

## Síntese e caracterização de pós obtidos por complexação de íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$ ) com $\beta$ -dicetona e 1,10 - fenantrolina

Synthesis and characterization of powders obtained by complexation of lanthanide ions ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$ ) with  $\beta$ -diketone and 1,10 – phenanthroline

Síntesis y caracterización de polvos por complejación de iones lantánidos obtenidos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ ) con  $\beta$ -dicetona y 1,10 – fenantrolina

Recebido: 24/08/2022 | Revisado: 09/09/2022 | Aceito: 12/09/2022 | Publicado: 20/09/2022

**Edson de Oliveira Costa**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1255-062X>  
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
E-mail: edsoncosta038@gmail.com

**Crislene Rodrigues da Silva Morais**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8694-7822>  
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
E-mail: crislene.rodrigues@professor.ufcg.edu.br

### Resumo

Os complexos de íons lantanídeos possuem propriedades de luminescência as quais lhes proporcionam um amplo potencial de aplicações. Neste trabalho os complexos  $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$  (onde  $\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\beta\text{-dic} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona}$  (HBtfa) e  $\text{L} = 1,10\text{-Fenantrolina}$  (fen)), foram sintetizados a partir da reação direta de  $\text{LnCl}_3$  com a  $\beta$ -dicetona e o ligante (fen). A reação dos sais lantanídicos com os ligantes orgânicos originou três complexos sólidos:  $[\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$ ,  $[\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$  e  $[\text{Nd}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$ , os quais apresentaram coloração diferentes dos sais de lantanídicos e dos ligantes, sugerindo a ocorrência de coordenação entre os íons lantanídicos e os ligantes orgânicos. Dessa forma, os complexos foram caracterizados por teste de solubilidade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raio-X (DRX). Com base nas propriedades verificadas, o teste de solubilidade constatou que os complexos não são solúveis em clorofórmio e água e ficou constatado que esses foram bastante solúveis em metanol, etanol e acetona. Contudo, os complexos precisam apresentar boa solubilidade em solução aquosa e alta estabilidade química, fotoquímica e cinética em condições fisiológicas, além de não alterar as propriedades estruturais e funções biológicas. Dessa forma, o estudo visa a síntese e caracterização de complexos de íons lantanídeos com  $\beta$ -dicetona e 1,10-fenantrolina na perspectiva para estudo em aplicações biológicas e fármacos com atividades antitumorais.

**Palavras-chave:** Síntese; Complexos; Luminescência; Lantanídeos.

### Abstract

The lanthanide ion complexes have luminescence properties as they provide a wide potential for applications. In this work the  $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$  complexes (where  $\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$  and  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\beta\text{-dic} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione}$  (HBtfa) and  $\text{L} = 1,10\text{-Phenanthroline}$  (Phen) were synthesized from reaction direct of  $\text{LnCl}_3$  with  $\beta$ -diketone and the ligand Phen. The reaction lanthanide salts with organic ligands originates or three solid complexes:  $[\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{Phen}]$ ,  $[\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{Phen}]$  and  $[\text{Nd}(\text{HBtfa})_3\text{Phen}]$ , which differ from the differences of lanthanide salts and ligands, suggesting the occurrence of coordination between lanthanide ions and organic ligands. Thus, the complexes were characterized by solubility test, absorption spectroscopy in the infrared region (FT-IR), X- ray diffraction (XRD). Based on the properties verified, the solubility test was found that the complexes are not chlorine-water and these were quite soluble and acetone. However, the complexes must present good solubility in solution and high stability, photochemical physiological conditions and kinetics under physiological conditions, in addition to not changing their biological structural and chemical properties. Thus, aims at the synthesis and characterization of complex studies of lanthanide ions with  $\beta$ -diketone and 1,10-phenanthroline in the perspective of studying biological applications and drugs with antitumor activities..

**Keywords:** Synthesis; Complexes; Luminescence; Lanthanides.

### Resumen

Los complejos de iones lantánidos tienen propiedades de luminiscencia que les otorgan un amplio potencial de aplicación. En este trabajo los complejos  $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$  (donde  $\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$  y  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\beta\text{-dic} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona}$  (HBtfa) y  $\text{L} = 1,10\text{-fenantrolina}$  (Phen)), se sintetizaron a partir de la reacción directa de  $\text{LnCl}_3$

con  $\beta$ -dicetona y el ligando Phen. La reacción de las sales de lantánidos con los ligandos orgánicos dio lugar a tres complejos sólidos: [Eu(HBtfa)<sub>3</sub>Phen], Er(HBtfa)<sub>3</sub>Phen y Nd(HBtfa)<sub>3</sub>Phen], los cuales presentaron diferente coloración de las sales de lantánidos y de los ligandos, sugiriendo la ocurrencia de coordinación entre iones lantánidos y ligandos orgánicos. Así, los complejos fueron caracterizados por prueba de solubilidad, espectroscopia de absorción en la región infrarroja (IR), difracción de rayos X (XRD). Con base en las propiedades verificadas, la prueba de solubilidad encontró que los complejos no son solubles en cloroformo y agua y se encontró que estos eran bastante solubles en metanol, etanol y acetona. Sin embargo, los complejos deben tener buena solubilidad en solución acuosa y alta estabilidad química, fotoquímica y cinética en condiciones fisiológicas, además de no alterar las propiedades estructurales y funciones biológicas. Así, el estudio tiene como objetivo la síntesis y caracterización de complejos de iones lantánidos con  $\beta$ -dicetona y 1,10-fenantrolina en la perspectiva de estudiar aplicaciones biológicas y fármacos con actividad antitumoral.

**Palabras clave:** Síntesis; complejos; Luminiscencia; Lantánidos.

## 1. Introdução

Os lantanídeos (Ln) são um grupo de elementos químicos que formam parte do período 6 da tabela periódica e, junto com os actinídeos, constituem os elementos de transição interna. Os complexos de íons lantanídeos (Ln<sup>3+</sup>) possuem propriedades físicas, químicas, espectroscópicas, incluindo propriedades magnéticas fluorescentes e potentes por causa de suas características únicas, as quais lhes proporcionam um amplo potencial de aplicações (Filho, 2016; Mautner et al., 2021).

Levando em consideração o amplo potencial de aplicações, observa-se um crescimento extraordinário de pesquisas que visam à obtenção de compostos de coordenação que estabilizam os íons lantanídeos, principalmente quando esses estão coordenados a estruturas com grande capacidade de absorção de radiação no UV, dessa forma, intensificando por meio do efeito antena, suas propriedades luminescentes (Lehr et al., 2014).

Complexos trivalentes de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são considerados dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) quando esses apresentam alta eficiência quântica de emissão na região visível. O processo ocorre através de mecanismo de transferência de energia entre os ligantes orgânicos e o íon central, a radiação é absorvida pelo ligante atuando como uma antena, e em seguida é transferida ao íon central de lantânio que emite sua radiação característica na região do visível, esse processo é denominado efeito antena (Martins et al., 2010; Sabbatani et al., 1995).

Existe um grande número de complexos formados a partir de íons metálicos com ligantes orgânicos. Estes DMCL podem encontrar diversas aplicações medicinais e biológicas. Além dessas, os lantanídeos também estão sendo utilizados na dopagem de vidros e vitrocerâmicas, para aplicações ópticas. Nas pesquisas recentes que envolvem os lantanídeos, têm sido desenvolvidos compostos de coordenação com ligantes orgânicos mistos, que absorvem radiação no ultravioleta e emitem no visível (Buriti et al., 2018; Martins et al., 2012; Brito et al., 2020).

Para tanto o principal desafio é a preservação da luminescência, pois um empacotamento causado pela proximidade das moléculas pode levar à supressão dessa. Portanto, o controle da arquitetura molecular é imprescindível, principalmente para aperfeiçoar a eficiência da luminescência. Considerando a importância do desenvolvimento de novos materiais direcionados para área da saúde, a busca por esses com propriedades luminescentes para usos medicinais, vem se tornando um caminho promissor para as pesquisas científicas (Mota, 2014).

Determinados íons lantanídeos apresentam propriedades luminescentes únicas como, por exemplo, Eu<sup>3+</sup> que apresenta emissão intensa na região do vermelho, essa o habilita ao uso no diagnóstico médico (Reis, 2019). A luminescência é uma propriedade característica dos íons lantanídeos, como esses não possuem absorvidade molar alta, a luminescência por excitação direta ao íon é pouco eficiente, por isso, utiliza-se um ligante que absorva luz e transfira energia para o íon lantânio que emite sua luminescência (Martins et al., 2005).

As  $\beta$ -dicetonas são ligantes com efeito quelato também amplamente estudados por sua capacidade de formação de compostos de coordenação com íons lantanídeos, destacando-se por formarem complexos luminescentes, muitos complexos de (Ln) com  $\beta$ -dicetonas possuem também um ligante auxiliar em sua estrutura, cuja presença impede a coordenação de

moléculas de solventes que poderiam suprimir a luminescência do íon lantanídeo (Silva, 2020). Os principais ligantes auxiliares possuem N e/ou O como doadores, como por exemplo, a 2,2-bipiridina e a 1,10-fenantrolina.

Considerando os íons lantanídicos tripositivos, como consequência do decréscimo do raio iônico, pode-se verificar o aumento da estabilidade termodinâmica, aumento do caráter covalente, diminuição do número de coordenação, decréscimo na temperatura de decomposição térmica e alteração nas solubilidades dos complexos (Cotton, 1991; Jones et al., 2012).

Diante do exposto, este estudo visa a síntese e caracterização de complexos de íons lantanídeos com  $\beta$ -dicetona e ligante 1,10 – fenantrolina na perspectiva para estudo em aplicações biológicas e fármacos com atividades antitumorais.

## 2. Metodologia

O estudo se caracteriza numa abordagem quantitativa, pois após a aplicação da pesquisa e de posse dos dados coletados, chega-se à última etapa do trabalho, que é a apresentação dos resultados obtidos. O método utilizado para pesquisa é a experimental, que envolve qualquer tipo de experimento que auxilie no desenvolvimento da pesquisa. Eles são compostos por números, dados, quadros e gráficos, que vão mostrar os resultados de forma quantitativa (Novaes et al., 2019).

A metodologia foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa foram realizadas as preparações das soluções e a sínteses dos complexos lantanídicos de ( $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Nd}^{+3}$ ) com o ligante HBtfa (4,4,4 – trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona) e o segundo ligante a fen (1,10 - fenantrolina). Na segunda etapa foi realizada a caracterização dos complexos sintetizados.

### 2.1 Reagentes e sínteses

Os reagentes utilizados foram: óxido de európio (III) 99% (Aldrich); óxido de érbio (III) 99% (Aldrich); óxido de neodímio (III) 99% (Aldrich); 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (HBtfa) 99% (Aldrich); 1,10-fenantrolina (fen) 99% (Aldrich).

A metodologia da síntese nestas tentativas, foram desenvolvidas com embasamento no estudo de (Wang et al., 1995) no qual descreve a síntese de um complexo de lantanídeo com benzoína, cuja rota sintética utilizou solução etanólica de cloreto de lantanídeo (III) adicionada a uma solução etanólica de benzoína e refluxada por 2 horas.

Os procedimentos foram preparados conforme os métodos descritos por (Morais, 2002; Silva et al., 2012).

Nas sínteses dos complexos foram utilizados cloretos lantanídicos. As etapas nos procedimentos de preparação destes cloretos incluem: preparação da solução de 0,7 M de ácido clorídrico; preparação da solução Tampão Buffer pH = 6,0; preparação da solução de xilenol orange (sólida) a 1,0 %; preparação da solução 0,01 M de EDTA; preparação etanólica de NaOH a 0,1 M e a preparação dos cloretos lantanídicos.

A preparação da solução 0,7 M de ácido clorídrico partindo de cálculos estequiométricos foi determinada a concentração do ácido clorídrico (HCl), do qual foi tomado um volume, que diluído em água deionizada para obtenção da solução. Para confirmação da concentração do ácido realizou-se uma titulação de neutralização, usando o indicador metil-orange.

A preparação da solução Tampão Buffer pH = 6,0. Para essa pesou-se uma massa de acetato de sódio anidro ( $\text{NaO}_2\text{CCH}_3$ ), a qual foi dissolvida em água deionizada, e em seguida acrescentasse um volume de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). O pH é aferido em pHmetro e corrigido em 6,0 por adição de solução aquosa de acetato de sódio.

A preparação da solução de xilenol orange (sólida) a 1,0 %, partindo de 0,10 g de xilenol orange e 10,0 g de cloreto de potássio (KCl), foram misturadas e homogeneizadas. A solução foi armazenada em recipiente de cor âmbar.

A preparação da solução 0,01 M de EDTA, partindo de cálculos estequiométricos, foi pesada uma massa de sal dissódico (EDTA), a qual é dissolvida em água deionizada perfazendo um volume de 1 litro.

A preparação da solução etanólica de NaOH a 0,1 M, partindo de cálculos estequiométricos, foi pesada uma massa de

hidróxido de sódio, e dissolvida em etanol anidro perfazendo um volume de 1 litro.

A preparação dos cloretos lantanídicos é uma das principais e fundamentais etapas do estudo. A partir dos óxidos lantanídicos de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  foram preparados seus respectivos sais, para serem utilizados na síntese dos complexos (pós). Para uma determinada massa dos óxidos lantanídicos, baseada em cálculos estequiométricos, foi adicionado uma solução aquosa de HCl a 0,7 M, sob aquecimento e agitação constantes até a solução tornar-se límpida e transparente. Por fim, os sais lantanídicos na forma de cloretos ( $\text{LnCl}_3$ ), foram diluídos em etanol. Nesses casos, o íon cloreto substitui o oxigênio numa reação de permutação (dupla troca), conforme a equação 1.



A concentração do íon lantanídico na solução foi determinada por titulação complexométrica com (EDTA). Uma alíquota do sal foi retirada e em seguida misturada a uma solução Tampão Buffer pH = 6, então é acrescentado xilenol orange como indicador. Pretendendo a coordenação entre o cátion lantanídico com a  $\beta$ -dicetona e o ligante 1,10-fenantrolina, diluído tanto a  $\beta$ -dicetona como a 1,10-fenantrolina em 100 mL de etanol, formando soluções saturadas para serem adicionadas à solução do sal de lantanídeo ( $\text{LnCl}_3$ ), em proporções estequiométricas (1;3:1) num balão de três bocas para a síntese dos complexos.

## 2.2 Sínteses

Inicialmente foi adicionado à solução de ( $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) uma solução etanólica de  $\beta$ -dicetona, gota a gota, e após 30 minutos de refluxo a 60 °C, o segundo ligante foi adicionado por gotejamento separadamente em intervalos de 30 minutos sob agitação magnética constante a uma temperatura de 60 °C, em proporções estequiométricas de 1:3:1.

Após isso, uma solução etanólica de NaOH a 0,1 M foi adicionado para atingir pH = 6, mantendo o refluxo por quatro horas. As soluções obtidas foram evaporadas em um rotaevaporador para remoção do solvente, obteve-se os complexos na forma de pó. As sínteses dos complexos foram realizadas com base no método proposto por (Morais, 2002; Nascimento et al., 2010). Os complexos [ $\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ ,  $\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$  e  $\text{Nd}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ ] foram sintetizados pela reação do sal metálico correspondente ao cloreto, preparado a partir dos óxidos de lantanídeos, com a  $\beta$ -dicetona e 1,10-fenantrolina.

## 2.3 Caracterização das amostras

No teste de solubilidade os resultados foram obtidos utilizando a concentração fixa de 5 g da amostra sólida dos ligantes e dos complexos sintetizados para cada litro de solvente (água, acetona, metanol, etanol e clorofórmio) (5 g.L<sup>-1</sup>). Em relação à caracterização espectrométrica os complexos em forma de pó foram analisados em pastilhas de Kbr seco e os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro de marca (PERKIM ELMER) modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spertrometer, na região compreendida entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

Para caracterizar estruturalmente os complexos lantanídicos visando observar o grau de cristalinidade e tamanho de cristalito, foi utilizada a técnica de difração de raios - X. O ensaio foi realizado com as amostras, em um difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XDR-6000, operando com radiação K-alfa de cobre (metal do tubo de difração), voltagem de 40 kV, 30 mA de corrente e comprimento de onda de  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . A varredura foi 2 $\theta$  entre 5° e 60°, com velocidade do goniômetro de 2° min<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Obtenção dos complexos de íons lantanídicos

A reação dos sais lantanídicos  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$  e  $\text{NdCl}_3$  com os ligantes orgânicos (HBtfa) e (fen) originou complexos sólidos em forma de pó, com a seguinte fórmula geral  $[\text{Ln}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$ , onde (Ln) representa os íons lantanídeos de ( $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Nd}^{+3}$ ); HBtfa representa a  $\beta$ -dicetonas e o ligante 1,10-fenantrolina (fen) o ligante orgânico heterobiaryl. A equação 2 representa a equação química genérica da reação.



As fórmulas moleculares, massas molares e cor da (fen), (HBtfa), e  $[\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ ,  $\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ ,  $\text{Nd}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$  encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1** – Fórmula molecular, massa molar e coloração dos ligantes e complexos.

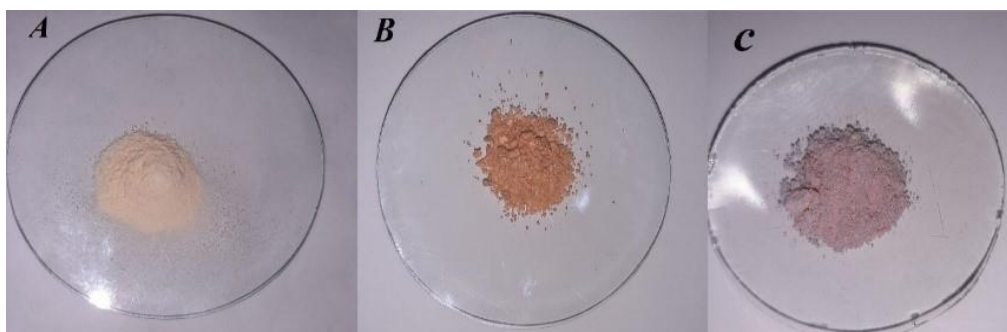
	FÓRMULA MOLECULAR	MASSA MOLAR	COR
<b>1,10-fenantrolina</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	180,21	Branca
<b>HBtfa</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2$	216,16	Branca
<b>Eu(HBtfa)<sub>3</sub>fen</b>	$\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)_3 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	980,63	Amarelo
<b>Er(HBtfa)<sub>3</sub>fen</b>	$\text{Er}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)_3 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	995,93	Laranja
<b>Nd(HBtfa)<sub>3</sub>fen</b>	$\text{Nd}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)_3 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	972,91	Roxo

Fonte: Autores (2022).

A ocorrência de um fenômeno químico ou reação química ocorre com a alteração da composição da matéria, ou seja, toda e qualquer mudança sofrida por um material de tal forma que ocorra alteração de sua constituição interna. Dessa forma, alguns indícios são importantes para constatar esta alteração, dentre elas, a mudança de cor (Atkins et al., 2018).

Observa-se na Figura 1, a coloração dos complexos de  $[\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ ,  $\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$  e  $\text{Nd}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$ , esses foram obtidos na forma de pó, apresentaram coloração diferentes dos ligantes isolados e dos sais de lantanídeos, o que sugere a ocorrência de coordenação entre os íons lantanídicos e os ligantes orgânicos.

**Figura 1** – A)  $\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$  B)  $\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$  C)  $\text{Nd}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ .



Fonte: Autores (2022).

Na Tabela 2, são apresentados os testes de solubilidades dos complexos em alguns solventes. A intensão do ensaio foi verificar a solubilidade dos complexos em solventes orgânicos.

**Tabela 2** - Solubilidade dos ligantes ( $\beta$ -dicetona e 1,10-fenantrolina) e dos complexos de íons lantanídicos.

Compostos/Solventes	Água	Acetona	Etanol	Metanol	Clorofórmio
<b>1,10-fenantrolina</b>	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
<b>HBtfa</b>	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
<b>Eu(HBtfa)<sub>3</sub>fen</b>	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
<b>Er(HBtfa)<sub>3</sub>fen</b>	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
<b>Nd(HBtfa)<sub>3</sub>fen</b>	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel

Fonte: Autores (2022).

Os complexos precisam apresentar, entre outras propriedades, boa solubilidade em solução aquosa e alta estabilidade química, fotoquímica e cinética em condições fisiológicas, além de não alterar as propriedades estruturais e funções biológicas (Bejan, 2006). Ressalta a importância do conhecimento da solubilidade de um complexo de íon lantanídico.

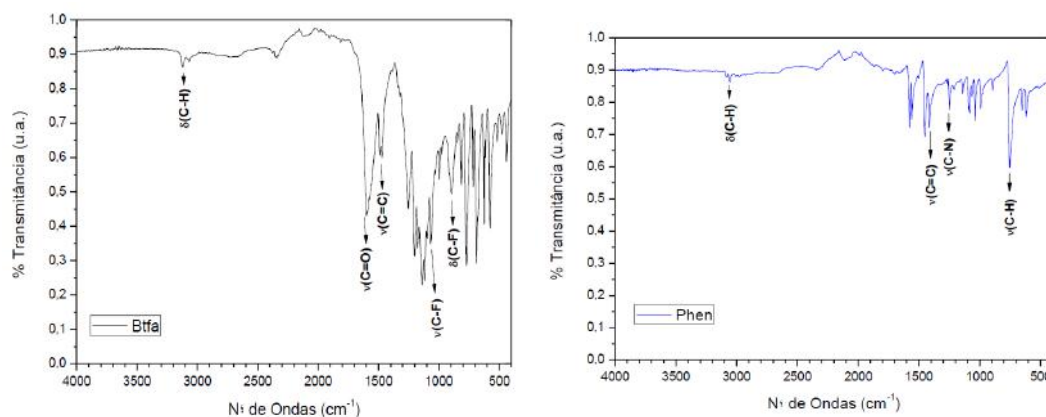
Analisando os dados apresentados pode-se observar que todos os complexos sintetizados neste estudo são insolúveis em água e clorofórmio. Contudo, ficou constatado que os complexos foram bastantes solúveis em metanol, etanol e acetona. Esses resultados obtidos são de extrema importância para as formas de aplicação dos complexos nos meios *in situ*, *in vitro* ou *in vivo*.

### 3.2 Caracterização espectroscópica

A espectroscopia de absorção por infravermelho é uma técnica de caracterização que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético e é utilizada para a identificação dos grupos funcionais pertencentes a uma molécula. Por se trata-se de uma técnica importante e de grande utilidade para a análise química das estruturas dos compostos de lantanídeos (Mautner et al., 2021). No presente estudo, a utilização de tal técnica possibilitou a caracterização inicial dos compostos obtidos por intermédio da correlação dos espectros destes com os dos respectivos reagentes de partida (ligantes livres).

Na Figura 2, apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos ligantes  $\beta$ -dicetona e 1,10-fenantrolina.

**Figura 2** - Espectro de absorção na região do infravermelho dos ligantes  $\beta$ -dicetona e 1,10-fenantrolina.



Fonte: Brito (2020).

Na Tabela 3 estão listadas as principais bandas vibracionais dos ligantes orgânicos  $\beta$ -dicetona e 1,10-fenantrolina na região do infravermelho.

**Tabela 3** - Principais bandas de vibração no infravermelho dos ligantes  $\beta$ -dicetona e 1,10-fenantrolina.

Atribuições	HBtfa	fen
$\nu(\text{C-H})$ fora do plano	772	838; 730
$\nu(\text{C=O})$ aromático	1491	1422
$\nu(\text{C=O})$ $\beta$ -dicetona	1654	ND*
$\delta(\text{C-H})$ aromático	3070	3038
$\nu(\text{C-N})$	ND*	1345
$\nu(\text{O-H})$	ND*	ND*
$\nu(\text{C-F})$	1070	ND*
$\delta(\text{C-F})$	939	ND*
$\nu(\text{Ln-N})$	ND*	ND*
$\nu(\text{Ln-O})$	ND*	ND*

\*Não detectado

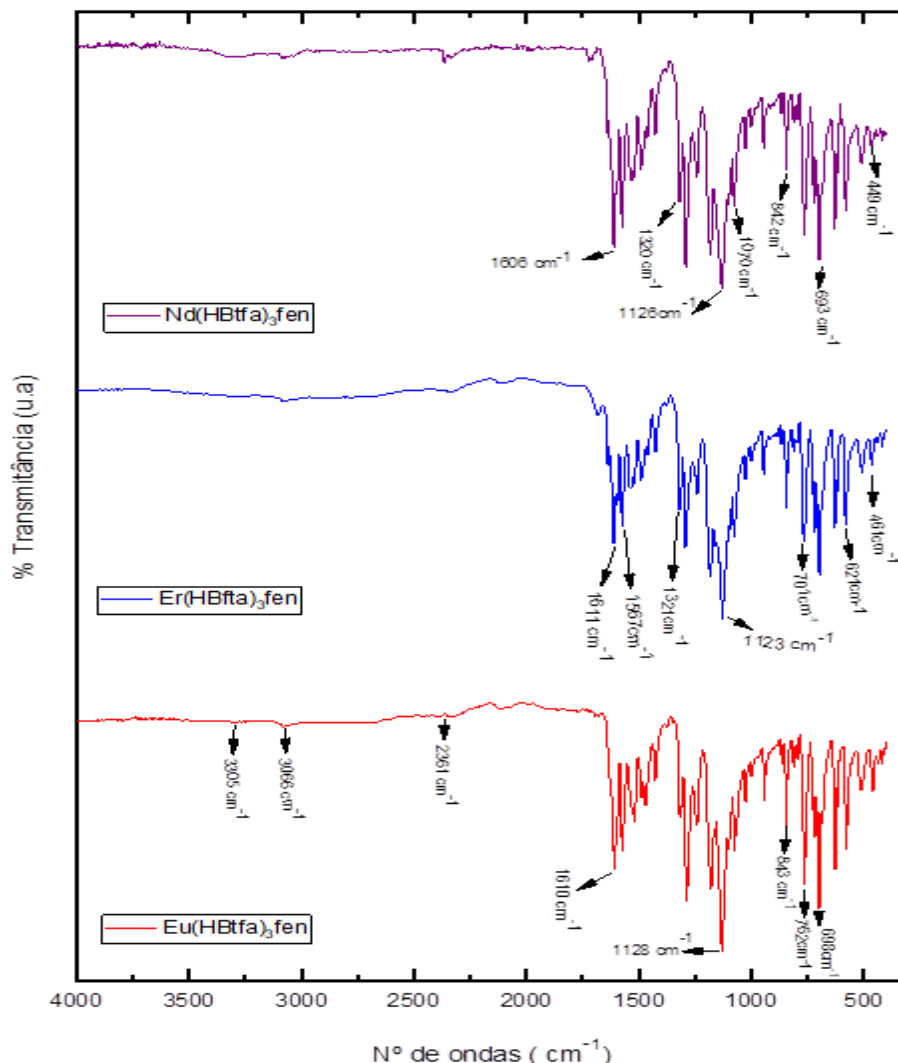
Fonte: Autores (2022).

Observa-se no espectro do (HBtfa) uma banda característica das  $\beta$ -dicetona em  $1654 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$ . Na região de  $1070 \text{ cm}^{-1}$  a absorção é atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C-F})$ , enquanto que uma banda em  $939 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligação de deformação axial  $\delta(\text{C-F})$ .

As ligações C-H da (fen) são expostas no espectro como vibrações de deformação axial e deformação angular. A deformação axial é observada na banda em  $3055 \text{ cm}^{-1}$  corroborando com o estudo de (Lopes, 2005). Quando às deformações angulares são apresentadas no espectro em duas regiões. A primeira região foi observada entre  $1216 \text{ cm}^{-1}$  e  $1036 \text{ cm}^{-1}$  e correspondem a deformação angular no plano, enquanto a região vibrações em  $851 \text{ cm}^{-1}$  e  $736 \text{ cm}^{-1}$  atribui-se à deformação angular fora do plano. Esses corroboram com (Liu et al., 2013; Lopes, 2005). A vibração observada em  $1646 \text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento C=N no anel aromático. É observado que a presença desta vibração também foi apontada nos estudos de (Brito, 2020). Portanto o estiramento OH observado na região em  $3365 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à presença de água de hidratação na estrutura da fenantrolina.

A Figura 3, apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos complexos  $[\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$ ,  $[\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{fen}]$  e  $[\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{fen}]$  com as principais bandas de vibração no infravermelho.

**Figura 3** - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Eu(HBtfa)<sub>3</sub>fen, Er(HBtfa)<sub>3</sub>fen, Nd(HBtfa)<sub>3</sub>fen], obtido em pastilha de KBr.



Fonte: Autores (2022).

Analisando a Figura 3, o espectro do complexo [Eu(HBtfa)<sub>3</sub>fen] pode-se observar que o mesmo apresenta uma banda em 3305 cm<sup>-1</sup>, referente a vibrações do grupo OH livre na superfície, decorrente possivelmente do resíduo de etanol anidro, reagente utilizado na síntese do complexo. No mesmo espectro nota-se também o aparecimento de uma banda em 1610 cm<sup>-1</sup> atribui-se ao deslocamento da banda relativa à ligação C=N da fenantrolina para baixas frequências, indicando a participação do nitrogênio da fenantrolina na formação da ligação com os íons de európio (III).

O deslocamento da banda relativa ao estiramento C-H de 843 cm<sup>-1</sup> e 698 cm<sup>-1</sup> reforçam a tese da coordenação dos íons de európio com os átomos de nitrogênio da fenantrolina (Brito, 2020). Conforme mostrado na Figura 3 os espectros dos complexos [Er(HBtfa)<sub>3</sub>fen e Nd(HBtfa)<sub>3</sub>fen] nota-se que os complexos apresentam bandas entre 3350 cm<sup>-1</sup> e 3500 cm<sup>-1</sup>, referente a vibrações do grupo OH livre na superfície. Esses valores são decorrentes do etanol anidro, reagente utilizado nas sínteses dos complexos.

A coordenação é evidenciada devido ao deslocamento das bandas de absorção das carbonilas atribuída ao estiramento ν(C=O) β-dicetonas, que no espectro do (HBtfa) possui uma banda de absorção 1654 cm<sup>-1</sup>. Nos espectros dos



complexos esta banda não aparece, temos o surgimento de novas bandas situadas na faixa de  $1611\text{ cm}^{-1}$  e  $1615\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas com os estiramentos C=O.

Validando a ocorrência bem sucedida da síntese, podemos considerar a presença da banda de estiramento  $\nu(\text{C-N})$  nos complexos com os valores entre  $1316\text{ cm}^{-1}$  e  $1321\text{ cm}^{-1}$ , havendo um deslocamento da banda do ligante fenantrolina que tinha os valores de  $1289\text{ cm}^{-1}$  e  $1345\text{ cm}^{-1}$ , consagrando a coordenação dos íons de lantanídeo com os átomos de nitrogênio da fenantrolina.

### 3.3 Caracterização estrutural

A Tabela 4, apresenta os tamanhos de cristalito e o grau de cristalinidade dos complexos, os perfis de difração dos picos são calculados utilizando a teoria dinâmica da difração de raios-X para várias reflexões de Bragg e tamanhos de cristalitos dos complexos. A largura à meia altura dos picos é então extraída e o tamanho de cristalito é calculado utilizando a equação de Scherer.

Observou-se a ausência de carta compatível com as estruturas em estudo no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Cambridge Structural Database (CSD) e no banco de dados de Estruturas Cristalinas da CAPES. Assim, buscou-se nos bancos de cartas alguma carta padrão contendo compostos com composições similares a dos precursores utilizados na síntese e dos complexos obtidos para comparação de sinais (Brito, 2020).

**Tabela 4** – Tamanho de cristalito e grau de cristalinidade dos complexos sintetizados.

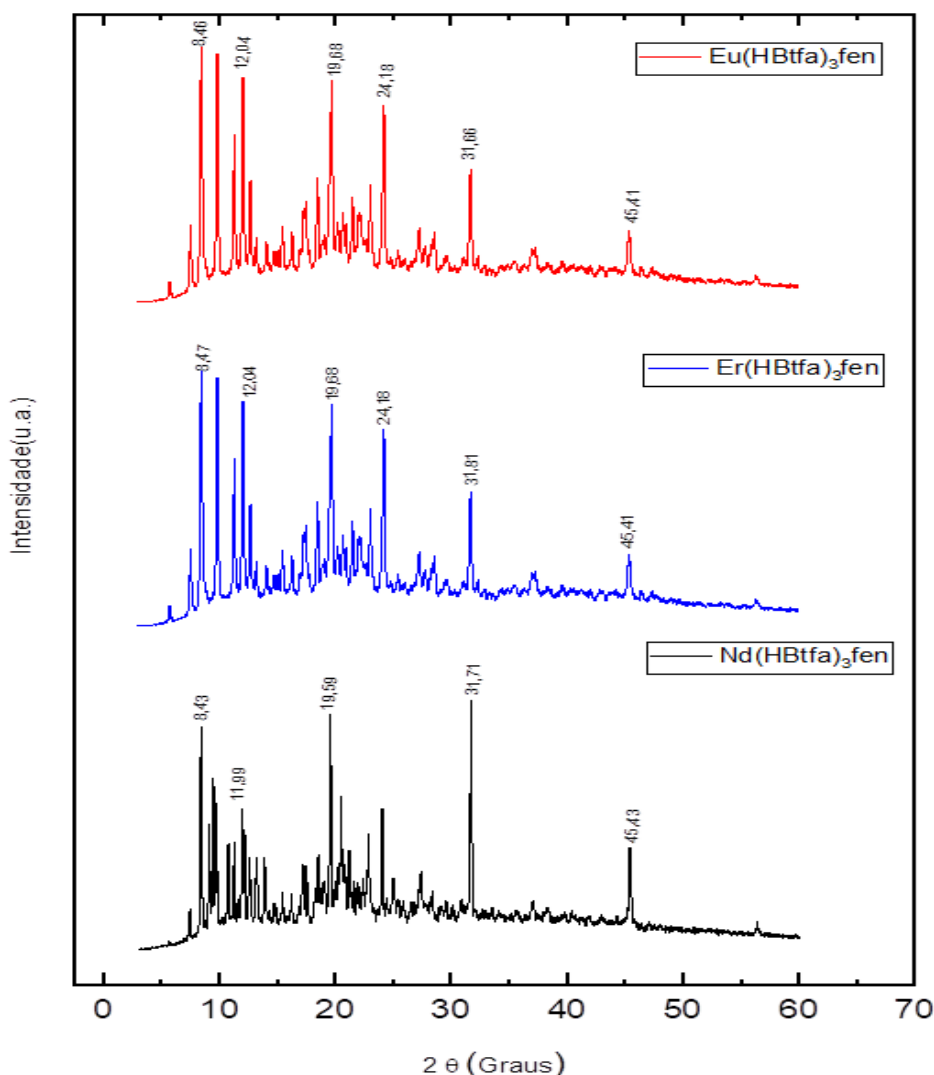
COMPLEXOS	TAMANHO DE CRISTALITO (NM)	GRAU DE CRISTALINIDADE (%)
Eu(HBtfa) <sub>3</sub> fen	63,0	70,2%
Er(HBtfa) <sub>3</sub> fen	65,9	70,6%
Nd(HBtfa) <sub>3</sub> fen	80,3	79,5%

Fonte: Autores (2022).

Os compostos contendo como precursor o lantanídeo neodímio foram comparadas com o composto indexado pelos padrões de difração da carta padrão PDF2/2019 00-040-1912 ( $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Nd}_2\text{O}_{18}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – Composição com menor discrepância quando comparada a composição dos complexos).

A Figura 4, apresenta os difratogramas de raios-X dos complexos [Eu(HBtfa)<sub>3</sub>fen, Er(HBtfa)<sub>3</sub>fen e Nd(HBtfa)<sub>3</sub>fen].

**Figura 4** - Difratoograma de Raios-X dos complexos de [Eu(HBtfa)<sub>3</sub>fen, Er(HBtfa)<sub>3</sub>fen e Nd(HBtfa)<sub>3</sub>fen].



Fonte: Autores (2022).

Comparando o difratograma dos complexos obtidos após o ensaio com as cartas com maior aproximação a composição PDF2/2019 00-040-1912 e PDF2/2019 00-055-1666 (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> – Padrão de composição mais próxima a composição do precursor fenantrolina), nota-se um descolamento do ângulo de maior intensidade relativa da fenantrolina constante na carta PDF2/2019 00-055-1666 de 11,983° para 11,275° no difratograma, bem como uma aproximação dos picos de maior intensidade relativa da carta padrão de comparação PDF2/2019 00-040-1912 de 8,584° e 9,103° e 9,337° obtidos no difratograma do complexo. Portanto, mostra que os picos de difração desses complexos não coincidiram com os padrões de difração das cartas padrão utilizadas para comparação.

De acordo com (Filho, 2016) para a fenantrolina, observou que os três picos principais se encontram em 20,07°, 22,36° e 30,28°. Os picos observados para esta fase cristalina corroboram com os dados do PDF 7-570 do ICDD. O tamanho de cristalito e o grau de cristalinidade determinados por ele para esta fase, respectivamente, foi de 47,05 nm e 90,9 %.

A Figura 4, mostra o difratograma do complexo [Eu(HBtfa)<sub>3</sub>fen], apresenta um intenso background refletindo no seu valor de cristalinidade que ficou em torno de 70,2%. É possível observar a presença de picos majoritários em 8,46° a 45,41°. Os principais picos de difração do complexo não coincidiram com os padrões de difração da (fen), do óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e do cloreto de európio (EuCl<sub>3</sub>). Um indicativo da coordenação entre o íon lantanídeo com os ligantes (HBtfa) e (fen).

Comparando os principais picos de difração dos complexos com os padrões de difração da fenantrolina, do óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) e do cloreto de érbio ( $\text{ErCl}_3$ ), observou-se que não são compatíveis. Verificou-se a presença de picos majoritários em  $8,47^\circ$ ,  $12,04^\circ$ ,  $24,18^\circ$  e  $31,81^\circ$ . É possível que seja uma forte evidência da ocorrência de coordenação entre o íon lantanídeo e os ligantes. O difratograma apresenta características cristalinas, com um baixo background e 70,6% de grau de cristalinidade.

Os principais picos de difração do complexo com os padrões de difração da fenantrolina, do óxido de neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) e do cloreto de neodímio ( $\text{NdCl}_3$ ) observou-se que não são compatíveis. É uma evidência da ocorrência de coordenação entre o íon lantanídeo e os ligantes. É possível observar a presença de picos majoritários em  $8,43^\circ$ ,  $11,99^\circ$ ,  $19,59^\circ$  e  $31,71^\circ$ . O difratograma desse apresenta características cristalinas, com um baixo background e 79,5% de grau de cristalinidade. O tamanho de cristalito dos complexos analisados apresenta dimensões nanométricas.

#### 4. Considerações Finais

Neste estudo foi realizada a síntese dos lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ ) com a  $\beta$ -dicetona (HBtfa) e o ligante (fen), obtendo três complexos [ $\text{Eu}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ ,  $\text{Er}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$  e  $\text{Nd}(\text{HBtfa})_3\text{fen}$ ] e foram caracterizados utilizando as seguintes análises a espectrometria vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) e difração de raios - X (DRX). A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

Na análise visual constata-se que os complexos obtidos na forma de pó apresentaram coloração diferentes dos sais de lantanídeos e dos ligantes, o que indica a ocorrência de formação de complexos e são insolúveis em água e clorofórmio, constatamos que os complexos foram solúveis em metanol, etanol e acetona. Estes resultados são de extrema importância para as formas de aplicações dos complexos nos meios *in situ*, *in vitro* ou *in vivo*.

Os espectros vibracionais na região do FTIR, indicam que o (HBtfa) se coordena aos íons lantanídeos pelos átomos de oxigênio e de enxofre formando um quelante bidentado, o que ficou constatado pelo aparecimento das bandas características do (HBtfa). Com relação ao ligante (fen) verificou-se que a ligação ocorre através dos átomos de nitrogênio (C=N). Os difratogramas de raios - X dos complexos apresentam picos de difração finos e bem definidos, e tamanho de cristalito em escala manométrica, e o complexo de neodímio foi o que apresentou melhor ordenamento cristalino e maior grau de cristalinidade.

Para sugestões de trabalhos futuros sugere-se investigar a realizar estudos cinéticos dos complexos sintetizados, utilizando o processo de decomposição térmica a partir de curvas termogravimétricas dinâmicas e isotérmicas. Também desenvolver os ensaios de viabilidade celular dos complexos desenvolvidos visando explorar a ação desses como agentes antitumorais.

#### Referências

- Atkins, P., Jones, L., & Laverman, L. (2018). *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman Editora.
- Bejan, C. C. C. (2006). *Síntese de um novo polímero de coordenação com íons lantanídeos*. <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9538>
- Brito, Y. J. V. D. (2020). *Síntese e caracterização de nanocomplexos de íons lantanídeos (III) com  $\beta$ -Dicetona e ligantes heterobiaris: perspectiva de aplicação como marcadores biológicos*. <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/17078>
- Brito, Y. J. V., da Silva Morais, C. R., de Brito, Y. J. V., & Bezerra, D. C. (2020). Synthesis and characterization of four new lanthanide complexes coordinate with  $\beta$ -diketone ligands and 1, 10-phenanthroline or 2, 2-dipyridine. *Research, Society and Development*, 9(11), e45791110207-e45791110207. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i11.10207>
- Buriti, J. D. S., Morais, C. R. D. S., Santos, L. N. R. D. M., Oliveira, F. C. D., Buriti, B. M. A. D. B., Queiroz, A. J. P., & Fook, M. V. L. (2018). Thermal, structural and spectroscopic properties of silico-aluminous vitreous monoliths doped with neodymium and erbium via sol-gel process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(1), 725-733. [10.1007/s10973-017-6453-7](https://doi.org/10.1007/s10973-017-6453-7)
- Cotton, S. (1991). *Lanthanides and actinides*. Macmillan Education.

Filho, F. P. (2016). *Desenvolvimento e caracterização de nanopós obtidos por complexação de lantanídeos com tio-hidantoína e 1, 10'fenantrolina*. <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/973>

Jones, C. J. (2002). *A química dos elementos dos blocos de f*. Bookman Editora.

Lehr, J., Beer, P. D., Faulkner, S., & Davis, J. J. (2014). Exploiting lanthanide luminescence in supramolecular assemblies. *Chemical Communications*, 50(43), 5678-5687. <https://doi.org/10.1039/C4CC01138D>

Liu, J. Y., Ren, N., Zhang, J. J., He, S. M., & Wang, S. P. (2013). Crystal structures, thermal properties, and biological activities of a series of lanthanide compounds with 2, 4-dichlorobenzoic acid and 1, 10-phenanthroline. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(18), 6156-6163. <https://doi.org/10.1021/ie400228j>

Lopes, W. S. (2005). *Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica de complexos de antanídeos*.

Martins, J. F. N. (2012). *Síntese, caracterização e estudo de complexos de neodímio utilizando curcuminóides como ligantes*. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17368>

Martins, R. F., Neri, C. R., Sousa Filho, P. C. D., Serra, O. A., & Oliveira, K. T. D. (2010). Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico. *Química Nova*, 33, 2118-2123. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010001000022>

Martins, T. S., & Isolani, P. C. (2005). Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, 28, 111-117. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>

Mautner, F. A., Bierbaumer, F., Fischer, R. C., Torvisco, A., Vicente, R., Font-Bardía, M., Tubau, À., Speed, S., & Massoud, S. S. Diverse Coordination Numbers and Geometries in Pyridyl Adducts of Lanthanide(III) Complexes Based on-Diketonate. *Inorganics* 2021, 9, 74. <https://doi.org/10.3390/inorganics9100074>

Morais, C. R. S. (2002). *Síntese, caracterização e estudo cinético da termod decomposição de complexos de íons lantanídeos (III) com  $\beta$ -dicetonas e ligantes mistos*.

Mota, G. B. C. (2014). *Nanocomplexos de európio com mesoiônicos 1, 3-tiazólio-5-tiolato e biperidina: avaliação estrutural, térmica e espectrométrica*. <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/801>

Nascimento, R. S. T. R., da Silva Morais, C. R., de Lucena Lira, H., de Morais, S. A., de Athayde Filho, P. F., Lucena, L. D. F. L., & Campos, G. B. (2010). Synthesis and characterization of nanocomplexes of Eu (III) and Er (III) coordinate with 2 (4-clorophenil)-3-phenyl-1, 3, 4-thiadiazoleo-5-tiolate mesoionic. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(2), 603-605. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.003>

Novaes, A. H., Duarte, F., Riveiro, L. O., & Santos, T. E. (2019). Metodologia Científica Teoria e aplicação na educação a distância. In *Petrolina -PE Universidade Federal do Vale do São Francisco* (53,(9)). <http://portais.univasf.edu.br/dacc/noticias/livro-univasf/metodologia-cientifica-teoria-e-aplicacao-na-educacao-a-distancia.pdf>

Reis, M. A. F. (2019). *Efeito fotoelétrico na produção e transformação da luz: investigação do uso de uma proposta didática para o ensino de física em cursos de Engenharia*. <http://www.ppgecim.ulbra.br/teses/index.php/ppgecim/article/view/336>

Sabbatini, N., Guardigli, M., Manet, I., Ungaro, R., Casnati, A., Ziesel, R., & Lehn, J. M. (1995). Lanthanide complexes of encapsulating ligands: Luminescent devices at the molecular level. *Pure and applied chemistry*, 67(1), 135-140. <https://doi.org/10.1351/pac199567010135>

Silva, H. C., da Silva Morais, C. R., Morais, S. A., & Lira, B. F. (2012). Synthesis, characterization and thermal properties of an europium (III) nanocomplex. In *Materials Science Forum*. Vol. 727, pp. 1913-1918. Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.727-728.1913>

Silva, V. A. M. D. (2020). *Síntese e caracterização de novos complexos de íons lantanídeos com ligantes cromóforos e  $\beta$ -dicetonatos com potenciais aplicações biológicas e catalíticas*. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/38745>

Wang Bo, Liu Jinxia, Yang Shiyang, Jin Daosen, Studies of complexes of lanthanide(III) with benzoin, *Polyhedron*, 14(7), 1995, 895-900. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(94\)00327-B](https://doi.org/10.1016/0277-5387(94)00327-B)