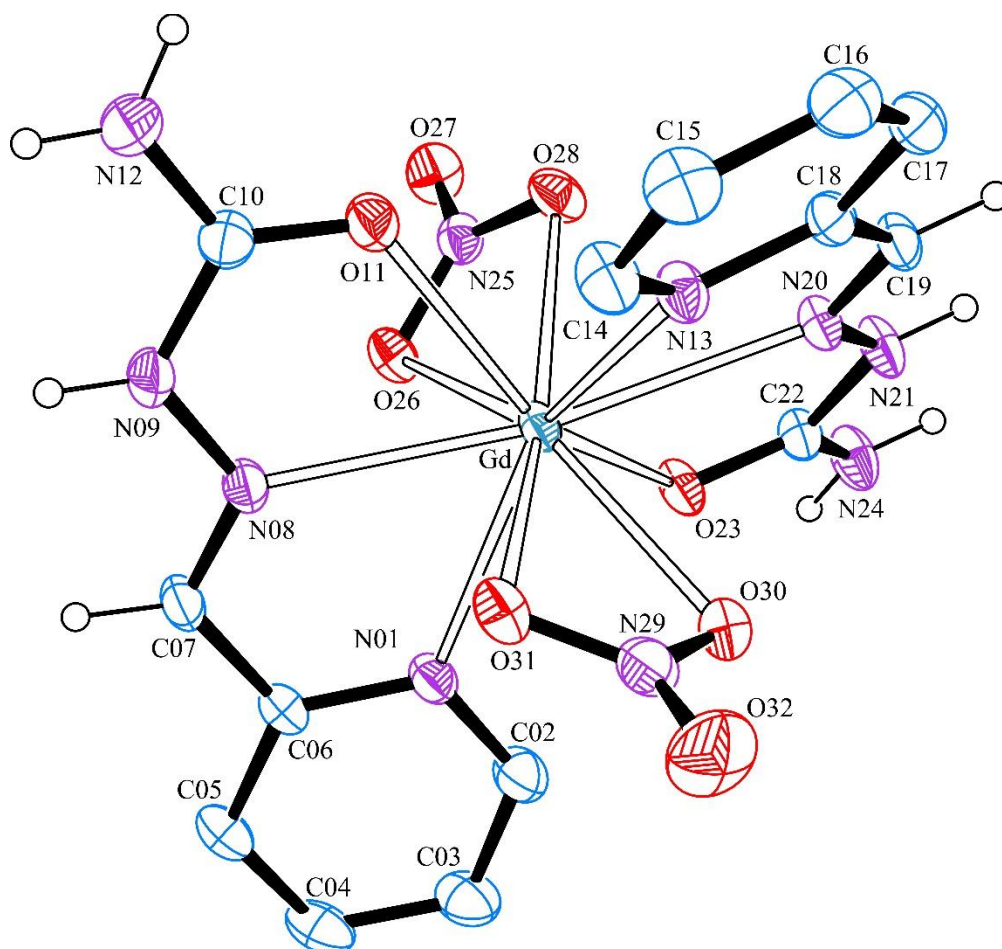


Figura 4. Representação dos elipsóides térmicos (30% de probabilidade) do complexo  $[Gd(hscpy)_2(NO_3)_2]NO_3$ .

Dentre os principais valores de ângulos de ligação destacam-se os ângulos N(1)-Ln-O(11) que corresponde a mordida total do ligante, e O(30)-Ln-(28) referente a coordenação do íon nitrato. O ângulo N(1)-Ln-O(11) corresponde a 123,10, 123,64 e 123,85° para  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ , respectivamente. Para o ângulo O(30)-Ln-O(31) os valores são de 51,11, 51,38 e 51,62 para  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ .

É interessante ressaltar a semelhança destes ângulos com equivalentes encontrados na literatura. Para a mordida total do ligante foi reportado um valor de 154° para o complexo  $[Ni(hscpy)_2]^{2+}$  e valores de 46° e 68° para o ângulo de coordenação do nitrato ao íon lantanídeo  $Ce^{3+}$ .<sup>11,18</sup>

Apesar da semelhança nos ângulos, os comprimentos de ligação diferem consideravelmente quando comparados a

complexos como  $[\text{Ni}(\text{hscpy})_2]^{2+}$ . Para este complexo, se tem uma distância Ni-N de 2,0441 Å e Ni-O de 2,1421 Å, enquanto que para a distância Gd-N(1) é de 2,6072 Å e Gd-O(23) de 2,5033 Å. Essas diferenças nos comprimentos de ligação estão associadas ao maior raio atômico dos lantanídeos, em comparação com os metais de configuração 3d como o níquel.

### Conclusões

A estrutura dos complexos da série de íons lantanídeos com o ligante hscpy foi determinada pela combinação das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elemental e espectrometria de massas, que juntas sugerem a efetiva coordenação de duas unidades do ligante e dois íons nitrato na forma quelante ao centro metálico dos íons Gd, Tb e Dy. A confirmação definitiva da estrutura dos complexos obtidos foi feita através da análise de DRX, que revelou a obtenção de complexos de gadolínio, térbio e disprósio decacoordenados com o hscpy. Afim de estudar as propriedades magnéticas dos complexos, análises de magnetismo molecular e de espectroscopia paramagnética eletrônica estão sendo conduzidas.

### Bibliografía

[1] Beraldo, H.; *Quim. Nova*, 27, (2004) 461-471

[2] Saxena, A.; Stables, J.; et al.; *Bioorganic & Med. Chem.*, 14, (2006) 3106–3112

[3] Kovacic, P.; Ames, J. D.; Ryan, M. D.; *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 21, (1989) 269

[4] Ma, J.; Xie, J.; Chen L.; et al.; *Chem. Res. Chin. Univ.*, 31(6), (2015)

958-963

[5] Ruangpornvisuti, V., Supakornchailert, K.; et al.; *Struct. Chem.*, 18, (2007) 555-561

[6] Soek, R.N., Gouveia, T. L., Nunes, F. S.; et al.; *Chemistry Select*, 2, (2018) 8451-8458.

[7] Garbelini E.R. I; Nunes, F.S., et. Al; *Spectrochim. Acta A*, 78, (2011) 1337-1341.

[8] N. Kanoongo, R.V. Singh, J.P. Tandon, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 17 (1987) 837.

[9] K. Singh, R.V. Singh, J.P. Tandon, *J. Prakt. Chem.*, 330 (1988) 621.

[10] Garbelini, E. R., Horner, M., Boneberger, M., Evans, D. J. & Nunes, F. S. . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, (2008) 1801-1806.

[11] Garbelini, E. R., Horner, M., Giglio, V. F., Silda, A. H., Barison, A. & Nunes, F. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635, (2009) 1236–1241.



- [12] Garbelini, E. R., Martin, M. G. M. B., Back, D. F., Evans, D. J., Muller-Santos, M., Ribeiro, R. R., Lang, E. S. & Nunes, F. S.; *J. Mol. Struct.* 1008, (2012) 35-41.
- [13] BÜNZLI, J. G.. *Chem. Rev.*, 110, (2010) 2729-2755.
- [14] REN, M. et. al. *Dalton Trans.*, 45, (2016) 2974-2982.
- [15] ZHAO, Y. et. al.; *Appl. Mater. Interfaces*, 8, (2016) 24123–24130.
- [16] NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.* Wiley. (2008)
- [17] RAJA, K.; et al. *J. Chem. Sci.*, 128, (2016) 23–35.

### **Financiamento**

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CAPES e CNPq pelo financiamento e bolsas de pesquisa.