

## ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE ESPIROPIRANO E CÁTIOS METÁLICOS

Samuel C. Simão<sup>1</sup> (IC), Frederico B. de Sousa<sup>1</sup> (PQ)

*1Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares, Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá*

**Palavras-chave:** Composto de Coordenação. Espiropirano. Troca iônica.

### Introdução

Compostos de coordenação são utilizados em uma vasta área de aplicações, como na formação de novos materiais, atividades catalíticas e sistemas biológicos. Suas propriedades são moduladas pelas características dos metais que os formam, variando de acordo com o número de oxidação dos centros metálicos, sua polaridade e volume. Ademais, a escolha do ligante exerce a maior influência sobre suas ações uma vez que além da composição química, efeitos de estequiometria, e número de sítios de coordenação alteram os efeitos do complexo formado. Nesse cenário, ligantes fotocromicos que apresentam propriedades diferentes por meio de estímulos externo, se tornam alvos de pesquisas para formação de novos compostos de coordenação (MIGUEZ et al., 2020; WALKEY et al., 2015).

Entre as principais classes de compostos fotocromicos, destacam-se os espiropiranos. Esse fato está vinculado a molécula orgânica possuir a capacidade de isomerizar-se entre duas formas que se distinguem por suas estruturas e propriedades físico-químicas. Em sua forma SP, a molécula de espiropirano se encontra fechada e incolor. Quando exposta a radiação UV, ocorre a abertura do anel existente na molécula, formando uma segunda estrutura, merocianina (MC), com um sistema de elétrons  $\pi$  deslocalizados que permite a interação com outras substâncias (KLAJN, 2014).

O espiropirano, portanto, devido a existência do equilíbrio entre as formas SP e MC o qual pode ser direcionado por meio da interação com a luz, torna-se de grande validade para formação de compostos de coordenação com íons metálicos. Embora saiba-se que a formação de tais complexos ocorra, ainda existem muitas dúvidas quanto a natureza dessas ligações, como estequiometria dessas ligações, sítios de coordenação dos compostos e geometria de alguns complexos formados. Outra lacuna existente, refere-se à interação do composto fotocromico na presença de diferentes centros metálicos, informação essencial para o desenvolvimento de novos sistemas de liberação e troca metálica (BALDRIGHI, 2016).

Com isso em mente, foi proposta uma pesquisa afim de estudar o comportamento da espiro ácida (SPCOOH)

com os metais zinco e lantânio. Para tanto realizou-se a complexação da espiro em sua forma MC com os respectivos íons metálico supracitados, caracterizando-os por meio de técnicas de espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível (UV-Vis) e infravermelho (IV). Buscou estudar também possíveis substituições de centro metálicos aos complexos, ao inseri-los em soluções contendo mais de um íon metálico, através da análise de espectroscopia em UV-Vis e calorimetria de titulação isotérmica (ITC).

### Metodologia

O ligante espiropirano ácido 3',3'-Dimetil-6-nitrospiro[2H-1-benzopirano-2,2'-[2H]indol]-1'(3'H)-propanóico (SPCOOH), foi sintetizado de acordo com a literatura (MIGUEZ et al., 2019). Os complexos LaMC e ZnMC foram preparados através dos respectivos sais de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  os quais foram solubilizados em THF anidro e adicionados ao SPCOOH, previamente exposto a radiação UV, em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Após 1 hora de reação os complexos foram obtidos em sua forma sólida pela precipitação da mistura reacional com éter etílico anidro gelado sob radiação UV.

Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos para o ligante SPCOOH e para os compostos de coordenação sintetizados, utilizando o equipamento espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer – Spectrum 100, acoplado com acessório de reflectância total atenuada (região de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ; resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 leituras).

Obteve-se espectros de absorção na região do UV-Vis (200 a 800 nm) dos complexos e ligantes a partir do uso do instrumento espectrofotômetro de UV-Vis Varian Cary 50 scan e cubetas de quartzo com 10mm de caminho óptico e capacidade 1 e 5 mL. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando acetonitrila (MeCN) como solvente.

Foi realizado experimentos de troca catiônica em ambos os complexos ZnMC e LaMC. Primeiramente, os compostos de coordenação foram diluídos em MeCN e em seguida, equivalentes molares dos sais de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram inseridos às soluções dos complexos. Os valores de comprimento de

onda máximos das soluções foram acompanhados em diferentes concentrações por meio da espectroscopia eletrônica de absorção em UV-Vis.

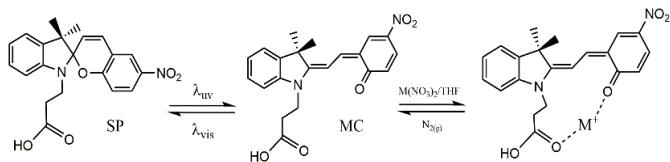
Titulações calorimétricas foram realizadas em um microcalorímetro VP-ITC (microcal<sup>®</sup>), com 25 pontos e espaçamento de 300 segundos, em temperatura de 25°C. As curvas de titulação foram construídas utilizando o complexo ZnMC como titulado e o sal de lantânio como titulante. Além disso para subtrair efeitos de interação entre o complexo e o solvente, foram feitas titulações entre os titulantes e MeCN, assim como MeCN e o titulado.

## Resultados e discussão

### Formação dos complexos LaMC e ZnMC

Durante o processo de síntese dos complexos o SPCOOH isomerizado a sua forma MC por meio da radiação UV, de coloração roxa, foi adicionada aos sais metálicos solubilizados em THF. Essa adição foi evidenciada pela alteração da coloração da solução para vermelho característico desses complexos (F. REIS et al., 2020). A precipitação ocorrida através da adição do éter dietílico gelado a solução (proporção de 5:1) foi verificada, uma vez que ambos os complexos são insolúveis na substância orgânica. Além disso o processo de precipitação foi realizado sob influência da luz UV, na qual desloca o equilíbrio entre as formas da espiro, em direção a formação do isômero MC, o que permite a interação entre o espiropirano e centro metálico em solução (KLAJN, 2014). A Figura 1, ilustra o equilíbrio dos isômeros formados, assim como formação do complexo com um centro metálico (M).

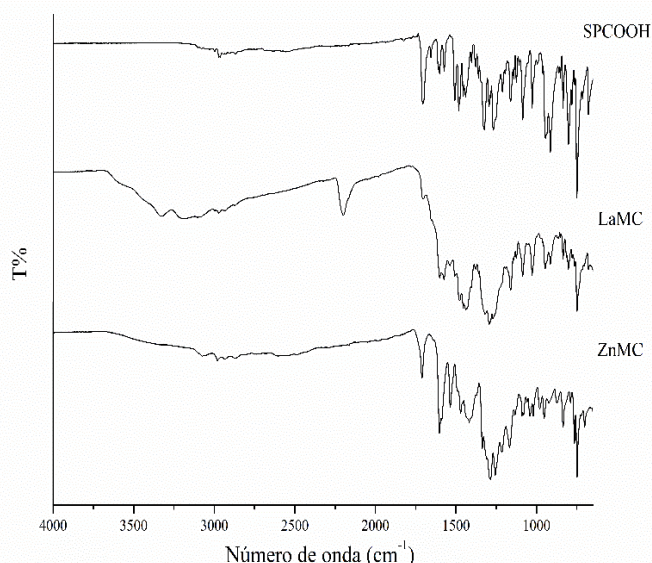
Figura 1 - Equilíbrio entre as formas SP e MC, respectivamente, e ligação de um centro metálico M aos sítios de ligação do SPCOOH em sua forma MC.



### Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para comparar os espectros dos complexos e do ligante livre, a fim de verificar a existências de mudanças associadas aos grupos funcionais que evidenciem a coordenação dos compostos. A Figura 2 mostra os espectros de infravermelho dos compostos SPCOOH, LaMC e ZnMC, respectivamente.

Figura 2 - Espectros de infravermelho para SPCOOH, LaMC e ZnMC.



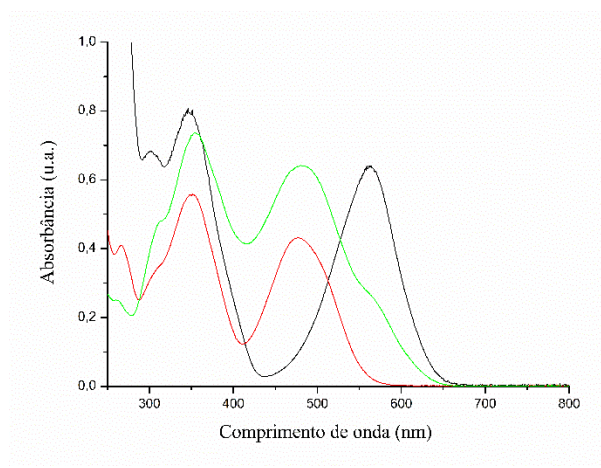
A partir da análise dos espectros de infravermelho, é possível verificar que o estiramento da carbonila ( $\nu\text{C=O}$ ) em  $1708\text{ cm}^{-1}$  foi deslocada para a região de menor número de onda. Esse deslocamento para a região próxima de  $1600\text{ cm}^{-1}$  em ambos os complexos indica que o oxigênio carbonílico participa no processo de coordenação. Outra evidência que sugere a coordenação dos metais ao SPCOOH, corresponde a substituição da banda em  $1270\text{ cm}^{-1}$  no ligante livre, referente ao estiramento assimétrico do éter aromático carbonila ( $\nu\text{C-O-C}$ ), pelo estiramento C-O em  $1255\text{ cm}^{-1}$  (ZnMC) devido a formação do íon fenolato. Sendo assim, possivelmente o ligante se coordena de forma bidentada ao metal, por meio dos grupos carbonila e fenolato, semelhante a outros compostos de coordenação formados para o ligante SPCOOH (MIGUEZ et al, 2019).

### Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia na região UV-Vis pode trazer informações quanto a coordenação de metais e ligantes, assim como a ocorrência da isomerização entre as formas SP e MC do espiropirano. Em sua forma SP a molécula apresenta duas bandas na região do UV, referentes as transições eletrônicas  $\pi\text{-}\pi^*$  que ocorrem nas regiões indólio e benzoespíro da molécula (KORTEKAAS; BROWNE, 2019). Por outro lado, em sua forma MC a presença de ligações duplas conjugadas, ocasionam no aparecimento de uma banda única na região do visível, de valor  $564\text{ nm}$  quando esta se encontra solubilizada em MeCN. Uma comparação entre os complexos ZnMC e LaMC em solução de acetonitrila mostram uma diferença na absorção máxima da banda na região do visível, uma vez que se encontram em  $482$  e  $476\text{ nm}$  respectivamente,

como verificável na Figura 3. Esse deslocamento, assim, atua como outro indicativo de que a coordenação dos metais de fato ocorreu com o ligante SPCOOH.

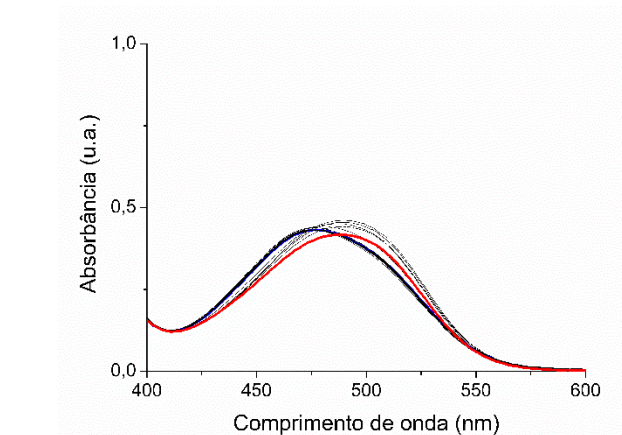
Figura 3 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do ligante MC (preto), LaMC (Vermelho) e ZnMC (verde), em soluções de MeCN.



### Troca iônica nos complexos

A troca de cátions metálicos no ligante SPCOOH, foi realizada para verificar o comportamento dos compostos de coordenação na presença de um segundo centro metálico. A partir da exposição crescente de íons  $Zn^{2+}$ , no complexo de LaMC em solução de MeCN (concentração de  $1,85 \cdot 10^{-5}$  mols.  $L^{-1}$ ), foi verificado o deslocamento no comprimento de onda máximo em direção ao valor de 490 nm, como visualizado na Figura 4. Esse comprimento de onda é referente ao complexo de ZnMC em acetonitrila, como reportado na literatura (MIGUEZ et al., 2020).

Figura 4 - Espectros de absorção na região de 400 a 600 nm, referente a exposição de  $Zn^{2+}$  em LaMC.

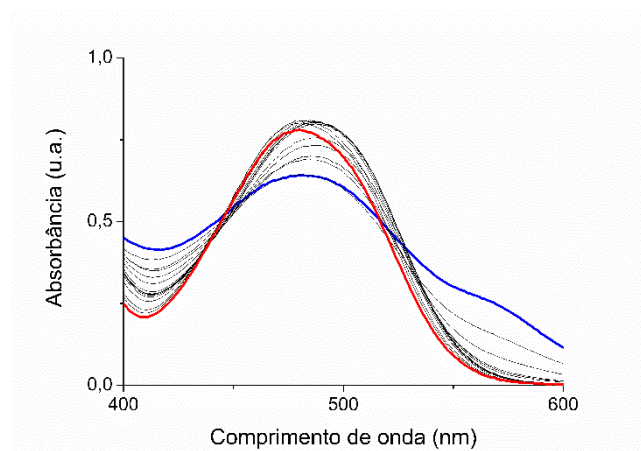


Esse deslocamento, aponta que cátions de  $Zn^{2+}$  são capazes de remover os íons  $La^{3+}$  coordenados ao

SPCOOH, o que pode indicar uma maior interação metal-ligante com o cátion de  $Zn^{2+}$  em comparação com  $La^{3+}$ .

Somado a esse resultado, a adição de íons  $La^{3+}$  em solução de ZnMC, de mesmo solvente (concentração de  $2,42 \cdot 10^{-5}$ ) não provocou deslocamento considerável da banda presente na região do visível, como é possível perceber na Figura 5. Isso corrobora, portanto, com a hipótese de que existe uma maior interação do ligante com o  $Zn^{2+}$ .

Figura 5 - Espectros de absorção na região de 400 a 600 nm, referente a exposição de  $La^{3+}$  em ZnMC.



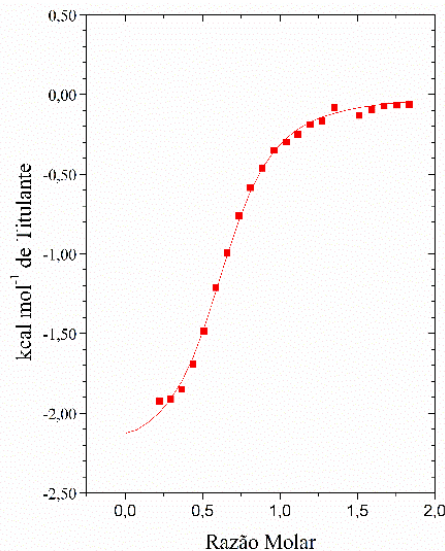
### Calorimetria de titulação isotérmica (ITC):

A técnica de ITC foi utilizada para entender mais sobre o comportamento da interação entre o  $Zn^{2+}$  e o complexo de LaMC. Para tanto, titulações em duplicatas a  $25^{\circ}C$ , entre as espécies foram realizadas e a curva de titulação é representada pela Figura 6. Os parâmetros físico-químicos, N (número de coordenação),  $K_a$  (constante de associação),  $\Delta H^{\circ}$ ,  $T\Delta S^{\circ}$  e  $\Delta G^{\circ}$ , também foram calculados, e suas médias dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores médios dos parâmetros físico-químicos calculados por meio da técnica de ITC.

Parâmetros Físico-químicos	Valores
N	$0,7 \pm 0,008$
$K_a$	$1,9 \cdot 10^3 \pm 1,6 \cdot 10^3$
$\Delta H^{\circ} / KJmol^{-1}$	$-2,2 \cdot 10^3 \pm 42,7$
$T\Delta S^{\circ} / KJmol^{-1}$	15,16
$\Delta G^{\circ} / KJmol^{-1}$	-24,42

Figura 6 - Curva de titulação do  $Zn^{2+}$  em ZnMC após a subtração dos efeitos de diluição entre o sal  $Zn(NO_3)_2$  e o complexo ZnMC com o solvente MeCN.



A partir dos valores médios calculados por meio do ajuste não linear é observado um coeficiente estequiométrico fracionado, no qual pode indicar a presença de equilíbrios múltiplos em solução e formação de complexos de diferentes estequiometrias. Ademais, o perfil sigmoide da curva aliado ao alto valor de  $K_a$ , indica a ocorrência de trocas entre cátions (CAWTHRAY et al., 2015). Além das informações quanto a estequiometria da reação os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são respectivamente, negativo e positivo, indicando que se trata de um processo exotérmico e entropicamente favorável. Por fim por meio do cálculo da energia livre de Gibbs, é visto que a reação ocorre de forma espontânea.

## Conclusões

No decorrer da presente pesquisa, foi possível sintetizar os complexos de LaMC e ZnMC, assim como caracterizá-los por meio das técnicas de espectroscopias de absorção na região do infravermelho e do UV-Vis. Essa caracterização proporcionou informações quanto aos possíveis sítios de coordenação do metal ao ligante. Outro experimento abordado foi a troca entre os cátions dos complexos, que revelou uma maior interação metal-ligante do  $Zn^{2+}$  em relação ao íon de  $La^{3+}$ , com o SPCOOH. Por fim, mediante a técnica de calorimetria de titulação isotérmica, comprovou-se a existência da interação entre o cátion metálico  $Zn^{2+}$  e o complexo LaMC, por meio de uma reação exotérmica e espontânea.

## Agradecimento

Agradeço ao meu orientador Frederico Barros de Sousa por toda a dedicação, paciência e excelente orientação durante toda a pesquisa. Agradeço também ao grupo LSPS que me auxiliaram e me apoiaram durante essa jornada, a UNIFEI e aos órgãos de fomento Capes, CNPq e Fapemig pela oportunidade e bolsa fornecida.

## Referências

- BALDRIGHI, M. et al. Probing Metal Ion Complexation of Ligands with Multiple Metal Binding Sites: The Case of Spiropyran. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 39, p. 13976–13984, 19 set. 2016.
- CAWTHRAY, J. F. et al. Ion exchange in hydroxyapatite with lanthanides. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 1440–1445, 16 fev. 2015.
- F. REIS, I. et al. Structural and Electronic Characterization of a Photoresponsive Lanthanum(III) Complex Incorporated into Electrospun Fibers for Phosphate Ester Catalysis. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 25, p. 28607–28615, 24 jun. 2020.
- KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 148–184, 2014.
- KORTEKAAS, L.; BROWNE, W. R. The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. **Chemical Society Reviews**, v. 48, p. 3406–3424, 21 jun. 2019.
- MIGUEZ, F. B. et al. Electronic investigation of light-induced reversible coordination of Co(II)/spiropyran complex. **Dyes and Pigments**, v. 171, 1 dez. 2019.
- MIGUEZ, F. B. et al. Photo-dynamic and fluorescent zinc complex based on spiropyran ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 1211, 5 jul. 2020.
- WALKEY, M. C. et al. Enhanced bi-stability in a ruthenium alkynyl spiropyran complex. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 19, p. 8812–8815, 21 maio 2015.