

## Propriedades Estruturais e eletrônicas de materiais com íons lantanídeos: Potencial Aplicação em Biocatálise

Marcos Alexandre Silva Barbosa<sup>1\*</sup>, Fabiana Roberta Gonçalves e Silva Hussein<sup>1\*</sup>, Kleber Queiroz Ferreira<sup>1</sup>, Denilson Santos Costa<sup>1\*</sup> e Juliana Guerreiro Cezar<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. [julianacezar@ufba.br](mailto:julianacezar@ufba.br).<sup>1</sup>

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Íons lantanídeos apresentam propriedades ópticas e magnéticas únicas que conferem a seus complexos diversas aplicabilidades, despertando o interesse de diversas áreas de ciência e tecnologia. Dessa maneira, o trabalho em questão teve como objetivo a síntese e caracterização de compostos de íons lantanídeos com ligantes macrocíclicos, investigando o potencial biocatalítico dos mesmos. Assim, foi realizada a síntese de um complexo a partir da reação entre o nitrato hexahidratado de lantânio e o ligante macrocíclico Cyclam. O composto obtido, bem como seu precursor, foi submetido a testes de solubilidade, espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H RMN) e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). A investigação das propriedades eletrônicas e estruturais são fundamentais para propor a aplicação dos compostos em biocatálise e em sistemas biológicos.

**Palavras-chave:** Lantanídeos, Macrocíclicos, Biocatálise.

**ABSTRACT** - Lanthanide ions exhibit unique magnetic and spectroscopic properties that grant their complexes a wide range of applications, attracting the interest of several scientific and technologic fields. Accordingly, this study aimed to synthesize and characterize lanthanide ion compounds with macrocyclic ligands, focusing on the investigation of their biocatalytic potential. A complex was synthesized through the reaction between lanthanum nitrate hexahydrate and the macrocyclic ligand Cyclam. The resulting compound, along with its precursor, was then subjected to solubility tests, infrared spectroscopy (IR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). Investigating the electronic and structural properties is essential to propose the application of these compounds in biocatalysis and biological systems.

**Keywords:** Lanthanides, Macrocycles, Biocatalysis.

### Introdução

Lantanídeos (Ln) são metais de transição interna que se destacam por propriedades ópticas e magnéticas singulares. Incorporar esses metais a matrizes macromoleculares é uma estratégia promissora para otimizar e modular tais características. Nesse sentido, ligantes macrocíclicos, como 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (Cyclen) e 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Cyclam), não só promovem maior estabilidade termodinâmica e inércia cinética ao complexo formado, como também podem maximizar sua atividade luminescente através do efeito antena (1). Assim, além das propriedades luminescentes exibidas por alguns Ln<sup>n+</sup>, visto os seus estados excitados de longa duração, o grande interesse nesses sistemas também pode ser atribuído à formação de complexos com amplos números de coordenação, possibilitando o emprego de diferentes ligantes. Por esses motivos, esses compostos têm sido utilizados em uma vasta gama de aplicações (2), com boa parte dos estudos direcionados à aplicação biológica. Estudos recentes também destacam a utilidade desses metais

como cofatores enzimáticos essenciais em diversas desidrogenases alcoólicas bacterianas. Os íons lantanídeos apresentam propriedades catalíticas e especificidades por substratos superiores a suas contrapartes dependentes de Ca<sup>2+</sup>. (3)

Nos sistemas biológicos os íons Ln<sup>n+</sup> interagem com biomoléculas em caminhos específicos, substituindo íons como Ca(II), Zn(II), Mg(II), Fe(II) e Fe(III), fornecendo informações e auxiliando em processos químicos que contém estes elementos. (4).

A ação biomimética de compostos de Ln<sup>n+</sup> depende da robustez do complexo formado, devendo-se levar em conta aspectos de sua estabilidade e reatividade.

Diante do exposto, o presente trabalho buscou fazer o levantamento e investigação dessas características de modo a obter um composto de coordenação com o íon La<sup>3+</sup> e o ligante Cyclam, bem como caracterizar e investigar suas propriedades eletrônicas e estruturais visando propor sua aplicação biocatalítica e farmacológica.

<sup>1</sup> Instituto de Química-Universidade Federal da Bahia.

## Experimental

Seguindo métodos descritos na literatura (5) com algumas modificações, o Nitrato de Lantânio Hexahidratado foi solubilizado em de etanol absoluto, sob agitação e aquecimento controlado a 60°C. Em seguida adicionou-se uma solução etanólica do cyclam, gota a gota, até que houvesse precipitação. Após duas horas o aquecimento foi desligado e a agitação foi mantida por 24 horas. o sólido branco formado foi separado por filtração simples e lavado com gotas de etanol a frio. O complexo obtido foi caracterizado através de testes de solubilidade, IV e <sup>1</sup>H RMN. Dados de UV-vis e TG estão em análise.

## Resultados e Discussão

### IV

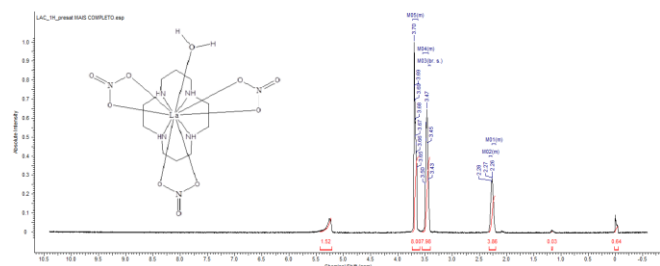
O espectro de infravermelho do composto sintetizado apresentou banda larga característica de ν(O-H), o que dificultou a observação de bandas ν(N-H), características do cyclam. Entretanto, a presença de sinal atribuído à N-H (2750 cm<sup>-1</sup>) e sinais de 1400 a 800 cm<sup>-1</sup>, indicam a coordenação desse ligante. A presença de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, foi observada a partir dos sinais em 1632 e 1385 cm<sup>-1</sup>, indicando coordenação ambidentada (Δν > 200 cm<sup>-1</sup>). Isso é coerente com dados de DRX do precursor, em que três íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> estão coordenados ambidentados ao La<sup>3+</sup>, além de cinco moléculas H<sub>2</sub>O via ligação covalente e uma via interação de Van der Waals (6).

### RMN de <sup>1</sup>H

A presença do Cyclam coordenado foi ratificada através da interpretação do espectro de RMN registrado para o complexo em D<sub>2</sub>O e HCl. O gráfico de RMN <sup>1</sup>H do complexo com Ln (Figura 1), embora apresente o mesmo número de hidrogênios, é diferente do esperado para seu ligante. Ele apresenta 3 sinais com multiplicidade bem distorcida enquanto o Cyclam apresenta dois picos definidos. Isso pode ser justificado pela mudança no ambiente químico em que os diferentes hidrogênios estão inseridos devido a presença do centro metálico. Portanto, a ressonância magnética nuclear nos dá indícios de que houve formação do complexo de interesse.

### Solubilidade

Os testes de solubilidade (Tabela 1) evidenciam o caráter molecular do composto sintetizado.



**Figura 1.** Proposta de atribuição e Espectro de RMN <sup>1</sup>H do [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(Cyclam)] em D<sub>2</sub>O e gotas de HCl concentrado.

**Tabela 1.** Teste de solubilidade

|  | ACN | ACT | MET | ET | Água | DMSO |
|--|-----|-----|-----|----|------|------|
| [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)(cyclam)] | NS  | NS  | NS  | NS | NS   | NS   |
| Cyclam   | NS  | NS  | NS  | S  | S    | NS   |
| La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O           | S   | S   | S   | S  | S    | S    |

Nota: Testes feitos a 25°C e sob aquecimento apresentaram o mesmo resultado

Legenda: NS:Não Solúvel; S:Solúvel;  
ACN:Acetonitrila; ACT:Acetona; Met:Metanol;  
ET:Etanol; DMSO:Dimetilsulfóxido

## Conclusões

As técnicas de caracterização utilizadas evidenciam a coordenação dos ligantes cyclam, H<sub>2</sub>O e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ao La<sup>3+</sup>, sendo íon nitrato coordenado ambidentado, conforme estrutura proposta na figura 1.

Tal proposta será confirmada através de análise elemental, teste de condutividade, análise termogravimétrica e DRX de monocristal (considerando a formação de monocristal).

Vista a baixa solubilidade do complexo, uma das estratégias adotadas será imobilizá-lo em uma matriz adequada, de modo a garantir a hidrofiliabilidade do material formado, o que é essencial para o estudo da sua atividade biológica. Os materiais livres e imobilizados serão comparados em termos de estabilidades e reatividades relativas.

## Agradecimentos

Ao CNPq, ao LABAREM-IQ-UFBA e ao Programa de Apoio a Jovens Professores(as)/Pesquisadores(as) Doutores(as) – JOVEMPESQ 2024, pelo apoio à pesquisa.

## Referências

1. N. A. R. Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2020.
2. F. R. G. S. Hussein; R. G. Capelo; R. Q. Albuquerque, J. Lumin, **2016**, 170, 472–483.
3. J. Huang; Z. Yu; J. Groom; J.-F. Cheng; A. Tarver; Y. Yoshikuni; L. Chistoserdova, ISME J., **2019**, 13, 2005–2017.
4. T. S. Martins; P. C. Isolani, Quím. Nova, **2005**, 28(1), 111–117.
5. J. de L. Moura, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2017.
6. B. Eriksson; O. L. Larsson; L. Niinistö; J. Valkonen, Inorg. Chem., **1980**, 19, 1207–1210.