

HETEROMETÁLICAS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS PARA APLICAÇÕES BIOLÓGICAS E CATALÍTICAS

Naiana Santos da Cruz Santana¹ ; Gilberto Fernandes de Sá²

¹Estudante do Curso de Engenharia Química - CTG – UFPE; E-mail: naiana.santana@hotmail.com,

²Docente/pesquisador do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: gilbafsa2011@gmail.com.

Sumário: O uso de metais de transição cromóforos como grupo antena, em *Metal-organic Framework* (MOFs), oferece maior sensibilidade luminescente aos íons lantanídeos presentes no composto já que possuem propriedades mais desejáveis para o uso como doadores de energia que muitos ligantes orgânicos. Sabe-se também que, além do aumento de propriedades luminescentes, alguns desses metais potencializam propriedades catalíticas, para isso, nesse trabalho se associou as propriedades do íon metálico Ru⁺³ e das MOFs ∞ [Eu(DPA)(HDPa)], ∞ [Gd(DPA)(HDPa)], ∞ [Tb(DPA)(HDPa)] dando origem ao composto ∞ [EuRu(DPA)(HDPa)], ∞ [GdRu(DPA)(HDPa)], ∞ [TbRu(DPA)(HDPa)]; outros metais como Fe⁺³ possui propriedades magnéticas, que permitem o monitoramento e a determinação quantitativa da sua biodistribuição, e compatibilidade biológica, dando origem ao composto ∞ [GdFe(DPA)(HDPa)].

Palavras-chave: Ferro; *Metal-organic Framework*; Rutênio

INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, observa-se o grande interesse no desenvolvimento da química reticular. Nesta área, redes de coordenação ou *Metal-organic Framework*, MOFs, veem ganhando cada vez mais destaque. Por formarem compostos de combinação simples e automontagem de seus íons metálicos com ligantes orgânicos multifuncionalizados, as MOFs formam sólidos com significativa porosidade, geometria regular e previsível.

A possibilidade de obtenção de diversas estruturas cristalinas com elevada estabilidade térmica, área superficial vasta, baixa densidade e tamanho de poros bem definido ampliam o campo de aplicações para as redes de coordenação. Sendo assim, evidencia-se a utilização desses materiais em catálise, estocagem e processamento de gases, pré-concentração de analitos e no carregamento de fármacos. Complexos com os metais lantanídeos possuem intrínseca propriedade luminescente, sendo fortemente aplicados na fotônica, sistemas ópticos para telecomunicação, sondas e sensores em exames de contraste.

O uso de metais de transição cromóforos como grupo antena tem aumentado visto que este confere maior sensibilidade luminescente aos íons lantanídeos. Dentre esses metais, os íons com configuração eletrônica *ds* (Ru(II), Os(II) e Re(I)) e *d8* (em especial, Pt(II)) ganham destaque já que possuem propriedades mais desejáveis para o uso como doadores de energia que muitos ligantes orgânicos.

O Rutênio tem desempenhado um papel importante na catálise. É um centro metálico muito utilizado para complexos catalíticos, empregados em diversos tipos de reações catalíticas. A razão para isto é o grande número de vantagens que este metal apresenta. Uma vez que possui configuração eletrônica 4d⁷5s¹, tem o maior escopo de estados oxidação de todos os elementos da tabela periódica, variando de -2 a +8 em alguns complexos. Por isso, compostos contendo rutênio e lantanídeo podem ser eficientemente utilizados como catalisadores em reações de oxidação, por exemplo.

Para a biociência, a obtenção de escalas nanométricas tem possibilitado a detecção, o diagnóstico e o tratamento de algumas patologias. Além do controle dimensional, é

importante a análise preliminar de sua composição a fim de garantir tanto a biodistribuição, a biocompatibilidade e a baixa toxicidade antes de serem empregados em seres humanos. Sabe-se que dentre os metais de transição, o Ferro possui propriedades magnéticas, que permitem o monitoramento e a determinação quantitativa da sua biodistribuição, e compatibilidade biológica, fator determinante para sua aplicação.

Aliando-se as propriedades luminescentes dos metais lantanídeos às propriedades magnéticas do ferro e as propriedades catalíticas do rutênio, busca-se a obtenção de MOFs heterometálicas, Fe/Ln e Ru/Ln.

MATERIAIS E MÉTODOS

✓ Síntese MOF's com Ru

Os compostos ∞ [EuRu(DPA)(HDPA)], ∞ [GdRu(DPA)(HDPA)], ∞ [TbRu(DPA)(HDPA)] foram obtidos via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a partir de uma mistura contendo 0,7 mmol do Ácido Dipicolínico, 0,3325 mmol de EuCl₃, GdCl₃, TbCl₃ respectivamente, e 0,0175 mmol de RuCl₃ por 10 min à 160°C, 120W e 250 PSI.

✓ Síntese MOF's com Fe

O composto ∞ [GdFe(DPA)(HDPA)] foi obtido via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a partir de uma mistura contendo 0,7 mmol do Ácido Dipicolínico, 0,3325 mmol de GdCl₃ e 0,0175 mmol de FeCl₃ .6H₂O por 10 min à 160°C, 120W e 250 PSI.

RESULTADOS

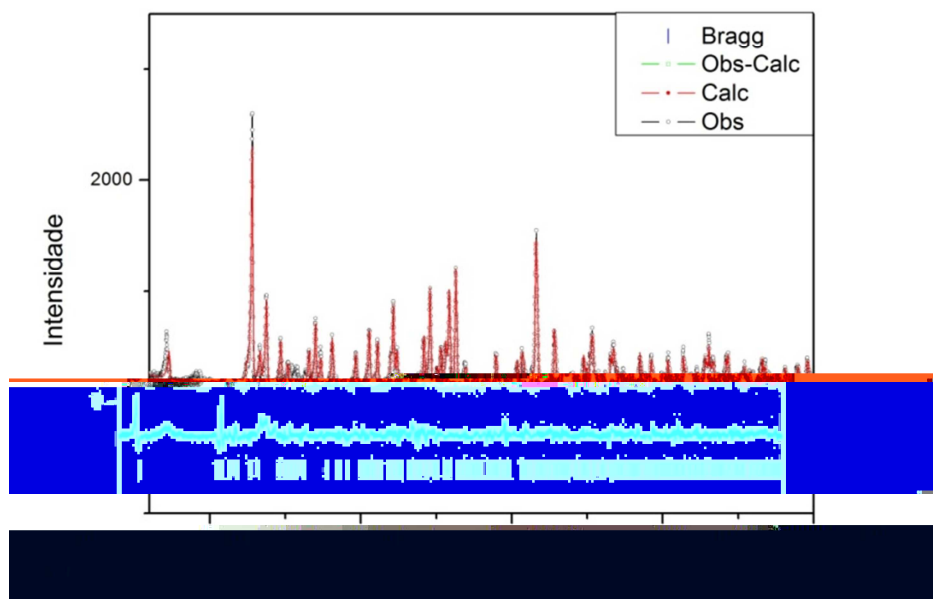


Figura 1: Padrão de difração de raios-x de resultado final do Refinamento de Rietveld do composto ∞ [GdRu(DPA)(HDPA)].

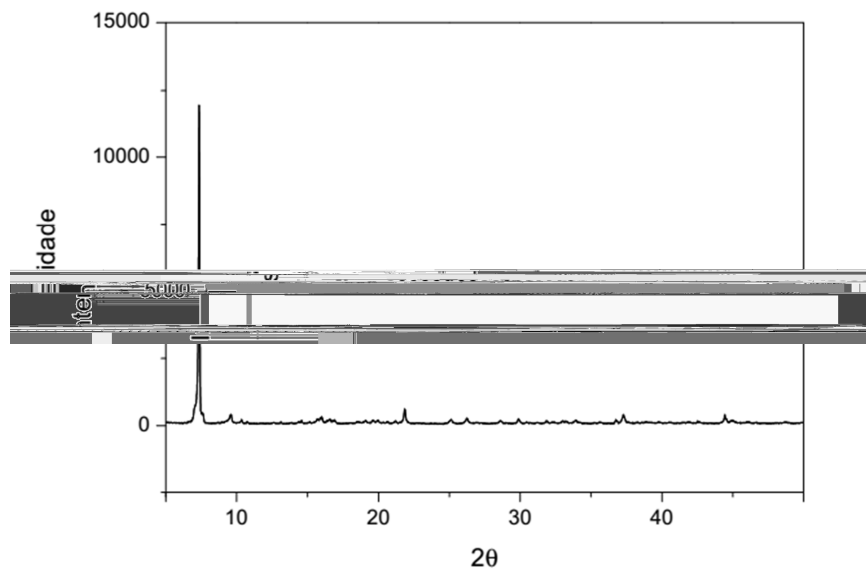


Figura 2: Padrão de difração de raios-x para o composto $\infty[\text{GdFe}(\text{DPA})(\text{HDP A})]$.

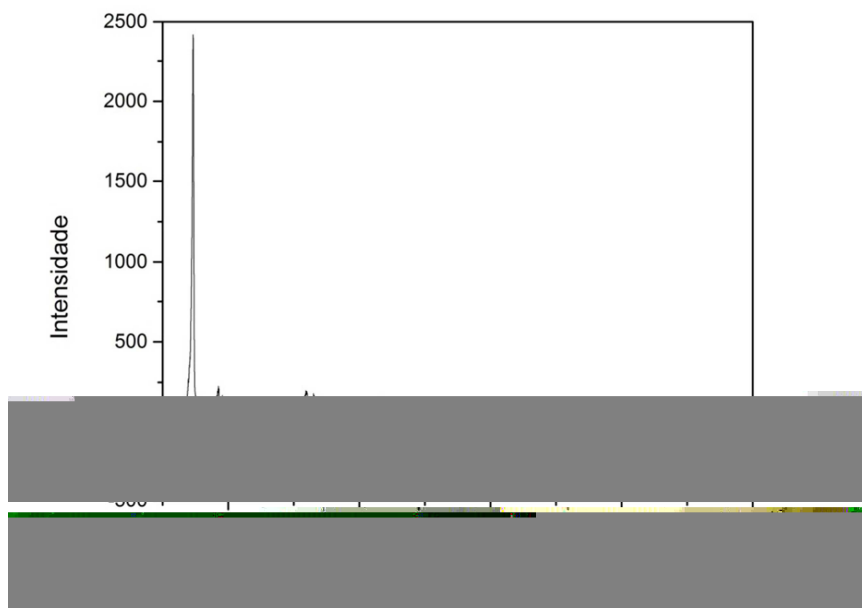


Figura 3: Padrão de difração de raios-x para o composto $\infty[\text{TbRu}(\text{DPA})(\text{HDP A})]$.

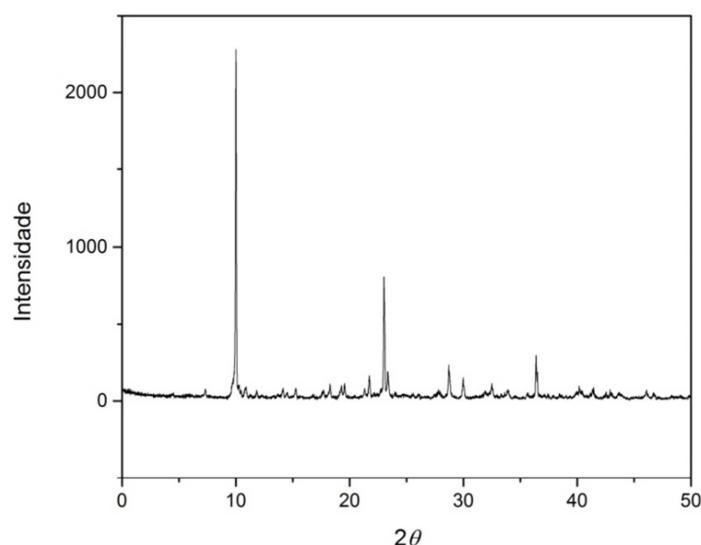


Figura 4: Padrão de difração de raios-x para o composto $\infty[\text{EuRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$.

DISCUSSÃO

A metodologia de síntese foi baseada na síntese do $\infty[\text{GdRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, onde o metal de transição utilizado foi o Ru. Comparando os difratogramas do $\infty[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ e do $\infty[\text{GdRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ não houveram mudanças estruturais, já que os picos característicos eram os mesmos (Figura 1). Com a utilização do Fe na síntese esperava-se que não houvesse alteração da estrutura, entretanto, os picos característicos foram outros, mostrando, portanto, ser uma estrutura cristalina diferente (Figura 2).

Assim como o composto com Fe, os padrões de raio-x para os compostos $\infty[\text{EuRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ e $\infty[\text{TbRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ demonstraram que a mudança do metal proporcionou alteração na estrutura do composto. Foi possível observar que o pico característico de maior intensidade está presente com 2θ entre 3 e 10, enquanto que com o composto com Gd chegou a quase 15. Isto pode ser justificado pela diferente interação entre as espécies metálicas com o Rutênio, mesmo esperando-se que obtivessem a mesma estrutura como ocorreu com $\infty[\text{Eu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, $\infty[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, $\infty[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$. Não foi encontrada nenhuma estrutura semelhante na literatura.

A presença do Ru nos compostos pode ser ratificada pela alteração da cor dos cristais que sem rutênio apresentaram cor branca, com o rutênio, enegrecida

CONCLUSÕES

A partir da metodologia de síntese do composto $\infty[\text{GdRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ foi possível obter também $\infty[\text{EuRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$, $\infty[\text{TbRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ e $\infty[\text{GdFe}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$. Embora o $\infty[\text{GdRu}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ tenha apresentado os mesmos picos característicos do $\infty[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ no difratograma, os demais compostos apresentaram estruturas diferentes dos seus compostos que são isoestruturais. Além da resolução estrutural dos compostos é importante ainda a avaliação da influência dessas diferentes estruturas nas propriedades catalíticas de cada composto; e quanto ao composto com Ferro, sua biocompatibilidade.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho e aos companheiros do BSTR .

REFERÊNCIAS

- Giménez-Marqués, M.; Hidalgo, T.; Serre, C.; Horcajada, P. *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, *submetido*.
- Lin, X.; Luo, F.; Zheng, L.; Gao, G. Chi, Y. *Analytical Chemistry*, **2015**, *87* (9), 4864–4870.
- Kreno, L.E.; Leong, K.; Farha, O.K.; Allendorf, M.; Duyne, R.P.V.; Hupp, J.P. *Chemical Reviews*, **2012**, *112* (2), 1105–1125.
- Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705.
- Liu, Y.; Xuan, W.; Cui, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4112.
- Gu, Z. Y.; Wang, G.; Yan, X. P. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 1365.
- Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, *43*, 2334.
- Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5974.
- Barreto, A. S.; da Silva, R. L.; dos Santos, S. C. G.; Rodrigues, M. O.; de Simone, C. A.; de Sa, G. F.; Alves, S.; Navickiene, S.; Mesquita, M. E. *Analytica Chimica Acta* **2010**.
- McKinlay, A. C.; Morris, R. E.; Horcajada, P.; Férey, G.; Gref, R.; Couvreur, P.; Serre, C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 6260.