

Comportamento Térmico e Espectroscópico de Complexos de Eu (III) e Er (III) Coordenados com o Meso-iônico 2(4-clorofenil)-3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato

R. S. T. R. Nascimento^{1*}; C. R. S. Morais²; H. L. Lira²; S. A. Morais³; P. F. A. Filho³; A. G. Souza³

¹Univ. Est. da Paraíba – Dep. de Fisioterapia, CCBS - CEP 58109-753, Campina Grande - Paraíba

²Univ. Fed. de Campina Grande – DEMa/CCT- CEP 58109-970 - Campina Grande – Paraíba

³Univ. Fed. da Paraíba – Dep. de Química, CCEN - Campus Universitário- CEP 58059-900 - João Pessoa - Paraíba

(Recebido em 15/05/2007; revisado em 17/07/2007; aceito em 20/08/2007)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Foram sintetizados complexos de íons Eu(III) e Er(III) com o meso-iônico 2(4-cloro-fenil)-3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato (CFFTT). Após as reações dos respectivos cloretos com o meso-iônico CFFTT foram obtidos complexos sólidos em forma de pó com coloração amarelada. Estes foram caracterizados através das técnicas de análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Os resultados das análises de C, H e N do composto meso-iônico CFFTT e dos complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mostraram uma boa concordância com os valores calculados. Nos espectros do infravermelho é possível observar o deslocamento das principais bandas de absorção na região do infravermelho do meso-iônico CFFTT comparado com as bandas dos complexos. Para o complexo $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a ocorrência da coordenação entre o Er(+3) e o meso-iônico CFFTT se deu possivelmente, através do átomo de enxofre que se encontra fora do ciclo (S-C). Já para o $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pode ser que a coordenação tenha ocorrido também com o átomo de Cl, já que é possível observar um deslocamento considerável na ligação $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Cl}$. De acordo com os resultados das análises termogravimétricas, pode-se verificar que os perfis das curvas dos complexos sintetizados apresentam-se semelhantes ao perfil do meso-iônico CFFTT, e que as perdas de massa ocorreram em quatro e cinco etapas de decomposição. Com relação às curvas DSC dos complexos, verifica-se o aparecimento de duas bandas endotérmicas, a última seguida de uma exotérmica característica de uma transição sólido-sólido. Baseado no exposto conclui-se que a caracterização térmica e espectroscópica evidenciam a formação de dois novos complexos que poderão vir a ser utilizados pela área de saúde.

Palavras-chave: Meso-iônico; lantanídeos; análise térmica, saúde

Abstract:

It was synthesized complex ions of Eu(III) and Er(III) with the mesoionic 2,4-dichlorophenyl)-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-5-thiolate(DCPTT). After reactions between chlorides and mesoionic DCPTT it was obtained solids complex in shape of powder with yellowish tone. It was characterize by thermal analysis, FTIR, thermogravimetry and DSC. The results from elemental analysis fo C, H and N from mesoionic DCPTT compound and from $\text{Eu}(\text{DCPTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Er}(\text{DCPTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ show a good agreement with the estimated values. From the infrared spectrum is possible to see the dislocation of the main absorption band in the infrared region from mesoionic DCPTT when compared with the complex band. To $\text{Er}(\text{DCPTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, the occurrence of coordination between Er(+3) and DCPTT is possible through sulphur atom that is found outside the cycle (S-C). To $\text{Eu}(\text{DCPTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ it was possible that the chemical coordination through a Cl atom, once is possible to see a dislocation in the $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Cl}$ bond. According to the thermogravimetric results it can be observed that the curves for synthesized complex are similar to the curve for mesoionic DCPTT and the mass loss occurred in four and five steps of decompositions. In relation to DSC curves, it was possible to observe two endothermic bands and the last one is followed by an exothermic peak that is characteristics of a solid-solid transition. Based on this, it can be concluded that the thermal and infrared characterization confirm the formation of two new complex that can be used in the health area.

Keywords: Mesoionic; lanthanides; thermal analysis, health

* E-mail: raildastrn@yahoo.com.br (R. S. T. R. Nascimento)

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais com funções inteligentes é um ponto chave no desenvolvimento de novas tecnologias, e de uma maneira geral constitui a base do progresso tecnológico. Mas, para que possam ser utilizados em aplicações mais avançadas, tais materiais devem apresentar ao mesmo tempo segurança para a saúde dos indivíduos e serem viáveis economicamente.

Considerando a importância do desenvolvimento de materiais cuja aplicação seja direcionada à área da saúde as duas classes a seguir, apresentam excelentes possibilidades. Os compostos mesoiônicos, reconhecidos por apresentarem atividade biológica, antihipertensiva, antiviral, antifúngica, antiinflamatória, antiprotozoária, analgésica e mais recentemente uma potencial ação antitumoral [1]. Assim como, os íons lantanídeos, consequência do aproveitamento das propriedades luminescentes desses elementos que podem possibilitar o desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz os quais, tem aplicabilidade como marcadores luminescentes em imunoenaios [2, 3].

A literatura oferece poucos registros de compostos mesoiônicos de qualquer natureza com íons lantanídeos, entretanto, estudos realizados por Berardini e Bernnan demonstraram a real possibilidade de ocorrer à coordenação, entre íons metálicos lantanídeos com íons tiolatos, selenolatos e terulolatos [4]. Mas, obter complexos mesoiônicos por coordenação com íons lantanídeos, ocorre principalmente através de grupos tiolatos, segundo Athayde [5].

De acordo com Petrovas [6], Feng-Bo Wu [7], Soukka [8] e Brouwers [9], o Térbio e o Európio são os íons lantanídeos mais comumente usados para o desenvolvimento de técnicas imunohistoquímicas, pela possibilidade de associação entre oxigênio e hidrogênio, preferencialmente quando a análise utiliza o sangue, assim como carbono e hidrogênio quando a análise é realizada em material sólido como o tecido.

Assim sendo, com o objetivo de desenvolver um material que possa preservar, simultaneamente, as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos e a atividade biológica do mesoiônico, foi sintetizado a partir de sais de Eu(III) e Er(III) com o mesoiônico 2(4-clorofenil)-3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato, complexos do tipo $\text{Ln}(\text{mesoiônico})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para obtenção de pós. Após a síntese o material foi caracterizado sob o ponto de vista térmico e espectroscópico.

2. Materiais e métodos

2.1 Preparação dos Sais

A partir dos óxidos de Eu_2O_3 e Er_2O_3 foram preparados seus respectivos sais, para serem utilizados na síntese dos complexos. Os sais dos lantanídeos foram preparados de maneira que para uma determinada massa do óxido de lantanídeo (Ln_2O_3), foi adicionada solução aquosa, sob aquecimento e agitação constantes, até a solução tornar-se incolor. Em seguida foram realizadas evaporações subseqüentes com água deionizada e etanol, até se obter uma solução etanólica límpida e com pH ~ 5 , por fim, o sal de lantanídeo foi diluído em etanol. Nesse caso o íon cloreto substitui o oxigênio numa reação de simples troca. A concentração do íon lantanídeo na solução foi determinada pela titulação complexométrica com EDTA. Uma alíquota do sal foi retirada e em seguida misturada a uma solução tampão de acetato com xilenol orange como indicador [3].

2.2 Síntese do Complexo

Na síntese foi utilizado o mesoiônico 2(4-clorofenil)-3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato (CFFTT), desenvolvido por [5] visando a coordenação com os cátions lantanídeos Eu(III) e Er(III) resultando em complexos do tipo $\text{Ln}(\text{mesoiônico})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Em um balão de três bocas contendo uma solução etanólica de $\text{LnCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado em proporções estequiométricas exatas para evitar a contaminação do produto de reação com o excesso de ligante, o mesoiônico CFFTT também diluído. A solução obtida foi submetida a uma agitação magnética vigorosa e após 30 minutos de refluxo a 65°C , foi adicionada uma solução de NaOH 0,1M, até atingir pH 6, mantendo o refluxo por mais 4 horas.

2.3 Caracterização dos Pós

Após as reações dos respectivos cloretos com o mesoiônico CFFTT foram obtidos complexos sólidos em forma de pó. Estes foram caracterizados através das técnicas de Análise Elementar, Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Espectroscopia na região do infravermelho.

- Análise Elementar

Para análise da presença de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi utilizado um analisador elementar, marca Thermoquest CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O.

- Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, modelo SHIMADZU TGA-50, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumínio, fluxo de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que varia da ambiente até 900°C . A massa utilizada foi em torno de $4.0 \pm 0.5\text{mg}$.

- Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC foram obtidas em um sistema, SHIMADZU, modelo DSC-50, com o objetivo de se medir a temperatura e fluxos de calor de transições dos complexos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo; através de um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bruker, modelo IF66 na região compreendida 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bruker, modelo IF66 na região compreendida 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

3. Resultados e discussão

3.1 Análise Elementar

Os resultados das análises de C, H e N do composto mesoiônico CFFTT e dos complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ estão expostos na Tabela 1 e apresentaram uma boa concordância com os valores calculados. O erro médio observado variou entre 0,1% e 12% o que possivelmente poderá está relacionado à estequiometria estabelecida, onde para cada íon lantanídeo deveria existir três moléculas do mesoiônico CFFTT como ligante.

Tabela 1 - Análise elementar do mesoiônico CFFTT e dos complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Amostras	Experimental			Teórica		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
CFFTT	55,10	2,95	9,17	55,17	2,95	9,19
$\text{Eu}(\text{CFFTT})_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$	53,33	3,60	8,19	47,30	2,55	7,88
$\text{Er}(\text{CFFTT})_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$	47,24	3,25	7,57	46,63	2,51	7,77

3.2 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

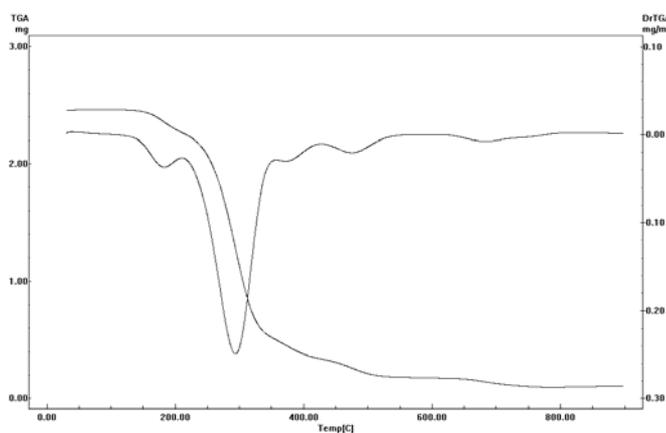
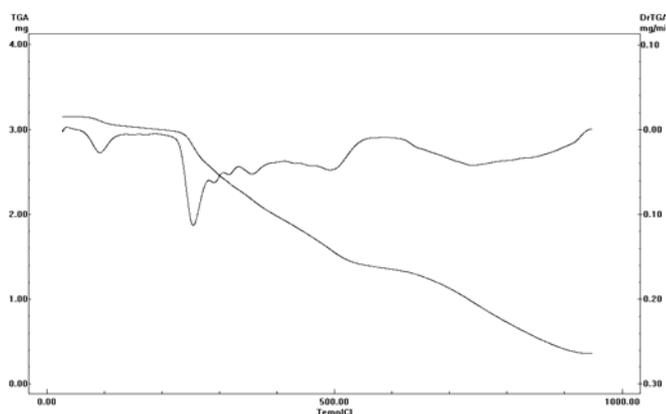
As principais bandas de absorção na região do infravermelho que indicam a formação dos complexos estão mostradas na Tabela 2. Analisando comparativamente as bandas do mesoiônico CFFTT com as bandas dos complexos $\text{Er}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e

$\text{Eu}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, verifica-se que para o complexo $\text{Er}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a ocorrência da coordenação entre o cátion lantanídico (Er^{+3}) e o mesoiônico se deu possivelmente, através do átomo de enxofre que se encontra fora do ciclo (S-C). Já para o $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, é possível que esta coordenação tenha ocorrido também com o átomo de Cl, já que podemos observar um deslocamento considerável na banda de frequência da ligação $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Cl}$.

Tabela 2. Principais bandas de absorção no infravermelho do mesoiônico CFFTT e dos complexos $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Atribuições	$\nu_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{Cl}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	$\nu_{\text{C-S}^-}$	$\nu_{\text{N}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
CFFTT	1096	1045	1220f	1678	1336
$\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1090	1051	1294f	1642	1349
$\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1141	1064	1223f	1637	1336

f –fraca

Figura 1. TG do mesoiônico CFFTT e dos complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.Figura 2. TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.3 Termogravimetria

A Figura 1 apresenta os perfis das curvas termogravimétricas do mesoiônico CFFTT comparado aos complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e

Para o mesoiônico e os complexos a maior perda de massa se deu na segunda etapa de decomposição, e foi de 22% (CFFTT), 23% ($\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 40% ($\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). As temperaturas características e as perdas de massa relativas a estas reações, estão listadas na Tabela 3, onde é possível

$\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, onde podemos observar que os complexos sintetizados apresentam perdas de massa em 4 e 5 etapas, respectivamente (Figura 2 e 3).

observar que o $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é o complexo mais estável, visto que sua decomposição se inicia a 70°C, diferentemente do mesoiônico CFFTT (28°C) e do $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (27°C).

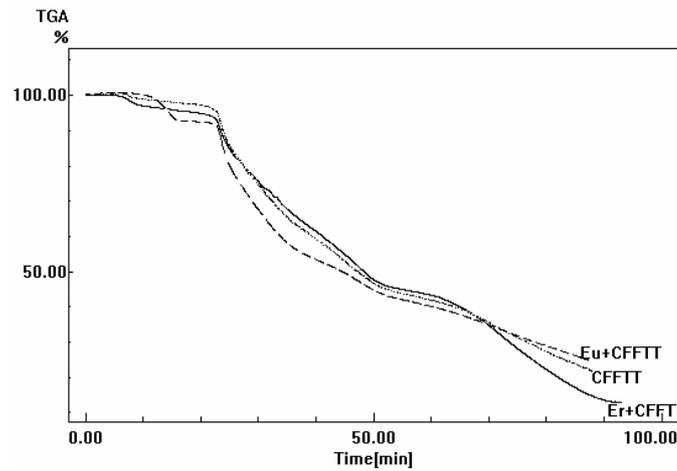


Figura 3. TG/DTG do complexo $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 3. Dados da decomposição térmica do mesoiônico CFFTT e dos complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, à razão de aquecimento de 10^0Cmin^{-1} .

Amostras	Etapas de decomposição	Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$)	Intervalo de Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa	
				mg	(%)
CFFTT	1		27-166	0,0 7	2,27
	2		166-311	0,6 8	22,06
	3		311-405	0,4 7	15,29
	4		405-589	0,5 5	17,72
	5		589-900	0,6 4	20,65
$\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1		28-172	0,1 3	4,20
	2		172-335	0,7 3	22,88
	3		335-416	0,3 6	11,37
	4		416-589	0,5 5	17,30
	5		589-900	1,0 0	31,36
$\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1		78-210	0,3 7	8,04
	2		210-439	1,8 8	40,42
	3		439-595	0,5 1	11,03
	4		595-899	0,7 5	16,21

Dessa forma, pode-se propor a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica das amostras:
 $\text{CFFTT} < \text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} < \text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na Figura 4, podem ser observadas as curvas DSC do mesoiônico CFFTT e dos complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, onde é possível observar o deslocamento nos picos dos complexos quando comparado ao mesoiônico CFFTT, o que sugere a obtenção de uma nova espécie. Para o mesoiônico CFFTT, verifica-se a presença de dois picos endotérmicos em torno de 174°C e 227°C, este último seguido de um

exotérmico em torno de 250°C, característico de uma transição sólido-sólido, em seguida observa-se dois eventos exotérmicos referentes à decomposição do composto. Para o complexo $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, observa-se eventos consecutivos endotérmico entre 38°C e 165°C, referente à decomposição, em torno de 200°C observa-se um pequeno evento endotérmico seguido de um pico exotérmico a 230 °C, referente a uma possível oxidação. Já para o $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ observa-se um evento endotérmico referente a decomposição entre 38°C e 220 °C, seguido de um evento exotérmico a 245°C também referente a decomposição do complexo.

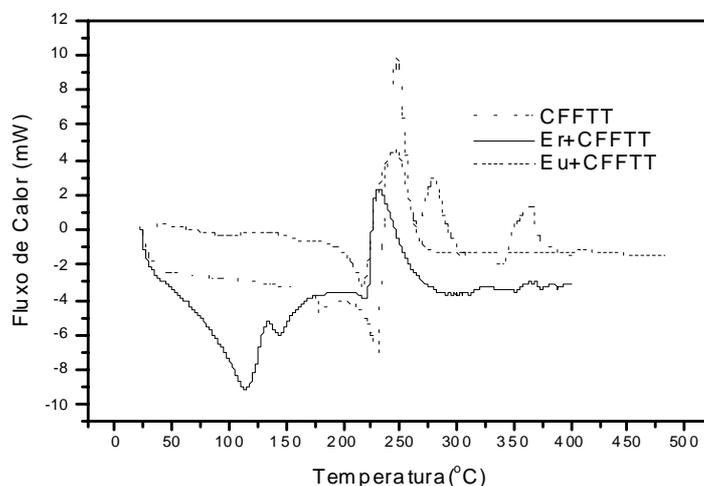


Figura 4. Curvas DSC do mesoiônico CFFTT e dos complexos $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos com a síntese e caracterização dos pós, pode-se concluir que:

A análise elementar (C, H e N) apresenta boa concordância com as fórmulas gerais propostas $\text{Ln}(\text{Meso})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, demonstrando a confiabilidade na estequiometria estabelecida onde, para cada íon lantanídeo (Ln) deve existir três moléculas do mesoiônico (Meso) como ligante.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho indicam que a coordenação do mesoiônico CFFTT com os cátions Eu^{+3} e Er^{+3} acontece possivelmente através dos átomos de enxofre (S^-) e cloro (Cl^-), visto que podemos perceber um deslocamento considerável na ligação carbono-enxofre (C-S^-).

Os complexos $\text{Eu}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{CFFTT})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresentaram perdas de massa em 4 e 5 etapas, respectivamente, com maior percentual de perda na segunda etapa.

Com relação aos compostos sintetizados a ordem de estabilidade térmica obtida foi:



As curvas DSC, mostraram que os complexos estudados neste trabalho iniciam a reação de decomposição térmica no estado sólido, ou seja antes da fusão.

Referências

- [1] Almeida, P.A; Silva, T.M.S; Echevarria, A. Ditiolio-4-Tiolato: Toxicidade x Número de Carbonos da Cadeia Lateral (2001).
- [2] Gameiro, G.F., Silva Jr.,E.F., Alves Jr.,S., De Sá,G.F., Santa- Cruz,P.A, J. Alloys and Comp. 323-324, 2001.

- [3] Morais, C.R.S. Síntese, Caracterização e Estudo Cinético da Termodecomposição de Complexos de Íons Lantanídeos (III) com β -Dicetonas e Ligantes Mistos. Tese de Doutorado, UFPE, 2002.
- [4] Athayde-Filho, P.F.A, Miller, J., Thomas, G. and Araújo, C.C., Heterocyclic Communications, 2(6), 573 (1996).
- [5] Athayde-Filho, P.F. Compostos Mesoioônicos Perspectivas para Polímeros Não-convencionais, Conversores Moleculares de Luz, Dispositivos para óptica Não-linear e Fármacos. Tese de Doutorado, UFPE, 1999.
- [6] Petrovas, C. e Cols. Determination of tumor necrosis factor (TNF - α) in serum by highly sensitive enzyme amplified lanthanide. 32, 241-247 (1999).
- [7] Feng-Bo Wu e Cols. Sensitive time-resolved fluoroimmunoassay for simultaneous detection of serum thyroid-stimulating hormone and total thyroxin with Eu and Sm as labels. Analytical Biochemistry. 314,87-96 (2003).
- [8] Soukka, T. e Cols. Highly sensitive immunoassay of free prostate-specific antigen in serum using europium (III) nanoparticle label. Acta Chimica. 328, 45-58 (2003).
- [9] Brouwers, E. e Cols. Time-resolved fluorimmunoassay for equol in plasma and urine. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology. 84, 577-587 (2003).