



Modelagem Computacional do Complexo tris-dipicolinato de Térbio (III): $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$

Ariane C. A. Souza ^{1*}; Eduardo C. Aguiar ¹.

Unidade Acadêmica de Belo Jardim (UABJ), Universidade Federal Rural de Pernambuco.

* ariane.casouza@ufrpe.br

Palavras-Chave: Ácido Dipicolínico, Térbio, Modelagem Computacional.

Introdução

Os íons de lantanídeos (Ln^{3+}) são amplamente utilizados em diversas áreas, como catalisadores, testes imunológicos e materiais que emitem luz, graças à interação entre sua configuração eletrônica e o contexto químico em que se encontram. A principal aplicação dos íons Ln^{3+} está em suas características luminescentes, que oferecem uma gama de usos e contribuem para o valor do produto final. No ano de 2012, os materiais luminescentes feitos com terras raras representaram cerca de 8% do peso total das terras raras mineradas anualmente. No entanto, esses materiais corresponderam a aproximadamente 33% do valor de mercado total, o que equivale a cerca de 1,5 a 2 bilhões de dólares. (BÜNZLI, 2015). Tesfaye e colaboradores (TESFAYE; PENG; ZHANG, 2021) Estima-se o crescente uso de compostos baseados em íons lantanídeos, levando em consideração sua aplicação em smartphones (com até 0,25 g por unidade) e veículos elétricos (com cerca de 15 kg por unidade). Além disso, especialistas alertam para a importância da recuperação desses metais durante os processos de reciclagem. A emissão de luz por compostos baseados em Ln^{3+} ocorre por meio da luminescência, que envolve a excitação e o decaimento de elétrons entre os níveis de energia do átomo, composto ou material envolvido.

Compostos de coordenação de íons lantanídeos têm ampla aplicação. Uma delas envolve seu rendimento quântico e a vida útil desses compostos que dependem da combinação entre os lantanídeos e os ligantes, bem como dos seus níveis de energia específicos. Um exemplo é o complexo de térbio com ácido 2,6-dipicolínico (DPA), que apresenta uma vida útil longa (cerca de 2,2 ms) e um alto rendimento quântico (21%), sendo a identificação de impressões digitais um de seus usos, justamente por conta da diferença de níveis de energia. (HAUSER; KNUPP; OFFICER; 2015). Estas aplicações se baseiam, especialmente, nas propriedades luminescentes destes compostos, assim, o entendimento dos processos que regem tais propriedades são importantes para a racionalização e proposição de novos materiais luminescentes.

O DPA, como ligante é dado pelo ácido dipicolínico desprotonado, é um composto químico presente naturalmente nos endósporos bacterianos. Sua estrutura consiste em um anel de piridina e dois grupos carboxila. Essa configuração cria condições ideais para a formação de complexos moleculares por meio de interações não covalentes (como ligações de hidrogênio), tornando o ácido um bom agente de co-cristalização. A proximidade dos grupos carboxila e o átomo de nitrogênio aromático permite a ligação com moléculas de água ou cátions metálicos, como o cálcio (BANKIEWICZ; WOJTULEWSKI; 2019). Este apresenta sítios de mono, bi e tridentados sendo este último o preferencial para a conformação do composto de coordenação pois apresenta maior estabilidade uma análise detalhada foi realizada sobre as características fotofísicas dos compostos de coordenação centrados no íon Ln , em estado sólido de complexos tris-dipicolinato que apresentam diferentes contra-íons. E por isso deve-se levar em consideração a importância vital das moléculas de água na segunda camada de coordenação. Tais complexos, pertencentes à família dos lantanídeos, são cruciais para a química de coordenação e desempenham papéis significativos em campos como a luminescência e a área médica. (SALAAM; N'DALA-LOUIKA; ET. AL.).

Material e Métodos

As estruturas de interesse foram desenhadas no programa Gaussview e tiveram suas geometrias otimizadas, inicialmente, com o método semiempírico AM1 e, posteriormente, com Teoria do Funciona da Densidade com o funcional híbrido ω B97xD, conjunto de funções de base def2tzvp e potencial efetivo de caroço MWB54 para o Tb(III). Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 09 e seus critérios padrão de convergência.

Realizou-se a análise conformacional do ácido dipicolínico avaliando as principais orientações dos grupos ácidos para identificar geometria com maior estabilidade no nível de cálculo AM1 e ω B97xD/def2tzvp.

O ligante DPA, teve sua estrutura otimizada e foi utilizado para a construção do complexo $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{3-}$ que também teve sua geometria otimizada ao nível ω B97xD/def2tzvp/MWB54. A energia de complexação, ΔE , foi calculada de acordo com a equação 01, abaixo.

$$\Delta E = E_{\text{comp}} - (E_{\text{Tb}} + \sum E_{\text{ligantes}}) \quad \text{Equação 01}$$

Onde E_{comp} é a energia total do complexo, E_{ligantes} é o somatório da energia dos ligantes isolados e E_{Tb} a energia do íon isolado.

Resultados e Discussão

O DPA possui dois grupos $-\text{OH}$ que possuem baixa barreira de rotação, possibilitando a estabilização do complexo. Estas estruturas conforme mostra o figura 1, onde estão representados os diferentes níveis de energia dos ligantes. O confôrmero IX é o mais estável, este por conta de suas estruturas se encontrarem alternadas, não tento a parte eletropositiva alinhada com a área da eletronegativa da outra extremidade do DPA, mas, para fins de comparação, foi tomado como referência o composto IV, pois ele é preferível para realizar as ligações com os lantanídeos por conta de seu ângulo de ligação, este possuindo energia relativa 314,543 kJ/mol.

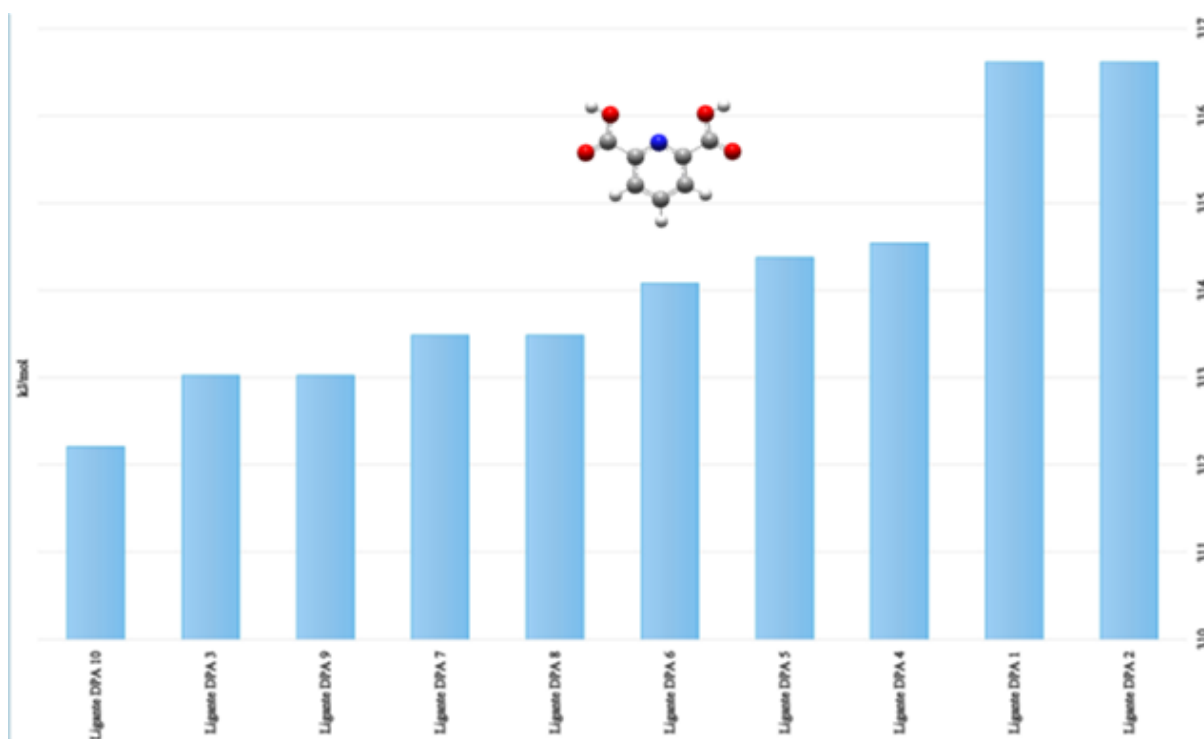


Figura 1: gráfico com energias de ligação.

Esta estrutura é a mais estável pois as posições dos grupos carbonila estão alternadas e alinhadas prontas para fazer a ligação. A conformação mais energética é a II, apresentando 316,619 kJ/mol, devido ao alinhamento das duas extremidades eletropositivas causando alta repulsão.

A coordenação do DPA com íons Ln se dá na forma desprotonada do ligante DPA e, como relatado na literatura, ocorre formando complexos número de coordenação 9, preferencialmente (SALAAM; N'DALA-LOUIKA; ET. AL.), para então serem regidos com os contrários apresentando graus de luminescência, a depender do íon central. A modelagem computacional do complexo $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$, figura 02, mostra que o íon central tem número de coordenação 9, e que não apresenta outras conformações estáveis.

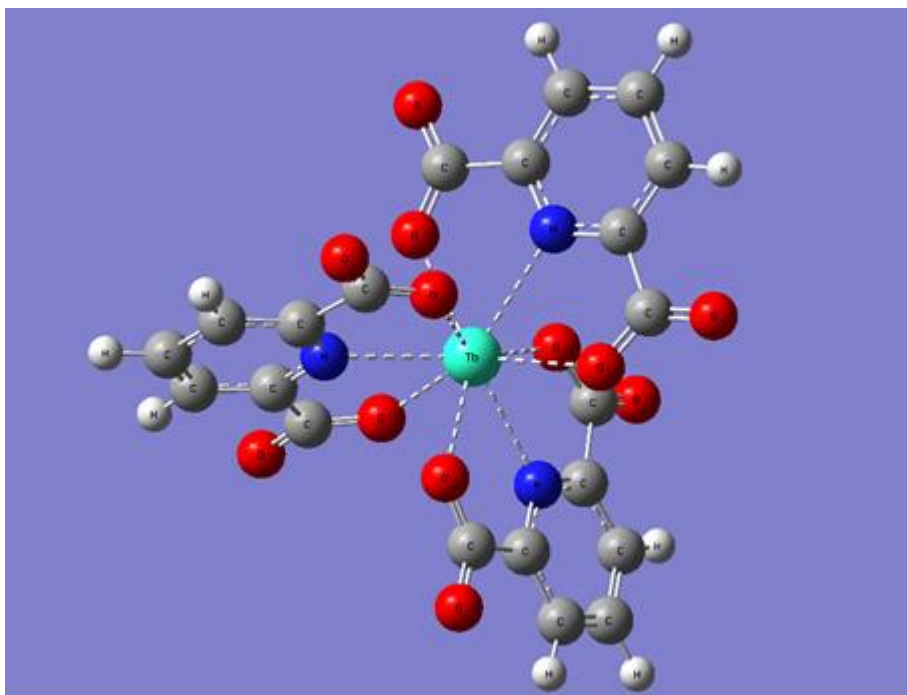


Figura 2: Modelagem computacional do composto $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$

O poliedro de coordenação se apresenta no grupo pontual D_3 , tendo geometria próxima à “triplamente trigonal prismático encapado” apresentando leves instabilidades. Os parâmetros geométricos do poliedro de coordenação são apresentados na tabela 01, tendo as distâncias Ln–O e Ln–N valores médios iguais a 2,474 Å e 2,585 Å, respectivamente, o que está de acordo com outros complexos similares com európio sintetizados por Salaam, N'Dala-Louika, Balogh em seu estudo sobre estruturas de complexos de lantanídeos com tris-dipicolinato. (SALAAM; N'DALA-LOUIKA; ET. AL.).

Tabela 01. Dados geométricos, em Å, calculados para o $[Tb(DPA)_3]^{3-}$, em fase gás e solvatado por água entre parênteses, e experimentais do seu análogo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$.

Calc.		Exp.			
Ligação	$[Tb(DPA)_3]^{3-}$	Ligação	$[Eu(DPA)_3](4)$	Ligação	$[Eu(DPA)_3](5)$
Tb-O(42)	2,478 (2,4582)	Eu - O	2,459	Eu - O	2,472
Tb-O(12)	2,477 (2,4559)		2,473		2,485
Tb-O(45)	2,474 (2,4556)		2,451		2,423
Tb-O(27)	2,472 (2,4562)		2,455		2,426
Tb-O(30)	2,473 (2,4577)		2,438		2,425
Tb-O(15)	2,474 (2,4586)		2,482		2,426
Média: 2,474 (2,4569)		Média: 2,456 A		Média: 2,443 A	
Tb-N(39)	2,586 (2,5712)	Eu-N	2,535 A	Eu-N	2,534 A
Tb-N(9)	2,585 (2,5704)		2,539 A		2,537 A
Tb-N(24)	2,584 (2,5715)		2,543 A		2,548 A
Média: 2,585 (2,5712)		Média: 2,539 A		Média: 2,540 A	

* Dados para o complexo $[Eu(DPA)_3]^{3-}$ (SALAAM; N'DALA-LOUIKA; ET. AL.)

Analisando as distâncias geométricas entre o composto sintetizado e os dados experimentais obtidos por Salaam, N'Dala-Louika e Balogh em seu estudo sobre estruturas de complexos de lantanídeos com tris-dipicolinato, observa-se que os desvios médios são inferiores a 1%. Essa constatação sugere que a metodologia aplicada é adequada para o complexo em questão. Além disso, no espectro de UV-Vis, apenas as transições que envolvem estados singletos (estados 'S', nos quais a soma de todos os spins é igual a 0, resultando em multiplicidade 1) são observadas. Isso ocorre porque as transições que envolvem estados tripletos (estados 'T', nos quais a soma de todos os spins é igual a 1, resultando em multiplicidade 3 são proibidas por razões de spin). Em outras palavras, uma transição eletrônica por absorção ou emissão de luz deve preservar o estado de spin.

Conclusões

Os resultados geométricos mostram que a metodologia aplicada é adequada para o estudo do sistema em questão. O ligante dipicolinato apresentou coordenação por três átomos, conferindo número de coordenação 9 para o complexo, condizente com os complexos de íons lantanídeos trivalentes. Os próximos passos são completar e avaliar os dados espectroscópicos e realizar o estudo de transferência de energia entre ligantes e Tb(III) para interpretar o processo de luminescência do complexo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Pró-Reitoria de Pós-Graduação da UFRPE pelo apoio.

Referências

I. M. Alaoui and E. R. Menzel. Emission enhancement in terbium-ruhemann's purple complexes. Forensic Science International, 66(3):203–211, 1994.



I. M. Alaoui and E. R. Menzel. Substituent effects on luminescence enhancement in europium and terbium ruhemann's purple complexes. *Forensic Science International*, 77(1–2):3–11, Jan 1996.

B. L. An, J. Q. Ye, M. L. Gong, X. H. Yin, Y. S. Yang, X. G. Zheng, S. Z. Deng, and N. S. Xu. Luminescence and thermal stability of sodium tris(pyridine dicarboxylate) terbate(iii) complex incorporated in silica matrix by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 36(7–8):1335–1346, 2001.

A. A. Ansari, K. M. Aldajani, A. N. AlHazaa, and H. A. Albrithen. Recent progress of fluorescent materials for fingermarks detection in forensic science and anti-counterfeiting. *Coordination Chemistry Reviews*, 462:214523, Jul 2022.

R. S. d. Araújo, G. A. B. d. Souza, D. A. Vieira, C. S. Fernandes, and F. C. L. Ferreira. Marcadores forenses para revelação de digital com sangue: uma breve revisão. *Research, Society and Development*, 11(11):e38111133371, 2022.

B. Bankiewicz and S. Wojtulewski. Two new cocrystals of the dipicolinic acid. hirshfeld atom refinement of crystal structures and quantum theory of atoms in molecules analysis of molecular complexes. *Crystal Growth and Design*, 19(12):6860–6872, 2019. 4