

ESTUDO TEÓRICO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE ÍONS Zn(II) COM LIGANTES DERIVADOS DO DFO.

Pedro L. Q. Martins¹; Eduardo C. Aguiar²

¹*pedro.luizm@ufrpe.br*

²*eduardo.aguiar@ufrpe.br*

Palavras-Chave: DFO, modelagem computacional, impressões digitais.

Introdução

A Química Forense se preocupa em identificar e realizar análises em evidências presentes em cenas de crime. Dentre as evidências de maior interesse destacamos as impressões digitais latentes (IDL), que são marcas invisíveis a olho nu e que dependem de agentes de revelação para a sua visualização. Essa revelação se baseia em reações específicas do agente revelador com as secreções das mãos e produzem compostos coloridos e/ou luminescentes. Um dos agentes reveladores mais antigos é a ninidrina (NIN) que reage com aminas primárias e secundárias para produzir um composto púrpura conhecido como “púrpura de Ruhemann” (Figura 1a) (CHAMPOD *et al.*, 2004).

A procura por novos materiais que possibilitem a melhoria na revelação e/ou estabilização da IDL é alvo de pesquisas ao longo dos anos. Compostos baseados na ninidrina vêm sendo utilizados neste sentido, sendo a 1,8-diazafluoren-9-ona bastante utilizada para substratos porosos (papel e madeira, por exemplo) (ARAÚJO *et al.*, 2022). A estrutura do cromóforo do DFO resultante da reação com aminoácido, e alvo deste trabalho de pesquisa, é apresentado na Figura 1b. Outra abordagem para melhoria das IDL reveladas é o pós-tratamento com íons metálicos, em especial Zn(II), Cd(II), Eu(III) e Tb(III) (ALAOUI; MENZEL, 1996; CONN *et al.*, 2001; LENNARD *et al.*, 1988), a coordenação com tais íons promove o contraste e estabilidade da IDL revelada. O aumento da intensidade de absorção e deslocamento para o azul da principal banda de absorção no UV-Vis é uma consequência da complexação com íons metálicos. De acordo com a literatura, o fator que permite essa melhor percepção está ligado à planaridade entre as cadeias dos complexos em virtude da influência dos íons metálicos formados (MENZEL; BARTSCH; HALLMAN, 1990; RODRIGUES; AGUIAR, 2020).

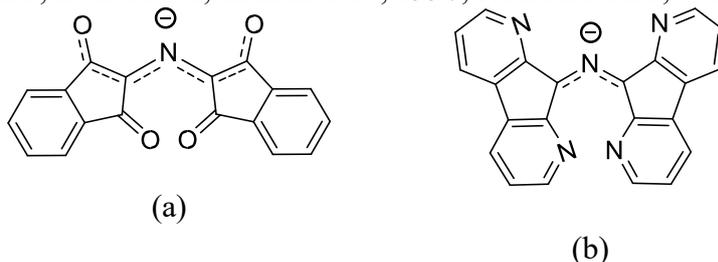


Figura 1. Estrutura dos cromóforos (a) RP e (b) DFYADF.

A modelagem computacional destes sistemas moleculares tem por objetivo a investigação das características geométricas, eletrônicas e termodinâmicas desses compostos,

de forma a racionalizar os aspectos que regem a(s) propriedade(s) de interesse e, assim, sugerir novos aprimoramentos das técnicas sem o custo de tempo e recursos em laboratório para os estudos exploratórios. Trabalhos recentes demonstraram, de forma computacional, a efetividade de complexos metálicos derivados do Púrpura de Ruhemann (RP), comprovando por meio de suas bandas de energia, suas características vibracionais e termodinâmicas, que os compostos metálicos aumentam sua visualização no uso prático, tendo em visto que o RP já é utilizado para essa finalidade (CARNEIRO NETO *et al.*, 2018; MOURA JR *et al.*, 2021; RODRIGUES; AGUIAR, 2020).

Este trabalho tem por objetivo a realização de estudos computacionais para a avaliação energética, espectroscópica e termodinâmica do cromóforo derivado do DFO em complexos com de Zn(II) com ligantes água e/ou cloreto, simulando a aplicação de uma solução de $ZnCl_{2(aq)}$ à IDL revelada com DFO. O estudo tem como base dados experimentais disponíveis na literatura para complexos metálicos a base do DFO, incluindo produtos com o zinco (CONN *et al.*, 2001). A análise computacional desses dados ajuda a fazer uma comparação e averiguação dos dados experimentais, dando ênfase a essa área de pesquisa que tanto tem evoluído.

Material e Métodos

Os ligantes DFYADF e H_2O foram completamente otimizados sem restrição de simetria e tiveram suas frequências harmônicas calculadas para garantir que sejam estruturas de mínimo de energia, sem modos vibracionais com frequências imaginárias, e para a obtenção dos dados termodinâmicos. Os complexos estudados foram construídos a partir das espécies isoladas já otimizadas e sua estrutura final foi completamente otimizada e suas frequências harmônicas calculadas. Além disso, todas as estruturas estudadas tiveram seu espectro eletrônico calculado.

As estruturas foram construídas no programa GaussView 5.0 e todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian 09, utilizando o nível de cálculo $\omega B97X-D/def2-TZVP$, potencial efetivo de caroço LanL2DZ para o Zn(II) e o modelo de solvatação implícita IEFPCM para simular a solvatação com metanol. Os espectros eletrônicos foram calculados no mesmo nível de cálculo com o método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT).

A energia de complexação, assim como as variações dos parâmetros termodinâmicos, foi calculada pela aproximação da supermolécula:

$$\Delta_c P = P_{complexo} - \left(P_{metal} + \sum P_{ligantes} \right)$$

onde P representa a propriedade calculada do complexo e das espécies isoladas. A energia de complexação relativa $\Delta_c E_{rel}$ de cada complexo foi calculada como sendo a energia de complexação da espécie menos a energia de complexação do sistema mais estável.

A porcentagem de presença de cada uma das espécies no meio reacional foi estimada pela distribuição de Boltzmann considerando a energia de complexação relativa ($\Delta_c E_{rel}$):

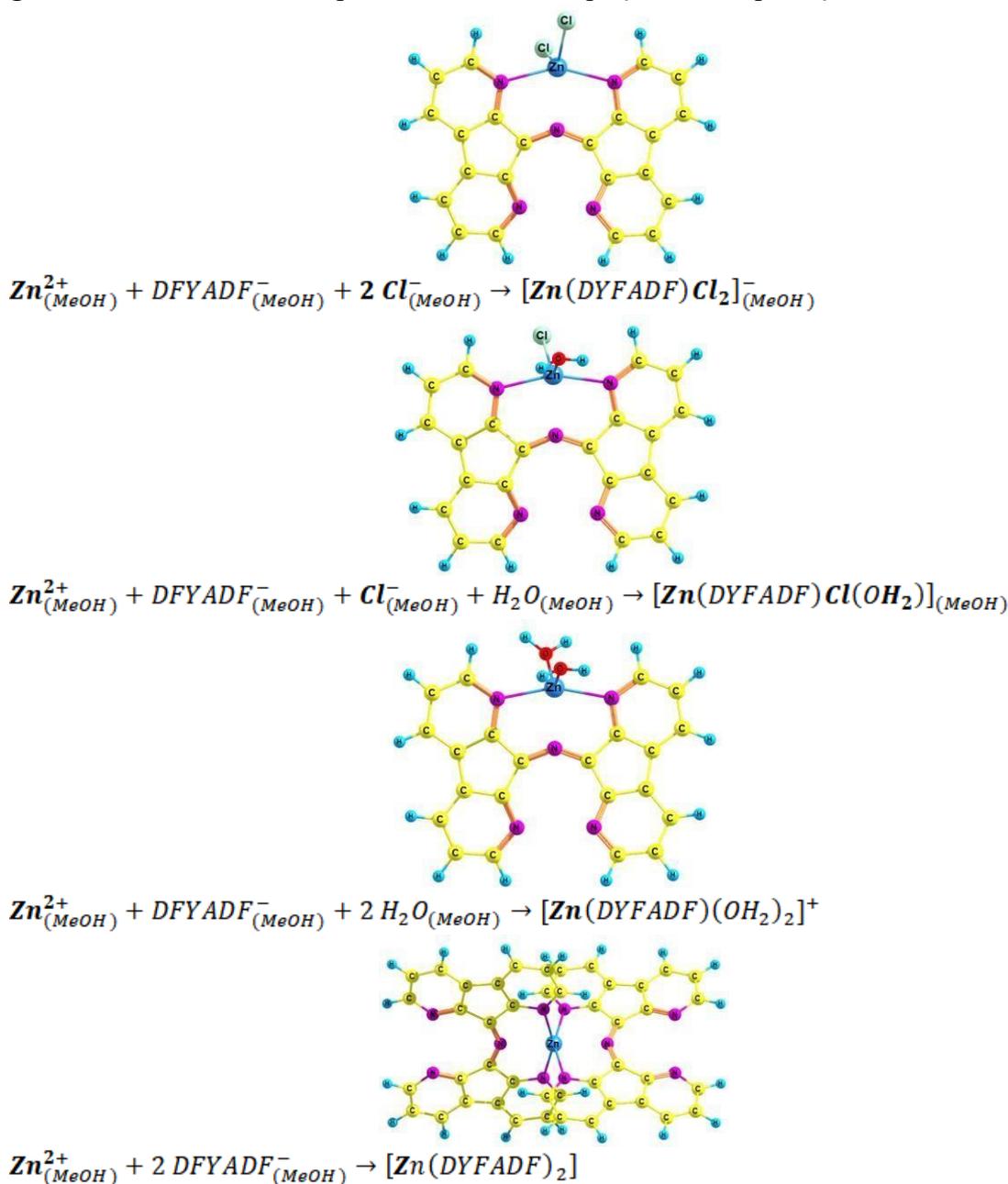
$$P_i = \frac{e^{-\frac{\Delta_c E_{rel}(i)}{RT}}}{\sum_j e^{-\frac{\Delta_c E_{rel}(j)}{RT}}}$$

Resultados e Discussão

As geometrias calculadas se apresentaram em conformidade com os dados experimentais demonstrando que nível de cálculo utilizado é adequado para a previsão das propriedades. Esta mesma metodologia já foi aplicada com sucesso em sistemas equivalentes (CARNEIRO NETO *et al.*, 2018; MOURA JR *et al.*, 2021; RODRIGUES; AGUIAR, 2020).

As reações dos processos estudados são apresentadas abaixo assim como a geometria dos complexos formados (Figura 2). O ligante DFYADF é tridentado, ligando-se ao Zn(II) por três átomos de nitrogênio, isto confere o número de coordenação (NC) 5 para os complexos em geometria bipiramidal trigonal distorcida, exceto para o $[Zn(DYFADF)_2]$ que tem NC igual à 6 e geometria octaédrica distorcida.

Figura 2. Geometria dos complexos estudados e equação de complexação.



A pesquisa se encontra em desenvolvimento, sendo apresentados resultados parciais obtidos até o momento, faltando a finalização dos cálculos vibracionais para o complexo $[Zn(DYFADF)_2]$ para realização dos estudos termoquímicos. Assim, a estabilidade dos complexos foi avaliada com base na variação de energia total (energia interna) dos complexos, conforme a Equação 1. Neste sentido, todos os processos avaliados apresentaram variação negativa de energia total, sendo a variação mais negativa observada para a complexação do $[Zn(DYFADF)_2]$ ($dE_c = -458,79$ kJ/mol) e menos negativa para o complexo $[Zn(DYFADF)(OH_2)_2]^+$ ($dE_c = -328,00$ kJ/mol). Tomamos como referência o primeiro complexo e a energia de complexação relativa para todos os processos foi calculada a partir deste.

O complexo $[Zn(DYFADF)_2]$ apresentou a energia de complexação mais negativa ($\Delta_c E = -458,79$ kJ/mol), sendo o mais estável e, portanto, as energias de complexação relativas dos demais complexos foram calculadas tomando por base esse valor. O complexo menos estável foi o complexo catiônico diaqua – $[Zn(DYFADF)(OH_2)_2]^+$. Essa diferença se dá, principalmente, pelas cargas dos ligantes, os complexos em que os ligantes são carregados têm maior estabilidade. Todos os processos estudados se mostraram exotérmicos, exergônicos e com variações positivas de entropia. Os valores brutos utilizados e os calculados para as energias e parâmetros termodinâmicos são apresentados na tabela 01 e 02, respectivamente, abaixo.

Tabela 01. Dados brutos com unidades energia em Hartree (Eh). Todos os compostos estão em mistura com etanol (MeOH).

Isolados	<i>E</i>	<i>H</i>	<i>G</i>	<i>S</i>
DFYADF	-1119,4508	-1119,1396	-1119,2058	-0,2216938
Cl	-460,3839	-460,3816	-460,3990	-0,0583029
H ₂ O	-76,4451	-76,4198	-76,4412	-0,0718230
Zn(II)	-65,2511	-65,2487	-65,2670	-0,0611705
$[Zn(DFYADF)Cl_2]^-$	-2105,6254	-2105,3034	-2105,3828	-0,2663794
$[Zn(DFYADF)Cl(OH_2)]$	-1721,6752	-1721,3279	-1721,4073	-0,2665236
$[Zn(DFYADF)(OH_2)_2]^+$	-1337,7169	-1337,3442	-1337,4245	-0,2695020
$[Zn(DFYADF)_2]$	-2304,3275	—	—	—

Tabela 02. Resultados energéticos e termodinâmicos para o processo de complexação, em kJ/mol. Exceto para a variação de entropia de complexação ($\Delta_c S$) apresentada em $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e para a população do sistema (adimensional).

Sistema	$\Delta_c E_{rel}$	$\Delta_c H$	$\Delta_c G$	$\Delta_c S$	P_i
$[Zn(DFYADF)Cl_2]^-$	+50,13	-398,71	-294,53	+349,43	$1,65 \cdot 10^{-9}$
$[Zn(DFYADF)Cl(OH_2)]$	+79,86	-362,65	-248,00	+384,55	$1,02 \cdot 10^{-14}$
$[Zn(DFYADF)(OH_2)_2]^+$	+130,79	-305,24	-182,33	+412,22	$1,22 \cdot 10^{-23}$
$[Zn(DFYADF)_2]$	0,00	—	—	—	—

Termodinamicamente, para os processos em que os cálculos vibracionais foram bem-sucedidos, observa-se a sua espontaneidade pela energia livre de Gibbs abaixo de zero. É



interessante observar que essa espontaneidade é uma combinação sinérgica da liberação de calor ($dH < 0$) e do aumento da entropia ($dS > 0$). Com esses dados coletados, algumas conclusões podem ser tomadas. De início, todas as variações de entalpia descritas mostram um caráter exotérmico das reações. Junto a isso, há um caráter de diminuição da entropia. O processo que libera mais energia é o $[Zn(DFYADF)Cl_2]^-$ ($dH = -398,71$ kJ/mol) e o que libera menos energia é o $[Zn(DFYADF)(OH_2)_2]^+$ ($dH = 305,24$ kJ/mol). Isso se deve ao processo de complexação ter como principal força motriz a atração eletrostática e tem uma contribuição covalente menor, assim, a interação entre espécies iônicas deve ter maior liberação de energia como observado.

Devido à grande diferença de energia de complexação entre as espécies estudadas, a população relativa entre os sistemas mostrou grande proeminência de $[Zn(DYFADF)_2]$ e quase não prevendo a formação dos demais complexos, que apresentaram populações relativas muito próximas de zero. Deste modo, os resultados indicam que o complexo a ser formado com o agente de revelação de impressões digitais latentes, DFO, com pós-tratamento com solução de cloreto de zinco é o $[Zn(DYFADF)_2]$.

É importante destacar que os dados termodinâmicos para o $[Zn(DYFADF)_2]$ ainda não foram completamente calculados, pois a pesquisa ainda se encontra em andamento. Da mesma maneira, os resultados calculados para os espectros eletrônicos (UV-Vis) e vibracionais (IV) ainda estão sendo tratados e interpretados; e constarão em trabalhos futuros.

Conclusões

Os resultados energéticos indicam o $[Zn(DYFADF)_2]$ como principal produto do pós-tratamento da IDL revelada utilizando DFO com uma solução de $ZnCl_2$. Os dados termodinâmicos mostram que a formação dos complexos é espontânea e exotérmica. A utilização de ligantes aniônicos levaram a complexos mais estáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio dado pela Pró-Reitoria de Pós-Graduação da UFRPE.

Referências

- ALAOUI, I. M.; MENZEL, E. R. Substituent effects on luminescence enhancement in europium and terbium Ruhemann's purple complexes. **Forensic Science International**, vol. 77, no. 1–2, p. 3–11, Jan. 1996. [https://doi.org/10.1016/0379-0738\(95\)01829-8](https://doi.org/10.1016/0379-0738(95)01829-8).
- ARAÚJO, R. S. de; SOUZA, G. A. B. de; VIEIRA, D. A.; FERNANDES, C. S.; FERREIRA, F. C. L. Marcadores forenses para revelação de digital com sangue: uma breve revisão. **Research, Society and Development**, vol. 11, no. 11, p. e38111133371, 2022. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i11.33371>.
- CARNEIRO NETO, A. N.; MOURA, R. T.; AGUIAR, E. C.; SANTOS, C. V.; DE MEDEIROS, M. A. F. L. B. Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands. **Journal of Luminescence**, vol. 201, no. 83, p. 451–459, Sep. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.016>.
- CHAMPOD, C.; LENNARD, C.; MARGOT, P.; STOILOVIC, M. **Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions**. [S. l.]: CRC Press, 2004. vol. 9, (International Forensic Science and Investigation). <https://doi.org/10.1201/9780203485040>.
- CONN, C.; RAMSAY, G.; ROUX, C.; LENNARD, C. The effect of metal salt treatment on the photoluminescence of DFO-treated fingerprints. **Forensic Science International**, vol. 116, no. 2–3, p. 117–123, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00358-3](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00358-3).



LENNARD, C. J.; MARGOT, P. A.; STOILOVIC, M.; WARRENER, R. N. Synthesis and evaluation of ninhydrin analogues as reagents for the development of latent fingerprints on paper surfaces. **Journal of the Forensic Science Society**, vol. 28, no. 1, p. 3–23, 1988.

[https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S00157368\(88\)72799-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S00157368(88)72799-1).

MENZEL, E. R.; BARTSCH, R. A.; HALLMAN, J. L. Fluorescent metal-Ruhemann's purple coordination compounds: applications to latent fingerprint detection. **J. Forensic Sci**, vol. 35, no. 1, p. 25–34, 1990. .

MOURA JR, R. T.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, I. A.; LIMA, E. M.; CARLOS, L. D.; AGUIAR, E. C.; NETO, A. N. C. Theoretical Evidence of the Singlet Predominance in the Intramolecular Energy Transfer in Ruhemann's Purple Tb(III) Complexes. **Advanced Theory and Simulations**, vol. 2000304, no. Iii, p. 2000304, 10 Feb. 2021. <https://doi.org/10.1002/adts.202000304>.

RODRIGUES, G. F.; AGUIAR, E. C. On the Ruhemann's Purple electronic spectrum: the role of torsion angle and coordination with Zn(II). **Journal of Molecular Modeling**, vol. 26, no. 11, p. 316, 24 Nov. 2020.

<https://doi.org/10.1007/s00894-020-04572-5>.