

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPOSTOS COM ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES E LIGANTES ANÁLOGOS DE BETA-DICETONATOS INORGÂNICOS

Stephanie Borges Vieira¹; Ricardo Luiz Longo²

¹Estudante do Curso de Bacharelado em Química - CCEN – UFPE; E-mail: sterwb@hotmail.com,

²Docente do Departamento de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: longo@ufpe.br.

Sumário: Os complexos de íons lantanídeos trivalente (Ln^{3+}) com ligantes β -dicetonatos, $[\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}]^-$, são bastante estudados devido as suas propriedades luminescentes, mas apresentam uma desvantagem significativa para suas aplicações como sondas ou em materiais e dispositivos luminescentes, pois sofrem degradação (de origem ainda desconhecida) sob irradiação na região do ultravioleta (UV). Recentemente, foram desenvolvidos análogos inorgânicos de β -dicetonatos do tipo $[\text{R}_2-\text{P}(=\text{O})-\text{N}-\text{P}(=\text{O})-\text{R}_2]^-$ cujos complexos com Eu^{3+} apresentam luminescência que não se deteriora sob ação do UV. Foram utilizados os programas Gaussian09 revisão D.01 e MOPAC2012 para os estudos das estruturas dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L}]$ e $[\text{Eu}(\text{TPIP})_3\text{L}]$, em que R = fenil e L = H_2O , DMSO, phen e bipy, e o programa ZINDO para os estudos dos estados excitados com o método INDO/S-CI. O programa GaussView 5.0 foi utilizado para a construção e visualização das estruturas moleculares e de outros resultados. Enfim, a partir da análise dos resultados, conclui-se que dentre os métodos computacionais empregados (semiempíricos e DFT), aquele desempenho (precisão e demanda computacional) para os estudos desses complexos foi o método semiempírico Sparkle-AM1, que foi então utilizado para calcular as estruturas de novos complexos com substituintes doadores e retiradores de elétrons no grupo R (fenil) dos ligantes aniônicos. A partir disso, determinaram-se as transições eletrônicas singletos (energia e força de oscilador) e as energias dos estados tripleto, que foram utilizadas para explicar os resultados experimentais e projetar novos complexos luminescentes.

Palavras-chave: beta-dicetonas; DFT; lantanídeos; luminescência; métodos semiempíricos; métodos DFT

INTRODUÇÃO

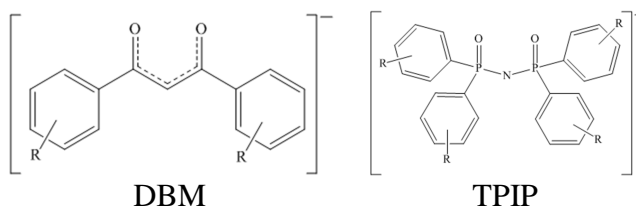
Os complexos com íons lantanídeos são plataformas interessantes devido à diversidade estrutural e eletrônica, bem como suas propriedades particulares. Por exemplo, complexos com íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} , apresentam propriedades ópticas e espectrais pouco usuais, tais como, tempo de vida de emissão entre micro e milissegundos, linhas de emissão estreitas desde a região do ultravioleta-visível (UV-vis) até infravermelho próximo, regras de seleção bem definidas, absorção via ligante (UV) e emissão via íon bem distinta (visível). Estas e outras propriedades permitem que os complexos com Ln^{3+} sejam projetados para fornecerem compostos e materiais com as mais diversas aplicações como, por exemplo, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), geração de imagens por ressonância magnética, reagentes de deslocamento de RMN, catálise, sondas em fluoroimunoensaios e em imagens por luminescência, além de sensores de íons bioativos.

Uma das características dos íons lantanídeos é a baixa absorvidade molar, o que torna a excitação direta do íon Ln^{3+} pouco eficiente. Então, usa-se um ligante que absorve luz e transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo,

ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. Este fenômeno é conhecido como "efeito antena" e a eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo. [1]

Os complexos com Ln^{3+} contendo ligantes cetonatos, carboxilatos, dentre outros, apresentam uma desvantagem significativa para suas aplicações como sondas ou em materiais e dispositivos luminescentes, pois sofrem degradação sob irradiação na região do ultravioleta (UV). A origem dessa fotodegradação ainda é desconhecida, sendo frequentemente observada a supressão parcial ou completa da luminescência do íon lantanídeo, especialmente, Eu^{3+} . Um mecanismo de proteção contra essa degradação foi proposto e demonstrado recentemente [2], entretanto, não é geral e requer modificações e sínteses elaboradas. Logo, a busca de novos ligantes análogos aos 1,3-dicetonatos tem grande relevância, pois pode viabilizar a aplicação tecnológica destes compostos. De fato, foi demonstrado recentemente [3] que o ligante tpiip, ilustrado na Figura 1, complexa com o íon Eu^{3+} e que a fotoestabilidade do composto formado é significativamente melhorada comparada ao do complexo análogo com 1,3-dicetonato.

Figura 1. Estrutura do 1,3-dibenzoiletanoato ($\text{R} = \text{H}$, DBM) e tetrafenilimidodifosfinato ($\text{R} = \text{H}$, TPIP).



A compreensão e utilização destas propriedades e aplicações dos íons lantanídeos trivalentes dependem de suas estruturas eletrônicas e moleculares em solução, e os métodos de química computacional são ferramentas importantes e complementares às medições experimentais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram utilizados os programas Gaussian09 revisão D.01 e MOPAC2012 para os estudos das estruturas dos complexos $[\text{Ln}(\text{TPIP})_3\text{L}]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$. O potencial efetivo de caroço (ECP) que trata implicitamente os elétrons $4f^n$ foi utilizado para os átomos de lantanídeo e os outros átomos foram descritos com os conjuntos de funções de base 6-31+G(d) e 6-311+G(d,p) na determinação estrutural e dos estados excitados, respectivamente. Como as estruturas dos complexos dependem das interações entre os ligantes, foram testados funcionais da densidade que incluem ou não correções de dispersão. Utilizou-se o programa GaussView 5.0 para a construção e visualização das estruturas moleculares e os seus resultados, tais como, orbitais moleculares, modos vibracionais, densidades de carga, superfícies de potencial eletrostático.

Para os complexos $[\text{Ln}(\text{TPIP})_3\text{L}]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$, em que L = fenantrolina (phen) ou biperidina (bipy), foram incluídos substituintes doadores de elétrons ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{SCH}_3$) e retiradores de elétrons ($-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{CN}$) na posição 4 (*para*) dos anéis aromáticos dos ligantes aniônicos (TPIP e DBM) para determinar seus efeitos na estrutura molecular e, principalmente, nos estados eletrônicos excitados singletos e tripleto.

RESULTADOS

De acordo com os cálculos das estruturas dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{L}]$ e $[\text{Eu}(\text{TPIP})_3\text{L}]$, ilustradas na Figura 2, observou-se que, dentre os métodos semiempíricos, o método Sparkle-AM1 mostrou-se o mais eficiente tanto para o DBM quanto para o TPIP. Isso pode ser observado também nos valores apresentados na Tabela 1.

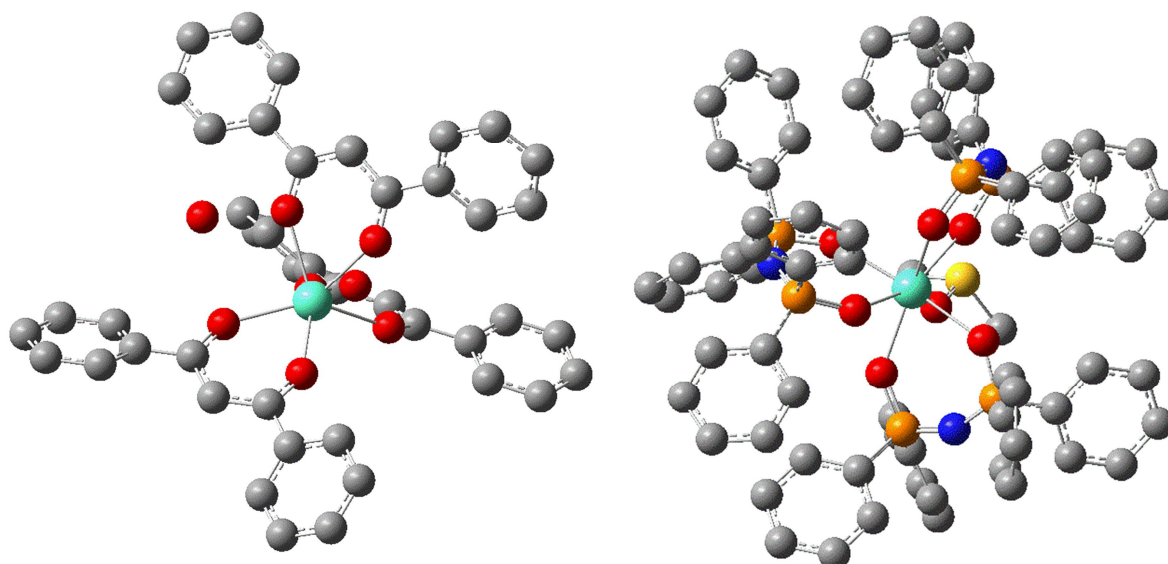


Figura 2. Estrutura dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ M2 (águas no mesmo quadrante) (esquerda) e $[\text{Eu}(\text{TPIP})_3\text{DMSO}]$ (direita) otimizadas com o método Sparkle-AM1. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

Tabela 1. RMS entre as estruturas cristalográficas e calculadas dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{H}_2\text{O}]$ M2 (águas no mesmo quadrante) e $[\text{Eu}(\text{TPIP})_3\text{DMSO}]$.

Método	RMS (Å) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{H}_2\text{O}]$ M2	RMS (Å) $[\text{Eu}(\text{TPIP})_3\text{DMSO}]$
B3LYP	1,956	1,934
PBE1PBE	2,068	0,502
wB97	2,005	Não convergiu
AM1	1,889	1,467
PM3	1,888	1,090

DISCUSSÃO

Em relação ao RMS, apesar do funcional PBE1PBE ter o menor valor para o ligante TPIP dentre os funcionais utilizados, ele possui maior demanda computacional que os métodos semi-empíricos. Por essa razão, utilizou-se o método Sparkle-AM1 no estudo das estruturas em que o ligante auxiliar ($L = \text{DMSO}$) dos complexos $[\text{Eu}(\text{DBM})_3L]$ e $[\text{Eu}(\text{TPIP})_3L]$ foi substituído pelos cromóforos bipyridina (bipy) e fenantrolina (phen) e foram feitas substituições nos anéis aromáticos do DBM e do TPIP com os substituintes $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{CF}_3$ e $-\text{CN}$.

Posteriormente, foi realizada a determinação dos estados eletrônicos excitados com o método INDO/S-CI (ou ZINDO) e o programa ORCA. Para obter um resultado satisfatório, é necessário que a energia de excitação seja positiva. No entanto, para o ligante TPIP com substituinte ciano (CN), observou-se que a energia de excitação foi negativa. Isso provavelmente ocorreu devido a uma falha do método empregado (INDO/S-CI) conhecida como instabilidade tripleto, ou seja, o estado de camada aberta tripleto é mais estável e torna-se o estado fundamental. Para solucionar este problema, deveriam ser feitos cálculos de energia de excitação usando métodos mais sofisticados como o TDDFT, por exemplo. Entretanto, eles apresentam alta demanda computacional e são inviáveis para aplicação nestes complexos. Sendo assim, optamos em desconsiderar os resultados com o substituinte ciano e estamos utilizando outros grupos retirados de elétrons. Nota-se ainda que os resultados calculados para o complexo $[\text{Eu}(\text{TPIP_OCH}_3)\text{bipy}]$ não são fisicamente aceitáveis e estamos verificando se ocorreu algum problema na obtenção da estrutura ou

dos estados eletrônicos. Em relação do DBM, o grupo $-\text{NO}_2$ destacou-se por ser um bom retirador de elétrons e, por esse motivo, causa um deslocamento da banda de absorção do DBM-H de 320 nm para 360 nm, oferecendo controle sobre a eficiência sensibilizadora da luminescência do íon Ln^{3+} (efeito antena).

CONCLUSÕES

De acordo com os cálculos das estruturas dos complexos $[\text{Ln}(\text{TPIP})_3\text{L}]$ e $[\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{L}]$ observou-se que, dentre os métodos semiempíricos, o método Sparkle-AM1 mostrou-se preciso e eficiente tanto para o DBM quanto para o TPIP. Considerando a precisão e a demanda computacional dos métodos analisados, concluímos que o método Sparkle-AM1 é o mais adequado para os estudos destes complexos e de seus derivados. De fato, este método foi então utilizado para otimização das estruturas com substituintes doadores e retiradores de elétrons na posição 4 (*para*) dos anéis aromáticos dos ligantes aniônicos DBM e TPIP. Em relação à estrutura eletrônica dos complexos, a utilização de substituintes retiradores de elétrons promoveu um deslocamento das transições para maiores comprimentos de onda para ambos ligantes, o que pode favorecer o efeito antena.

AGRADECIMENTOS

Ao programa CNPq/PIBIC-UFPE pela concessão da bolsa de Iniciação Científica, ao meu orientador Ricardo Longo pelas orientações e apoio durante a execução do trabalho e aos membros do Laboratório de Química Teórica e Computacional do dQF pela atenção e apoio.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, E. Karpiuk, T. Borowiak, G. Dutkiewicz, *Inorg. Chim. Acta* 387 (2012) 426;
- [2] P. P. Lima, M. M. Nolasco, F. A. A. Paz, R. A. S. Ferreira, R. L. Longo, O. L. Malta, L. D. Carlos. *Chem. Mater.* **25**, 586 (2013).