



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de Modelos Químico - Quânticos para o Estudo de Complexos com Íons Lantanídeos e Actinídeos.

Ricardo Oliveira Freire

Recife-PE Brasil

Maio / 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Desenvolvimento de Modelos Químico - Quânticos para o Estudo de Complexos com Íons Lantanídeos e Actinídeos.

Ricardo Oliveira Freire*

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da UFPE
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas
Co-orientadores: Dr. Gerd Bruno da Rocha
Dr. Nivan Bezerra Júnior

***Bolsista CAPES**

Recife-PE Brasil

Maio / 2004

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

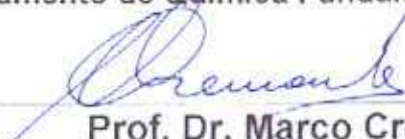
Aprovada:



Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)



Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Dr. Marco Cremona
Departamento de Física da PUC – Rio de Janeiro

**“Desenvolvimento de Modelos Químico – Quânticos para o
Estudo de Complexos com Íons Lantanídeos e Actinídeos”**

por

RICARDO OLIVEIRA FREIRE

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
18 de maio de 2004

Agradecimentos

Especialmente a Deus, responsável direto pelo meu crescimento intelectual, emocional e espiritual.

Especialmente aos meus pais, Antônio Monteiro Freire e Rosa Maria Oliveira Freire, à minha namorada, Ana Carolina, aos meus irmãos Eduardo, Thais e Fernando e a minha cunhada Cecília por todo amor e dedicação em todos os momentos de minha vida.

Especialmente ao meu avô, Antônio Oliveira (*In Memoriam*) por todo carinho, amor e atenção.

À minha segunda família, Maria José, Samira e Frederico pelo carinho e atenção.

Agradeço ao meu orientador, Alfredo Mayall Simas, pelo empenho na minha formação acadêmica e pela orientação desta dissertação de mestrado.

Ao meu co-orientador e amigo, Dr. Gerd Bruno da Rocha por toda a dedicação e incentivo.

Ao meu amigo, Prof. Dr Nivan Bezerra da Costa Jr. dedicado educador que influenciou de forma significativa a minha formação acadêmica.

A Prof^a. Dra. Maria Eliane de Mesquita pelos trabalhos paralelos realizados e por despertar em mim o interesse pela ciência.

A todos os professores do DQF, em especial ao Prof. Dr. Benício de Barros Neto pelas interessantes discussões na parte estatística desta dissertação. Ao Prof. Dr. Oscar Malta cujas aulas sobre campo ligante levantaram questões interessantes para o progresso deste trabalho e ao Prof. Severino Alves Júnior pela amizade e pelas colaborações realizadas.

Aos meus amigos: Rodrigo, Elisa, Maíra, Andréa, Patrícia, Vitor, Fabiane, Daniel, Ruskaja, Luciana, Johny, Milena, Rodrigo, Alexandre, Eduardo, Kembo, Janoto e Luiz Carlos (Campeão) pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas do grupo de Química Teórica e Computacional e a todos os outros colegas do DQF.

Aos funcionários, Wellington Lucena, Marta Lusana, Patrícia da Silva Santa Rosa, Maurílio Sebastião de Souza, Carlos Antônio da Silva, Elisabete Souto de Lima, Eliete de Fátima, Joana Darc Leão Salvador e Ana Maria Costa Barbosa pela imensa gentileza.

Aos professores e amigos da UFS.

Ao Centro de Computação de Alto Desempenho, CENAPAD/SP, na UNICAMP.

À agência financiadora, CAPES pela bolsa concedida e ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos/ CNPq.

A todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta na conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Lista de Siglas	xiv
Lista de Símbolos	xvi
Resumo	xvii
Abstract	xix
Capítulo 1 - Introdução e Objetivos	21
1.1 – Introdução	22
REFERÊNCIAS	25
Capítulo 2 - Os Métodos Semi-empíricos e o Modelo "Sparkle"	27
2.1 – Os métodos semi-empíricos.....	28
2.1.1 – Os métodos AM1, PM3 e PM5	32
2.1.2 – O método RM1	33
2.2 – O projeto <i>Sparkle</i>	35
2.2.1 – A primeira versão do modelo <i>Sparkle</i> (SMLC)	35
2.2.2 – A segunda versão do modelo <i>Sparkle</i> (SMLC II)	36
2.2.3 – A terceira versão do modelo <i>Sparkle</i> (SMLC III)	38
REFERÊNCIAS	40
Capítulo 3 - O Novo Modelo <i>Sparkle</i> para Lantanídeos - SMLC/AM1	43
3.1 – Pontos importantes no processo de desenvolvimento do SMLC/AM1	45
3.1.1 – A função resposta	45
3.1.2 – O conjunto de parametrização	46
3.1.3 – A escolha do valor inicial para os parâmetros	47
3.2 – O modelo SMLC/AM1 para o íon Eu(III)	49
3.2.1 – Processo de parametrização	49

3.2.2 – Resultados	52
3.3 – O modelo SMLC/AM1 para o íon Gd(III)	63
3.3.1 – Processo de parametrização	63
3.3.2 – Resultados	66
3.4 – O Modelo SMLC/AM1 para o íon Tb(III)	72
3.4.1 – Processo de parametrização	72
3.4.2 – Resultados	75
REFERÊNCIAS	81
Capítulo 4 – Avanços do SMLC/AM1	93
4.1 – Análise evolutiva do modelo SMLC	94
4.2 – Aperfeiçoamento do modelo para o cálculo de estruturas contendo nitratos	95
4.3 – Aperfeiçoamento do modelo para o cálculo de estruturas contendo ligantes pouco volumosos	97
REFERÊNCIAS	102
Capítulo 5 – Extensão do Modelo Sparkle para Actinídeos – Th(IV)	103
5.1 – Processo de parametrização	104
5.2 – Resultados	107
REFERÊNCIAS	114
Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas	117
6.1 – Conclusões	118
6.2 – Perspectivas	120
Anexos	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representativo mostrando o campo de aplicação de métodos <i>ab initio</i> e métodos semi-empíricos.	28
Figura 2.2 - Comparação entre as propriedades entalpia de formação e momento dipolar, preditas pelo RM1 e pelos seus antecessores AM1, PM3, PM5.	34
Figura 2.3 - Comparação entre as propriedades potencial de ionização e variáveis geométricas preditas pelo RM1 e pelos seus antecessores AM1, PM3 e PM5.	34
Figura 3.1 - Representação esquemática da nova função resposta usada na parametrização do modelo SMLC/AM1.	45
Figura 3.2 - Análise de agrupamentos hierárquicos para as 96 estruturas coletadas no <i>Cambridge Structural Database</i> (CSD) usando o modelo SMLC II.	47
Figura 3.3 - Representação das estruturas de európio utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	51
Figura 3.4 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 96 estruturas do conjunto teste.	54
Figura 3.5 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Eu-L (L= átomo ligante), para todas as 96 estruturas do conjunto teste. ...	55
Figura 3.6 - Representação das estruturas de alguns di-európios utilizados no conjunto teste. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	56
Figura 3.7 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 24 estruturas de di-európios do conjunto teste. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	57
Figura 3.8 - Representação das estruturas dos complexos de európio utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando o potencial efetivo de caroço (ECP) para representar o íon lantanídeo (III) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	58

Figura 3.9 - Gráfico comparativo do tempo de CPU (segundos) gasto no cálculo <i>single point</i> utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias RHF/STO-3G/ECP, RHF/3-21G/ECP, RHF/6-31G/ECP e RHF/6-31G*/ECP dos complexos BAFZEO e XICHUM realizados em um computador Athlon MP 1800, 1 GB de memória DDR/266MHz. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	59
Figura 3.10 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	61
Figura 3.11 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}), considerando todas as distâncias Eu-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Eu(III), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	62
Figura 3.12 - Análise de agrupamentos hierárquicos para as 70 estruturas coletadas no <i>Cambridge Structural Database</i> (CSD) usando parâmetros preliminares para o íon gadolínio (III).	63
Figura 3.13 - Representação das estruturas de gadolínio utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	65
Figura 3.14 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 70 estruturas do conjunto teste.	68
Figura 3.15 - Representação das estruturas dos complexos de gadolínio utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando o potencial efetivo de caroço (ECP) para representar o íon lantanídeo (III) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	69
Figura 3.16 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	70

Figura 3.17 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Gd-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Gd(III), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	71
Figura 3.18 - Análise de agrupamentos hierárquicos para as 42 estruturas coletadas no <i>Cambridge Structural Database</i> (CSD) usando parâmetros preliminares para o íon térbio (III).	72
Figura 3.19 - Representação das estruturas de térbio utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	74
Figura 3.20 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 42 estruturas do conjunto teste.	77
Figura 3.21 - Representação das estruturas dos complexos de térbio utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando o potencial efetivo do caroço (ECP) para representar o íon lantanídeo (III) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	78
Figura 3.22 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	79
Figura 3.23 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Tb-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Tb(III), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	80
Figura 4.1 - Estudo evolutivo do modelo SMLC para vinte estruturas do conjunto teste, considerando, para o cálculo do erro médio absoluto, todas as distâncias do poliedro de coordenação. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	94
Figura 4.2 - Estudo evolutivo do modelo SMLC para vinte estruturas do conjunto teste considerando para o cálculo do erro médio absoluto todas as distâncias Eu-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Eu(III). As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	95

Figura 4.3 - Evolução do modelo <i>sparkle</i> para o cálculo de estruturas contendo ligantes do tipo nitrato e macrocíclicos. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	96
Figura 4.4 - Geometria cristalográfica e geometrias preditas utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias <i>ab initio</i> que utilizam as bases STO-3G, 3-21G, 6-31G e 6-31G* para o complexo BUVXAR11 ⁵ . As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	97
Figura 4.5 - Representação de uma estrutura com um ligante volumoso onde temos moléculas de água na primeira esfera de coordenação. A estrutura está identificada por seu código do <i>Cambridge Structural Database</i>	99
Figura 5.1 - Análise de agrupamento hierárquico para as 33 estruturas coletadas no <i>Cambridge Structural Database</i> (CSD) contendo um íon Th(IV), usando o modelo SMAC.	104
Figura 5.2 - Representação das estruturas de tório utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	106
Figura 5.3 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 37 estruturas do conjunto teste.	109
Figura 5.4 - Representação das estruturas dos complexos de tório utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando o potencial efetivo de caroço (ECP) para representar o íon actinídeo (IV) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	110
Figura 5.5 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMAC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	111
Figura 5.6 - Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Th-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Th(IV), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos <i>ab initio</i> utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Erros obtidos para moléculas contendo os 37 átomos parametrizados para os métodos MNDO, AM1, PM3 e PM5.	32
Tabela 2.2 - Parâmetros ajustados pa o modelo SMAC parametrizado para o íon Th(IV).	39
Tabela 3.1 - Descrição dos parâmetros ajustados no desenvolvimento do modelo <i>sparkle</i>	48
Tabela 3.2 - Parâmetros ajustados para o modelo SMLC/AM1 parametrizado para o íon Eu(III).	52
Tabela 3.3 - Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 96 estruturas do conjunto teste ¹⁰⁻⁹⁵ . As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	53
Tabela 3.4 - Comparação entre o tempo de CPU gasto no cálculo de otimização da geometria do estado fundamental do complexo NOHLOL, utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias RHF/STO-3G/ECP, RHF/3-21G/ECP realizados em um computador Athlon MP 1800, 1 GB de memória DDR/266MHz. A estrutura utilizada nesta análise está identificada por seu código do <i>Cambridge Structural Database</i>	60
Tabela 3.5 - Parâmetros ajustados para o modelo SMLC/AM1 parametrizado para o íon Gd(III).	66
Tabela 3.6 - Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 70 estruturas de gadolínio do conjunto teste ¹⁰⁰⁻¹⁶⁷ . As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	67
Tabela 3.7 - Parâmetros ajustados para o modelo SMLC/AM1 parametrizado para o íon Tb(III).	75
Tabela 3.8 - Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 42 estruturas de térbio do conjunto teste ¹⁶⁸⁻²⁰⁸ . As estruturas estão identificadas por seus códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	76
Tabela 4.1 - Erro médio absoluto obtido para a estrutura BUVXAR11 ⁵ utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias <i>ab initio</i> RHF/STO-3G/ECP; RHF/3-21G/ECP; RHF/6-31G/ECP e RHF/6-31G*/ECP. A estrutura está identificada por seu código do <i>Cambridge Structural Database</i>	98

Tabela 4.2 - Erros obtidos para as distâncias Eu(III) – L do complexo XILGII utilizando o modelo SMLC/AM1. A estrutura está identificada por seu código do <i>Cambridge Structural Database</i>	99
Tabela 4.3 - Erros obtidos para os ângulos L – Eu(III) – L do complexo XILGII utilizando o modelo SMLC/AM1. A estrutura está identificada por seu código do <i>Cambridge Structural Database</i>	100
Tabela 5.1 - Parâmetros ajustados para o modelo SMAC/AM1 parametrizado para o íon Th(IV).	107
Tabela 5.2 - Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 37 estruturas de tório do conjunto teste ⁶⁻³⁹ . As estruturas estão identificadas por seus códigos do <i>Cambridge Structural Database</i>	108

LISTA DE SIGLAS

- Ac(IV) – Representação geral para todos os íons tetravalentes de actinídeos.
- acac – Acetil acetato
- AM1 – *Austin Model 1*
- AGNES – *Agglomerative Nesting*.
- ATMASS - Variável que representa a massa atômica para o elemento sparkle (++) no MOPAC
- BSTR – Grupo de Espectroscopia em Terras Raras do Departamento de Química Fundamental/UFPE
- CNDO – *Complete Neglect of Differential Overlap*
- CNDO/1 e CNDO/2 – Primeira e segunda versão do método CNDO.
- CORE – Variável que representa a carga para o elemento sparkle (++) no MOPAC
- CSD - *Cambridge Structural Database*.
- DMCLs – Dispositivos moleculares conversores de luz.
- DQF – Departamento de Química Fundamental da UFPE.
- ECP – *Effective core potential*.
- EHEAT– Variável que representa o calor de formação no MOPAC.
- Eu(III) – Íon trivalente de európio.
- Gd(III) – Íon trivalente de gadolínio.
- INDO - *Intermediate Neglect of Differential Overlap*.
- Ln(III) – Representação geral para todos os íons trivalentes de lantanídeos
- MNDO - *Modified Neglect of Diatomic Overlap*.
- MINDO/1 - *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 1*.
- MINDO/2 e MINDO/3 – Segunda e terceira versão do método MINDO.
- MNDO/d – Método MNDO com orbitais d.
- NDDO - *Neglect of Diatomic Differential Overlap*.
- o-fen – 1,10 - fenantrolina
- PM3 – *Parametric Model 3*
- PM5 - *Parametric Model 5*.
- RHF – *Restricted Hartree Fock*
- RM1 - *Recife Model 1*.
- SMAC – *Sparkle Model for Actinide Complexes*
- SMLC – *Sparkle Model for Lanthanide Complexes*

SMLC II - Segunda versão do modelo *sparkle*.

SMLC III - Terceira versão do modelo *sparkle*.

SMLC/AM1 – Nova versão desenvolvida neste trabalho para o modelo *sparkle*.

STO-3G – Base gaussiana.

Tb(III) – Íon trivalente de térbio.

Th(IV) – Íon tetravalente de tório.

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco.

ZDO – *Zero Differential Overlap*.

3-21G, 6-31G e 6-31G* - Bases gaussianas.

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Parâmetro associado à dureza do *sparkle* no programa MOPAC

Å – Unidade para distâncias inter-atômicas (Angstrom).

a_k , b_k e c_k com $k = 1, 2$ e 3 – Parâmetros referentes à intensidade, à largura e à posição das funções Gaussianas da expressão da energia de repulsão *core-core*.

B_q^k – Parâmetros do campo ligante

Debye – Unidade para momento de dipolo.

eV – Unidade para potencial de ionização (elétron-Volt).

F_{Resp} – Função resposta utilizada na parametrização do modelo *sparkle*.

GSS – Parâmetro referente às integrais de dois elétrons mono-atômicas

kcal.mol^{-1} – Unidade de energia, ΔH .

N – Número de estruturas presentes no conjunto de parametrização.

PI – Potencial de ionização.

R_i^{exp} – Distância internuclear experimental

R_i^{calc} – Distância internuclear predita pelo modelo *sparkle*.

$U_{\mu\mu}$ – Integral de energia cinética

w_i – Peso da propriedade comprimento de ligação.

w_j – Peso da propriedade ângulo de ligação.

β_{AB}^0 – Parâmetro ajustável para a integral de ressonância

ΔH_f° – Calor de formação molecular.

μ – Momento de dipolo.

θ_i^{exp} – Ângulo de ligação (L – Eu(III) – L) experimental.

θ_i^{calc} – Ângulo de ligação (L – Eu(III) – L) predito pelo modelo *sparkle*.

π – Elétrons pi.

$^\circ$ – Unidade para ângulo (grau).

RESUMO

Desde a sua concepção em 1994, o modelo SMLC, *Sparkle Model for Lanthanide Complexes*, tem sido utilizado apenas para o cálculo das geometrias do estado fundamental de complexos de Eu(III). Neste trabalho, aperfeiçoamos em muito este modelo para o íon Eu(III) e iniciamos o procedimento de extensão do mesmo para os outros íons lantanídeos. Desenvolvemos também uma versão do modelo para actinídeos, SMAC/AM1, em particular para o íon Th(IV).

No processo de parametrização destes modelos, dois pontos são de fundamental importância: (i) a escolha de um conjunto de treinamento capaz de representar bem o nosso universo de estruturas de complexos e (ii) a escolha de uma função resposta capaz de possibilitar a reprodução satisfatória das propriedades de interesse, que no nosso caso foram comprimentos e ângulos de ligação envolvendo o íon metálico.

Na primeira etapa, a escolha certa de um pequeno, mas representativo conjunto de treinamento foi fundamental, pois no processo de parametrização estas estruturas foram calculadas milhares de vezes até que os parâmetros capazes de reproduzir mais exatamente as estruturas cristalográficas fossem encontrados. Por este motivo, realizamos uma análise de agrupamentos hierárquicos para cada íon utilizando todas as estruturas disponíveis no CSD (*Cambridge Structural Database 2003*). Esta análise resultou, em geral, na classificação das estruturas em sete grupos distintos onde o critério de separação foi o tipo de ligante presente no complexo. Assim, foi possível, para todos os íons parametrizados, escolher um conjunto de treinamento pequeno, mas capaz de representar qualquer tipo de complexo contendo o íon em questão.

Na outra etapa, resolvemos adotar uma função resposta em que as propriedades consideradas, no nosso caso distâncias e ângulos de ligação, estivessem intimamente relacionadas com os parâmetros do íon que estávamos buscando. Esta nova função resposta é composta de duas parcelas: a primeira delas é igual ao quadrado da diferença entre as distâncias interatômicas experimentais, R_i^{exp} e calculadas, R_i^{calc} , que envolvem o íon metálico multiplicado por um peso w_i e a segunda parcela é a diferença entre os ângulos experimentais, θ_i^{exp} e os calculados, θ_i^{calc} , em que o íon metálico encontra-se no vértice, multiplicada por um peso w_j .

Durante o procedimento de parametrização para o íon Eu(III), o primeiro dos lantanídeos a ser parametrizado, inúmeros testes foram realizados e cada termo da função resposta foi exaustivamente analisado até que conseguíssemos encontrar um conjunto de parâmetros que tornasse o nosso método

realmente robusto. Com o mesmo procedimento utilizado na concepção dos parâmetros do íon Eu(III), parametrizamos os íons Gd(III) e Tb(III) e estendemos a metodologia para actinídeos - Th(IV).

Os modelos foram validados de duas formas distintas. A primeira delas foi através de conjuntos testes contendo várias estruturas para cada íon. A outra forma de validação, foi a realização de cálculos *ab initio* RHF/STO-3G/ECP para sete estruturas representativas de cada um dos grupos obtidos pela análise de agrupamentos.

A análise dos resultados obtidos mostrou que para o íon Eu(III) esta nova versão resolveu vários problemas detectados na versão anterior, SMLC II. Dentre os mais importantes estão: (i) a capacidade de prever, muito bem, estruturas com qualquer tipo de ligante, ao contrário do SMLC II que só era capaz de prever muito bem estruturas com ligantes do tipo β -dicetonas; (ii) correção dos ligantes nitratos, que nas versões anteriores coordenavam-se de forma monodentada ao íon Eu(III) e que nesta nova versão passaram a coordenar-se corretamente (ligante bidentado); (iii) uma melhora razoável na descrição de ligantes pequenos, como água ou isotiocianato.

O avanço do modelo SMLC/AM1 para o íon Eu(III) foi de tal forma significativo que nos possibilitou compará-lo com resultados obtidos a partir de metodologias *ab initio*. O mesmo foi feito para os outros íons lantanídeos e actinídeos estudados. Para o íon európio (III) o erro médio absoluto obtido com o modelo SMLC/AM1 foi de 0,115 Å e a metodologia *ab initio* RHF/STO-3G/ECP apresentou um erro médio absoluto de 0,123 Å, ou seja, o modelo SMLC/AM1 foi 6% mais exato. Para os íons Gd(III) e Tb(III), o modelo SMLC/AM1 foi, respectivamente, 16% e 31% mais exato que a metodologia *ab initio* utilizada. No caso do íon actinídeo Th(IV), o erro médio absoluto obtido com o modelo SMAC/AM1 foi de 0,126 Å e a metodologia *ab initio* utilizada apresentou um erro de 0,113 Å. Neste caso, o modelo SMAC/AM1 ficou a apenas 10% da metodologia RHF/STO-3G/ECP. Com base nos resultados obtidos com este trabalho, podemos então afirmar que os modelos SMLC/AM1 e SMAC/AM1 apresentaram um nível de exatidão comparável ou, em alguns casos, superior ao da metodologia *ab initio*, RHF/STO-3G/ECP, na predição, tanto das distâncias entre o íon Ln(III) ou Ac(IV) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação, como também entre os átomos do poliedro.

ABSTRACT

Since 1994, the SMLC model, Sparkle Model for Lanthanide Complexes, has been used for the calculation of ground state geometries of only Eu(III) complexes. In the present dissertation, we have improved this model for the Eu(III) ion and started a new parametrization procedure for the inclusion of other lanthanide ions. We have also developed a version of this model for actinide complexes, SMAC/AM1, more specifically for Th(IV) ion complexes.

Considering the parameterization procedure of these models, two aspects are important: (i) the choice of a training set capable of representing our universe of coordination complexes and (ii) the choice of a response function capable of reproducing geometrical properties, such as bond lengths and bond angles involving the metallic ion.

In the first step, the correct choice of a small and representative training set was very important because, in the parametrization procedure, these structures are calculated many times until the parameters better capable of reproducing the crystallographic structures are found. For this reason, for each ion, we carried out a cluster analysis of all available structures in CSD (Cambridge Structural Database 2003). These analysis classified the structures into seven distinct groups, where the separation criterion used was the ligand type present in each complex. Thus, we were able to choose a small training set for all parametrized ions, capable of representing any type of coordination complex.

In the second step, we decided to use a response function where distances and angles, can be related with the ion parameters. This new response function is composed of two terms: the first is equal to the sum of the square of the differences between the experimental, R_i^{exp} , and calculated, R_i^{calc} , interatomic distances, both involving the metallic ion, multiplied by a weight w_i ; and the second term is the difference between the experimental, θ_i^{exp} , and the calculated, θ_i^{calc} , bond angles, where the metallic ion is located at the vertex, multiplied by a weight w_j .

During the parametrization procedure for the Eu(III) ion, many tests were carried out and each term of the response function has been exhaustively analyzed until we obtained a really robust parameter set. With the same procedure used to arrive at the

parameters for the Eu(III) ion, we parametrized Gd(III) and Tb(III) ions, and, further, extended the methodology for actinides, more specifically for Th(IV).

The models were validated in two distinct ways: (a) in the first one, for each ion, we have used a test set with many complexes whose experimental geometries are known, and (b) for the second, we have performed some RHF/STO-3G/ECP calculations for seven representative complexes in order to make comparisons.

Our results showed that this new version of the sparkle model for the Eu(III) ion corrected some problems found in the previous version, named SMLC II. The most relevant are: (a) the capacity to predict very well structures with any type of ligand, in contrast with SMLC II which was capable of predicting well only complexes with β -diketones ligands, (b) nitrate ligands are coordinated to a central ion in the correct form (bidentate) in contrast with the previous version, (c) finally, there is a satisfactory improvement in the description of complexes with small ligands, such as water or isothiocyanatos.

The improvement of this parametrization for the Eu(III) ion has allowed us to make some comparison with *ab initio* calculations for all parametrized ions. For the Eu(III) complexes, the absolute mean errors for SMLC/AM1 and for *ab initio* RHF/STO-3G/ECP are 0,115 Å and 0,123 Å, respectively. This implies that our semiempirical model is 6% more accurate than for the abovementioned *ab initio* one. For the Gd(III) and Tb(III) ions, the SMLC/AM1 model was, respectively, 16% and 31% more accurate than the *ab initio* RHF/STO-3G/ECP. However, for the Th(IV) complex, the absolute mean error calculated for the *ab initio* methodologies (0,113 Å) was less than the sparkle model (0,126 Å), representing a difference of approximately 10%.

Accordingly, we can state that the SMLC/AM1 and SMAC/AM1 models displayed are of similar or superior accuracy to *ab initio* RHF/STO-3G/ECP for the Eu(III), Gd(III), Tb(III) and Th(IV) in the prediction of the lanthanide-ligand distances, thorium-ligand distances and, finally, for the distances involving any two atoms in the coordination polyhedron of these complexes.

Introdução e Objetivos

Capítulo 1

1.1 – Introdução

Para os químicos, o início do século XX foi marcado pelo desenvolvimento da mecânica quântica, um conjunto de postulados que possibilitou a compreensão do comportamento de partículas e átomos e permitiu o desenvolvimento de uma nova área da química que ficou conhecida como “*Química Quântica*”.

Os métodos computacionais são as ferramentas utilizadas pela Química Quântica para o cálculo das propriedades físicas e químicas dos átomos e moléculas.

Existem na literatura métodos baseados na mecânica clássica: mecânica molecular e métodos baseados nos postulados da mecânica quântica: *ab initio*, funcional da densidade e semi-empíricos.

Mesmo nos dias atuais, os métodos *ab initio* e funcional da densidade limitam-se a tratar sistemas moleculares de pequeno porte devido o seu alto custo computacional. Já os métodos semi-empíricos conseguem tratar quânticamente sistemas maiores e mais complexos. Por este motivo, escolhemos esta metodologia para desenvolver o modelo *Sparkle*¹: o primeiro tratamento químico quântico para complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos volumosos.

Atualmente, o Departamento de Química Fundamental da UFPE pode ser considerado uma referência nacional e internacional quando pensamos na modelagem, síntese e caracterização de complexos de lantanídeos com propriedades especiais, mais especificamente, com propriedades espectroscópicas. O grupo de espectroscopia em Terras Raras (BSTR), um dos pioneiros no país, iniciou esse processo. Sua união com o grupo de química teórica deste mesmo departamento gerou uma rica colaboração no que diz respeito ao desenvolvimento de modelos teóricos para o design de complexos de lantanídeos.

O interesse contínuo no design desses complexos advém da vasta área de aplicação dos mesmos em diversos campos da química, física, bioquímica e medicina. Estes complexos são bastante utilizados, por exemplo, no desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz, DMCLs. A grande importância dos DMCLs vem da sua grande aplicabilidade, por exemplo, como marcadores luminescentes em fluoroimunoensaios²⁻⁶, tomografia de emissão de pósitron^{7,8} e como agentes de contrastes em imagens de ressonância magnética nuclear^{9,10}.

O marco inicial que consolidou uma produtiva integração entre teoria e experimento no DQF foi a formulação do modelo *sparkle* ou *Sparkle Model for Lanthanide Complexes* (SMLC)¹: um modelo semi-empírico para o cálculo da geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos, primeiramente para o íon Eu(III).

Recentemente finalizamos uma extensão desse modelo para o cálculo de complexos de actinídeos, em particular para o Th(IV), denominado de *Sparkle Model for Actinide Complexes* (SMAC)¹¹.

O modelo SMLC tem sido amplamente aplicado pelo nosso grupo de pesquisa com o objetivo de calcular a geometria do estado fundamental de complexos de Eu(III). Esta geometria é utilizada na predição de propriedades espectroscópicas desses complexos, tais como posições de níveis excitados singletos e tripletos, cálculo de parâmetros do campo ligante (B_q^k 's), determinação de níveis *Stark* e cálculo de espectros eletrônicos¹²⁻³². Indiretamente podemos também, utilizando estas propriedades preditas, construir equações de taxas que envolvem mecanismos de transferência de energia na determinação de rendimentos quânticos para estes complexos¹²⁻³².

Químicos teóricos de todo o mundo têm atualmente utilizado cálculos *ab initio* para prever as geometrias do estado fundamental destes complexos. O uso de potenciais efetivos de caroço (ECP)³³⁻³⁴ que fazem o tratamento de efeitos relativísticos, torna possível o cálculo da geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos com alto grau de precisão. Contudo, o elevado custo computacional envolvido neste tipo de cálculo é uma desvantagem que muitas vezes não pode ser superada.

A grande vantagem dos métodos semi-empíricos é que o tempo de CPU aumenta com N^2 onde N é o número de funções de base, enquanto nos métodos Hartree-Fock *ab initio* o tempo de CPU aumentará com N^4 ou N^5 . Dessa forma, os métodos semi-empíricos podem ser mais facilmente linearizados através de técnicas de escalonamento linear como *MOZYME*³⁵ e *LocalSCF*³⁶ que encontram-se implementadas no programa MOPAC2002³⁵. Por este motivo, atualmente é possível o cálculo químico quântico completo de proteínas contendo mais de 100 mil átomos, utilizando métodos semi-empíricos.

Dessa forma, metodologias semi-empíricas são candidatas naturais ao estudo de mecanismos de importantes reações enzimáticas, projeto de novos fármacos, estudo conformacional de proteínas, emparelhamento de bases do DNA, etc., ou seja, estudos que envolvem macro-biomoléculas.

Isso explica a nossa motivação em fazer com que o modelo *sparkle* possa tratar sistemas complexos com muitos átomos (talvez mais de 1000 átomos) mantendo sempre o compromisso entre a qualidade dos resultados obtidos e o baixo tempo computacional envolvido. E, se alcançarmos esse objetivo, poderemos, além de disponibilizar um eficiente método para cálculo de complexos de lantanídeos, possibilitando inclusive o *design* de complexos que possam funcionar como marcadores de proteínas para serem empregados em ensaios que diagnosticam vários tipos de tumores, tornar viável a abordagem químico quântica de biomoléculas marcadas com complexos de lantanídeos.

Neste trabalho, buscamos o desenvolvimento de um modelo *sparkle* que fosse capaz de prever com alto grau de exatidão as geometrias dos estados fundamentais de complexos contendo os principais íons lantanídeos (Eu(III); Gd(III) e Tb(III)) e de complexos contendo o íon Th(IV), utilizando o modelo semi-empírico AM1³⁷ como método de cálculo e buscando sempre manter baixo o custo computacional apresentado pelas versões anteriores.

No próximo capítulo, introduziremos os métodos semi-empíricos apresentando um breve histórico e destacando o estado da arte destes métodos. Apresentaremos também o nosso modelo *Sparkle* desde sua concepção até a versão que antecede esta que será tema desta dissertação.

No Cap. III apresentaremos a nova versão do modelo SMLC para os íons lantanídeos Eu(III), Gd(III) e Tb(III). No Cap. IV discorreremos sobre os avanços do SMLC/AM1. No Cap. V estenderemos esta nova metodologia para actinídeos (Th(IV)) e, por fim, destacaremos as conclusões obtidas com este trabalho.

REFERÊNCIAS

1. de Andrade, A.V.M.; da Costa Jr, N.B.; Simas, A.M.; de Sá, G.F., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 227, 349.
2. Taylor, D.L.; Waggoner, A.S.; Murphy, R.F.; Lanni, F.; Birge, R.R., *Applications of Fluorescence in Biomedical Sciences*, Eds. A. R. Liss Inc, New York, **1986**.
3. Mathis, G., *Clin. Chem.*, **1993**, 39/9, 1953.
4. Lopez, C.; Alpha, B.; Mathis, G., *Clin. Chem.*, **1993**, 39/2, 196.
5. Mathis, G., *Clin. Chem.*, **1995**, 41, 1391.
6. Soukka, T.; Anttonen, K.; Härmä, H.; Pelkkikangas, A.-M.; Huhtinen, P.; Lövgren, T., *Clin. Chim. Acta*, **2003**, 328, 45.
7. Maziere, B.; Comar, D.; *J. Nucl. Med.*, **1981**, 21, 171.
8. Raicle, E., *Adv. Chem. Ser.*, **1981**, 97, 419.
9. Tweedle, M.F.; Bünzli, J.C.G.; Choppin, G.R., *Lanthanide Probes In Life, Chemical, and Earth Science*, Eds., Elsevier: Amsterdam, Chapter 5, **1989**.
10. Kumar, K.; Tweedle, M.F., *Pure Appl. Chem.*, **1993**, 65, 515.
11. Rocha, G.B., Tese de doutorado submetida ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, **2002**.
12. Malta, O.L.; Brito, H.F.; Menezes, J.F.S.; Gonçalves e Silva, F.R.; Alves Jr, S.; Faria Jr, F.S.; de Andrade, A.V.M., *J. Lumin.*, **1997**, 75, 255.
13. Batista, H.J.; de Andrade, A.V.M.; Longo, R.L.; Simas, A.M.; de Sá, G.F.; Thompson L.C., *J. Lumin.*, **1997**, 72-74, 159.
14. Batista, H.J.; de Andrade, A.V.M.; Longo, R. L.; Simas, A.M.; de Sá, G.F.; Ito, N.K.; Thompson, L.C., *Inorg. Chem.*, **1997**, 37, 3542.
15. Alves Jr, .S.; de Almeida, F.V.; de Sá, G.F.; Donegá, C.D., *J. Lumin.*, **1997**, 72-74, 478.
16. de Andrade, A.V.M.; da Costa Jr., N.B.; Malta,O.L.; Longo, R.L.; Simas, A.M.; de Sá, G.F., *J. Alloy Compd.*, **1997**, 250, 412.
17. Donegá, C.D.; Alves Jr, S.; de Sá, G.F., *J. Alloy Compd.*, **1997**, 250, 422.
18. Malta, O.L.; Brito, H.F.; Menezes, J.F.S.; Gonçalves e Silva, F.R.; Donegá, C.D.; Alves, S., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 282, 233.
19. de Mesquita, M.E.; de Sá, G.F.; Demnitz, F.W.J., *J. Alloy Compd.*, **1998**, 277, 844.
20. Malta, O.L.; Gonçalves e Silva, F.R., *Spectrochim. Acta A*, **1998**, 54, 1593.

21. Santos, B.S.; Donegá, C.D.; de Sá, G.F.; de Oliveira L.F.C.; Santos, P.S., *Spectrochim. Acta A*, **1998**, 54, 2237.
22. de Sa', G.F.; Alves, S., Jr.; da Silva, B.J.P.; da Silva, F., *Opt. Mater.*, **1998**, 11, 23.
23. Rocha, G.B.; de Mesquita, M.E.; Simas, A.M.; de Sá, G.F., *Mater. Sci. Forum*, **1999**, 315-3, 400.
24. Albuquerque, R.Q.; Rocha, G.B.; Malta, O.L.; Porcher, P., *Chem.Phys.Lett.*, **2000**, 331, 519.
25. de Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C.D.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; da Silva, E.F., *Coordin. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 165.
26. Faustino, W.M.; Rocha, G.B.; Gonçalves e Silva, F.R.; Malta, O.L.; de Sá, G.F.; Simas, A.M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2000**, 527, 245.
27. Malta, O.L.; Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; Turowska-Tyrk I.; Albuquerque, R.Q.; Donega, C.D.; Silva, F.R.G.E., *J. Alloy Compd.*, **2001**, 323, 654.
28. da Costa, N.B.; Freire, R.O.; dos Santos, M.A.C.; de Mesquita, M.E., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2001**, 545, 131.
29. de Mesquita, M.E.; Junior, S.A.; Oliveira, F.C.; Freire, R.O.; Junior, N.B.C.; de Sá, G.F., *Inorg. Chem. Commun*, **2002**, 5, 292.
30. de Mesquita, M.E.; Junior, S.A.; Gonçalves e Silva, F.R.; Junior, N.B.C.; Freire, R.O.; de Sá, G.F., *J. Solid State Chem*, **2003**, 171, 183.
31. de Mesquita, M.E.; Gonçalves e Silva, F.R.; Albuquerque, R.Q.; Freire, R.O.; da Conceição, E.C.; da Silva, J.E.C.; Junior, N.B.C.; de Sá, G.F., *J. Alloy Compd.*, **2004**, 366, 124.
32. de Mesquita, M.E.; Junior, S.A.; Gonçalves e Silva, F.R.; dos Santos, M.A.C.; Freire, R.O.; Junior, N.B.C.; de Sá, G.F., *J. Alloy Compd.*, **2004**, *In Press*.
33. Cundari, T.R.; Sommerer, S.O.; Strohecker, L.A.; Tippet L., *J. Chem.Phys.*, **1995**, 16, 7058.
34. King, W.A.; DiBella, S.; Lanza, G.; Khan, K.; Duncalf, D.J.; Cloke, F.G.N.; Fragala, I.L.; Marks, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 627.
35. Stewart, J. J. P., *MOPAC 2002*, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, **1999**.
36. Anikin, N.A., Anisimov, V.M., Bugaenko, V.L, Bobrikov, V.V, Andreyev, A.M., *Chem. Phys. Lett*, physchem/0304005, **2003**, *In Press*.
37. Dewar, M.J.S.; Zoebish, E.G.; Healy, E.F.; e Stewart, J.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902.

Os Métodos Semi-empíricos e o Modelo “Sparkle”

Capítulo 2

2.1 – Os métodos semi-empíricos

Percebemos claramente que os métodos semi-empíricos ocupam hoje um lugar bem definido na predição de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Existem dois fatores que limitam o uso de métodos *ab initio* para o tratamento completo de um dado sistema. O primeiro deles é o tamanho do sistema em questão e o segundo é o tipo de propriedade que queremos estudar, por exemplo: superfícies de reação, propriedades termodinâmicas, deslocamento químico, etc.

Na figura 2.1 apresentamos os casos onde métodos semi-empíricos podem e devem ser utilizados. Estes casos são: quando queremos executar cálculos de um determinado sistema inúmeras vezes ou quando queremos estudar sistemas com um grande número de átomos, como é o caso do estudo de proteínas.

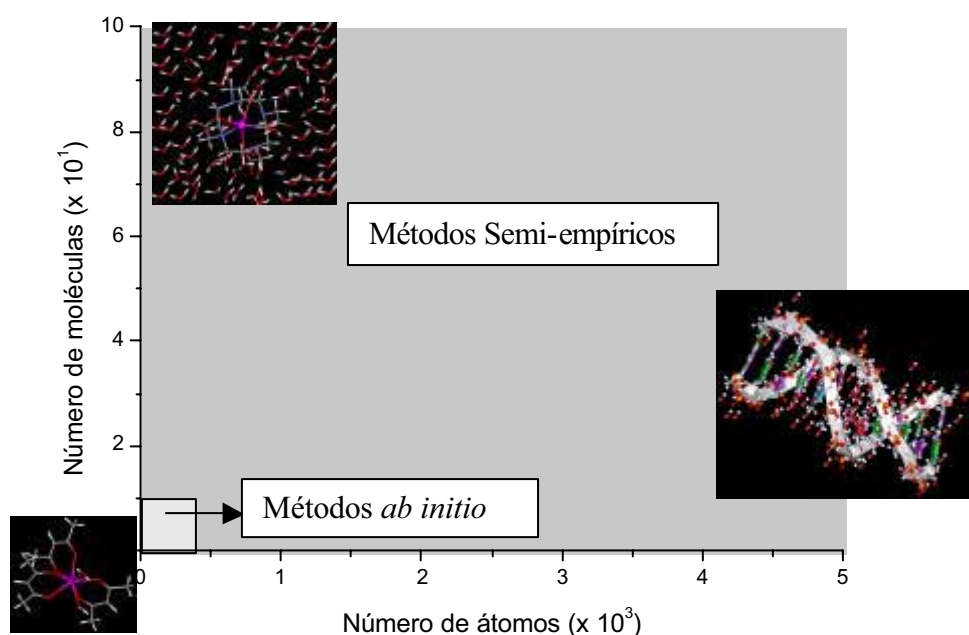


Figura 2.1. Esquema representativo mostrando o campo de aplicação de métodos *ab initio* e métodos semi-empíricos.

Por causa desta vasta área de aplicações, na última década, os métodos semi-empíricos têm sido amplamente utilizados por diversos grupos de pesquisa em todo o mundo. Os métodos mais utilizados hoje são AM1¹ até este momento com 9.703 citações e o PM3²⁻⁴ com 7.269 citações.

As metodologias semi-empíricas baseiam-se na resolução autoconsistente de formas aproximadas das equações de Hartree-Fock-Roothaan. A utilização de parâmetros obtidos a partir de ajustes numéricos ou de dados experimentais é o que torna possível a resolução das equações.

As primeiras metodologias semi-empíricas surgiram no início da década de 50. Tratavam-se de métodos qualitativos e semi-quantitativos para orbitais moleculares. A teoria PMO⁵⁻¹¹, desenvolvida em 1952 por Dewar foi o método mais importante deles. Nesta mesma época surgiu também a Teoria dos Orbitais de Fronteira desenvolvida por Fukui¹² que se fundamentava na descrição e cálculos das densidades eletrônicas dos orbitais moleculares ocupados de mais altas energias e desocupados de mais baixas energias, dos compostos, para prever o curso das reações químicas. Tempos depois foi a vez de Hoffmann apresentar sua teoria baseada na conservação da simetria dos orbitais¹³ também com o objetivo de prever a reatividade dos compostos. O modelo PMO, os orbitais de fronteira e a conservação da simetria dos orbitais formaram um conjunto que, na época, constituiu-se em uma teoria completa para a química orgânica.

Há 50 anos atrás, os computadores estavam surgindo e era muito complicada a execução de cálculos químico-quânticos extensos, mas apesar desta grande limitação a teoria PMO foi um grande sucesso e pôde ser aplicada para um amplo grupo de sistemas. A sua exatidão era limitada. Contudo, apresentava resultados mais precisos do que outras metodologias da época. Um exemplo é o cálculo do calor de atomização para 20 hidrocarbonetos conjugados onde o erro médio encontrado em outros métodos era de 6.5 kcal.mol⁻¹ e para este método este erro caiu para 3.33 kcal.mol⁻¹¹⁴. O sucesso da teoria PMO convenceu Dewar de que a evolução dos computadores tornaria os métodos de elétrons de valência mais práticos e eficientes.

Em 1965, Pople e colaboradores, desenvolveram uma série de novos métodos que utilizavam diferentes aproximações no seu formalismo. Seu método inicial, o CNDO¹⁵⁻¹⁶ (*Complete Neglect of Differential Overlap*), foi o primeiro método de orbitais de valência com função de onda eletrônica antissimetrizada. O método CNDO utiliza a aproximação ZDO que consiste em considerar como sendo nulo o produto de dois orbitais atômicos diferentes, simplificando consideravelmente as equações de Hartree-Fock-Roothaan. Trata-se, sem dúvida, da aproximação que tem o maior impacto no custo computacional

despendido num cálculo semi-empírico, pois reduz a dependência com o número de funções de base de N^5 para N^3 .

A aproximação CNDO é certamente conhecida como a primeira de uma extensa linha de aproximações que geraram importantes métodos semi-empíricos. Entretanto, existem algumas limitações deste modelo. Uma séria deficiência desta primeira versão do CNDO, que é conhecida como CNDO/1¹⁵⁻¹⁶ é que dois átomos neutros demonstram uma significativa (e incorreta) atração mesmo quando separados por muitos angstroms¹⁷. As distâncias de equilíbrio para moléculas diatômicas são também muito curtas e a energia de dissociação muito extensa. Esses efeitos se devem ao fato de os orbitais de um átomo poderem penetrar na camada de valência de um outro átomo, sofrendo assim uma atração nuclear.

No ano seguinte, Pople e col. publicaram a segunda versão do CNDO, CNDO/2¹⁸. Nesta, os efeitos de penetração, anteriormente mencionados, foram eliminados. Contudo, tratava-se apenas do início da idealização dos métodos semi-empíricos e assim o grupo de Pople ainda propôs outros métodos com diferentes níveis de aproximações como o INDO¹⁹ (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) e o NDDO²⁰ (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*).

Os métodos CNDO, INDO e NDDO foram de fundamental importância para mostrar como uma seqüência de aproximações sistemáticas pôde ser utilizada para o desenvolvimento de métodos de real aplicabilidade. Porém, estes métodos não produziram resultados muito satisfatórios. Isto, em parte, se deve ao fato de que estes métodos foram parametrizados tomando como base resultados obtidos a partir de cálculos *ab initio*, que não apresentavam muita concordância com os respectivos valores experimentais¹⁷. Também tratavam-se de métodos limitados a pequenas classes de moléculas que freqüentemente necessitavam de “chutes iniciais” que já partissem de uma boa geometria, próxima à experimental, pois os algoritmos para otimização de geometria não eram, na época, muito sofisticados¹⁷.

Dessa forma, a busca por métodos com alto poder de predição levou Dewar e colaboradores a propor uma nova geração de métodos que fosse capaz de calcular com exatidão química, propriedades de interesse, tais como: energia de ligação, momento de dipolo e calor de formação, entre outras¹⁷.

Em 1969, Dewar e colaboradores propuseram o método MINDO/1²¹. Neste método, os parâmetros foram escolhidos de maneira a obter calores de formação de moléculas tão mais próximos dos valores experimentais quanto possível. Logo após, eles publicaram uma segunda versão, o MINDO/2²² onde a parametrização incluía também as geometrias das moléculas. E, num melhoramento adicional, resultou o MINDO/3^{23,24}.

Estes métodos não representaram apenas uma significativa mudança no formalismo, mas eles diferem significativamente na forma de como foram parametrizados: foram utilizados muito mais dados experimentais e também foi incorporado um novo código para a otimização de geometrias, onde o programa foi habilitado a aceitar uma geometria inicial não refinada como *input*.

No processo de parametrização do MINDO/3, os expoentes dos orbitais atômicos de Slater e os parâmetros $U_{\mu\mu}$ e β^0_{AB} que foram fixados nos métodos originais do Pople (CNDO, INDO e NDDO), foram permitidos variar. Porém, uma diferença chave foi que na parametrização do MINDO/3 foram utilizados dados experimentais tais como geometrias moleculares e H°_f que antes eram obtidos de cálculos *ab initio* ou dados de espectroscopia.

Uma série de fatores, tais como a difícil extensão do MINDO/3 para elementos metálicos, devido à dificuldade de se encontrar parâmetros diatômicos para estes elementos e a reprodutibilidade precária de algumas propriedades moleculares, fizeram com que Dewar e Thiel, em 1977, propusessem um novo método semiempírico: o MNDO²⁵ (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*). Este, diferentemente do MINDO, baseava-se na aproximação NDDO, que representa uma metodologia mais sofisticada. Uma das vantagens do MNDO sobre o MINDO/3 é que o MNDO utiliza apenas parâmetros monoatômicos.

Na sua primeira versão, o uso de um conjunto de base formado por orbitais *s,p* impediu que o MNDO fosse aplicado à maioria dos metais de transição, que necessitam de um conjunto de bases contendo orbitais do tipo *d*. Além disso, compostos hiper-valentes de enxofre e fósforo não eram bem modelados. Na versão mais recente deste método, MNDO/d²⁶, orbitais do tipo *d* foram explicitamente incluídos para elementos pesados. Mas há uma outra séria limitação que é a incapacidade para calcular sistemas que apresentam ligações intermoleculares, como, por exemplo, ligações de hidrogênio. Isto é causado por uma tendência em superestimar a repulsão entre átomos quando eles estão separados por uma distância aproximadamente igual à soma dos raios de Van der Waals¹⁷.

2.1.1- Os métodos AM1, PM3 e PM5.

O modelo *Austin Model 1* (AM1)¹ foi o próximo método semi-empírico proposto pelo grupo do Dewar. O AM1 foi idealizado para eliminar o problema da tendência em superestimar repulsões entre átomos que o MNDO apresentava¹. A estratégia adotada foi a adição de funções Gaussianas esféricas à função de repulsão *core-core* do MNDO. Ambas funções Gaussianas, atrativa e repulsiva, foram usadas: a atrativa foi designada para superar a repulsão direta e foram centradas na região onde as repulsões eram muito grandes. Já as Gaussianas repulsivas, foram centradas a pequenas distâncias internucleares.

O PM3 (*Parametric Model 3*)²⁻⁴, desenvolvido pelo Prof. James Stewart, também é baseado no MNDO. O Hamiltoniano PM3 é idêntico ao do AM1, mas os parâmetros do modelo PM3 foram ajustados de forma a reproduzir dados experimentais usando um procedimento de parametrização automático. Enquanto alguns parâmetros do AM1 (as integrais de dois-elétrons) foram derivados diretamente de dados experimentais, outros foram obtidos a partir da aplicação do conhecimento e intuição química²⁷.

O método PM5 (*Parametric Model 5*) é um dos mais recentes desenvolvidos pelo Prof. James Stewart. Nele, foi introduzido na energia de repulsão *core-core* um parâmetro diatômico²⁸. Estes parâmetros diatômicos foram aplicados apenas para os átomos dos períodos I e II da tabela periódica. Outro ponto que o PM5 difere do AM1 e do PM3 é o fato de que foi introduzida apenas uma Gaussiana esférica na expressão da energia de repulsão *core-core*. Isto foi feito com o intuito de reduzir o número de parâmetros a serem ajustados uma vez que já haviam sido inseridos parâmetros diatômicos. O PM5 está disponível no programa MOPAC2002²⁹ e no programa Cache²⁸ e existem parâmetros para 37 átomos da tabela periódica. A nova versão do programa, MOPAC2005 trará como uma das novidades o modelo PM5 parametrizado para todos os gases nobres.

Tabela 2.1. Erros obtidos para moléculas contendo os 37 átomos parametrizados para os métodos MNDO, AM1, PM3 e PM5.

Propriedades	MNDO	AM1	PM3	PM5
ΔH_f° (kcal mol ⁻¹)	18,4	11,9	9,9	5,9
PI (eV)	0,92	0,72	0,75	0,56
μ (Debye)	0,71	0,49	0,57	0,66
R (Å)	0,066	0,053	0,065	0,051
θ (°)	6,3	5,5	5,7	5,4

Na tabela 2.1 podemos observar os erros obtidos com os métodos MNDO, AM1, PM3 e PM5 para moléculas contendo os 37 átomos parametrizados. Podemos verificar que o PM5 consegue prever as propriedades de diversas moléculas com uma exatidão superior à obtida quando utilizamos os outros métodos mencionados nesta análise. Outro ponto que deve ser destacado é o erro obtido para calor de formação: notamos que o erro obtido com o PM5 é 68%, 50% e 40% menor que os erros obtidos com os métodos MNDO, AM1 e PM3, respectivamente.

2.1.2- O método RM1

Com o objetivo principal de desenvolver um novo método de cálculo de orbitais moleculares semi-empírico que apresente grande eficiência na predição de propriedades de sistemas de interesse biológico, nosso grupo iniciou em 1999 o projeto RM1 (*Recife Model 1*). Trata-se de um novo método que apesar de possuir a mesma formulação matemática do AM1 foi parametrizado de uma forma muito mais robusta e minuciosa.

Do ponto de vista biológico podemos perceber que a grande parte das moléculas necessárias para a concepção de sistemas vivos são formadas pelos átomos: H, C, N, P, O e S. Por isso, na fase inicial de concepção do modelo RM1 o conjunto de parametrização contou com 680 moléculas representativas da química orgânica contendo os seis átomos citados. As propriedades usadas na parametrização foram às mesmas utilizadas na concepção do modelo AM1 que são: entalpias de formação, momentos dipolares, potenciais de ionização, comprimentos de ligação e ângulos de ligação (variáveis geométricas). Contudo, ao contrário do AM1, a otimização dos 119 parâmetros no RM1 foi feita simultaneamente.

Com o intuito de buscar de forma mais eficiente o melhor conjunto de parâmetros para esta hiper-superfície de 119 dimensões, utilizamos no processo de parametrização uma combinação das técnicas Newton-Raphson e simplex. Três fatores possibilitaram isso: (i) a grande experiência na concepção, implementação e parametrização de métodos semi-empíricos adquirida pelo nosso grupo ao longo dos últimos 10 anos (ii) o fato de possuímos um arsenal de programas e dados que são necessários na parametrização destes métodos e (iii) a colaboração científica com o Prof. James. Stewart, autor do programa MOPAC2002²⁹ e dos métodos AM1¹, PM3²⁻⁴ e PM5²⁹.

Os resultados obtidos até o momento comprovam que a concepção deste novo modelo já pode ser considerada um grande avanço na busca de métodos mais poderosos. Analisando a figura 2.2 podemos perceber que o RM1 já ocupa um lugar de destaque na evolução dos métodos semi-empíricos, mesmo não estando ainda concluído. Notamos que para a previsão de ΔH_f° , utilizando um conjunto teste de 1183 moléculas, o RM1 mostrou-se 41%, 21% e 7% mais exatos que os métodos AM1, PM3 e PM5 respectivamente.

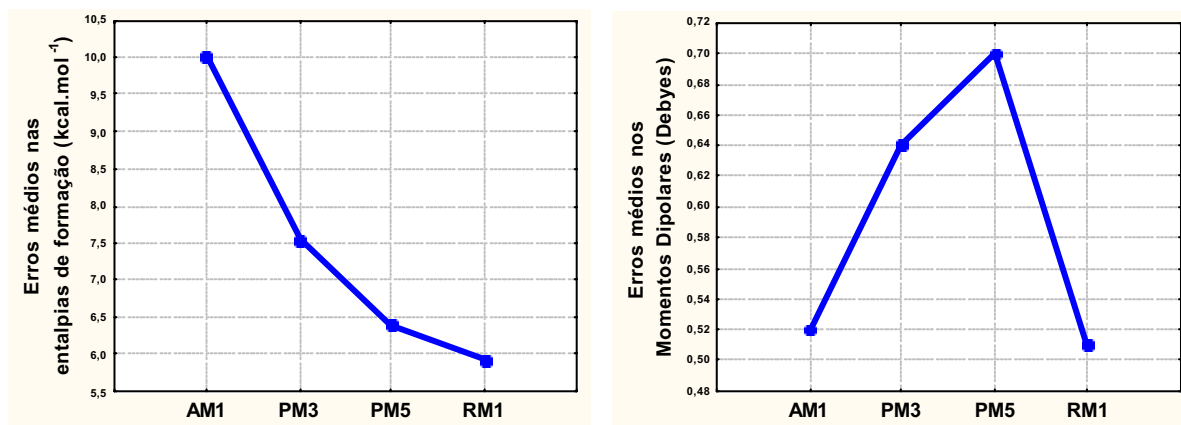


Figura 2.2. Comparação entre as propriedades entalpia de formação e momento dipolar, preditas pelo RM1 e pelos seus antecessores AM1, PM3, PM5.

Para a análise de exatidão das propriedades momento dipolar e potencial de ionização foi utilizado um conjunto teste formado por aproximadamente 150 estruturas. Novamente podemos perceber que o RM1 está a um passo à frente de todos os outros métodos. Quando analisamos momento dipolar apenas o AM1 pode ser comparado a ele.

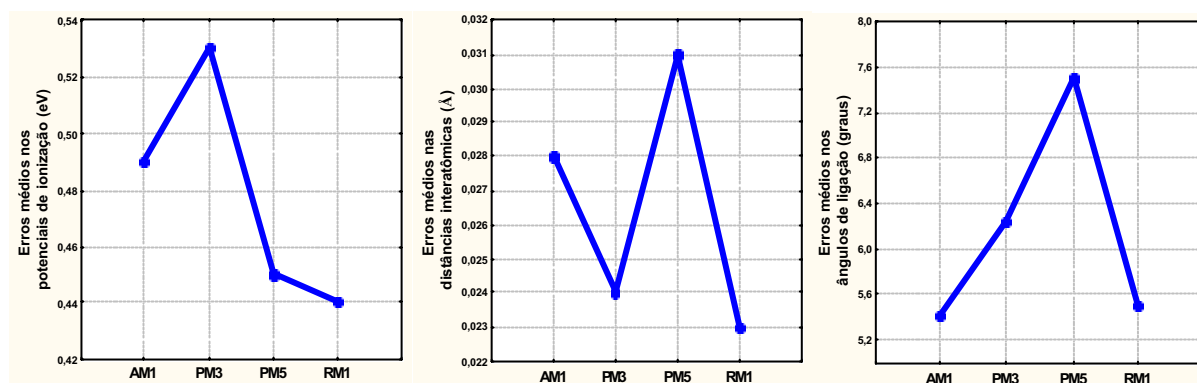


Figura 2.3. Comparação entre as propriedades potencial de ionização e variáveis geométricas preditas pelo RM1 e pelos seus antecessores AM1, PM3 e PM5.

Na figura 2.3 podemos observar que se a propriedade em questão for potencial de ionização, apenas o PM5 possui um poder preditivo comparável ao RM1. As variáveis geométricas comprimento de ligação e ângulo de ligação foram analisadas utilizando conjuntos teste compostos por 662 comprimentos de ligação e 749 ângulos e diedros. Nestes casos o RM1 também se mostrou mais preciso.

Outro fato importante é o problema que o PM3 possui em descrever a carga líquida nos átomos de nitrogênio, como se sabe, as cargas PM3 do átomo de nitrogênio em aminas são perto de zero, contudo, as mesmas cargas em compostos nitro são muito positivas. Este problema não existe no nosso RM1.

Atualmente, a segunda fase da concepção deste modelo está sendo concluída. Nesta fase estamos estendendo a parametrização para um conjunto contendo os oito átomos de maior importância para a bioquímica e farmácia: H, C, N, P, O, S, F, Cl.

2.2 – O projeto *Sparkle*.

O modelo *sparkle* é fruto de uma poderosa interação entre químicos experimentais e teóricos no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Durante discussões informais envolvendo os professores Gilberto Fernandes de Sá, Alfredo Mayall Simas e o aluno de pós-graduação Nivan B.C. Júnior, surgiu a idéia de tratar íons lantanídeos como “*sparkles*”. Em outras palavras, foi imaginado que estes íons pudessem ser representados, satisfatoriamente, por um potencial eletrostático correspondente a uma carga pontual indicada pelo seu estado de oxidação sobre um potencial exponencial repulsivo, ambos centrados na posição do núcleo do íon lantanídeo. Isto só é possível porque o *overlap* entre os orbitais $4f$ do íon Ln(III) e os orbitais dos átomos dos ligantes é muito pequeno, conferindo à ligação química um grande comportamento eletrostático.

2.2.1- A primeira versão do modelo *Sparkle* (SMLC)

Inicialmente, apenas o íon Eu(III) foi utilizado na concepção deste modelo. Na primeira parametrização³⁰, utilizamos o programa MOPAC 6.0 como ambiente de trabalho e nele incluímos a carga de $+3e^-$ para representar o íon lantanídeo Eu(III). A variável que

representa o calor de formação foi modificada para 1005,3 Kcal.mol⁻¹. Este valor foi obtido a partir da soma do calor de atomização do átomo de európio mais os seus três primeiros potenciais de ionização³¹. Procedemos então com o ajuste dos parâmetros GSS (associado à integral de 2-elétrons envolvendo orbitais *s*) e α (dureza do *sparkle*) para o método AM1.

Esta primeira parametrização contou com um conjunto de treinamento composto por apenas um complexo, o [Eu(acac)₃ o-fen] - uma estrutura com 65 átomos com número de coordenação igual a oito. A geometria cristalográfica deste complexo foi submetida à otimização utilizando o modelo *sparkle* e aplicamos os métodos: simplex básico, simplex modificado e simplex supermodificado para minimizar a função resposta que inicialmente foi definida como:

$$F_{resp} = \sum_{i=1}^N (R_i^{exp} - R_i^{calc})^2 \quad (2.1)$$

onde 24 das 36 distâncias interatômicas que definem o poliedro de coordenação foram consideradas, uma vez que o restante da estrutura, a parte orgânica, já era satisfatoriamente reproduzida pelo modelo AM1.

Os valores: 2,0 para o parâmetro α e 54,42 para o parâmetro GSS, junto com a variável que representa a carga para o elemento *sparkle* igual a +3 e a variável que representa o calor de formação igual a +1005.3 kcal.mol⁻¹, definem a primeira parametrização do modelo *Sparkle* (SMLC).

2.2.2 - A segunda versão do modelo *Sparkle* (SMLC II)

Apesar de só ter sido publicada recentemente³², a segunda versão do modelo *sparkle* foi, na realidade, concluída em 1998. Esta trouxe as seguintes modificações que foram de extrema importância para uma evolução considerável do método:

- (i) Inclusão da massa atômica do európio. Este fato possibilitou que o modelo procedesse com o cálculo correto dos momentos de inércia e o cálculo das constantes de força para os complexos de európio (III). Isto tornou possível proceder com cálculos de diversas propriedades como, por exemplo, propriedades espectroscópicas na região do infravermelho e suas intensidades de absorção e frequências.

- (ii) Adição de funções Gaussianas esféricas na expressão que calcula a energia de repulsão *core-core*. Este ponto foi fundamental para a descrição das distâncias do tipo Eu(III)-L (distâncias do íon Eu(III) aos átomos (L) diretamente ligados a ele). Também foi realizado um estudo elucidativo para analisar a quantidade de funções Gaussianas que deveriam ser adicionadas (2 ou 3 funções Gaussianas). Os resultados revelaram que a inclusão de três gaussianas na parametrização do modelo SMLC II para o método AM1 não é justificável uma vez que não apresenta melhorias significantes.
- (iii) Nova parametrização do modelo para o método AM1 com modificações na função resposta que passou a considerar todas as 36 distâncias entre todos os nove átomos do poliedro de coordenação do complexo [Eu(acac)₃ o-fen]. Apesar desta modificação o modelo SMLC II ainda não era capaz de descrever bem distâncias entre dois átomos do poliedro de coordenação (L-L).
- (iv) Implementação do modelo no pacote MOPAC93r2.
- (v) Parametrização do modelo SMLC II também para os métodos MNDO e PM3. Isto nos possibilitou confirmar que a metodologia semi-empírica utilizada é fundamental na concepção de um modelo *sparkle* mais robusto. O método que apresentou melhores resultados foi o AM1 com duas gaussianas. Foi possível verificar que o método PM3 não foi capaz de descrever bem as distâncias de ligação do tipo Eu(III)-L, mesmo tendo sido adicionadas três funções Gaussianas. Os maiores erros foram encontrados na descrição das distâncias entre o íon európio (III) e átomos de nitrogênio (Eu-N). Os resultados mais inexatos foram obtidos com o modelo SMLC II parametrizado para MNDO.

De uma forma geral, os resultados para esta nova parametrização indicaram que ao contrário da versão original³⁰, o SMLC II³² pode ser considerado um modelo quantitativo sendo capaz de calcular a geometria do estado fundamental de complexos de európio (III) com ligantes do tipo β -dicetona e tridentados com alta precisão. Podemos afirmar que a razão para essa substancial evolução é a presença de funções Gaussianas que são essenciais na descrição das ligações envolvendo o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação³².

2.2.3 - A terceira versão do modelo Sparkle (SMLC III)

A versão III do modelo *sparkle*³³ diferencia-se da segunda nos seguintes pontos: (i) O conjunto de parametrização para o íon Eu(III) foi triplicado. Ao invés de uma estrutura foram utilizados três complexos de európio com ligantes do tipo β -dicetona com números de coordenação 7, 8 e 9 e (ii) o modelo foi estendido para actinídeos, ou seja, foi feita uma parametrização para o tório, Th(IV).

O modelo para o íon Eu(III) a princípio (conjunto teste com 10 estruturas contendo apenas ligantes do tipo β -dicetona) mostrou-se mais eficiente que a versão anterior. Contudo, quando realizamos uma nova análise utilizando um conjunto teste mais completo, com aproximadamente 100 estruturas, este modelo mostrou-se estatisticamente equivalente ao SMLC II.

Dessa forma, a grande novidade desta terceira versão foi o desenvolvimento do SMAC (*Sparkle Model for Actinide Complexes*), particularmente para o íon Th (IV)³³.

No caso dos actinídeos, os orbitais f são mais externos fazendo com que estes participem mais da ligação química. Em outras palavras, podemos dizer que os efeitos de covalência são maiores para estes íons. Por isso, no caso dos actinídeos verificamos a existência de complexos onde o íon possui altos estados de oxidação como, por exemplo, UF_5 e notamos também a existência de bandas mais largas no espectro de absorção de actinídeos quando comparamos com espectros de complexos de lantanídeos. Contudo, analisando as estruturas de Th(IV) disponíveis no banco de dados de estruturas cristalográficas “*Cambridge Structural Database*” (CSD)³⁴⁻³⁶ notamos que existem, tanto classes de complexos de tório onde o carácter covalente da ligação química é menor (Th–O; Th–N), quanto classes em que o carácter covalente da ligação química é maior (Th–S; Th–P; Th–C; Th=O). Acreditamos que a existência de muitos compostos onde o carácter covalente da ligação química é menor, justifica a concepção do SMAC.

No desenvolvimento do SMAC para Th(IV), a implementação do modelo se procedeu de forma semelhante à realizada para o íon Eu(III): à variável que representa a carga para o elemento *sparkle* foi atribuída a carga $+4e^-$, a variável que representa a massa atômica para o elemento *sparkle* passou a ser igual a 232.04 (massa atômica do tório) e foi também introduzido na variável que representa o calor de formação o valor de

1674,64 kcal.mol⁻¹. Este valor foi obtido a partir do calor de atomização somado aos quatro primeiros potenciais de ionização para o átomo de tório. O conjunto de parametrização contou com duas estruturas: uma delas com número de coordenação 8, *bis(etilenodiamônio) tetrakis(dimetilmalonato) aqua-Th(IV)* e outra com número de coordenação igual a 9, *bis(etilenodiamônio) tetrakis(malonato) aqua-Th(IV)*.

O conjunto de parâmetros obtidos para esta primeira versão do SMAC – Th(IV) está apresentado na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Parâmetros ajustados para o modelo SMAC parametrizado para o íon Th(IV).

SMAC - Th(IV)	
<i>GSS</i>	55.5533997779
<i>ALP</i>	2.1616053239
<i>a₁</i>	0.4411098727
<i>b₁</i>	7.1471674779
<i>c₁</i>	1.7519078812
<i>a₂</i>	0.0214177229
<i>b₂</i>	7.8489816588
<i>c₂</i>	2.6498997377

Os resultados obtidos com esta primeira versão do modelo SMAC, para o íon Th(IV), utilizando um conjunto teste composto por 40 estruturas obtidas no CSD³⁴⁻³⁶ mostraram que trata-se de um modelo capaz de prever satisfatoriamente a geometria do estado fundamental de complexos de tório(IV) contendo ligantes do tipo β-dicetonas. Dessa forma, podemos verificar a viabilidade do modelo *sparkle* para actinídeos uma vez que o modelo conseguiu prever bem o tipo de estrutura para o qual foi treinado.

No próximo capítulo apresentaremos as parametrizações do modelo SMLC/AM1 para os íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III).

REFERÊNCIAS

1. Dewar, M.J.S.; Zoebish, E.G.; Healy, E.F.; e Stewart, J.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3902.
2. Stewart, J.J.P., *J. Comp. Chem.*, **1989**, *10*, 209-220.
3. Stewart, J.J.P., *J. Comp. Chem.*, **1991**, *10*, 221-264.
4. Stewart, J.J.P., *J. Comp. Chem.*, **1991**, *12*, 320-341.
5. Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3341.
6. Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3345.
7. Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3350.
8. Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3353.
9. Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3355.
10. Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3357.
11. Dewar, M. J. S., *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum, New York, **1975**.
12. Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H., *J. Chem. Phys.*, **1952**, *20*, 722.
13. Elian, M., Chen, M. M.-L., Mingos, D. M. P. and Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1148.
14. Dewar, M. J. S.; Harget, A. J., *Proc. R. Soc. London Ser A*, **1970**, *315*, 443.
15. Pople, J.A.; Santry, D.P.; Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *10*, **43**, S129.
16. Pople, J.A.; Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *10*, **43**, S136.
17. Leach A.R., *Molecular Modelling Principles and Applications*, Longman, London, **1996**, 90-104.

18. Pople, J.A.; Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, **1966**, 9, **44**, 3289.
19. Pople, J.A.; Beveridge, D.L.; Dobosh, P.A., *J. Chem. Phys.*, **1967**, 6, 47, 2026.
20. Pople, J.A.; Beveridge, D.L., *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
21. Baird, N.C.; Dewar, M.J.S., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 50, 1262.
22. Dewar, M. J. S.; Haselbach, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 590.
23. Bingham, R.C.; Dewar, M.J.S.; Lo, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1285, 1294, 1302, 1307.
24. Dewar, M.J.S.; Lo, D.H.; Ramsden, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1311.
25. Dewar, M.J.S.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4899.
26. Thiel, W., Voityuk A. A., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1994**, 313, 141.
27. Oleari, L.; Sipio, L; De Michelis, G., *Mol Phys.*, **1965**, 10,1,97.
28. <http://www.cachesoftware.com/>.
29. Stewart, J. J. P., *MOPAC 2002*, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, **1999**.
30. de Andrade, A.V.M.; da Costa Jr, N.B.; Simas, A.M.; de Sá, G.F., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 227, 349.
31. Dean, J.A.; Lange, N.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 11 eds., McGraw-Hill, New York, **1985**.
32. Rocha, G.B., Freire, R.O., da Costa Jr, N.B., de Sá, G.F., Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 2346.
33. Rocha, G.B., Tese de doutorado submetida ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, **2002**.
34. Allen, F.H., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 380-388.

35. Bruno, I.J.; Cole, J.C.; Edgington, P.R.; Kessler, M.; Macrae, C.F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 389-397.
36. Allen, F.H.; Motherwell, W.D.S., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 407-422.

O Novo Modelo Sparkle para Lantanídeos – SMLC/AM1

Capítulo 3

No desenvolvimento do modelo SMLC/AM1, a etapa que demandou maior esforço computacional foi, sem dúvida, o procedimento de parametrização. Contudo, importantes etapas antecedem este procedimento. De uma forma generalizada, a obtenção dos parâmetros para os íons lantanídeos e actinídeos tratados neste trabalho seguiram as seguintes etapas:

1. Inicialmente, definimos uma melhor função resposta para utilizarmos na busca dos parâmetros desta nova versão do modelo, a partir de testes com a parametrização do íon európio (III) esta função veio a apresentar a seguinte forma:

$$F_{resp} = \sum_{i=1}^N \left[w_i \cdot (R_i^{\text{exp}} - R_i^{\text{calc}}) \right]^2 + \sum_{j=1}^N \left[w_j \cdot (\theta_j^{\text{exp}} - \theta_j^{\text{calc}}) \right]^2 \quad (3.1)$$

2. O segundo passo foi escolher o conjunto de parametrização mais representativo para cada um dos lantanídeos e para o íon Th(IV). No banco de dados de estruturas cristalográficas “*Cambridge Structural Database*” (CSD)^{1,3}, recentemente recebido pelo nosso grupo, o número de estruturas envolvendo íons lantanídeos e actinídeos é bastante razoável. Analisando os nossos recursos computacionais disponíveis para a execução deste trabalho, resolvemos limitar os nossos conjuntos de parametrização a 15 estruturas.

3. Em seguida, utilizamos programas de minimização multidimensional não-linear simplex, desenvolvidos ao longo das versões anteriores do modelo *sparkle*, para encontrar um conjunto de parâmetros que defina um modelo com alto poder preditivo.

4. A etapa de validação do modelo foi feita de duas formas: a primeira, calculando-se o erro médio absoluto das estruturas disponíveis no CSD e comparando estes erros com os obtidos utilizando o SMLC II⁴ e a segunda, fazendo comparações de diferentes estruturas através de cálculos *ab initio*.

3.1 - Pontos importantes no processo de desenvolvimento do SMLC/AM1.

3.1.1 – A função resposta

Devido à grande complexidade existente no procedimento utilizado na concepção do SMLC/AM1, sentimos a necessidade de detalhar melhor alguns pontos. O primeiro diz respeito à escolha da função resposta utilizada. Na versão anterior⁴ esta variável usada na otimização dos parâmetros foi definida como sendo a soma dos quadrados das diferenças entre as distâncias calculadas e experimentais dos átomos do poliedro de coordenação de complexos de Eu(III), dividida pela distância experimental, (equação 3.2).

$$F_{resp} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_i^{exp} - R_i^{calc}}{R_i^{exp}} \right)^2 \quad (3.2)$$

Dessa forma, esta função além de considerar as distâncias Eu-L, também considerava as distâncias L-L que não possuíam uma dependência direta com os parâmetros ajustados do íon Eu(III), onde L representa o átomo que está ligado diretamente ao íon central.

Nesta nova versão, SMLC/AM1, a função resposta passou a ser a soma de duas parcelas: (1) uma que considera apenas as distâncias Eu(III)-L e (2) outra que leva em consideração os ângulos do tipo L-Eu(III)-L, onde o íon Eu(III) se encontra no vértice. Esta mudança foi necessária, pois percebemos que com a função resposta usada nas versões anteriores do modelo SMLC, apenas as distâncias Eu(III)-L eram ajustadas mais perfeitamente enquanto que as outras distâncias do poliedro de coordenação, L-L, não eram bem reproduzidas. Isto provavelmente deve-se ao fato de que as distâncias do tipo L-L dependem muito pouco dos parâmetros do íon Eu(III) que estavam sendo otimizados.

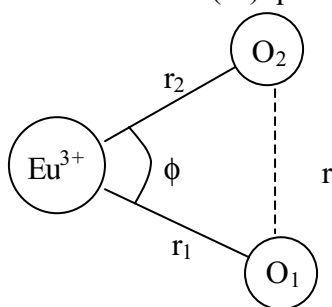


Figura 3.1. Representação esquemática da nova função resposta usada na parametrização do modelo SMLC/AM1.

Dessa forma, podemos observar na figura 3.1 que se considerarmos as distâncias r_1 e r_2 , e mais ainda o ângulo ϕ estaremos otimizando indiretamente a distância r que, como já foi dito, não possui uma dependência direta com os parâmetros do íon Eu(III). Passamos então a definir a nossa função *Resposta* como mostrado na equação 3.1. Podemos observar também a presença dos pesos w_i e w_j . Estes pesos foram utilizados para compensar o fato de que a parcela da função referente à distância Eu(III)-L e a parcela referente aos ângulos L-Eu(III)-L encontram-se em unidades diferentes. Os valores para os pesos foram escolhidos com base no artigo original do MNDO⁵⁻⁸, $w_i = 100.00$ e $w_j = 0.6667$.

3.1.2 – O conjunto de parametrização

Outro ponto importante a ser discutido é a forma utilizada na escolha das estruturas que fizeram parte do conjunto de parametrização. Para a escolha das estruturas de európio, calculamos inicialmente as 96 estruturas disponíveis utilizando os parâmetros do SMLC II e procedemos a uma análise de agrupamentos utilizando um método hierárquico de agrupamento conhecido como AGNES (*Agglomerative Nesting*)⁹.

Como critério de agrupamento, utilizamos o método “*Ward's minimum variance*” ou método da soma de quadrados dos erros. A métrica de dissimilaridade utilizada foi a distância Euclidiana:

$$d(i, j) = \sqrt{|x_{i1} - x_{j1}|^2 + |x_{i2} - x_{j2}|^2 + \dots + |x_{ip} - x_{jp}|^2} \quad (3.3)$$

As variáveis escolhidas foram: Função resposta, n° de ligantes β -dicetonas, n° de ligantes nitrato, n° de ligantes monodentados, n° de ligantes bidentados, n° de ligantes tridentados, n° de ligantes do tipo macromolécula e n° de íons Eu(III) presentes no complexo. Foram atribuídos também pesos às variáveis do tipo ligante, estes pesos foram escolhidos de acordo com o número de átomos ligados diretamente ao íon Eu(III)⁹.

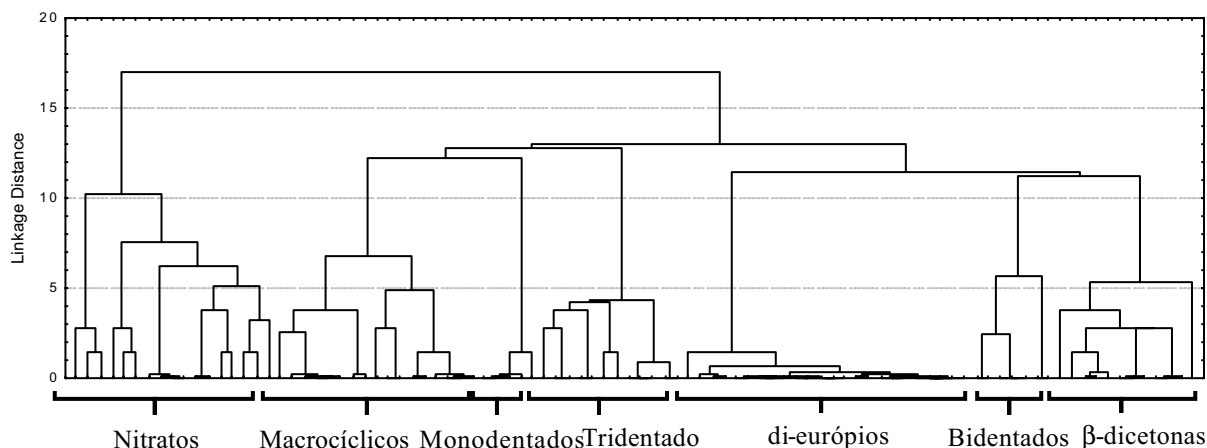


Figura 3.2. Análise de agrupamentos hierárquicos para as 96 estruturas coletadas no *Cambridge Structural Database* (CSD) usando o modelo SMLC II.

Utilizando o dendrograma mostrado na figura 3.2, escolhemos dois representantes de cada grupo, buscando sempre as estruturas com menor tempo de CPU e completamos o conjunto de 15 estruturas do nosso conjunto de parametrização para o SMLC/AM1 com uma estrutura dos grupos dos di-európios, pois é o grupo com maior número de componentes.

No caso dos outros íons lantanídeos parametrizados, inicialmente, as estruturas foram escolhidas de acordo com sua semelhança com as utilizadas no conjunto de parametrização do íon Eu(III), as quais eram submetidas à parametrização até obtermos parâmetros preliminares. Estes eram utilizados para calcular todas as estruturas disponíveis e, em seguida, fazia-se uma análise de agrupamentos, obtendo assim um dendrograma para cada lantanídeo. A partir daí, era feita uma nova seleção de estruturas para compor os respectivos conjuntos de parametrização.

3.1.3 – A escolha dos valores iniciais dos parâmetros

O terceiro e último ponto se refere à escolha do chute inicial dos parâmetros para a parametrização de cada um dos íons lantanídeos e actinídeos estudados.

Na função de repulsão *core-core* dos *sparkles* de lantanídeos e actinídeos (equações 3.4 e 3.5) encontramos oito parâmetros que devem ser ajustados. São eles:

Tabela 3.1. Descrição dos parâmetros ajustados no desenvolvimento do modelo *sparkle*.

Parâmetros	Descrição
GSS	Parâmetro associado à integral de 2-elétrons envolvendo orbitais s
ALP	Parâmetro associado à dureza do <i>sparkle</i>
a_1 e a_2	Parâmetros referentes à intensidade das funções Gaussianas da expressão da energia de repulsão <i>core-core</i>
b_1 e b_2	Parâmetros referentes à largura das funções Gaussianas da expressão da energia de repulsão <i>core-core</i>
c_1 e c_2	Parâmetros referentes à posição das funções Gaussianas da expressão da energia de repulsão <i>core-core</i>

Na equação 3.4 temos a expressão para calcular a energia de repulsão *core-core* no método MNDO.

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) (1 + \tau \cdot e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad (3.4)$$

onde $(s_A s_A | s_B s_B) = GSS$ e $\tau = R_{AB}$, a não ser para os casos O-H e N-H, quando $\tau = 1$.

Os métodos AM1 e PM3 adicionam à equação 3.4 um somatório de funções Gaussianas centradas em cada um dos dois átomos envolvidos e a sua expressão final é mostrada na equação 3.5. Cada função Gaussiana é definida por três parâmetros ajustáveis, representando a intensidade, a largura e a posição desta.

$$E_N(A, B) = E_N^{MNDO}(A, B) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(\sum_k a_{k_A} e^{-b_{k_A} (R_{AB} - c_{k_A})^2} \sum_l a_{l_B} e^{-b_{l_B} (R_{AB} - c_{l_B})^2} \right) \quad (3.5)$$

Na parametrização do modelo *sparkle* utilizamos um somatório de duas funções Gaussianas o que resulta em seis parâmetros a mais em comparação com a primeira versão do modelo proposta em 1994, totalizando oito parâmetros ajustáveis.

Neste trabalho, a escolha dos valores iniciais para os oito parâmetros foi feita utilizando o critério do vizinho mais próximo, ou seja, o “chute inicial” dos parâmetros do íon Gd(III) foi dado utilizando os parâmetros desta nova versão obtidos para o íon Eu(III). Seguindo a ordem, utilizamos os parâmetros finais obtidos para o íon Gd(III) como “chute inicial” no processo de parametrização do íon Tb(III).

3.2 - Modelo SMLC/AM1 para o íon Eu(III).

3.2.1- Processo de parametrização:

A escolha das estruturas para compor o conjunto de parametrização do modelo SMLC/AM1 para o íon Eu(III) foi baseada no dendrograma mostrado na figura 3.2. Podemos notar a formação de sete grupos de complexos: grupo 1, com ligantes do tipo β -dicetona (13 estruturas), grupo 2 com ligantes do tipo nitrato (17 estruturas), grupo 3 com ligantes monodentados (5 estruturas), grupo 4 formado por complexos com ligantes do tipo bidentado (7 estruturas), grupo 5 com ligantes do tipo tridentado (13 estruturas), grupo 6 formado por complexos contendo ligantes macrocíclicos (17 estruturas) e um sétimo grupo formado por complexos contendo mais de um íon európio (III), di-európios (24 estruturas)⁹.

Analisando mais detalhadamente, podemos notar subgrupos bem definidos no grupo dos macrocíclicos - estes subgrupos são caracterizados pela presença ou não de ligantes monodentados no complexo.

Com base na análise de agrupamentos realizada, escolhemos 15 estruturas para compor o nosso conjunto de treinamento utilizando os seguintes critérios:

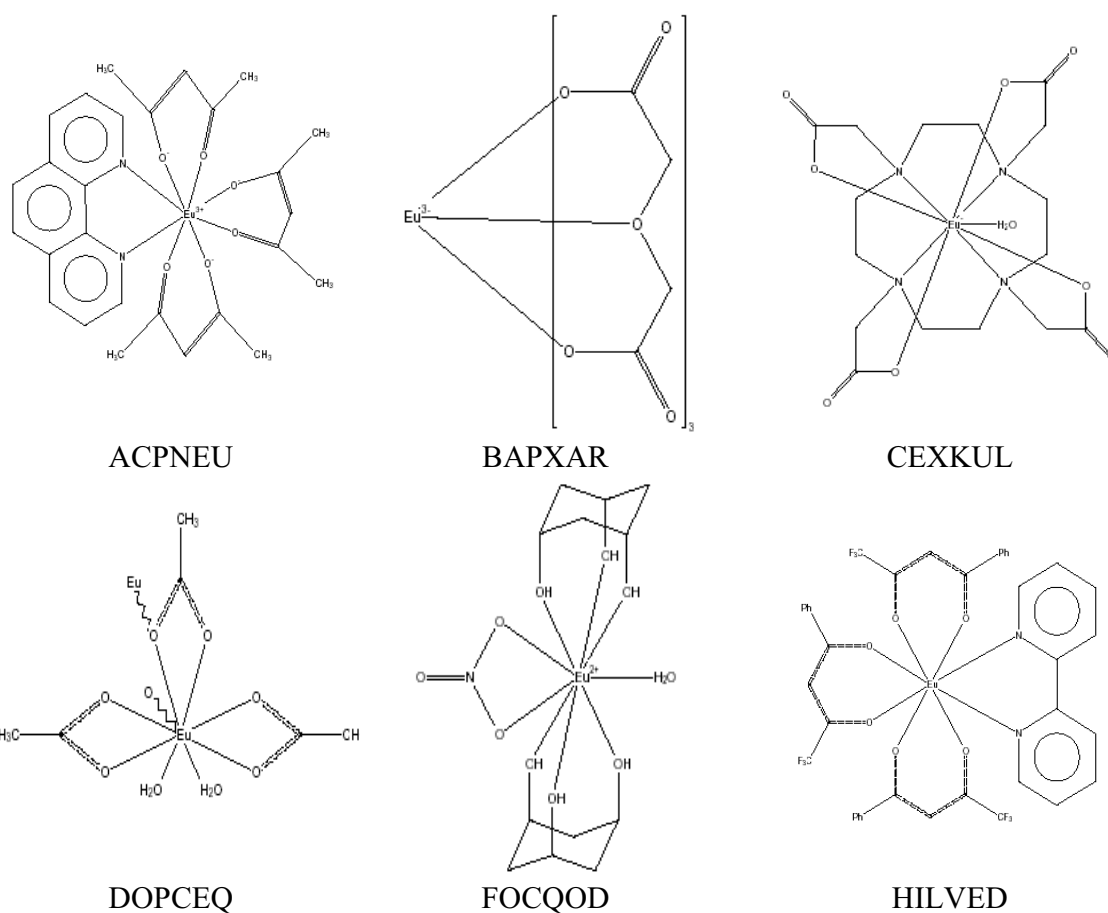
1. Cada um dos sete grupos indicados na figura 3.2 contribuiu com duas estruturas para o conjunto de treinamento inicial, sendo que o critério utilizado para a escolha dessas estruturas foi o tempo de cálculo de cada uma delas.
2. Selecionamos mais uma estrutura do grupo 7, grupo dos di-európios, pois este apresentava a maior diversidade de estruturas dos grupos em questão. Além disso, a versão anterior não tinha sido parametrizada para este tipo de estrutura.

Numa segunda etapa deste processo de parametrização, tomando como base resultados extraídos durante o processo de otimização e utilizando nossa intuição química, resolvemos retirar do conjunto de treinamento as duas estruturas que representavam os grupos dos ligantes mono e bidentados. A razão para isso é o fato de que as outras estruturas do conjunto de treinamento, provenientes de outros grupos, já apresentavam ligantes mono e bidentados. Adicionamos ao nosso conjunto de treinamento, mais

representantes dos grupos: 1 (β -dicetonas), 5 (tridentados) e grupo 6 (macrocíclicos). Fizemos isso para garantir que a diversidade presente nos grupos 5 e 6 fosse bem representada. Já o aumento de representantes do grupo 1, foi necessário para garantir que esta nova versão continuasse predizendo bem complexos com β -dicetonas.

Desta forma, o conjunto de treinamento final foi composto por três representantes do grupo das β -dicetonas, dois do grupo dos nitratos, quatro do grupo dos tridentados, três do grupo dos macrocíclicos e mais três di-európios, totalizando quinze estruturas no conjunto de treinamento (ver figura 3.3).

Neste trabalho, todas as estruturas utilizadas nas parametrizações do modelo *sparkle* estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3} (ver figura 3.3).



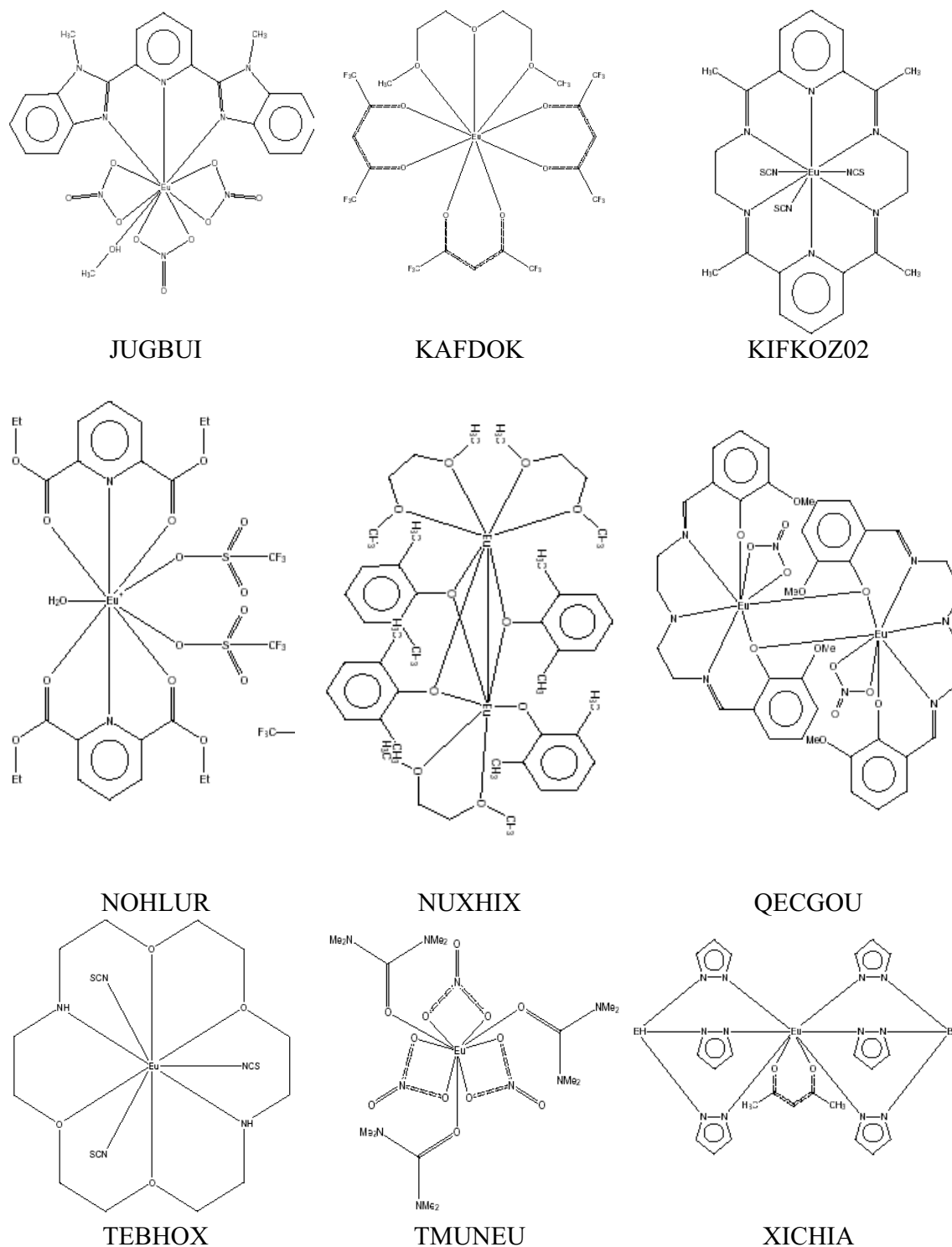


Figura 3.3. Representação das estruturas de európio utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

3.2.2- Resultados:

O conjunto de parâmetros que define esta nova versão do modelo *sparkle* para o íon európio(III) está apresentado na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros ajustados para o modelo SMLC/AM1 parametrizado para o íon Eu(III).

Valores dos parâmetros SMLC/AM1	
<i>GSS</i>	55.605912
<i>ALP</i>	2.124719
<i>a₁</i>	0.569512
<i>b₁</i>	7.468021
<i>c₁</i>	1.731973
<i>a₂</i>	0.328662
<i>b₂</i>	7.800978
<i>c₂</i>	2.964129

Na comparação desta nova versão do modelo com a versão anterior utilizamos um conjunto teste composto por 72 estruturas contendo um íon európio(III) e 24 estruturas contendo dois íons európio (III) (di-európios). As mesmas foram obtidas no banco de dados *Cambridge Structural Database 2003*¹⁻³. O erro médio absoluto foi calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}), expressas em angstroms, como mostrado na equação 3.6.

$$Erro = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N | R_i^{exp} - R_i^{calc} | \quad (3.6)$$

onde N é o número total de distâncias envolvendo o íon európio(III) e os átomos ligantes.

Na tabela 3.3, podem ser observados o número de coordenação e os valores para o erro médio absoluto, para cada uma das 96 estruturas que compõem o nosso conjunto de teste. Para que pudéssemos fazer uma análise mais clara desses dados, utilizamos os grupos descritos na figura 3.2 para construir gráficos contendo os erros médios absolutos e assim podermos comparar o poder preditivo de cada uma das versões.

Tabela 3.3. Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 96 estruturas do conjunto teste¹⁰⁻⁹⁵. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)		Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)	
		SMLC II ⁴	SMLC/AM1			SMLC II ⁴	SMLC/AM1
ACPNEU ¹⁰	8	0,1507	0,1714	MUHROW ⁵³	9	0,5903	0,1414
BAFZEO ¹¹	9	0,4878	0,1317	MUHRUC ⁵³	9	0,3247	0,2396
BAPXAR ¹²	9	0,9073	0,0933	NIGWUV ⁵⁴	9	0,7653	0,1563
BEKWUJ ¹³	11	0,7474	0,2341	NOHLOL ⁵⁵	9	0,0541	0,0493
BUVXAR1 ¹⁴	9	0,2622	0,2419	NOHLUR ⁵⁶	9	0,2199	0,1448
CEXKUL ¹⁵	9	0,1814	0,2213	NUXHIX ⁵⁷	7	0,2447	0,2248
CEXKUL01 ¹⁶	9	0,1397	0,1038	PHASEU ⁵⁸	10	1,2294	0,1986
CEYRON ¹⁷	10	0,4942	0,2249	PUHYEW01 ⁵⁸	10	0,3653	0,2449
CIRKET ¹⁸	8	0,1843	0,2673	PIEUAC01 ⁶⁰	8	0,0842	0,1444
COZLEI10 ¹⁹	8	0,2700	0,2118	PITCUQ ⁶¹	8	0,4332	0,1740
DIWNOM ²⁰	10	0,3082	0,3412	QAKWUU ⁶²	8	0,1252	0,1447
DOFXIF ²¹	9	0,9078	0,0991	QALFEO ⁶³	9	0,8453	0,2756
DOPCEQ ²²	9	0,3275	0,2241	QALFOY ⁶³	8	0,3977	0,2082
DUCNAQ ²³	9	0,4063	0,2097	QECGOU ⁶⁴	6	0,3733	0,2114
ECABOZ ²⁴	10	0,8096	0,2045	QHDOEU ⁶⁵	7	0,0933	0,1524
EGOBEL ²⁵	9	0,1120	0,1243	QIGJAR ⁶⁶	9	0,0874	0,2150
FETGUG ²⁶	8	0,4417	0,2479	QIMREJ ⁶⁷	10	0,7830	0,2021
FOCQOD ²⁷	9	0,3479	0,1893	QIQHAZ ⁶⁸	9	0,4639	0,3500
FOCUJ ²⁷	9	0,1877	0,1288	QUBWUF ⁶⁹	10	0,6114	0,2048
FOCREU ²⁷	9	0,3896	0,3040	SOPFUY ⁷⁰	9	0,1119	0,1016
FUXPOD ²⁸	9	0,3612	0,2548	SUXXIS ⁷¹	12	1,3148	0,3129
FUZZOP ²⁹	8	0,2332	0,2123	TMHPEU10 ⁷²	8	0,0931	0,1273
GACJOJ ³⁰	10	0,8638	0,1881	TOKMUB ⁷³	8	0,2437	0,1418
GAPRUK ³¹	8	0,0845	0,0874	TUQTOO ⁷⁴	9	0,3662	0,2743
GEBYAN ³²	9	0,7237	0,1750	VUSGOF ⁷⁵	9	0,4497	0,3072
GINPIC ³³	9	0,1666	0,1975	WAVNUC ⁷⁶	9	0,5936	0,0944
HANBIH ³⁴	9	0,2186	0,2038	WELBUK ⁷⁷	11	1,0702	0,2739
HAZGAQ ³⁵	8	0,1841	0,0770	WOMCIK ⁷⁸	9	0,2672	0,1334
JAXXOV ³⁶	8	0,0991	0,1348	XECLIE ⁷⁹	9	0,3845	0,2260
JUCZIQ ³⁷	9	0,3017	0,2183	XELCIA ⁷⁹	8	0,4182	0,2086
JUDBOZ ³⁷	9	1,5463	0,2650	XICHIA ⁸⁰	8	0,1188	0,0982
JUGBUI ³⁸	10	0,8143	0,1754	XICHOG ⁸⁰	8	0,0944	0,0847
KAFDOK ³⁹	9	0,1725	0,1659	XICHUM ⁸⁰	8	0,0868	0,0770
KAKPAN ⁴⁰	8	0,4770	0,3452	XIHQIO ⁸¹	9	0,9283	0,1710
KELNOE ⁴¹	8	0,5966	0,1969	XILGII ⁸²	9	0,1149	0,1234
KIFKOZ02 ⁴²	9	0,2436	0,1152	XIWTAY ⁸³	9	0,4095	0,1994
KIHSEZ ⁴³	10	0,1123	0,1636	XIWTUS ⁸⁴	8	0,0737	0,1197
LAPIAN ⁴⁴	10	0,1397	0,1678	YEZFAK ⁸⁵	8	0,1675	0,1864
LEJTAV ⁴⁵	8	0,3374	0,2344	YICSEI ⁸⁶	8	0,2515	0,1221
LELRUP ⁴⁶	8	0,1487	0,1338	YODYIZ ⁸⁷	8	0,2416	0,1486
LOWBEE ⁴⁷	10	0,4132	0,1505	YOJDIK ⁸⁸	8	0,0970	0,1305
LUHFUP ⁴⁸	9	0,5047	0,1529	YUXREO ⁸⁹	9	0,4281	0,2446
LUHGAW ⁴⁸	9	0,3175	0,1423	ZAMHOK ⁹⁰	9	0,3086	0,2911
MASKAS ⁴⁹	8	0,1008	0,1940	ZACXAC ⁹¹	9	0,1276	0,1323
MEBDUS ⁵⁰	9	0,3002	0,1951	ZESSUL ⁹²	8	0,1822	0,1585
MIHNOG ⁵¹	8	0,1608	0,1322	ZEXJUH ⁹³	8	0,2599	0,1613
MIHPOI ⁵¹	9	0,1352	0,1570	ZIDCUK ⁹⁴	8	0,2140	0,1840
MOYJUF ⁵²	9	0,3125	0,1402	ZUCCII ⁹⁵	8	0,1143	0,1327

Na figura 3.4, podemos notar claramente que esta nova versão consegue prever a geometria do estado fundamental dos mais variados tipos de complexos de európio (III) com exatidão semelhante à que o modelo anterior (SMLC II) apresentava para calcular estruturas com β -dicetonas, para as quais este havia sido parametrizado. Sendo assim, podemos afirmar que houve uma generalização do modelo.

Alguns problemas encontrados na versão II foram resolvidos nesta nova versão. Podemos citar, como exemplo, o caso das estruturas que compõem o grupo 2, ou seja, estruturas contendo grupos nitratos. No SMLC II os nitratos coordenavam-se ao európio de forma monodentada e isto causava um elevado erro na geometria predita. Por esse motivo, à medida que aumenta o número de grupos nitratos no complexo, aumenta também o erro médio absoluto gerando a grande dispersão observada nas estruturas do grupo 2 (figura 3.4a). Nesta nova versão, SMLC/AM1, o nitrato passou a se coordenar de maneira correta: como um ligante bidentado. Por isso, podemos verificar na figura 3.4b que as estruturas no grupo 2 quase não apresentam dispersões. Além disso, notamos também que os erros médios absolutos para estas estruturas são baixos.

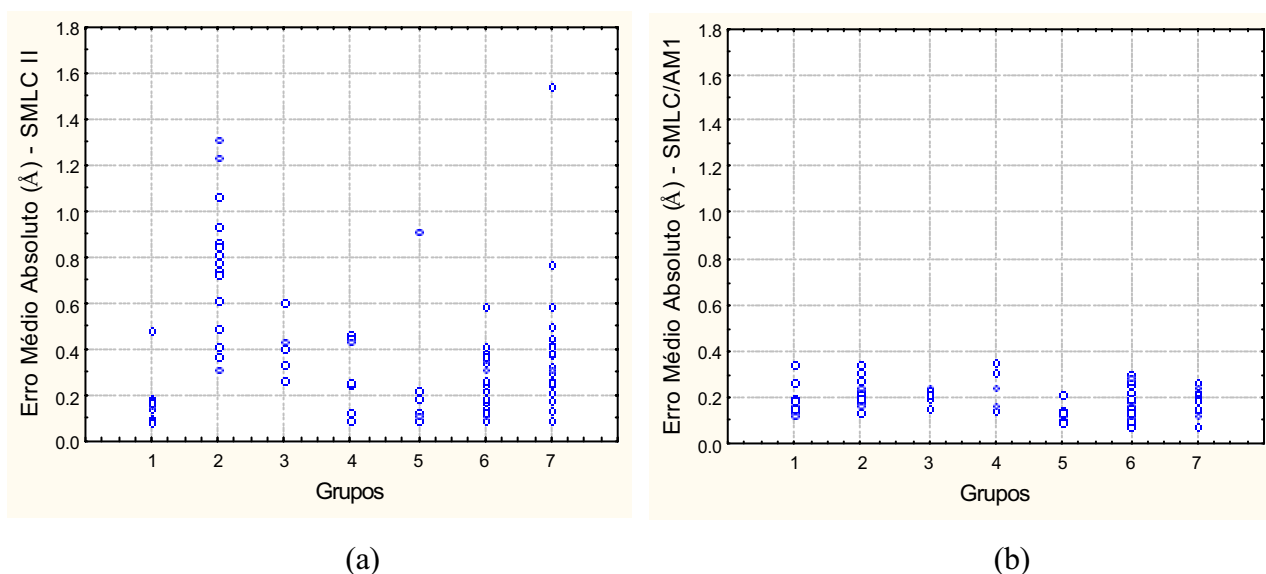


Figura 3.4. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 96 estruturas do conjunto teste.

Outro exemplo é o das estruturas macrocíclicas (grupo 6). Neste caso o espalhamento ocorre porque a presença no complexo de ligantes monodentados ou bidentados, além do macrocíclico, gera um aumento no erro médio absoluto. Se o ligante bidentado for um nitrato, então o erro é maior ainda. No SMLC/AM1, este problema também foi solucionado e podemos observar na figura 3.4b que as estruturas presentes no grupo 6 apresentam um erro médio absoluto menor do que 0.3 Å.

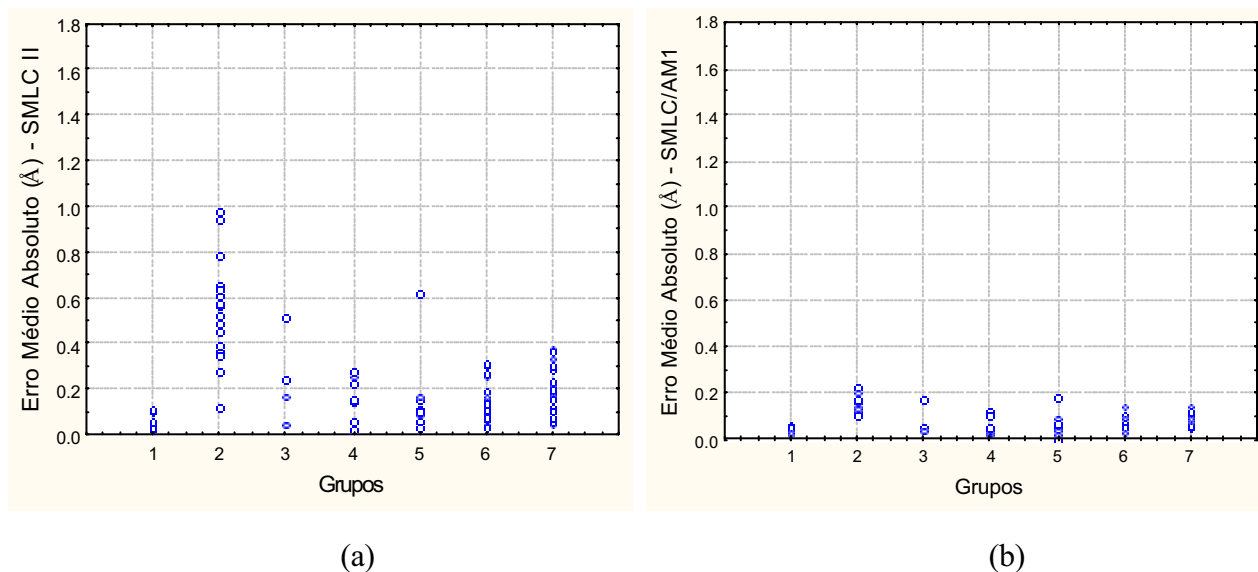


Figura 3.5. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Eu-L (L= átomo ligante), para todas as 96 estruturas do conjunto teste.

Na figura 3.5, temos o valor do erro médio absoluto encontrado para todas as distâncias Eu-L (L= átomo ligante). Neste caso também notamos uma considerável evolução do modelo - inclusive se compararmos a figura 3.4b com a figura 3.5b, podemos notar que os erros médios absolutos para as distâncias Eu-L são aproximadamente 50% menores do que os erros para as distâncias do poliedro de coordenação.

Outra inovação desta nova versão, SMLC/AM1, é a parametrização da distância entre dois íons európio (III) quando estes se encontram frente-a-frente em uma estrutura. Podemos observar a representação de algumas dessas estruturas calculadas na figura 3.6. Os valores para o erro médio absoluto dessas estruturas podem ser encontrados nas figuras 3.4 e 3.5 (grupo 7). No entanto, é interessante analisarmos isoladamente os di-európios do conjunto teste.

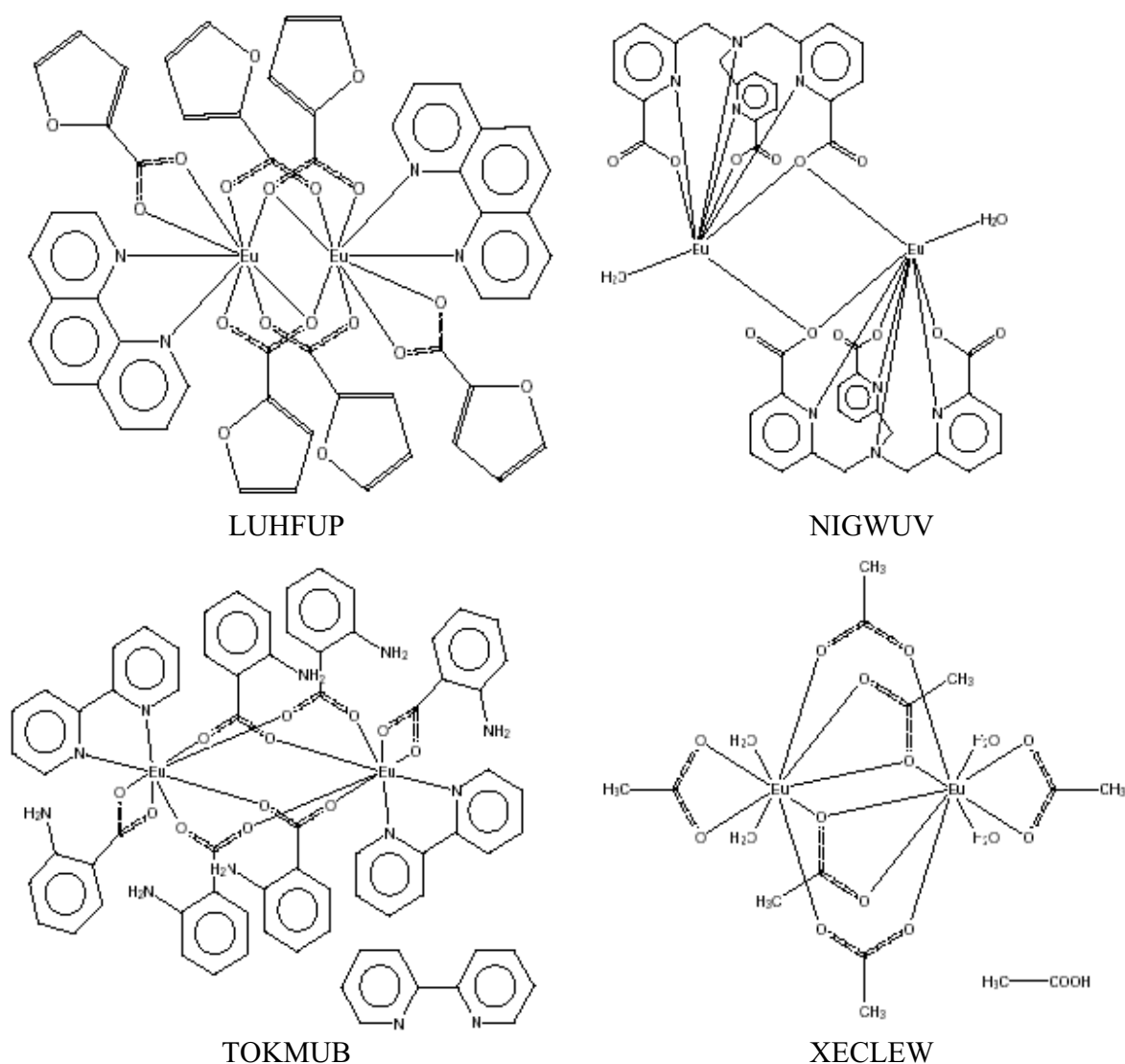


Figura 3.6. Representação das estruturas de alguns di-európios utilizados no conjunto teste. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Na figura 3.7 podemos comparar facilmente a capacidade de predição das duas versões, SMLC II e SMLC/AM1, para esse tipo de estrutura. Podemos verificar que o SMLC/AM1 é muito mais poderoso do que o SMLC II para o cálculo de di-európios. Se observarmos os valores para os erros médios absolutos, veremos que estes se encontram na faixa dos erros médios absolutos observados para estruturas contendo apenas um íon európio, ou seja, menores do que aproximadamente 0.3 Å.

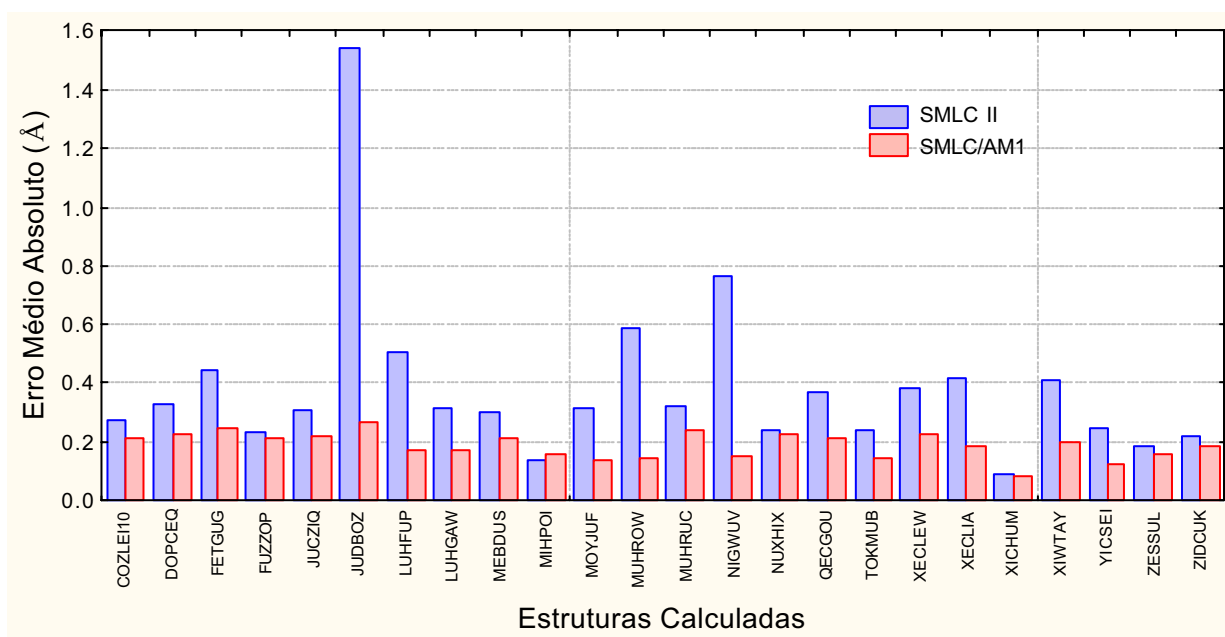
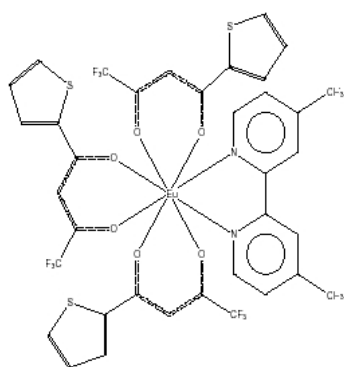


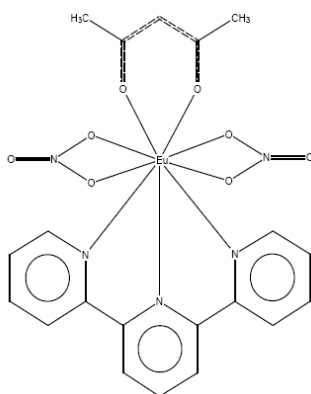
Figura 3.7. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 24 estruturas de di-európios do conjunto teste. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Para que fosse possível ter uma medida mais precisa do real poder preditivo do modelo SMLC/AM1 resolvemos realizar o cálculo *ab initio* de algumas das estruturas do conjunto teste (ver figura 3.8). Para isso, utilizamos o potencial efetivo de caroço (ECP) desenvolvido por Dolg e col.⁹⁶, onde considera-se $46 + 4^n$ elétrons no caroço e 11 elétrons são tratados explicitamente. Para representar o restante dos átomos da estrutura, pensamos em utilizar funções de base do tipo STO-3G, 3-21G, 6-31G e 6-31G*.

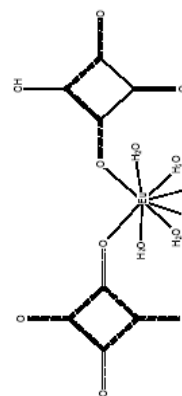
Para analisar a possibilidade de utilizar as bases propostas, resolvemos testar tempo computacional gasto nos cálculos. Na figura 3.8 temos a representação das sete estruturas que participaram da análise SMLC/AM1 x *ab initio*. Entretanto, na análise preliminar de tempo de CPU foram utilizadas apenas as estruturas BAFZEO e XICHUM.



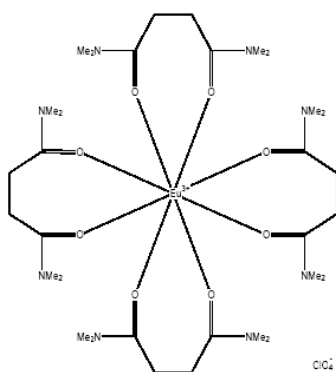
YOJDIK



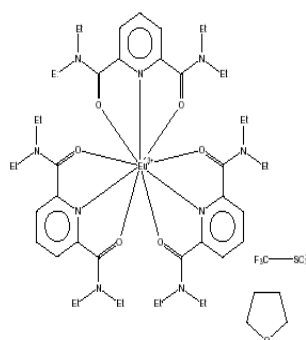
BAFZEO



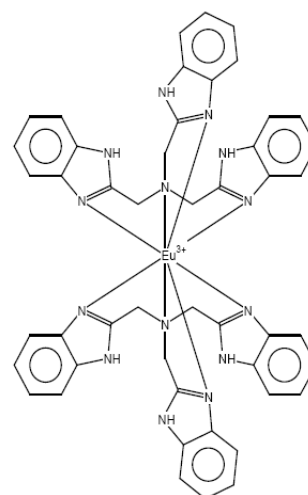
KELNOE



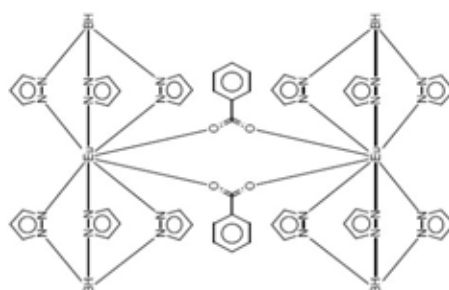
QAKWUU



NOHLLOL



HAZGAQ



XICHUM

Figura 3.8. Representação das estruturas dos complexos de európio utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando o potencial efetivo de caroço (ECP) para representar o íon lantanídeo (III) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

A eficiência computacional foi medida das seguintes formas: (i) cálculo *single point* usando o modelo SMLC/AM1 e usando ECPs com as bases STO-3G, 3-21G, 6-31G e 6-31G* e (ii) cálculo de otimização da geometria do estado fundamental usando o modelo SMLC/AM1 e usando ECPs com as bases STO-3G, 3-21G.

Apesar de considerarmos que a primeira metodologia seria a mais indicada, pois nela os diferentes tipos de algoritmos de otimização de geometrias implementados nos programas utilizados (MOPAC93r2⁹⁷ no caso do SMLC/AM1 e Gaussian 98⁹⁸ no caso dos cálculos *ab initio*) não iriam influenciar nosso resultado, realizamos também a medida completa do tempo de otimização apenas para uma das estruturas selecionadas para esta análise.

Observando a figura 3.9, onde consideramos o cálculo *single point* das estruturas BAFZEO e XICHUM, podemos verificar que o modelo SMLC/AM1 é muito mais eficiente computacionalmente do que cálculos utilizando ECPs. Para a estrutura XICHUM, o cálculo usando o modelo SMLC/AM1 mostrou-se 355, 958, 1.249 e 3.436 vezes mais veloz do que os cálculos executados utilizando ECPs com as bases STO-3G, 3-21G, 6-31G e 6-31G*, respectivamente.

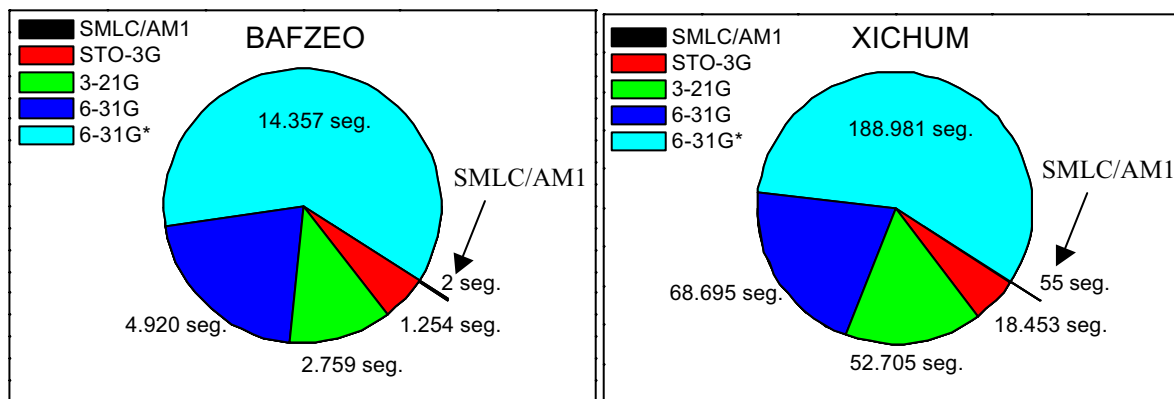


Figura 3.9. Gráfico comparativo do tempo de CPU (segundos) gasto no cálculo *single point* utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias RHF/STO-3G/ECP, RHF/3-21G/ECP, RHF/6-31G/ECP e RHF/6-31G*/ECP dos complexos BAFZEO e XICHUM realizados em um computador Athlon MP 1800, 1 GB de memória DDR/266MHz. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

No caso do complexo BAFZEO a diferença é ainda maior, o cálculo SMLC/AM1 foi 627, 1.379, 2460 e 7.178 vezes mais veloz do que os cálculos executados utilizando ECPs com as bases STO-3G, 3-21G, 6-31G e 6-31G*, respectivamente.

Na tabela 3.4, onde podemos encontrar o tempo de CPU gasto na otimização da geometria do estado fundamental do complexo NOHLOL, podemos confirmar a eficiência computacional do modelo SMLC/AM1. A otimização, utilizando o modelo *sparkle*, mostrou-se 40 vezes mais rápida do que a metodologia RHF/STO-3G/ECP e mais de 100 vezes mais veloz que a metodologia RHF/3-21G/ECP.

Isso talvez já fosse esperado. Porém, a questão é: comparativamente, os resultados obtidos utilizando o modelo SMLC/AM1 são mais ou menos exatos do que os obtidos utilizando uma metodologia *ab initio*?

Tabela 3.4. Comparação entre o tempo de CPU gasto no cálculo de otimização da geometria do estado fundamental do complexo NOHLOL, utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias RHF/STO-3G/ECP, RHF/3-21G/ECP realizados em um computador Athlon MP 1800, 1 GB de memória DDR/266MHz. A estrutura utilizada nesta análise está identificada por seu código do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Descrição	Tempo de CPU (horas)	Erro Médio Absoluto (Å)
NOHLOL – SMLC/AM1	1.4	0.0493
NOHLOL – RHF/STO-3G	47.5	0.0727
NOHLOL – RHF/3-21G	151.0	0.0836

Para a determinação do erro médio absoluto para o conjunto das sete estruturas escolhidas, realizamos cálculos *ab initio* utilizando apenas a base STO-3G. O principal fator que corroborou para isso foi o elevado tempo de CPU necessário para o cálculo destas estruturas, utilizando bases maiores, do tipo 6-31G ou 6-31G*. Num trabalho recentemente submetido a publicação pelo nosso grupo⁹⁹, observamos também que cálculos da geometria do estado fundamental de complexos de európio utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP apresentavam erros médios absolutos menores do que os erros observados quando utilizamos a metodologia RHF/3-21G/ECP.

Observando a figura 3.10 podemos analisar o poder preditivo dos métodos SMLC/AM1 e RHF/STO-3G/ECP para um representante de cada grupo (grupos definidos na figura 3.2). Analisando cuidadosamente, verificamos que quando consideramos todas as

distâncias presentes no poliedro de coordenação, o modelo SMLC/AM1 reproduz muito bem as geometrias do estado fundamental das estruturas BAFZEO, QAKWUU, NOHLOL, XICHUM que representam os grupos nitratos, bidentados, tridentados e di-európios, respectivamente. É importante ressaltar também que as estruturas que representam o restante dos grupos também são bem resolvidas pelo modelo SMLC/AM1.

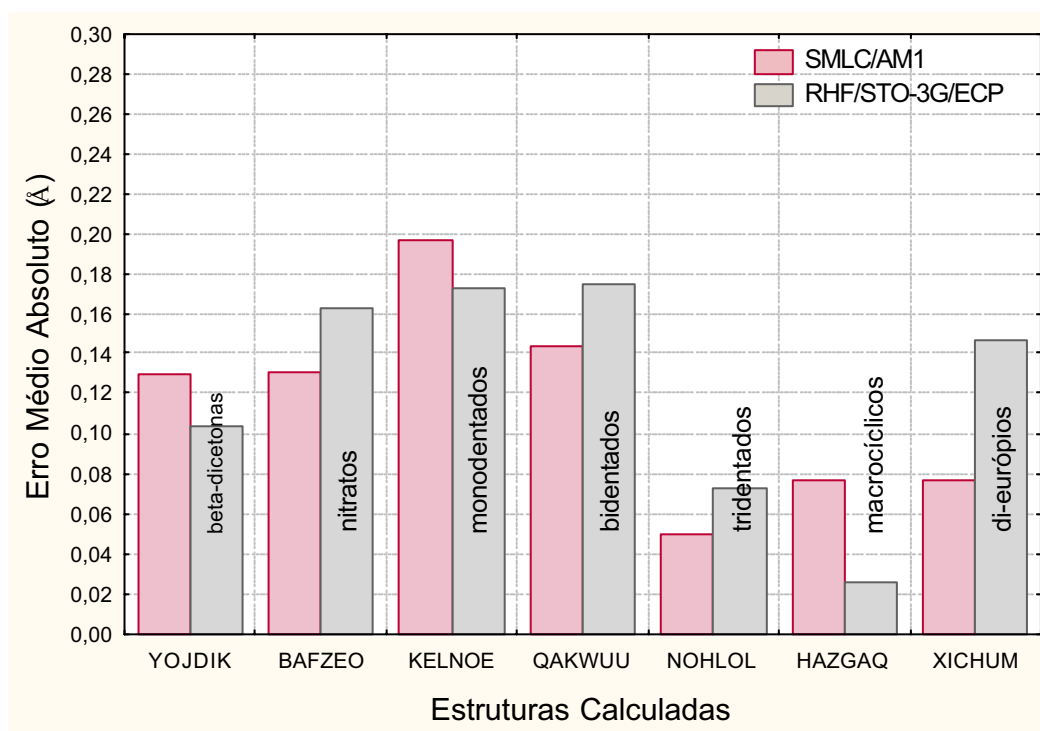


Figura 3.10. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Na figura 3.11 consideramos apenas as distâncias do tipo Eu-L, onde L representa os átomos diretamente ligados ao íon lantanídeo. De uma forma geral esta distância ainda é mais bem reproduzida pelo modelo SMLC/AM1 do que as distâncias do tipo L-L, pois os parâmetros estão sendo ajustados apenas para o íon Eu(III). Neste caso, apenas as estruturas representantes dos grupos dos nitratos (BAFZEO) e macrocíclicos (HAZGAQ) é que são mais bem reproduzidas pela metodologia RHF/STO-3G/ECP.

Diante destas análises, verificamos dois pontos de grande importância: (i) complexos contendo ligantes macrocíclicos apesar de parecer que não são satisfatoriamente resolvidos pelo SMLC/AM1 apresentam, geralmente, baixos valores para o erro médio absoluto obtido na análise dos comprimentos de ligação (ver tabela 3.3). (ii) O segundo ponto é que as análises realizadas sugerem que as distâncias do tipo Eu(III)-Eu(III) podem também não ser bem descritas pela metodologia RHF/STO-3G/ECP, uma vez que, para a estrutura XICHUM⁸⁰, o erro absoluto para essa distância foi de 1,2086Å.

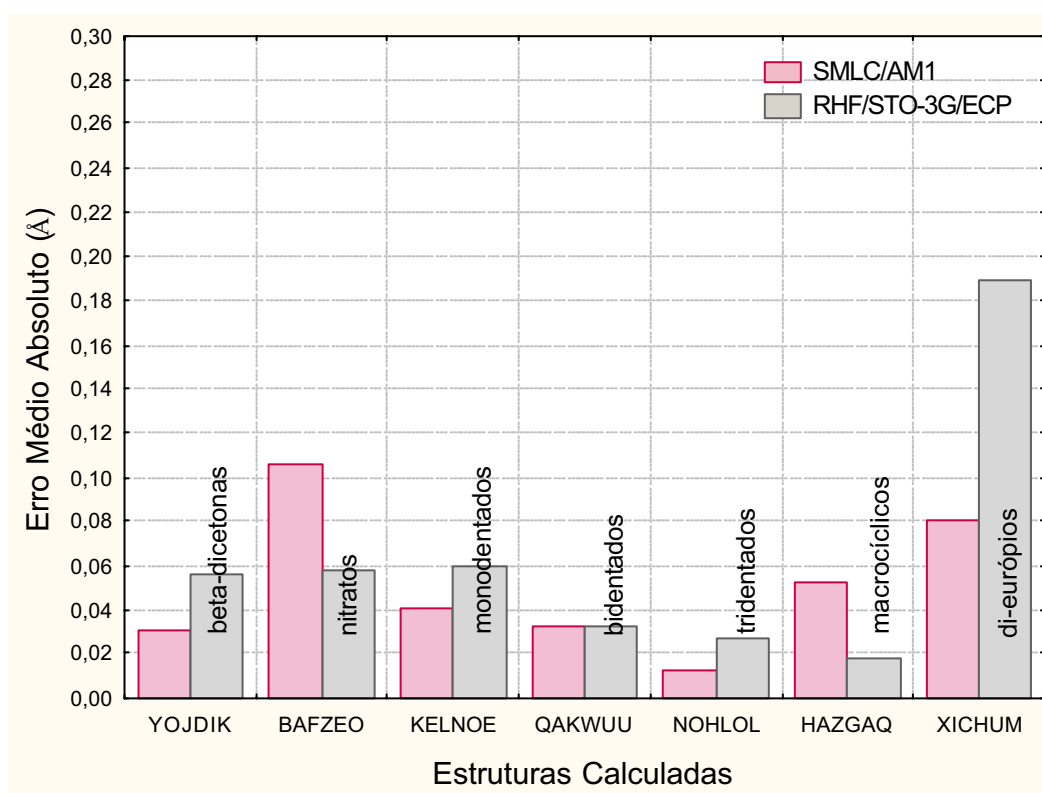


Figura 3.11. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}), considerando todas as distâncias Eu-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Eu(III), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Com base nos resultados apresentados para o íon Eu(III) podemos sugerir a grande utilidade do modelo SMLC/AM1, uma vez que este possui uma exatidão comparável com resultados obtidos a partir de metodologias *ab initio* (RHF/STO-3G) e apresenta um custo computacional muito inferior.

3.3 - Modelo SMLC/AM1 para o íon Gd(III).

3.3.1- Processo de parametrização:

Para o íon Gd(III), existem no CSD¹⁻³ 70 estruturas que podem ser usadas no desenvolvimento do nosso modelo. Destas, doze são estruturas de di-gadolínios. Na escolha do conjunto de parametrização utilizamos o procedimento já descrito no item 2.1, ou seja, escolhemos as 15 estruturas mais semelhantes às estruturas utilizadas na parametrização do íon Eu(III). Em seguida, submetemos a parametrização gerando um ponto preliminar que foi utilizado no cálculo das 70 estruturas para que fosse realizada uma análise de agrupamento.

Observando a figura 3.12 podemos notar a formação de sete grupos de estruturas: grupo 1, com ligantes do tipo β -dicetonas (5 estruturas), grupo 2 com ligantes do tipo nitratos (8 estruturas), grupo 3 com ligantes monodentados (10 estruturas), grupo 4 com ligantes bidentados (3 estruturas), grupo 5 formado por complexos com ligantes do tipo tridentado (2 estruturas), grupo 6 com ligantes do tipo macrocíclico (30 estruturas) e um sétimo grupo formado por di-gadolínios (12 estruturas)⁹. Podemos notar claramente que tivemos um agrupamento semelhante ao obtido para o íon európio (III).

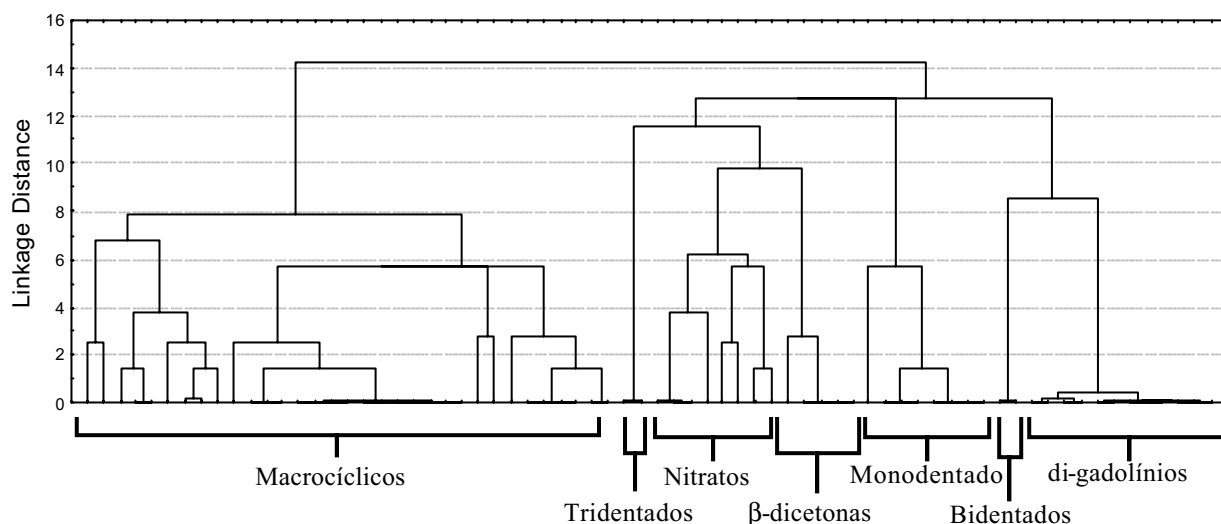
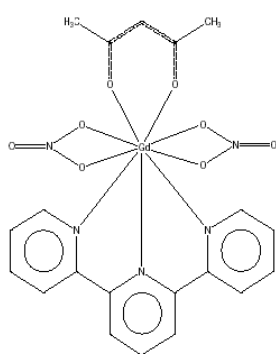


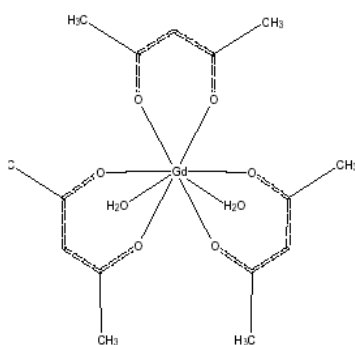
Figura 3.12. Análise de agrupamentos hierárquicos para as 70 estruturas coletadas no *Cambridge Structural Database* (CSD) usando parâmetros preliminares para o íon gadolínio (III).

Fazendo um estudo dos resultados prévios obtidos para a parametrização do íon gadolínio(III), observamos que os grupos 1, 5 e 7, que são formados por complexos com ligantes do tipo β -dicetonas, tridentados e complexos de di-gadolínios, respectivamente, foram muito bem representados por duas estruturas no conjunto de treinamento. Já os grupos, com ligantes mono e bidentados, puderam ser muito bem representados por apenas uma estrutura. Os grupos 2 (nitratos), devido aos problemas apresentados na descrição de suas estruturas e 6 (macrocíclicos), devido à sua grande diversidade, precisaram de mais representantes no conjunto de treinamento.

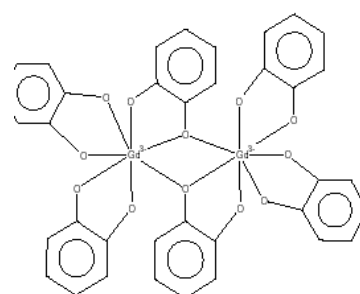
Dessa forma, nosso conjunto final de treinamento para a parametrização do íon gadolínio(III) foi composto por dois representantes com ligantes β -dicetonas, três representantes com nitratos, um do grupo dos monodentados, um representante com ligantes bidentados, dois do grupo dos tridentados, quatro representantes com ligantes macrocíclicos e mais duas estruturas de di-gadolínios, totalizando quinze estruturas no conjunto de treinamento (ver figura 3.13).



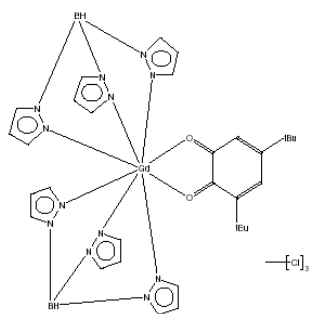
BAFZIS



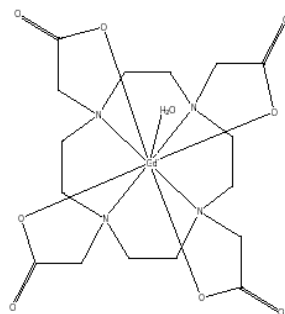
CEXPIE



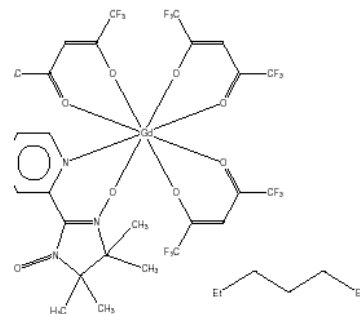
CULNIG10



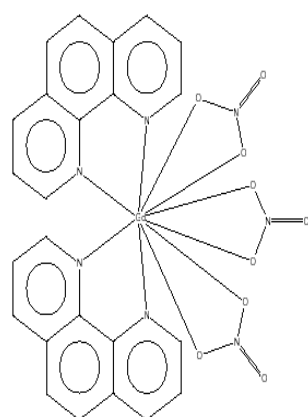
DIQROK



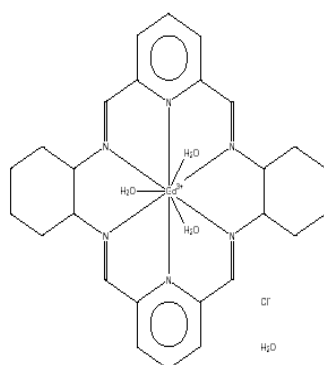
JOPJIH



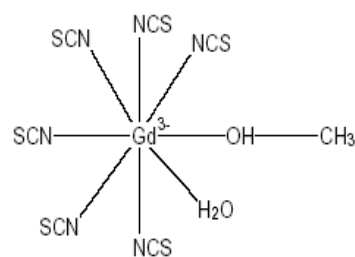
JOVZUP



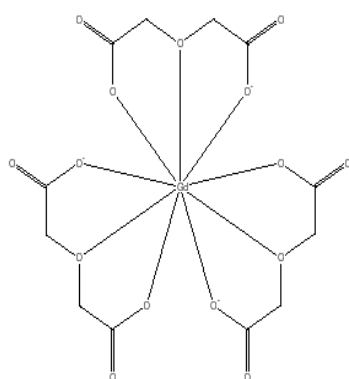
JUJPUZ



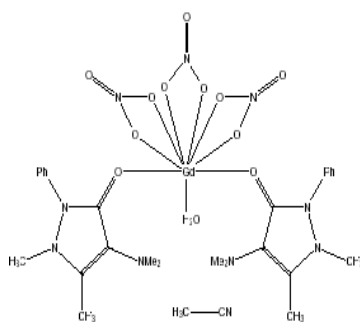
JUVZIJ



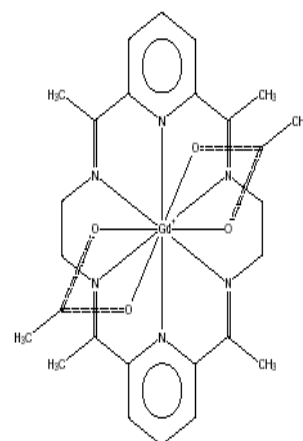
KERKUN



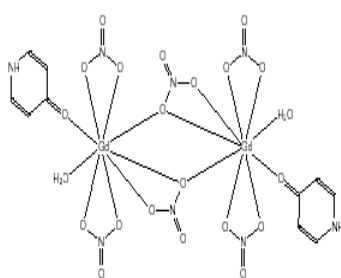
NAOAGD



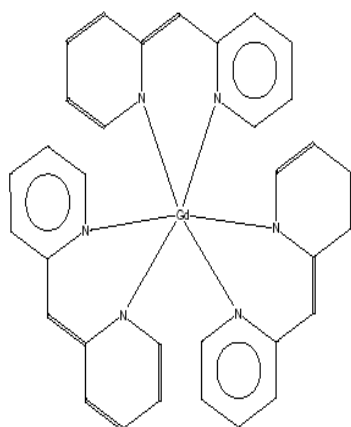
NAVWIQ



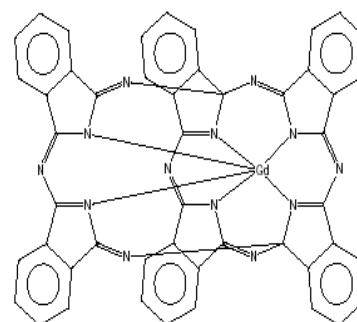
VEDSEC



YAVSUJ



YUWZOF



ZENGUU

Figura 3.13. Representação das estruturas de gadolínio utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

3.3.2- Resultados:

O conjunto de parâmetros que define esta versão do modelo *sparkle* para o íon gadolínio(III) está apresentado na tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros ajustados para o modelo SMLC/AM1 parametrizado para o íon Gd(III).

SMLC/AM1 - Gd(III)	
<i>GSS</i>	55.7083247618
<i>ALP</i>	3.6525484576
<i>a₁</i>	0.7013512059
<i>b₁</i>	7.5454482544
<i>c₁</i>	1.7761952674
<i>a₂</i>	0.1293093577
<i>b₂</i>	8.3437991465
<i>c₂</i>	3.0110319715

Nesta versão do modelo *sparkle* para o cálculo da geometria do estado fundamental de complexos de gadolínio, utilizamos um conjunto teste composto por 70 estruturas. As mesmas foram obtidas no banco de dados *Cambridge Structural Database 2003*. O erro médio absoluto foi calculado da mesma forma que para o íon európio(III), ou seja, como mostrado na equação 3.6.

Observamos na tabela 3.6 o número de coordenação e os valores para o erro médio absoluto desta versão do modelo *sparkle* para o íon Gd(III), para cada uma das 70 estruturas que compõem o conjunto teste. Assim como fizemos para o íon európio(III), utilizamos os grupos mostrados na figura 3.12 para gerar um gráfico, contendo os erros médios absolutos, que nos permitisse analisar mais claramente o poder preditivo desta parametrização.

Tabela 3.6. Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 70 estruturas de gadolínio do conjunto teste¹⁰⁰⁻¹⁶⁷. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)	Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)
		SMLC/AMI			SMLC/AMI
ACAQGD ¹⁰⁰	9	0,1558	NIVQEO ¹³⁴	8	0,1413
ADUPEU ¹⁰¹	7	0,0877	OBUJIE ¹³⁵	8	0,0849
BIFZEV ¹⁰²	9	0,2901	PADEGA10 ¹³⁶	10	0,1203
BUVVOD ¹⁰³	9	0,2828	PALHAL ¹³⁷	8	0,1259
BUVVOD01 ¹⁰⁴	9	0,2768	PEBDOP ¹³⁸	9	0,2294
COSTAF ¹⁰⁵	9	0,4616	PROPGD ¹³⁹	8	0,1974
CULNIG10 ¹⁰⁶	7	0,2359	PUZHUN ¹⁴⁰	10	0,1335
DIQBIO ¹⁰⁷	10	0,1864	SERYOD ¹⁴¹	8	0,3005
DIYNEE ¹⁰⁸	8	0,2297	TUFLUB ¹⁴²	9	0,2405
DUFBEL ¹⁰⁹	8	0,1555	UDOMIJ ¹⁴³	9	0,0971
EHAXEQ ¹¹⁰	8	0,0992	UDOMOP ¹⁴³	9	0,0956
FONMEA ¹¹¹	8	0,1537	VEDSEC ¹⁴⁴	10	0,0888
FUHQUU ¹¹²	9	0,0961	VETDON ¹⁴⁵	9	0,0938
FUXPUJ ¹¹³	9	0,2577	VIGBOC ¹⁴⁶	9	0,0856
GAKYAS ¹¹⁴	8	0,2270	WALQAB ¹⁴⁷	9	0,0925
GAWBEL ¹¹⁵	8	0,0971	WAVPAK ¹⁴⁸	9	0,1399
GEGCIE ¹¹⁶	9	0,0655	WAXCIH ¹⁴⁹	9	0,1554
GIDQUF ¹¹⁷	8	0,0656	WEWNOB ¹⁵⁰	6	0,0505
GINPOI ¹¹⁸	9	0,2852	WIRTUM ¹⁵¹	5	0,1272
GIRKUN ¹¹⁹	9	0,3518	WUCCOM ¹⁵²	9	0,1580
GODMER ¹²⁰	10	0,2359	XIVFOX ¹⁵³	8	0,0182
HEDMIM ¹²¹	9	0,1978	XUBGUW ¹⁵⁴	10	0,0963
JARBUZ ¹²²	9	0,1531	YAVSUJ ¹⁵⁵	9	0,3444
JOPJIH ¹²³	9	0,1418	YEGTOT ¹⁵⁶	8	0,0929
JOPJIH01 ¹²⁴	9	0,0903	YEWGEM ¹⁵⁷	8	0,1357
LANITB ¹²⁵	9	0,3101	YIYLAT ¹⁵⁸	9	0,1222
LASZOU ¹²⁶	9	0,0938	YOYFIY01 ¹⁵⁹	9	0,1092
LASZIO ¹²⁶	9	0,4633	YUWZOF ¹⁶⁰	6	0,1850
LEJVEB ¹²⁷	8	0,2540	ZAXQQA ¹⁶¹	8	0,2242
LOKNEE ¹²⁸	9	0,1345	ZAZQEW ¹⁶²	8	0,0863
LOQKEH ¹²⁹	9	0,0921	ZENGUU ¹⁶³	6	0,1568
MIPTOU ¹³⁰	7	0,0625	ZIPJIR ¹⁶⁴	9	0,1462
NAVWIQ ¹³¹	9	0,1847	ZIZNUR ¹⁶⁵	8	0,1504
NIGHEQ ¹³²	10	0,0606	ZUNCAM ¹⁶⁶	8	0,1103
NIGXAC ¹³³	9	0,1047	ZZZARA01 ¹⁶⁷	9	0,2646

Na figura 3.14, temos o valor do erro médio absoluto encontrado para todas as distâncias do poliedro de coordenação. Podemos notar claramente que o modelo *sparkle* para o íon gadolínio (III) consegue prever a geometria do estado fundamental dos mais

variados tipos de complexos com precisão semelhante ao o modelo *sparkle* para o íon európio (III), ou seja, observamos que o erro médio absoluto encontra-se abaixo de 0.3 Å para a maioria dos complexos.

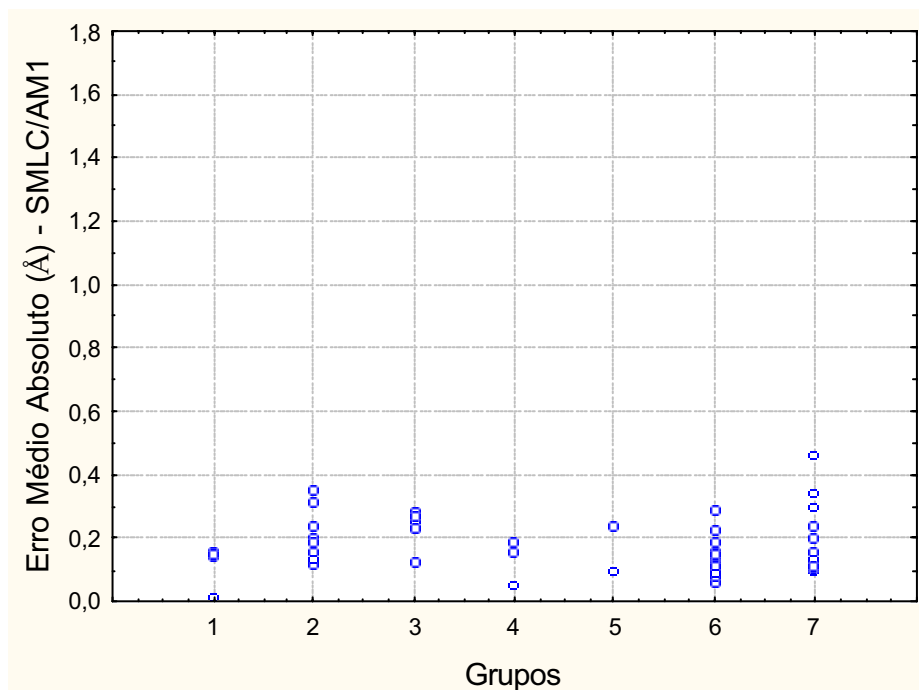


Figura 3.14. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 70 estruturas do conjunto teste.

Analisando o erro médio absoluto para cada um dos grupos, de forma independente, podemos observar que o grupo 7, onde temos estruturas com dois íons gadolínio(III), apresenta dois componentes com erro médio absoluto acima de 0.4Å. Trata-se das estruturas COSTAF e LASZIO. No caso da primeira delas o aumento no erro médio absoluto deve-se principalmente à problemas com a determinação da distância entre os dois íons Gd(III). Neste caso, o valor do erro absoluto para esta distância é de 0.6401Å. Já no caso da segunda estrutura, o problema é causado pela existência de dois átomos de nitrogênio, cada um coordenado a um dos íons Gd(III), a uma distância atípica de 2.9162Å. A parametrização do modelo considera valores para a ligação Gd(III) – N na faixa de 2.2Å a 2.7Å, como no caso em questão estamos considerando valores fora dessa faixa, então

nosso modelo expulsa o átomo de nitrogênio. Neste caso, o erro absoluto é de 1.8785Å, para cada uma das duas distâncias Gd(III) – N.

No procedimento de validação deste modelo, foram também realizados cálculos *ab initio* de algumas das estruturas do conjunto teste (ver figura 3.15) com a finalidade de medir mais precisamente o real poder preditivo do modelo SMLC/AM1 parametrizado para o íon Gd(III). Para isso, utilizamos o potencial efetivo de caroço (ECP) desenvolvido por Dolg e col.⁹⁶, para o íon Gd(III) e funções de base do tipo STO-3G para o restante dos átomos.

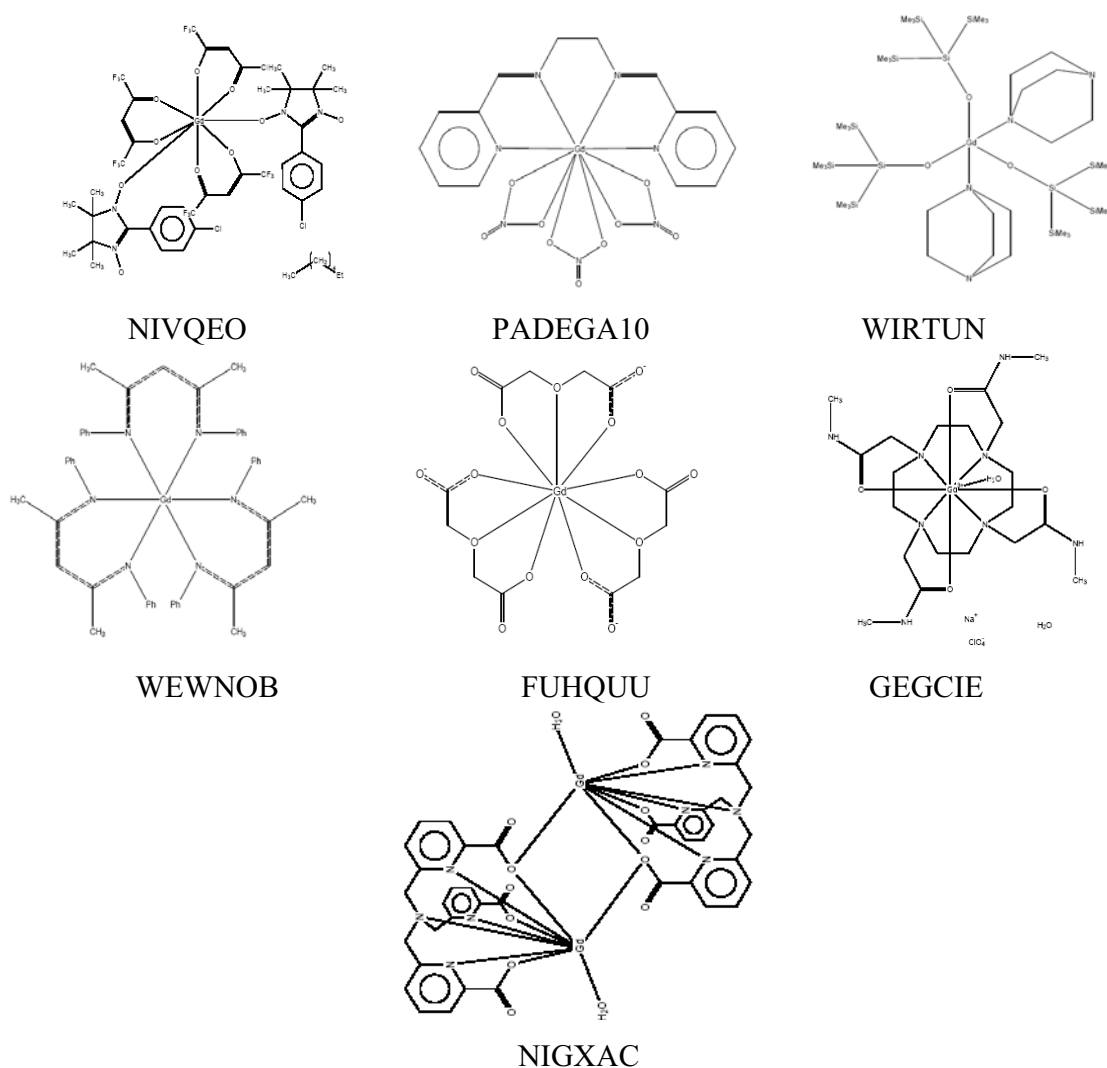


Figura 3.15. Representação das estruturas dos complexos de gadolínio utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando o potencial efetivo de caroço (ECP) para representar o íon lantanídeo (III) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Não realizamos, neste caso, uma análise de tempo de CPU, pois o estudo feito para o íon európio (III) já demonstra a grande vantagem que o modelo SMLC tem sobre cálculos utilizando metodologias *ab initio* neste requisito. As estruturas utilizadas nessa análise comparativa foram escolhidas de forma a considerar uma estrutura representativa de cada um dos grupos observados na figura 3.12 - estas podem ser observadas na figura 3.15.

Observando a figura 3.16, podemos perceber que, para as estruturas utilizadas nesta análise, o modelo SMLC/AM1 mostrou-se bastante eficiente. Apenas as estruturas que representam os grupos contendo complexos com ligantes monodentados e bidentados foram mais bem reproduzidas pela metodologia *ab initio*, onde a maior diferença para o erro médio absoluto calculado pelas duas metodologias foi de 54% (WIRTUM).

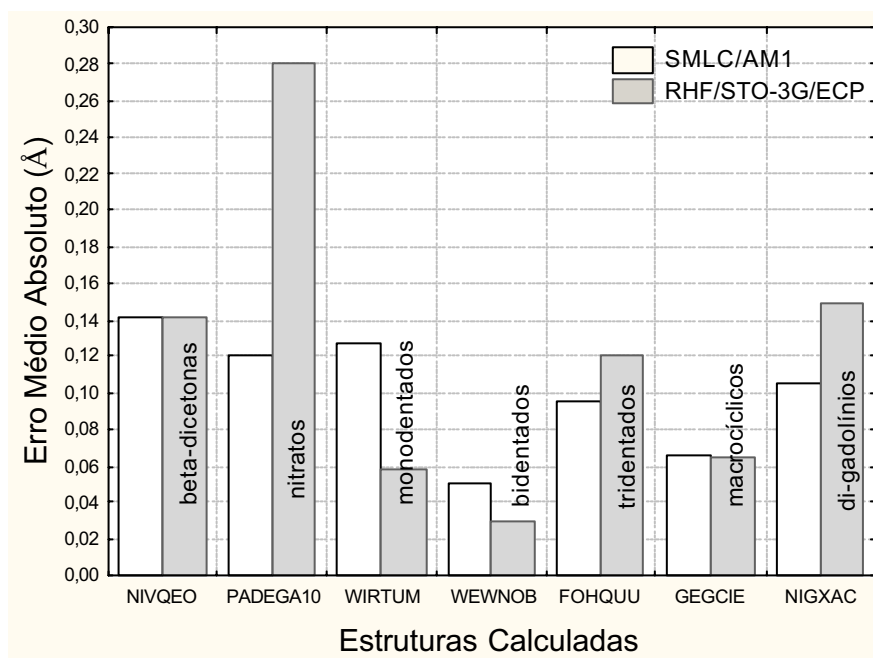


Figura 3.16. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Contudo, se considerarmos todas as estruturas envolvidas na análise, ou seja, se considerarmos também as estruturas que foram mais bem reproduzidas pelo SMLC/AM1, a maior diferença para o erro médio absoluto calculado pelas duas metodologias passa a ser de 57% (PADEGA10).

Outro ponto que deve ser ressaltado é o fato de que as estruturas que foram mais bem reproduzidas pela metodologia *ab initio* apresentam pequenos valores para o erro médio absoluto obtido com o SMLC/AM1.

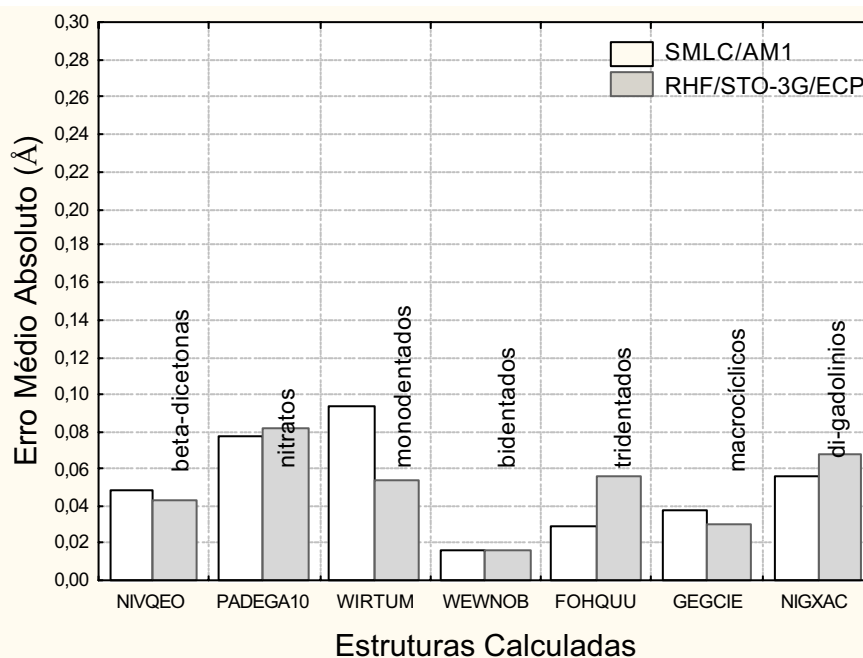


Figura 3.17. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Gd-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Gd(III), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

A análise das distâncias do tipo Gd(III)-L (ver figura 3.17) também sugere a grande capacidade de predição do modelo SMLC/AM1. Neste caso, podemos notar que algumas observações feitas na análise da figura 3.16 se repetem, como é o caso da diferença para o erro médio absoluto, calculado utilizando as duas metodologias em questão para a estrutura WIRTUM (44%). Já para as estruturas PADEGA10 (complexos com nitratos) e WEWNOB (complexos com ligantes bidentados), os erros médios absolutos para as distâncias Gd-L, mostraram-se equivalentes.

Os resultados obtidos através dessas análises comprovam a grande capacidade preditiva do modelo SMLC/AM1 para o cálculo da geometria do estado fundamental de complexos de gadolínio.

3.4 - Modelo SMLC/AM1 para o íon Tb(III).

3.4.1- Processo de parametrização:

Para o íon térbio(III), existem no CSD¹⁻³ 42 estruturas que podem ser usadas no desenvolvimento do nosso modelo. Destas, nove são estruturas de di-térbios.

No caso do térbio(III), a obtenção de parâmetros preliminares, que nos permitisse realizar uma análise de agrupamentos, seguiu o mesmo procedimento utilizado para o caso do íon Gd(III). No dendrograma obtido (ver figura 3.18) podemos notar a formação de sete grupos de complexos: grupo 1, com ligantes do tipo β -dicetona (4 estruturas), grupo 2, com ligantes do tipo nitrato (4 estruturas), grupo 3, com ligantes monodentados (12 estruturas), grupo 4, com ligantes bidentados (2 estruturas), grupo 5, formado por complexos com ligantes do tipo tridentado (3 estruturas), grupo 6, com ligantes do tipo macrocíclico (8 estruturas) e um sétimo grupo formado por di-térbios (9 estruturas).

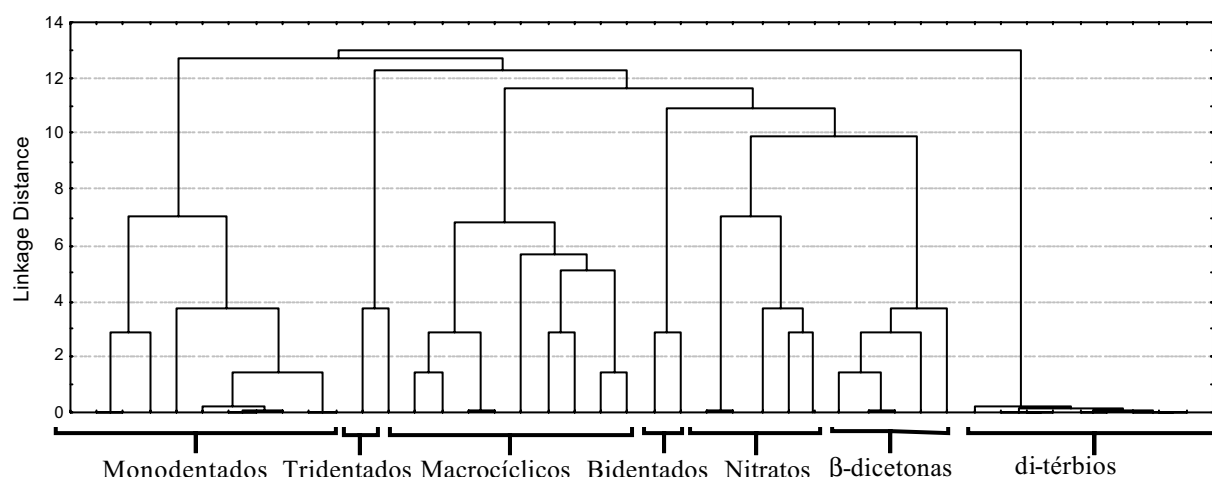
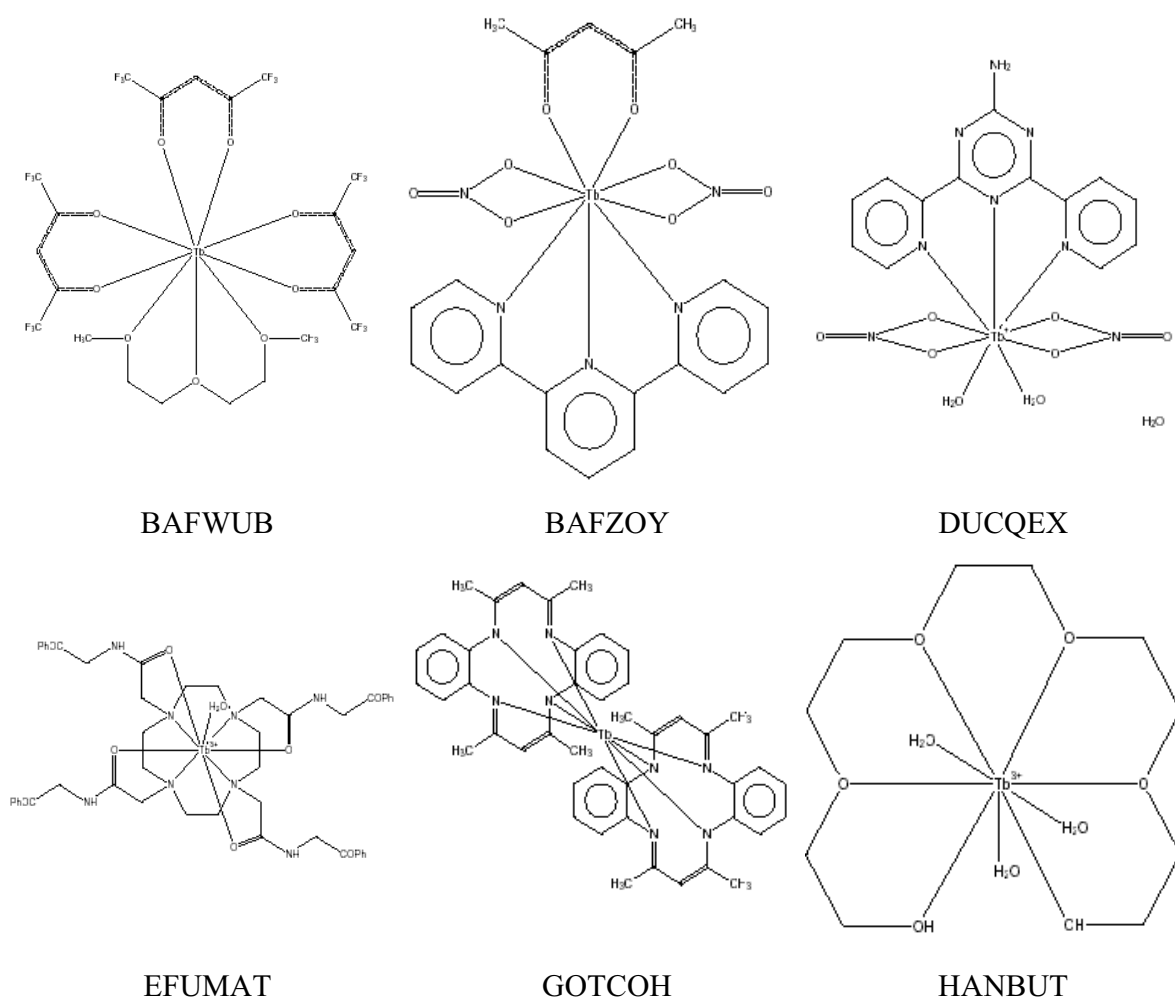


Figura 3.18. Análise de agrupamentos hierárquicos para as 42 estruturas coletadas no *Cambridge Structural Database* (CSD) usando parâmetros preliminares para o íon térbio (III).

A análise deste ponto preliminar indicou que a escolha das 15 estruturas para compor o conjunto de treinamento desta primeira fase foi bem sucedida. No entanto, verificamos que algumas modificações seriam interessantes, como por exemplo, a substituição de uma estrutura contendo ligantes monodentados por outra contendo ligantes tridentados e também a substituição de uma estrutura contendo ligantes bidentados por outra contendo um ligante macrocíclico.

Como suspeitávamos, estas modificações tornaram o nosso conjunto de treinamento mais eficiente em termos de representar o conjunto de estruturas disponíveis. Em suma, o nosso conjunto de treinamento final para a parametrização do térbio foi composto por dois representantes do grupo contendo β -dicetonas, dois do grupo dos nitratos, um do grupo dos monodentados, um do grupo dos bidentados, três do grupo dos tridentados, quatro contendo ligantes macrocíclicos e mais duas estruturas de di-térbios, totalizando quinze estruturas no conjunto de treinamento (ver figura 3.19).



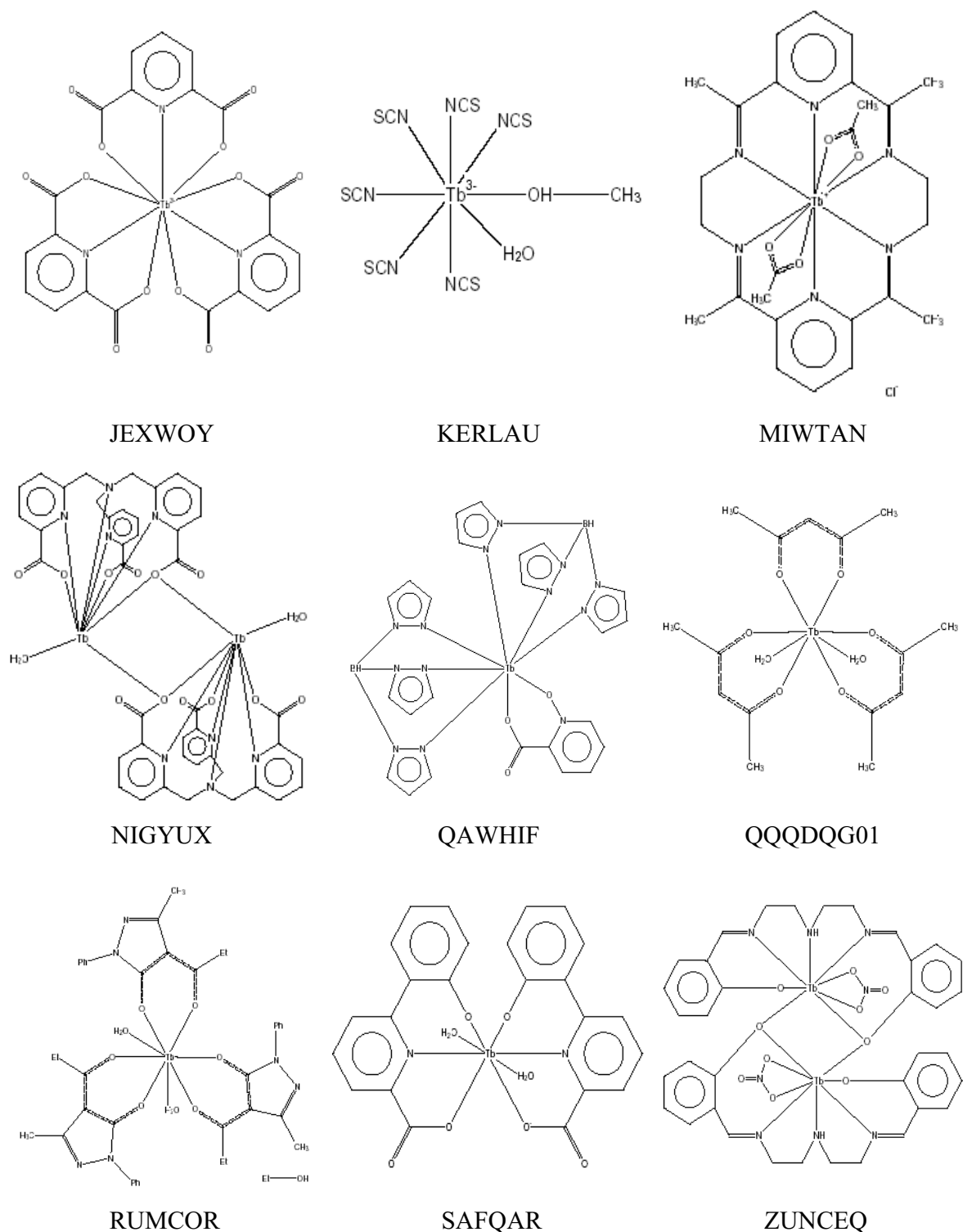


Figura 3.19. Representação das estruturas de térbio utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

3.4.2- Resultados:

O conjunto de parâmetros que define esta versão do modelo *sparkle* para o íon térbio(III) está apresentado na tabela 3.7.

Tabela 3.7. Parâmetros ajustados para o modelo SMLC/AM1 parametrizado para o íon Tb(III).

SMLC/AM1 - Tb(III)	
<i>GSS</i>	55.7245956904
<i>ALP</i>	2.3418889095
<i>a₁</i>	0.7734457986
<i>b₁</i>	7.6510525768
<i>c₁</i>	1.7033463955
<i>a₂</i>	0.3936233430
<i>b₂</i>	7.9261456602
<i>c₂</i>	3.0132951345

O conjunto teste para a parametrização do modelo SMLC/AM1 para o íon térbio(III) contou com 33 estruturas contendo um íon térbio(III) e 9 estruturas contendo dois íons térbio(III) (di-térbios). Todas as estruturas foram obtidas no banco de dados *Cambridge Structural Database 2003*¹⁻³ e o erro médio absoluto foi calculado conforme mostrado na equação 3.6.

Na tabela 3.8, podemos observar o número de coordenação e os valores para o erro médio absoluto desta versão do modelo *sparkle* para o íon Tb(III), para cada uma das 42 estruturas que compõem o conjunto teste. Nesta análise utilizamos os grupos mostrados na figura 3.18 para gerar um gráfico contendo os erros médios absolutos que nos permitisse analisar mais claramente o poder preditivo desta parametrização, assim como foi feito para os íons Eu(III) e Gd(III).

Tabela 3.8. Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 42 estruturas de térbio do conjunto teste¹⁶⁸⁻²⁰⁸. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)	Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)
		SMLC/AM1			SMLC/AM1
BACBUC ¹⁶⁸	9	0,2339	MIHPIC ¹⁸⁸	8	0,1367
BAFWUB ¹⁶⁹	9	0,1379	MIWTAN ¹⁸⁹	10	0,1499
BAFZOY ¹⁷⁰	9	0,1270	NASTUW ¹⁹⁰	10	0,1353
BUVXEVO1 ¹⁷¹	9	0,2055	NAXRAF ¹⁹¹	10	0,1434
COSVOV ¹⁷²	9	0,3697	NIGYUX ¹⁹²	9	0,1357
CULSEH ¹⁷³	8	0,1179	PAGBOO ¹⁹³	4	0,0548
DIFHEF ¹⁷⁴	8	0,0922	PEJZAF ¹⁹⁴	8	0,1630
DUCQEX ¹⁷⁵	9	0,1659	QALFUE ¹⁹⁵	8	0,1622
FAGZAP ¹⁷⁶	8	0,2499	QAWHIF ¹⁹⁶	8	0,0792
FOPPUV ¹⁷⁷	9	0,1551	SEGVEF ¹⁹⁷	8	0,0578
HANBUT ¹⁷⁸	9	0,1799	TOKVIY ¹⁹⁸	9	0,1733
IDOZEG ¹⁷⁹	9	0,1387	VAPTEL ¹⁹⁹	6	0,1805
JAXWOU ¹⁸⁰	8	0,2414	VAPTEL01 ²⁰⁰	6	0,1660
JAXWOU01 ¹⁸¹	9	0,2455	XARXET ²⁰¹	8	0,2284
JEXWOY ¹⁸²	9	0,1165	XAXXUP ²⁰²	7	0,1759
KITGAV ¹⁸³	9	0,2188	XEXJIT ²⁰³	7	0,1030
KUYBEL ¹⁸⁴	9	0,2450	XOCDIC ²⁰⁴	8	0,2024
LEJTEZ ¹⁸⁵	8	0,1802	XORGAM ²⁰⁵	8	0,2918
LEYHOM ¹⁸⁶	9	0,2437	XUGBUW ²⁰⁶	7	0,1825
LIFJEP ¹⁸⁷	10	0,1470	ZUNCEQ ²⁰⁷	8	0,1242
MIHNUM ¹⁸⁸	8	0,1366	ZZZARD01 ²⁰⁸	9	0,2435

Observando a figura 3.20 mais uma vez constatamos uma homogeneidade das parametrizações do modelo SMLC/AM1 para os íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III). Os erros médios absolutos encontram-se mais uma vez abaixo de 0,3Å para a maioria dos complexos.

Uma análise mais detalhada nos mostra que, de forma semelhante à que ocorreu com os valores encontrados para o íon Gd(III), o grupo 7 (di-térbios) apresenta uma estrutura que se destaca em relação aos outros componentes de seu grupo. Trata-se da estrutura denominada de COSVOV. Entretanto, neste caso o problema é suavizado uma vez que o valor de 0,3697Å para o erro médio absoluto não é considerado muito alto. Um estudo dos erros absolutos individuais para essa estrutura mostrou que a distância Tb(III) – Tb(III) e as distâncias envolvendo apenas os átomos que compõem o poliedro de coordenação, L – L, é que são as responsáveis pelo elevado erro.

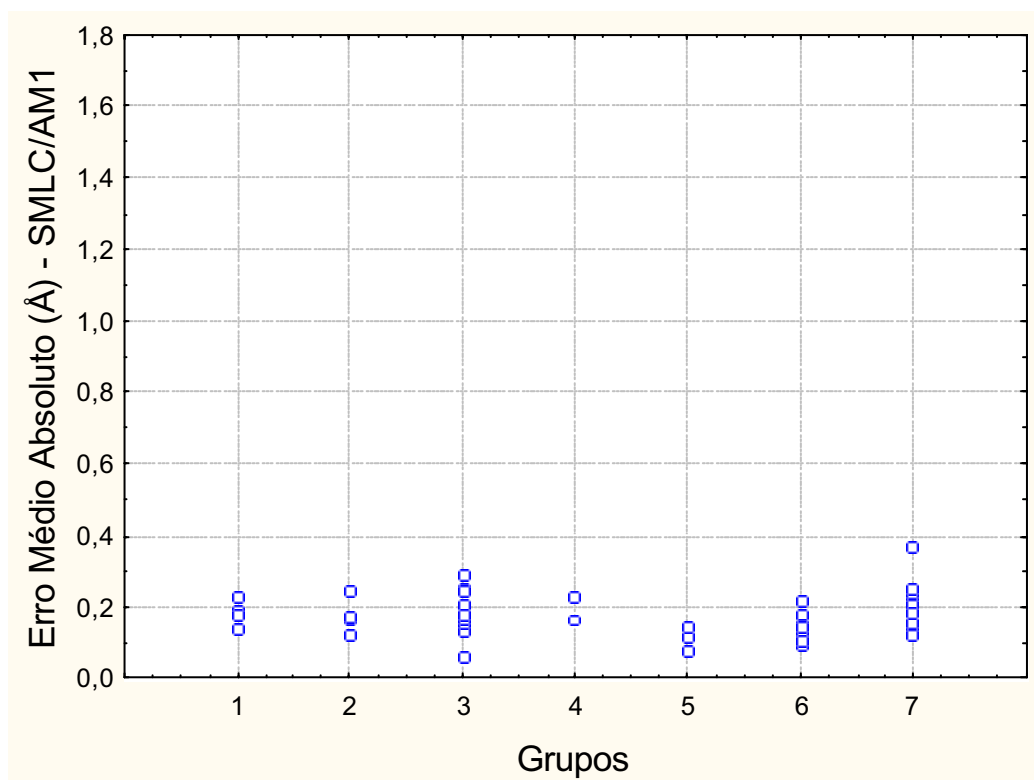


Figura 3.20. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 42 estruturas do conjunto teste.

Assim como foi feito para os íons Eu(III) e Gd(III), realizamos também o cálculo *ab initio* de algumas das estruturas do conjunto teste. Foi utilizado o potencial efetivo de caroço (ECP) desenvolvido por Dolg e col.⁹⁶, para o íon Tb(III) e usamos funções de base do tipo STO-3G para o restante dos átomos.

As estruturas utilizadas nessa análise comparativa foram escolhidas de forma a considerar uma estrutura representativa de cada um dos grupos observados na figura 3.18 e podem ser observadas na figura 3.21.

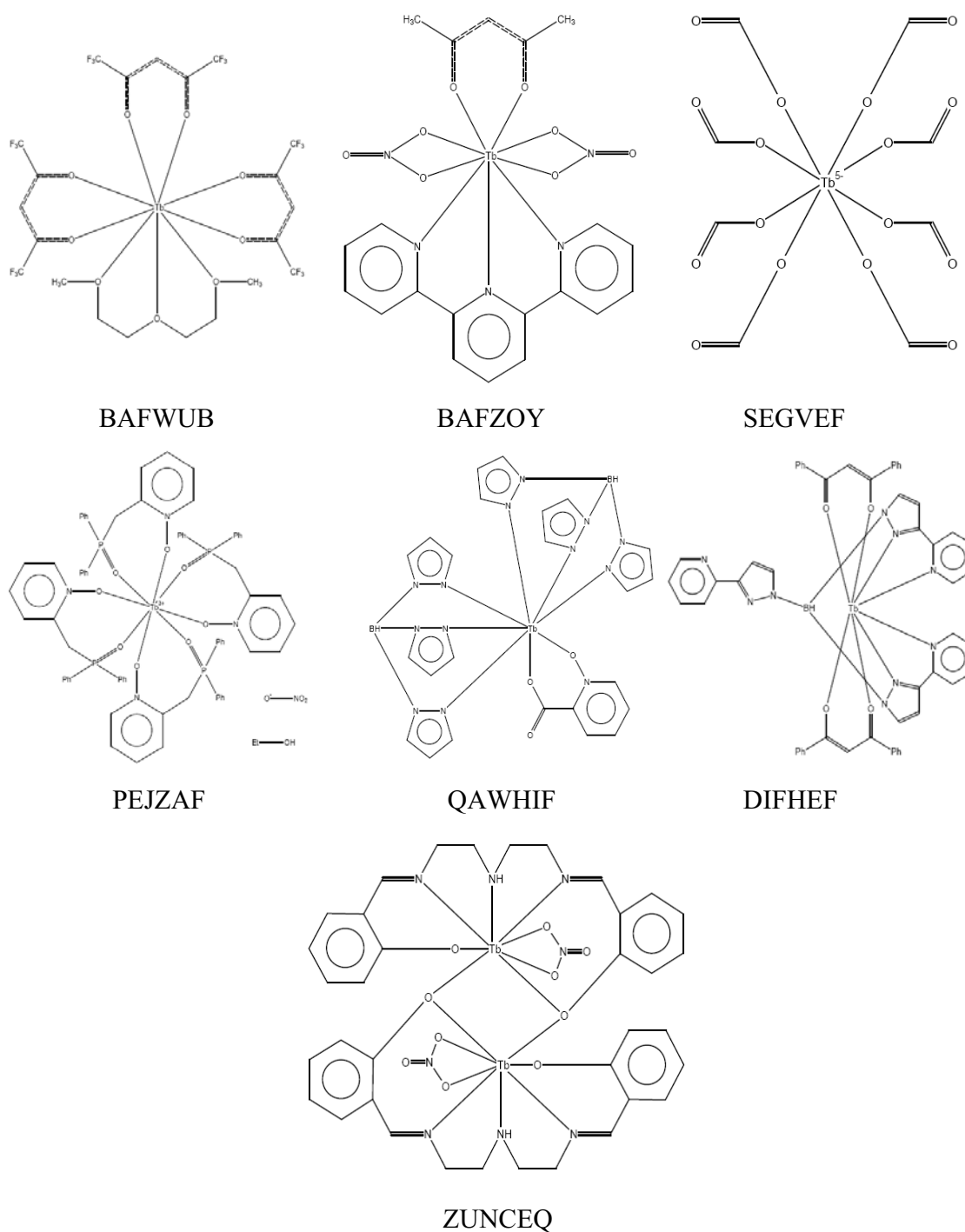


Figura 3.21. Representação das estruturas dos complexos de térbio utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando o potencial efetivo de caroço (ECP) para representar o íon lantanídeo (III) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Nas figuras 3.22 e 3.23 podemos analisar o poder preditivo dos métodos SMLC/AM1 e RHF/STO-3G/ECP para um representante de cada grupo de complexos de térbio (grupos definidos na figura 3.18).

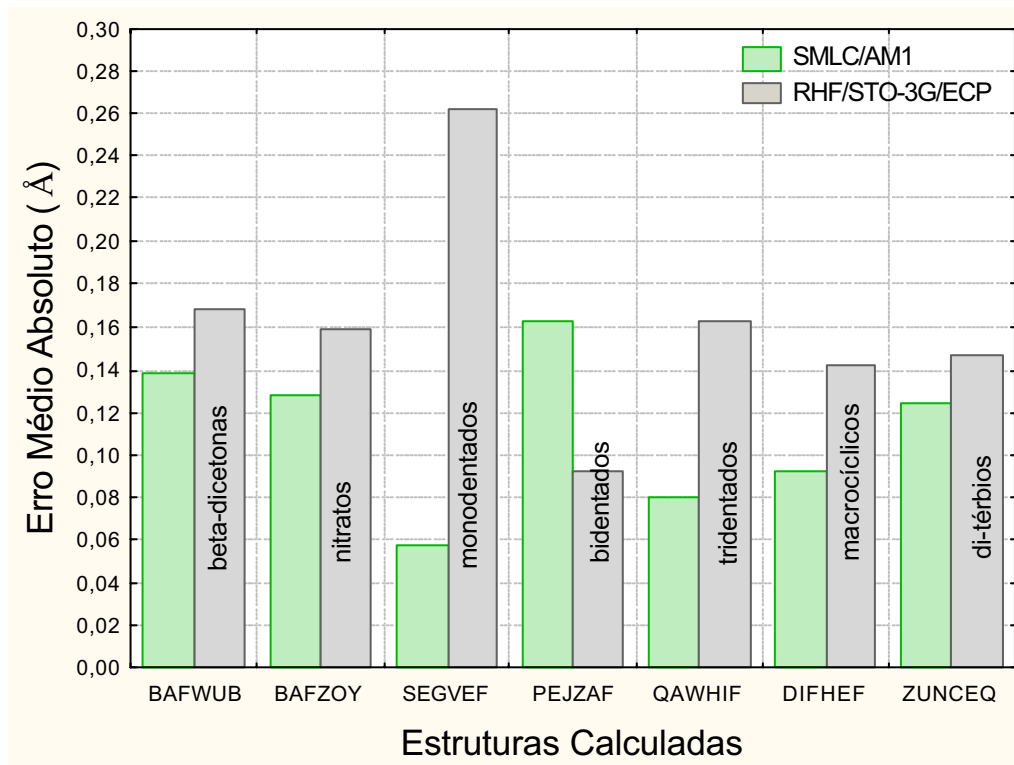


Figura 3.22. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

Para as estruturas escolhidas, podemos verificar observando a figura 3.22 que complexos de térbio são mais bem reproduzidos pelo modelo SMLC/AM1 do que pela metodologia *ab initio* RHF/STO-3G/ECP. Esta metodologia mostrou-se mais precisa apenas para as estruturas retiradas do grupo contendo complexos com ligantes bidentados (PEJZAF). De forma geral, para as estruturas BAFWUB, BAFZOY, DIFHEF e ZUNCEQ o modelo SMLC/AM1 mostra-se sempre mais preciso. Contudo para os representantes dos grupos contendo ligantes mono e tridentados, o erro médio absoluto predito pelo nosso modelo foi consideravelmente menor.

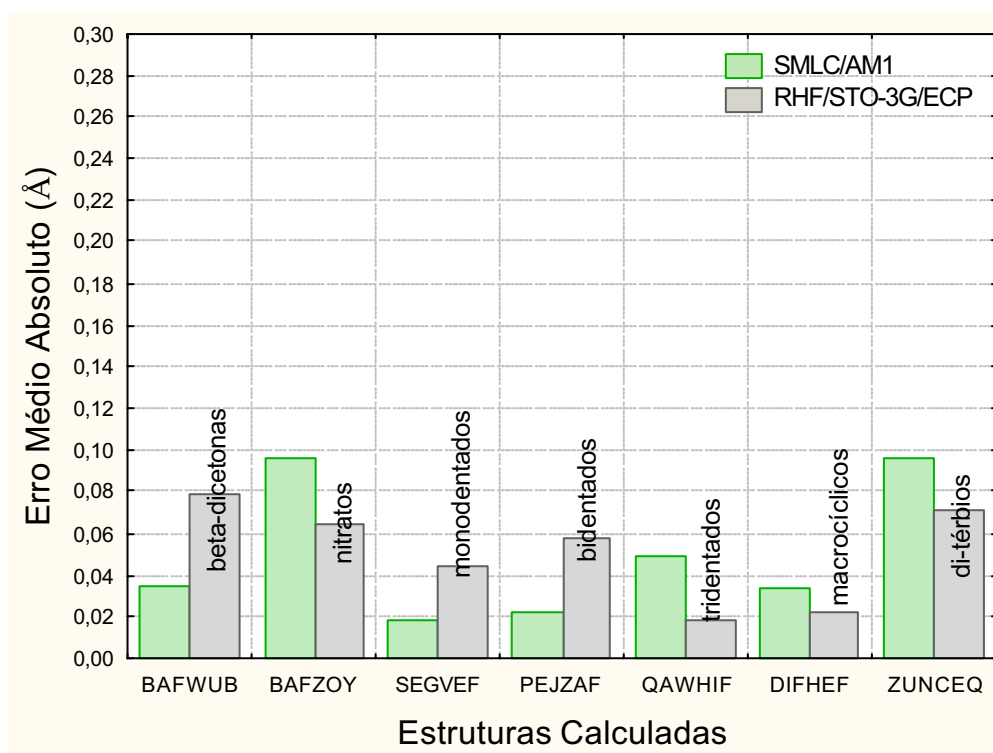


Figura 3.23. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Tb-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Tb(III), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*^{1,3}.

A análise feita considerando apenas as distâncias Tb(III)-L (figura 2.23), onde L representa o átomo do ligante que está ligado diretamente ao íon central, mostra que mesmo apresentando erros maiores para os grupos nitratos, tridentados, macrocíclicos e di-térbios o modelo SMLC/AM1 pode ser comparado à metodologia *ab initio* uma vez as diferenças entre os erros são pequenas e de uma forma geral todos os erros obtidos são muito baixos.

Com estas análises podemos sugerir que, para os grupos analisados, a metodologia *ab initio* RHF/STO-3G/ECP possui uma exatidão comparável a resultados obtidos utilizando o modelo SMLC/AM1.

REFERÊNCIAS

1. Allen, F.H., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 380-388.
2. Bruno, I.J.; Cole, J.C.; Edgington, P.R.; Kessler, M.; Macrae, C.F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 389-397.
3. Allen, F.H.; Motherwell, W.D.S., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 407-422.
4. Rocha, G.B.; Freire, R.O.; da Costa Jr, N.B.; de Sá, G.F.; Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 2346.
5. Baird, N.C.; Dewar, M.J.S., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 50, 1262.
6. Dewar, M. J. S.; e Haselbach, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 590.
7. Bingham, R.C.; Dewar, M.J.S.; e Lo, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1285, 1294, 1302, 1307.
8. Dewar, M.J.S.; Lo, D.H.; e Ramsden, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1311.
9. Loureiro, J.; Frery,A.; Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M., Apresentado no *Congresso Alagoano de Tecnologia da Informação - Cati'03*, **2003**, Maceió/AL-BR.
10. Watson W.H.; Williams R.J.; Stemple N.R., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **1972**, 34, 501.
11. Fukuda,Y.; Nakao,A.; Hayashi,K., *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **2002**, ,527.
12. Fronczek,F.R.; Banerjee,A.K.; Watkins,S.F.; Schwartz R.W. *Inorg.Chem.* **1981**, 20, 2745.
13. Bunzli,J.-C.G.; Klein,B.; Chapuis,G.; Schenk,K.J. *Inorg.Chem.* **1982**, 21, 808.
14. Chatterjee,A.; Maslen,E.N.; Watson K.J.; *Acta Crystallogr.Sect.B:Struct.Sci.* **1988**, 44, 381.
15. Spirlet,M.-R.; Rebizant,J.; Desreux,J.F.; Loncin,M.-F.; *Inorg.Chem.* **1984**, 23, 359.
16. Benetollo,F.; Bombieri,G.; Aime,S.; Botta,M. *Acta Crystallogr.Sect.C:Cryst. Struct.Commun.* **1999**, 55, 353.
17. Forsellini,E.; Casellato,U.; Tomat,G.; Graziani,R.; Di Bernardo,P. *Acta Crystallogr.Sect.C:Cryst.Struct.Commun.* **1984**, 40, 795.
18. Anzhi,W.; Maikun,T.; Jinbi,D.; Dongcai,L.; Jiabin,S., *J.Huaxue (Chin.) (J.Struct.Chem.)*, **1983**, 2, 237.

19. Panin,E.S.; Kavun,V.Ya.; Sergienko,V.I.; Butvetskii,B.V.; *Koord.Khim. (Russ.)(Coord.Chem.)*, **1985**, *11*, 1539.
20. Bunzli,J.-C.G.; Leonard,G.A.; Plancherel,D.; Chapuis,G.; *Helv.Chim.Acta* **1986**, *69*, 288.
21. Albin,M.; Whittle,R.R.; Horrocks Jr.,W.D. *Inorg.Chem.* **1985**, *24*, 4591.
22. Ganapathy,S.; Chacko,V.P.; Bryant,R.G.; Etter,M.C. , *J.Am.Chem.Soc.*, **1986**, *108*, 3159.
23. Drew,M.G.B.; Hudson,M.J.; Iveson,P.B.; Madic,C.; Russell,M.L. *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **2000**, , 2711.
24. Zheng,Y.-Q.; Zhou,L.-X.; Lin,J.-L.; Zhang S.-W., *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2001**, *627*, 1643.
25. Apostolidis C.; Rebizant J.; Walter O.; Kanellakopulos B.; Reddmann H.; Amberger H.-D., *Z.Anorg.Allg.Chem*, **2002**, *628*, 2013.
26. Kang,J.-G.; Yoon,S.-K.; Sohn,Y.; Kim,J.-G.; Kim,Y.-D.; Suh,I.-H.; *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1999**, ,1467.
27. Husson,C.; Delangle,P.; Pecaut,J.; Vottero P.J.A., *Inorg.Chem.* **1999**, *38*, 2012.
28. Rogers,R.D.; Voss,E.J.; Etzenhouser,R.D., *Inorg.Chem.* **1988**, *27*, 533.
29. Zheng,Y. Pan, K.; *Jiegou Huaxue(Chin.)(J.Struct.Chem.)*, **1988**,*7*, 9.
30. Goodgame,D.M.L.; Hill,S.P.W.; Williams,D.J., *Inorg.Chim.Acta*, **1998**, *272*, 131.
31. Buchler,J.W.; de Cian,A.; Fischer,J.; Kihn-Botulinski,M.; Weiss,R., *Inorg.Chem.*, **1988**, *27*, 339.
32. Valle,G.; Casotto,G.; Zanonato,P.L.; Zarli B., *Polyhedron*, **1986**, *5*, 2093.
33. Rogers,R.D.; Rollins,A.N.; Benning,M.M., *Inorg.Chem.*, **1988**, *27*, 3826.
34. Rogers,R.D.; Rollins,A.N.; Etzenhouser,R.D.; Voss,E.J.; Bauer C.B., *Inorg.Chem.*, **1993**, *32*, 3451.
35. Wietzke,R.; Mazzanti,M.; Latour,J.-M.; Pecaut,J., *Chem.Commun.*, **1999**, 209.
36. Jian,Y.; Xian-Qi,H.; Zhong-Yuan,Z.; Li,L., *J.Huaxue (Chin.)(J.Struct.Chem.)*, **1989**, *8*, 187.
37. Galdecka,E.; Galdecki,Z.; Gawryszewska,P.; Lagendziewicz,J., *New J.Chem. (Nouv.J.Chim.)*, **1998**, *22*, 941.

38. Piguet,C.; Williams,A.F.; Bernardinelli,G.; Moret,E.; Bunzli,J.-C.G., *Helv.Chim.Acta*, **1992**, 75, 1697.
39. Kang,S.-J. Jung,Y.S.; Sohn,Y.S., *Bull.Korean Chem.Soc.*, **1997**, 18, 75.
40. Peiju,Z.; Boyi,W.; Jianhua,W.; Huinong,Z.; Hui,Z.; Hualin,Z., *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.) (Chin.J.Inorg.Chem.)*, **1987**,3, 42.
41. Petit,J.-F.; Gleizes,A.; Trombe,J.-C., *Inorg.Chim.Acta*, **1990**, 167, 51.
42. Marsh R.E., *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.*, **1997**, 53, 317.
43. Benetollo,F.; Polo,A.; Bombieri,G.; Fonda,K.K.; Vallarino,L.M., *Polyhedron*, **1990**, 9, 1411.
44. Fonda,K.K.; Smailes,D.L.; Vallarino,L.M.; Bombieri,G.; Benetollo,F.; Polo,A.; De Cola,I., *Polyhedron*, **1993**, 12, 549.
45. Harrowfield,J.M.; Weimin,Lu; Skelton,B.W.; White,A.H., *Aust.J.Chem.*, **1994**, 47, 321
46. Wang,M.-Z.; Jin,L.-P.; Liu,S.-X.; Cai,G.-L.; Huang,J.-L.; Qin,W.-P.; Huang,S.-H., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin.)(Chem.J.Chin.Uni.)*, **1993**, 14, 305.
47. Gawryszewska,P.; Jerzykiewicz,L.; Pietraszkiewicz,M.; Legendziewicz,J.; Riehl J.P., *Inorg.Chem.*, **2000**, 39, 5365.
48. Li,X.; Jin,L.; Lu,S. Zhang,J., *J.Mol.Struct.*, **2002**, 604, 65.
49. Moriguchi,T.; Uchiyama,K.; Yasutake,M.; Shinmyozu,T.; Sakata,K.; Tsuge,A., *Polyhedron*, **2000**, 19, 785.
50. Jin,L.; Wang,R.; Li,L.; Lu,S.; Huang,S., *Polyhedron*, **1999**, 18, 487.
51. Petrov,V.A.; Marshall,W.J.; Grushin,V.V., *Chem. Commun.*, **2002**, ,520.
52. Li,X.; Zheng,X.; Jin,L.; Lu,S.; Huang,S., *J.Coord.Chem.*, **2000**, 51, 115.
53. Li,X.; Jin,L.P.; Zheng,X.J.; Lu,S.Z.; Zhang,J.H., *J.Mol.Struct.*, **2002**, 607, 59.
54. Bretonniere,Y.; Mazzanti,M.; Pecaut,J.; Dunand,F.A.; Merbach,A.E., *Inorg.Chem.*, **2001**, 40, 6737.
55. Renaud F.; Piguet C.; Bernardinelli G.; Bunzli J.-C.G.; Hopfgartner G., *Chem.-Eur.J.*, **1997**, 3, 1646.
56. Renaud,F.; Piguet,C.; Bernardinelli,G.; Bunzli,J.-C.G.; Hopfgartner,G., *Chem.-Eur.J.*, **1997**, 3, 1660.

57. Evans,W.J.; McClelland,W.G.; Greci,M.A.; Ziller,J.W., *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.*, **1996**, 33, 145.
58. Semenova,L.I.; White,A.H., *Aust.J.Chem.*, **1999**,52, 507.
59. Bunzli,J.-C.G.; Klein,B.; Chapuis,G.; Schenk,K.J., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **1980**, 42, 1307.
60. Rheingold,A.L.; King,W., *Inorg.Chem.*, **1989**, 28, 1715.
61. Jirong,S.; Rongzu,H.; Fuping,L.; Zhihua,M.; Zonghua,Z.; Zhou,H. Cailiao,H.; Daigaku,N., (*Chin.*)(*Energet.Mater*), **1996**, 4, 150.
62. Rapko,B.M.; McNamara,B.K.; Rogers,R.D.; Broker,G.A.; Lumetta,G.J.; Hay,B.P., *Inorg.Chem.*, **2000**, 39, 4858.
63. Jones,C.; Junk,P.C.; Smith,M.K.; Thomas,R.C., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2000**, 626, 2491.
64. Kong,F.-R.; Zhang,M., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin.) (Chem.J.Chin.Uni.)*, **1999**, 20, 839.
65. Bye E., *Acta Chem.Scand.A.*, **1974**, 28, 731.
66. Yang Z-Y.; Yang R-D.; Li F-S., Yu K-B, *Polyhedron.*, **2000**, 19, 2599.
67. Kahn M.L.; Sutter J.-P.; Golhen S.; Guionneau P.; Ouahab L.; Khan O.; Chasseau D., *J.Am.Chem.Soc.*, **2000**, 122, 3413.
68. Fernandes,L.C.; Matos,J.R.; Zinner,L.B.; icentini,G.V.; Zukerman-Schpector,J., *Polyhedron*, **2000**, 19, 2313.
69. Lees,A.M.J.; Charnock,J.M.; Kresinski,R.A.; Platt,A.W.G., *Inorg.Chim.Acta*, **2001**, 312, 170.
70. Shengzhi,H.; Zhenchao,D.; Huizhen,Z.; Qiwan,L.; Dax.Xuebao,X., *Zir.Kex.(Chin.)(J.Xi.Uni.(Nat.Sci.))*, **1989**, 28, 514.
71. Zhang,L.; Zhou,Y.; Xu,L.; Yu,Z.; Razak,I.A.; Chantrapomma,S.; .Fun,H.-K.; You,X., *Inorganic Chemistry Communications*, **2001**, 4, 368.
72. Cramer,R.E.; Seff,K., *Acta Crystallogr.,Sect.B: Struct.Crystallogr. Cryst.Chem.*, **1972**, 28, 3281.
73. Jin,L.; Lu,S.; Lu,S., *Polyhedron*, 1996, 15, 4069.
74. Dickins,R.S.; Howard,J.A.K.; Lehmann,C.W.; Moloney,J.; Parker,D.; Peacock,R.D., *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.*, **1997**, 36, 521.

75. Zeng,H.-D.; Pan,K.-Z., *Jiegou Huaxue(Chin.)(J.Struct.Chem.)*, **1992**, 11, 388
76. Sessler,J.L.; Mody,T.D.; Hemmi,G.W.; Lynch,V., *Inorg.Chem.*, **1993**, 32, 3175.
77. Chen,Z.-H.; Jin,L.-P.; Guo,J.-Q., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin.)(Chem.J.Chin.Uni.)*, **1998**,19, 502.
78. Saleh M.I.; Salhin A.; Saad B.; Fun H-K., *J.Mol.Struct.*, **1999**, 475, 93.
79. Junk,P.C.; Kepert,C.J.; Wei-Min,L.; Skelton,B.W.; White,A.H., *Aust.J.Chem.*, **1999**, 52, 437.
80. Lawrence R.G.; Hamor T.A.; Jones C.J.; Paxton K.; Rowley N.M., *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **2001**, 2121.
81. Benetollo,F.; Bombieri,G.; Depaoli,G.; Ferretti,V.; Truter,M.R., *J.Alloys and Compounds*, **2001**, 323, 185.
82. Batsanov,A.S.; Bruce,J.I.; Ganesh,T.; Low,P.J.; Katakya,R.; Puschmann,H.; Steel,P.G., *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1*, **2002**, ,932.
83. Wang,R.; Jin,L.; Li,L.; Lu,S.; Zhang,J., *J.Coord.Chem.*, **1999**, 47, 279.
84. Chen X-F.; Liu S-H.; Yu Z.; Cheung K-K.; Ma J.; Min N-B.; You X-Z., *J.Coord.Chem.*, **1999**, 47, 349.
85. Gan L.; Xu L.; Luo C.; Huang C.; Umetani S.; Matsui M., *Polyhedron*, **1994**, 13, 3167.
86. Jin,L.-P.; Wang,R.-F.; Wang,M.-Z.; Cai,G.-L.; Liu,S.-X.; Huang,J.-L., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin.)(Chem.J.Chin.Uni.)*, **1993**, 14, 1195.
87. Cheng Y-X.; Lu W-M.; Dong N.; Chen C-G., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin.)(Chem.J.Chin.Uni.)*, **1993**, 14, 1487.
88. Zheng Z.; Wang J.; Liu H.; Carducci M.D.; Peyghambarian N.; Jabbourb G.E., *Acta Crystallogr..Sect.C:Cryst.Struct.Comm.*, **2002**, 58, 50.
89. Palkina K.K.; Kuz'mina N.E.; Myasnikov O.E.; Orlova I.M.; Shchelokov R.N., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)*, **1995**, 21, 72.
90. Nakamura,K.; Kurisaki,T.; Wakita,H.; Yamaguchi,T., *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct. Commun.*, **1995**, 51, 1559.
91. Amin,S.; Junior,D.A.V.; Junior,W.DeW.H.; Lake,C.H.; Churchill,M.R.; Morrow,J.R., *Inorg.Chem.*, **1995**, 34, 3294.
92. Chen,X.-M.; Wu,Y.-L.; Yang,Y.-S., *Aust.J.Chem.*, **1995**, 48, 1643.

93. Lu,W.; Cheng,Y.; Dong,N.; Gu,J.; Xu,C., *Acta Crystallogr.,Sect.C: Cryst.Struct.Commun.*, **1995**, 51, 2295.
94. Wang,R.-F.; Jin,L.-P.; Wang,M.-Z.; Huang,S.-H.; Chen,X.-T., *Huaxue Xuebao(Chin.)(Acta Chim.Sinica)*, **1995**, 53, 39.
95. Lawrence R.G.; Jones C.J.; Kresinski R.A., *J.Chem.Soc.DaltonTrans*, **1996**, 501.
96. Dolg, M.; Stoll H.; Savin, A.; Preuss, H., *Theor.Chim.Acta*, **1989**, 75, 173.
97. Stewart, J. J. P. *MOPAC 93.00 Manual*; Fujitsu Limited: Tokyo, Japan, **1993**.
98. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1998**.
99. Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Albuquerque, R.Q; Simas, A.M., *Journal of Luminescence*, **2004**, submetido à publicação.
100. Favas,M.C.; Kepert,D.L.; Skelton,B.W.; White,A.H., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1980**, 454.
101. Kanesato,M.; Ngassapa,F.N.; Yokoyama,T., *Anal.Sci.*, **2001**, 17, 1359.
102. Templeton,L.K.; Templeton,D.H.; Zalkin,A.; Ruben,H.W., *Acta Crystallogr., Sect.B:Struct.Crystallogr.Cryst.Chem.*, **1982**, 38, 2155.
103. Harrowfield,J.McB.; Kepert,D.L.; Patrick,J.M.; White,A.H., *Aust.J.Chem.*, **1983**, 36, 483.
104. Chatterjee,A.; Maslen,E.N.; Watson,K.J., *Acta Crystallogr.,Sect.B: Struct.Sci.*, **1988**, 44, 381.

105. Alleyne,B.D.; Bernard,L.St.; Jaggernauth,H.; Hall,L.A.; Baxter,I.; White,A.J.P.; Williams,D.J., *Inorg.Chem.*, **1999**, 38, 3774.
106. Freeman,G.E.; Raymond,K.N., *Inorg.Chem.*, **1985**, 24, 1410.
107. Armaroli,N.; Accorsi,G.; Barigelletti,F.; Couchman,S.M.; Fleming,J.S.; Harden,N.C.; Jeffery,J.C.; Mann,K.L.V.; McCleverty,J.A.; Rees,L.H.; Starling,S.R.; Ward,M.D., *Inorg.Chem.*, **1999**, 38, 5769.
108. Ohki,Y.; Suzuki,Y.; Nakamura,M.; Shimoi,M.; Ouchi,A., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1985**, 58, 2968.
109. Batsanov,A.S.; Struchkov,Yu.T.; Trembovetskii,G.V.; Martynenko,L.I.; Murav'eva,I.A., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)*, **1986**, 31, 345.
110. Niu,S.Y.; Jin,J.; Jin,X.L.; Yang,Z.Z., *Solid State Sciences*, **2002**, 4, 1103.
111. Benelli,C.; Caneschi,A.; Gatteschi,D.; Laugier,J.; Rey,P., *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, **1987**, 26, 913.
112. Farrugia,L.J.; Peacock,R.D.; Stewart,B., *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst. Struct.Comm.*, **2000**, 56, e435.
113. Rogers,R.D.; Voss,E.J.; Etzenhouser,R.D., *Inorg.Chem.* , **1988**, 27, 533.
114. Ohki,Y.; Suzuki,Y.; Takeuchi,T.; Ouchi,A., *Bull.Chem.Soc.Jpn.* , **1988**, 61, 393.
115. Moussavi,M.; De Cian,A.; Fischer,J.; Weiss,R., *Inorg.Chem.* , **1988**, 27, 1287.
116. Alderighi,L.; Bianchi,A.; Calabi,L.; Dapporto,P.; Giorgi,C.; Losi,P.; Paleari,L.; Paoli,P.; Rossi,P.; Valtancoli,B.; Virtuani,M., *Eur.J.Inorg.Chem.*, **1998**, , 1581.
117. Bligh,S.W.A.; Drew,M.G.B.; Martin,N.; Maubert,B.; Nelson,J., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1998**, 3711.
118. Rogers,R.D.; Rollins,A.N.; Benning,M.M., *Inorg.Chem.* , **1988**, 27, 3826.
119. Smith,A.; Rettig,S.J.; Orvig,C., *Inorg.Chem.* , **1988**, 27, 3929.
120. Leverd,P.C.; Charbonnel,M.-C.; Dognon,J.-P.; Lance,M.; Nierlich,M., *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Comm.* , **1999**, 55, 368.
121. Lu,T.; Gan,X.; Tan,M.; Li,C.; Yu,K., *Polyhedron*, **1993**, 12, 1641.
122. Karthikeyan,S.; Ryan,R.R.; Paine,R.T., *Inorg.Chem.* , **1989**, 28, 2783.
123. Dubost,J.-P.; Leger,J.-M.; Langlois,M.-H.; Meyer,D. Schaefer,M.; Seances,C.R., *Acad.Sci.,Ser.II*, **1991**, 312, 349.

124. Chang,C.A.; Francesconi,L.C.; Malley,M.F.; Kumar,K.; Gougoutas,J.Z.; Tweedle,M.F.; Lee,D.W.; Wilson,L.J., *Inorg.Chem.* , **1993**, 32, 3501.
125. Backer-Dirks,J.D.J.; Cooke,J.E.; Galas,A.M.R.; Ghotra,J.S.; Gray,C.J.; Hart,F.A.; Hursthouse,M.B., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , **1980**, , 2191.
126. Inoue,M.B.; Inoue,M.; Munoz,I.C.; Bruck,M.A.; Fernando,Q., *Inorg.Chim.Acta*, **1993**, 209, 29.
127. Harrowfield,J.M.; Weimin,L.; Skelton,B.W.; White,A.H., *Aust.J.Chem.* , **1994**, 47, 349.
128. Wang,R.-Y.; Zhang,H.-J.; Jin,T.-Z.; Zhou,Z.-Y.; Zhou,X.-G., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chin.)(Chem.J.Chin.Uni.)* , **1999**, 20, 176.
129. Aime,S.; Batsanov,A.S.; Botta,M.; Howard,J.A.K.; Lowe,M.P.; Parker,D., *New J.Chem.(Nouv.J.Chim.)* , **1999**, 23, 669.
130. Bernhardt,P.V.; Flanagan,B.M.; Riley,M.J., *Aust.J.Chem.* , **2001**, 54, 229.
131. Kuznetsov,M.L.; Medvedev,Yu.N.; Bel'sky,V.K.; Dement'ev,A.I.; Zaitsev,B.E., *Zh.Neorg.Khim.(Russ.)(Russ.J.Inorg.Chem.)*, **1997**, 42, 1114.
132. Benson,M.T.; Cundari,T.R.; Saunders,L.C.; Sommerer,S.O., *Inorg.Chim. Acta*, **1997**, 258, 127.
133. Bretonniere,Y.; Mazzanti,M.; Pecaut,J.; Dunand,F.A.; Merbach,A.E., *Inorg.Chem.* , **2001**, 40, 6737.
134. Qi,Y.-Q.; Jiang,Z.-H.; Liao,D.-Z.; Wang,G.-L.; Yao,X.-K.; Wang,H.-G., *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.* , **1997**, 27, 347.
135. Rittenberg,D.K.; Sugiura,K.; Sakata,Y.; Arif,A.M.; Miller,J.S., *Inorg.Chem.* , **2001**, 40, 3654
136. Smith,G.D.; Caughlan,C.N.; Haque,M.-Ul; Hart,F.A., *Inorg.Chem.* , **1973**, 12, 2654.
137. Liu,S.; Gelmini,L.; Rettig,S.J.; Thompson,R.C.; Orvig,C., *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, 114, 6081.
138. Wenmei,X.; Ying,Z.; Rudong,Y., *J.Coord.Chem.*, **1992**, 26, 199.
139. Romanenko,G.V.; Podberezskaya,N.V.; Bakakin,V.V., *Zh.Strukt.Khim. (Russ.)(Russ.J.Struct.Chem.)*, **1981**, 22, 185-2.

140. Lescop,C.; Luneau,D.; Bussiere,G.; Triest,M.; Reber,C., *Inorg.Chem.* , **2000**, 39, 3740.
141. Jingjun,Z.; Siyuan,Z.; Xiuqin,M.; Gecheng,W.; Ninghai,H.; Zhongsheng,J., *Yingyong Huaxue(Chin.)(J.Appl.Chem.)*, **1988**, 5, 30.
142. Baggio,R.; Garland,M.T.; Perec,M., *Inorg.Chem.* , **1997**, 36, 950.
143. Aukrust,A.; Engebretsen,T.; Sydnese,L.K.; Saethre,L.J.; Tornroos,K.W., *Organic Process Research & Development*, **2001**, 5, 361.
144. Smith,P.H.; Brainard,J.R.; Morris,D.E.; Jarvinen,G.D.; Ryan,R.R., *J.Am.Chem.Soc.* , **1989**, 111, 7437.
145. Konings,M.S.; Dow,W.C.; Love,D.B.; Raymond,K.N.; Quay,S.C.; Rocklage,S.M., *Inorg.Chem.*, **1990**, 29, 1488.
146. Chen,D.; Squattrito,P.J.; Martell,A.E.; Clearfield,A., *Inorg.Chem.*, **1990**, 29, 4366.
147. Inoue,M.B.; Oram,P.; Inoue,M.; Fernando,Q.; Alexander,A.L.; Unger,E.C., *Magnetic Resonance Imaging*, **1994**, 12, 429.
148. Sessler,J.L.; Mody,T.D.; Hemmi,G.W.; Lynch,V., *Inorg.Chem.* , **1993**, 32, 3175.
149. Sommerer,S.O.; Westcott,B.L.; Cundari,T.R.; Krause,J.A., *Inorg.Chim.Acta*, **1993**, 209, 101.
150. Drees,D.; Magull,J., *Z.Anorg.Allg.Chem.* , **1994**, 620, 814.
151. Kornev,A.N.; Chesnokova,T.A.; Zhezlova,E.V.; Zakharov,L.N.; Fukin,G.K.; Kursky,Y.A.; Domrachev,G.A.; Lickiss,P.D., *J.Organomet.Chem.* , **1999**, 587, 113.
152. Messimeri,A.; Raptopoulou,C.P.; Nastopoulos,V.; Terzis,A.; Perlepes,S.P.; Papadimitriou,C., *Inorg.Chim.Acta*, **2002**, 336, 8.
153. Tsukuda,T.; Suzuki,T.; Kaizaki,S., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , **2002**, , 1721.
154. Hammes,B.S.; Luo,X.; Chohan,B.S.; Carrano,M.W.; Carrano,C.J., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , **2002**, , 3374.
155. Goodgame,D.M.L.; Lalia-Kantouri,M.; Williams,D.J., *J.Crystallogr. Spectrosc.Res.* , **1993**, 23, 373.
156. Haghighi,M.S.; Franken,A.; Homborg,H., *Z.Naturforsch.,Teil B*, **1994**, 49, 812.
157. Kuz'mina,N.P.; An'Tu,Z.; Pisarevskii,A.P.; Martynenko,L.I.; Struchkov,Yu.T., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)* , **1994**, 20, 712.

158. Uggeri,F.; Aime,S.; Anelli,P.L.; Botta,M.; Brocchetta,M.; de Haen,C.; Ermondi,G.; Grandi,M.; Paoli,P., *Inorg.Chem.* , **1995**, 34, 633.
159. Wang,Y.-M.; Cheng,T.-H.; Sheu,R.-S.; Chen,I-T.; Chiang,M.Y., *J.Chin.Chem.Soc.(Taipei)* , **1997**, 44, 123.
160. Mandel,A.; Magull,J., *Z.Anorg.Allg.Chem.* , **1995**, 621, 941.
161. Xu,J.; Franklin,S.J.; Whisenhunt Junior,D.W.; Raymond,K.N., *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, 117, 7245.
162. Chabach,D.; Tahiri,M.; De Cian,A.; Fischer,J.; Weiss,R.; El,M.; Bibout,M., *J.Am.Chem.Soc.* , **1995**, 117, 8548.
163. Janczak,J.; Kubiak,R., *Acta Crystallogr. ,Sect.C:Cryst.Struct.Commun.* , **1995**, 51, 2039.
164. Inoue,M.B.; Navarro,R.E.; Inoue,M.; Fernando,Q., *Inorg.Chem.* , **1995**, 34, 6074.
165. Burudukov,A.B.; Pervukhina,N.V.; Ikorskii,V.N.; Ovcharenko,V.I., *Zh.Strukt.Khim.(Russ.)(Russ.J.Struct. Chem.)*, **1995**, 36, 518.
166. Howell,R.C.; Spence,K.V.N.; Kahwa,I.A.; White,A.J.P.; Williams,D.J., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , **1996**, , 961.
167. Gerkin,R.E.; Reppart,W.J., *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct. Commun.* , **1984**, 40, 781.
168. Brzyska,W.; Rzaczyńska,Z.; Swita,E.; Mrozek,R.; Glowiak,T., *J.Coord.Chem.* , **1997**, 41, 1.
169. Evans,W.J.; Giarikos,D.G.; Johnston,M.A.; Greci,M.A.; Ziller J.W., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , **2002**, , 520.
170. Fukuda,Y.; Nakao,A.; Hayashi,K., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , **2002**, , 527.
171. Chatterjee,A.; Maslen,E.N.; Watson,K.J., *Acta Crystallogr.,Sect.B: Struct.Sci.*, **1988**, 44, 381.
172. Alleyne,B.D.; Bernard,L.St.; Jaggernauth,H.; Hall,L.A.; Baxter,I.; White,A.J.P.; Williams,D.J., *Inorg.Chem.* , **1999**, 38, 3774.
173. Spirlet,M.R.; Rebizant,J.; Loncin,M.-F.; Desreux,J.F., *Inorg.Chem.* , **1984**, 23, 4278.
174. Ward,M.D.; McCleverty,J.A.; Mann,K.L.V.; Jeffery,J.C.; Motson,G.R.; Hurst,J., *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun.*, **1999**, 55, 2055.

175. Drew,M.G.B.; Hudson,M.J.; Iveson,P.B.; Madic,C.; Russell,M.L.,
J.Chem.Soc.,Dalton Trans., **2000.**, , 2711.
176. Piro,O.E.; Castellano,E.E.; Baran,E.J., *Z.Anorg.Allg.Chem.* , **2002**, 628, 612.
177. Rogers,R.D., *Inorg.Chim.Acta*, **1987**, 133, 175.
178. Rogers,R.D.; Rollins,A.N.; Etzenhouser,R.D.; Voss,E.J.; Bauer,C.B.,
Inorg.Chem., **1993**, 32, 3451.
179. Lu,W.; Wu,B.; Zheng,X., *J.Chem.Cryst.*, **2000**, 30, 777.
180. Zhi-Bang,D.; Zhong-Sheng,J.; Ning-Hai,H.; Jia-Zan,N., *Jiegou
Huaxue(Chin.)(J.Struct.Chem.)*, **1989**, 8, 168.
181. Zhi-Bang,D.; Zhong-Sheng,J.; Ning-Hai,H.; Jia-Zan,N., *Zhongguo Xitu
Xuebao(Chin.)(J.Chin.Rare Earth Soc.)*, **1990**, 8, 81.
182. Shengzhi,H.; Zhenchao,D.; Huizhen,Z.; Qiwang,L., *Xiamen
Dax.Xuebao,Zir.Kex.(Chin.)(J.Xi.Uni.(Nat.Sci.))*, **1989**, 28, 279.
183. Rogers,R.D.; Etzenhouser,R.D.; Murdoch,J.S.; Reyes,E., *Inorg.Chem.*, **1991**, 30,
1445.
184. Rogers,R.D.; Etzenhouser,R.D.; Murdoch,J.S, *Inorg.Chim.Acta*, **1992**, 196, 73.
185. Harrowfield,J.M.; Weimin,L.; Skelton,B.W.; White,A.H., *Aust.J.Chem.* , **1994**,
47, 321.
186. Rogers,R.D.; Rollins,A.N., *J.Chem.Cryst.*, **1994**, 24, 321.
187. Wang,S.; Zhu,Y.; Cui,Y.; Wang,L.; Luo,Q., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1994**, ,
2523.
188. Petrov,V.A.; Marshall,W.J.; Grushin,V.V., *Chem.Comm.*, **2002**, , 520.
189. Voss Junior,D.A.; Buttrey-Thomas,L.A.; Janik,T.S.; Churchill,M.R.;
Morrow,J.R., *Inorg.Chim.Acta*, **2001**, 317, 149.
190. Morss, L.R.; Rogers,R.D., *Inorg.Chim.Acta*, **1997**, 255, 193.
191. Bardwell,D.A.; Jeffery,J.C.; Jones,P.L.; McCleverty,J.A.; Psillakis,E.; Reeves,Z.;
Ward,M.D., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1997**, , 2079.
192. Bretonniere,Y.; Mazzanti,M.; Pecaut,J.; Dunand,F.A.; Merbach,A.E.,
Inorg.Chem., **2001**, 40, 6737.
193. Allen,M.; Aspinall,H.C.; Moore,S.R.; Hursthouse,M.B.; Karvalov,A.I.,
Polyhedron, **1992**, 11, 409.

194. Rapko,B.M.; Duesler,E.N.; Smith,P.H.; Paine,R.T.; Ryan,R.R., *Inorg.Chem.*, **1993** , 32, 2164.
195. Jones,C.; Junk,P.C.; Smith,M.K.; Thomas,R.C., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2000**, 626, 2491.
196. Lawrence,R.G.; Jones,C.J.; Kresinski,R.A., *Inorg.Chim.Acta*, **1999**, 285, 283.
197. Antsyshkina,A.S.; Porai-Koshits,M.A.; Ostriкова,V.N., *Koord.Khim. (Russ.)(Coord. Chem.)*, **1988**, 14, 850.
198. Han-Zhang,W.; Qing-Feng,X.; Pu,Q.; Zheng-Bai,C.; Zheng-Rong,L., *Jiegou Huaxue(Chin.)(J.Struct.Chem.)*, **1996**, 15, 395.
199. Rheingold,A.L.; King,W., *Inorg.Chem.*, **1989**, 28, 1715.
200. Clegg,W.; Bourhill,G.; Sage,I., *Acta Crystallogr.,Sect.E (Struct.Rep.Online)*, **2002**, 58, m159.
201. Tedeschi,C.; Picard,C.; Azema,J.; Donnadiou,B.; Tisnes,P., *New J.Chem.(Nouv.J.Chim.)*, **2000**, 24, 735.
202. Clegg,W.; Sage,I.; Oswald,I.; Brough,P.; Bourhill,G., *Acta Crystallogr.,Sect.C: Cryst.Struct.Commun.*, **2000**, 56, 1323.
203. Bernhardt,P.V.; Flanagan,B.M.; Riley,M.J., *Aust.J.Chem.* , **2000**, 53, 229.
204. Rastorguev,A.A.; Remova,A.A.; Romanen ko,G.V.; Sokolova,N.P.; Belyi,V.I.; Larionov,S.V., *Zh.Strukt.Khim. (Russ.)(Russ.J.Struct.Chem.)*, **2001**, 42, 907.
205. Glowiak,T.; Brzyska,W.; Kula,A.; Rzaczyńska,Z., *J.Coord.Chem.*, **1999**, 48, 477.
206. Andersen,W.C.; Noll,B.C.; Sellers,S.P.; Whildin,L.L.; Sievers,R.E., *Inorg.Chim.Acta*, **2002**, 336, 105.
207. Howell,R.C.; Spence,K.V.N.; Kahwa,I.A.; White,A.J.P.; Williams,D.J., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1996**, , 961.
208. Gerkin,R.E.; Reppart,W.J., *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.*, **1984**, 40, 781.

Avanços do SMLC/AM1

Capítulo 4

4.1 – Análise evolutiva do modelo SMLC

A evolução do modelo SMLC é um ponto importante que deve ser ressaltado. Este ano está completando uma década de existência do modelo SMLC e podemos afirmar, baseados nas análises mostradas nas figuras 4.1 e 4.2, que a evolução do modelo SMLC foi satisfatória. Os erros médios absolutos preditos, para todas as distâncias do poliedro de coordenação, para a versão SMLC/AM1, mostram-se 64%, 51%, 50% menores do que os erros obtidos para as versões SMLC¹, SMLC III² e SMLCII³, respectivamente.

Analisando mais cuidadosamente, podemos perceber que a maioria das estruturas é mais bem predita pelo SMLC/AM1. Entretanto, algumas estruturas, como é o caso do complexo GAPRUK, já eram preditas com alto grau de exatidão pelas versões anteriores. Há também casos em que as versões II e III possuem erros médios absolutos menores, isto acontece para algumas estruturas contendo ligantes do tipo β -dicetona, YOJDIK, e a razão para isso é que estas duas versões foram parametrizadas contendo apenas estruturas com ligantes β -dicetona no conjunto de parametrização. No entanto, é importante observar nestes casos que apesar de os modelos SMLC II e SMLC III possuírem erros menores, a atual versão SMLC/AM1 apresenta erros muito baixos.

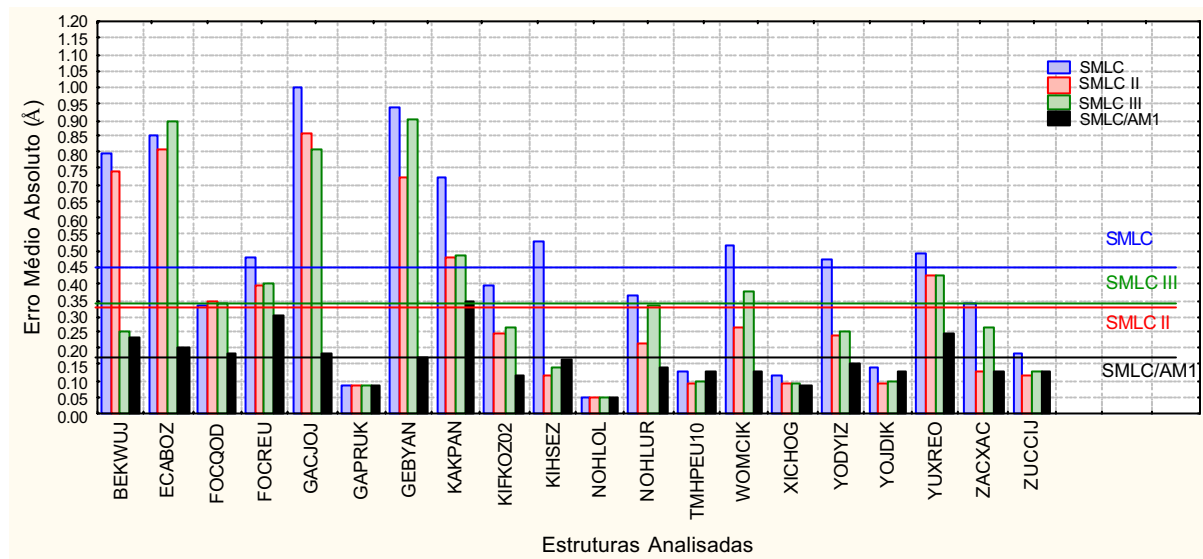


Figura 4.1. Estudo evolutivo do modelo SMLC para vinte estruturas do conjunto teste, considerando, para o cálculo do erro médio absoluto, todas as distâncias do poliedro de coordenação. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*.

Quando realizamos esta mesma análise considerando apenas as distâncias do tipo Eu-L (ver figura 4.2), observamos que os erros médios absolutos preditos por esta última versão, SMLC/AM1, mostram-se 80%, 65%, 63% menores do que os erros obtidos para as versões SMLC, SMLC III e SMLC II, respectivamente, ou seja, para as distâncias do tipo Eu-L a evolução do modelo SMLC/AM1 foi ainda maior.

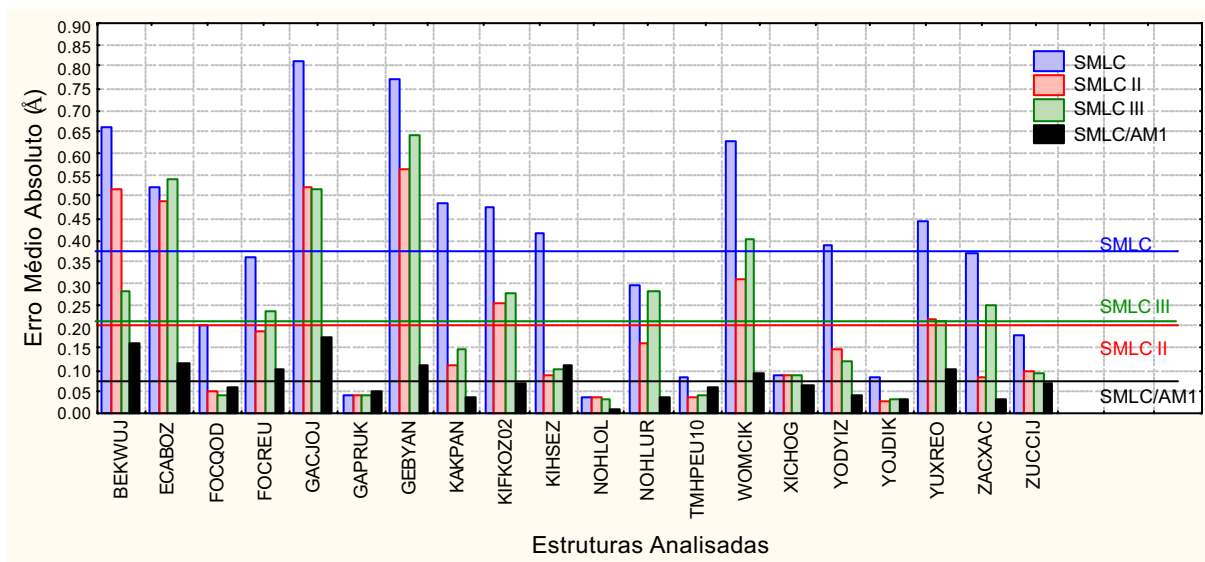


Figura 4.2. Estudo evolutivo do modelo SMLC para vinte estruturas do conjunto teste considerando para o cálculo do erro médio absoluto todas as distâncias Eu-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Eu(III). As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*.

4.2 – Aperfeiçoamento do modelo sparkle para o cálculo de estruturas contendo nitratos.

A predição de estruturas contendo ligantes do tipo nitrato era um problema a ser superado. Nas versões anteriores os nitratos coordenavam-se como ligantes monodentados como pode ser observado na figura 4.3 a,b e c. Para este caso analisado, BEKWUJ⁴, o SMLC III calculou corretamente o nitrato (figura 4.3c). Contudo, o mais comum é que estes ligantes sejam preditos pelo SMLC III também de forma errada, ou seja, como se fosse um ligante monodentado.

Na figura 4.3d temos o arranjo geométrico obtido quando utilizamos esta nova versão, SMLC/AM1. Podemos observar que esta nova metodologia consegue prever corretamente estruturas contendo ligantes do tipo nitrato.

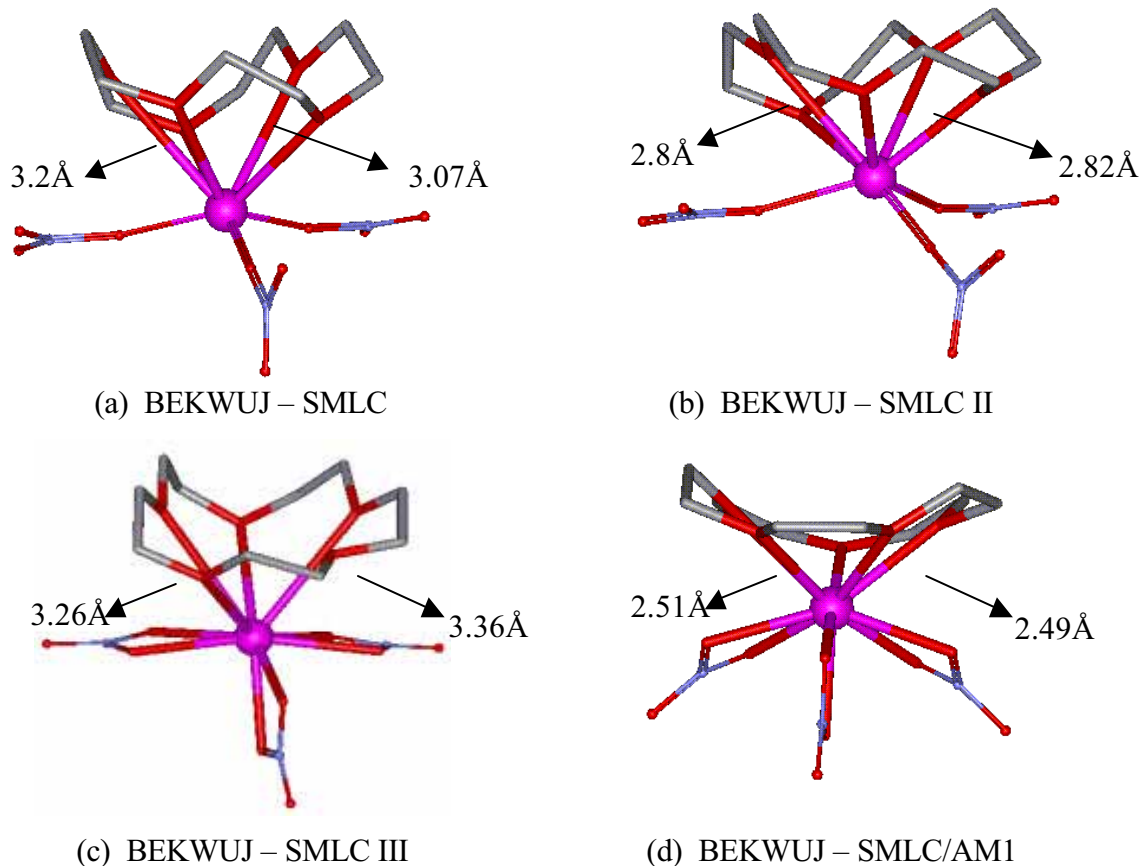


Figura 4.3. Evolução do modelo *sparkle* para o cálculo de estruturas contendo ligantes do tipo nitrato e macrocíclicos. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*.

Outra observação interessante está relacionada com o comprimento da ligação Eu-O do ligante macrocíclico observado na figura 4.3. Notamos claramente que nos modelos SMLC e SMLC III a distância Eu-O é superestimada, a tal ponto que os oxigênios em questão passam a não mais se encontrarem coordenados ao íon Eu(III) (distâncias acima de 3,0 Å).

Na segunda versão do modelo SMLC a distância Eu-O é pouco superestimada - as distâncias que experimentalmente são 2.6 Å, são calculadas como sendo iguais a 2.8 Å, aproximadamente. A nova versão do modelo calcula estas distâncias com um erro menor, apesar de as mesmas serem subestimadas.

4.3 – Aperfeiçoamento do modelo sparkle para o cálculo de estruturas contendo ligantes pouco volumosos.

Sabendo que as versões anteriores não eram capazes de prever satisfatoriamente complexos de íons lantanídeos contendo ligantes pequenos, procuramos analisar o poder de predição desta nova versão do modelo, buscando sempre comparar nossos resultados com os de metodologias *ab initio* utilizadas na literatura para tratar complexos de pequeno porte.

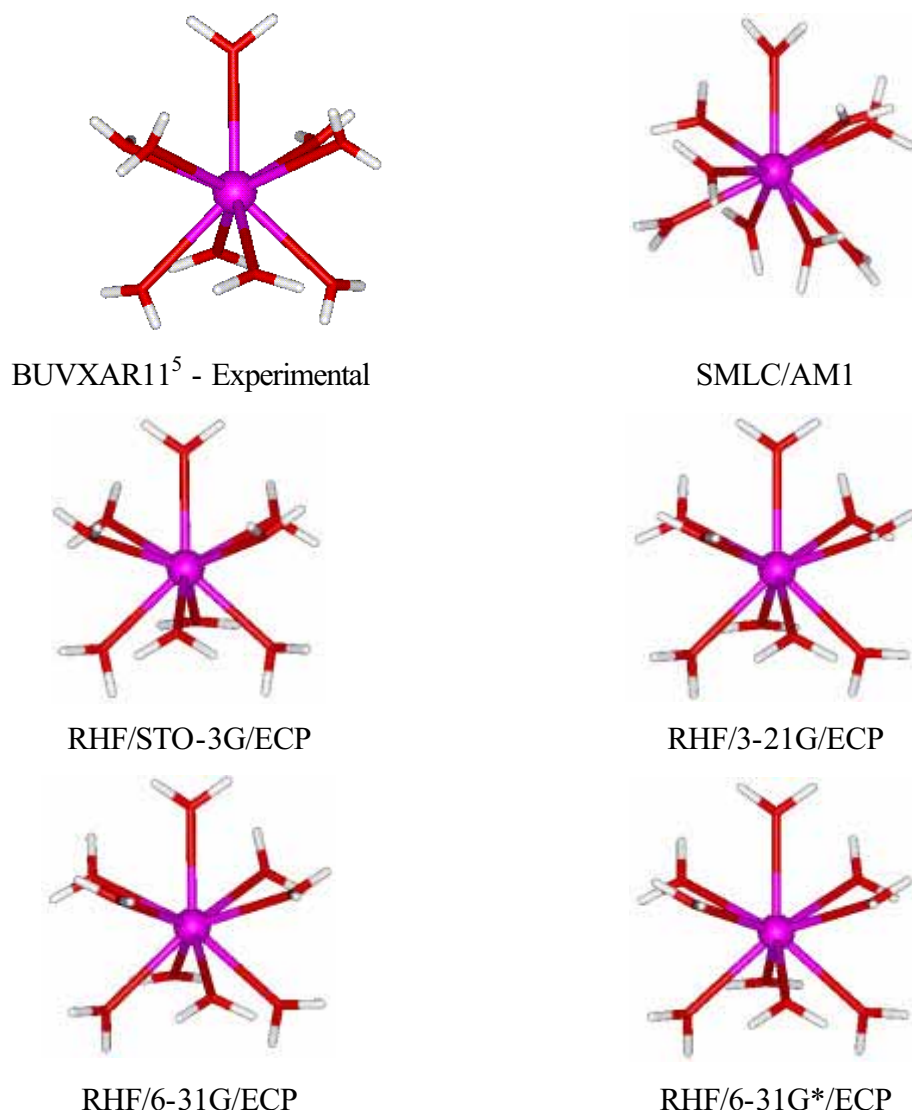


Figura 4.4. Geometria cristalográfica e geometrias preditas utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias *ab initio* que utilizam as bases STO-3G, 3-21G, 6-31G e 6-31G* para o complexo BUVXAR11⁵. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do *Cambridge Structural Database*.

Podemos observar na figura 4.4 que, de uma forma geral, as metodologias *ab initio* predizem muito bem a geometria do complexo BUVXAR11⁵, enquanto a geometria predita utilizando o modelo SMLC/AM1 apresenta problemas na descrição de alguns ângulos de ligação e de alguns diedros. Entretanto, uma análise mais cuidadosa (ver tabela 4.1) mostra que a parcela referente aos ângulos é a responsável pela maior parte do erro. Podemos notar que houve uma pequena evolução desta nova parametrização neste sentido.

Tabela 4.1. Erro médio absoluto obtido para a estrutura BUVXAR11⁵ utilizando o modelo SMLC/AM1 e as metodologias *ab initio* RHF/STO-3G/ECP; RHF/3-21G/ECP; RHF/6-31G/ECP e RHF/6-31G*/ECP. A estrutura está identificada por seu código do *Cambridge Structural Database*.

Metodologia	Erro médio absoluto	Erro médio absoluto
	considerando todas as distâncias do poliedro (Å)	considerando todas as distâncias do tipo Eu-O (Å).
SMLC II	0,2622	0,049
SMLC/AM1	0,2419	0,049
RHF/STO-3G	0,0641	0,045
RHF/3-21G	0,0747	0,062
RHF/6-31G	0,1198	0,088
RHF/6-31G*	0,1428	0,105

Um fato importante que deve ser observado é a capacidade que ambas as versões do modelo *sparkle* têm em prever as distâncias que envolvem o íon európio (III). Os erros médios absolutos, obtidos com o SMLC/AM1 referentes a estas distâncias, são 21%, 44% e 53% menores do que os erros obtidos com as metodologias RHF/3-21G/ECP, RHF/6-31G/ECP e RHF/6-31G*/ECP, respectivamente. Comparando o modelo SMLC/AM1 com a metodologia RHF/STO-3G/ECP, observamos que ambas possuem a mesma capacidade de prever as distâncias envolvendo o íon európio(III).

Um ponto fundamental que deve ser destacado nesta análise é que em complexos contendo ligantes volumosos (ver figura 4.5), as moléculas de água são bem descritas pelo modelo SMLC/AM1, uma vez que o impedimento estérico nestas estruturas quase não permite erros elevados na descrição dos ângulos envolvendo as moléculas de água.

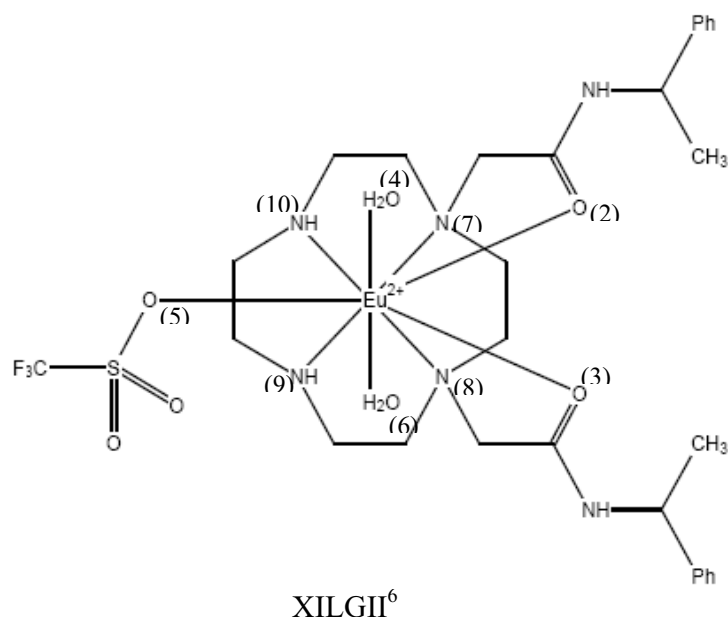


Figura 4.5. Representação de uma estrutura com um ligante volumoso onde temos moléculas de água na primeira esfera de coordenação. A estrutura está identificada por seu código do *Cambridge Structural Database*.

Na tabela 4.2 podemos observar os valores cristalográficos para cada uma das distâncias Eu – L, onde L representa o átomo diretamente ligado ao íon Eu(III), da estrutura XILGII⁶. Encontramos também os valores preditos pelo modelo SMLC/AM1 para cada uma das distâncias e os respectivos desvios. Notamos claramente que, de forma geral, os desvios obtidos para as distâncias Eu – L são baixos. No caso dos oxigênios das águas, O4 e O6, podemos verificar que estes desvios são de 0,0644 Å e 0,0063 Å.

Tabela 4.2. Erros obtidos para as distâncias Eu(III) – L do complexo XILGII⁶ utilizando o modelo SMLC/AM1. A estrutura está identificada por seu código do *Cambridge Structural Database*.

XILGII	Valores	Valores Preditos	
Distâncias	Experimentais (Å)	SMLC/AM1 (Å)	Desvio (Å)
Eu(III) – O2	2,3771	2,4042	-0,0272
Eu(III) – O3	2,3810	2,4016	-0,0206
Eu(III) – O4	2,4598	2,3954	0,0644
Eu(III) – O5	2,4596	2,3175	0,1421
Eu(III) – O6	2,4367	2,4430	-0,0063
Eu(III) – N7	2,7067	2,6079	0,0988
Eu(III) – N8	2,6343	2,6020	0,0323
Eu(III) – N9	2,5794	2,4672	0,1122
Eu(III) – N10	2,6550	2,4716	0,1834

Se fizermos uma análise mais detalhada dos erros encontrados para os ângulos do tipo L – Eu(III) – L (ver tabela 4.3) vamos perceber que os ângulos L – Eu(III) – O4 e L – Eu(III) – O6, são bem descritos pelo modelo SMLC/AM1, uma vez que o erro médio absoluto obtido envolvendo todos os oxigênios 4 e 6, que foram de 3,37° e 2,49° respectivamente, estão abaixo do erro médio apresentado pelo modelo AM1 que é de 5,41° para um total de 749 ângulos contendo os átomos: C, H, O, N, P e S.

Tabela 4.3. Erros obtidos para os ângulos L – Eu(III) – L do complexo XILGII⁶ utilizando o modelo SMLC/AM1. A estrutura está identificada por seu código do *Cambridge Structural Database*.

XILGII Ângulos	Valores Experimentais (Å)	Valores Preditos SMLC/AM1 (Å)	Desvio (°)
O 3 - Eu(III) - O 2	82,0983	86,8060	- 4,7077
O 4 - Eu(III) - O 2	139,9733	138,9324	1,0409
O 5 - Eu(III) - O 2	86,7391	94,5375	- 7,7984
O 6 - Eu(III) - O 2	71,7222	73,3711	- 1,6490
N 7 - Eu(III) - O 2	65,9279	62,5617	3,3662
N 8 - Eu(III) - O 2	129,9738	126,0986	3,8752
N 9 - Eu(III) - O 2	140,6088	143,9733	- 3,3645
N10 - Eu(III) - O 2	75,1302	77,3777	- 2,2475
O 4 - Eu(III) - O 3	82,4955	69,2425	13,2531
O 5 - Eu(III) - O 3	143,7043	132,3870	11,3173
O 6 - Eu(III) - O 3	69,7902	69,3995	0,3907
N 7 - Eu(III) - O 3	72,3965	81,2539	- 8,8575
N 8 - Eu(III) - O 3	65,7343	63,5525	2,1818
N 9 - Eu(III) - O 3	132,6324	125,4214	7,2110
N10 - Eu(III) - O 3	138,1253	148,8802	-10,7549
O 5 - Eu(III) - O 4	84,2796	79,6713	4,6083
O 6 - Eu(III) - O 4	68,3021	67,2073	1,0948
N 7 - Eu(III) - O 4	141,0738	139,1934	1,8804
N 8 - Eu(III) - O 4	74,5064	72,9167	1,5897
N 9 - Eu(III) - O 4	72,7804	74,3538	- 1,5734
N10 - Eu(III) - O 4	135,9631	137,8807	- 1,9176
O 6 - Eu(III) - O 5	73,9140	65,5874	8,3266
N 7 - Eu(III) - O 5	132,8011	140,2774	- 7,4763
N 8 - Eu(III) - O 5	141,0873	138,9853	2,1020
N 9 - Eu(III) - O 5	73,7846	75,9092	- 2,1246
N10 - Eu(III) - O 5	69,9078	76,1411	- 6,2334
N 7 - Eu(III) - O 6	125,8781	127,8546	- 1,9765
N 8 - Eu(III) - O 6	124,5154	126,2501	- 1,7348
N 9 - Eu(III) - O 6	131,0603	129,0558	2,0046
N10 - Eu(III) - O 6	131,5950	128,8470	2,7481
N 8 - Eu(III) - N 7	68,2584	68,8519	- 0,5935
N 9 - Eu(III) - N 7	103,0380	103,0889	- 0,0509
N10 - Eu(III) - N 7	66,3417	67,6950	- 1,3533
N 9 - Eu(III) - N 8	68,9617	67,7536	1,2081
N10 - Eu(III) - N 8	103,7801	104,9002	- 1,1201
N10 - Eu(III) - N 9	66,1536	66,6301	- 0,4765

Esta análise, feita para a estrutura XILGII⁶, sugere uma melhor descrição das variáveis geométricas de moléculas de água quando temos um maior impedimento estérico, principalmente os ângulos de ligação L – Eu(III) – OH₂. Isto pode ser facilmente percebido comparando o erro médio absoluto obtido para os ângulos do tipo L – Eu(III) – L no complexo XILGII⁶ que foi de 3,73° com o valor obtido para o complexo BUVXAR11⁵, que foi de 10,86°.

REFERÊNCIAS

1. de Andrade, A.V.M.; da Costa Jr, N.B.; Simas, A.M.; de Sá, G.F., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 227, 349.
2. Rocha, G.B., Tese de doutorado submetida ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, **2002**.
3. Rocha, G.B.; Freire, R.O.; da Costa Jr, N.B.; de Sá, G.F.; Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2004**, , 43, 2346.
4. Bunzli,J.-C.G.; Klein,B.; Chapuis,G.; Schenk,K.J., *Inorg.Chem.*, **1982**, 21, 808.
5. Chatterjee,A.; Maslen,E.N.; Watson K.J., *Acta Crystallogr.Sect.B:Struct.Sc.*, **1988**, 44, 381.
6. Batsanov,A.S.; Bruce,J.I.; Ganesh,T.; Low,P.J.; Katakya,R.; Puschmann,H.; Steel,P.G., *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1*, **2002**, ,932.

*Extensão do Modelo Sparkle
para Actinídeos - Th(IV)*

Capítulo 5

Recentemente, apresentamos uma extensão da versão anterior do modelo *sparkle* para actinídeos, SMAC¹. Esta foi proposta utilizando o AM1 como método de cálculo e contou com duas estruturas no conjunto de treinamento. A função resposta também foi definida como sendo a soma dos quadrados das diferenças entre as distâncias calculadas e experimentais dos átomos do poliedro de coordenação de complexos de Th(IV), dividida pela distância experimental.

5.1- Processo de parametrização:

Para o tório, o CSD^{2,4} contém 37 estruturas que podem ser utilizadas no nosso conjunto de parametrização. Dessas, quatro estruturas contém dois íons tório (di-tórios). Para a escolha do nosso conjunto de treinamento, tivemos também que realizar uma análise de agrupamento hierárquico utilizando a nossa versão anterior do SMAC¹.

Observando a figura 5.1 podemos notar, neste caso, a formação de seis grupos de complexos bem definidos. São eles: grupo 1, com ligantes do tipo β -dicetona (5 estruturas), grupo 2 com ligantes do tipo nitrato (8 estruturas), grupo 3 com ligantes monodentados (7 estruturas), grupo 4 formado por ligantes bidentados variados (6 estruturas), grupo 5 formado por complexos com ligantes do tipo tridentado (3 estruturas) e grupo 6 formado por ligantes do tipo macrocíclico (4 estruturas). Um sétimo grupo pode ser formado por estruturas contendo dois íons Th(IV) (4 estruturas).

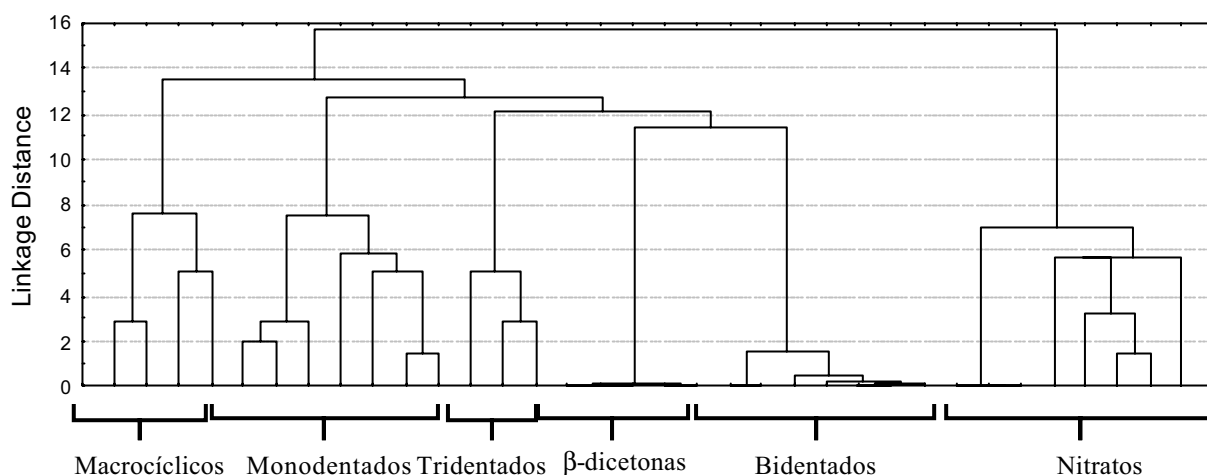
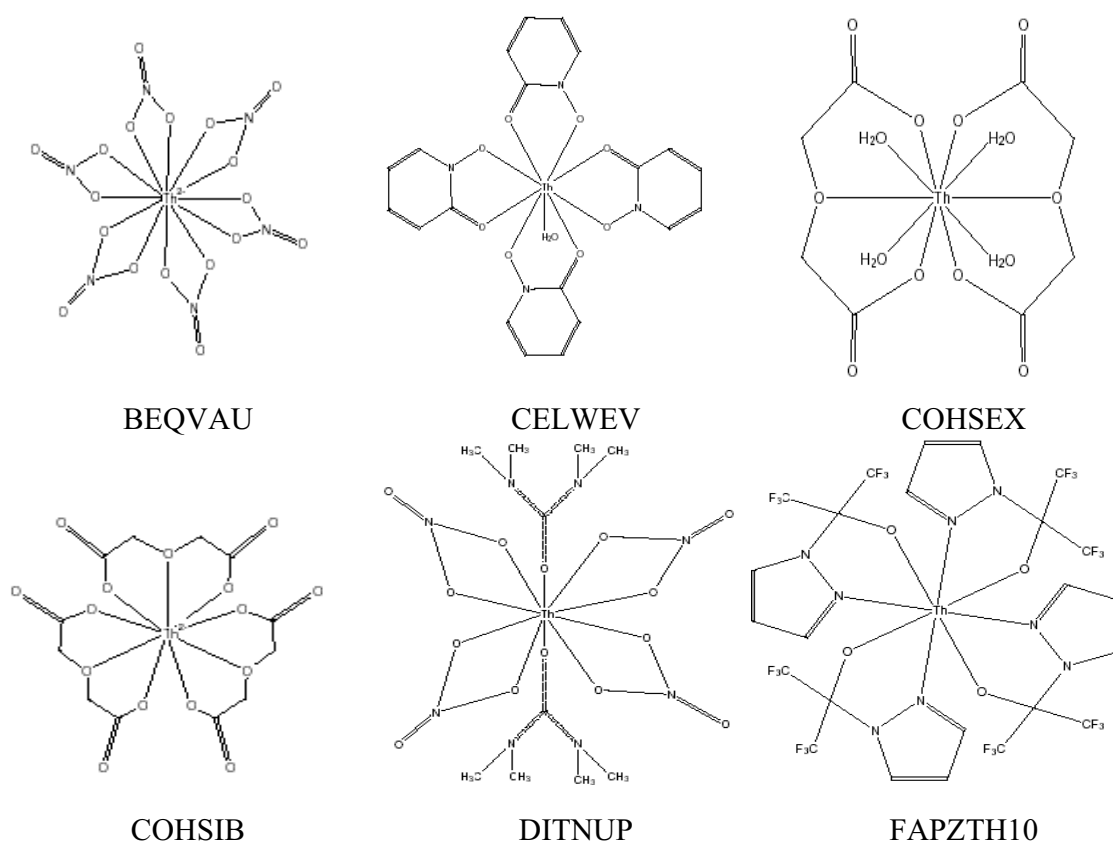


Figura 5.1. Análise de agrupamentos hierárquicos para as 33 estruturas coletadas no *Cambridge Structural Database* (CSD) contendo um íon Th(IV), usando o modelo SMAC.

O processo de seleção das estruturas de cada grupo para compor o conjunto de treinamento desta nova versão do modelo SMAC foi realizado de forma semelhante à utilizada para o íon európio(III), ou seja, inicialmente escolhemos duas estruturas para representar cada grupo no conjunto de treinamento. Para completar o total de 15 estruturas, colocamos mais um representante do grupo 2: complexos de tório contendo nitratos, pois na primeira versão do SMAC este tipo de ligante coordenava-se de forma monodentada ao íon tório (IV), assim como acontecia no caso do SMLC II⁵.

Após a obtenção de um parâmetro preliminar, realizamos uma nova análise e observamos que seria necessário a substituição de um representante do grupo 1, complexos com ligantes do tipo β -dicetona, por um representante do grupo 3, complexos com ligantes do tipo monodentado.

Por fim, o nosso conjunto de treinamento final contou com um representante do grupo 1, três do grupo 2, três do grupo 3, dois do grupo 4, dois do grupo 5, dois do grupo 6 e mais duas estruturas do grupo 7, totalizando quinze estruturas no conjunto de treinamento (ver figura 5.2).



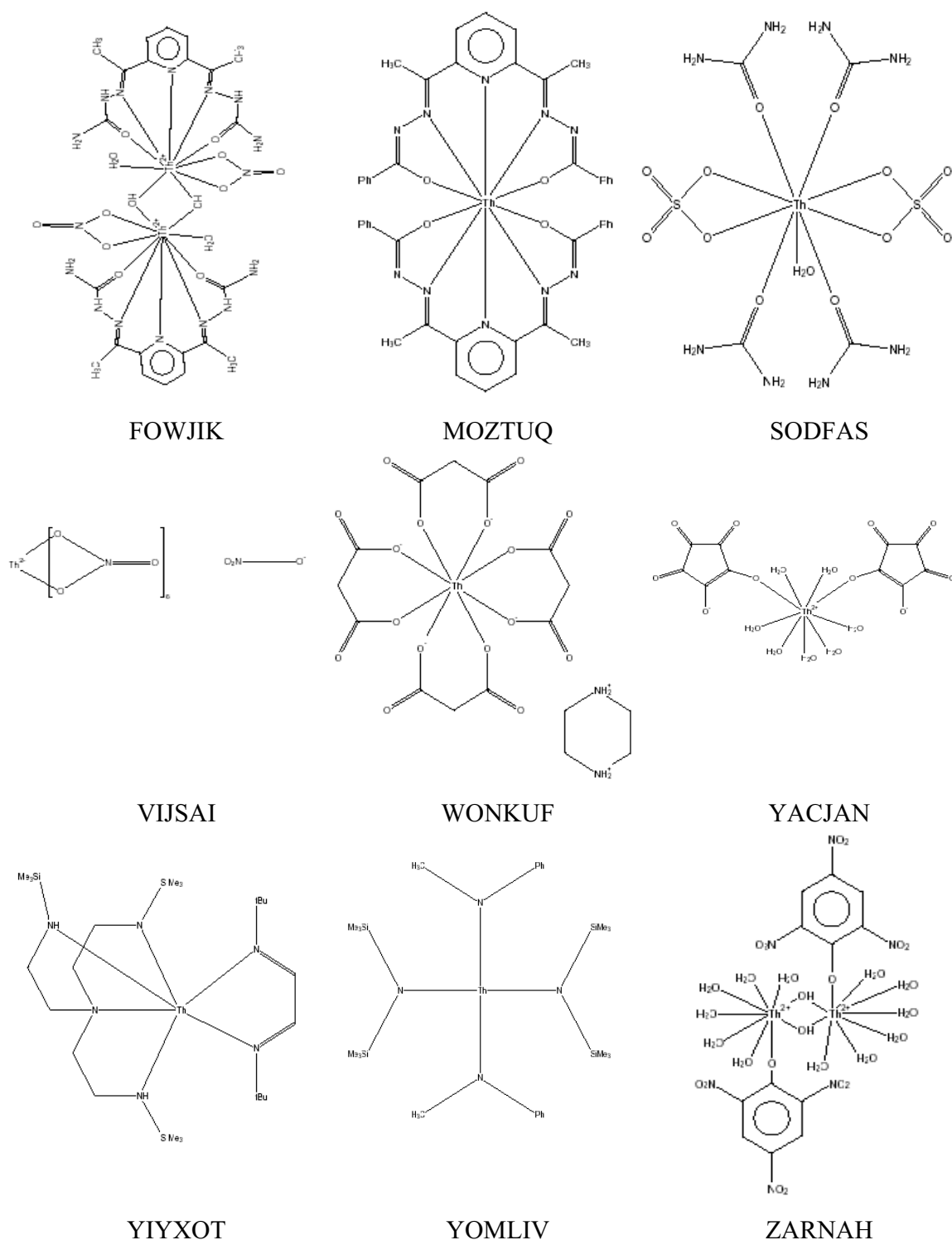


Figura 5.2. Representação das estruturas de tório utilizadas no conjunto de treinamento. As estruturas estão identificadas por seus códigos do *Cambridge Structural Database*.

5.2- Resultados:

O conjunto de parâmetros que define esta versão do SMAC para o íon tório(IV) está apresentado na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Parâmetros ajustados para o modelo SMAC/AM1 parametrizado para o íon Th(IV).

SMAC/AM1 - Th(IV)	
<i>GSS</i>	56.4748294019
<i>ALP</i>	2.7339417100
<i>a₁</i>	0.6882957846
<i>b₁</i>	6.8869444769
<i>c₁</i>	1.8456438120
<i>a₂</i>	0.0481926549
<i>b₂</i>	5.7915329060
<i>c₂</i>	2.9362002155

O conjunto teste para a parametrização do modelo SMLC/AM1 para o íon térbio(III) contou com 33 estruturas contendo um íon tório(IV) e 4 estruturas contendo dois íons tório(IV) (di-tórios). Todas as estruturas foram obtidas no banco de dados *Cambridge Structural Database 2000*^{2,4} e o erro médio absoluto foi calculado conforme mostrado na equação 3.6.

Na tabela 5.2, podemos observar o número de coordenação e os valores para o erro médio absoluto desta versão do modelo SMAC/AM1 para o íon Th(IV), para cada uma das 37 estruturas que estavam presentes no conjunto teste. Nesta análise utilizamos os grupos mostrados na figura 5.1 para gerar um gráfico contendo os erros médios absolutos que nos permitisse analisar mais claramente o poder preditivo desta parametrização, assim como foi feito para os íons lantanídeos (III) parametrizados neste trabalho.

Tabela 5.2. Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 37 estruturas de tório do conjunto teste⁶⁻³⁹. As estruturas estão identificadas por seus códigos do *Cambridge Structural Database*.

Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)	Estrutura	NC	Erro Médio Absoluto (Å)
		SMAC/AM1			SMAC/AM1
BEFRIN ⁶	12	0,1491	JOZLEP ²⁴	8	0,1382
BEQVAU ⁷	12	0,0465	MOZTUQ ²⁵	10	0,1441
CATETH ⁸	8	0,1160	SALHTH ²⁶	8	0,1679
CELWEV ⁹	9	0,1864	SODFAS ²⁷	9	0,1957
CNURTH ¹⁰	8	0,2060	SULBIK ²⁸	6	0,2313
COCYOI ¹¹	12	0,1069	TACTHB ²⁹	8	0,1405
COHSEX ¹²	10	0,2434	TROPTH ³⁰	9	0,0858
COHSIB ¹²	9	0,0758	VIJSAI ³¹	12	0,0686
DITNUP ¹³	10	0,1430	WEDZAG ³²	12	0,1410
FAPZTH10 ¹⁴	8	0,1601	WONKUF ³³	8	0,2167
FASSIB ¹⁵	8	0,0559	WONLEQ ³³	8	0,1741
FICPUC ¹⁶	10	0,0935	WONLIU ³³	8	0,1613
FIXLUT ¹⁷	11	0,3156	YACJAN ³⁴	9	0,2799
FOWJIK ¹⁸	10	0,2578	YIYXOT ³⁵	6	0,1303
GALYOH ¹⁹	8	0,1483	YOMLIV ³⁶	4	0,1120
IPHTHA ²⁰	8	0,1439	ZADWAC ³⁷	8	0,0902
JEZDAT ²¹	10	0,2128	ZARNAH ³⁸	9	0,3182
JOLFUL ²²	5	0,2376	ZIDPOR ³⁹	5	0,2691
JOLFUL10 ²³	5	0,2625			

Observando a figura 5.3 podemos comparar os erros médios absolutos encontrados para esta nova versão e para a versão anterior do modelo SMAC. Verificamos facilmente que o nosso objetivo em estender o modelo sparkle para o cálculo da geometria do estado fundamental de complexos contendo o íon Th(IV) foi muito bem sucedida. Notamos também que para a grande maioria das estruturas que compõem o nosso conjunto teste, o erro médio absoluto encontrado utilizando o modelo SMAC/AM1 foi abaixo de 0,3Å, assim como no caso dos íons Eu(III), Gd(III), Tb(III).

Analisando cuidadosamente cada uma das distâncias existentes em todos os complexos mostrados na tabela 5.2, verificamos que de forma geral, as distâncias do tipo Th(IV) – L são melhor reproduzidas do que as distâncias do tipo L-L. Observamos também que quando o poliedro de coordenação é composto por distâncias do tipo Th(IV) – O e Th(IV) – N os erros médios absolutos encontrados são de 0,078Å e 0,096Å respectivamente.

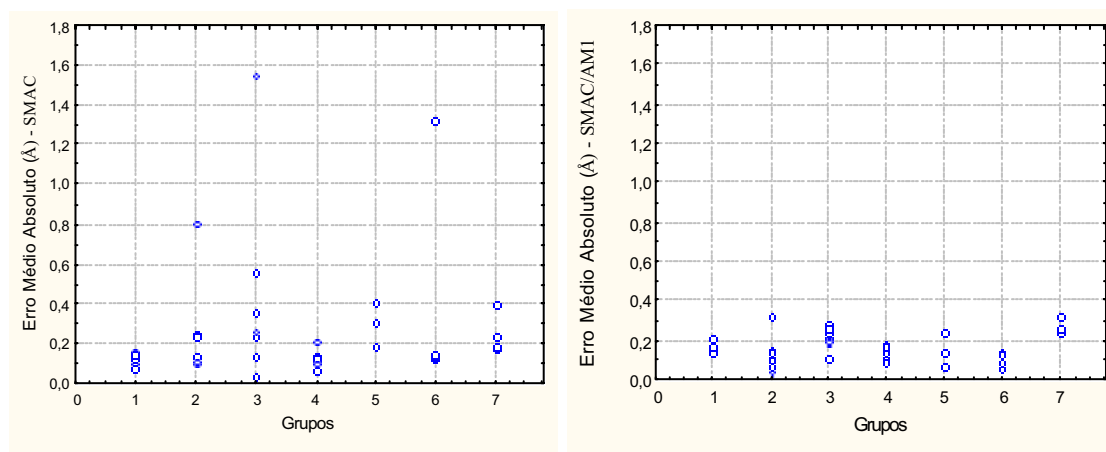


Figura 5.3. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 37 estruturas do conjunto teste.

Encontramos apenas duas estruturas que possuem erro médio absoluto para todas as distâncias do poliedro de coordenação acima de $0,3\text{\AA}$, são elas: FIXLUT e ZARNAH. Com uma análise mais detalhada foi possível comprovar que os erros encontrados para as distâncias do tipo L – L é que causam este elevado erro no poliedro, os erros médios encontrados para as distâncias do tipo Th(IV) – L são $0,05\text{\AA}$ e $0,06\text{\AA}$ enquanto que o erro médio para as distâncias do tipo L – L são $0,34\text{\AA}$ e $0,35\text{\AA}$ respectivamente.

Assim como foi feito para os outros íons lantanídeos (III), realizamos também o cálculo *ab initio* de algumas das estruturas do conjunto teste. Foi utilizado o potencial efetivo de caroço (ECP) CRENBL⁴⁰, para o íon Th(IV) e funções de base do tipo STO-3G para o restante dos átomos.

As estruturas utilizadas nessa análise comparativa foram escolhidas de forma a considerar uma estrutura representativa de cada um dos grupos observados na figura 5.1 e podem ser observadas na figura 5.4.

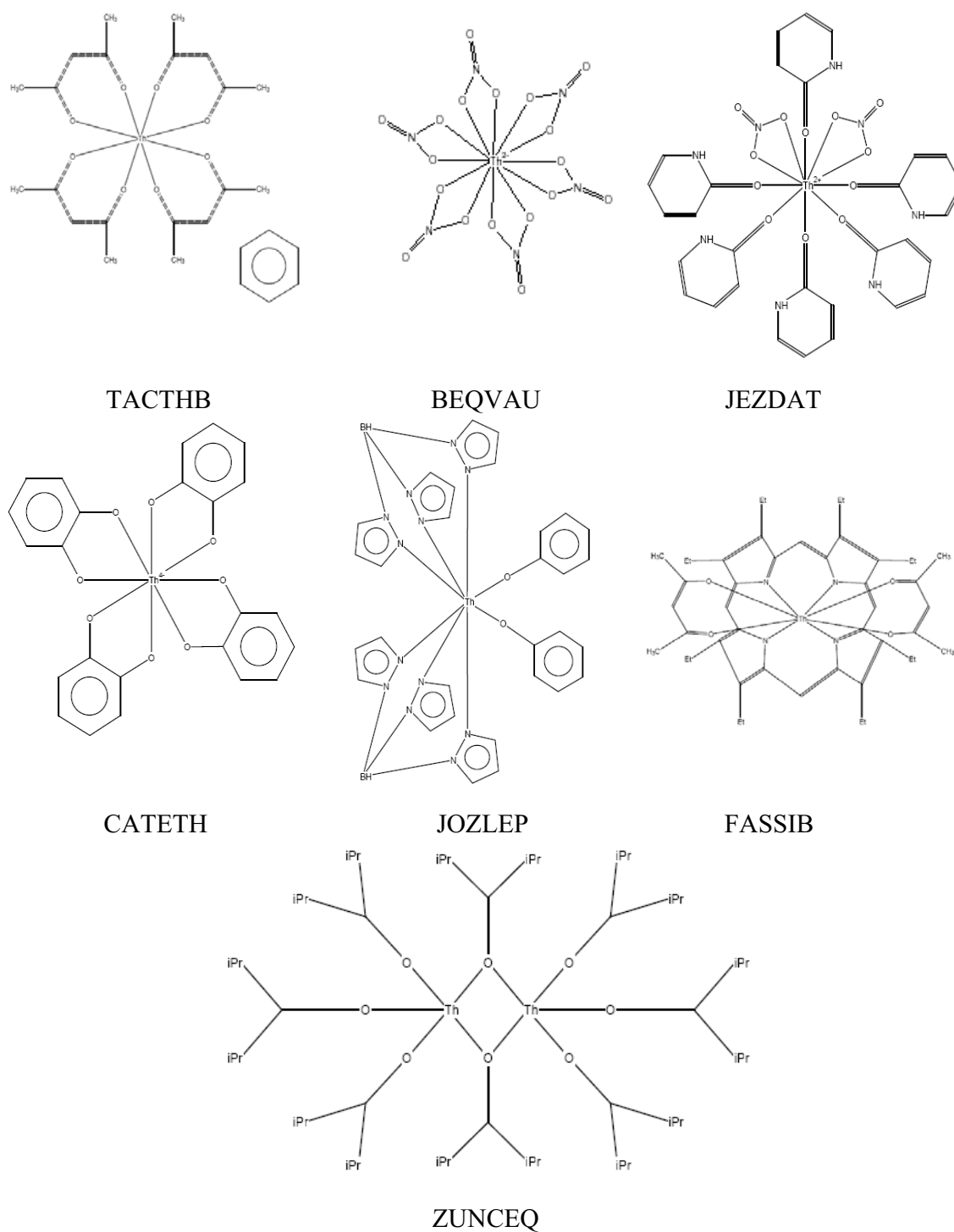


Figura 5.4. Representação das estruturas dos complexos de tório utilizados na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando o potencial efetivo de caroço (ECP) para representar o íon actínídeo (IV) e a base STO-3G para o restante dos átomos. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus códigos do *Cambridge Structural Database*.

A análise dos erros médios absolutos obtidos com o uso da metodologia *ab initio* utilizada (CRENBL⁴⁰ - RHF/STO-3G) mostra que para o íon Th(IV) o modelo SMAC/AM1 possui um elevado poder preditivo. Se observarmos a figura 5.5, onde consideramos todas as distâncias presentes no poliedro de coordenação, perceberemos que para alguns grupos (nitratos, tridentados e macrocíclicos) o modelo SMAC/AM1 apresentou erros menores do que os obtidos com a metodologia *ab initio*. Para os representantes dos grupos β -dicetonas e monodentados o nosso modelo apresentou erros maiores. Contudo, é importante observar que, para estes casos, as diferenças entre os erros obtidos com as duas metodologias foram de 0,0266Å (TACTHB) e 0,0830Å (JEZDAT).

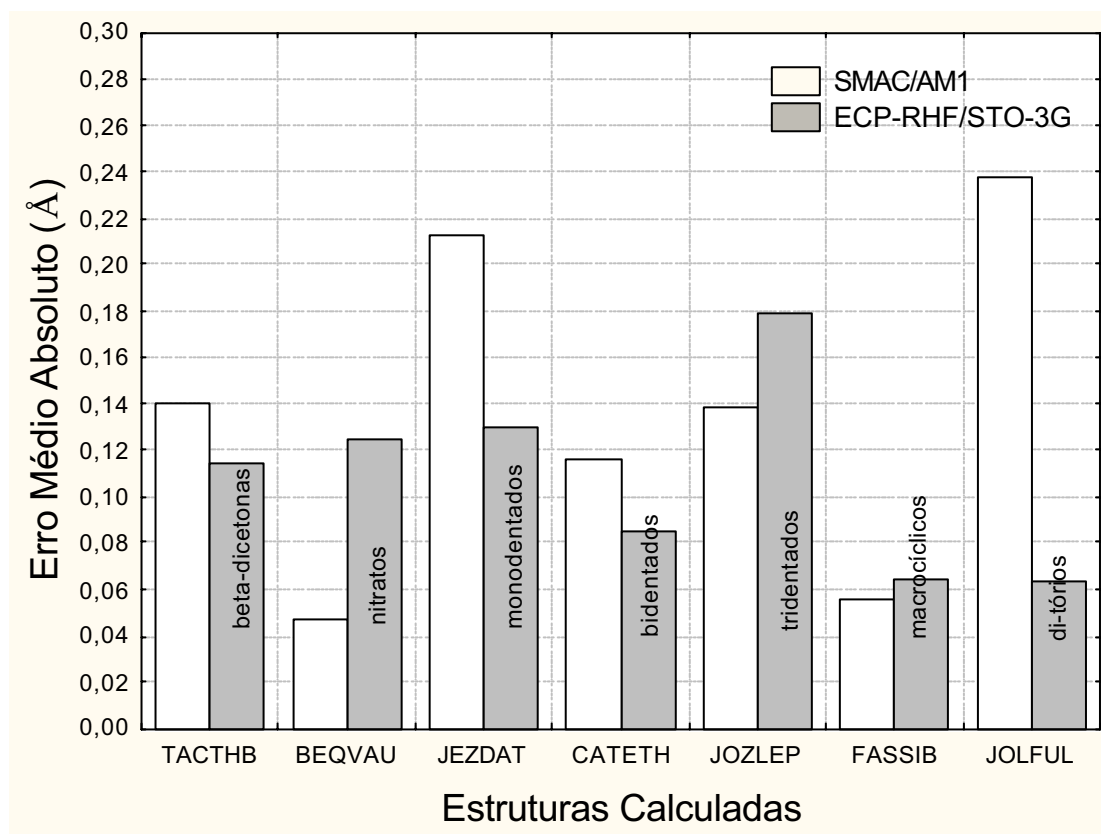


Figura 5.5. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMAC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus códigos do *Cambridge Structural Database*.

Se passarmos a considerar apenas as distâncias Eu-L, onde L representa o átomo do ligante que está ligado diretamente ao íon central, (ver figura 5.6) percebemos que os erros obtidos de cálculos com a metodologia *ab initio* são, na maioria dos casos, inferiores aos obtidos com o modelo SMAC/AM1. Geralmente a diferença entre os erros obtidos com as duas metodologias, com exceção da estrutura que representa o grupo dos tridentados (JOZLEP), é de no máximo 0,05Å.

O modelo SMAC/AM1 consegue reproduzir muito bem distâncias do tipo Th – O na faixa de 2,30Å a 2,55Å e distâncias do tipo Th – N na faixa de 2,35Å a 2,60Å. No caso do composto JOZLEP e JOLFUL, o problema é que esta estrutura apresenta distâncias de ligação Th – O da ordem de 2,15Å e (no caso do JOZLEP) distâncias de ligação Th – N da ordem de 2,65Å - por isso o elevado erro médio obtido para as distâncias Th – L.

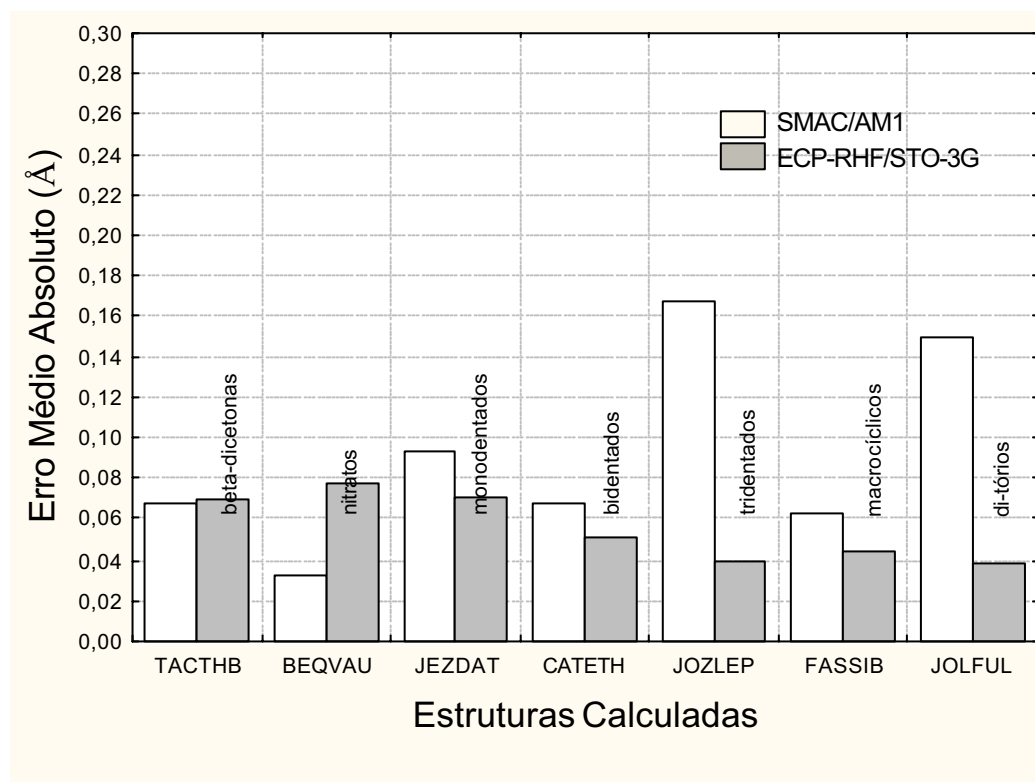


Figura 5.6. Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Th-L, onde L são os átomos diretamente ligados ao íon Th(IV), para as 7 estruturas utilizadas na comparação do modelo SMLC/AM1 com cálculos *ab initio* utilizando a metodologia RHF/STO-3G/ECP. As estruturas utilizadas nesta análise estão identificadas por seus códigos do *Cambridge Structural Database*.

Os nossos resultados, de forma geral, indicam que o nosso modelo SMAC/AM1 possui uma capacidade de prever a geometria do estado fundamental de complexos de tório (IV) com um nível de exatidão comparável ao da metodologia *ab initio* utilizada.

Com esta análise foi possível observar também que o modelo SMAC/AM1, ao contrário das versões do modelo SMLC/AM1 para os íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III), parece prever melhor as distâncias do tipo L – L que do tipo íon metálico – átomo ligante. Isso provavelmente se deve ao fato de que o caráter covalente da ligação envolvendo os íons lantanídeos ser menor que o caráter covalente das ligações que envolvem os íons actinídeos.

REFERÊNCIAS

1. Rocha, G.B., Tese de doutorado submetida ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, **2002**.
2. Allen, F.H., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 380-388.
3. Bruno, I.J.; Cole, J.C.; Edgington, P.R.; Kessler, M.; Macrae, C.F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 389-397.
4. Allen, F.H.; Motherwell, W.D.S., *Acta Crystallogr. B*, **2002**, 58, 407-422.
5. Rocha, G.B., Freire, R.O., da Costa Jr, N.B., de Sá, G.F., Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 2346.
6. Bowen, S.M.; Duesler, E.N.; Paine, R.T., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 261.
7. Abram, U.; Bonfada, E.; Schulz Lang, E.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1999**, 55, 1479.
8. Sofen, S.R.; Abu-Dari, K.; Freyberg, D.P.; Raymond, K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7882.
9. Riley, P.E.; Abu-Dari, K.; Raymond, K.N., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3940.
10. Rickard, C.E.F.; Woollard, D.C., *Aust. J. Chem.*, **1980**, 33, 1161.
11. Khan, M.A.; Kumar, N.; Tuck, D.G., *Can. J. Chem.*, **1984**, 62, 850.
12. Benetollo, F.; Bombieri, G.; Tomat, G.; Castellani, C.B.; Cassol, A.; Di Bernardo, P., *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 95, 251.
13. Al-Daher, A.G.M.; Bagnall, K.W.; Forsellini, E.; Benetollo, F.; G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, , 615.
14. Volz, K.; Zalkin, A.; Templeton, D.H., *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1827.
15. Dormond, A.; Belkalem, B.; Charpin, P.; Lance, M.; Vigner, D.; Folcher, G.; Guillard, R., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4785.
16. Baosheng, L., Liaorong, C.; Wenxiang, Z.; Shouyi, Y., *Jiegou Huaxue (Chin.) (J. Struct. Chem.)*, **1987**, 6, 173.
17. Rogers, R.D.; Kurihara, L.K.; Benning, M.M., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1987**, 43, 1056.
18. Bino, A.; Chayat, R., *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 129, 273.

19. Reeves,P.J.; Smith,A.J., *Inorg.Chim.Acta*, **1987**, *139*, 51.
20. Smith,W.L.; Raymond,K.N., *J.Am.Chem.Soc.*, **1981**, *103*, 3341.
21. Goodgame,D.M.L.; Newnham,S.; O'Mahoney,C.A.; Williams,D.J., *Polyhedron*, **1990**, *9*, 491.
22. Clark,D.L.; Huffman,J.C.; Watkin,J.G., *Chem.Comm.*, **1992**, , 266.
23. Barnhart,D.M.; Clark,D.L.; Gordon,J.C.; Huffman,J.C.; Watkin,J.G.; Zwick,B.D., *Inorg.Chem.*, **1995**, *34*, 5416.
24. Domingos,A.; Marcalo,J.; Pires de Matos,A., *Polyhedron*, **1992**, *11*, 909.
25. Abram,U.; Gatto,C.C.; Bonfada,E.; Lang,E.S., *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**, *5*, 461.
26. Hill,R.J.; Rickard,C.E.F., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **1977**, *39*, 1593.
27. Habash,J.; Beddoes,R.L.; Smith,A.J., *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst. Struct.Comm.*, **1991**, *47*, 1595.
28. Berg,J.M.; Clark,D.L.; Huffman,J.C.; Morris,D.E.; Sattelberger,A.P.; Streib,W.E.; Van Der Sluys,W.G.; Watkin,J.G., *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, *114*, 10811.
29. Lenner,M., *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Crystallogr.Cryst.Chem.*, **1978**, *34*, 3770.
30. Day,V.W.; Hoard,J.L., *J.Am.Chem.Soc.*, **1970**, *92*, 3626.
31. Rammo,N.N.; Hamid,K.R.; Khaleel,B.A., *J.Less-Common Met.*, **1990**, *162*, 1.
32. Liu,W.; Tan,M.; Yu,K.; Tan,G., *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1993**, , 3427.
33. Zhang,Y.-J.; Collison,D.; Livens,F.R.; Powell,A.K.; Wocadlo,S.; Eccles,H., *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1757.
34. Brouca-Cabarrecq,C.; Trombe,J.-C., *Inorg.Chim.Acta*, **1992**, *191*, 241.
35. Scott,P.; Hitchcock,P.B., *Chem. Commun.*, **1995**, , 579.
36. Barnhart,D.M.; Clark,D.L.; Grumbine,S.K.; Watkin,J.G., *Inorg.Chem.*, **1995**, *34*, 1695.
37. Girolami,G.S.; Gorlin,P.A.; Milam,S.N.; Suslick,K.S.; Wilson,S.R., *J.Coord.Chem.*, **1994**, *32*, 173.
38. Harrowfield,J.M.; Peachey,B.J.; Skelton,B.W.; White,A.H., *Aust.J.Chem.*, **1995**, *48*, 1349.

39. Barnhart,D.M.; Clark,D.L.; Gordon,J.C.; Huffman,J.C.; Watkin,J.G.; Zwick,B.D.,
Inorg.Chem., **1995**, 34, 5416.
40. Nash, C.S.; Bursten, B.E.; Ermler, W.C., *J. Chem. Phys.*, **1997**.

Conclusões e Perspectivas

Capítulo 6

6.1 – Conclusões

Com este trabalho foi possível o desenvolvimento de modelos semi-empíricos capazes de calcular, com alto grau de exatidão, as geometrias do estado fundamental de complexos de íons Eu(III); Gd(III); Tb(III) e Th(IV), mantendo sempre o baixo custo computacional envolvido na execução destes cálculos. Os modelos desenvolvidos, SMLC/AM1 e SMAC/AM1, também demonstraram ter um poder preditivo comparado ao de metodologias *ab initio*, RHF/STO-3G/ECP, na determinação da geometria de complexos de Eu(III); Gd(III); Tb(III) e Th(IV).

Também foi possível verificar que a metodologia utilizada na concepção destes modelos pode ser estendida, com o mesmo poder de predição, para o restante dos íons lantanídeos. Para o caso dos actinídeos isto ainda precisa ser investigado.

Mas um ponto importante que deve ser destacado é o fato de, mesmo tendo se mostrado altamente capaz de prever a geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos e actinídeos, o modelo ainda apresenta dificuldades em reproduzir satisfatoriamente ligações químicas de carácter covalente mais pronunciado.

A inclusão dos ângulos L – íon central – L (onde L representa os átomos coordenados ao íon central) na função resposta utilizada para a parametrização destes modelos foi capaz de melhorar consideravelmente a descrição das distâncias L – L. Entretanto, acreditamos que os erros obtidos na reprodução deste tipo de ligação ainda podem ser bastante reduzidos através de modificações nos pesos w_i e w_j .

O aumento no conjunto de treinamento, bem como a sua escolha utilizando métodos estatísticos (agrupamentos hierárquicos) nos permitiu generalizar os modelos desenvolvidos neste trabalho para os mais diversos tipos de estruturas, ou seja, os modelos SMLC/AM1 e SMAC/AM1 mantêm o elevado poder preditivo independente do tipo de ligante presente no complexo.

Um outro ponto interessante diz respeito à inclusão de di-lantanídeos e de di-actinídeos no conjunto de treinamento desta nova versão dos modelos SMLC e SMAC. Podemos afirmar que apesar de ter sido bem sucedida neste primeiro momento, acreditamos que uma escolha mais cuidadosa das estruturas que irão compor o conjunto de

treinamento de versões futuras, com o objetivo de garantir uma maior dissimilaridade desses complexos, deverá garantir que a distância entre dois íons, lantanídeos e/ou actinídeos, possa ser ainda melhor reproduzida.

Percebemos também, que agora que conseguimos desenvolver uma poderosa ferramenta para o estudo de lantanídeos e actinídeos, precisamos divulgá-la para que seja utilizada pelos grupos de pesquisa interessados.

O reconhecimento internacional alcançado, com o recente convite do Prof. James Stewart para incorporar os modelos SMLC e SMAC no pacote MOPAC2005, pode dar uma idéia do impacto que este modelo poderá ter na comunidade científica interessada no estudo envolvendo compostos contendo íons lantanídeos e actinídeos.

Entretanto, há dois outros pontos neste processo de divulgação que devem ser ressaltados. O primeiro deles é a necessidade de desenvolver pacotes químico-quânticos para a inclusão destes modelos (pacotes gratuitos). E o segundo é o desenvolvimento de uma *home page* para a disseminação dos modelos na comunidade científica.

6.2 – Perspectivas

Podemos afirmar que a conclusão deste trabalho possibilitará um avanço no estudo de compostos envolvendo íons lantanídeos e actinídeos. Sabemos que na literatura encontram-se muitos trabalhos sobre este tema, onde seus autores utilizaram metodologias *ab initio*. Entretanto, não estamos falando do estudo de pequenos sistemas, mas sim de sistemas realmente complexos como, por exemplo, estudos conformacionais de proteínas marcadas com complexos de lantanídeos para o *design* de novos complexos deste tipo.

Contudo, não pretendemos parar por aqui. Este projeto continuará sendo desenvolvido na busca por métodos ainda mais robustos.

Uma vez que o modelo *sparkle* alcançou reconhecimento internacional, o próximo passo será a parametrização do modelo SMLC/AM1 para todos os íon Ln(III) e a parametrização do modelo SMAC/AM1 para os principais íons actinídeos.

Sabendo que o modelo SMLC ainda é muito pouco utilizado pela comunidade científica que trabalha com lantanídeos e actinídeos, buscaremos realizar um intenso trabalho de divulgação. O primeiro passo já foi dado com a incorporação do modelo no MOPAC2005. O passo seguinte será a implementação dos nossos modelos em pacotes químico-quânticos, que estão sendo desenvolvidos pelo nosso grupo para que a comunidade científica interessada possa ter acesso gratuito a eles.

Buscaremos também complementar este processo de divulgação com o desenvolvimento de uma *home page* bastante detalhada, onde poderão ser encontradas todas as informações necessárias sobre os modelos SMLC/AM1 e SMAC/AM1. Esta página também trará informações sobre novidades dos modelos e *links* para *download* (gratuito) dos *softwares* desenvolvidos pelo nosso grupo.

Com relação ao desenvolvimento de futuras versões, nós chegamos à conclusão que precisaremos de metodologias semi-empíricas mais exatas para serem utilizadas como base para o desenvolvimento de modelos para complexos de lantanídeos e actinídeos. Deveremos, portanto, utilizar o método RM1 (*Recife Model 1*) para substituir o AM1.

Em versões futuras também tentaremos reproduzir melhor as distâncias do tipo L – L. Para isso deveremos proceder com modificações na forma da função resposta a ser utilizada. Buscaremos também reproduzir, com maior precisão, as distâncias do tipo íon

central – íon central em complexos contendo mais de um íon lantanídeo e/ou actinídeo. Isso será feito através de uma rigorosa seleção do novo conjunto de treinamento.

Outro ponto que deve ser abordado nas versões futuras é o problema que os modelos SMLC e SMAC têm em descrever ligações com um carácter covalente mais pronunciado como, por exemplo, Ln(III) – C. Isto está intimamente ligado ao fato de que os modelos SMLC e SMAC baseiam-se no modelo de campo ligante de cargas pontuais (ligações puramente eletrostáticas). Então, para superar o problema da covalência deveremos seguir duas estratégias distintas: (i) A primeira delas consiste em basear o SMLC/RM1 no modelo de campo ligante SOM (*Simple Overlap Model*). Para isso as futuras parametrizações terão, em suas funções respostas, dados geométricos e dados espectroscópicos como, por exemplo, as energias dos níveis *Stark*. (ii) A segunda estratégia seria a inclusão de orbitais atômicos dos tipos *s*, *p* e *d* no nosso *sparkle*.

Particularmente, acreditamos que a primeira estratégia seja mais interessante, pois, com ela, além de solucionarmos o problema da covalência, estaremos também concebendo um modelo parametrizado para espectroscopia.

Anexos

Curriculum Vitae

Anexo I

CURRICULUM VITAE

Maio, 2004.

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Ricardo Oliveira Freire

Nascimento: 29/05/1977, Aracaju/SE – Brasil.

Endereço profissional: Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza,
Departamento de Química Fundamental.
Av. Moraes Rego, 1235.
Cidade Universitária
50670901 Recife, PE – Brasil.
Telefone: (81) 2126-8447 Ramal: 8447 Fax: 2126-8442
E-mail: rfreire_ufpe@hotmail.com

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002 Mestrado em Química.
Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Pernambuco, Brasil.
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

1997 - 2002 Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sergipe, Brasil.
Título: Design de Um Complexo de Lantanídeo Altamente Luminescente: Um Estudo Teórico.
Orientador: Prof Dr. Nivan Bezerra da Costa Jr..

1998 - 2001 Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

3 FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2001 - 2001 "Materiais Cerâmicos e Compósitos". (Carga horária: 8h)
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sergipe, Brasil.

2001 - 2001 "Produção de Fármacos Usando Química Teórica". (Carga horária: 8h)
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sergipe, Brasil.

2001 - 2001 Quimiometria Uma Abordagem a Problemas Químicos. (Carga horária: 4h)
Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sergipe, Brasil.

1999 - 1999 "Desenvolvimento de Novos Empreendimentos". (Carga horária: 6h)
22º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sergipe, Brasil.

4 ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Desenvolvimento de Aplicações Treinamento e Assessoria em Informática - SYSDATA

Vínculo institucional

1997 - 1998 Vínculo: Outro Enquadramento funcional: Programador Carga horária: 40.

Atividades

9/1997 - 3/1998 Treinamentos ministrados.

Treinamentos ministrados

1. Monitoria em alguns cursos de informática oferecidos pela empresa.

3/1997 - 3/1998 Serviços técnicos especializados.

Serviços realizados

1. Programação Comercial em Clipper.

5 ÁREAS DE ATUAÇÃO

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1 | Química Teórica. |
| 2 | Compostos Organo-Metálicos. |
| 3 | Espectroscopia. |

6 IDIOMAS

- | | |
|-------------|---|
| Compreende: | Espanhol (Razoavelmente), Inglês (Razoavelmente). |
| Fala: | Espanhol (Pouco), Inglês (Pouco). |
| Lê: | Espanhol (Bem), Inglês (Razoavelmente). |
| Escreve: | Espanhol (Pouco), Inglês (Razoavelmente). |

7 PRÊMIOS E TÍTULOS

- | | |
|------|---|
| 2003 | Melhor painel, XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Simpósio Brasileiro de Química Teórica - SBQT. |
|------|---|

8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA, TECNOLÓGICA E ARTÍSTICA/CULTURAL

8.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

8.1.1 Artigos completos publicados em periódicos

- 1 FREIRE, R.O.; ALBUQUERQUE, R.Q.; MALTA O.L., Semiempirical determination of the number of coordinated water molecules in Eu^{3+} complexes. Theoretical Chemistry Accounts, Submetido à publicação, 2004.
- 2 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; ALBUQUERQUE, R. Q.; SIMAS, A. M. Efficacy of the semiempirical sparkle model as compared to ECP ab-initio calculations for the prediction of ligand field parameters of europium (III) complexes. Journal of Luminescence, Submetido à publicação, 2004.
- 3 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; COSTA JR, N. B.; SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the AM1 calculation of lanthanide complexes: improved parameters for Europium. Inorganic Chemistry, ACS USA, 2004, 43, 2346.
- 4 FREIRE, R. O.; ALVES JÚNIOR, S.; MESQUITA, M. E.; SILVA, F. R. G. E.; COSTA JR, N. B.; SANTOS, M. A. C.; SÁ, G. F. Synthesis, Sparkle Model and Spectroscopic Studies of the $\text{Eu}(\text{Hfc})_3\text{Bipy}_2$ Complex. Journal of Alloys and Compounds, Elsevier, Holanda, in press, v. , n. , 2004.
- 5 FREIRE, R. O.; CONCEIÇÃO, E. C. da; SILVA, F. R. G. E.; SILVA, J. E. C. da; ALBUQUERQUE, R. Q.; MESQUITA, M. E.; COSTA JR, N. B.; SÁ, G. F. Eu (III) And Gd (III) Complexes With Pirazyne-2-Carboxylic Acid: Luminescence, Modelling of The Structure and Energy Transfer Process. Journal of Alloys and Compounds, Elsevier, Holanda, v. 366, p. 124-131, 2004.
- 6 FREIRE, R. O.; SILVA, F. R. G. E.; MESQUITA, M. E.; COSTA JR, N. B.; ALVES JÚNIOR, S.; SÁ, G. F. Synthesis, Sparkle Model, Intensity Parameters and Spectroscopic Studies of the New $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ Complex. Journal of Solid State Chemistry, USA, v. 171, p. 183-188, 2003.
- 7 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; COSTA Jr, N. B.; ALVES JÚNIOR, S.; OLIVEIRA, F. C.; SÁ, G. F. Synthesis, Spectroscopic Studies and Structure Prediction of The New $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3\text{3H}_2\text{O}$ Complex. Inorganic Chemistry Communications, USA, v. 5, p. 292-295, 2002.
- 8 FREIRE, R. O.; COSTA JR, N. B.; SANTOS, M. A. C.; MESQUITA, M. E. Sparkle model and intensity parameters of the $\text{Eu}(\text{3-amino-2-carboxypyridine-N-oxide})_3\text{3H}_2\text{O}$ complex. Journal of Molecular Structure, Elsevier Science BV, Amsterdam, v. 545, p. 131-135, 2001.

8.1.2 Trabalhos resumidos em eventos

- 1 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes - Version IV. In: XII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA, 2003, Caxambú - MG. Livro de Resumos. 2003. v. único.
- 2 FREIRE, R. O.; ALBUQUERQUE, R. Q. Determinação Semi-empírica de Água Coordenada em Complexos de Európio (III). In: XII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA, 2003, Caxambú - MG. Livro de Resumos. 2003. v. único.
- 3 FREIRE, R. O.; ALBUQUERQUE, R. Q.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Predictive Power of Semiempirical Sparkle Model. In: WORKSHOP SIMULAÇÃO E MODELAGEM DE NANOESTRUTURAS, 2003, Brasília - DF. Livro de Resumos. 2003. v. único.
- 4 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; ALVES JÚNIOR, S.; OLIVEIRA, C. K.; SIMAS, A. M. Predição de Propriedades Espectroscópicas de Dímeros de Complexos de Európio Utilizando a Nova Versão do Modelo Sparkle – SMLC IV. In: I WORKSHOP EM FÍSICA MOLECULAR E ESPECTROSCOPIA, 2003, Niterói. Livro de Resumos. 2003. v. único.
- 5 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; ALVES JÚNIOR, S.; SILVA, F. R. G. E.; SANTOS, M. A. C.; COSTA JR, N. B.; SÁ, G. F. Eu(hfc)₃ Complex with Bipyridinedioxide: Synthesis, Spectroscopic Studies, Modeling of the Structure, Intensities Parameters and Quantum Efficiency. In: 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS - ICFE'5, 2003, Geneva. Abstract Book. 2003. v. único.
- 6 FREIRE, R. O.; CONCEIÇÃO, Eumar C da; MESQUITA, M. E.; SANTOS, Marcelo Leite dos; SILVA, Mônica M; BARRETO, Lédjane Silva Síntese, Estudos Cinéticos, Espectroscópicos e Predição Teórica dos Complexos dos Íons La³⁺ e Nd³⁺ com o ácido 3-hidroxipicolínico. In: 26A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas-MG. Livro de Resumos. 2003. v. único.
- 7 FREIRE, R. O.; LOUREIRO, J. A.; ROCHA, G. B.; FRERY, A. C.; SIMAS, A. M. Análise de Agrupamentos em Complexos de Lantanídeos e Actinídeos. In: 36° REUNIÃO REGIONAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTATÍSTICA, 2003, João Pessoa - PB. Livro de Resumos. 2003. v. único.
- 8 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M.; LOUREIRO, J.; FRERY, A. Análise de Agrupamentos Visando a Parametrização de Métodos para o Cálculo Químico Quântico de Complexos de Európio (III). In: CONGRESSO ALAGOANO DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO - CATI'03, 2003, Maceió - AL. 2003.
- 9 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; ALVES JÚNIOR, S.; COSTA Jr, N. B.; SÁ, G. F.; SILVA, F. R. G. E. Synthesis, Sparkle Model, Intensity Parameters and Spectroscopic Studies of the New Eu(fod)₃phen-NO complex. In: 23ND RARE EARTH RESEARCH CONFERENCE, 2002, DAVIS – CALIFÓRNIA. Livro de Resumos. 2002. v. único.
- 10 FREIRE, R. O.; COSTA Jr, N. B.; MESQUITA, M. E.; ALBUQUERQUE, R. Q.; SÁ, G. F. Europium (III) Mixed Complexes with Pirazine-2-Carboxylic Acid as Promising Molecular Light Converter. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 2002, Natal - RN. 2002.

- 11 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; ALBUQUERQUE, R. Q.; SÁ, G. F.; COSTA Jr, N. B.; ALVES JÚNIOR, S. Preparation, Spectroscopic Properties and Structure Prediction of the New Eu(Fod)₃-TerpyO₃ Complex. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 2002, Natal - RN. 2002.
- 12 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; ROMA, A. C.; COSTA Jr, N. B.; ALVES JÚNIOR, S.; SÁ, G. F. Complexo De Eu(fod)₃ com a Terpiridinatrióxido: Uma Proposta como Dispositivo Molecular Conversor de Luz. In: 25A. REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas - MG. Livro de Resumos. 2002. v. único.
- 13 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; COSTA Jr, N. B.; ALVES JÚNIOR, S.; SÁ, G. F. Síntese e Predição Teórica da Estrutura de Novos Complexos de Lantânio com Derivados Piridínicos. In: 25A. REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas - MG. Livro de Resumos. 2002. v. único.
- 14 FREIRE, R. O.; BARRETO, Ledjane Silva; BELTRÃO, Marcelo Augusto Neves; COSTA JR, N. B.; ALMEIDA, Luis Eduardo; MESQUITA, M. E. Incorporação de Organometálicos e Compostos Orgânicos com Atividades Biológicas em Vidros de Acetato de Lítio e Sódio. In: IV CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2002, Aracaju - SE. 2002. v. único, p. 97-98.
- 15 FREIRE, R. O.; COSTA JR, N. B.; ROMA, A. C.; MESQUITA, M. E. Sparkle Model Used to Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectra of Complexes of Eu³⁺ and Tb³⁺ With Pyridinics Derivated. In: XI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA, 2001, Caxambu - MG. Livro de Resumos. 2001. v. único, p. 288.
- 16 FREIRE, R. O.; ROMA, A. C.; COSTA JR, N. B.; SILVA, F. R. G. E.; MESQUITA, M. E. Theoretical Study of New Complexes of Lanthanide Ions With High Quantum Efficiency. In: XI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA, 2001, Caxambu - MG. Livro de Resumos. 2001. v. único, p. 28.
- 17 FREIRE, R. O.; COSTA JR, N. B. Design de Um Complexo de Lantanídeo Altamente Luminescente: Um Estudo Teórico. In: III CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2001, São Cristovão - SE. Livro de Resumos. 2001. v. único, p. 71-72.
- 18 FREIRE, R. O.; COSTA JR, N. B.; OLIVEIRA, F. C.; MESQUITA, M. E. Aplicação do Modelo Sparkle para o planejamento de novos complexos de Lantanídeos. In: XL CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2000, Recife - PE. Livro de Resumos - Química: ontem, hoje e amanhã. 2000. v. único, p. 285-286.
- 19 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E. Avaliação Teórica e Experimental da Intensidade de Absorção na Região UV/Visível de Alguns Derivados Piridínicos Carboxilados. In: 52A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 2000, Brasília - DF. 2000.
- 20 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; COSTA JR, N. B. Previsão das Geometrias de Novos Complexos de Lantanídeos Através do Modelo Sparkle. In: II CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2000, São Cristovão - SE. Livro de Resumos. 2000. v. único, p. 104.
- 21 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; ALVES JÚNIOR, S.; OLIVEIRA, F. C.; COSTA JR, N. B.; SÁ, G. F. Synthesis, Theoretical prediction of the structure and spectroscopic studies of the new complex Tb (3-NH₂pic) 3.3H₂O. In: X BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2000, Florianópolis - SC. Livro de Resumos. 2000. v. único, p. 211-212.

- 22 FREIRE, R. O.; COSTA JR, N. B.; SANTOS, M. A. C.; MESQUITA, M. E. Theoretical prediction of the structure, electronic spectra and intensity parameters of 4f-4f transitions of the complex Eu (3-NH₂pic-NO) 3.3H₂O. In: X BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2000, Florianópolis - SC. Livro de Resumos. 2000. v. único, p. 213-214.
- 23 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; COSTA Jr, N. B. Avaliação Teórica e Experimental da Intensidade de Absorção na Região do UV/Visível de Alguns Derivados Piridínicos Carboxilados. In: I CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 1999, São Critovão - SE. Livro de Resumos. 1999. v. único, p. 89-89.
- 24 FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; OLIVEIRA, F. C.; COSTA JR, N. B.; SIMAS, A. M.; SÁ, G. F. Parâmetros de Intensidade das Transições 4F-4F no Complexo de Eu³⁺, com o ácido 3 - Aminopicolínico e 2,2'Bipiridina. In: XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 1999, Goiânia - GO. Livro de Resumos - Química para o Desenvolvimento Sustentável. 1999. v. único, p. 232.
- 25 FREIRE, R. O.; COSTA JR, N. B.; MESQUITA, M. E.; SIMAS, A. M.; SÁ, G. F. Um Estudo Espectroscópico dos Derivados Piridínicos: Uma Abordagem Semi-Empírica. In: XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 1999, Goiânia - GO. Livro de Resumos - Química para o Desenvolvimento Sustentado. 1999. v. único, p. 353-353.

8.2 PRODUÇÃO TÉCNICA

8.2.1 Softwares sem registro ou patente

- 1 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; COSTA JR, N. B.; SIMAS, A. M. Implementação dos modelos SMLC no programa MOPAC2004. 2004.

9 DADOS COMPLEMENTARES

9.1 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- 1 I WORKSHOP EM FÍSICA MOLECULAR E ESPECTROSCOPIA. 2003. (Participações em eventos/Encontro).
- 2 XII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA. 2003. (Participações em eventos/Simpósio).
- 3 I SEMANA ACADÊMICA DE QUÍMICA. 2001. (Participações em eventos/Encontro).
- 4 III CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2001. (Participações em eventos/Congresso).
- 5 VIII SEMANA DE QUÍMICA FUNDAMENTAL E TECNOLÓGICA. 2001. (Participações em eventos/Encontro).
- 6 52A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA. 2000. (Participações em eventos/Congresso).
- 7 II CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2000. (Participações em eventos/Congresso).
- 8 XL CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. 2000. (Participações em eventos/Congresso).
- 9 22a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 1999. (Participações em eventos/Congresso).
- 10 I CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 1999. (Participações em eventos/Congresso).
- 11 XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. 1999. (Participações em eventos/Congresso).

10 INDICADORES DE PRODUÇÃO

Produção bibliográfica – 32

Artigos publicados em periódicos - 7

Completos - 7

Trabalhos em eventos - 25

Resumos - 25

Produção técnica - 1

Softwares - 1

Softwares sem registro ou patente - 1

Dados complementares - 11

Participações em eventos - 11

Artigos Publicados
(2001 – 2004)

Anexo II

Sparkle Model for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium†

Gerd B. Rocha,[‡] Ricardo O. Freire,[‡] Nivan B. da Costa, Jr.,[§] Gilberto F. de Sá,[‡] and Alfredo M. Simas^{*,‡}

Departamento de Química Fundamental, Universidade de Federal de Pernambuco UFPE, 50.590-470 Recife, Pernambuco Brazil, and Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe UFS, 49.000-100 Aracaju, Sergipe Brazil

Received July 25, 2003

In the present work, we sought to improve our sparkle model for the calculation of lanthanide complexes, SMLC, in various ways: (i) inclusion of the europium atomic mass, (ii) reparametrization of the model within AM1 from a new response function including all distances of the coordination polyhedron for tris(acetylacetonate)(1,10-phenanthroline) europium(III), (iii) implementation of the model in the software package MOPAC93r2, and (iv) inclusion of spherical Gaussian functions in the expression which computes the core–core repulsion energy. The parametrization results indicate that SMLC II is superior to the previous version of the model because Gaussian functions proved essential if one requires a better description of the geometries of the complexes. In order to validate our parametrization, we carried out calculations on 96 europium(III) complexes, selected from *Cambridge Structural Database 2003*, and compared our predicted ground state geometries with the experimental ones. Our results show that this new parametrization of the SMLC model, with the inclusion of spherical Gaussian functions in the core–core repulsion energy, is better capable of predicting the Eu–ligand distances than the previous version. The unsigned mean error for all interatomic distances Eu–L, in all 96 complexes, which, for the original SMLC is 0.3564 Å, is lowered to 0.1993 Å when the model was parametrized with the inclusion of two Gaussian functions. Our results also indicate that this model is more applicable to europium complexes with β -diketone ligands. As such, we conclude that this improved model can be considered a powerful tool for the study of lanthanide complexes and their applications, such as the modeling of light conversion molecular devices.

Introduction

In 1994, we developed a semiempirical model for the computation of ground state properties for lanthanide complexes.¹ This model, named *Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes*, SMLC, was successfully applied to some coordination compounds and served as an entry point for the calculation of their electronic and optical properties. M. T. Benson et al. have applied this model for 10-coordinate gadolinium complexes and found good results for the description of their molecular properties.² T. R.

Cundari et al. have used the SMLC model for Gd(III) for the calculation of many Gd(III) coordination complexes and Gd(III) trihalides. For the last ones, they observed that the SMLC model predicts a wrong D_{3h} geometry instead of the correct C_{3v} due to its intrinsic electrostatic character.³ This behavior was reported by us¹ and by ab initio studies using various effective core potentials, ECPs.⁴ Recently, R. Puchta et al. have published a paper named “Exploring {2}-metallaeryptands and {2}-metallaeryptates with quantum chemical methods—When (not only) computer chemists”

* Corresponding author. E-mail: simas@ufpe.br.

† Part of the material in this paper has been presented by Gerd Bruno Rocha in his D.Sc. thesis, Universidade Federal de Pernambuco, Brazil, 2002.

‡ UFPE.

§ UFS.

(1) de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B., Jr.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 349.

(2) Benson, M. T.; Cundari, T. R.; Saunders, L. C.; Sommerer, S. O. *Inorg. Chim. Acta* 1997, 258, 127.

(3) Cundari, T. R.; Saunders, L. C. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1998, 38, 523.

(4) (a) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Mol. Struct.—THEOCHEM* 1991, 235, 67. (b) Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5555. (c) Cundari, T. R.; Sommerer, S. O.; Strohecker, L. A.; Tippett, L. *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 7058.

Improved Parameters for Europium

dreams come true" where they also used the sparkle model for transition metals.⁵ They have obtained good results for geometries and thermodynamic properties of gallium and iron cryptand and cryptate compounds.

In our research group, the sparkle model has been applied in an intense way to calculate and predict some spectroscopic properties, such as singlet and triplet energy positions, electronic spectra of lanthanide complexes, etc.⁶⁻⁷ With these quantities, we have built rate equations that involve energy transfer mechanisms to determine quantum yields and luminescence efficiencies for these complexes. In a recent paper,⁸ we presented a first proposition of a highly luminescent europium complex based on calculated results only. This designed europium complex is formed either by three benzoyltrifluoroacetyl-imide anion ligands or by three benzoylacetyl-imide ligands plus one 2,2'-bipyridine. Through sparkle model calculations, we have obtained quantum yields from Eu(III) ⁵D₀ level of 65.1% for the first complex and 67.0% for the second complex. Syntheses of these complexes are being attempted in our laboratories. A review paper shows many of these results for various lanthanide complexes.⁹

This semiempirical model assumes that the lanthanide ion 4f orbitals do not have a significant contribution to the

chemical bond between the atoms of the first coordination sphere of the larger ligands and the lanthanide ion.¹⁰ In other words, the overlap between the lanthanide ion 4f orbitals and orbitals of the ligand atoms is very small, conferring to the chemical bond a largely electrostatic behavior. Therefore, we postulate that the lanthanide ion could be satisfactorily represented by the Coulombic potential corresponding to a point of charge of value identical to its oxidation state, superimposed by a repulsive exponential potential, both centered in the position of the nucleus of the lanthanide ion. Such representation is called sparkle and was originally introduced in the program MOPAC 6.0.¹¹ The sparkles in MOPAC possess nuclear charges +2e, +1e, -1e, and -2e. They are "elements" that represent pure ionic charges: no orbitals, no associated masses, zero heats of atomization, no ionization potentials, and ionic radii of approximately 0.7 Å. They were intended to be used as surrogates for alkaline ions, sulfates, or ammonium ions, among others. In short, sparkles were created with the intent of simulating the behavior of counterions. Accordingly, the sparkle is a charge in the center of a repulsive spherical exponential potential of the form $\exp(-\alpha x)$, where α is the parameter that represents its hardness.

The first version of the SMLC model¹ was as follows: replacement of the sparkle +2e charge by a +3e charge to represent the lanthanide ion Eu³⁺, inclusion of the heat of formation of gaseous Eu³⁺ in the variable EHEAT (1005.3 kcal mol⁻¹), obtained from the sum of the heat of atomization of the neutral europium atom, plus its first three ionization potentials,¹² and, finally, optimization of the parameters AM and ALP for inclusion in the semiempirical method AM1 in the MOPAC 6.0 code. The optimization was made through a modified simplex¹³ in order to minimize the response function: the sum of the squares of the differences between the calculated and experimental distances of the atoms of the coordination polyhedron of the complex tris(acetylacetonate)(1,10-phenanthroline)-europium(III). Only the coordination polyhedron is involved in the parametrization of the sparkle, because the semiempirical methods already describe well the geometries of the organic ligands.

Tris(acetylacetonate)(1,10-phenanthroline)-europium(III) possesses a coordination number equal to eight: the six oxygen atoms of three β -diketones, plus two nitrogen atoms belonging to 1,10-phenanthroline. So, according to the crystallographic data,¹⁴ the coordination polyhedron for this complex presents the geometry of a square-antiprism (Figure 1).

The parametrization results of the original SMLC model are α_{core} (Eu) for AM1 = 2.0 and $G_{59}/27.21$ for AM1 = 2.0.¹

- (5) Puchta, R.; Seitz, V.; Hommes, N. J. R. V.; Saalfrank, R. W. *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 126.
- (6) (a) de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B., Jr.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *Mol. Eng.* **1997**, *7*, 293. (b) de Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1835. (c) de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B., Jr.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 55. (d) de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B., Jr.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *Quim. Nova* **1998**, *21*, 51.
- (7) (a) Rocha, G. B.; de Mesquita, M. E.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *Mater. Sci. Forum* **1999**, *315-3*, 400. (b) Albuquerque, R. Q.; Rocha, G. B.; Malta, O. L.; Porcher, P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 519. (c) Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; Alves, S., Jr.; Faria, F. S., Jr.; de Andrade, A. V. M. *J. Lumin.* **1997**, *75*, 255. (d) Batista, H. J.; de Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; Thompson, L. C. *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 159. (e) Batista, H. J.; de Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; Ito, N. K.; Thompson, L. C. *Inorg. Chem.* **1997**, *37*, 3542. (f) de Sá, G. F.; Alves, S., Jr.; da Silva, B. J. P.; da Silva, F. *Opt. Mater.* **1998**, *11*, 23. (g) Santos, B. S.; Donegá, C. D.; de Sá, G. F.; de Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S. *Spectrochim. Acta, Part A* **1998**, *54*, 2237. (h) Malta, O. L.; Gonçalves e Silva, F. R. *Spectrochim. Acta, Part A* **1998**, *54*, 1593. (i) de Mesquita, M. E.; de Sá, G. F.; Demnitz, F. W. *J. J. Alloys Compd.* **1998**, *277*, 844. (j) Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G. E.; Donegá, C. D.; Alves, S. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 233. (k) Alves, S., Jr.; de Almeida, F. V.; de Sá, G. F.; Donegá, C. D. *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 478. (l) de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B., Jr.; Malta, O. L.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F. *J. Alloys Compd.* **1997**, *250*, 412. (m) Donegá, C. D.; Alves, S., Jr.; de Sá, G. F. *J. Alloys Compd.* **1997**, *250*, 422. (n) de Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Oliveira, F. C.; Freire, R. O.; Junior, N. B. C.; de Sá, G. F. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 292. (o) da Costa, N. B.; Freire, R. O.; dos Santos, M. A. C. *J. Mol. Struct.-THEOCHEM* **2001**, *545*, 131. (p) Malta, O. L.; Legendziewicz, J.; Huskowska, E.; Turowska-Tyrk, I.; Albuquerque, R. Q.; Donegá, C. D.; Silva, F. R. G. E. *J. Alloys Compd.* **2001**, *323*, 654. (q) Faustino, W. M.; Rocha, G. B.; Gonçalves e Silva, F. R.; Malta, O. L.; de Sá, G. F.; Simas, A. M. *J. Mol. Struct.-THEOCHEM* **2000**, *527*, 245. (r) de Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Gonçalves e Silva, F. R.; Junior, N. B. C.; Freire, R. O.; de Sá, G. F. *Solid State Chem.* **2003**, *171*, 183.
- (8) Faustino, W. M.; Rocha, G. B.; Gonçalves e Silva, F. R.; Malta, O. L.; de Sá, G. F.; e Simas, A. M. *J. Mol. Struct.-THEOCHEM* **2000**, *527*, 245.
- (9) de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- (10) Culberson, J. C.; Knappe, P.; Rosch, N.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1987**, *71*, 21.
- (11) Stewart, J. J. P. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1.
- (12) Dem, J. A.; Lange, N. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th ed.; McGraw-Hill: New York, 1985.
- (13) Nelder, J. A.; Mead, R. *Comput. J.* **1965**, *7*, 308.
- (14) Watson, W. H.; Williams, R. J.; Stemple, N. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 501.

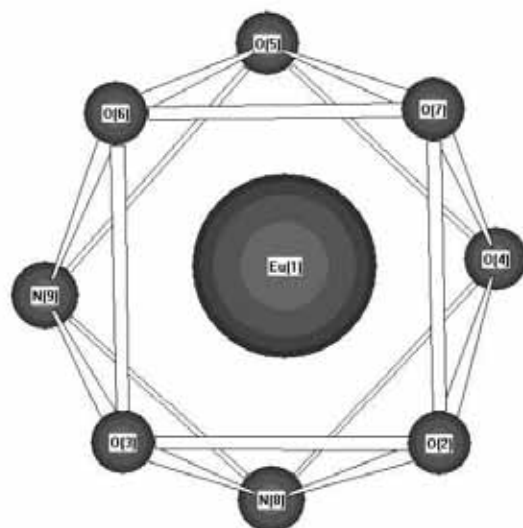


Figure 1. Coordination polyhedron from the crystallographic structure of the complex $\text{tris}(\text{acetylacetonate})(1,10\text{-phenanthroline})\text{-europium(III)}$.

The importance of knowing the ground state geometries of the complexes is the subsequent possibility of calculating many other properties essential to inorganic chemists, in particular to spectroscopists.

In the present work, we sought to improve the SMLC model in various ways: (i) inclusion of the europium atomic mass, (ii) reparametrization of the model within AM1¹⁵ for a new form for the response function which, this time, includes all distances of the coordination polyhedron of $\text{tris}(\text{acetylacetonate})(1,10\text{-phenanthroline})\text{-europium(III)}$, (iii) implementation of the model in the software package MOPAC93r2,¹⁶ and, finally, (iv) inclusion of two spherical Gaussian functions in the expression which computes the core-core repulsion energy.

The simple inclusion of the europium atomic mass in the SMLC model allowed the calculation of the moments of inertia for molecules and the calculation of their force constants. Now, it is possible to calculate, among others, spectroscopic properties in the infrared region, their absorption intensities and frequencies, as well as their normal modes of vibration. Indeed, we can now calculate rotational and vibrational partition functions and determine the thermodynamic properties, such as enthalpy, entropy, free energy, heat capacity, and kinetics properties, such as rate constants, activation energies, reaction mechanisms through its intrinsic coordinates. Also, we can determine transition states for these reactions and also the activation energies involved in the chemical reactions. Besides, it is also possible to calculate these properties at various temperatures and to observe their behavior when the temperature is varied. See, for example, the reactions of lanthanide complexation.¹⁷ We can further

Table 1. Adjusted Parameters for the SMLC II Model Parameterized for the Eu(III) Ion

	parameter values (a.u.)	
	SMLC I	SMLC II
GSS	54.420000	55.553560
ALP	2.000000	2.049424
σ_1		0.145870
b_1		7.202259
c_1		1.712893
σ_2		0.004508
b_2		7.911483
c_2		2.340541

calculate nonlinear optical properties through the methodology TDHF (time dependent Hartree-Fock).¹⁸ For the calculation of the hyperpolarizability tensors through this methodology, program MOPAC93r2 first, for convenience, reorients the molecule according to its moments of inertia, which can now be computed due to the inclusion of the europium mass in the model.

The modification carried on in the response function has the purpose of including all interatomic distances between the atoms that compose the coordination polyhedron of the complexes used in the reparametrization. The original version¹ took into account only 24 of the 36 possible distances for the $\text{tris}(\text{acetylacetonate})(1,10\text{-phenanthroline})\text{-europium(III)}$ complex. The form of the function has also been changed, and the response function used in this paper is the sum of the squares of the deviations between the experimental and calculated distances divided by the corresponding experimental distances in each point of the simplex. We call the version of SMLC reported in this paper version II.

Implementation of the SMLC II Model in the MOPAC93r2 Package

To implement the SMLC II model in the package MOPAC93r2, it was necessary to modify the block.f and calpar.f subroutines. The block.f subroutine was changed in the same way as the original article.

In the MOPAC93r2 package, position 103 of its various arrays is used to define the original MOPAC +2e sparkle. We decided to use it to define our sparkle representing the Eu(III) ion. As such, we changed its charge, CORE(103), from +2e to +3e. We also used the value of 1005.3 kcal mol⁻¹ for the heat of formation of the europium(III) ion in EHEAT(103).¹ Finally, we introduced the optimized europium(III) parameters for AM1 semiempirical method, which are listed in Table 1.

In the MNDO semiempirical method, the expression to calculate the core-core repulsion energy has different forms depending on the pair of involved atoms. For N-H and O-H, this is

$$E_{\text{cc}}(\text{A,B}) = Z_{\text{A}}Z_{\text{B}}\langle s_{\text{A}}s_{\text{B}} | s_{\text{A}}s_{\text{B}} \rangle (1 + R_{\text{AB}}e^{-0.6R_{\text{AB}}} + e^{-0.8R_{\text{AB}}}) \quad (1)$$

(15) Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902.

(16) Stewart, J. J. P. *MOPAC 93.00 Manual*; Fujitsu Limited: Tokyo, Japan, 1993.

(17) Rocha, G. B.; Simas, A. M. *Livro de Resumos*, IX Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry, Caxambu-MG, 1997.

(18) Karna, S. P.; Dupuis, M. *J. Comput. Chem.* 1991, 12, 487.

Improved Parameters for Europium

and for the other atoms, this is

$$E_N(A,B) = Z_A Z_B (s_A s_B) (1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad (2)$$

Here, Z_A and Z_B are core charges associated to nuclei A and B, respectively. The α parameter represents the hardness of atomic nucleus, and R_{AB} is the interatomic distance between atom A and atom B.

The basic difference between MNDO semiempirical method and both AM1 and PM3 methods is the presence of two summations of the Gaussian functions, centered in each atom, in the expression to calculate the core-core repulsion energy. Originally, in AM1 semiempirical method, these Gaussian functions were added in order to correct for long-range interactions in the core-core repulsion integrals. Then, for AM1 method, the expression for this core-core integral, $E_N(A,B)$, is

$$E_N(A,B) = E_N^{\text{MNDO}}(A,B) + \left(\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \left(\sum_{k=1}^{n_A} a_k e^{-b_k(R_{AB}-c_k)^2} + \sum_{k=1}^{n_B} a_k e^{-b_k(R_{AB}-c_k)^2} \right) \quad (3)$$

where $E_N^{\text{MNDO}}(A,B)$ is the core-core repulsion energy for the MNDO method and is defined in eqs 1 and 2; Z_A and Z_B are the core charges for the A and B cores; R_{AB} is the interatomic nuclear distance between nuclei A and B; a_k , b_k , and c_k are, respectively, the intensity, width, and position of the k th Gaussian function, and, finally, n_A and n_B are the number of Gaussian functions centered in atoms A and B, respectively.

For the present second version of SMLC model, SMLC II, we have just added two spherical Gaussian functions to our first version of the sparkle model for the AM1 semiempirical method, each one containing three adjustable coefficients a_k , b_k , and c_k .

Finally, in MOPAC93r2, the monocentric bielectronic integrals $\langle ss|ss \rangle$ are given by both arrays GSS (in eV) and by AM (in Hartrees) in block.f. As such, the instruction, AM(103)=GSS(103)/ENRGY, must be placed in subroutine calpar.f after the end of the DO instruction of number 40, the variable ENRGY being set equal to 27.21.

Results

The best parameters found which define SMLC II model are presented in Table 1.

With the purpose of testing and validating this parametrization version of the sparkle model, we tried to reproduce the coordination polyhedra for the ground state geometries of a group of europium(III) complexes. We called this group "test set" and we used the crystallographic database *Cambridge Structural Database 2003* (CSD)^{19–21} in order to select europium(III) complexes' crystallographic structures. In our

Table 2. Interatomic Distances of the Coordination Polyhedron of the Tris(acetylacetonate)(1,10-phenanthroline)-Europium(III): Experimental Crystallographic Values and Both SMLC and SMLC II Calculated Values and Their Signed Deviations

no.	atoms	expt (Å)	SMLC (Å)	signed deviation (Å)	SMLC II (Å)	signed deviation (Å)
1	Eu1–O2	2.4097	2.3423	0.0674	2.3608	0.0489
2	Eu1–O3	2.3884	2.1715	0.2169	2.3273	0.0611
3	Eu1–O4	2.3555	2.3402	0.0153	2.3605	–0.0050
4	Eu1–O5	2.3606	2.1733	0.1873	2.3273	0.0333
5	Eu1–O6	2.3799	2.3619	0.0180	2.3531	0.0248
6	Eu1–O7	2.3719	2.1466	0.2253	2.3146	0.0573
7	Eu1–N8	2.6463	2.6117	0.0346	2.5297	0.1166
8	Eu1–N9	2.6371	2.7210	–0.0839	2.6170	0.0201
9	O2–O3	2.8246	2.5562	0.2684	2.6126	0.2120
10	O2–O4	3.1176	2.8154	0.3022	2.9389	0.1787
11	O2–O5	4.4950	4.2701	0.3249	4.4623	0.1327
12	O2–O6	4.1187	4.3623	–0.2436	4.3127	–0.1940
13	O2–O7	2.9884	3.0645	–0.0761	3.1300	–0.1416
14	O2–N8	3.2187	2.9520	0.2667	2.9341	0.2846
15	O2–N9	4.6275	4.4513	0.1762	4.4025	0.2250
16	O3–O4	4.4597	4.2566	0.2031	4.4482	0.0115
17	O3–O5	4.4467	4.1369	0.3098	4.4310	0.0157
18	O3–O6	2.9468	2.9056	0.0412	3.0010	–0.0542
19	O3–O7	4.0775	3.3192	0.7583	3.5887	0.4888
20	O3–N8	3.0281	2.9930	–0.2649	3.3436	–0.3155
21	O3–N9	2.9729	2.9517	0.0212	2.9576	0.0153
22	O4–O5	2.8013	2.5560	0.2453	2.6163	0.1850
23	O4–O6	4.4971	4.3831	0.1140	4.3519	0.1452
24	O4–O7	3.1531	3.0952	0.0579	3.1495	0.0036
25	O4–N8	2.9514	2.9341	0.0173	2.9147	0.0367
26	O4–N9	4.0409	4.4147	–0.3738	4.3606	–0.3197
27	O5–O6	2.9286	2.9113	0.0173	3.0136	–0.0850
28	O5–O7	3.1076	3.2929	–0.1853	3.5135	–0.4059
29	O5–N8	4.0805	3.3569	0.7236	3.4348	0.6457
30	O5–N9	3.0004	2.9458	0.0546	2.9534	0.0470
31	O6–O7	2.8283	2.5953	0.2330	2.6369	0.1914
32	O6–N8	4.6922	4.6136	0.0786	4.5890	0.1032
33	O6–N9	3.2661	3.0216	0.2445	2.9986	0.2675
34	O7–N8	4.8258	4.6358	0.1900	4.6939	0.1319
35	O7–N9	4.8150	4.6151	0.1999	4.6734	0.1416
36	N8–N9	2.7254	2.8091	–0.0837	2.8028	–0.0774

searches, we found 590 structures, of which only 275 had their 3D coordinates available. After a detailed analysis of each one of the structures, we were able to choose the 96 most representative ones in order to build our test set.

We calculated all interatomic distances of the coordination polyhedron for each complex, using their crystallographic geometries as starting points and by optimizing the ground state geometry applying SMLC II model. The MOPAC keywords used in all SMLC II calculations were the following: GNORM = 0.25 (in order to guarantee the energy minimum), SCFCRT = 1.D-10 (in order to increase the SCF convergence criteria), and XYZ (the geometry optimizations were performed in Cartesian coordinates). The unsigned mean error, UME, was calculated by the sum of all absolute values of differences between experimental (R_{exp}) and calculated interatomic distances (R_{calc}), eq 4.

$$\text{UME} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |R_{\text{exp}} - R_{\text{calc}}| \quad (4)$$

Table 2 shows results for the distances between all the atoms of the coordination polyhedron of tris(acetylacetonate)-(1,10-phenanthroline)-europium(III) complex and their re-

- (19) Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
 (20) Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 389–397.
 (21) Allen, F. H.; Mutherwell, W. D. S. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 407–422.

Rocha et al.

Table 3. Values of the Coordination Numbers, CNs, and Unsigned Mean Errors, UMEs, for Both SMLC and SMLC II, as Compared to the Respective Experimental Crystallographic Values, for Each of the Complexes of the Test Set Used*

structure ¹	CN	UME (Å)		structure ¹	CN	UME (Å)	
		SMLC	SMLC II			SMLC	SMLC II
ABOFOM ²²	9	0.331	0.116	MASJUL ⁵⁴	8	0.134	0.054
ACPNEU ²³	8	0.106	0.046	MASKAS ⁵⁷	8	0.278	0.029
AFTBEU ²⁴	8	0.372	0.090	MAXDIY ⁵⁷	9	0.216	0.188
BEKWUJ ²⁵	11	0.663	0.544	MTXPVE ⁵⁸	7	0.300	0.031
BIWFUT ²⁶	10	0.730	0.261	NAMZUW ⁵⁹	9	0.280	0.200
CEXKUL ²⁷	9	0.345	0.158	NOHLOL ⁷⁰	9	0.040	0.038
CIRKET ²⁸	8	0.219	0.035	NOHLUR ⁷¹	9	0.295	0.163
DIWNOM ²⁹	10	0.609	0.127	NOJMIJ ⁷²	8	1.219	0.503
DOTZAN ³⁰	8	0.289	0.237	NOJMOO ⁷²	8	0.800	0.524
ECAROZ ³¹	10	0.525	0.518	NOJMOO01 ⁴⁵	8	0.799	0.522
EGOBEH ³²	9	0.141	0.110	PADDAZ ⁷³	10	0.364	0.295
EUACAC10 ⁴³	8	0.358	0.274	PIEUAC01 ⁷⁴	8	0.130	0.026
EUBZAC10 ³⁴	8	0.201	0.027	PIEUAC20 ³⁴	8	0.191	0.023
FOCQOD ³⁵	9	0.202	0.048	PUGKIL ⁷⁵	8	0.203	0.033
FOCREU ³⁶	9	0.358	0.270	QHDOEU ⁷⁶	7	0.126	0.021
GACJOJ ³⁶	10	0.811	0.516	QIQJAR ⁷⁷	9	0.118	0.034
GAPRUK ³⁷	8	0.043	0.040	QIMREJ ⁷⁸	10	0.759	0.629
GBYAN ³⁸	9	0.771	0.667	RITFIJ ⁷⁹	10	0.515	0.576
HAFROV ³⁹	7	0.101	0.035	SAZXOG ⁸⁰	8	0.657	0.579
HANBIH ⁴⁰	9	0.052	0.044	SIYKAM ⁸¹	10	0.456	0.357
HANDUV ⁴⁰	9	0.130	0.087	SOLNAI ⁸²	10	0.236	0.200
HANMOY ⁴¹	9	0.024	0.023	TEBHON ⁸³	9	0.617	0.335
HAZGAQ ⁴²	8	0.200	0.166	TMHPEU10 ⁸⁴	8	0.079	0.036
IIHIFIN ⁴³	9	0.497	0.107	TMUNEU ⁸⁵	9	0.670	0.637
HIKWIH ⁴⁴	8	2.008	0.521	TOGHUS ⁸⁶	8	0.136	0.062
HILVED ⁴⁵	8	0.091	0.045	TPYREU01 ⁸⁷	9	0.058	0.050
HIZGUS ⁴⁶	7	0.291	0.206	VAQDIA ⁸⁸	8	0.230	0.015
HXDZEU10 ⁴⁷	10	0.683	0.177	VEQFAY ⁸⁹	7	0.196	0.120
JAKVIA ⁴⁸	7	0.269	0.191	VIGPAC ⁹⁰	7	0.471	0.295
JAXXOV ⁴⁹	8	0.090	0.034	WOMCIK ⁹¹	9	0.630	0.309
JEWHUQ ⁵⁰	8	0.412	0.057	XAWWIB ⁹²	9	0.051	0.043
JEYTEM ⁵¹	7	0.111	0.053	XICHIA ⁹³	8	0.160	0.095
JOSQUD ⁵²	8	0.202	0.168	XICHOG ⁹³	8	0.088	0.086
JOSTEQ ⁵²	8	0.212	0.178	XIWPIQ ⁹⁴	9	0.197	0.040
JUGBUI ⁵³	10	0.590	0.483	XIWTUS ⁹⁴	8	0.115	0.037
KAKKEM ⁵⁴	8	0.289	0.133	YATHOQ ⁹⁵	8	0.500	0.431
KAKPAN ⁵⁵	8	0.483	0.151	YEGYEQ ⁹⁶	8	0.222	0.034
KAYGUM ⁵⁶	10	0.723	0.278	YEZFAY ⁹⁷	8	0.197	0.060
KIFKOZ01 ⁵⁷	9	0.481	0.266	YITPIA ⁹⁸	9	0.164	0.080
KIFKOZ02 ⁵⁸	9	0.474	0.257	YODYIZ ⁹⁹	8	0.385	0.147
KIHSEZ ⁵⁹	10	0.412	0.089	YODIK ¹⁰⁰	8	0.080	0.029
KITFOI ⁶⁰	9	0.191	0.114	YUNREO ¹⁰¹	9	0.443	0.217
LIFJAL ⁶¹	10	0.416	0.202	ZACXAC ¹⁰²	9	0.373	0.075
LOPDAY ⁶²	9	0.090	0.102	ZIPPAP ¹⁰³	8	0.662	0.582
LOWBEE ⁶³	10	0.350	0.296	ZODXIZ ¹⁰⁴	9	0.194	0.167
LOZVAX ⁶⁴	9	0.396	0.091	ZOJTAT ¹⁰⁵	8	0.196	0.154
MAJZIG ⁶⁵	8	0.072	0.020	ZUCCIJ ¹⁰⁶	8	0.179	0.097
MAJZOM ⁶⁶	8	0.092	0.027	ZUVLAD ¹⁰⁷	10	0.543	0.510

* The structures are identified by their respective codes of reference from the Cambridge Structural Database 2003.⁷²⁻¹²⁷

spective deviations from the experimental ones, calculated with both SMLC^I and SMLC II models. For the interatomic distances between Eu(III) ion and the atoms of the first coordination sphere (Eu—L, distances 1–8), the SMLC II absolute errors are almost all smaller than 0.1 Å, while, for the original version of the SMLC model, we detected many errors larger than 0.1 Å. These results indicate that the

inclusion of Gaussian functions is important, mainly for the description of the Eu—L bonds (UME for SMLC is 0.1923 Å and UME for SMLC II is 0.1506 Å).

In Table 3, we show the UME for all test set structures. To make comprehensive Table 3 interpretations, we have

- (22) Zucchi, G.; Scopelliti, R.; Bunzli, J.-C. *G. J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *1*, 975.
 (23) Watson, W. H.; Williams, R. J.; Stemple, N. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 501.
 (24) White, J. G. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 159.
 (25) Bunzli, J.-C. G.; Klein, B.; Chapuis, G.; Schenk, K. *J. Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 808.
 (26) Bunzli, J.-C. G.; Klein, B.; Wessner, D.; Alcock, N. W. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *59*, 269.
 (27) Spirlet, M.-R.; Rebizant, J.; Desreux, J. F.; Loncin, M.-F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 359.

- (28) Anzhi, W.; Maikun, T.; Jiaji, D.; Dongcai, L.; Jiabin, S. *Jieyou Huaxue* **1993**, *2*, 237.
 (29) Bunzli, J.-C. G.; Leonard, G. A.; Plancherel, D.; Chapuis, G. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 288.
 (30) Lam, M. H. W.; Lee, D. Y. K.; Chiu, S. S. M.; Man, K. W.; Wong, W. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1483.
 (31) Zheng, Y.-Q.; Zhou, L.-X.; Lin, J.-L.; Zhang, S.-W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1643.
 (32) Apostolidis, C.; Rebizant, J.; Walter, O.; Kanellakopoulos, B.; Reddmann, H.; Anherger, H.-D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2013.
 (33) Il'inski, A. L.; Aslanov, L. A.; Ivanov, V. I.; Khalilov, A. D.; Petrukhin, O. M. *Zh. Strukt. Khim.* **1969**, *10*, 285.
 (34) Il'inski, A. L.; Porai-Koshits, M. A.; Aslanov, L. A.; Lazarev, P. I. *Zh. Strukt. Khim.* **1972**, *13*, 277.

Improved Parameters for Europium

performed a cluster analysis in order to know the predictive power of our SMLC model for the calculation of europium complexes and to be able to answer the following question: for what type of europium(III) coordination compound is this new sparkle model parametrization more appropriately applicable?

- (35) Hussen, C.; Delangle, P.; Pecaut, J.; Voltero, P. J. A. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *28*, 2012.
- (36) Goodgame, D. M. L.; Hill, S. P. W.; Williams, D. J. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *272*, 131.
- (37) Buchler, J. W.; de Cam, A.; Fischer, J.; Kilm-Botulinski, M.; Weiss, R. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *27*, 339.
- (38) Valle, G.; Casotto, G.; Zanonato, P. L.; Zurl, B. *Polyhedron* **1986**, *5*, 2093.
- (39) Panin, E. S.; Ivanov, S. B.; Kabun, V. Ya.; Botova, I. N. *Koord. Khim.* **1992**, *18*, 663.
- (40) Rogers, R. D.; Rollins, A. N.; Etzenhouser, R. D.; Voss, E. J.; Bauer, C. B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3451.
- (41) Piguet, C.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G.; Bunzli, J.-C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4139.
- (42) Wietzke, R.; Mazzanti, M.; Latour, J.-M.; Pecaut, J. *Chem. Commun.* **1999**, 209.
- (43) Dapporto, P.; Fedeli, F.; Paoli, P.; Uggeri, F. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 1438.
- (44) Varand, V. L.; Glinskaya, L. A.; Klevtsova, R. F.; Larionov, S. V. *Zh. Strukt. Khim.* **1998**, *39*, 300.
- (45) Batista, H. J.; de Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sa, G. F.; Ito, N. K.; Thompson, L. C. *Inorg. Chem.* **1999**, *37*, 3542.
- (46) Wietzke, R.; Mazzanti, M.; Latour, J.-M.; Pecaut, J.; Cordier, P.-Y.; Mudie, C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6690.
- (47) Ciampolini, M.; Dapporto, P.; Nardì, N. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 974.
- (48) Ning-Hui, H.; Yong-Hua, L.; Qi, S.; Yun, X.; En-Dong, S. *Huaxue Xuebao* **1986**, *44*, 383.
- (49) Jian, Y.; Xian-Qi, H.; Zhong-Yuan, Z.; Li, L. *Jiegou Huaxue* **1989**, *8*, 187.
- (50) Benelli, C.; Cameschi, A.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Purdi, L. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4153.
- (51) Wayda, A. L.; Kaplan, M. L.; Lyons, A. M.; Rogers, R. D. *Polyhedron* **1990**, *9*, 751.
- (52) Su, C.-Y.; Kung, B.-S.; Liu, H.-Q.; Wang, Q.-G.; Mak, T. C. W. *Chem. Commun.* **1998**, 1551.
- (53) Piguet, C.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G.; Moret, E.; Bunzli, J.-C. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1697.
- (54) Jiafu, W.; Shiwei, Z.; Jingqiang, W.; Dian, C.; Guangxian, X. *Wuli Huaxue Xuebao* **1997**, *19*, 1.
- (55) Peifu, Z.; Boyi, W.; Jianhua, W.; Huinong, Z.; Hui, Z.; Hulin, Z. *Wuli Huaxue Xuebao* **1987**, *5*, 42.
- (56) Wen-Xiang, Z.; Rui-Na, Y.; Ji-Zhou, Z.; Bao-Sheng, L.; Liao-Rong, C. *Jiegou Huaxue* **1989**, *8*, 225.
- (57) Benetollo, F.; Bombieri, G.; Vallarino, L. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 1190.
- (58) Marsh, R. E. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1997**, *53*, 317.
- (59) Benetollo, F.; Polo, A.; Bombieri, G.; Fonda, K. K.; Vallarino, L. M. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1411.
- (60) Rogers, R. D.; Etzenhouser, R. D.; Murdoch, J. S.; Reyes, E. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1445.
- (61) Wang, S.; Zhai, Y.; Cai, Y.; Wang, L.; Luo, Q. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2523.
- (62) Bretonnière, Y.; Wietzke, R.; Lebrun, C.; Mazzanti, M.; Pecaut, J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3499.
- (63) Gawryszewska, P.; Jerzykiewicz, L.; Pietraszkiewicz, M.; Legendziewicz, J.; Riehl, J. P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5365.
- (64) Gunnarsson, T.; Harte, A. J.; Leonard, J. P.; Nieuwenhuysen, M. *Chem. Commun.* **2002**, 2134.
- (65) Chen, X.-F.; Zhu, X.-H.; Xu, Y.-H.; Raj, S. S. S.; Ozturk, S.; Fan, H.-K.; Ma, J.; You, X.-Z. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2919.
- (66) Moriguchi, T.; Uchiyama, K.; Yasutake, M.; Shimoyozu, T.; Sakata, K.; Tsuge, A. *Polyhedron* **2000**, *19*, 785.
- (67) Bazzicalupi, C.; Bencini, A.; Bianchi, A.; Giorgi, C.; Fusi, V.; Masotti, A.; Valtancoli, B.; Rognie, A.; Pina, F. *Chem. Commun.* **2000**, 561.
- (68) Wing, R. M.; Uebel, J. J.; Andersen, K. J. *Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6046.
- (69) Hamer, R.; Hall, J.; Rihs, G. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 487.
- (70) Renard, F.; Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Bunzli, J.-C. G.; Hopfgartner, G. *Chem.-Eur. J.* **1997**, *3*, 1646.
- (71) Renard, F.; Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Bunzli, J.-C. G.; Hopfgartner, G. *Chem.-Eur. J.* **1997**, *3*, 1660.
- (72) Su, C.; Tan, M.; Tang, N.; Gan, X.; Lu, W.; Wang, X. *J. Coord. Chem.* **1996**, *38*, 20.
- (73) Constable, E. C.; Chotalia, R.; Tocher, D. A. *Chem. Commun.* **1992**, 771.
- (74) Rheingold, A. L.; King, W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1715.
- (75) Chen, B.-T.; Zhang, Y.-G.; Gao, L.; Wang, M.-Z.; Jin, L.-P.; Cai, G.-L. *Huaxue Xuebao* **1997**, *33*, 553.
- (76) Bye, E. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1974**, *28*, 731.
- (77) Yang, Z.-Y.; Yang, R.-D.; Li, F.-S.; Yu, K.-B. *Polyhedron* **2000**, *19*, 2599.
- (78) Kahn, M. L.; Sutter, J.-P.; Golhen, S.; Guionneau, P.; Ouahab, L.; Khan, O.; Chasseau, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413.
- (79) Petoud, S.; Bunzli, J.-C. G.; Schenk, K. J.; Piguet, C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1345.
- (80) Manfing, W.; Guocong, G.; Jinshun, H.; Qinner, Z.; Jixi, L. *Jiegou Huaxue* **1989**, *8*, 86.
- (81) Sakamoto, M.; Matsumoto, N.; Okawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 691.
- (82) Bkouche-Waksmijn, I.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Alpha, B.; Deschenaux, R.; Lehn, J.-M. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1163.
- (83) Benetollo, F.; Bombieri, G.; Depaoli, G.; Truter, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *243*, 223.
- (84) Crumier, R. E.; Seff, K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28*, 3281.
- (85) Chieh, C.; Toogood, G. E.; Boyle, T. D.; Burgess, C. M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 1008.
- (86) Meerveld, L. V.; Froyen, A.; D'Oleslager, W.; Walrand-Gorlier, C.; Drisque, I.; King, G. S. D.; Maes, S.; Lenstra, A. T. H. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1996**, *103*, 377.
- (87) Semenova, L. I.; Sobolev, A. N.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 519.
- (88) Chen, X.-F.; Liu, S.-H.; Duan, C.-Y.; Xu, Y.-H.; You, X.-Z.; Ma, J.; Min, N.-B. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1883.
- (89) Kamesato, M.; Yokoyama, T. *Chem. Lett.* **1999**, 137.
- (90) Lin, S.-H.; Dong, Z.-C.; Huang, J.-S.; Zhang, Q.-E.; Liu, J.-X. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 426.
- (91) Saleh, M. I.; Sallin, A.; Sand, B.; Fan, H.-K. *J. Mol. Struct.* **1999**, *473*, 93.
- (92) Lawrence, R. G.; Hamor, T. A.; Jones, C. J.; Paxton, K.; Rowley, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2121.
- (93) Zhang, S.; Wu, K.; Biewer, M. C.; Sherry, A. D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4294.
- (94) Chen, X.-F.; Liu, S.-H.; Yu, Z.; Cheung, K.-K.; Ma, J.; Min, N.-B.; You, X.-Z. *J. Coord. Chem.* **1999**, *47*, 349.
- (95) Chen, Q.-Y.; Feng, C.-J.; Luo, Q.-H.; Duan, C.-Y.; Yu, X.-S.; Liu, D.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1063.
- (96) Chunhui, H.; Xinyun, Z.; Fengyu, G.; Jingjing, S.; Zhenhua, X.; Chunsheng, L.; Zhongsheng, J. *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **1992**, *28*, 423.
- (97) Gu, L.; Xu, L.; Luo, C.; Huang, C.; Umetani, S.; Matsui, M. *Polyhedron* **1994**, *13*, 3167.
- (98) Piguet, C.; Bunzli, J.-C. G.; Bernardinelli, G.; Bodet, C. G.; Froidevaux, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 83.
- (99) Cheng, Y.-X.; Lu, W.-M.; Dong, N.; Chen, C.-G. *Gaodeng Xuebao Huaxue Xuebao* **1993**, *14*, 1487.
- (100) Zheng, Z.; Wang, J.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Peyghambarian, N.; Jabbour, G. E. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, 50.
- (101) Palkina, K. K.; Kuz'mina, N. E.; Myasnikov, O. E.; Orlova, I. M.; Shchelokov, R. N. *Koord. Khim.* **1995**, *21*, 72.
- (102) Amin, S.; Junior, D. A. V.; Junior, W.; De, W. H.; Lake, C. H.; Churchill, M. R.; Morrow, J. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3294.
- (103) Berardini, M.; Brennan, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6179.
- (104) Paul-Roth, C. O.; Lehn, J.-M.; Guilhem, J.; Pascard, C. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1895.
- (105) Hazama, R.; Umakoshi, K.; Kabuto, C.; Kabuto, K.; Sasaki, Y. *Chem. Commun.* **1996**, 15.
- (106) Lawrence, R. G.; Jones, C. J.; Kresinski, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 501.
- (107) Yang, C.; Chen, X.-M.; Zhang, W.-H.; Chen, J.; Yang, Y.-S.; Gong, M.-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *17*, 67.

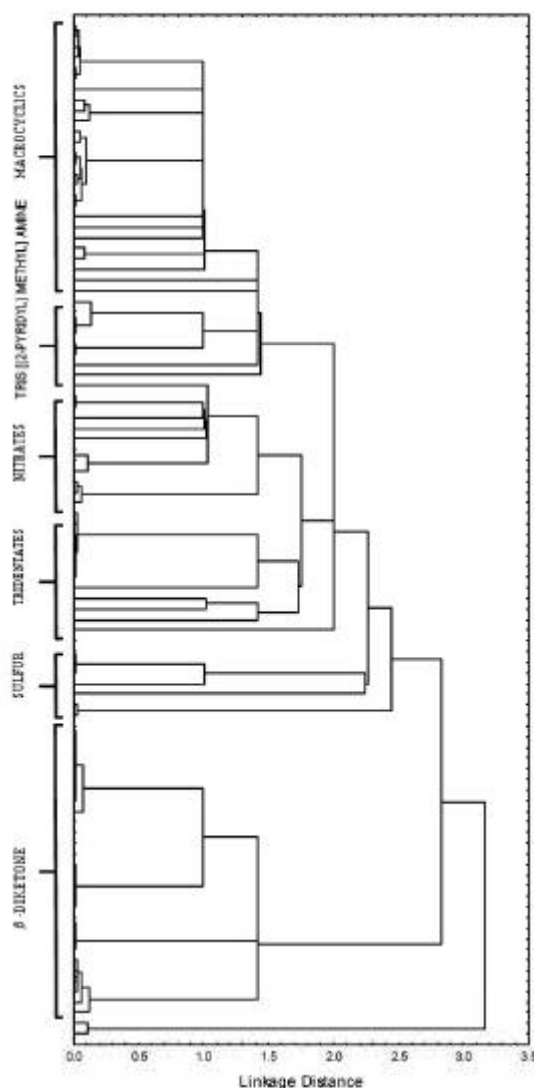


Figure 2. Cluster analysis of all 96 complex test structures in terms of their unsigned mean error (UME) calculated by the sum of all absolute values of differences between experimental and calculated interatomic distances involving the europium(III) ion.

number of ligands with sulfur atoms bonded to Eu(III), and coordination number of the complex.

We were able to detect the formation of seven different groups in Figure 2. Six groups were formed by ligand similarity in the complexes: group 1, with β -diketone ligands (28 structures); group 2, with nitrate ligands (16 structures); group 3, with ligands similar to tris(2-pyridyl)-methylamine (8 structures); group 4, with tridentate ligands (8 structures); group 5, with polydentate ligands (26 structures); and, finally, group 6, with coordinating sulfur atom (6 structures) ligands. A seventh group was created with the inclusion of all other complexes. For this, we have collected complexes

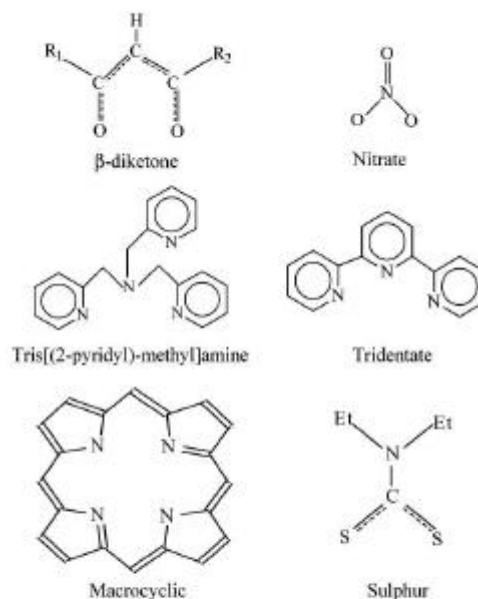


Figure 3. Examples of ligands of each cluster from the cluster analysis presented in Figure 2.

with monodentate and bidentate ligands that are not similar to β -diketones.

In Figure 3, we show the UME for Eu–L distances for all complexes, divided in groups, from 1 to 7 for both versions of the sparkle model. Thus, we were able to point out which complexes are more correctly predicted via this new parametrization of the sparkle model, SMLC II.

We were capable of detecting significant reductions in UME for complexes in all groups by looking at the SMLC II deviations and by comparing them with the ones from the original version, presented, respectively, in Figure 3b,a. More specifically, for complexes of groups 5 and 6, we detected the largest reductions on the UMEs.

Our results show that all group 1 complexes present a small UME. This group is formed by europium(III) complexes with β -diketone ligands, similar to the complex used in the parametrization procedure. One exception is the Diaqua–tris(acetylacetonate)–europium(III) monohydrate complex that has UME = 0.2740 Å, because, SMLC II predicts an incorrect structure for its coordination polyhedron. In this case, one water molecule is placed 3.8452 Å away from the europium(III) ion, resulting in a coordination number of seven. However, except for this fact, the Eu–L distances for group 1 complexes are predicted with the lowest UME in comparison with complexes of other six groups. Most structures of the group 1 show UME below 0.0600 Å.

We can point out that SMLC II model predicts the Eu–L distances for some europium(III) complexes inserted in other groups in good agreement with the experimental ones. As examples, consider Eu(III) complexes with tridentate (group 4) and macrocyclic ligands (group 5).

The UME value for the complexes of group 5, calculated with SMLC II model, ranged from 0.040 Å (GAPRUK) to

Improved Parameters for Europium

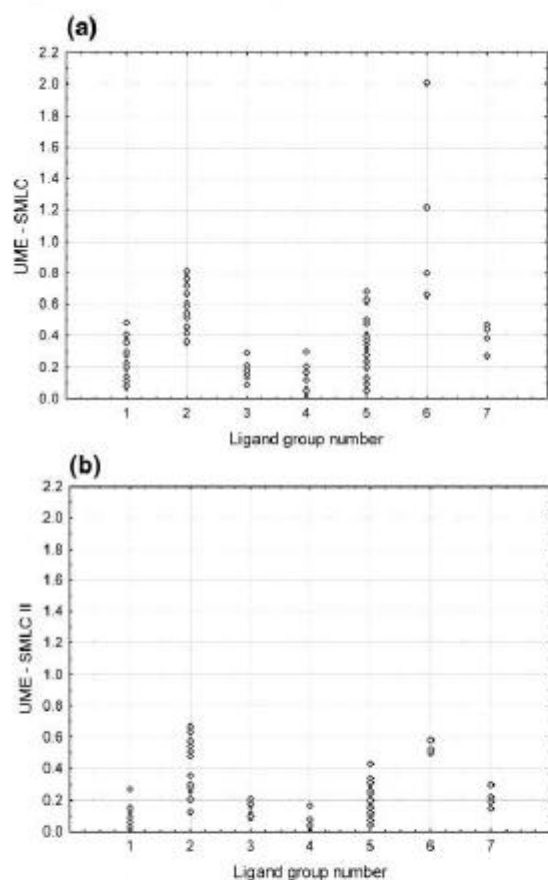


Figure 4. Unsigned mean errors (UMEs), calculated by the sum of all absolute values of differences between experimental and calculated interatomic distances involving the europium(III) ion, for each of the 96 test complexes, grouped according to the cluster analysis shown in Figure 3: (a) calculated with the original SMLC model, and (b) calculated with the present SMLC II model.

0.431 Å (YATHOQ). The reason for this long interval is the presence of monodentate ligands, see Figure 5. Analyzing all the structures of this group, we notice that complexes with a macrocyclic ligand plus water molecules bonded to Eu(III) ion are well predicted by this version of the sparkle model. However, complexes with other monodentate ligands, such as chlorine or isothiocyanates, bonded to europium(III) ion, are not as well predicted by SMLC II.

We can observe in Figure 4 that the ground state geometries for Eu(III) complexes with nitrate ligands (group 2) and Eu(III) complexes with ligands having one or more coordinating sulfur atoms (group 6) are not as well predicted by this new parametrization nor by the original sparkle model. Especially, for the complexes of group 6, comparison of two versions of the sparkle model reveal larger deviations in the Eu–L distances calculated with the previous version of SMLC model than the ones found with the model presented in this paper.

For group 2, the reason for larger deviations is because both parametrizations of the sparkle model are not able to

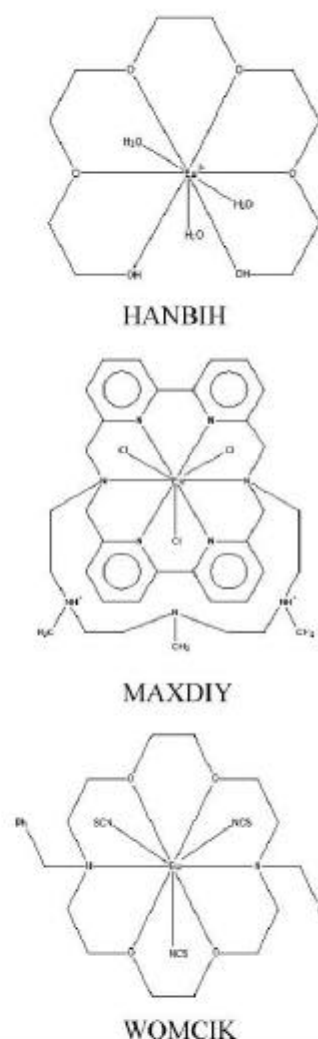


Figure 5. Some macrocyclic ligands present in the test set of 96 complexes.

correctly predict the coordinate arrangement for the nitrate group in these Eu(III) complexes. Instead of the nitrate group coordinating to the central ion with the two oxygen atoms (bidentate form), SMLC II and SMLC predict the nitrate group coordinated by only one oxygen atom, increasing the UME by 0.5 Å, approximately, in both cases.

Finally, the UME for all 825 Eu–L distances in all 96 Eu(III) complexes, which is 0.3564 Å for the original version of the sparkle model, is lowered to 0.1993 Å in this new SMLC II parametrization, a reduction of 44.08% when compared to the original version of the sparkle model. In Table 3, we can count 62 europium(III) complexes with UME below 0.1993 Å, and this represents almost two-thirds of all calculated complexes.

Conclusions

This new parametrization of the SMLC model, SMLC II, reveals a better statistical adjustment than the original version

Rocha et al.

of the model. Clearly, the Gaussian functions are very important, mainly for the description of the sparkle-atom distances of the first coordination sphere.

In conclusion, we can say that our SMLC model is capable of predicting in a satisfactory way the ground state geometries of Eu(III) complexes with ligands that present mainly coordinated (and partially charged) oxygen atoms. For these cases, this parametrization is more applicable, such as in the cases of β -diketones and salicylates. For complexes with ligands that have nitrogen atoms coordinated to the lanthanide ion, our results indicate that if these atoms are partially charged, the Eu-N distances are better predicted.

Our results show that this parametrization indeed predicts the crystallographic structures of the ground state geometries of europium complexes with tridentate and macrocyclic ligands to useful accuracy.

Acknowledgment. The authors would like to acknowledge the financial support from CNPq, CAPES (Brazilian agencies), and grants from PRONEX, Instituto do Milênio de Materiais Complexos, and Construção de Conhecimento por Agrupamento de Dados (CoCADA). We also thank the following institutions for having made available to us their computational facilities: Centro de Informática at UFPE, CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho), at Campinas, Brazil, and NACAD (Núcleo de Atendimento em Computação de Alto Desempenho) at Rio de Janeiro, Brazil. Finally, we gratefully acknowledge Cambridge Crystallographic Data Centre for making the Cambridge Structural Database available to us.

IC034882P



Synthesis, sparkle model and spectroscopic studies of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipyO}_2$ complex

M.E. de Mesquita^{a,*}, S.A. Júnior^b, F.R.G. e Silva^c, M.A. Couto dos Santos^d,
R.O. Freire^b, N.B.C. Júnior^a, G.F. de Sá^b

^a Departamento de Química, UFS, 49100-000 Caxa Postal, 353 São Cristóvão, SE, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50590-470 Recife, PE, Brazil

^c Departamento de Química, UFRN, 59078-970 Natal, RN, Brazil

^d Departamento de Física, UFS, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

Abstract

The synthesis and spectroscopic study of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex (hfc: 4,4,4-trifluoro-butyl (+) canfore) with bipyridinedioxide (bipyO_2) is described. The coordination of bipyO_2 to the $\text{Eu}(\text{III})$ ion in the complex is evidenced due to the presence of a strong band at 1241 cm^{-1} shifted from 1252 cm^{-1} in the bipyO_2 spectrum and attributed to the stretch of its N-oxide group. The complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipyO}_2$ (hfc: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2'-dimethyl 1,3,5-hydroxymethylene (+) canfore) has a lifetime of $652 \mu\text{s}$ which is higher than that of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex as well as that of the similar complex with β -diketone with CF_3 group. This lifetime value confirms that the $\text{Eu}(\text{III})$ luminescence in the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipyO}_2$ is stronger than in both complexes above cited. The geometry of this complex has been previously optimized using the sparkle model and the results have been used to perform theoretical predictions of the Judd–Ofelt intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2,4$) using the simple overlap model (SOM) and correlated to experimental data obtained by means of the emission spectra. The experimental value of the area of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is 20 times larger than that of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition. This reflects the hypersensitivity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition. A good agreement between theoretical and experimental UV absorption spectra of the complex has been obtained. This result increased our confidence in the predicted structure.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: hfc; Luminescence; Sparkle model

1. Introduction

There is a great interest in the study of the luminescence properties of complex of trivalent lanthanide ions with organic molecules. Special interest lies in the possibility of designing light-conversion molecular devices (LCMD) based on such complexes. There is, however, a compromise among several processes: (I) ligand absorption; (II) an efficient ligand to metal energy transfer; (III) efficient luminescence of the metal ion. Lanthanide complexes have been studied in our group [1–7], with emphasis on species possessing simpler ligand systems than those involving cryptates or macrocyclic ligands. Besides the synthesis and experimental investigation of the photophysical properties of new lanthanide complexes, our group has been successfully developing the-

oretical models to determine the coordination geometry of lanthanide complexes, the position and nature of the ligand excited states in the complex [8–10], the 4f–4f intensity parameters [7,8], the ligand-to-lanthanide ion energy transfer rates [8], and the luminescence quantum yields [9]. Recently, highly luminescent europium(III) $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipy}$ and $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{terpy}$ (hfc: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2'-dimethyl 1,3,5-hydroxymethylene (+) canfore) (bipy : bipyridine and terpy : terpyridine) complexes have been described on transparent self-standing films [11]. In this work, we present the synthesis, characterization, spectroscopic, and photophysical properties, theoretical and experimental, as well as the structure of the new $\text{Eu}(\text{hfc})_3 \cdot \text{bipyO}_2$ complex (hfc: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2'-dimethyl 1,3,5-hydroxymethylene (+) canfore) (bipyO_2 : bipyridinedioxide). The sparkle model for lanthanide complexes within the AM1 approach (SMLC/AM1) [12,13], was used to calculate the geometry of this complex. From the determined geometry, the sparkle is replaced by a point charge

* Corresponding author. Tel.: +55-79-212-6650;

fax: +55-79-212-6684.

E-mail address: mesquita@ufs.br (M.E. de Mesquita).

+3e to account for the charge of the lanthanide ion. The electronic spectrum of the ligand coordinated to the lanthanide was then calculated by the INDO/S-CI method [14]. The theoretical and experimental intensities of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,4}$ transitions of the Eu(III) ion in the complex Eu(hfc)₃-bipyO₂ have been analyzed and discussed and the emission quantum yield has been determined.

2. Experimental details

2.1. Synthesis

The Eu(hfc)₃ complex and bipy 99.99% were purchased from Aldrich and used as received. The ligand bipyO₂ was prepared following the method reported in related literature [15], and was characterized by C, H, N microanalysis, melting point, IR vibrational and UV-Vis spectroscopic analysis and gas chromatography. The complex Eu(hfc)₃-bipyO₂ was prepared adding 40 ml of a warm ethanolic solution of bipyO₂ (1 mmol) to an ethanolic solution containing 1 mmol of Eu(hfc)₃. The pure products were obtained by repeated crystallization from hexane and dried over P₂O₅ under reduced pressure (less than 1 mmHg). The chemical analytical data of the complex indicate that the formulae of the complex corresponds to Eu(hfc)₃-bipyO₂, as expected. The complex was characterized by means of chemical analysis, IR vibrational and UV-Vis absorption spectroscopy, luminescence spectroscopy and excited state lifetimes.

2.2. Spectroscopic measurements

The IR spectrum was recorded using KBr pellet on a spectrophotometer (4000–400 cm⁻¹), model BRUKER IFS 66. The absorption spectrum were recorded on a Perkin-Elmer UV-Vis spectrophotometer, LAMBDA 6 model 2688-002. For the excitation and luminescence spectra the sample was excited using a 150 W xenon lamp. The appropriate wavelengths were selected by a 0.25 m monochromator (Jobin Yvon model H-10). The emission spectrum was analyzed using a Jobin Yvon double monochromator, model U-1000 and the emission spectrum detected by a water-cooled RCA C31034-02 photomultiplier, was processed by a Jobin Yvon Spectralink system. The signal excitation spectra were recorded by a Box Car EG&G Princeton Applied Research, a Gated Integration model 4422 and processed by another one, model 4402. The lifetime measurement was made at 298 K using a pulsed N₂ laser, model VSL-337 ND for excitation purposes and the same Box Car system for data acquisition [5,16]. The quantum yields of the Eu³⁺ complex was determined by comparison to the standard phosphors (Y₂O₃:Eu), whose efficiencies have previously been determined by absolute measurements. This method provides absolute efficiencies while avoiding absolute measurements, and has been described in detail elsewhere [17].

3. Theoretical details

3.1. The sparkle model

This model, which has been recently introduced and described [5–7], leads to optimized coordination geometry and electronic structure of the organic part of rare earth coordination compounds. The geometrical parameters of the compounds are obtained through the SMLC/AM1 which consists in modeling the rare earth ion by a sparkle. The sparkle parameters have been previously optimized to reproduce ground state geometry in a variety of Eu³⁺ coordination compounds [5–7]. The ligands, together with the sparkle, are then treated with the AM1 Hamiltonian [18], therefore, not simulating what is essentially an electrostatic interaction between the rare earth and ligating ions, but also taking full advantage of the AM1 excellent performance in predicting geometry of organic molecules [19].

Once the molecular structure of the europium complex was established the sparkle was replaced by a point charge +3e, to fit the lanthanide ion charge effect and the electronic spectrum of the ligand part of the Eu³⁺ complex was calculated [12]. The INDO/S-CI model implemented in the ZINDO program [20] was used to calculate the transition energies and the oscillator strengths of the Eu(III) complex. The CIS space was gradually increased until there were no further meaningful changes in the calculated transitions. A lorentzian line shape [21] was fitted to the calculated singlet transitions, together with the relative intensities obtained from oscillator strengths. All simulated spectra had half-height band width of 25 nm and were compared to experimental spectra.

3.2. Ligand-rare earth ion energy transfer

The procedure to obtain the ligand-rare earth ion energy transfer rates follows three steps. For step (i), the SMLC/AM1 ("Sparkle Model for Lanthanide Compounds/Austin Model 1") method [5] has been used to determine the molecular structure of the Eu(hfc)₃-bipyO₂ complex. The set of parameters for the sparkle species has been presented elsewhere [12] and it includes the Gaussian functions for the core-core repulsion interaction according to the AM1 method [12]. For step (ii) the INDO/S-CI ("intermediate neglect of differential overlap/singlet-configuration interaction") method [22] implemented in the ZINDO program [20] has been used to calculate the transition energies and oscillator strength of the ligands in the presence of a +3e point charge [12]. By using the results obtained in the steps (i) and (ii), the energy transfer rates between the ligands and the lanthanide ion in step (iii) were obtained with a model recently developed in our group which includes the direct and exchange Coulomb interactions in the perturbation operator [23,24].

3.3. Intensity parameters

From the emission spectrum, we have determined the experimental intensity parameters Ω_2 and Ω_4 by using the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions, respectively, and by expressing the emission intensity $I = \hbar\omega A_{\text{rad}} N$ in terms of the areas under the emission curves. Here, $\hbar\omega$ is the transition energy, A_{rad} the corresponding coefficient of spontaneous emission and N is the population of the emitting level (5D_0). The magnetic dipole allowed transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ was taken as the reference. The A_{rad} are given by:

$$A_{\text{rad}} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle ^7F_1 || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle^2 \quad (1)$$

The appropriate reduced matrix elements of Eq. (1), were taken from [25], and an average index of refraction equal to 1.5 was used in the Lorentz local field correction which enters in the expressions for the coefficients of spontaneous emission. The procedure for calculation of the theoretical intensity parameters, Ω_{λ} , are described in [26,27].

4. Results and discussion

The IR spectrum of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$ complex provide evidence that the metal ion on $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$ is coordinated to the bipyO_2 via N–O groups. The N–O stretching shifts from 1252 cm^{-1} in the free form to 1241 cm^{-1} in the coordinated form. The coordination is also confirmed by the UV-Vis absorption spectrum. Further, the vibrational spectra shows that there are no water molecules coordinated to the Eu^{3+} ion in $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$, which confirms that the coordination number is 8.

Since the application of the SMLC/AM1 model for other systems was satisfactory [12,13,28], we have applied it to predict the geometry as well as the electronic absorption spectrum of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$. Table 1 shows the Cartesian coordinates for the coordination polyhedron of the complex as determined by the sparkle model formed by the six bonding oxygen, from the three hfc and two oxygen from the bipyO_2 . The polyhedron of the complex is a distorted tricapped trigonal prism as show in Fig. 1.

Table 1
Interatomic distances for the coordination polyhedron of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$ complex

Atoms	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Eu	0.0000	0.0000	0.0000
hfc–O ₁	0.51938	–0.40685	–0.86507
hfc–O ₂	4.48884	1.52685	–0.54515
hfc–O ₃	4.08592	0.49080	1.92520
hfc–O ₄	2.96182	–0.79186	–2.15160
hfc–O ₅	4.47231	–1.64551	–0.07363
hfc–O ₆	1.84885	–1.67945	1.46429
bipyO ₂ –O ₇	1.29471	1.06580	1.60094
bipyO ₂ –O ₈	1.60953	1.80738	–1.12383

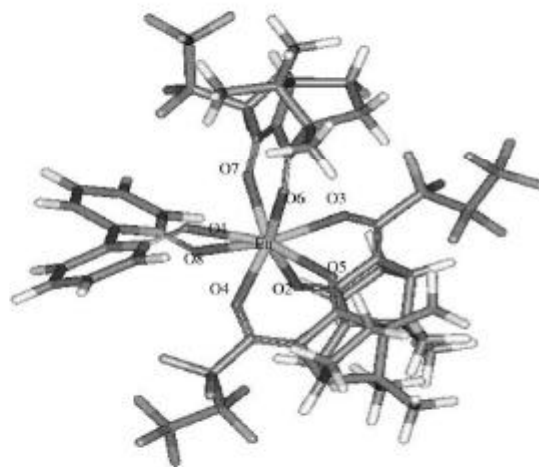


Fig. 1. Calculated ground state geometry of the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$.

Fig. 2 shows a comparison between the experimental and the theoretical absorption spectra. The theoretical spectrum fits satisfactorily the experimental one in respect to the number of the main peaks, although displaying a (small) systematic blue shift, which may be due mainly to solvent effects, which have not been considered in the calculations. The theoretical spectrum was calculated for a molecule in vacuum whereas the observed spectrum was obtained for ethanolic solutions of the complex. The relative intensities of the peaks have been qualitatively reproduced, as shown in Fig. 2.

In Fig. 3, it is shown the room temperature emission spectrum of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$ complex ($\lambda_{\text{exc}} = 308\text{ nm}$). Two features indicate the low symmetry of the Eu ion site. Firstly the ratio between the 0–2 and 0–J ($J = 0, 1, 3, 4$) transition intensity and, secondly, the peaks are not resolved, strongly

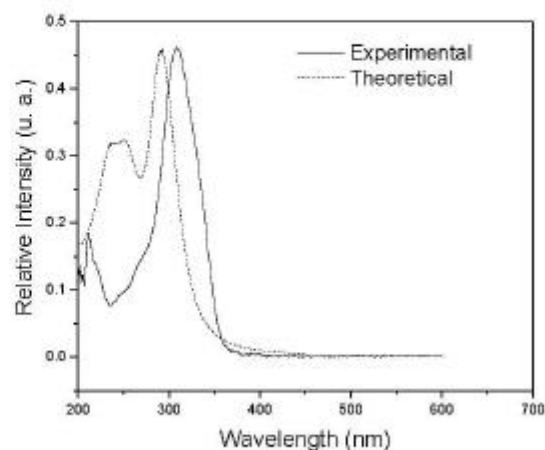


Fig. 2. The experimental and calculated spectra from SMLC/AM1 geometry into INDO/S-Cl.

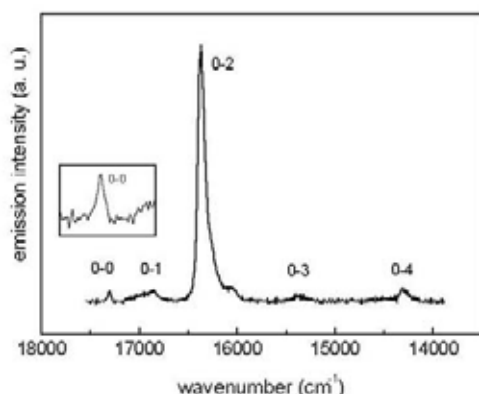


Fig. 3. Luminescence spectrum ($\lambda_{exc} = 308$ nm) of $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$ in the solid state at 300 K.

indicating that the structure is rather amorphous. The fact that the 0-0 transition has a small shoulder in the right side of the peak can lead us to the suggestion that there are two main kind of structures around the luminescent site, even though each one with distortions around a mean, turning out the spectrum to have an appearance of a glassy material spectrum.

The experimental values of the intensity parameters as well as their theoretical simulation through the simple overlap model (SOM, Table 2) were obtained, the former from the area under transition in the spectrum and the latter from the structural data in Table 1, as described in [8]. The polarizability, α , and the charge factor, g , were treated as freely varying parameters. These quantities should act in the sense of reproducing the best effects of the chemical environment on the rare earth ion. The values of charge factor and polarizability used to get the Ω_2 and Ω_4 theoretical parameters were 0.8 and 3.2, respectively, for the eight ligand oxygen atoms. These values of g and α are restrict to ranges of physically acceptable values.

The very satisfactory theoretical fit of the Ω_2 parameter despite the not very good fit in Ω_4 , is explained by the fact that we seek the values of g and α in order to adjust the more intense 0-2 transition, since the set of ligating coordinates must be interpreted as mean values of the apparently glassy structure.

Upon UV excitation, the hfc and bipyO₂ ligating species sensitize the luminescence of the Eu^{3+} in the $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$. In the study of this energy transfer process, ligand-to-metal energy transfer may occur through

Table 2
Intensity parameters (10^{-20} cm^2) and coefficient of spontaneous emission (s^{-1}) of the $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$

	$A_{rad} (^5D_0 \rightarrow ^7F_{4,2,1,0})$	Ω_2	Ω_4
Experimental	753	22.0	4.04
Theoretical	693	22.6	2.92

Table 3
Calculated values for the energy transfer rates in the $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$

Ligand state (cm^{-1})	4f state (cm^{-1})	Transfer rate	Back-transfer rate
Triplet (19522) $\rightarrow$	5D_0 (17300)	1.48×10^9	8.93×10^3
Triplet (19522) $\rightarrow$	5D_1 (19000)	3.54×10^{10}	2.95×10^9
Singlet (33732) $\rightarrow$	5D_4 (27600)	2.69×10^{10a}	It is insignificant

^a Dipole-dipole mechanism.

either the singlet or triplet ligand states. The theoretical transition energies with high oscillator strengths of the singlet and triplet states are 33732 and 19522 cm^{-1} , respectively. These transitions have a $\pi^* \leftarrow \pi$ character and the experimental singlet energy (32467.5 cm^{-1}) was obtained by measuring absorption spectra at 293 K. There is a good agreement between theoretical and experimental singlet energy.

The theoretical energies of the singlet and triplet states, obtained by using the INDO/S-CI method, were used in the calculation of the energy transfer rates. Table 3 presents the theoretical values of the forward- and back-transfer rates calculated for the levels 5D_0 , 5D_1 and 5D_4 of the lanthanide ion. The arrows in this table indicate the direction of the energy transfer. The forward transfer rate to the 5D_0 level was calculated by assuming a thermal population factor equal to 0.17, at 300 K, for the 7F_1 manifold and an energy difference $\Delta = E(\text{triplet}) - [E(^5D_0) - E(^7F_1)]$. The parameters used in the calculations of the transfer rates were obtained from the sparkle model (structural data and ligand matrix elements). The parameters for $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$ were $R_L = 3.60 \text{ \AA}$ (average value), $A_T = 872 \text{ s}^{-1}$ and it was considered a typical value of γ_{triplet} equal to 3700 cm^{-1} . The theoretical value used for the z-component of the electric dipole matrix element, of the Eq. (19) in [8], was $2.44 \times 10^{-36} (\text{e.s.u.})^2 \text{ cm}^2$. In addition, the multipolar contributions to the transfer rates were calculated by using the following theoretical values for $\Omega_{\lambda}^{e.d.}$ (in 10^{-20} cm^2): $\Omega_2^{e.d.} = 2.0$, $\Omega_4^{e.d.} = 0.25$ and $\Omega_6^{e.d.} = 0.32$. It should also be noticed that the back-transfer rates were calculated by multiplying the forward transfer rates by the Boltzmann factor $e^{-|\Delta|/k_B T}$ at room temperature. The following values for the screening factors were assumed for these compounds, $\sigma_2 = 0.6$, $\sigma_4 = 0.139$, $\sigma_6 = -0.1$ and $\sigma_0 = 0.989$ [12].

The energy transfer rates are higher for the 5D_0 and 5D_1 levels, where the exchange interaction dominates, than for the higher excited 5D_4 levels, where the multipolar interactions are the most important ones. The multipolar interactions include the dipole-dipole and dipole- 2^1 -pole mechanisms, however, the first mechanism is the most important to the 5D_4 level. The back-transfer rate is high to the 5D_1 level, which is a strong indication that the ligand-to-metal energy transfer $T \rightarrow ^5D_0$ is the most efficient mechanism in the complex $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$.

The luminescence lifetime of solid $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{-bipyO}_2$ showed a value of 652 μs which is higher than in the

Eu(hfc)₃-bipy, Eu(hfc)₃-terpy and Eu(bpyO₂)₄(ClO₄)₃ as described in the literature [11a,b]. A higher emission quantum yield for the Eu³⁺ ion equal to 21% for the Eu(hfc)₃-bipyO₂ complex at room temperature and the fact that the ⁵D₀ lifetime is higher than in the similar complex, suggests the former as a better candidate to light-conversion molecular device.

5. Conclusions

The IR and UV-Vis absorption spectra as well as the luminescence measurements provided evidence that metal ion is coordinated to the bipyO₂ ligand. The optimized geometry has been used to predict the UV-Vis absorption spectrum through the INDO/S-CI method. When compared to the experimental spectrum, the theoretical one has shown the same number of peaks and the relative intensities between them have been qualitatively reproduced.

In our understanding, the good agreement found between theoretical and experimental values in Table 2 reflects the fact that the approximate structure assumed for the first coordination sphere is close to the real one and reflects also the reliability of the model used in the theoretical calculations.

From the obtained energy transfer data we suggest that the ligand-to-metal energy transfer T → ⁵D₀ is the most efficient mechanism in the complex Eu(hfc)₃-bipyO₂.

Acknowledgements

The authors acknowledge CAPES and CNPq (Brazilian agencies) for financial support.

References

- [1] G.F. de Sá, L.H.A. Nunes, O.L. Malta, *J. Chem. Res.* (1992) 78.
- [2] G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, A.S.L. Gomes, *J. Chem. Res.* (1994) 234.
- [3] M.E. Mesquita, G.F. de Sá, M.A.B. Lopes, O.L. Malta, *J. Chem. Res.* (1996) 120.
- [4] M.E. Mesquita, G.F. de Sá, F.W.J. Demnitz, *J. Alloys Compd.* 275 (1998) 844.
- [5] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349.
- [6] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 55.
- [7] O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, *J. Lumin.* 69 (1996) 77.
- [8] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr., A.V.M. de Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.
- [9] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, C. de Melo Donegá, S. Alves Jr., *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 233.
- [10] H.J. Batista, A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, N.K. Ito, L.C. Thompson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3542.
- [11] (a) O.L. Malta, J. Legendziewicz, E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, R.Q. Albuquerque, C. de Mello Donegá, F.R.G. e Silva, *J. Alloys Compd.* 323–324 (2001) 654; (b) R.F. de Farias, S.A. Júnior, M.F. Belian, M.R.S. Vieira, J.M. de Souza, G.G. Pedrosa, G.F. de Sá, *Opt. Mater.* 24 (2003) 453.
- [12] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Mol. Eng.* 7 (1997) 293.
- [13] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Quim. Nova* 21 (1998) 51.
- [14] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1835.
- [15] P.G. Simpson, A. Vinciguerra, J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.* 2 (2) (1963) 282.
- [16] M. Pietraszkiewicz, J. Kurpink, A.K. Rout, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 563.
- [17] C. de Melo Donegá, S.J.L. Ribeiro, F.R. Gonçalves e Silva, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1727.
- [18] M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, Healy, J.J.P. Stewart, *Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [19] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Des.* 4 (1990) 1.
- [20] M.C. Zerner, *ZINDO Manual*, QTP, University of Florida, Gainesville, FL, 1990, p. 32611.
- [21] C.H. Towers, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover, New York, 1975.
- [22] J.E. Riedley, M.C. Zerner, *Theor. Chem. Acta* 32 (1973) 111.
- [23] O.L. Malta, *J. Lumin.* 71 (1997) 229.
- [24] F.R. Gonçalves e Silva, O.L. Malta, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 427.
- [25] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Report, Argonne National Laboratory, 1977.
- [26] G.B. Rocha, M.E. de Mesquita, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Mater. Sci. Forum* 315 (1999) 400.
- [27] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 587.
- [28] N.B. da Costa Jr., R.O. Freire, M.A.C. dos Santos, M.E. Mesquita, *J. Mol. Struct. (Theorchem.)* 545 (2001) 131.



Eu(III) and Gd(III) complexes with pyrazine-2-carboxylic acid: luminescence and modelling of the structure and energy transfer process

M.E. de Mesquita^{a,*}, F.R.G. e Silva^b, R.Q. Albuquerque^c, R.O. Freire^c, E.C. da Conceição^a, J.E.C. da Silva^b, N.B.C. Júnior^a, G.F. de Sá^c

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Caixa Postal 353, São Cristóvão SE 49100-000, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal RN 59078-970, Brazil

^c Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife PE 50590-470, Brazil

Received 18 March 2003; received in revised form 2 July 2003; accepted 2 July 2003

Abstract

The synthesis and spectroscopic study of the complexes of Eu(III) and Gd(III) with pyrazine-2-carboxylic acid (pya) are described. The number of water molecules (n) in the first coordination sphere of the Eu(III) ion has been determined through comparison between the experimental and theoretical Stark levels, giving $n = 3$, where the geometry of Eu(III) complex has been previously optimised using the Sparkle model. Based on this number of water molecules it has been predicted that the excited states for the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and the results have been used to carry out an experimental and theoretical analysis of the intensities of the 4f–4f transitions and intramolecular energy transfer processes. Structural data were used to perform theoretical predictions of the Judd–Ofelt intensity parameters (Ω_λ , $\lambda = 2, 4$). The satisfactory results obtained are an indication that the models used can lead to reliable predictions of the structure and 4f–4f intensities. A complete theoretical model to calculate the luminescent properties of lanthanide compounds has been used to analyze the emission quantum yield of the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ compound. This approach has provided an optimum emission quantum yield of 9.2%.
© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Sparkle model; Pyrazine-2-carboxylic acid; Excited states

1. Introduction

In the last 20 years, the search of efficient light-converting devices based on rare earth coordination compounds has been a fascinating area of interest of the inorganic chemistry [1]. This interest consists in the possibility of the potential use of such complexes as luminescent materials, chemical probes and new sensors for biological applications [2–4]. In the literature, high luminescent europium(III) complexes with β -diketones and *o*-phenanthroline-*N*-oxide as ligands, have been synthesised and suggested as promising light-conversion molecular devices [5]. The 4f–4f luminescence intensity in these compounds is the result of a balance between strong absorption by the ligands, ligand–rare earth ion energy transfer rates, non-radiative decays and radiative emission rates involved. The mechanism of light conversion

is thought to be as follows [6]: (a) light in the UV region is absorbed by the ligands (antenna effect [7]); (b) the excited ligands decay rapidly to their lowest triplet state; (c) energy is transferred from the triplet state to the quasi-resonant energy state of the lanthanide ion and (d) the excited metal ion decays to the ground state via photon emission in the visible region.

Complexes of lanthanides with similar systems have been studied by our research group [8]. In the present paper, we will describe the synthesis, characterisation and spectroscopic properties of the new complexes $\text{Ln}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (pya = pyrazine-2-carboxylic acid, Ln = Eu^{3+} and Gd^{3+}). An alternative method based on the calculation of the Stark levels has been used to predict the number of water molecules (n) in the first coordination sphere of the lanthanide complexes. In this prediction it has been optimised that the geometry of the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n varying from 2 to 4 and the results have been used to make a theoretical investigation on the spectroscopic and photophysical properties of the compounds. The theoretical and

* Corresponding author. Tel.: +55-79-212-6650/212-6652;

fax: +55-79-212-6684.

E-mail address: mesquita@ufs.br (M.E. de Mesquita).

experimental intensities of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,4}$ transitions of the Eu(III) ion in the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ have been analysed and discussed and the emission quantum yield has been determined for the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2. Methodology

2.1. Synthesis

The starting chemicals were Eu_2O_3 and Gd_2O_3 99.99%, Aldrich; pya 99%, Aldrich. The ligand was purified by recrystallisation from ethanol and dried in an Abderhalden apparatus at 80°C over P_2O_5 . The purified ligand was characterized by melting point and IR and UV-Vis spectroscopy. The complexes were prepared in essentially the same way by adding 20 ml of a warm ethanolic solution of pya (1 mmol) under stirring to 20 ml of a warm (60 – 70°C) ethanol solution of $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$ or $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ at pH 4–5, as already reported in literature [8]. The pH was then adjusted to 6–7 with a diluted NaOH ethanol solution. After refluxing for 6 h, a white precipitate was filtered, washed with ethanol and dried at 80°C over P_2O_5 at reduced pressure. The complexes were characterized by means of IR and UV-Vis absorption spectroscopy, excitation and emission spectroscopy and excited state lifetimes.

2.2. Spectral measurements

The IR spectrum was recorded using a KBr pellet on a spectrophotometer (4000 – 400 cm^{-1}) Bruker IFS 66 model. The absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer UV-Vis spectrophotometer, Lambda 6 model 2688-002.

For the excitation and luminescence spectra the sample was excited using a 150 W xenon lamp. The appropriate wavelengths were selected by a 0.25 monochromator (Jobin Yvon model H-10). The emission spectra were analysed using a Jobin Yvon double monochromator, model U-1000 and the fluorescence signal detected by a water-cooled RCA C31034-02 photomultiplier and were processed by a Jobin Yvon Spectralink system. The excitation spectra were recorded on a Box Car EG&G Princeton Applied Research with a Gated Integration model 4422 and processed by another one model 4402. The lifetime measurements were made at 298 K using a nitrogen laser model VSL-337ND of Laser Science Inc. for excitation and the same Boxcar system for data acquisition as described previously [4,9].

2.3. Theoretical

2.3.1. Geometry and electronic spectrum

The geometry of the europium complex has been obtained via the SMLC/AM1 [10–12], which consists in modelling the lanthanide metal ion by a sparkle. The ligands, together with the sparkle, are calculated with the AM1 Hamiltonian [13], thus simulating, both an essentially electrostatic inter-

action between the lanthanide ion and the ligands, and also taking full advantage of the excellent AM1 performance in predicting the geometry of organic molecules [14]. Here, we used the sparkle model improved with the following modification [11]: inclusion of two Gaussian potentials, each of them with three parameters. This modification is used to represent more confidently the core-core interaction.

Once the molecular structure of the europium complex was established, the sparkle was replaced by a point charge $+3e$ to fit the lanthanide ion charge effect and the electronic spectrum of the ligand part of the Eu(III) complex was calculated [11]. The INDO/S-CI model implemented in the ZINDO program [15] was used to calculate the transition energies and the oscillator strengths. The CIS space was gradually increased until there were no further meaningful changes in the calculated transitions. A Lorentzian line shape [16] was fitted to the calculated singlet transitions, together with the relative intensities obtained from oscillator strengths. All the simulated spectra had half-height band width of 30 nm. The theoretical absorption spectrum has been compared to the experimental one.

The geometries have been optimised for the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ and 4) and have been used to calculate the Stark levels in the procedure described below.

2.3.2. Prediction of the Stark levels

The experimental position of the Stark levels has been determined through the emission spectrum of the europium complex. The Stark levels have also been predicted for the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ and 4). The energy of the Stark levels has been calculated by solving the matrix elements involving the ligand field Hamiltonian

$$H_{\text{LF}} = \sum B_q^k C_q^{(k)}, \quad (1)$$

where B_q^k is the so-called ligand field parameter and $C_q^{(k)}$ is the Racah irreducible tensor operator. In Eq. (1), $k = 2, 4$ and 6 and $q = k, -k+1, \dots, k-1, k$. The q values depend on the symmetry of the chemical environment around the europium ion. The parameters B_q^k have been calculated using the Simple Overlap Model (SOM) [17]. According the SOM, the ligand field parameters depend on the spherical coordinates (R_j, θ_j, ϕ_j) of the ligating atoms of the first coordination sphere and also on the charge factors g_j associated to each one of these ligating atoms. The parameter g_j can vary from zero to the nominal valence of the ligating atom and has been obtained in literature through a semi-empirical methodology [18].

In the calculation of B_q^k parameters, it has been assumed that the typical values for the charge factors of the oxygens of the water ligands (g_{oxyg}) and for the oxygens of the pya ligands (g_{pya}) as being 1.30 and 0.8, respectively. The spherical coordinates of the ligating atoms (R_j, θ_j, ϕ_j) have been obtained from the optimised geometry of the europium complex. The energies of the Stark levels have been calculated using the Grominet program and have been compared with

the experimental ones. The root-mean-square deviation for this prediction has been calculated following the expression

$$\sigma = \left[\sum_i \frac{1}{k} \left(\frac{E_i^{\text{EXP}} - E_i^{\text{CALC}}}{E_i^{\text{EXP}}} \right)^2 \right]^{1/2} \times 100\%, \quad (2)$$

where E_i^{EXP} and E_i^{CALC} are the energies of the experimental and calculated Stark levels, respectively and the summation runs over the k Stark levels obtained from the emission spectrum. The σ parameter has been obtained for the cases where $n = 2, 3$ and 4 and have been compared in order to assign the number of water molecules in the first coordination sphere of the europium complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2.3.3. Energy transfer rates and quantum yield

The results obtained from the Sparkle model and INDO/S-CI have been used to calculate the energy transfer rates. The ligand-to-Eu(III) energy overall transfer rate W_{ET} was obtained according to the theoretical model developed [19,20], being written as the sum of three contributions given by the following expressions:

$$W_{\text{ET}}^{\text{mp}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' || U^{(\lambda)} || \alpha J \rangle^2 \quad (3)$$

which corresponds to the dipole– 2^{λ} pole mechanism ($\lambda = 2, 4$ and 6),

$$W_{\text{ET}}^{\text{dd}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)GR_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{\text{e.d.}} \langle \alpha' J' || U^{(\lambda)} || \alpha J \rangle^2 \quad (4)$$

corresponding to the dipole–dipole mechanism ($\lambda = 2, 4$ and 6), and

$$W_{\text{ET}}^{\text{ex}} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 (1 - \sigma_0)^2}{(2J+1)R_L^4} F \langle \alpha' J' || S || \alpha J \rangle^2 \sum_m \left| \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) s_m(k) \right| \phi' \right\rangle \right|^2 \quad (5)$$

corresponding to the exchange mechanism. In the above equations, J represents the total angular momentum quantum number of the rare earth ion, α specifies a given 4f spectroscopic term, G is the degeneracy of the ligand initial state and S_L is the electric dipole strength associated to the ligand transition $\phi \rightarrow \phi'$. The quantities $\langle || \rangle$ are reduced matrix elements of the unit tensor operators $U^{(\lambda)}$ [21] and R_L is the distance from the rare earth ion nucleus to the region of the ligand molecule where the ligand donor (or acceptor) state is localised. In Eq. (5), S is the total spin operator of the rare earth ion, μ_z is the z component of the electric dipole operator and s_m ($m = 0, \pm 1$) is a spherical component of the spin operator, both for the ligand electrons and σ_0 is a distance-dependent screening factor [22]. The matrix elements $\langle \phi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \phi' \rangle$ were calculated [22] from the molecular orbital wave functions given by the INDO/S-CI method [23]. $\Omega_{\lambda}^{\text{e.d.}}$ are the contributions of forced electric

dipole to the intensity parameters defined in [24]. The quantities γ_{λ} and F are given by

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} (3 || C^{(\lambda)} || 3)^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (6)$$

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (7)$$

where $\langle r^{\lambda} \rangle$ is the radial expectation value of r^{λ} for 4f electrons, $C^{(\lambda)}$ is a Racah tensor operator [25], the σ_{λ} 's are screening factors [26,27], γ_L is the ligand state bandwidth at half-height and Δ is the difference between the donor and acceptor transition energies involved in the transfer process.

The selection rules that can be derived from the above equations are the following: $J + J' \geq \lambda \geq |J - J'|$, for the mechanisms expressed by Eqs. (1) and (2), and $\Delta J = 0, \pm 1$, for the exchange mechanism by Eq. (5), in both cases $J' = J = 0$ being excluded. For the ligand, the selection rules can be derived from the electric dipole strength S_L and the matrix element of the coupled operators μ_z and s_m in Eq. (5).

The numerical solution of the rate equations describing the kinetics of the 4f–4f luminescence was determined according to the model developed in [20]. The normalized level populations, η_i , are described by a set of rate equations which have the general form:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = - \sum_{j=1, j \neq i}^N k_{ij} \eta_i + \sum_{j=1, j \neq i}^N k_{ji} \eta_j \quad (8)$$

where the indices i and j indicate the energy levels of the compound involved in the energy transfer process and $j \neq i$. k_{ij} or k_{ji} correspond to the transition rates from level i to j , or from level j to i , respectively, and N is the total number of states involved in the energy transfer mechanism. In the steady state regime, all the $d\eta_i/dt$ are equal to zero and the set of algebraic equations can be solved analytically in terms of the transition and energy transfer rates. In the present case, the rate equations were solved numerically by using the fourth order Runge–Kutta method with an adaptive integration step [20]. This set of coupled differential equations belongs to the initial value category, where the populations (η_i) at $t = 0$ were set equal to 1 for the ground state population and to zero for the other states. The total time of propagation was around 0.01 s and the initial step size was equal to the inverse of the largest transfer rate (approximately 10^{-9} s). The temporal dependence of these populations reaches the steady-state condition after 10^{-6} to 10^{-5} s, which are then used to calculate the relative emission intensity and the emission quantum yield, as well as the lifetime of the emitting state when desired [20].

3. Results and discussion

3.1. Characterisation and spectroscopic measurements

The IR spectra of the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Gd}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complexes show strong bands at 1610 and 1599 cm^{-1} , respectively, due to the anti-symmetric carbonyl stretch of the carboxylate group in the pya ligand, which is shifted from the 1729 cm^{-1} value found for the acid form. The spectra also shows features which indicate the coordination of water molecules, in agreement with our observation that no water is lost on heating at 90 °C in vacuum over P_2O_5 .

The absorption spectra of the $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Gd}(\text{III})$ complexes in ETOH show peaks at 267 and 271 nm, respectively, which are shifted from the 269 nm value for the free ligand. This corroborates the indicative of coordination shown through the IR spectra.

The luminescence spectrum of solid $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at room temperature (300 K) and 77 K is shown in Fig. 1. In complexes of this type, excitation in the absorption bands

belonging primarily to the ligands results in emission from the lowest excited state of $\text{Eu}(\text{III})$, $^5\text{D}_0$, to the components of the $^7\text{F}_j$ ground state ($j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ and 6). In this spectrum the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is approximately eight times more intense than the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition, resulting in a bright red emission, and the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition has a considerable intensity. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition presents a narrow line, indicating that there is only one site around the lanthanide ion in the complex. This data corroborate with the similar systems reported in the literature [8].

The emission spectrum of the $\text{Gd}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in the solid form, at 77 K, shows an emission band peaked at 543 nm, which is characteristic of a triplet state. This band is not observed on the emission spectrum of $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ indicating the energy transfer from the pya ligands to the $\text{Eu}(\text{III})$ ion is very efficient.

From the emission spectrum shown in Fig. 1, we have determined the experimental intensity parameters Ω_2 and Ω_4 by using the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transitions, respectively, and by expressing the emission intensity $I =$

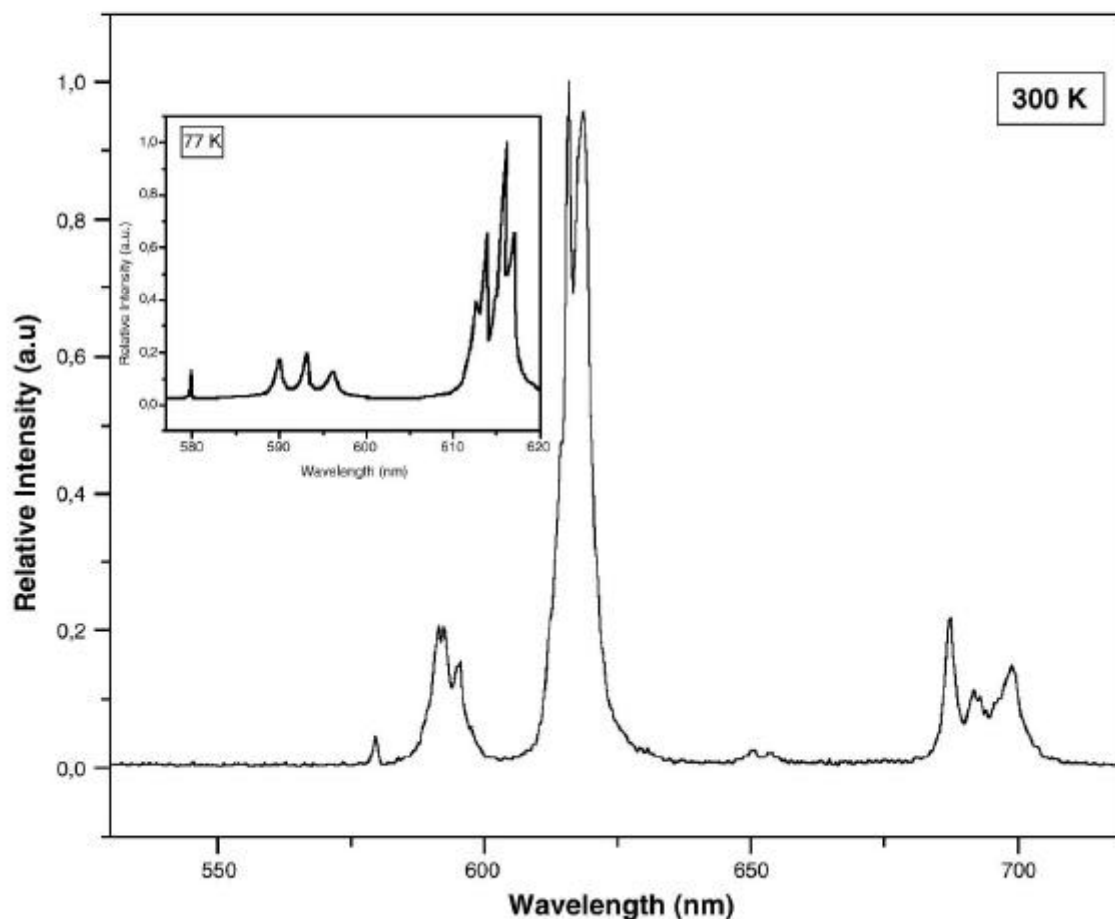


Fig. 1. The emission spectra of $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at room temperature and 77 K.

Table 1

Theoretical and experimental intensity parameters and coefficients of spontaneous emission of $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	Experimental	Theoretical
$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{4,2,1,0}$)	448	–
$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	7.3	5.8
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	5.1	2.8

$\hbar\omega/\Delta E$ in terms of the surface under the emission curve. Here $\hbar\omega$ is the transition energy, A is the corresponding coefficient of spontaneous emission and N is the population of the emitting level ($^5\text{D}_0$). The magnetic dipole allowed transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ was taken as the reference. The total radiative decay rate, A_{rad} , is given by

$$A_{\text{rad}} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle ^7\text{F}_J || U^{(\lambda)} || ^5\text{D}_0 \rangle^2 \quad (9)$$

where $\lambda = 2, 4$ and 6 and $J = 0, 2$ and 4 . The appropriate reduced matrix elements of Eq. (9) were taken from [21] and an average index of refraction equal to 1.5 was used in the Lorentz local field correction (χ) which enters in the expression for A_{rad} . The procedure for the calculation of the theoretical intensity parameters, Ω_{λ} , is described in literature [28,29].

Table 1 shows the comparison between theoretical and experimental parameters Ω_{λ} , where the contributions of the electric dipole and dynamic coupling mechanism are compared.

Fig. 2 shows a comparison between the experimental and the theoretical absorption spectra. The theoretical spectrum fits satisfactorily the experimental one in respect to the position of the main peaks, although displaying a small systematic blue shift, which may be mainly due to solvent effects,

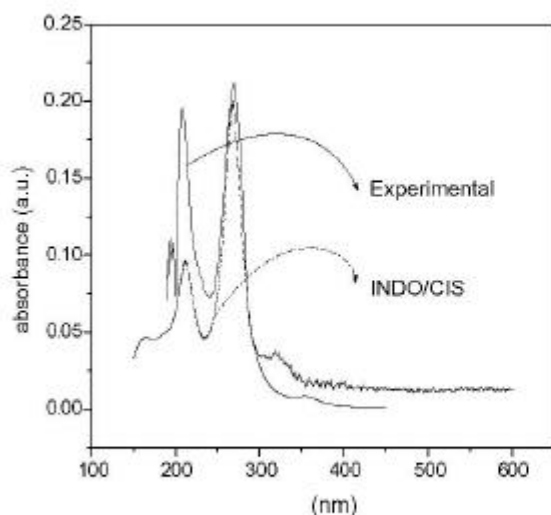


Fig. 2. The experimental and calculated spectra from input geometry SMLC/AM1 to INDO/CIS.

Table 2

Spherical atomic coordinates for the coordination polyhedron of $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	Atoms	R	θ	ϕ
Water	O1	2.769	90.0	0.00
	O2	2.676	90.0	106.1
	O3	2.581	111.1	-51.7
pya	O4	2.256	123.8	-129.5
	N5	2.656	163.6	-182.4
	O6	2.256	32.1	-87.1
	N7	2.590	37.0	-64.7
	O8	2.279	100.5	-113.4
	N9	2.540	79.9	0.68

which have not been considered in the calculation. The theoretical spectrum was calculated for a molecule in vacuum whereas the observed spectrum was obtained for ethanolic solutions of the complex. The relative intensities of the peaks have been qualitatively reproduced, as shown in Fig. 2.

3.2. Optimised geometry

Table 2 shows the optimised atomic coordinates, as determined by the Sparkle model for the coordination polyhedron of the complex, which is formed by the oxygens and nitrogens from the three pya ligands and three oxygens from the water molecules. The polyhedron of the complex is a distorted tricapped trigonal prism as shown in Fig. 3.

3.3. Prediction of the number of water molecules

It has been obtained that $\sigma = 8.27\%$ for $n = 2$, $\sigma = 6.60\%$ for $n = 3$ and $\sigma = 10.96\%$ for $n = 4$. The Stark

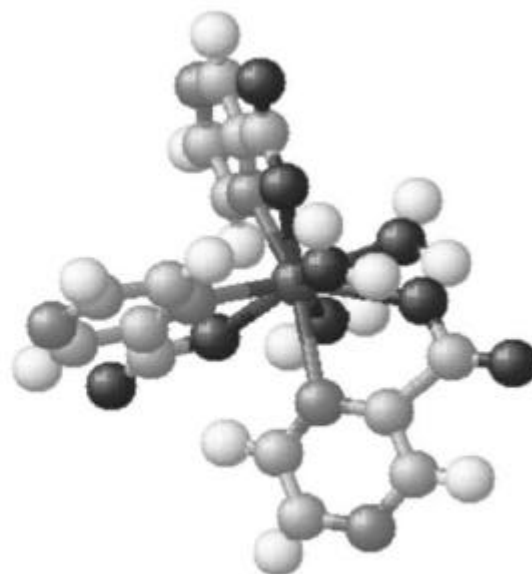


Fig. 3. Calculated ground state geometry of the complex $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

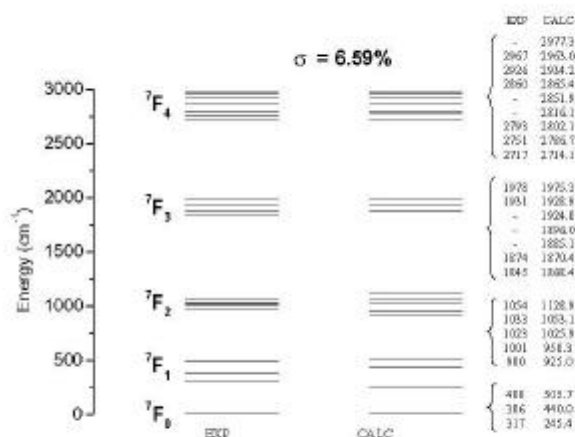


Fig. 4. Comparison between the experimental Stark levels and the calculated ones for $\text{Eu}(\text{pyA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for $n = 3$.

levels have been predicted for the complexes studied and the best result (smallest σ) was obtained for $n = 3$, suggesting that this complex can be written as $\text{Eu}(\text{pyA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The comparison between the experimental and calculated Stark levels for the best prediction is shown in Fig. 4, where it also included the energy values of these levels. In Fig. 4 only the theoretical Stark levels which have been associated to the corresponding experimental ones are plotted. It has been considered only the manifolds $7F_1$, $7F_2$, $7F_3$ and $7F_4$, once both the experimental and calculated energies for the manifold $7F_0$ are set to zero.

3.4. Modelling of the energy transfer process

The experimental and theoretical transition energies of the singlet and triplet states and the theoretical oscillator strengths for the singlet transitions are presented in Table 3. These transitions have a $\pi^* \leftarrow \pi$ character and the experimental triplet energy was obtained by measuring the phosphorescence at 77 K in the complex $\text{Gd}(\text{pyA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. There is a good agreement between theory and experiment.

The experimental energies of the singlet and triplet states were used to set up the right part of the diagram shown in Fig. 5. The ligand-to-metal energy transfer may occur through either the singlet or triplet ligand states. There are three 4f states that show appropriate resonance conditions

Table 3

Experimental and theoretical transition energies (in cm^{-1}) of the singlet and triplet states and the theoretical oscillator strength for the singlet transitions is given in parentheses

Singlet		Triplet	
Experimental ^a	Theoretical	Experimental ^b	Theoretical
37,453	37,465 (1.26)	18,444	18,967

^a Absorption spectra in H_2O at 293 K.

^b Phosphorescence data at 77 K for $\text{Gd}(\text{pyA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

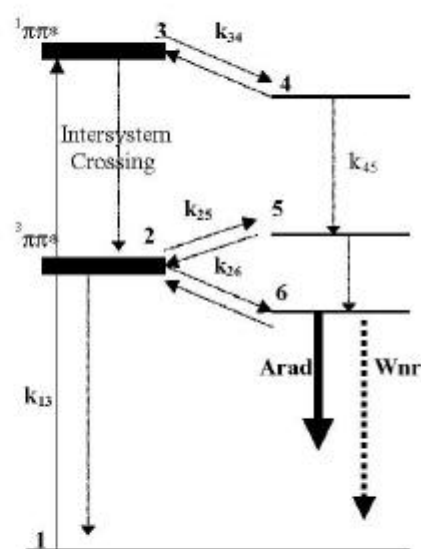


Fig. 5. Diagram of the most probable states to be involved in the energy transfer process in $\text{Eu}(\text{pyA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, with their numbering scheme. The solid and dashed arrows represent radiative (rate A_{rad}) and non-radiative (rate W_{nr}) processes, respectively.

with the ligand excited states. The choice of $5D_0$, $5D_1$ and $5D_4$ results from favourable resonance conditions and from the selection rules discussed above.

The parameters needed to calculate the energy transfer rates and emission quantum yield have been obtained from the experimental structures and from spectroscopic calculations. The following parameters were obtained for $\text{Eu}(\text{pyA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $R_L = 4.2 \text{ \AA}$ (calculated by using Eq. (9) of [19]), $\nu_{\text{triplet}} = 3704 \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{rad}} = 448 \text{ s}^{-1}$, taken as the sum of the spontaneous emission coefficients of the transitions $5D_0 \rightarrow 7F_{0,1,2,4}$; $\tau^{-1}(5D_0) = 4762 \text{ s}^{-1}$; the theoretical value of the z -component of the electric dipole matrix element in Eq. (5) is $1.77 \times 10^{-36} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$; the dipole-dipole contribution to the energy transfer rates was calculated by using the following theoretical values for $\Omega_{\lambda}^{e,d}$ (in 10^{-20} cm^2): $\Omega_2^{e,d} = 0.18$, $\Omega_4^{e,d} = 0.40$ and $\Omega_6^{e,d} = 0.45$. A value of 10^6 s^{-1} was assumed for all the non-radiative decay rates among the 4f–4f transitions. The screening factors were taken as: $\sigma_0 = 0.979$, $\sigma_2 = 0.6$, $\sigma_4 = 0.139$ and $\sigma_6 = -0.1$. The back-transfer rates were obtained by multiplying the energy transfer rate by the Boltzmann factor $e^{-|\Delta|/k_B T}$ at room temperature. The direct transfer rate to the $5D_0$ level was calculated assuming a factor of thermal population equal to 0.17, at 300 K, for the $7F_1$ manifold and an energy difference $\Delta = E(\text{triplet}) - [E(5D_0) - E(7F_1)]$.

Table 4 presents the energy transfer and back-transfer rates for $\text{Eu}(\text{pyA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The arrows indicate the direction of the energy transfer. The energy transfer rates are larger for the $5D_0$ and $5D_1$ levels, for which the exchange mechanism dominates, than for the $5D_4$ levels, for which the dipole-dipole mechanism is the most important one.

Table 4
Calculated energy transfer rates of $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ligand state (cm^{-1})		4f state (cm^{-1})	Transfer rate (s^{-1})	Back-transfer rate (s^{-1})
Triplet (18444)	$\rightarrow$	$^5\text{D}_0$ (17300)	$k_{20} = 1.73 \times 10^8$	$k_{02} = 1.78 \times 10^5$
Triplet (18444)	$\leftarrow$	$^5\text{D}_1$ (19000)	$k_{32} = 3.34 \times 10^9$	$k_{23} = 2.36 \times 10^8$
Singlet (37453)	$\rightarrow$	$^5\text{D}_4$ (27600)	$k_{34} = 6.64 \times 10^{10}$	k_{43} is insignificant

^a Dipole-dipole mechanism.

Typical values of the remaining transfer rates were assumed to be identical to those found for coordination compounds, namely, $k_{13} = \phi = 10^4$, $k_{21} = 10^5$, $k_{32} = 10^8$ and $k_{31} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ [20]. The numerical solution of the rate equations, Eq. (8), yielded the time dependence of each state population, which after achieving the steady-state regime, were used to calculate the emission quantum yield. The designed compound $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has an optimum emission quantum yield of 9.2%, indicating that non-radiative rates in the ligand are indeed quite high for this compound as expected, since O–H oscillators are important luminescence suppression pathways.

4. Conclusions

The IR and UV-Vis absorption spectra as well as the luminescence measurements provide evidence that metal ion is coordinated to the pya ligand. The optimised geometry has been used to predict the UV-Vis absorption spectrum through the INDO/S-CI method. When compared to the experimental spectrum, the theoretical one has shown the same number of peaks and the relative intensities of them have been qualitatively reproduced.

The comparison between the σ values obtained for the prediction of the Stark levels suggests that the number of water molecules in the first coordination sphere of the europium complex is three and the complex can be written as $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

In our opinion the good agreement found between theoretical and experimental values in Table 1 reflects the fact that the approximate structure assumed for the first coordination sphere is close to the real one and reflects also the reliability of the model used in the theoretical calculations.

Upon UV excitation, $\lambda_{\text{exc}} \approx 270 \text{ nm}$, the pya ligand sensitises the luminescence of the $\text{Eu}(\text{III})$ ion, but the luminescence lifetime, $\tau(^5\text{D}_0)$, and the calculated quantum yield is quite low compared to the similar compounds in the literature [30]. The fact that the O–H oscillators are important luminescence suppression pathways, makes the hydrated compound a poor candidate for an efficient light converter.

Acknowledgements

The authors acknowledge CAPES and CNPq (Brazilian agencies) for financial support.

References

- [1] J.-C.G. Bunzli, P. Froidevaux, C. Piguet, *New J. Chem.* 19 (1995) 611.
- [2] J.-C. Bunzli, in: G.R. Choppin, J.-C. Bunzli (Eds.), *Lanthanide Probes in Life, Medical and Environmental Science*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [3] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.* 52 (2) (1990) 299.
- [4] M. Pietraszkiewicz, J. Karpink, A.K. Rout, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 563.
- [5] C. de Mello Donegá, S.A. Júnior, G.F. de Sá, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1996) 1199.
- [6] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- [7] N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casti, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 67 (1) (1995) 135.
- [8] (a) M.E. Mesquita, G.F. de Sá, M.A.B. Lopes, O.L. Malta, *J. Chem. Res.* (S) (1996) 120;
(b) G.F. de Sá, L.H.A. Nunes, O.L. Malta, *J. Chem. Res.* (S) (1992) 78;
(c) G.F. de Sá, F.R.G. e Silva, O.L. Malta, *J. Alloys Comp.* 207 (1994) 457.
- [9] G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, A.S.L. Gomes, *J. Chem. Res.* (S) (1994) 234.
- [10] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349.
- [11] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Mol. Eng.* 7 (1997) 293.
- [12] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Química Nova* 21 (1998) 51.
- [13] M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [14] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Aided Mol. Des.* 4 (1990) 1.
- [15] M.C. Zerner, *ZINDO manual*, QTP, University of Florida, Gainesville, FL 32611 (1990).
- [16] H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover, New York, 1975.
- [17] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27;
O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 353.
- [18] R.Q. Albuquerque, G.B. Rocha, O.L. Malta, P. Porcher, *Chem. Phys. Lett.* 331 (2000) 519.
- [19] O.L. Malta, F.R.G. e Silva, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 1593.
- [20] O.L. Malta, F.R.G. Silva, R. Longo, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 518.
- [21] W.T. Curnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, *Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* , Argonne National Laboratory Report, unnumbered, 1977.
- [22] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr., A.M.V. de Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 1.
- [23] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1835.
- [24] F.R. Gonçalves e Silva, Ph.D. Dissertation, DQF-UFPE, Brazil, 1999; F.R. Gonçalves e Silva, Dissertation Masters degree, DQF-UFPE, Brazil, 1995.

- [25] A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, New Jersey, 1975.
- [26] D.J. Newman, D.C. Price, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** (1975) 2985.
- [27] M. Faucher, D. Garcia, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5451.
- [28] N.B. da Costa Jr., R.O. Freire, M.A.C. dos Santos, M.E. Mesquita, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **545** (2001) 131.
- [29] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 587.
- [30] G.F. de Sá, L.H.A. Nunes, O.L. Malta, *J. Chem. Res. (S)* (1992) 78.



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Solid State Chemistry 171 (2003) 183–188

JOURNAL OF
SOLID STATE
CHEMISTRY

<http://elsevier.com/locate/jssc>

Synthesis, sparkle model, intensity parameters and spectroscopic studies of the new $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex

M.E. de Mesquita,^{a,*} S.A. Júnior,^b N.B.C. Júnior,^a R.O. Freire,^a F.R.G. e Silva,^c
and G.F. de Sá^b

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49.100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

^bDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.590-470, Recife, PE, Brazil

^cDepartamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal-RN, Brazil

Received 6 June 2002; received in revised form 1 August 2002; accepted 17 November 2002

Abstract

We report the synthesis, characterization, spectroscopic properties, structure prediction and intensity parameters of the $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ ($\text{fod} = 6,6,7,7,8,8,8\text{-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octadionate}$ and $\text{phen-NO} = 1,10\text{-phenanthroline N-oxide}$). Both the elementary analysis and the IR vibrational data are consistent with the formula of the cited complex. The absorption spectrum in ethanol shows a maximum at 272 nm, which is shifted from 293 nm in relation to $\text{Eu}(\text{fod})_3$. This is an indication of the coordination of phen-NO. The emission spectra at room temperature and at 77 K show a very high intensity for the hypersensitive ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition, pointing to a highly polarizable chemical environment around the Eu^{3+} ion. The complex has a decay time, τ , lower than the $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It can be attributed to a considerable resonance of the ligand triplet with the excited levels of the lanthanide ion. The sparkle and INDO/S-CI models were used to calculate the structure and electronic spectrum of this complex. Good agreement between theoretical and experimental UV absorption spectra has been obtained. Structural data were used to perform theoretical predictions of the Judd–Ofelt intensity parameters ($\Omega_2, \lambda = 2, 4$), the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ intensity ratio and ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition splitting using the simple overlap model. The satisfactory results obtained are an indication that the models used can lead to reliable prediction of the structure and $4f-4f$ intensities.

© 2003 Elsevier Science (USA). All rights reserved.

Keywords: Luminescence; Intensity parameters; Sparkle model

1. Introduction

The design of luminescent lanthanide complexes has been intensively studied in the past decade, in particular with regard to the applications to highly efficient light conversion molecular devices (LCMD) as described by Lehn [1]. This interest is motivated by the possibility to use such complexes as luminescent materials, as solvent extraction agents, NMR shift reagents, as well as laser materials [2,3]. To function as an LCMD several processes must be present: (I) Ligand absorption, (II) an efficient ligand to metal energy transfer, (III) efficient luminescence of the metal ion.

Besides the synthesis and experimental investigation of the photophysical properties of new lanthanide complexes, our group has been successfully developing theoretical models to determine the coordination geometry of lanthanide complexes [4–7], the position and nature of the ligand excited states in the correspondent complexes [4–7], the $4f-4f$ intensity parameters [4–7], the ligand-to-lanthanide ion energy transfer rates [4], and the luminescence quantum yields [5]. The synthesis and characterization of $\text{Ln}(\text{fod})_3$ with 1-10-phenanthroline (phen) and 2,2'-bipyridyl (bipy) have been reported in the literature [8].

In the present paper we will describe the synthesis, characterization, spectroscopic, and photophysical properties theoretically and experimentally, as well the structure and quantum yield (q) calculations of the new $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex ($\text{fod} = 6,6,7,7,8,8,8$,

*Corresponding author. Fax: +55-79-212-6684.

E-mail address: mesquita@ufs.br, re@infonet.com.br (M.E. de Mesquita).

8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octadionate and phen-NO – 1,10-phenanthroline N-oxide). The sparkle model for lanthanide complex within the AM1 approach (SMC/AM1) [9,10], was used to calculate the geometry of this complex. From the determined geometry, sparkle was replaced by a point charge, $+3e$, to account for the charge of the lanthanide ion. The electronic spectrum of the complexed ligands coordinated to the lanthanide was then calculated by the INDO/S-CI method [11]. Furthermore, the theoretical and experimental intensities of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,4}$ transitions of the Eu(III) ion in the complex $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ are analyzed and discussed. The experimental analysis of the Ω_2 and Ω_4 intensity parameters will be made through the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions taking as reference the magnetic dipole $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition. The theoretical analysis of these parameters is based on the simple overlap model (SOM) for the ligand field and the average energy denominator method to treat the forced electric dipole contribution to the intensities. The dynamic coupling mechanism is also taken into account on the basis of the point dipole ligand polarization approximation [12].

2. Experimental details

2.1. Synthesis

The $\text{Eu}(\text{fod})_3$ complex and 1,10-phenanthroline monohydrate 99.99% were purchased from Aldrich and used as received. The ligand phen-NO was prepared following the method reported by Corey et al. [13], and was characterized by C, H, N microanalysis, melting point, IR vibrational and UV visible spectroscopic analysis and gas chromatography. The complex $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ was prepared by adding 40 mL of a warm ethanolic solution of phen-NO (1 mmol) to an ethanolic solution containing 1 mmol of $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The pure product was obtained by repeated crystallization from ethanol and dried over P_2O_5 under reduced pressure (less than 1 mmHg). The chemical analytical data for the complex indicates that the formula of the complex corresponds to $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ as expected. The complex was characterized by means of chemical analysis, IR vibrational and UV visible absorption spectroscopy, luminescence spectroscopy, and excited state lifetimes.

2.2. Spectroscopic measurements

The IR spectrum was recorded using a KBr pellet and a spectrophotometer ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), BRUKER model IFS 66. The absorption spectrum was recorded on a Perkin Elmer LAMBDA 6 UV visible spectrophotometer.

For the excitation and luminescence spectra the sample was excited using a 150 W xenon lamp. The appropriate wavelengths were selected by a 0.25 monochromator (Jobin Yvon model H-10). The emission spectra were analyzed using a Jobin Yvon double monochromator, model U-1000 and the fluorescence signal detected by a water-cooled RCA C31034-02 photomultiplier was processed by a Jobin Yvon Spectralink system. The signal excitation spectra were recorded by an EG&G Princeton Applied Research Boxcar, a Gated Integration model 4422 and processed by a model 4402. The lifetime measurement was made at 298 K using a nitrogen laser for excitation model VSL-337ND of Laser Science Inc. and the same Boxcar system for data acquisition described previously [14]. The quantum yield of the Eu^{3+} complex was determined by comparison with standard phosphors ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$), the efficiencies of which have previously been determined by absolute measurements. This method provides absolute efficiencies while avoiding absolute measurements and has been described in detail [15].

3. Theoretical details

3.1. Ligand-rare earth ion energy transfer rate

The procedure to obtain the ligand-rare earth ion energy transfer rates follows three steps. For step (i) the SMC/AM1 (sparkle model for lanthanide compounds/Austin Model 1) method [16] has been used to determine the molecular structure of the $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex. The set of parameters for the sparkle species has been presented elsewhere [9] and includes the Gaussian functions for the core-core repulsion interaction according to the AM1 method [9]. For step (ii) the INDO/S-CI (intermediate neglect of differential overlap/singlet configuration interaction) method [17] implemented in the ZINDO program [18] has been used to calculate the transition energies and oscillator strength of the ligands in the presence of a $3+$ point charge [9]. By using the results obtained in steps (i) and (ii), the energy transfer rates between the ligands and the lanthanide ion in step (iii) were obtained with a model recently developed in our group which includes the direct and exchange Coulomb interactions in the perturbation operator [19,20].

3.2. Quantum yield

The numerical solution of the rate equations describing the kinetics of the $4f-4f$ luminescence was carried out according to the model developed in Ref. [21]. These numerical solutions of the rate equations yield the time dependence of the energy level populations, which reach the steady-state regime after 10^{-6} – 10^{-5} s. These

steady-state populations were then used to calculate the emission quantum yield which is given by the following equation.

$$q = \frac{A_T \eta_2}{\phi \eta_1} \quad (1)$$

where the sub-indices 1 and 2 indicate the ground state and the emitting level (5D_0), in the complex, A_T is the sum of the coefficient for spontaneous emission for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,4}$ transitions and ϕ is the pumping rate.

4. Results and discussion

The IR spectrum of the $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex provides evidence that the metal ion is coordinated to via the NO group. The N–O stretching frequencies shift from 1273 and 1257 to 1344 and 1279 cm^{-1} , respectively. The coordination is also confirmed by the UV visible absorption spectrum. Furthermore, the vibrational spectrum shows there are no water molecules coordinated to the Eu^{3+} ion. If it is assumed that other phenanthroline is also coordinated the coordination number would be 8 for this complex, the same as for the $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ previously studied [8].

The absorption spectrum of $\text{Eu}(\text{fod})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ recorded in ethanol shows an intense band in the UV region with a maximum at 290 nm [22], but it has shifted to a lower wavelength (272 nm) with a higher intensity in the new $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex.

The luminescence spectrum of solid $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ at 298 K is shown in Fig. 1. The luminescence spectrum of the Eu^{3+} ion in the complex is due to the transition from the 5D_0 excited state to the 7F ground state manifold. The substitution of water for phen-NO in the first coordination sphere of the europium complex results in an increase in the intensities of the Eu^{3+} ion transitions, as is most evident for the hypersensitive $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition. The high intensity can be associated with the low symmetry of the site. Some evidence

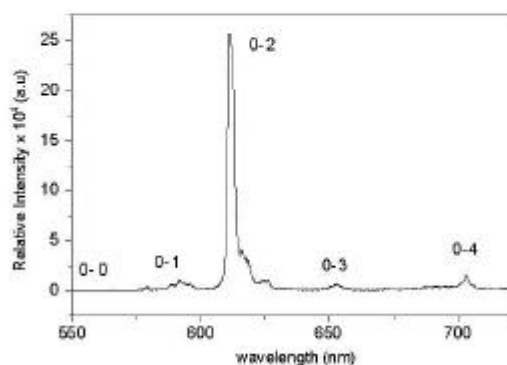


Fig. 1. Luminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$) of $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ in the solid at 300 K.

Table 1
Spheric atomic coordinates for coordination polyhedron of the $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex

Atoms	$r (\text{\AA})$	$\theta (^{\circ})$	$\phi (^{\circ})$
Eu	0	0	0
O ₁ -fod	2.381	90	0
O ₂ -fod	2.418	90	245.878
O ₃ -fod	2.395	62.185	276.241
O ₄ -fod	2.379	86.385	210.197
O ₅ -fod	2.391	144.452	138.108
O ₆ -fod	2.378	143.858	287.114
N ₁ -phen-NO	2.745	69.958	320.379
O ₇ -phen-NO	2.402	17.944	256.852

of this low splitting of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition is shown in the spectrum of the $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex shown in Fig. 1. In the analogous $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ complex, the square-antiprismatic coordination may be assigned to the eight coordinate adducts. The SMLC optimization with AM1 method predicts C_1 for the point group of the $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ complex.

Although no crystal structure was obtained, the application of the SMLC/AM1 model for other system has been satisfactory [6,10,11]. We have thus applied it to the predict ion of the geometry of $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$, and have used this as the input geometry into INDO/S-CI in order to predict the electronic absorption spectrum.

Table 1 shows the atomic coordinates for the coordination polyhedron of the complex as determined by the sparkle model. The coordination sphere is composed of the six bonding oxygens from the three fod ligands and one oxygen and one nitrogen from the phen-NO. The polyhedron of the complex is a distorted square-antiprism as shown in Fig. 2.

From the emission spectrum shown in Fig. 1, we have determined the experimental intensity parameters Ω_2 and Ω_4 by using the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions, respectively, and by expressing the emission intensity $I = \hbar\omega A_{\text{rad}} N$ in terms of the areas under the emission curve. Here $\hbar\omega$ is the transition energy, A_{rad} is the corresponding coefficient of spontaneous emission and N is the population of the emitting level (5D_0). The magnetic dipole allowed transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ was taken as the reference. The A_{rad} are given by

$$A_{\text{rad}} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle ^7F_J | U^{(\lambda)} | ^5D_0 \rangle^2 \quad (2)$$

The appropriate reduced matrix elements of Eq. (2), were taken from Ref. [23], and an average index of refraction equal to 1.5 was used in the Lorentz local field correction which enters in the expressions for the coefficients of spontaneous emission. The procedure for the calculation of the theoretical intensity parameters, Ω_{λ} , are described in Refs. [7,12].

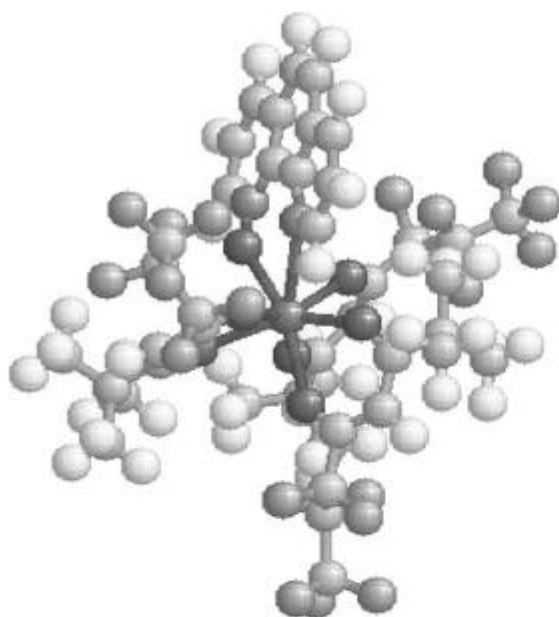


Fig. 2. Calculated ground state geometry of the complex $\text{Eu}(\text{fod})_3$ phen-NO.

Table 2
Experimental and theoretical values of the Ω_2 , Ω_4 and A_{rad} obtained from emission spectrum of the $\text{Eu}(\text{fod})_3$ phen-NO complex

	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{4,3,2,1,0}$)	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)
Experimental	872	24.5	13.4
Theoretical	—	21.9	2.76

Intensity parameters were calculated from the structural data in Table 1 and the theoretical procedure described in Ref. [4]. The polarizability, α , and the charge transfer factor, g , were treated as freely varying parameters. These quantities should act in the sense of reproducing the best effects of the chemical environment on the rare earth ion. Table 2 presents the values of the charge factors and polarizabilities used to obtain the Ω_2 and Ω_4 theoretical parameters. The g 's and α 's are restricted to ranges of physically acceptable values.

In Fig. 3 is shown a comparison between the experimental and the calculated spectra from the input geometry SMLC/AM1 to INDO/S-CI. The predicted spectrum fits the experimental one with respect to the number of main maxima and relative intensity, although displaying a systematic blue shift, which may be due mainly to solvent effects, which have not been considered in the calculation. The theoretical spectrum was calculated for a molecule in vacuum whereas the observed spectrum was obtained for ethanolic solutions of the complex.

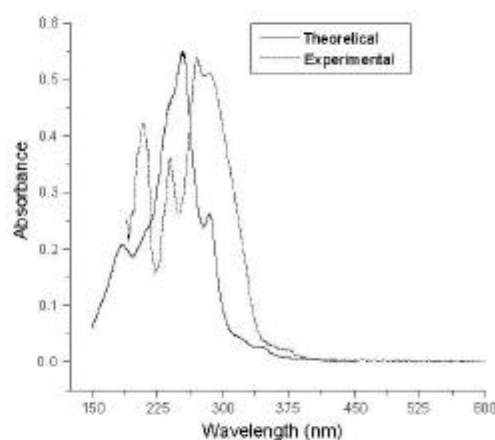


Fig. 3. The experimental and the calculated spectra from input geometry SMLC/AM1 to INDO/S-CI.

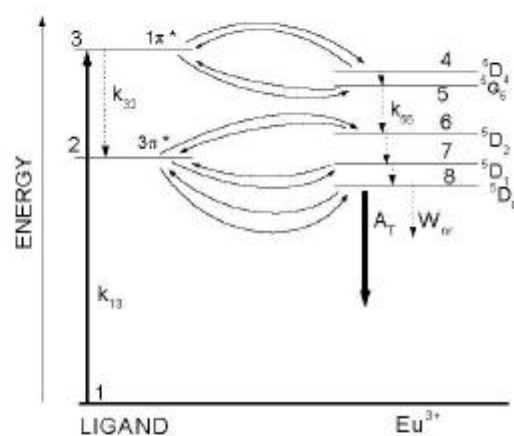


Fig. 4. Energy level diagram for the $\text{Eu}(\text{fod})_3$ phen-NO complex showing the most probable channels for the intramolecular energy transfer process. The solid and dashed arrows represent radiative (rate A_{rad}) and non-radiative (rate W_{nr}) processes, respectively. The pumping rate is k_{13} and k_{32} is the intersystem crossing rate.

An energy level diagram for the compound $\text{Eu}(\text{fod})_3$ phen-NO is shown in Fig. 4. The UV absorption takes place through the fod and phen-NO ligands. The experimental energies of the singlet and the theoretical energy of the triplet were used to set up the right part of the diagram shown in Fig. 4. In this model, ligand-to-metal energy transfer may occur through either the singlet or triplet ligand states. There are five $4f$ states that show appropriate resonance conditions with the ligand excited states. The choice of 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5G_6 and 5D_4 results from favorable resonance conditions and from the selection rules discussed in Refs. [19,20]. The figure also labels the energy levels involved in the

Table 3
Calculated values for the energy transfer rates in the Eu(fod)₃phen-NO complex

Ligand state (cm ⁻¹)	4f state (cm ⁻¹)	Transfer rate	Back-transfer rate
Triplet (22711) →	⁵ D ₀ (17300)	$k_{28} = 3.46 \times 10^8$	$k_{82} \approx 0$
Triplet (22711) →	⁵ D ₁ (19000)	$k_{27} = 1.376 \times 10^{10}$	$k_{72} = 288.1$
Triplet (22711) →	⁵ D ₂ (21500)	$k_{26} = 2.18 \times 10^{10}$	$k_{62} = 6.78 \times 10^4$
Singlet (27027) →	⁵ G ₆ (26750)	$k_{35} = 2.56 \times 10^{6b}$	$k_{53} = 6.84 \times 10^5$
Singlet (27027) ←	⁵ D ₄ (27600)	$k_{45} = 9.79 \times 10^{6b}$	$k_{54} = 6.38 \times 10^5$

^a Dipole-2nd pole mechanism.

^b Dipole-dipole mechanism.

mechanism as well as transfer and transition rates involved (k_{ij}).

Table 3 presents the theoretical values of the forward and back-transfer rates calculated. The arrows in this table indicate the direction of the energy transfer and the energy level labelling is presented in Fig. 4. The forward transfer rate to the ⁵D₀ level was calculated by assuming a thermal population factor equal to 0.17, at 300 K, for the ⁷F₁ manifold and an energy difference $\Delta = E(\text{triplet}) - [E(^5D_0) - E(^7F_1)]$. The parameters used in the calculations of the transfer rates were obtained from the luminescence spectra, lifetime measurements and sparkle model (structural data and ligand matrix elements). The parameters for Eu(fod)₃phen-NO were $R_L = 3.92 \text{ \AA}$ (average value), $\gamma_{\text{triplet}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$, $A_T = 872 \text{ s}^{-1}$ and the theoretical value used for the z-component of the electric dipole matrix element (Eq. (19) in Ref. [4]), was $4.38 \times 10^{-36} \text{ (e.s.u.)}^2 \text{ cm}^2$. The inverse of the ⁵D₀ (Eu³⁺) level lifetime ($1/\tau$) was set to 2114 s^{-1} . In addition, the multipolar contributions to the transfer rates were calculated by using the following theoretical values for $\Omega_a^{\text{e.d.}}$ (in 10^{-20} cm^2): $\Omega_2^{\text{e.d.}} = 0.2$, $\Omega_4^{\text{e.d.}} = 0.23$ and $\Omega_6^{\text{e.d.}} = 0.39$. It should also be noticed that the back-transfer rates were calculated by multiplying the forward transfer rates by the Boltzmann factor $e^{-|\Delta|/k_B T}$ at room temperature. We also have assumed that the value of the non-radiative decay rate of the 4f–4f transitions within a 4f^N electronic configuration is 10^6 s^{-1} , which corresponds to the decay from the ⁵D₁ to the ⁵D₀ level. The following values for the screening factors were assumed for these compounds, $\sigma_2 = 0.6$, $\sigma_4 = 0.139$, $\sigma_6 = -0.1$ and $\sigma_0 = 0.989$ [9].

The energy transfer rates are higher for the ⁵D₀ and ⁵D₁ levels, where the exchange interaction dominates, than for the higher excited 4f levels, where the multipolar interactions are the most important ones. The multipolar interactions include the dipole dipole and dipole-2nd-dipole mechanisms.

The measured emission quantum yield for the Eu³⁺ ion was 43% for the Eu(fod)₃phen-NO complex at room temperature. To compare theory with experiment, the numerical solution of the rate equations has been performed and the steady-state populations have been obtained for all the energy levels involved in the energy

transfer process shown in Fig. 4. These populations were then employed in Eq. (1) to obtain the theoretical emission quantum yields. The calculations were performed by using the values of the energy transfer rates presented in Table 3 and also the following values of decay rates, $k_{21} = 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_{32} = 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{31} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ and $k_{13} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ [21]. We found an optimum emission quantum yield of 41% for the Eu(fod)₃phen-NO complex, which is in good agreement with the experimental one.

The luminescence lifetime of solid Eu(fod)₃2H₂O showed a value of 0.62 ms compared with the new Eu(fod)₃phen-NO complex, for which obtained a decay time τ of 374 μs . The results clearly show that the substitution of the water molecules by phen-NO leads to lower decay times. This can be attributed to a considerable resonance of the ligand triplets (fod and phen-NO) with the excited levels of the Eu³⁺ ion in the Eu(fod)₃phen-NO complex making an energy back-transfer of the Eu → ligand. Furthermore the dominant non-radiative processes related to ⁵D₀ can be associated to an excited level of the charge transfer Eu ← ligand [25].

5. Conclusions

The IR and UV visible spectra as well as the luminescence measurements provide evidence that metal ion is coordinated to the ligands fod and phen-NO.

The low decay times of the Eu(fod)₃phen-NO complex can be associated with the energy back-transfer of the Eu → ligand. This can justify the lower quantum yield q compared with the similar complex [24].

We have studied theoretically the structure of the new Eu(fod)₃phen-NO complex using an improved version of the sparkle model [12]. The UV absorption spectrum was calculated through excited state levels obtained from the INDO/S-CI model. The absorption spectrum of the complex obtained has been reproduced well by the theory, providing confidence in the validity of the structure model used for the theoretical calculation [26]. The same numbers of peaks and the relative intensities sorted in the simulation of the absorption spectrum have

stimulated the calculation of the Judd Ofelt intensity parameters using the SOM. The results for Ω_2 indicate that the dynamic coupling mechanism is dominant and, therefore, that lanthanide ion is in a highly polarizable chemical environment.

Acknowledgments

The authors thank CNPq (Brazilian agency) and FAPESP (state agency) for financial support. One of us (M.E. Mesquita) thanks Prof. A. M. Simas for the possibility to use the ZINDO program.

References

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304.
- [2] J.C. Bunzli, E. Moret, V. Foiset, K.J. Schenk, W. Mingzha, J. Linpei, *J. Alloys Compd.* 207/208 (1994) 107.
- [3] M. Li, P.R. Selvin, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8132.
- [4] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Parias Jr., A.V.M. de Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.
- [5] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, C. de Melo Donegá, S. Alves Jr., *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 233.
- [6] H.J. Batista, A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, N.K. Ito, L.C. Thompson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3542.
- [7] G.B. Rocha, M.E. de Mesquita, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Mater. Sci. Forum* 315 (1999) 400.
- [8] K. Iftikhar, M. Sayeed, N. Ahmad, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 80.
- [9] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Mol. Eng.* 7 (1997) 293.
- [10] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Quim. Nova* 21 (1998) 51.
- [11] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1835.
- [12] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 587.
- [13] E.J. Corey, A.L. Borror, T. Flia, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 88.
- [14] M. Pietraszkiewicz, J. Karpink, A.K. Rout, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 563; G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, A.S.L. Gomes, *J. Chem. Res. (S)* (1994) 234.
- [15] C. de Melo Donegá, S.J.L. Ribeiro, F.R. Gonçalves e Silva, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1727.
- [16] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349.
- [17] J.E. Riedley, M.C. Zerner, *Theor. Chem. Acta* 32 (1973) 111.
- [18] M.C. Zerner, *ZINDO Manual*, QTP, University of Florida, Gainesville, FL, 1990, p. 32611.
- [19] O.L. Malta, *J. Lumin.* 71 (1997) 229.
- [20] F.R. Gonçalves e Silva, O.L. Malta, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 427.
- [21] O.L. Malta, F.R. Gonçalves e Silva, R. Longo, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 518.
- [22] L.S. Villata, E. Wolcan, M.R. Feliz, A.L. Capparelli, *J. Photochem. Photobiol.* 115 (1998) 185.
- [23] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Report-Argonne National Laboratory, 1977.
- [24] C. de Melo Donegá, S.A. Júnior, G.F. de Sá, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 422.
- [25] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- [26] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa Cruz, E.F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.



Synthesis, spectroscopic studies and structure prediction of the new $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex

M.E. de Mesquita ^{a,*}, S.A. Júnior ^b, F.C. Oliveira ^a, R.O. Freire ^a, N.B.C. Júnior ^a, G.F. de Sá ^b

^a Departamento de Química (DQI)-CCET Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos", Universidade Federal de Sergipe (UFS), Av. Marechal Rondon, s/n Jardim Rosa Elze, 49100-000 São Cristóvão, Sergipe, SE, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901 Recife, PE, Brazil

Received 29 August 2001; accepted 3 March 2002

Abstract

The synthesis, spectroscopic properties and structure prediction of the complex of Tb(III) with 3-aminopyridine-2-carboxylic acid (3-NH₂PIC) are described. The complex was characterized by elemental analysis and IR, absorption and emission spectra. The C, H and N elemental analysis consistent with the formulation of the compound as $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. This complex exhibits a luminescence intensity that is attenuated to that of its Eu^{+3} congener. The Sparkle model, used for structural computations of lanthanide complexes (SMLC), was applied to the new complex. The calculation used an INDO/S-CI model for determination of the electronic spectrum. © 2002 Published by Elsevier Science B.V.

Keywords: Terbium(III); 3-Aminopyridine-2-carboxylic acid; Luminescence; Sparkle model

The design of ligands to form stable and highly luminescent Eu(III) and Tb(III) compounds is of great interest owing to their potential applications as luminescent materials [1] and labels in fluorimmunoassays [2]. Lanthanide complexes have been studied in our group [3–10], with emphasis on species possessing simpler ligand systems than those involving cryptates or macrocyclic ligands.

We have recently synthesized and characterized the $\text{Eu}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex [5]. The Sparkle model for any lanthanide complex within the AM1 approach (SMLC/AM1) [11,12] was used to calculate the geometry of the complex. In this work, we report the synthesis, characterization and spectroscopic properties of the new tris(3-aminopyridine-2-carboxylic acid) tris-aquo terbium(III) complex. We also report the structure predicted from calculations employing SMLC/AM1 with complete optimization. From the determined geometry, Sparkle was replaced by a point charge +3e to account

for the charge of the lanthanide ion. The electronic spectrum of the complexed ligand was then calculated by the INDO/S-CI method [13]. The spectroscopic properties of the new Tb(III) complex are compared to its previously studied $\text{Eu}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ analog [5].

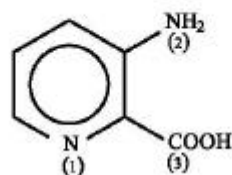
The complex was prepared essentially following previously reported procedures [5]: 20 ml of an ethanol solution of 3-NH₂PIC (1 mmol) was added under stirring to 20 ml of a warm (60–70 °C) ethanol solution of $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3$ at pH 4–5. The pH was then adjusted to 6–7 with a diluted NaOH ethanol solution. After refluxing for 4 h, a white precipitate was filtered and then washed with ethanol, and dried at 80 °C over P_2O_5 at reduced pressure.

The complex formed between Tb(III) and 3-NH₂PIC is a white solid that is soluble in dimethyl sulfoxide (DMSO) and dioxane, and adequately soluble in water. This complex decomposed ~310–312 °C.

3-NH₂PIC has two sites that can chelate lanthanide ions: N(1)+0(3)[A] and N(2)+0(3)[B] as shown in Fig. 1. We expect Tb(III), as a hard acid cation, to bond preferentially with the hard base of the oxygen donor of carboxylate as opposed to the softer nitrogen donors of

* Corresponding author. Tel.: +55-79-212-6650; fax: +55-79-212-6684.

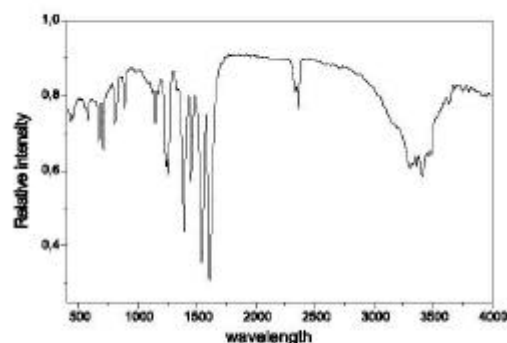
E-mail address: mesquita@ufs.br (M.E. de Mesquita).

Fig. 1. Structure of the 3-NH₂PIC ligand.

the 3-NH₂PIC ligand. Furthermore, since the aromatic nitrogen N(1) is more basic than the primary amine nitrogen N(2) [5], chelation via site A is expected to form more stable complexes than via site B.

The IR spectrum of the Tb(3-NH₂PIC)₃ · 3H₂O complex (Fig. 2) obtained using a KBr pellet shows that the band due to the antisymmetric carbonyl stretch of the carboxylate is shifted to lower frequencies (about 1620 cm⁻¹) as compared to the free ligand (1649 cm⁻¹). This indicates that the ligand is coordinated to the metal ion through the carboxylate group. The spectrum also shows data that indicates the coordination to water molecules, which is in accordance with our observation that no water is lost on heating at 90 °C in vacuum over P₂O₅.

The UV-Vis absorption spectrum of the Tb(III) complex in ethanol solutions shows an absorption maximum at 220 nm ($\epsilon = 12485 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), which is shifted from the 221 nm ($\epsilon = 6980 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) value of the free ligand. In spite of the small shift, the molar absorptivity of the complex increases significantly, indicative of the coordination of the Tb³⁺ ion to the carboxylate of 3-NH₂PIC or water. The similar complex formed between 3-NH₂PIC and Eu³⁺ ion presented an intensity approximately five times smaller than that of Tb(III) complex in the same spectral region ($\lambda = 218 \text{ nm}$ and $\epsilon = 2677 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). This difference in absorption intensities is reflected in a difference in the intensity of

Fig. 2. IR spectra of KBr pellets of Tb(3-NH₂PIC)₃ · 3H₂O.

luminescence of these complexes; this issue will be discussed below.

The Tb(3-NH₂PIC)₃ · 3H₂O complex displays strong green emission when excited by a UV lamp. Excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) of solid Tb(3-NH₂PIC)₃ · 3H₂O at 300 K produces a luminescence spectrum with features associated with radiative decay from the ⁵D₄ excited electronic state to the ⁷F_J ($J = 6, 5, 4, 3$) ground state. No luminescence from the ⁵D₃ excited state was detected. The absence of ⁵D₃ emission can be attributed to a rapid ⁵D₃ → ⁵D₄ radiationless transition induced by the high vibrational frequencies of the coordinated ligands. The spectra of the Tb(3-NH₂PIC)₃ · 3H₂O and Eu(3-NH₂PIC)₃ · 2H₂O are shown in Fig. 3.

The ⁵D₀ → ⁷F₂ emission at 617 nm of the analogous Eu(III) complex, despite its smaller cross-section, is more intense than the ⁵D₄ → ⁷F₅ emission at 543 nm of Tb(3-NH₂PIC)₃ · 3H₂O. The attenuated intensity of the Tb(III) complex can be attributed to either a lower complex stability or to the presence of an additional water molecule in the coordination sphere; water molecules are known to efficiently quench lanthanide ion emission.

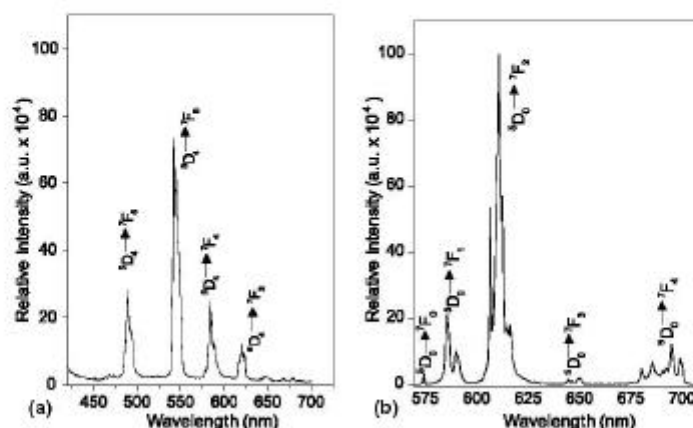
Fig. 3. (a) Luminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) of Tb(3-NH₂PIC)₃ · 3H₂O, and (b) Eu(3-NH₂PIC)₃ · 2H₂O in the solid state at 300 K.

Table 1
Selected bonding lengths (Å) and angles (°) for coordination polyhedron of $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Atoms	<i>R</i> (Å)	<i>A</i> (°)	<i>D</i> (°)
Tb(III)	0.0000	0.0000	0.0000
O2	2.7131	0.0000	0.0000
O3	2.6616	82.8654	0.0000
O4	2.6549	134.7153	79.5536
O5	2.2772	140.2557	177.1676
O6	2.2753	60.9234	59.7818
O7	2.2778	59.8789	−59.4299
N8	2.5111	141.1059	−58.6915
N9	2.5604	77.0078	130.9003
N10	2.5464	79.6524	−129.2718

Table 1 shows the bond lengths of the coordination polyhedron of the $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex as determined by the Sparkle model. The coordination sphere is composed of three bonding nitrogens and three bonding oxygens of the 3-NH₂PIC ligand, and three oxygens of the ligated water molecules. The polyhedron of the complex is a distorted tricapped trigonal prism as show in Fig. 4.

The experimental and theoretical electronic absorption spectra of the Tb(III) complex are shown in Fig. 5. A satisfactory agreement in the profile and number of absorption bands and relative intensities can be observed. The difference of 26.5 nm between the 314.5 nm band in the calculated spectrum and the 341 nm band in the observed spectrum is ascribed to solvent effects, which have not been considered in the calculation (the theoretical spectrum was calculated for a molecule in vacuum whereas the observed spectrum was obtained

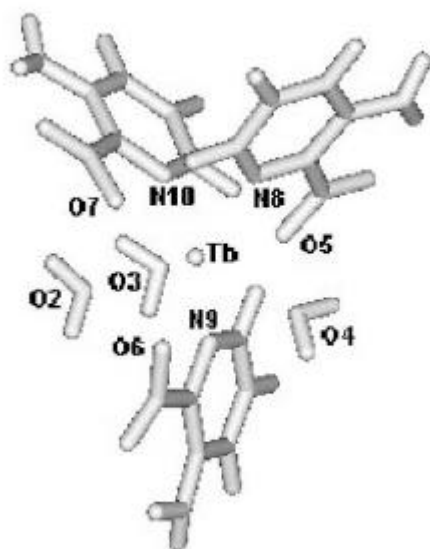


Fig. 4. Calculated ground state geometry of $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

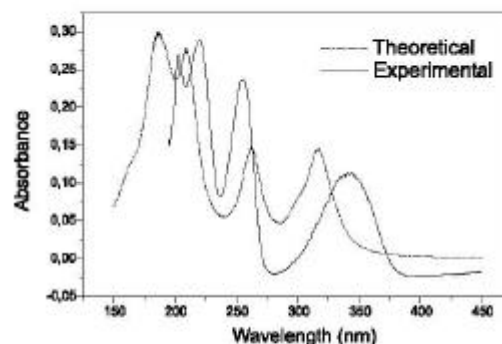


Fig. 5. Electronic absorption spectra of $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in ethanol solution at 300 K.

Table 2
Experimental and theoretical absorption maxima of $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Experimental (nm)	Theoretical (nm)
203.0	191.4
220.0	210.2
255.0	262.7
341.0	314.5

for ethanolic solutions of the complex). This data are presented in Table 2.

The IR and UV-Vis spectra as well as the luminescence measurements provide evidence that metal ion is coordinated to the ligand (3-NH₂PIC).

In summary, we have theoretically studied the structure of the new $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{PIC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex with an improved version of the Sparkle model [14]. The absorption spectrum of the complex has been reproduced well by the theory, providing confidence in the reliability of the structural model used for the theoretical calculation. Excited state geometry was optimized by using INDO/S-CI.

Acknowledgements

The authors thank PIBIC/CNPq (Brazilian agency) and FAPESP (state agency) for financial support. One of us (M.E. Mesquita) thanks Prof. A.M. Simas for the use of the ZINDO program and the workstation of the DQF/UFPE.

References

- [1] A.B. Tossi, G.M. Kelly, *Photobiology* 46 (1989) 345.
- [2] J.L. Tonner, in: J. Atwood (Ed.), *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition*, Plenum Press, New York, 1990, p. 185.

- [3] G.F. de Sá, L.H.A. Nunes, O.L. Malta, *J. Chem. Res.* (1992) 78.
- [4] G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, A.S.L. Gomes, *J. Chem. Res.* (1994) 234.
- [5] M.E. Mesquita, G.F. de Sá, M.A.B. Lopes, O.L. Malta, *J. Chem. Res.* (1996) 120.
- [6] M.E. de Mesquita, G.F. de Sá, O.L. Malta, *J. Alloys Compounds* 250 (1997) 417.
- [7] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349.
- [8] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, *J. Alloys Compounds* 225 (1995) 55.
- [9] O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, *J. Lumin.* 69 (1996) 77.
- [10] G.B. Rocha, M.E. de Mesquita, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Mater. Sci. Forum* 315 (1995) 400.
- [11] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Mol. Eng.* 7 (1997) 293.
- [12] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Química Nova* 21 (1998) 51.
- [13] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1835.
- [14] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, *J. Phys. Chem. Sol.* 52 (1991) 587.



Sparkle model and intensity parameters of the Eu(3-amino-2-carboxypyridine-*N*-oxide)₃3H₂O complex

N.B. da Costa Jr.^{a,*}, R.O. Freire^a, M.A.C dos Santos^b, M.E. Mesquita^a

^aUniversidade Federal de Sergipe, Depto de Química, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

^bUniversidade Federal de Sergipe, Depto de Física, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

Received 17 November 2000; revised 29 January 2001; accepted 29 January 2001

Abstract

The sparkle model for structural calculation of lanthanide complexes (SMLC) was applied to the Eu(3-aminopyridine-2-carboxylic acid *N*-oxide)₃3H₂O, a new lanthanide complex recently synthesized. For the calculation of the electronic spectra of the complexes, the sparkle is replaced by a point charge with the ligands held in the positions as determined by the SMLC, and uses an INDO/S-CI model. A good agreement between theoretical and experimental UV absorption spectra of the complex has been obtained. This result increased our confidence in the predicted structure. The optimized spherical coordinates of the ligands were then used to perform theoretical predictions of the Judd–Ofelt intensity parameters (Ω_λ , $\lambda = 2$ and 4), the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0/{}^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ intensity ratio and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition splitting using the simple overlap model (SOM). The satisfactory results obtained in this system are an indication that both SMLC and SOM can lead to reliable prediction of complex structure and 4f–4f intensities. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: 3-Amino-2-carboxypyridine-*N*-oxide; Sparkle model; 4f–4f Intensities; Eu(III) complex

1. Introduction

The synthesis, spectroscopic and photophysical properties of some europium (III) complexes have been studied in our group [1–8], with the advantage that we have chosen to investigate simpler complexes than those involving cryptates or macrocyclic ligands [9,10]. In particular, the Eu(3-aminopyridine-2-carboxylic acid) [1], which behaves as a light converting molecular device (LCMD) as described by Lehn [11]. In Ref. [3] theoretical and experimental emission intensities of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$ and 4) transitions of the [Eu(3-NH₂pic)₃2H₂O] complex was

analyzed. In this case, the theoretical calculations were only possible because an already known X ray structure of a complex of the same polyhedron, [Eu(bfa)₃2H₂O] (bfa = 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-2,4-butanedione) was used. The results indicate an efficient ligand-to-metal energy transfer and pointed out that this compound is a good LCMD.

As the complex is often in powder, the ligand coordinates cannot be obtained by X-ray measurements or other experimental techniques [12]. However, the quantum chemical sparkle model [6] for theoretical prediction of the ground state geometry of lanthanide complexes (SMLC) and the INDO/S-CI method have been successfully applied to design several complex structures and its UV absorption spectra [6,7,13–15].

In this work, we present theoretical and experimental study of the structure and photophysical properties

* Corresponding author. Tel: +55-79-2126653; fax: +55-79-2126684.

E-mail address: nbcj@ufs.br (N. Bezerra da Costa Jr.).

of a new europium complex, the $\text{Eu}(\text{3-amino-2-carboxypyridine-}N\text{-oxide})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Eu}(\text{3NH}_2\text{pic-NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], recently reported [5]. The SMLC and INDO/S-CI method have been applied for its structure calculation and the UV-vis absorption spectrum. Having the calculated spatial atomic coordinates the simple overlap model (SOM) [8,16–19] was used to calculate the Judd-Ofelt intensity parameters, the $^3\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_0/^3\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ intensity ratio and the $^3\text{D}_0 \rightarrow ^3\text{F}_1$ transition splitting. The predictions were compared to the experimental results.

2. Experimental

The tris(3-amino-2-carboxypyridine-*N*-oxide) complex was prepared as reported elsewhere [5]. The UV-vis absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer UV-visible spectrophotometer, LAMBDA 6 model 2688-002. The free ligands and the complex spectra were taken in Etanol spectrophotometric grade (Merck).

The luminescence spectrum was recorded at 77 K in a Jobin-Yvon Ramanor U 1000 double monochromator with a slit width of 0.4 mm. We used a 150 W xenon lamp and a 0.25 m holographic grating monochromator for wavelength selection for producing the excitation.

3. Theory

The geometry of the lanthanide complex is obtained via the SMLC/AM1 [6,13] which consists in modeling the lanthanide metal ion by a sparkle, whose parameters are previously optimized to reproduce the ground state geometry of $\text{Eu}(\text{III})$ complexes for a variety of coordinate number [6,7,13–15]. The ligands, together with the sparkle, are calculated with the AM1 Hamiltonian [20], thus simulating, both an essentially electrostatic interaction between the lanthanide ion and the ligands, and also taking full advantage of the excellent AM1 performance in predicting the geometry of organic molecules [21]. Here, we used the sparkle model improved with the following modifications [13], inclusion of two Gaussian potentials, each of them with three parameters, to represent more confidently the core-core interaction,

similar to one used in the AM1 to improved the core-core interaction.

Once the molecular structure of europium complex was established the sparkle was replaced by a point charge +3e, to fit the lanthanide ion charge effect, and the electronic spectrum of ligand part of the $\text{Eu}(\text{III})$ complex is calculated [13]. The INDO/S-CI model implemented in the ZINDO program [22] was used to calculate the transition energies and the oscillator strengths. The CIS space was gradually increased until there were no further meaningful changes in the calculated transitions. A Lorentzian line shape [23] was fitted to the calculate singlet transitions, together with the relative intensities obtained from oscillator strengths. All simulated spectra had half-height band width of 25 nm and were compared to experimental spectra.

4. Results and discussion

Since the application of the SMLC/AM1 model for others system was satisfactory [13–15], we have applied it to predict the geometry as well as the electronic absorption spectrum of the $\text{Eu}(\text{3NH}_2\text{pic-NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex [5].

Table 1 shows the atomic coordinates for the coordination polyhedron of the complex as determined by the sparkle model formed by the six bonding oxygen from the three $\text{3NH}_2\text{pic-NO}$ and three oxygen from the water molecules. The polyhedron of the complex is a distorted tricapped trigonal prism as show in Fig. 1.

In Fig. 2 it is shown a comparison between the

Table 1
Spherical atomic coordinates for coordination polyhedron of the $\text{Eu}(\text{3-NH}_2\text{pic-NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex ($\text{3-NH}_2\text{pic-NO}$ = 3-amino-2-carboxypyridine-*N*-oxide)

Atoms		(Å)	θ (°)	ϕ (°)
Water	O1	2.563	90.0	0.0
	O2	2.605	90.0	99.2
	O3	2.876	87.9	294.7
N-py	O4	2.468	83.4	181.5
Carboxyl	O5	2.259	102.8	242.8
N-py	O6	2.684	139.2	326.7
Carboxyl	O7	2.245	149.4	88.6
N-py	O8	2.521	22.2	269.2
Carboxyl	O9	2.248	43.1	35.3

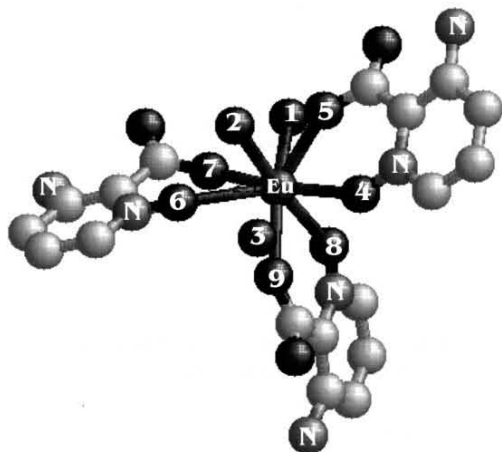


Fig. 1. Calculated ground state geometry of the complex $[\text{Eu}(\text{3-NH}_2\text{pic-NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

experimental and the calculated spectra from input geometry SMLC/AM1 to INDO/S-CI. The predicted spectra fit the experimental one with respect to the number of main maxima and relative intensity, although displaying a systematic blue shift, which

may be due mainly to solvent effects not taken into account in our calculations.

The low temperature (77 K) emission spectrum is presented in Fig. 3. The excitation is at the ligand UV band (388 nm). The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ forbidden transition is very weak, indicating a weak $|^7\text{F}_0\rangle$ to $|^7\text{F}_2\rangle$ eigenvectors mixing. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transitions exhibits two lines and a shoulder. We have used Lorentzian fitting to identify the third hidden peak. The hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is normally more intense than the others $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J \neq 2$), even though the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ intensity ratio is quenched relatively because of the presence of the water molecules in the first sphere of coordination.

By using the calculated spherical ligand coordinates we are able to proceed the calculation of the Ω_λ ($\lambda = 2$ and 4) intensity parameters and the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition splitting (ΔE_{max}), as well as the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0/{}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ intensity ratio through the SOM. It is not in the scope of this article to explore the theory basing the rare earth intensities and the SOM. We only have to emphasize that the screening correction [8] through the SOM factor is entered for $k \leq 6$. We encourage the readers to consult related references [16–19].

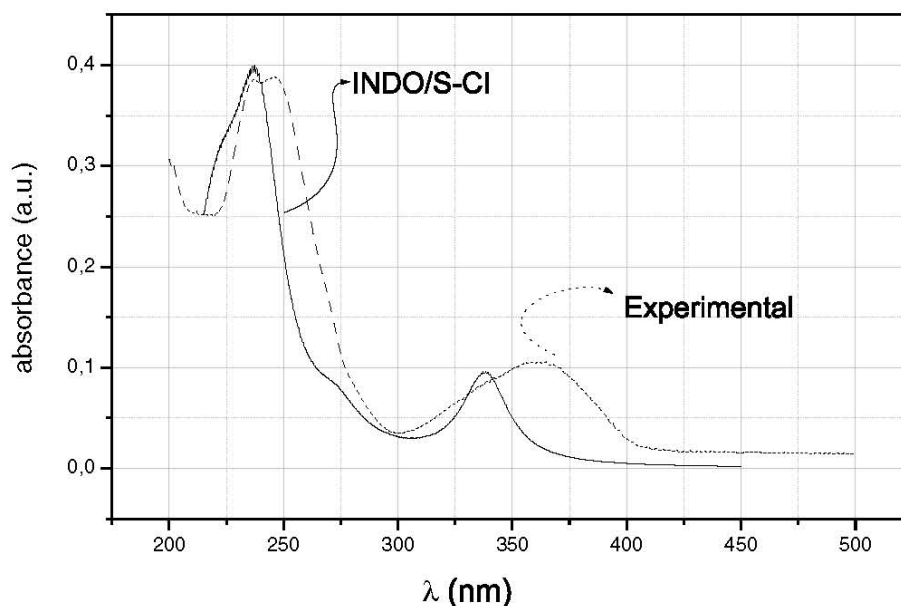


Fig. 2. The experimental and the calculated spectra from input geometry SMLC/AM1 to INDO/S-CI.

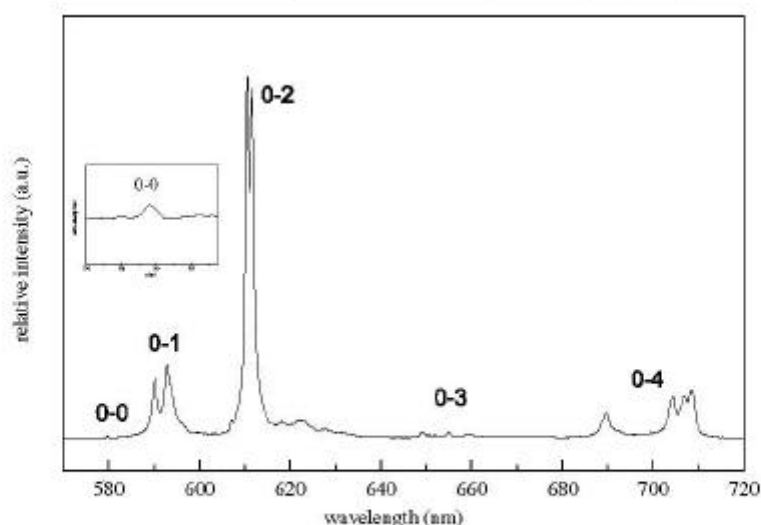


Fig. 3. The low temperature (77 K) emission spectrum of $[\text{Eu}(\text{3-NH}_2\text{pic-NO})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ under excitation at 388 nm.

The calculated parameters are in Table 2. The required ligand charge factor (g) and polarizabilities (α , in units of $\text{\AA}^3$) depend on metal–ligand distance and chemical surroundings as follows: water (0.4/2.3), carboxyl (0.4/2.5) and *N*-pyridine (0.5/4.9). Except in the case of the oxygen from the carboxyl the charge factors are very close to the Mulliken charge factor (g_M) obtained after SMLC calculations. In the same order (g/g_M): (0.4/0.8), (0.4/0.5) and (0.5/0.6). The effect of the presence of the water can readily be noted because the Ω_2 intensity parameter is not very strong when compared to other systems [15].

5. Conclusions

We have studied theoretically and experimentally the structure and intensity parameters of the new $\text{Eu}(\text{3-amino-2-carboxypyridine-}N\text{-oxide})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex. An

improved version of the sparkle model [17], including two Gaussians and the mass of the metal ion were applied, and the absorption spectrum of the complex has been well reproduced by the theory. The optimized geometry was used in the calculation of the UV absorption spectrum through the INDO/S-CI method. The same number of peaks and the relative intensities sorted in the simulation of the absorption spectrum have stimulated the calculation of the Judd–Ofelt intensity parameters using the SOM. In this part the oxygen charge factors and polarizabilities entered have not been the same but depend on the chemical surroundings. The charge magnitudes are close to the Mulliken charge obtained in the SMLC. The good predictions of these theoretical models attest the reliability of both SMLC and SOM and can be an indication for a way of predicting the geometry that enhances the energy transfer mechanism and consequently the luminescence of complexes.

Acknowledgements

The authors thank PIBIC/CNPq (Brazilian agency) and FAPESP (state agency) for financial support. One of us (NBCJ) thanks Prof. R.L. Longo and Prof. A.M. Simas for the use of the ZINDO program and the workstation of the DQF/UFPE and Prof.

Table 2

Experimental and theoretical values of the Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ and 6 in 10^{-20} cm^2), $I_0\text{-}q/I_0\text{-}2$ and ΔE_{max} (in cm^{-1})

Parameters	Ω_2	Ω_4	$I_0\text{-}q/I_0\text{-}2$	ΔE_{max}
Experimental	5.7	2.4	0.0011	98
SOM	6.9	1.9	0.0012	93

Joachim Demnitz for synthesis of the ligand (3-NH₂pic-NO).

References

- [1] G.F. de Sá, L.H.A. Nunes, O.L. Malta, J. Chem. Res.(S) (1992) 78.
- [2] G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, A.S.L. Gomes, J. Chem. Res. (1994) 234.
- [3] M.E. Mesquita, G.F. de Sá, M.A.B. Lopes, O.L. Malta, J. Chem. Res.(S) (1996) 120.
- [4] M.E. Mesquita, G.F. de Sá, O.L. Malta, J. Alloys. Compd. 250 (1997) 417.
- [5] M.E. Mesquita, G.F. de Sá, F.W.J. Demnitz, J. Alloys Compd. 275 (1998) 844.
- [6] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, Chem. Phys. Lett. 227 (1994) 349.
- [7] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., A.M. Simas, G.F. de Sá, J. Alloys. Compd. 225 (1995) 55.
- [8] O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, J. Lumin. 69 (1996) 77.
- [9] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, Coord. Chem. Rev. 123 (1993) 201.
- [10] N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Canastà, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.-M. Lehn, Pure Appl. Chem. 67 (1995) 135.
- [11] J.M. Lehn, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 29 (1990) 1304 (and references cited therein).
- [12] L.C. Thompson, in: K.A. Gschneider, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physical and Chemistry of Rare Earths, North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [13] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, Mol. Engng 7 (1997) 293.
- [14] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr., R.L. Longo, O.L. Malta, A.M. Simas, G.F. de Sá, Quim. Nova 21 (1998) 51.
- [15] A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 1835.
- [16] O.L. Malta, Chem. Phys. Lett. 88 (1982) 353.
- [17] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, J. Phys. Chem. Sol. 52 (1991) 587.
- [18] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Maneses, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., A.V.M. Andrade, J. Lumin. 75 (1997) 255.
- [19] E.B. Stucchi, S.L. Scarpari, M.A. Couto dos Santos, S.R.A. Leite, J. Alloys Compd. 89 (1998) 275.
- [20] M.J. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902.
- [21] J.J.P. Stewart, J. Comput.-Aided Mol. Des. 4 (4) (1990) 1.
- [22] M.C. Zerner, ZINDO Manual, QTP, University of Florida, Gainesville, FL, 1990, p. 32611.
- [23] C.H. Towers, A.L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, Dover, New York, 1975.

Artigos Submetidos à Publicação

Anexo III

Efficacy of the semiempirical sparkle model as compared to ECP ab-initio calculations for the prediction of ligand field parameters of europium (III) complexes

*Ricardo O. Freire, Gerd B. Rocha, Rodrigo Q. Albuquerque and Alfredo M. Simas**

Departamento de Química Fundamental - CCEN - UFPE, 50590-470 - Recife / PE, Brazil

* Corresponding author. Tel. +55 81 3271-8447; Fax: +55 81 3271-8442;

E-mail: simas@ufpe.br

ABSTRACT:

The second version of the Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes (SMLC II) as well as ab-initio calculations (HF/STO-3G and HF/3-21G) have been used to calculate the geometries of a series of europium (III) complexes with different coordination numbers (CN = 7, 8 and 9), ligating atoms (O and N) and ligands (mono, bi and polydentate). The so-called ligand field parameters, B_q^k 's, have been calculated from both SMLC II and ab initio optimized structures and compared to the crystallographic ones, through a percent deviation, σ . The results show that the SMLC II model represents a significant improvement over the previous version (SMLC) and has given good results when compared to ab initio methods, which demand a much higher computational effort. Indeed, ab-initio methods take around a hundred times more computing time than SMLC. As such, our results indicate that our sparkle model can be a very useful and fast tool when applied to the prediction of both ground state geometries and ligand field parameters of europium (III) complexes.

Keywords: Sparkle model, semiempirical methods, ab initio methods, europium (III) complexes.

1. Introduction

Lanthanide chemistry has become an important theme in several scientific research groups since lanthanide compounds have been used in technological applications such as efficient phosphors, fluoroimmunoassays, photosensitive bioinorganic compounds and high technology optical devices [1-4]. In special, considering biological applications, there is an intensive search for the design and synthesis of new efficient and highly protein specific complexes in physiological environments that could act as fluorescent labels in clinical diagnostics of many diseases [5].

The “a priori” theoretical design of new and efficient light conversion molecular devices (LCMDs) that is, of highly luminescent coordination compounds [6], would require the calculation of the theoretical emission quantum yields, q . For such calculation, we would need the total radiative decay rate of the emitting level, which, in turn, depends on the Stark levels. These Stark levels can be calculated by diagonalization of the ligand field matrix whose elements depend directly on the ligand field parameters, B_q^k . And, finally, these B_q^k parameters depend on the symmetry and on the number of ligating atoms around the central ion of the coordination compounds [7].

Accordingly, the first step in the theoretical prediction of such luminescent properties is the calculation of the ground state geometries. The usage of ab initio methods with effective core potentials (ECPs) for lanthanide atoms is one choice. However, it is not practical to apply these methods to larger interesting biological systems with lanthanide complexes. A practical solution to address some properties of supramolecular lanthanide complexes can be found by using semiempirical methods.

Two semiempirical models for the calculation of the ground state properties of lanthanide and actinide complexes have been developed by our group [8]. These models, named Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes, SMLC, and Sparkle Model for the Calculation of Actinide Complexes, SMAC, consist in modeling the lanthanide or actinide ions by a sparkle of charge +3e (for the lanthanides) [8a] or +4e (for the actinides)[8b]. SMLC has been applied to some europium (III) complexes and good results have been obtained for the prediction of their electronic and optical properties [9].

Recently, we have proposed a new version of our SMLC model, SMLC II, [10]. In this new version, we sought to improve the SMLC, in various ways: (i) by including the europium atomic mass, (ii) by reparameterizing the model within the AM1 for a new response function, including all distances of the coordination polyhedron for tris(acetylacetonate)(1,10-phenanthroline) europium (III), (iii) by implementing the model in the software package MOPAC93r2 and (iv) by including spherical Gaussian functions in the expression which computes the core-core repulsion energy. All these modifications have improved considerably the SMLC model as will be shown later.

The purpose of the present work is to investigate the predictive power of the SMLC II [10], associated with its computational efficiency for the treatment of larger systems. Accordingly, we have calculated the ground state geometries of seven europium (III) complexes using the SMLC II and ab initio methods (HF/STO-3G and HF/3-21G) and compared them with crystallographic data through the calculation of the ligand field parameters, B_q^k .

2. Methodology

The crystallographic structures of the complexes have been obtained from the Cambridge Structural Database 2003 (CSD) [11-13]. Seven Europium (III) complexes containing mono, bi and polydentate ligands (e.g. water, β -diketonates and macrocycles), different ligating atoms (oxygen and nitrogen) and with coordination numbers varying from 7 to 9, have been chosen. The 2D structures of these complexes are shown in Figure 1.

INSERT FIGURE 1

The semiempirical calculations have been carried out using the SMLC II model implemented in the MOPAC93 package [14]. The MOPAC keywords used in all SMLC II calculations were: GNORM = 0.25 (in order to guarantee the energy minimum), SCFCRT = 1.D-10 (in order to increase the SCF convergence criterion) and XYZ (the geometry optimizations were performed in Cartesian coordinates).

The ab initio calculations have been performed using the Hartree-Fock method with STO-3G and 3-21G basis sets for all atoms, except for the europium (III) ion, in which case we used the quasi-relativistic effective core potential (ECP) of Dolg et al [15] and the related [5s4p3d] - GTO valence basis sets. This ECP includes $46 + 4f^n$ electrons in the core, leaving the outermost 11 electrons to be treated explicitly.

All calculations have been accomplished in an Athlon 1.53 GHz with 1 GB RAM memory (DDR).

Comparisons between the ab initio and semiempirical methods for the calculated ground state geometries have been carried out through the calculation of the ligand field

parameters, B_q^k ($k = 2, 4$ and 6 and $q = -k, \dots, k$) [16]. These parameters have been calculated from the spherical coordinates of the ligating atoms of the complexes and using the ligand field model named SOM [17] (Simple Overlap Model). It has been attributed for the charge factors g appearing in SOM the values of 0.8 (for oxygen atoms) and 1.2 (for nitrogen atoms), which are typical values [7]. According to the SOM the B_q^k is given by

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}(\Theta_j, \Phi_j)}{R_j^{k+1}} \quad (1)$$

where e is the charge of the electron, $\langle r^k \rangle$ are the radial integrals for the $4f$ electrons of the lanthanide ion, g , ρ and β are SOM parameters, R , Θ and Φ are the spherical coordinates of the ligating atoms and Y_q^{k*} is the complex conjugate of the spherical harmonic Y_q^k . In Eq.(1), the summation runs over the j ligating atoms. For each europium (III) complex, the differences between crystallographic and theoretical B_q^k 's arise exclusively from variations in the spherical coordinates of the ligating atoms.

The comparison between the predicted and crystallographic ground state geometries has been carried out through the calculation of the parameter *norm*, which is a rotational invariant for each complex and is given by:

$$norm = \left[\sum_{k,q} (B_q^k)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

In Eq.(2) the summation runs over the real and complex parts of the B_q^k 's. For complexes belonging to the G_1 symmetry group there are 27 B_q^k 's. The Eq.(2) is very close to the crystal field strength parameter, N_v , which is also a rotational invariant of coordination compounds [18]. $Norm$ has been calculated for both crystallographic, $NORM_{exp}$ and theoretical, $NORM_{theor}$ structures and the error has been expressed by

$$\sigma = \left| \frac{NORM_{exp} - NORM_{theor}}{NORM_{exp}} \right| \cdot 100\% \quad (3)$$

Results and Discussion

The comparison between the methods used in the geometry optimizations of the europium (III) complexes is shown in Figure 2 and the corresponding σ values are shown in Table 1. The dotted lines shown in Figure 2 represent the mean σ calculated for all europium (III) complexes for each method used and has given the values of 33.15% (SMLC), 15.63% (SMLC II), 5.67% (HF/STO-3G) and 3.88% (HF/3-21G). The geometry optimizations using the SMLC II have produced good results when compared to the ab initio ones. The improvement in the SMLC model, when the number of internal adjusted parameters increased from 2 (SMLC) to 8 (SMLC II) has resulted in more accurate results, although both versions have been parameterized with only one europium (III) complex.

INSERT FIGURE 2

INSERT TABLE 1

Comparisons of the computational times between the SMLC II with the ab initio methods for two representative europium (III) complexes are shown in Table 2. As expected, the semiempirical calculations were much faster than the ab initio ones, but if one considers the good results of the SMLC II model obtained for the geometry optimizations, the greater importance of this model in the modeling of lanthanide complexes becomes evident.

The results obtained from the methods HF/3-21G and HF/STO-3G were very close to each other, suggesting that the geometry optimizations of these complexes at the ab initio level could be carried out preferably by the method HF/STO-3G, since it demands a lower computational effort than the method HF/3-21G (see Table 2).

INSERT TABLE 2

The same tendencies shown in Figure 2 are obtained if one compares the unsigned mean error, UME , as can be seen from Figure 3. The UME was calculated by the absolute mean differences between all the experimental (R_{exp}) and calculated (R_{calc}) interatomic distances in the coordination polyhedron, as is shown in Eq.(4):

$$UME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |R_{exp}(i) - R_{calc}(i)|$$

(4)

where the distances are given in Å and N is the total number of distances involving the europium (III) ion and the ligating atoms.

INSERT FIGURE 3

The advantage of comparing B_q^k 's instead of UME 's is that in the former case the variance is very high, which permits to distinguish and classify the predictive power of many optimizations that exhibit similar UME 's. Besides, the use of B_q^k 's permits taking simultaneously into account distances and angles of all ligating atoms. Finally, B_q^k 's represent important spectroscopic parameters used in the modeling of efficient LCMD.

According to Figures 2 and 3, the prediction of the geometries of the complexes AFTBEU and VEQFAY have presented high σ and UME values, mainly for the semiempirical methods. For the complex AFTBEU this can be attributed to a higher uncertainty in the experimental determination of its crystallographic structure, which was 11.1%, while for the other complexes this uncertainty was, in average, 3.8% [11-13]. In the case of the complex VEQFAY, the results reveal the difficulty to predict structures of macrocycles using our model. Since the parameterizations of both SMLC and SMLC II models have considered a β -diketonate complex, future parameterizations of this model should include macrocycles in order to give better results.

The results also show that SMLC II could be used as a fast pre-optimization method for the calculation of properties of europium (III) complexes at the ab initio level. This would greatly decrease the computational time of the geometry optimization for these calculations.

Another important point to be considered here is the potential use of the SMLC model in molecular biology, where systems with a very large number of atoms are treated. According to the higher computer performances available today, it is already possible to

run a complete semiempirical quantum chemical calculation of a protein with approximately 119,000 atoms [19] or calculate properties of large biological systems [20] in a relatively short period of time. These systems could be investigated using the SMLC if future improvements are carried out on this model.

Conclusions

In this paper we have discussed the predictive power of the second version of the SMLC model. The results show that the calculation of the ground state geometries of europium (III) complexes can be carried out using this model with satisfactory accuracy and a low CPU time. Besides, the proposed semiempirical method has given results showing predictive power comparable to the *ab initio* ones. The SMLC II could also be used alternatively as a fast pre-optimization method in *ab initio* calculations of europium (III) complexes.

The good results obtained from the SMLC II associated with its computational efficiency also show that this model could be a potentially useful tool in the field of molecular biology where biotechnological applications of very large systems are addressed.

Acknowledgments

The authors acknowledge the CNPq, CAPES, PRONEX and IMMC (Brazilian agencies) for financial support and CENAPAD (Brazilian institution) for the computational facilities. The authors gratefully acknowledge Cambridge Crystallographic Data Center for making available to us the Cambridge Structural Database.

References

- [1] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A.K Rout, *Pure Appl.Chem.*, 65 (1993) 563.
- [2] (a) J.-M. Lehn, *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1304. (b) N. Sabbatini, M.Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord.Chem.Rev.*, 123 (1993) 201.
- [3] B.Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 266.
- [4] V.M. Mulkala, J.J. Kankare, *Helv. Chim. Acta* , 75 (1992) 1578.
- [5] (a) D.L. Taylor, A.S. Waggoner, R.F. Murphy, F. Lanni, R.R. Birge, in: *Applications of Fluorescence in Biomedical Sciences*, Eds. A. R. Liss Inc, 1986, New York . (b) I. Hemmilä, *J. of Alloys and Comp.*, 225 (1995) 480. (c) I. Hemmilä in: *Applications of Fluorescence in Immunoassays*, (1991) Willey. (d) H. Bazin, S. Guillemer, G. Mathis, *J. Fluoresc.*, 12 (2003) 245.
- [6] G.F. de Sá,; O.L. Malta,; C.D. Donegá,; et al., *Coordin. Chem. Rev.* , 196, (2000), 165.
- [7] R.Q.Albuquerque, G.B. Rocha, O.L.Malta, P. Porcher, , *Chem. Phys. Lett.*, 331 (2000) 519.
- [8] (a) A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa Jr, A.M. Simas, G.F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.*, 349 (1994) 227. (b) G.B. Rocha, , G.F.de Sá, A.M. Simas, *Inorganic Chemistry*, (2003), submitted.

- [9] (a) G.B.Rocha, M.E.de Mesquita, A.M. Simas, G.F.de Sá, Mater. Sci. Forum, 315-3 (1999) 400. (b) O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva,; S.A.Junior; F.S. Faria, Jr; A.V.M. de Andrade, J. Lumin., 75 (1997) 255. (c) M.E. de Mesquita, S.A.Junior, F.C. Oliveira, R.O.Freire, N.B. da Costa, G.F de Sá, Inorg. Chem. Commun, 5 (2002) 292. (d) N.B da Costa, R.O. Freire, M.A.C. dos Santos, M.E. de Mesquita, J. Mol. Struct. (theochem), 545 (2001) 131. (e) M.E. de Mesquita, S.A. Junior, N.B. da Costa, R.O. Freire, F.R.Gonçalves e Silva, G.F de Sá, J. Solid State Chem, 171 (2003) 183.
- [10] G.B. Rocha, R.O. Freire, N.B. da Costa Jr, G.F.de Sá, A.M. Simas, Inorganic Chemistry, (2004), in press.
- [11] F.H. Allen, Acta Crystallogr. B, 58 (2002) 380-388.
- [12] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, et al., Acta Crystallogr. B, 389-397 (2002) 58.
- [13] F.H. Allen, W.D.S. Motherwell, Acta Crystallogr. B, 407-422 (2002) 58.
- [14] J. J. P. Stewart in: MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 1993.
- [15] M. Dolg, H.Stoll, A. Savin, H. Preuss, Theor.Chim.Acta, 75 (1989) 173.
- [16] P. Porcher, M.C. dos Santos, O.L. Malta, Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 397.
- [17] O.L. Malta, Chem. Phys. Letters, 87 (1982) 27.
- [18] F. Auzel, O.L. Malta, J. Physique, 44 (1983) 201.

- [19] N.A. Anikin, V.M. Anisimov, V.L. Bugaenko, V.V. Bobrikov, A.M. Andreyev, Chem. Phys. Lett, physchem/0304005, (2003), in press.
- [20] (a) F. Pichierri, A. Sarai, Phys. Lett., 322 (2000) 536. (b) K. Ohno, N. Kamiya, N. Asakawa, Y. Inoue, M. Sakurai, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 8161. (c) L. Ren, C.H. Martin, K.J. Wise; N.B. Gillespie, H. Luecke, J.K. Lanyi, J.L. Spudich, R.R. Birge, Biochemistry, 40 (2001) 13906. (d) K. Ohno, N. Kamiya, N. Asakawa, Y. Inoue, M. Sakurai, Chem Phys Lett, 341 (2001) 387. (e) S. Nakajima, K. Ohno, Y. Inoue, M. Sakurai, J. Phys Chem B, 107 (2003) 2867. (f) W. Yang, D.G. Drueckhammer, J. Phys Chem B, 107 (2003) 5986. (g) N. Kurita, Y. Sengoku, H. Sekino, Chem Phys Lett, 372 (2003) 583.

Figure Captions:

Figure 1. 2D representation of the europium (III) complexes obtained from the Cambridge Crystallographic Database.

Figure 2. Comparison between the percent deviation σ of the variable norm calculated from Eq.(3) from the geometries obtained from the semiempirical (SMLC II and SMLC) and from ab initio (HF/STO-3G and HF/3-21G) calculations for the ground state geometries of some europium (III) complexes, as compared to their crystallographic geometries.

Figure 3. Unsigned mean errors, UME (in Å), obtained from the semiempirical (SMLC II and SMLC) and ab initio (HF/STO-3G and HF/3-21G) calculations of the ground state geometries of the europium (III) complexes.

Table Captions

Table 1. Values of percent deviation σ of the variable norm calculated from Eq.(3) from the quantum chemical predictions of the ground state geometries of some europium (III) complexes, as compared to their crystallographic geometries.

Table 2. Computational time (in hours) spent in the geometry optimizations of the complexes NOHLOL and XAWWIB for each quantum chemical method considered.

Table 1.

METHODS	COMPLEXES						
	AFTBEU	NOHLOL	QHDOEU	XAWWIB	YOJDIK	XICHOG	VEQFAY
STO-3G	8.34	9.33	1.09	3.95	9.28	2.96	10.46
3-21G	3.18	2.55	11.46	1.89	8.63	2.96	0.38
SMLC II	24.92	8.15	13.73	4.07	1.61	26.37	46.21
SMLC	78.34	3.03	55.70	6.98	30.85	30.14	60.19

Table 2.

Complex - Method	CPU Time (hours)
NOHLOL – SMLC II	1.4
NOHLOL – RHF/STO-3G	47.5
NOHLOL – RHF/3-21G	151.0
XAWWIB – SMLC II	0.2
XAWWIB – RHF/STO-3G	42.5
XAWWIB – RHF/3-21G	64.0

Figure 1

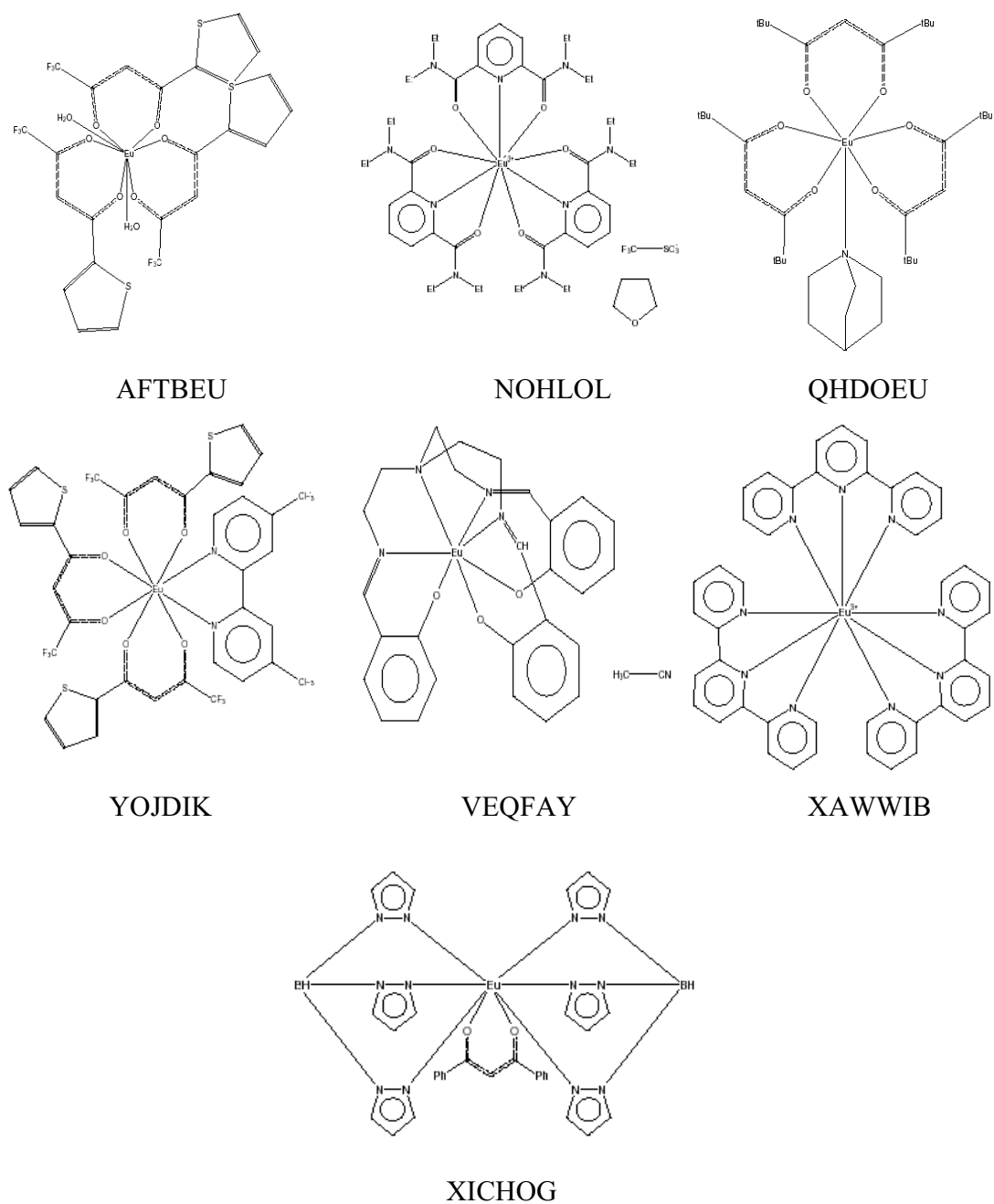


Figure 2

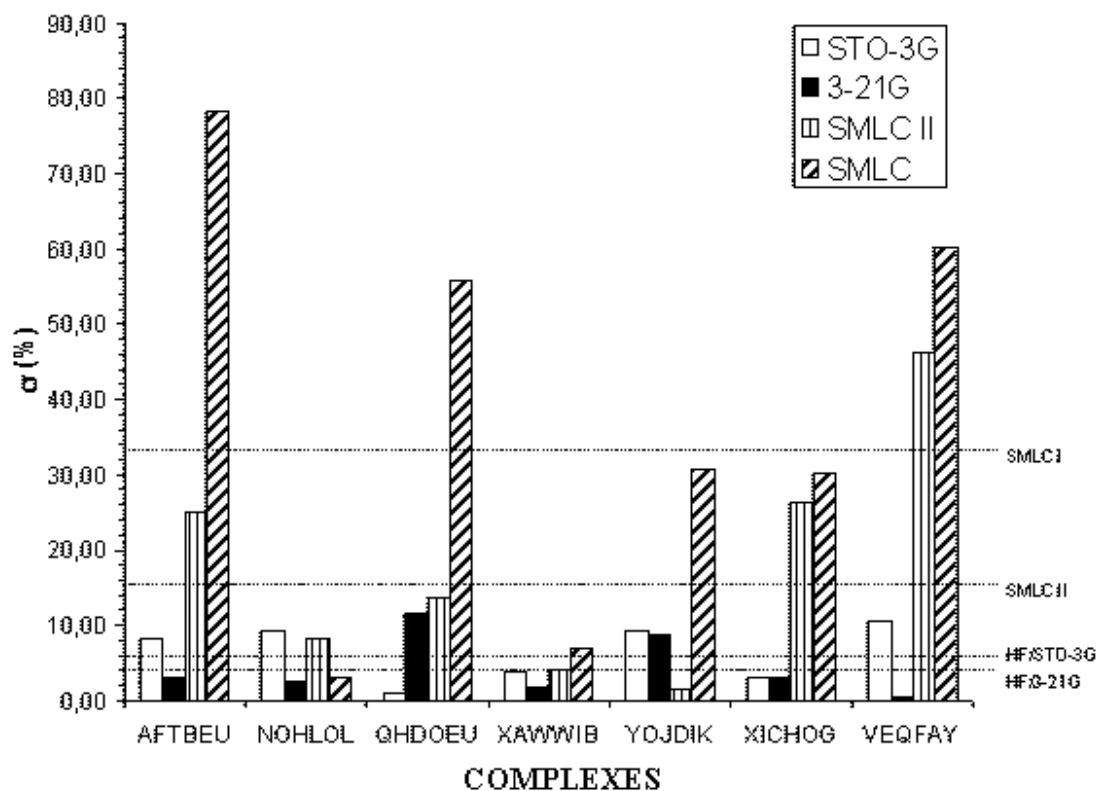
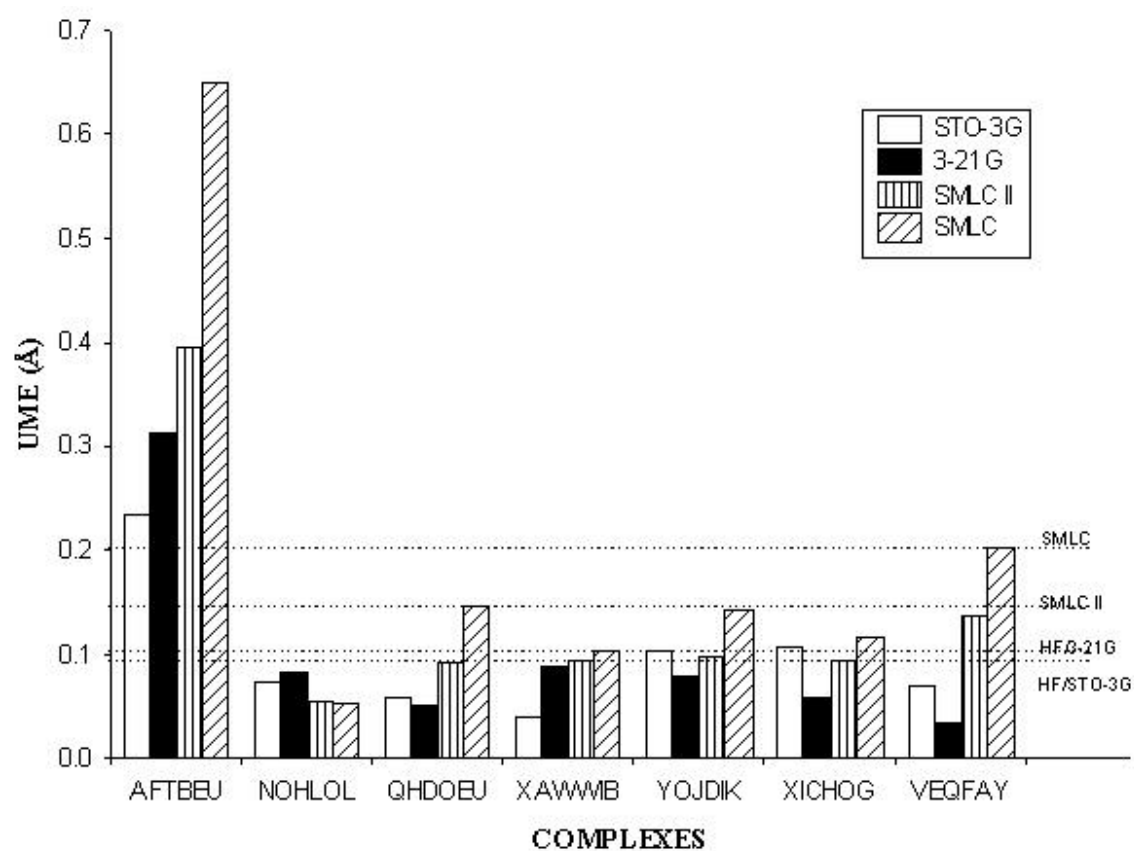


Figure 3.



Semiempirical determination of the number of coordinated water molecules in Eu^{3+} complexes

R.Q. Albuquerque, R.O. Freire and O.L. Malta *

Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Cidade Universitária, 50670-901, Recife-PE, Brazil.

ABSTRACT

A new methodology is proposed by which the number of coordinated water molecules, n , can be estimated in Eu^{3+} complexes. It is based on a comparison between theoretical and experimental Stark levels, the former being calculated by assuming n varying from 0 to 4. The methodology, initially developed in the study of the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complex, has been successfully applied to β -diketonate complexes of Eu^{3+} , for which crystallographic and luminescence data are available.

Keywords: coordinated water, Stark levels, lanthanide complexes

*corresponding author: Tel. +55 81 3274-7459; fax +55 81 3271-8442

E-mail address: oscar@renami.com.br

1 Introduction

Lanthanide coordination compounds play a very important role in the design of new luminescent systems, such as UV dosimeters [1], thin films for optical devices [2] and luminescent labels in fluoroimmunoassays [3]. In these systems it is desirable to use lanthanide complexes which exhibit high emission quantum yields. The luminescence of such complexes can be usually improved by the use of organic ligands, which strongly absorb UV radiation and transfer energy to the lanthanide ion. In this process, the emitting level of the lanthanide ion is usually more efficiently populated, in comparison with the direct excitation of excited 4f levels [4]. On the other hand, luminescence can also be quenched if the first coordination sphere of the lanthanide ions contains water molecules. In this case the emitting level can be strongly depopulated through a coupling with the excited vibrational levels of the OH oscillator of the water molecules [5]. Because of this quenching, the knowledge of the number of coordinated water molecules becomes crucial if one is interested in the design of new luminescent compounds.

Horrocks and Sudnick [6] have proposed an experimental procedure through which the number of coordinated water molecules can be determined by comparing the luminescence decay time of a given lanthanide complex in solutions of H₂O and D₂O. In this procedure the luminescence lifetimes of the complex must be measured in both solvents and special care must be taken to avoid the contamination of the D₂O solution by H₂O.

In this paper we propose a semiempirical methodology to determine the number of coordinated water molecules in Eu³⁺ complexes. We have applied this new methodology initially to the Eu(pya)₃ complex [7] which contains 3 bidentate pyrazine ligands. This

methodology is based on a comparison between experimental Stark levels, obtained from the emission spectrum, and the theoretical Stark levels obtained from ligand field calculations. These calculations involve the optimization of the geometry of the Eu^{3+} complex using the sparkle model [8], the calculation of the ligand field parameters using the simple overlap model (SOM) [9] and the prediction of Stark levels by diagonalizing the ligand field hamiltonian within the ground ^7F term [10]. In each calculation a different number of water molecules, n , is adopted ($n = 0$ to 4). Comparison between theoretical and experimental Stark levels is then used to find the best n . The methodology has been also applied to the β -diketonate complexes $\text{Eu}(\text{acac})_3$ [11], $\text{Eu}(\text{tta})_3$ [12] and $\text{Eu}(\text{btfa})_3$ [13].

2 The semiempirical methodology

For the complexes studied n has been varied from 0 to 4, which is a range chemically acceptable for Eu^{3+} complexes. For each value of n the geometry was optimized using the semiempirical sparkle model implemented on the MOPAC program [8]. In these calculations the spherical coordinates of the ligating atoms and the force constants between them and the Eu^{3+} ion were obtained. In a second step the ligand field parameters B_q^k have been calculated using the SOM [9], with the charge factors, g , being given by the ionic specific valence (ISV) as defined in ref. [14]. These B_q^k 's have been used to predict the energy of the Stark levels [10], which were then compared to the experimental Stark levels in order to find the best n for each complex.

2.1. Geometry optimization

The geometries of the complexes have been optimized using the following MOPAC keywords: GNORM = 0.25 (in order to guarantee the energy minimum), SCFCRT = 1.D-10 (in order to increase the SCF convergence criterion) and XYZ (the geometry optimizations were performed in cartesian coordinates).

After each optimization another calculation was carried out in order to obtain force constants, which have been calculated using the FORCE keyword in the MOPAC input line.

2.2. Ligand field calculations

The R , Θ and Φ spherical coordinates of the ligating atoms, obtained from the optimized geometries, were used in the expression of the ligand field parameters as given by the SOM [9]:

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}(\Theta_j, \Phi_j)}{R_j^{k+1}} \quad (1)$$

where the summation runs over the ligating atoms and $k = 2, 4$ and 6 . In Eq. (1) e is the electron charge, $\langle r^k \rangle$ is a 4f radial integral, Y_q^k is a spherical harmonic of rank k , ρ_j is the overlap between the lanthanide ion and the j^{th} ligating atom valence shells, β is given by $(1 + \rho)^{-1}$ and g is a charge factor. The following expression for the charge factors was used [15]:

$$g_j \equiv ISV = R_j \sqrt{\frac{K_j}{2\Delta E_j}},$$

(2)

where K_j is the force constant of the j^{th} bond (lanthanide ion - ligating atom). In Eq. (2) ΔE is the energy difference between the valence orbitals of the ligating atoms and the lanthanide 4f orbitals, given by [15]:

$$\Delta E_j = \varepsilon \cdot \exp(R_0 / R_j).$$

(3)

In Eq. (3) R_0 is the smallest among the distances R_j and ε is a constant for each ligating atom considered, being interpreted as the energy difference between the valence shells of the isolated ligand atoms and the isolated Eu^{3+} ion. The ε values of 0.6281 a.u. and 0.69153 a.u. for the nitrogen and oxygen ligating atoms, respectively, have been adopted.

The B_q^k 's obtained from the above equations were then used to predict the energy of the Stark levels through the diagonalization of the ligand field hamiltonian with matrix elements $\langle \Psi | \sum C_q^k B_q^k | \Psi' \rangle$, where C_q^k is a Racah tensor operator of rank k and Ψ and Ψ' constitute the 49 basis functions (in the intermediate coupling scheme) of the 7F_J multiplets of the Eu^{3+} ion. The theoretical Stark levels obtained have been compared to the experimental ones through the expression:

$$\sigma = \left[\sum_i^l \frac{1}{l} \left(\frac{E_i^{EXP} - E_i^{CALC}}{E_i^{EXP}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} .100\%$$

(4)

where E_i^{EXP} and E_i^{CALC} are the experimental and theoretical energies of the Stark levels, respectively, and l is the total number of experimental Stark levels. The σ parameter was calculated for each number n of water molecules.

Finally σ has been plotted versus n in order to determine the minimum in the curve which should correspond to the most probable number of coordinated water molecules.

3 Results and discussion

The optimized geometries of the Eu^{3+} complexes which gave the smallest σ are shown in Fig. 1. In all geometries the symmetry point group achieved was C_1 and the coordination number (CN) varied from 6 to 10. For the $\text{Eu}(\text{pya})_3$ complex, each pyrazine was found to be coordinated to the Eu^{3+} through one carboxylic oxygen and one nitrogen from the ring, in agreement with previous studies [7].

INSERT FIGURE 1

The real part of the ligand field parameters and the mean charge factors calculated from Eqs. (1) and (2), respectively, are shown in Table 1 for the best n value for each complex.

The values of B_q^2 have been used to predict the ligand field strength parameter, N_v , which is a measure of the ligand field strength around the lanthanide ion [16]. The values of the N_v are also shown in Table 1. The results show the existence of a strong ligand field in the case of the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex and a weak one for the $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex.

In average, the mean charge factors of the oxygens of the water molecules for all the complexes were 0.90 while those for the other ligating atoms were slightly smaller (0.84). The larger distance commonly found between the water molecules and the Eu^{3+} ion is the main reason why their charge factor values are higher (Eq. (2)). For the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex the value of g_L shown in Table 1 is the average between the values for the oxygens and nitrogens of the pyrazine: 0.86 and 0.73, respectively.

INSERT TABLE 1

The theoretical and experimental Stark levels for the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complex are presented in Fig. 2. The experimental Stark levels (full gray lines) have been obtained from the emission spectrum found in ref. [7]. The plot σ versus n for this complex is shown in Fig. 3. The curve presents a smooth behavior with a global minimum at $n = 3$. This result is in agreement with a previous determination of n [7].

INSERT FIGURE 2

INSERT FIGURE 3

The calculated σ values for the four complexes used in the present work are shown in Table 2 and are plotted (except for $\text{Eu}(\text{pya})_3$) against n in Fig. 4. For the $\text{Eu}(\text{acac})_3$ complex [11] (Fig. 4, circles) the best σ value was obtained for $n = 3$, which is in agreement with crystallographic data [17]. In the solid state this complex shows 3 water molecules around the Eu^{3+} ion, one of which being at a rather large distance ($R = 5.61 \text{ \AA}$). For the $\text{Eu}(\text{tta})_3$ complex [12] (Fig. 4, squares) there is only one minimum located at $n = 2$, in agreement with the crystallographic data [18].

The σ versus n curve for the $\text{Eu}(\text{btfa})_3$ complex [13] also shows a smooth behavior (Fig. 4, triangles) with a minimum at $n = 3$. Although this is not corroborated by the crystallographic data [19], from which $n = 2$, it is interesting that, in this case, the value of n determined from experimental measurements of luminescence lifetimes and intensities, in solutions of H_2O and D_2O , lies between 2 and 3 [20]. Since our theoretical calculations refer to the isolated complex unit, the result is expected to be closer to that obtained in solution, particularly for complexes with larger ligands, as the btfa one, where steric effects might be more pronounced in the solid state.

INSERT TABLE 2

INSERT FIGURE 4

4 Summary and conclusions

A semiempirical procedure has been proposed by which the number n of coordinated water molecules in Eu^{3+} complexes can be determined. This procedure is based on a comparison between theoretical and experimental Stark levels by assuming different n values for the complexes. The values of n for the β -diketonate complexes have shown an overall satisfactory agreement with the crystallographic data. The result obtained for the $\text{Eu}(\text{btfa})_3$ complex suggests that, in solution, there are 3 coordinated water molecules.

The proposed methodology has the advantage of needing only one experimental measurement, that is, the ligand field Stark levels from emission or absorption spectra, and may be extended to other complexes with different lanthanide ions. Besides, since it involves a direct comparison between theory and experiment, it constitutes a further test for the reliability of ligand field models. In this sense, the SOM, with the charge factor values given by the analytical expression in Eq. (2), has shown to provide a satisfactory description of the ligand field in these Eu^{3+} compounds.

Acknowledgements. The authors acknowledge the RENAMI (Molecular and Interfaces Nanotechnology National Network), CNPq and CAPES (Brazilian agencies) for financial support.

References

1. Gameiro CG, DaSilva EF, Alves S, DeSá GF, Santa-Cruz PA (1999) Mater Sci Forum 315/317: 249
2. DeSá GF, Alves S, DaSilva BJP, DaSilva EF (1998) Opt Mater 11: 23
3. Alpha B, Lehn J-M, Mathis G, Angew Chem Int Ed Engl (1987) 26: 266
4. DeSá GF, Malta OL, Donegá CM, Simas AM, Longo RL, Santa-Cruz PA, DaSilva EF (2000) Coord Chem Rev 196: 165
5. Stein G and Wurzberg E (1975) J Chem Phys 62: 208
6. Horrocks W.DeW and Sudnick DR (1979) J Am Chem Soc 101: 334
7. DeMesquita ME, Silva FRG, Albuquerque RQ, Freire RO, DaConceição EC, DaSilva JEC, Júnior NBC and DeSá GF (2004) J Alloys Comp 366: 124
8. DeAndrade AVM, Júnior NBC, Simas AM and DeSá GF (1994) Chem Phys Letters 227: 349; Rocha GB, Freire RO, Júnior NBC, DeSá GF, Simas AM (2004) Inorg Chem 43: 2346
9. Malta OL (1982) Chem Phys Letters 87: 27; Malta OL (1982) Chem Phys Letters 88: 353
10. Porcher P, GROMINET program (private communication)
11. Parra DF, Mucciolo A, Brito HF, Thompson LC (2003) J Solid State Chem 171: 412
12. Malta OL, Brito HF, Menezes JFS, Silva FRG, Alves S, Farias FS and DeAndrade AVM (1997) J Lumin 75: 255
13. Donegá CM, Alves S, DeSá GF (1996) Chem Commun 10: 1199
14. Malta OL, Batista HJ, Carlos LD (2002) Chem Phys 282: 21
15. Albuquerque RQ and Malta OL in: NATO SCIENCE SERIES II: Mathematics, Physics

and Chemistry, vol. 126, p. 163 , eds. Krupa J-C and Kulagin NA, Kluwer Academic Publishers (Dordrecht), 2003

16. Auzel F and Malta OL (1983) J Phys 44: 201

17. White JG (1976) Inorg Chim Acta 16: 159

18. Van-Meervelt L, Froyen A, D'Olieslager W, Walrand-Gorller C, Drisque I, King GSD, Maes S, Lenstra ATH (1996) Bull Soc Chim Belg 105: 377

19. Il'inskii AL, Aslanov LA, Ivanov VI, Khalilov AD, Petrukhin OM (1969) Zh Strukt Khim (Russ.) (J Struct Chem) 10: 285

20. Kazakov VP, Voloshin AI, Ostakhov SS, Shavaleev NM (1998) Mendeleev Commun 8: 47

Figure captions

Fig. 1. Optimized geometries of the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complexes using the Sparkle model.

Fig. 2. Comparison between theoretical (black lines) and experimental (full gray lines) and Stark levels for the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complex.

Fig. 3. Plot of the error in the prediction of the Stark levels, σ (in %), versus the number of coordinated water molecules, n , for the $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complex.

Fig. 4. Plot of the error in the prediction of the Stark levels, σ (in %), versus the number of coordinated water molecules, n , for the $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complexes.

Table 1. Values of the real part of the ligand field parameters (B_0^2 , B_1^2 and B_2^2 , in cm^{-1}), the ligand field strength parameter (N_v , in cm^{-1}) and mean charge factors for the oxygens of the water ($g_{O\text{-water}}$) and for the other ligating atoms (g_L) predicted for the complexes $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, L = pya, acac, tta and btfa.

Complex	B_0^2	B_1^2	B_2^2	N_v	g_L	$g_{O\text{-water}}$
$\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-175.89	-249.29	577.59	1474.10	0.80	0.91
$\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.80	164.83	-357.86	1057.80	0.85	0.90
$\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	110.57	-116.58	107.15	730.75	0.84	0.89
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	203.65	-76.14	261.99	969.60	0.85	0.91

Table 2. Calculated values of σ for the complexes $\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

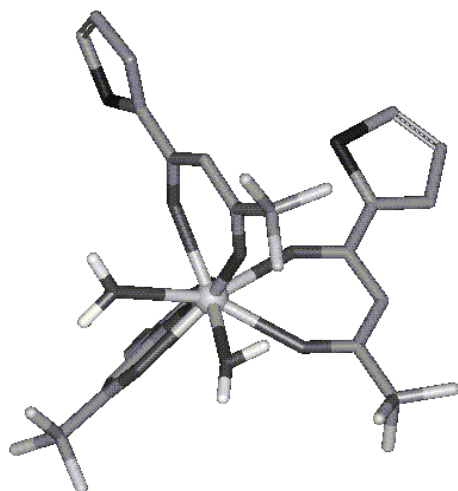
Complex	σ (%)				
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	13.77	10.53	8.40	7.01	7.66
$\text{Eu}(\text{ACAC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5.84	5.01	6.65	3.08	4.52
$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5.73	5.96	5.54	4.41	5.55
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	7.49	3.84	3.22	4.21	3.15



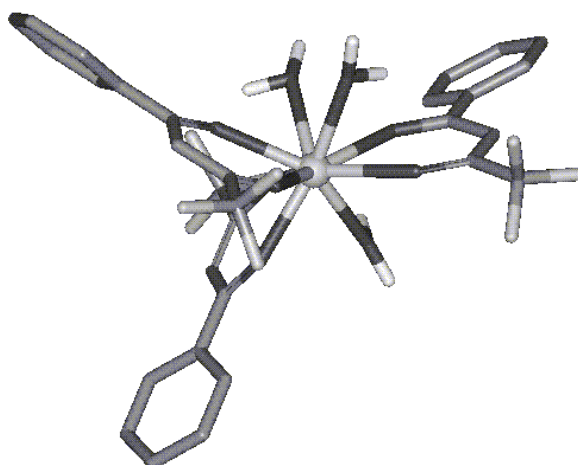
$\text{Eu}(\text{pya})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



$\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



$\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Figure 1

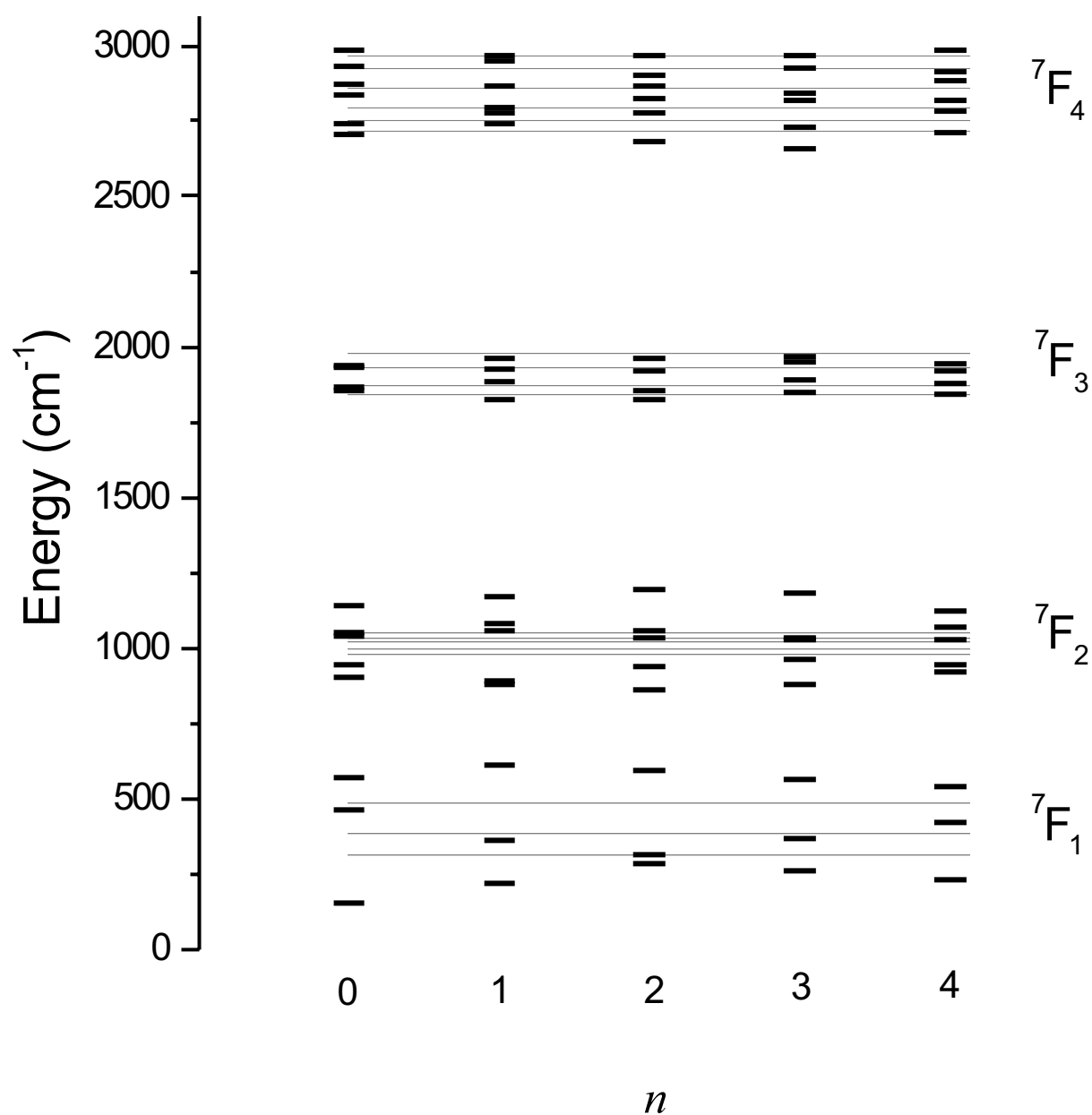


Figure 2

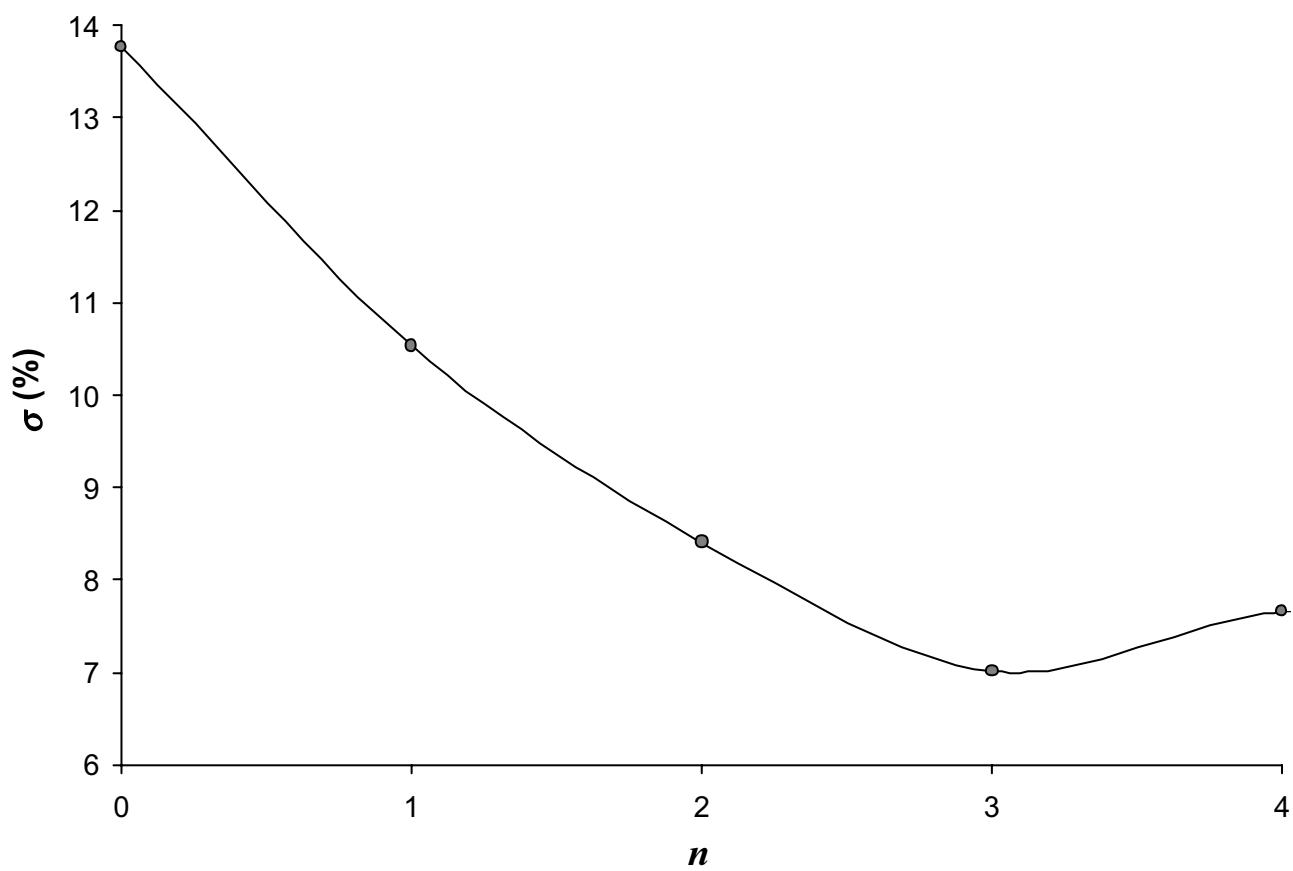


Figure 3

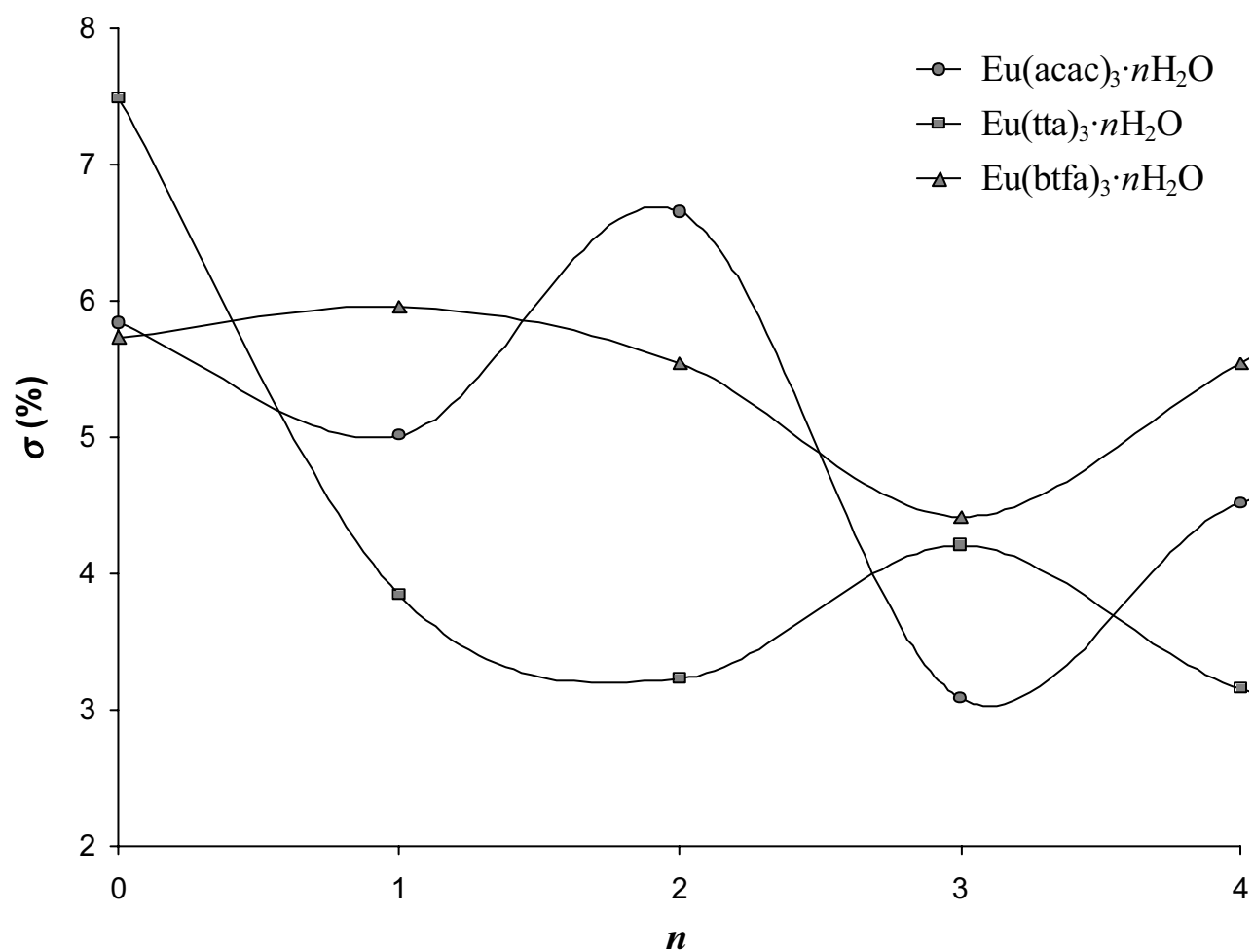


Figure 4