

# MODELAGEM MOLECULAR DE COMPLEXOS DIMÉRICOS DE ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES E BENZOATOS

Marcelle Mascarenhas Batista<sup>1</sup>; Ricardo Luiz Longo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Estudante do Curso de Bacharelado em Química - CCEN – UFPE; E-mail: marcellebts@gmail.com,

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

**Sumário:** Complexos diméricos com íons lantanídeos tem despertado grande interesse pelas suas diversidades estruturais e propriedades eletrônicas. Estes complexos permitem determinar os efeitos das interações  $\text{Ln}^{3+} \cdots \text{Ln}^{3+}$  nas propriedades estruturais e eletrônicas. Logo, foram realizados cálculos com métodos semi-empíricos e funcional da densidade para determinar as estruturas do complexo  $[\text{Eu}(4\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ . As comparações com a estrutura experimental (cristalográfica) indicaram o método B3LYP como o mais adequado para descrever este complexo, inclusive a assimetria envolvendo os ligantes-ponte. Este método foi então utilizado para determinar as estruturas dos complexos  $[\text{Eu}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$  com  $\text{R} = \text{-SCH}_3, \text{-NH}_2$  e  $\text{-CN}$ . Com estas estruturas, os estados eletrônicos foram calculados com o método semi-empírico ZINDO/S, em que os íons lantanídeos são substituídos por cargas pontuais +3 cada. Os resultados obtidos mostram que os substituintes  $\text{-CN}$  e  $\text{-NH}_2$  causam um deslocamento para o vermelho (maiores comprimentos de onda) nos máximos do espectro de absorção. Entretanto, os cálculos indicam que os estados tripletos com menores energias estão abaixo do estado  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , o que deve suprimir a luminescência do íon lantanídeo. Este pode ser, contudo, um artifício do modelo, pois as cargas pontuais +3 podem causar distorções irreais da densidade eletrônica aos seus arredores.

**Palavras-chave:** dímeros; estados excitados; estruturas; lantanídeos; métodos DFT

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, compostos de coordenação com íons lantanídeos têm sido de grande interesse em pesquisas. Esse enorme interesse se deve ao fato de que esses compostos possuem diversas aplicações que abrangem desde sensores e marcadores luminescentes e detecção de funções celulares *in vivo*, até o esclarecimento das estruturas e funções de enzimas e proteínas, além de servirem como agentes de contraste em imagens por ressonância magnética nuclear [1].

Os complexos com lantanídeos são conhecidos por possuírem importantes propriedades espectroscópicas e magnéticas, especialmente no que se diz respeito a sua luminescência. A blindagem dos elétrons  $4f^n$  nos íons  $\text{Ln}^{3+}$  faz com que sejam fracamente afetados pelo campo dos ligantes e, portanto, as transições f-f em complexos com  $\text{Ln}^{3+}$  fornecem bandas de emissão estreitas e bem distintas [2]. Complexos diméricos com íons lantanídeos do tipo  $\text{Ln}^{3+}(1)\text{-P-Ln}^{3+}(2)$ , em que P é um ligante ponte, são plataformas ideais para estudar as interações  $\text{Ln}^{3+}(1) \cdots \text{Ln}^{3+}(2)$  e determinar que fatores estruturais e eletrônicos são relevantes para a propriedade de interesse. Note que os íons lantanídeos podem ser iguais,  $\text{Ln}^{3+}(1) = \text{Ln}^{3+}(2)$  ou diferentes,  $\text{Ln}^{3+}(1) \neq \text{Ln}^{3+}(2)$ , fornecem assim homodímero e heterodímero, respectivamente.

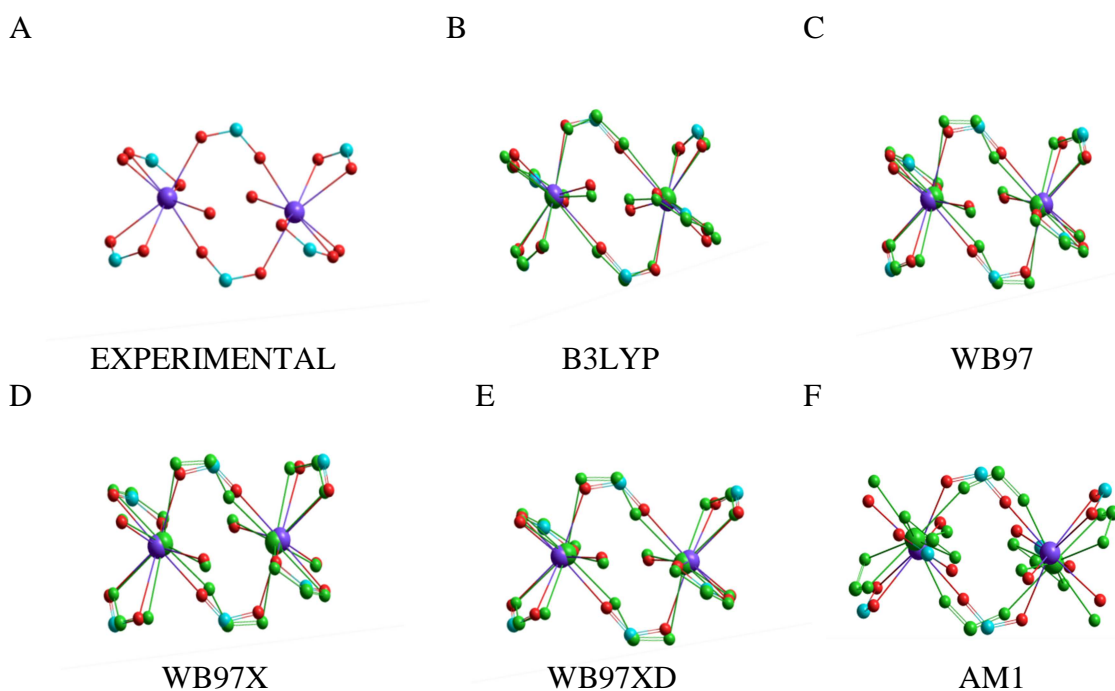
É importante ressaltar que a magnitude da interação  $\text{Ln}^{3+} \cdots \text{Ln}^{3+}$  afeta de maneira diferente as propriedades espectrais e magnéticas. Por exemplo, se a interação entre os íons for muito forte o sistema passa a ter um comportamento do tipo diatômico em que as unidades  $\text{Ln}^{3+}(1)$  e  $\text{Ln}^{3+}(2)$  não podem ser tratadas isoladamente. No outro extremo temos

que a interação  $\text{Ln}^{3+}(1)\cdots\text{Ln}^{3+}(2)$  é tão fraca que as unidades  $\text{Ln}^{3+}(1)$  e  $\text{Ln}^{3+}(2)$  podem ser tratadas independentemente. Logo, para compreendermos os sistemas com diferentes comportamentos é necessário realizar, por exemplo, modelagem computacional das estruturas e dos estados eletrônicos. Tais considerações e análises ainda não estão presentes na literatura e constituem um dos aspectos originais deste trabalho.

### METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

Partindo da estrutura cristalográfica de raios-X do dímero  $[\text{Eu}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$  ( $\text{R} = \text{-SCH}_3$ ), ilustrada Figura 2A, foram realizados cálculos de otimização de geometria utilizando métodos semi-empíricos Sparkle-AM1 e de funcional da densidade B3LYP, wB97, wB97X, wB97X-D, utilizando o conjunto de base e o ECP MWB52 para o  $\text{Eu}^{3+}$  e MWB53  $\text{Gd}^{3+}$ . Para os outros elementos, os conjuntos de base utilizados foram: 6-31G para C e H, 6-31G para S; e 6-31+G para O. Foram então realizadas comparações entre as estruturas calculadas e a estrutura obtida por cristalografia de raios-X para obtermos a similaridade entre duas estruturas, baseado no RMS da superposição entre as estruturas, usando o programa HyperChem. Foram obtidas as geometrias dos complexos com os substituintes  $\text{R} = \text{-SCH}_3$ ,  $\text{-NH}_2$  e  $\text{-CN}$  utilizando com o funcional B3LYP. Estas estruturas foram utilizadas em cálculos com o método semi-empírico INDO/S-CIS (ou ZINDO/S) implementado no programa ORCA, que fornecem as energias de transição e forças de oscilador. Nestes cálculos, os íons lantanídeos são substituídos por cargas pontuais +3 cada, colocadas nas suas respectivas posições nos complexos.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 1.** Comparação da assimetria da estrutura em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo  $[\text{Eu}(4\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$  obtidas com os diferentes métodos.

$$\text{PA} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right) \quad \text{Equação 1}$$

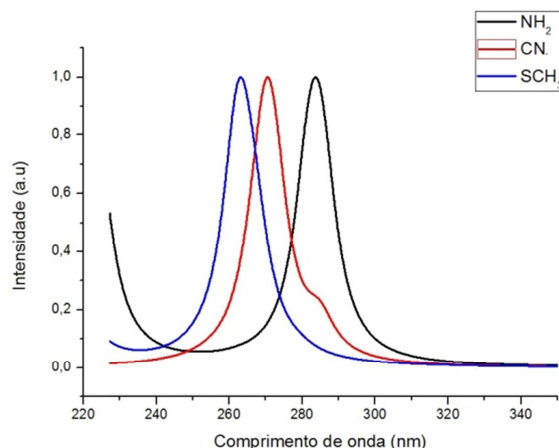
**Tabela 1.** Parâmetros geométricos do poliedro de coordenação do dímero  $[\text{Eu}(4\text{-CH}_3\text{S-}$

$C_6H_4-COO)_3(DMSO)(H_2O)]_2$ . Os ângulos  $\theta$ ,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  (em graus  $^\circ$ ) descrevem as orientações dos ligantes-ponte (em  $\text{\AA}$ ) estão descritos na Figura 3. O parâmetro de assimetria (PA) é calculado pela Equação 1. RMS (em  $\text{\AA}$ ) descreve a sobreposição entre a estrutura experimental (cristalográfica) e a calculada.

Método	Eu–Eu ( $\text{\AA}$ )		$\theta$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	PA	RMS
Experimental	4,646	L1	83,8	84,7	40,0	0,23	0
		L2	83,8	84,7	40,0	0,23	
B3LYP	4,730	L1	86,5	75,6	46,0	0,10	0,28
		L2	86,3	75,9	45,7	0,11	
wB97	4,244	L1	79,8	95,5	23,5	0,72	0,24
		L2	79,8	95,5	23,5	0,72	
wB97X	4,248	L1	79,8	95,3	23,6	0,71	0,24
		L2	79,8	95,3	23,6	0,71	
wB97XD	4,146	L1	79,5	97,4	21,5	0,83	0,24
		L2	79,5	97,4	21,5	0,83	
Sparkle-AM1	5,110	L1	89,7	59,5	56,6	0,006	1,63
		L2	89,8	59,5	56,6	0,002	

Na estrutura determinada por cristalografia de raios-X (experimental) para o complexo com o íon trivalente, os ligantes que participam da ponte estão coordenados de forma assimétrica e os ângulos  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  são diferentes. O ângulo  $\theta$  também descreve a simetria da ponte, pois quanto mais distante de  $90^\circ$  mais assimétrica será a estrutura. O critério utilizado foi em relação ao ângulo  $\theta$  em que quanto mais distante do ângulo de  $90^\circ$  mais assimétrica será a estrutura calculada. Os métodos wB97, wB97X e WB97XD (Figura 1 C, D e E) forneceram estruturas bastante assimétrica em relação a experimental, pois os ângulos  $\theta$  são menores que os experimentais e os valores de PA são distantes de zero. O método Sparkle-AM1 forneceu uma estrutura simétrica, possivelmente devido ao fato da parametrização deste método incluir somente compostos monoméricos contendo íons lantanídeos coordenados aos carboxilatos, geralmente de forma bidentada simétrica. Observou-se que o método B3LYP fornece também uma estrutura assimétrica para os ligantes na ponte, consistente com a estrutura experimental, conforme a Figura 1B. Por estas análises é possível observar que dentre todas as distâncias calculadas, o valor Eu–Eu determinado pelo método B3LYP é o mais próxima da experimental, assim como os valores de PA e RMS. Também foi obtida a estrutura do dímero  $[Eu(4-CH_3S-C_6H_4-COO)_3(DMSO)(H_2O)]_2$  com o método B3LYP e a sobreposição do poliedro de coordenação com o complexos de  $Eu^{3+}$  forneceu um valor de RMS de 1,68  $\text{\AA}$ , tal que os complexos são isoestruturais.

Os espectros de absorção eletrônica calculadas para os complexos  $[Eu(4-R-C_6H_4COO)_3(DMSO)(H_2O)]_2$  ( $R = -NH_2, -CN$  e  $-SCH_3$ ) estão apresentados na Figura 3. Observa-se que a mudança do substituinte causa um deslocamento do máximo para maiores comprimentos de onda comparado com o  $-SCH_3$  ( $\lambda \sim 260$  nm). Por exemplo, para  $R = -CN$  o máximo é deslocado para um maior comprimento de onda ( $\lambda \sim 270$  nm), entretanto, há o aparecimento de uma banda deslocada ainda mais para o vermelho ( $\lambda \sim 290$  nm), sugerindo que o  $-CN$  atua como um bom retirador de elétrons. O deslocamento para o vermelho devido ao  $-CN$  pode não ser completamente visível, provavelmente, devido ao fato do ligante possuir algumas transições proibidas e isso faz com que a força de oscilador seja bastante baixa ou próxima de zero, não sendo possível observar, no espectro, bandas com determinadas energias.



**Figura 3.** Espectros eletrônicos de absorção do dímero  $[\text{Eu}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_2]$  com  $\text{R} = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{CN}$  e  $-\text{SCH}_3$ . Método INDO/S-CIS//B3LYP.

Os substituintes  $\text{R} = -\text{SCH}_3$  e  $-\text{NH}_2$  atuam como doadores de elétrons, em que o ligante com  $\text{R} = -\text{SCH}_3$  apresenta um comprimento de onda menor ( $\lambda \sim 260$  nm) em relação ao ligante com  $\text{R} = -\text{NH}_2$  ( $\lambda \sim 290$  nm). Analisando as cargas de Mulliken ( $q$ ) no anel benzênico, observa-se em que para o ligante com  $\text{R} = -\text{SCH}_3$  temos  $q = -0,8e$ , enquanto que para o ligante com  $\text{R} = -\text{NH}_2$  temos  $q = -0,1e$ . Assim, como a carga para o ligante com  $\text{R} = -\text{SCH}_3$  foi mais negativa que a do ligante com  $\text{R} = -\text{NH}_2$ , temos que o  $-\text{SCH}_3$  está atuando como melhor doador de elétron e o máximo de absorção está deslocado para o azul comparado ao substituinte  $-\text{NH}_2$ .

Outro resultado relevante é que todos os estados tripletos calculados apresentam energias menores que a do estado emissor  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Dessa forma, os complexos não devem ser luminescentes, contradizendo as observações experimentais. Uma possível fonte de erro está na substituição dos dois íons  $\text{Eu}^{3+}$  por cargas pontuais  $+3$  cada, o que pode causar distorções muito grandes e irreais das densidades eletrônicas dos grupos próximos ao carboxilato.

### CONCLUSÕES

O funcional B3LYP foi o mais adequado para fornecer a estrutura do complexo  $[\text{Eu}(4\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Os espectros de absorção mostram dependência com a natureza doadora ou retiradora de elétrons dos substituintes. Os níveis tripletos calculados ficaram abaixo do nível  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , possivelmente devido ao modelo utilizado que substitui os íons  $\text{Eu}^{3+}$  por cargas pontuais  $+3$  cada.

### 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 LQTC-dQF pela atenção e apoio.

### REFERÊNCIAS

- [1] Paris, J.; Gameiro, C.; Humblet, V.; Mohapatra, P. K.; Jacques, V.; Desreux, J. F.; *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5092.  
[2] Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Química Inorgânica*, 3a. ed., Bookman, 2003, 351-354.