

Antônio V. M. de Andrade

Departamento de Engenharia Química - UFPE - Cidade Universitária - 50.590-470 - Recife - PE

Nivan B. da Costa Jr., Alfredo M. Simas, Ricardo L. Longo, Oscar L. Malta e Gilberto F. de Sá

Departamento de Química Fundamental - UFPE - Cidade Universitária - 50.590-470 - Recife - PE

Recebido em 20/2/97; aceito em 15/4/97

**A METHODOLOGY FOR THE THEORETICAL DESIGN OF LIGHT CONVERSION MOLECULAR DEVICES.** Recently, we have proposed the representation of lanthanides within AM1 as sparkles for the purpose of obtaining ground state geometries of their complexes. We tested our quantum chemical sparkle model (SMC/AM1) for the prediction of the crystallographic structure of complexes with coordination number nine, eight and seven. A technique is introduced for the theoretical prediction of electronic spectra of the organic part of lanthanide complexes by replacing the metal ion by a point charge with the ligands held in their positions as determined by the SMC/AM1, and by computing the theoretical spectra via the intermediate neglect of differential overlap/spectroscopic-configuration interaction (INDO/S-CI).

**Keywords:** sparkle model; lanthanide complexes; electronic spectra.

## INTRODUÇÃO

Uma metodologia teórica para prever todos os detalhes da geometria de complexos lantanídicos e as propriedades eletrônicas dos ligantes, seria muito útil e perfeitamente enquadrada dentro dos esforços de pesquisa para projetar novos ligantes capazes de formar compostos de Eu(III) e Tb(III), estáveis e altamente luminescentes (Fig. 1). Numa visão supramolecular espera-se seguir a estratégia de modelagem molecular, síntese de novos complexos luminescentes, estudo de estados excitados e medidas experimentais de maneira a controlar a eficiência quântica dos sistemas e finalmente projetar complexos lantanídicos como "Dispositivos moleculares para conversão de luz" (DMCL). Estes DMCL's podem encontrar diversas aplicações, tais como: marcadores luminescentes em fluoroimuno-ensaios, mini lasers, fósforos para lâmpadas fluorescentes, detectores solares e micro dispositivos eletroluminescentes<sup>1,2,3,4</sup>.

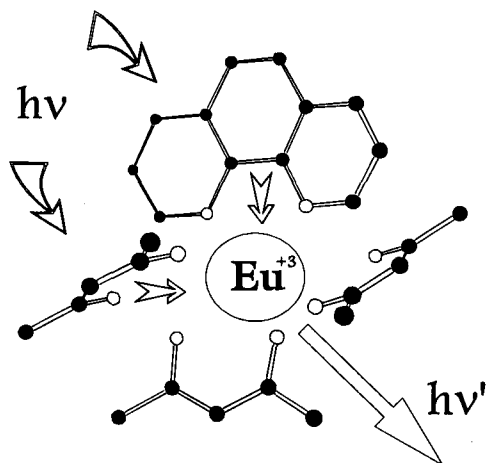


Figura 1. Um conversor molecular de luz.

O trabalho pioneiro de Zerner e colaboradores<sup>5</sup>, usando o método semi-empírico INDO, forneceu bons resultados para a

geometria de pequenos complexos lantanídicos. Uma conclusão deste trabalho é a constatação da importância da contribuição dos orbitais f para a geometria piramidal dos trihaletos e para a estrutura angular dos dihaletos. Todavia, eles concluíram que para o complexo com número de coordenação doze  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$ , a participação dos orbitais f parece não ser significativa. Reforçando suas conclusões, nossa própria experiência indica que as ligações entre íons lantanídicos e ligantes orgânicos volumosos são quase puramente iônicas e portanto controladas por efeitos eletrostáticos.

Por outro lado, a mecânica molecular já foi utilizada<sup>6,7,8,9,10</sup> com todas as suas conhecidas características: rapidez de cálculo, exatidão das geometrias calculadas e a realização de simulações de dinâmica molecular exemplificadas no trabalho pioneiro de Fossheim, Dugstad and Dahl<sup>10</sup>. Todavia a mecânica molecular apresenta muitas desvantagens: diferentes conjuntos de muitos parâmetros para cada tipo de ligante e para cada íon central; ausência de parâmetros para um dado complexo de interesse; impossibilidade de prever propriedades eletrônicas e muitas vezes, utiliza cargas pontuais obtidas de cálculos químico-quânticos muito lentos sobre fragmentos dos ligantes<sup>8,9</sup>.

Os estudos de mecânica molecular mostram que as geometrias de complexos com número de coordenação elevado são determinadas principalmente pela interação ligante-ligante<sup>6,7</sup>. Consequentemente, os campos de força adequados para descrever as geometrias mais comuns dos complexos de coordenação dos lantanídeos são aqueles baseados em interações entre ligantes<sup>8,10</sup>.

Apesar da rapidez dos cálculos feitos com mecânica molecular, desde que os parâmetros estejam disponíveis, relativamente poucos complexos com ligantes volumosos foram estudados: três complexos de número de coordenação (n.c) sete (dois com Eu(III) e um com Yb(III))<sup>6,7</sup>, quatro complexos de Gd(III)<sup>8</sup> com n.c=9 e mais nove complexos de Gd(III) com ligantes algo semelhantes aos anteriormente citados<sup>10</sup>.

Destes estudos começa a emergir uma concepção mais clara sobre a natureza da ligação química em complexos lantanídicos com ligantes volumosos. O principal objetivo de nossa pesquisa é modelar estes complexos, isto é, prever suas geometrias e, subsequentemente, seus espectros de absorção e luminescência - uma etapa fundamental para projetar novos dispositivos moleculares mais eficientes como conversores de energia.

Consequentemente, começamos a procurar por um modelo eletrostático simples, que pudesse ser usado para cálculos químico-quânticos de complexos lantanídicos, superando as conhecidas dificuldades existentes no tratamento teórico dos elementos com orbitais 4f ocupados, com baixo custo computacional<sup>11</sup> e que pode ser usado para previsões sobre complexos de lantanídeos com um nível de exatidão útil.

Este é o propósito de nosso modelo de "sparkles" para o cálculo químico-quântico de complexos lantanídicos, SMLC, introduzido recentemente<sup>12</sup>. O SMLC é de fato o primeiro tratamento químico-quântico para complexos lantanídicos com ligantes orgânicos volumosos. Considerando que nos complexos de lantanídeos a ligação entre o íon metálico e os ligantes possui caráter predominantemente eletrostático, resolvemos representar o Eu(III) dentro de um cálculo semi-empírico como um "sparkle", isto é, uma espécie puramente iônica, sem potencial de ionização, sem orbitais e com calor de atomização (EHEAT na subrotina block.f de MOPAC) de 1005,3 kcal mol<sup>-1</sup> que é igual à soma do calor de sublimação do európio (41,9 kcal mol<sup>-1</sup>) com seus três primeiros potenciais de ionização (5,666 eV, 11,241 eV e 24,900 eV)<sup>13</sup>.

### O MODELO DE "SPARKLES"

"Sparkles" são usados em cálculos semi-empíricos para representar espécies iônicas tais como Ba<sup>2+</sup>, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, X<sup>-</sup>, onde X é um halogênio, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. No MOPAC 6.00 todos apresentam raio iônico de 0,7Å, uma carga inteira (+2, +1, -1 ou -2, de acordo com a espécie representada), calor de atomização nulo, nenhum orbital e nenhum potencial de ionização<sup>14</sup>. Consequentemente, eles não podem aceitar nem doar elétrons. Os "sparkles" foram projetados para servir como contra-íons, criar dipolos simulando efeito de solventes ou criar um campo elétrico para o cálculo de polarizabilidades. Todavia, um "sparkle" não é uma carga pontual pronta a colapsar com a primeira carga de sinal contrário que encontrar. Uma visualização mais exata corresponde a uma carga deslocalizada sobre a superfície de uma esfera não rígida, tal que um par de "sparkles" de sinais opostos equivale a dois íons formando uma ligação iônica.

No MOPAC 6.00, um "sparkle" é uma carga inteira (CORE na subrotina "block.f") no centro de um potencial repulsivo do tipo exp(-αr). O parâmetro α, que na subrotina "block.f", é chamado ALPAM1, define a dureza da esfera, limitando a aproximação de outro átomo ou íon a uma certa distância. O "sparkle" aparece também nas integrais de repulsão caroço-carço através do parâmetro de interação monopolar AMAM1, também definido na subrotina "block.f" do MOPAC 6.00.

### PARAMETRIZAÇÃO DO MODELO

Para parametrizar o "sparkle" do Eu<sup>3+</sup>, utilizamos a geometria conhecida do complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>.o-phen] (acac = acetilacetato, o-phen = 1,10-fenantrolina), um sistema luminescente sob excitação UV. Watson, Williams & Stemple<sup>15</sup> mostraram que este complexo com 65 átomos, [Eu(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)], cristaliza no grupo espacial monoclinico P 2<sub>1</sub>/c com quatro moléculas por célula unitária de dimensões: a<sub>0</sub>=9,671(8)Å, b<sub>0</sub>=21,339(5)Å, c<sub>0</sub>=16,497(5)Å e β=116° 11(10)'. As moléculas são monômeros e o íon Eu<sup>3+</sup> apresenta número de coordenação oito. O poliedro de coordenação é melhor descrito como um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido (Fig. 2). O comprimento médio das seis ligações Eu-O é 2,378Å e o das duas ligações Eu-N é igual a 2,645Å. Nosso objetivo foi reproduzir, através dos cálculos, as distâncias interatômicas experimentais deste complexo.

A geometria conhecida foi aproximadamente reproduzida e submetida a otimização utilizando o modelo "sparkle" com o método semi-empírico "AM1"<sup>16</sup> disponível no programa MOPAC<sup>17</sup> versão 6. A carga do "sparkle" foi substituída para +3 e variou-se os

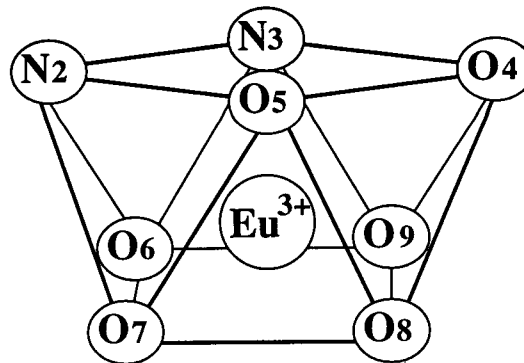
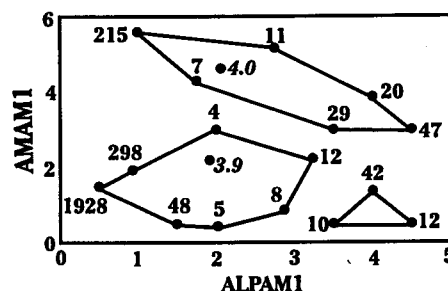


Figura 2. Poliedro de coordenação do complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>.o-phen], um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido. Os índices numéricos identificam os átomos.

parâmetros ALPAM1 e AMAM1. Utilizamos os métodos simplex básico, simplex modificado<sup>18</sup> e simplex supermodificado<sup>19</sup> para minimizar a função resposta, definida inicialmente como o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e experimentais das distâncias interatômicas que definem o poliedro de coordenação do complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>.o-phen] (Fig. 2).

A figura 3 apresenta parte dos resultados de uma exploração preliminar da função resposta inicial através de métodos simplex (básico, modificado e supermodificado). Examinando-se a figura 3 pode-se verificar claramente que ALPAM1, o parâmetro que define a dureza do "sparkle", é o mais importante: pequenas variações em ALPAM1 provocam grandes variações na função resposta. Por outro lado, para ALPAM1 igual a 2, o efeito de variar AMAM1 de 1 a 5 é praticamente nulo.



Figuras 3. Contornos de três regiões da superfície de resposta, exploradas com os métodos simplex para otimizar os parâmetros ALPAM1 e AMAM1, que definem o "Sparkle". Os números próximos dos pontos representam os valores da função resposta.

Subsequentemente, uma região limitada desta superfície de resposta foi adicionalmente explorada segundo um planejamento fatorial<sup>20</sup> com dois fatores e três níveis (3<sup>2</sup>) dando origem a nove cálculos que produziram uma matriz 9x24, cujos elementos correspondem aos quadrados das diferenças entre as distâncias interatômicas calculadas e os valores experimentais da estrutura cristalográfica do [Eu(acac)<sub>3</sub>.o-phen]. Realizamos, então, uma análise de componentes principais<sup>21</sup> obtendo R, uma única componente contendo 98% da variância:

$$R=0.103d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N2}) + 0.108d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N3}) + 0.030d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O9}) + 0.025d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O6}) + 0.036d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O4}) + 0.029d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O8}) + 0.031d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O5}) + 0.033d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O7}) + 0.001d^2(\text{N2}, \text{N3}) + 0.240d^2(\text{N2}, \text{O6}) + 0.061d^2(\text{N2}, \text{O5}) + 0.004d^2(\text{N2}, \text{O7}) + 0.795d^2(\text{N3}, \text{O9}) + 0.099d^2(\text{N3}, \text{O6}) + 0.030d^2(\text{N3}, \text{O4}) + 0.136d^2(\text{O9}, \text{O4}) + 0.355d^2(\text{O4}, \text{O8}) + 0.003d^2(\text{O4}, \text{O5}) + 0.077d^2(\text{O8}, \text{O5}) + 0.291d^2(\text{O5}, \text{O7}) + 0.156d^2(\text{O9}, \text{O6}) + 0.003d^2(\text{O9}, \text{O8}) + 0.005d^2(\text{O6}, \text{O7}) + 0.093d^2(\text{O8}, \text{O7}).$$

onde  $d^2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ , N2) representa o quadrado da diferença entre a distância interatômica dos átomos  $\text{Eu}^{3+}$  e N2 calculada e o correspondente valor experimental.

R foi escolhida como a nova e melhorada função resposta, com o objetivo de otimizar ALPAM1 e AMAM1. Observando os coeficientes ("loadings") que definem esta nova função resposta, percebe-se claramente a importância das arestas N3-N9, N2-O6, O4-O8 e O5-O7 (Fig. 2). Consequentemente elas dominam a otimização dos parâmetros. Considerando-se as distâncias em relação ao  $\text{Eu}^{3+}$ , nota-se que as distâncias com os nitrogênios são mais importantes que as dos oxigênios.

Os valores calculados para a função resposta seguindo o planejamento fatorial  $3^2$  (Tabela 1) mostram que o menor valor foi obtido com ALPAM1 e AMAM1 ambos iguais a 2, que juntos com "CORE" igual a +3 e EHEAT igual a +1005,3 kcal  $\text{mol}^{-1}$ , como descritos anteriormente, definem o nosso modelo de "sparkle" para  $\text{Eu}^{3+}$  (sparkle I).

As 24 distâncias que definem a geometria do  $[\text{Eu}(\text{acac})_3, o\text{-phen}]$  foram calculadas com nosso modelo com um desvio médio de 0,13Å, variando de 0,01Å a 0,30Å, ou, 0,4% a 10,4% em relação aos valores experimentais (Tabela 2), um resultado muito satisfatório que reforça a noção de que a interação lantanídeo-ligante é essencialmente eletrostática.

O modelo aqui desenvolvido é também capaz de descrever a geometria dos ligantes. A tabela 3 apresenta as distâncias interatômicas do acetilacetato e da 1,10-fenantrolina na presença do  $\text{Eu}^{3+}$  (Fig. 4), verificando-se uma boa concordância entre os valores calculados e experimentais.

#### TESTE DO MODELO

Para testar o nosso modelo de "sparkle" decidimos usá-lo para reproduzir a geometria do estado fundamental de outro complexo de número de coordenação oito,  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3, (\text{py})_2]$  (*dpm* = dipivaloilmetanoato; *py* = piridina), um complexo com 119 átomos  $[\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ , e estrutura cristalográfica conhecida que também corresponde a um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido (Fig. 5)<sup>22,23</sup>. As distâncias interatômicas foram calculadas com um desvio médio de 0,10Å ou 3,64% (Tabela 4). Os ângulos de ligação tendo o  $\text{Eu}^{3+}$  como átomo central e dois outros pertencentes ao poliedro de coordenação foram calculados com um desvio médio de 3,4° (Tabela 5), que é da mesma ordem de grandeza dos melhores resultados obtidos via mecânica molecular<sup>6</sup> (4,2°). Os resultados mostraram que o modelo funciona tão bem com este complexo quanto com o  $[\text{Eu}(\text{acac})_3, o\text{-phen}]$  utilizado na sua parametrização.

**Tabela 1.** Resultados do planejamento fatorial  $3^2$  sobre uma região limitada da superfície de resposta definida pelos parâmetros ALPAM1<sup>a)</sup> e AMAM1<sup>b)</sup>.

ALPAM1 <sup>a)</sup>	AMAM1 <sup>b)</sup>	R ( $\text{Å}^2$ ) <sup>c)</sup>
1,5	2,0	10,123
2,5	2,0	1,676
1,5	4,0	10,649
2,5	4,0	1,669
2,0	3,0	0,1014
2,0	2,0	0,1007
2,0	4,0	0,860
1,5	3,0	12,758
2,5	3,0	1,585

<sup>a)</sup> Parâmetro ( $\alpha$ ) que define o potencial esférico repulsivo do "sparkle". <sup>b)</sup> Parâmetro de interação monopolar "sparkle"-caroço. <sup>c)</sup> R é uma função dos quadrados das diferenças entre as distâncias interatômicas calculadas e os correspondentes valores experimentais do poliedro de coordenação do  $[\text{Eu}(\text{acac})_3, o\text{-phen}]$  definida no texto.

**Tabela 2.** Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do  $[\text{Eu}(\text{acac})_3, o\text{-phen}]$  calculadas com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Distâncias Interatômicas (Å)		
	SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>	% Desvio
$\text{Eu}^{3+}$ - N2	2,62	2,65	1,1
$\text{Eu}^{3+}$ - N3	2,72	2,64	3,0
$\text{Eu}^{3+}$ - O9	2,36	2,37	0,4
$\text{Eu}^{3+}$ - O6	2,16	2,41	10,4
$\text{Eu}^{3+}$ - O4	2,18	2,36	7,6
$\text{Eu}^{3+}$ - O8	2,15	2,38	9,7
$\text{Eu}^{3+}$ - O5	2,32	2,36	1,7
$\text{Eu}^{3+}$ - O7	2,37	2,39	0,8
N2 - N3	2,81	2,74	2,6
N2 - O6	3,25	3,03	7,3
N2 - O5	2,93	2,95	0,7
N2 - O7	2,96	3,22	8,1
N3 - O9	3,02	3,26	7,4
N3 - O6	2,95	2,97	0,7
N3 - O4	2,95	3,00	1,7
O9 - O4	2,91	2,93	0,7
O4 - O8	3,29	3,11	5,8
O4 - O5	2,55	2,80	8,9
O8 - O5	3,11	3,15	1,3
O5 - O7	2,82	3,12	9,6
O9 - O6	2,89	2,95	2,0
O9 - O8	2,60	2,83	8,1
O6 - O7	2,56	2,83	9,5
O8 - O7	3,07	2,99	2,7

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 2 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Watson, Williams & Stemple<sup>15</sup>.

**Tabela 3.** Distâncias interatômicas para os ligantes *o-phen* (1,10-fenantrolina) e *acac* (acetilacetato) do complexo  $[\text{Eu}(\text{acac})_3, o\text{-phen}]$  calculadas com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Distâncias Interatômicas (Å)	
	SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>
<i>o-phen</i>		
N3 - C6	1,37	n. a.
C6 - C7	1,47	1,39
C6 - C14	1,42	1,47
C14 - C13	1,43	n. a.
C13 - C12	1,36	1,35
C14 - C15	1,42	1,44
C15 - C16	1,38	1,35
C16 - C17	1,42	1,44
N3 - C17	1,33	1,35
<i>acac</i>		
O5 - O19	1,28	1,28
O18 - O19	1,49	1,60
O19 - O20	1,40	1,40

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 4 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Watson, Williams & Stemple<sup>15</sup>.

Também testamos o nosso modelo de "sparkles" utilizando o  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3, \text{terpy}]$ , (*terpy* = terpiridina), um complexo com 126 átomos  $[\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)]$ , número de coordenação nove e estrutura cristalográfica conhecida<sup>24,25</sup>. O poliedro de coordenação deste complexo é definido por 21 arestas e nove distâncias em relação ao íon central ( $\text{Eu}^{3+}$ ), podendo ser visualizado como um prisma trigonal com três pirâmides sobre suas faces retangulares (Fig. 6). As distâncias interatômicas foram calculadas com um desvio médio de 0,12Å ou 4% (Tabela 6). Os ângulos de

**Tabela 4.** Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do  $[Eu(dpm)_3(py)_2]$  calculadas com o SMLC/AMI e os correspondentes valores experimentais.

Átomos <sup>a)</sup>	Distâncias Interatômicas (Å)		
	SMLC/AMI	Experimental <sup>b)</sup>	% Desvio
Eu <sup>3+</sup> - O2	2,174	2,312	5,97
Eu <sup>3+</sup> - O3	2,338	2,354	0,68
Eu <sup>3+</sup> - O4	2,235	2,364	5,46
Eu <sup>3+</sup> - O5	2,238	2,372	5,65
Eu <sup>3+</sup> - O6	2,358	2,360	0,08
Eu <sup>3+</sup> - O7	2,164	2,320	6,72
Eu <sup>3+</sup> - N8	2,690	2,647	1,62
Eu <sup>3+</sup> - N9	2,685	2,651	1,28
N8 - O5	2,944	2,913	1,06
N8 - O7	2,949	2,888	2,11
N9 - O4	2,933	2,973	1,35
N9 - O2	2,929	2,926	0,10
O3 - O4	2,816	2,867	1,78
O3 - O2	2,549	2,738	6,90
O5 - O6	2,795	2,916	4,15
O7 - O6	2,557	2,730	6,34
N8 - O3	2,958	3,215	7,99
N8 - O4	3,077	3,133	1,79
N9 - O6	2,956	3,187	7,25
O3 - O7	3,163	3,030	4,39
O6 - O2	3,175	3,055	3,93
O7 - O2	3,069	3,145	2,42
N9 - O5	3,091	3,095	0,13
O5 - O4	2,537	2,767	8,31

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 5 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Cramer & Seff<sup>22</sup>.

**Tabela 5.** Ângulos de ligação do complexo  $[Eu(dpm)_3(py)_2]$  calculados com o SMLC/AMI e os correspondentes resultados cristalográficos.

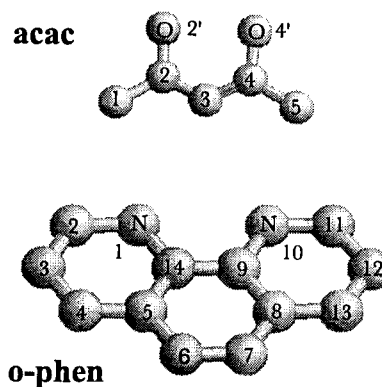
Átomos <sup>a)</sup>	Ângulos de ligação (grau)		
	SMLC/AMI	Experimental <sup>b)</sup>	Desvio (grau)
O2-Eu <sup>3+</sup> -O3	68,7	71,7	-3,0
O2-Eu <sup>3+</sup> -O6	88,9	81,6	+7,3
O2-Eu <sup>3+</sup> -O7	90,0	85,2	+4,8
O2-Eu <sup>3+</sup> -N9	73,3	71,9	+1,4
O3-Eu <sup>3+</sup> -O4	76,0	75,0	+1,0
O3-Eu <sup>3+</sup> -O7	89,2	80,8	+8,4
O3-Eu <sup>3+</sup> -N8	71,7	79,7	-8,0
O4-Eu <sup>3+</sup> -O5	69,1	71,7	-2,6
O4-Eu <sup>3+</sup> -N8	76,7	77,4	-0,7
O4-Eu <sup>3+</sup> -N9	72,5	72,3	+0,2
O5-Eu <sup>3+</sup> -O6	74,9	76,2	-1,3
O5-Eu <sup>3+</sup> -N8	72,7	70,8	+1,9
O5-Eu <sup>3+</sup> -N9	77,2	75,7	+1,5
O6-Eu <sup>3+</sup> -O7	68,7	71,2	-2,5
O6-Eu <sup>3+</sup> -N9	71,4	78,8	-7,4
O7-Eu <sup>3+</sup> -N8	73,9	70,9	+3,0
N8-Eu <sup>3+</sup> -N9	142,9	140,3	+2,6

<sup>a)</sup> Ver Fig. 5 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Cramer & Seff<sup>22</sup>.

**Tabela 6.** Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do  $[Eu(dpm)_3(terpy)]$  calculadas com o SMLC/AMI e os correspondentes valores cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Distâncias Interatômicas (Å)		
	SMLC/AMI	Experimental <sup>b)</sup>	% Desvio
Eu <sup>3+</sup> - N1	2,868	2,719	5,48
Eu <sup>3+</sup> - N3	2,733	2,643	3,41
Eu <sup>3+</sup> - N8	2,799	2,626	6,59
Eu <sup>3+</sup> - O2	2,374	2,429	2,26
Eu <sup>3+</sup> - O4	2,271	2,352	3,44
Eu <sup>3+</sup> - O5	2,307	2,425	4,87
Eu <sup>3+</sup> - O6	2,211	2,314	4,45
Eu <sup>3+</sup> - O7	2,314	2,391	3,22
Eu <sup>3+</sup> - O9	2,171	2,398	9,47
N1 - N3	2,790	2,693	3,60
N1 - O7	2,865	2,842	0,81
N1 - N8	2,797	2,697	3,71
N1 - O9	2,903	2,992	2,97
N3 - O9	3,346	3,68	9,08
N8 - O7	3,480	3,53	1,42
N8 - O4	3,368	3,45	2,38
N8 - O9	2,958	2,826	4,67
N3 - O6	3,041	3,21	5,26
N3 - O7	3,001	2,817	6,53
O4 - O6	3,427	3,18	7,77
O4 - O9	2,872	2,986	3,82
O6 - O7	2,585	2,825	8,50
O5 - O4	2,486	2,760	9,93
O5 - O6	2,943	2,94	0,10
O5 - O7	2,641	2,727	3,15
O5 - N8	2,928	2,890	1,31
O2 - N3	2,915	2,890	0,87
O2 - O4	2,985	2,942	1,46
O2 - O6	2,770	2,822	1,84
O2 - O9	2,548	2,755	7,51

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 6 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Holz & Thompson<sup>24</sup>.



**Figura 4.** Representação dos ligantes o-phen (1,10-fenantrolina) e acac (acetilacetionato) do complexo  $[Eu(acac)_3(o-phen)]$ . Os índices numéricos identificam os átomos.

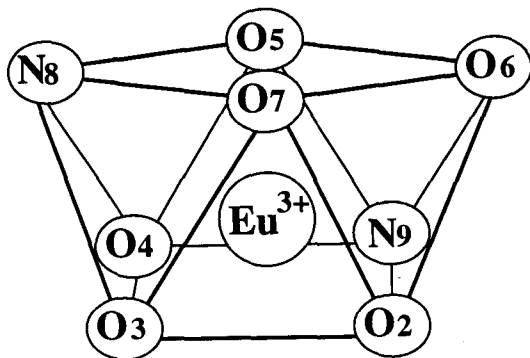


Figura 5. Poliedro de coordenação do complexo  $[Eu(dpm)_3(py)_2]$ , um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido. Os índices numéricos identificam os átomos.

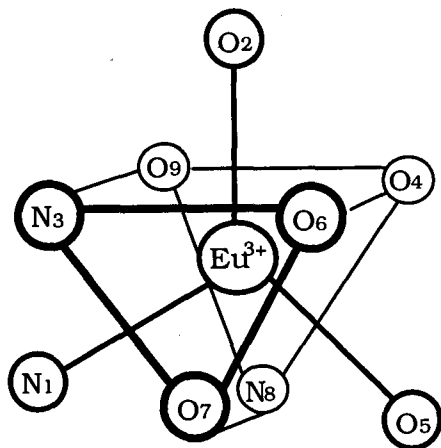


Figura 6. Poliedro de coordenação do complexo  $[Eu(dpm)_3.terpy]$ , um prisma trigonal com três pirâmides sobre suas faces retangulares. Os índices numéricos identificam os átomos.

ligação tendo o  $Eu^{3+}$  como átomo central e dois outros pertencentes ao poliedro de coordenação foram calculados com um desvio médio de 5,2° (Tabela 7). Os resultados indicaram que o nosso modelo funciona tão bem com o número de coordenação nove quanto com o número de coordenação oito.

Para um terceiro teste do modelo escolhemos o  $[Eu(dpm)_3.dnto]$ , ( $dnto=3,3$ -dimetilnitetano 1-óxido), um complexo com 114 átomos  $[Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3(C_5H_{10}SO)]$ , número de coordenação sete e estrutura cristalográfica também conhecida<sup>23,26</sup>. O poliedro de coordenação deste complexo é definido por treze arestas e sete distâncias em relação ao  $Eu^{3+}$ , podendo ser visualizado como um octaedro em que uma das pirâmides foi substituída por uma cunha (Fig. 7). Neste caso observou-se que três distâncias interatômicas com a participação do oxigênio do sulfóxido apresentaram desvios de 11,01%, 11,21% e 14,87% (Tabela 8). Isto pode ser atribuído ao fato deste ligante ser monodentado e de menor tamanho que os demais, o que permitiu sua maior aproximação em relação ao  $Eu^{3+}$ . Estes três desvios sofreram uma redução significativa para, 4,88%, 7,50% e 10,64%, respectivamente, quando mantivemos  $AMAM1=2,00$  e fizemos  $ALPAM1=1,90$ , aumentando a repulsão entre o "sparkle" e os ligantes e baixando o desvio médio de 0,19Å para 0,16Å (Tabela 8). Os ângulos de ligação tendo o  $Eu^{3+}$  como átomo central e dois outros pertencentes ao poliedro de coordenação foram calculados com um desvio médio de 4,9° (Tabela 9).

As tabelas 10 e 11 apresentam os valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes *dpm*, *py* e *dnto* nos complexos  $[Eu(dpm)_3(py)_2]$  e  $[Eu(dpm)_3.dnto]$  respectivamente. Observa-se uma boa concordância entre os valores calculados e os experimentais.

Tabela 7. Ângulos de ligação do poliedro de coordenação do  $[Eu(dpm)_3.terpy]$  calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Ângulos de ligação (grau)		
	SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>	Desvio (grau)
O4-Eu <sup>3+</sup> -O5	65,8	70,6	-4,8
O4-Eu <sup>3+</sup> -O6	99,8	85,9	+13,9
O4-Eu <sup>3+</sup> -O7	135,3	137,8	-2,5
O4-Eu <sup>3+</sup> -O9	80,5	77,9	+2,6
O4-Eu <sup>3+</sup> -O2	79,9	76,0	+3,9
O4-Eu <sup>3+</sup> -N8	82,5	87,7	-5,2
O4-Eu <sup>3+</sup> -N1	136,3	141,9	-5,6
O4-Eu <sup>3+</sup> -N3	149,0	145,0	+4,0
O5-Eu <sup>3+</sup> -O6	81,3	76,6	+4,7
O5-Eu <sup>3+</sup> -O7	69,7	69,0	+0,7
O5-Eu <sup>3+</sup> -O9	130,7	127,6	+3,1
O5-Eu <sup>3+</sup> -N8	69,2	69,7	-0,5
O5-Eu <sup>3+</sup> -N1	112,7	112,0	+0,7
O5-Eu <sup>3+</sup> -N3	140,4	135,1	+5,3
O6-Eu <sup>3+</sup> -O7	69,6	73,8	-4,2
O6-Eu <sup>3+</sup> -O9	141,7	141,8	-0,1
O6-Eu <sup>3+</sup> -O2	74,2	73,0	+1,2
O6-Eu <sup>3+</sup> -N8	146,6	145,9	+0,7
O6-Eu <sup>3+</sup> -N1	123,7	132,2	-8,5
O6-Eu <sup>3+</sup> -N3	75,1	80,3	-5,2
O7-Eu <sup>3+</sup> -O9	134,9	138,5	-3,6
O7-Eu <sup>3+</sup> -O2	132,5	129,0	+3,5
O7-Eu <sup>3+</sup> -N8	85,2	89,2	-4,0
O7-Eu <sup>3+</sup> -N1	66,1	67,2	-1,1
O7-Eu <sup>3+</sup> -N3	72,4	67,8	+4,6
O9-Eu <sup>3+</sup> -O2	68,0	69,6	-1,6
O9-Eu <sup>3+</sup> -N8	71,8	68,3	+3,5
O9-Eu <sup>3+</sup> -N1	68,8	71,3	-2,5
O9-Eu <sup>3+</sup> -N3	85,2	93,5	-8,3
O2-Eu <sup>3+</sup> -N8	138,2	137,1	+1,1
O2-Eu <sup>3+</sup> -N1	113,9	112,1	+1,8
O2-Eu <sup>3+</sup> -N3	69,2	69,3	-0,1
N8-Eu <sup>3+</sup> -N1	59,1	60,6	-1,5
N8-Eu <sup>3+</sup> -N3	118,8	120,9	-2,1
N1-Eu <sup>3+</sup> -N3	59,7	60,3	-0,6

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 6 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Holz & Thompson<sup>23</sup>.

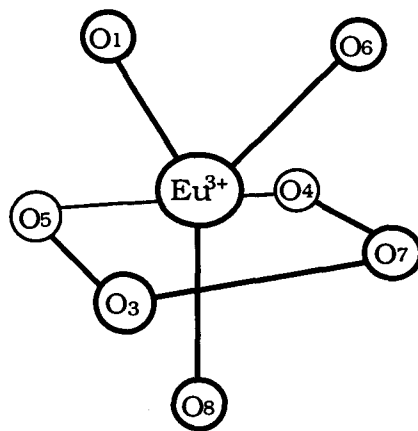


Figura 7. Poliedro de coordenação do complexo  $[Eu(dpm)_3(dnto)]$ , um octaedro em que uma das pirâmides foi substituída por uma cunha. Os índices numéricos identificam os átomos.

**Tabela 8.** Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3.\text{dmt}]$  calculadas com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Distâncias Interatômicas (Å)				
	Experimental <sup>b)</sup>	SMLC/AM1 $\alpha=2,00$	% Desvio $\alpha=2,00$	SMLC/AM1 $\alpha=1,90$	% Desvio $\alpha=1,90$
O3 - O8	2,84	2,590	8,80	2,622	7,68
O6 - O7	2,75	2,534	7,85	2,596	5,60
O1 - O5	2,76	2,526	8,48	2,581	6,49
O4 - O5	3,16	3,019	4,46	3,074	2,72
O3 - O5	3,21	3,304	2,93	3,454	7,60
O3 - O7	3,03	2,923	3,53	3,069	1,29
O4 - O7	3,57	3,039	14,87	3,190	10,64
O4 - O6	2,98	2,755	7,55	2,919	2,05
O1 - O3	3,04	2,915	4,11	3,111	2,33
O1 - O6	2,87	2,792	2,72	3,008	4,81
O4 - O8	2,97	2,643	11,01	2,825	4,88
O7 - O8	3,07	3,065	0,16	3,274	6,64
O5 - O8	2,95	3,050	3,39	3,215	8,98
Eu <sup>3+</sup> - O <sup>c)</sup>	2,33	2,24	3,86	2,34	0,43
Eu <sup>3+</sup> - O4 <sup>d)</sup>	2,40	2,131	11,21	2,220	7,50

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 7 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Wing, Uebel & Andersen<sup>26</sup>. <sup>c)</sup> Média das seis distâncias entre o Eu<sup>3+</sup> e os oxigênios dos três *dpm*. <sup>d)</sup> Distância entre o Eu<sup>3+</sup> e o oxigênio do *dmt*.

**Tabela 9.** Ângulos de ligação do complexo  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3.\text{dmt}]$  calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes resultados cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Ângulos de ligação (grau)		
	SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>	Desvio (grau)
O1-Eu <sup>3+</sup> -O3	85,9	81,7	+4,2
O1-Eu <sup>3+</sup> -O5	68,2	72,9	-4,7
O1-Eu <sup>3+</sup> -O6	77,9	75,6	+2,3
O3-Eu <sup>3+</sup> -O5	96,8	87,4	+9,4
O3-Eu <sup>3+</sup> -O7	84,4	81,4	+3,0
O3-Eu <sup>3+</sup> -O8	68,0	74,9	-6,9
O4-Eu <sup>3+</sup> -O5	85,0	83,9	+1,1
O4-Eu <sup>3+</sup> -O6	76,1	77,6	-1,5
O4-Eu <sup>3+</sup> -O7	90,3	98,0	-7,7
O4-Eu <sup>3+</sup> -O8	75,4	77,3	-1,9
O5-Eu <sup>3+</sup> -O8	85,8	78,3	+7,5
O6-Eu <sup>3+</sup> -O7	65,5	72,0	-6,5
O7-Eu <sup>3+</sup> -O8	88,9	82,3	+6,6

<sup>a)</sup> Ver Fig. 7 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Wing, Uebel & Andersen<sup>26</sup>.

### ADIÇÃO DE GAUSSIANAS AO MODELO

Visando reduzir ainda mais os desvios observados nos poliedros de coordenação calculados, propusemos uma nova versão do SMLC/AM1<sup>27</sup>. Para isso, modificamos o potencial repulsivo do "Sparkle" adicionando ao mesmo duas gaussianas, cada uma com três novos parâmetros ajustáveis (GUESA1, GUESA2 e GUESA3 na subrotina block.f do MOPAC 6.00). A otimização simultânea dos oito parâmetros foi feita também utilizando o método simplex<sup>18,19</sup> cuja função resposta a ser minimizada foi definida como o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e os cristalográficos das distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do complexo  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$ , um complexo de n.c.-oito<sup>22</sup> (Fig. 5).

Após varrer cem pontos da superfície de resposta, constatamos uma significativa redução dos desvios das distâncias metal-ligante no poliedro de coordenação para um valor máximo de 2,60% e isto foi conseguido sem uma alteração significativa no desvio médio das arestas do poliedro de coordenação (Tabela 12 e Tabela 13).

Testamos a robustez das gaussianas, utilizando o mesmo conjunto de oito parâmetros, no cálculo de três outros complexos de Eu(III), já utilizados anteriormente, com estruturas cristalográficas conhecidas:  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3.\text{dmt}]$ , n.c.-sete<sup>26</sup>,  $[\text{Eu}(\text{acac})_3.o\text{-phen}]$ , n.c.-oito<sup>15</sup> e  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3.\text{terpy}]$  n.c.-nove<sup>24</sup>, para os quais também obtivemos uma grande redução nos desvios médios das distâncias centrais (metal - ligante) da primeira esfera de coordenação (Tabela 14). Todavia, os desvios médios das arestas dos poliedros de coordenação foram menos sensíveis à introdução das gaussianas, havendo pequena redução para o  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3.\text{dmt}]$  e pequenos aumentos para os outros dois complexos (Tabela 14).

Estes resultados indicam que a adição de gaussianas ao nosso modelo de "sparkle" melhora sensivelmente o cálculo das distâncias centrais dos poliedros de coordenação dos complexos de Eu(III), com a grande vantagem de o mesmo conjunto de parâmetros, aparentemente, poder ser usado na previsão da geometria destes compostos com os mais frequentes números de coordenação.

### CÁLCULO DOS ESTADOS EXCITADOS EM COMPLEXOS DE Eu(III)

Dado o bom desempenho de nosso modelo, SMLC/AM1<sup>12,27</sup>, na reprodução de estruturas cristalográficas conhecidas<sup>23,25</sup>, decidimos utilizá-lo na previsão da geometria do estado fundamental de complexos luminescentes de Eu(III) recentemente sintetizados e caracterizados em nosso laboratório<sup>28,29</sup>. Com os ligantes mantidos nas posições calculadas com o SMLC/AM1 e o íon lantanídeo substituído por uma carga pontual +3e, usamos o método espectroscópico INDO/S, implementado no programa ZINDO<sup>30</sup>, para calcular os estados excitados singletos (espectro de absorção) e tripletos nestes complexos<sup>31</sup>.

A figura 9 apresenta os espectros de absorção, experimental e teórico, do complexo luminescente  $[\text{Eu}(\text{picno})_3.\text{terpy}]$  ou tris (picolinato-N-óxido) (2,2':6',2''-terpiridina) de Eu(III)<sup>29</sup>, n.c.=9. O espectro singleto calculado mostra boa concordância com o espectro de absorção experimental, tanto em relação ao número de bandas quanto às posições e intensidades das mesmas, com os máximos separados por aproximadamente 35 nm. Os tripletos calculados apresentam dois níveis (468nm, 559nm)

**Tabela 10.** Valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes *dpm* e *py* no complexo  $[Eu(dpm)_3(py)_2]$  calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes resultados cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Distâncias Interatômicas (Å)		Átomos <sup>a)</sup>	Ângulos de ligação (grau)	
	SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>		SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>
<i>dpm</i>					
C1-C2	1,52	1,51	C1-C2-C3	109,8	109,8
C2-C3	1,52	1,54	C2-C3-C4	120,9	120,9
C3-C4	1,40	1,39	C3-C4-C5	121,3	124,9
C3-O3	1,28	1,26	O3-C3-C4	121,5	123,9
<i>py</i>					
N-C1	1,34	1,33	C5-N-C1	117,8	117,9
C1-C2	1,41	1,38	N-C1-C2	123,1	122,5
C2-C3	1,39	1,36	C1-C2-C3	118,6	119,0
			C2-C3-C4	118,9	119,1

<sup>a)</sup> Ver Fig. 8 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Cramer & Seff<sup>22</sup>.

**Tabela 11.** Valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes *dpm* e *dmtol* no complexo  $[Eu(dpm)_3(dmtol)]$  calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes resultados cristalográficos.

Átomos <sup>a)</sup>	Distâncias Interatômicas (Å)		Átomos <sup>a)</sup>	Ângulos de ligação (grau)	
	SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>		SMLC/AM1	Experimental <sup>b)</sup>
<i>dpm</i>					
C1-C2	1,52	1,49	C1-C2-C3	109,9	108
C2-C3	1,52	1,56	C2-C3-C4	121,1	122
C3-C4	1,40	1,45	C3-C4-C5	122,1	124
C3-O3	1,28	1,28	O3-C3-C4	122,0	122
<i>dmtol</i>					
O-S	1,48	1,50	O-S-C2	106,9	111,4
S-C2	1,85	1,77	C2-S-C4	80,0	75,8
C2-C3	1,56	1,54	C2-C3-C4	95,2	93,6
C3-C5	1,55	1,50	C2-C3-C5	112,6	112,7
			C5-C3-C6	110,7	112,1
			S-C2-C3	92,2	89,5

<sup>a)</sup> Ver Fig. 8 para visualização. <sup>b)</sup> Dados de Wing, Uebel and Andersen<sup>26</sup>.

**Tabela 12.** Distâncias dos átomos dos ligantes ao íon central no complexo  $Eu(dpm)_3(py)_2$ .

Átomos <sup>a)</sup>	Experimental (Å)	Sparkle/1 (Å)	Desvio (%)	Sparkle/2 (Å)	Desvio (%)
O2	2,312	2,174	5,97	2,372	2,60
O3	2,354	2,338	0,68	2,378	1,02
O4	2,364	2,235	5,46	2,392	1,18
O5	2,372	2,238	5,65	2,396	1,01
O6	2,360	2,358	0,08	2,377	0,72
O7	2,320	2,164	6,72	2,340	0,86
N8	2,647	2,690	1,62	2,601	1,74
N9	2,651	2,685	1,28	2,609	1,58

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 5 para visualização.

em boas condições de ressonância com os níveis  $^5D_2$ ,  $^5D_1$  e  $^5D_0$  do Eu(III), indicando a provável participação dos mesmos na transferência de energia para o metal.

Analisando os orbitais moleculares envolvidos nas transições que dão origem a estes estados excitados tripletos, constatamos uma redistribuição eletrônica localizada principalmente no grupo N-óxido, tanto do *picno* livre como no complexo. No *picno* livre, o tripleto de mais baixa energia encontra-se em 608nm e corresponde à transição HOMO-LUMO, com o oxigênio do N-óxido sendo o principal doador e o nitrogênio o principal receptor (Fig. 10). No complexo, identificamos três estados tripletos, respectivamente associados aos três grupos N-óxido, porém com energias distintas, 559nm, 468nm e 346nm. Estes tripletos também correspondem a transições nas quais os oxigênios dos respectivos N-óxido são os principais doadores (Fig. 11, Fig. 12 e Fig.13). Todavia, a participação

do nitrogênio como receptor, diminui significativamente à medida que a energia do tripleto aumenta. Notamos também que os oxigênios da carboxila são doadores no ligante livre, porém são receptores discretos no complexo.

O aumento do rendimento quântico observado experimentalmente quando se introduz grupos N-óxido como sítios de ligação no picolinato, parece advir dos estados tripletos, associados a estes grupos no complexo  $Eu(picno)_3.terpy$ , que apresentam boas condições de ressonância com os níveis  $^5D_2$  e  $^5D_1$  do íon  $Eu^{3+}$  (460nm, 520nm).

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados de nossa pesquisa apontam um caminho promissor para o projeto de novos complexos luminescentes com maior eficiência quântica: (i) utilizar o nosso modelo SMLC/AM1 para

**Tabela 13.** Arestas do poliedro de coordenação do complexo  $\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2$ .

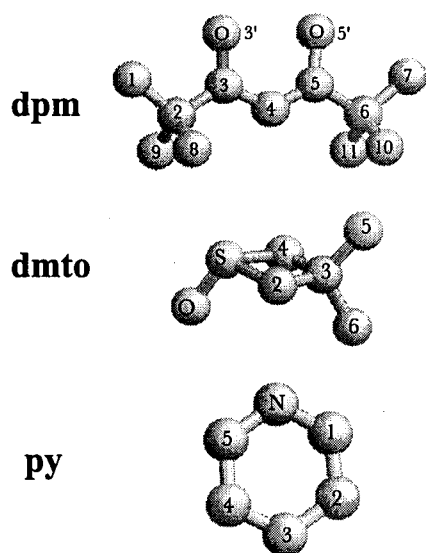
Aresta <sup>a)</sup>	Experimental (Å)	Sparkle/1 (Å)	Desvio (%)	Sparkle/2 (Å)	Desvio (%)
N8-O5	2,913	2,944	1,06	2,974	2,09
O5-O6	2,916	2,795	4,15	3,003	2,98
O7-O8	2,730	2,557	6,34	2,608	4,47
N8-O7	2,888	2,949	2,11	2,984	3,32
O3-O4	2,867	2,816	1,78	2,946	2,76
N9-O4	2,973	2,933	1,35	2,963	0,34
N9-O2	2,926	2,929	0,10	2,929	0,10
O3-O2	2,738	2,549	6,90	2,600	5,04
N8-O4	3,133	3,077	1,79	3,054	2,52
O5-O4	2,767	2,537	8,31	2,606	5,82
N9-O5	3,095	3,091	0,13	3,062	1,07
N9-O6	3,187	2,956	7,25	3,039	4,64
O6-O2	3,055	3,175	3,93	3,261	6,74
O7-O2	3,145	3,069	2,42	3,317	5,47
O3-O7	3,030	3,163	4,39	3,334	10,03
N8-O3	3,215	2,958	7,99	3,119	2,97

<sup>a)</sup> Ver a Fig. 5 para visualização.

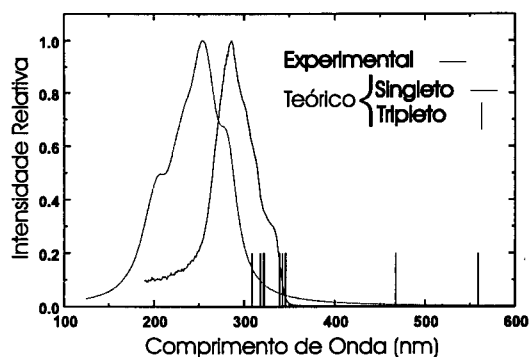
**Tabela 14.** Desvios médios das distâncias nos poliedros de coordenação.

Complexo	Sparkle/1		Sparkle/2	
	Íon-ligante(%)	Arestas (%)	Íon-ligante(%)	Arestas (%)
$\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2$ <sup>a)</sup>	3,44	3,75	1,34	3,77
$\text{Eu}(\text{dpm})_3.\text{dmt}$	7,54	6,14	2,47	5,58
$\text{Eu}(\text{acac})_3.o\text{-phen}$	4,38	3,67	1,07	7,29
$\text{Eu}(\text{dpm})_3.\text{terpy}$	4,80	4,13	1,51	4,71

<sup>a)</sup>Complexo utilizado na parametrização das gaussianas



**Figura 8.** Representação dos ligantes dmp, dmt e py. Os índices numéricos identificam os átomos.



**Figura 9.** Espectros de absorção do complexo  $\text{Eu}(\text{PICNO})_3(\text{TERPY})$ .

calcular a geometria do complexo; (ii) com os ligantes mantidos nas posições calculadas e o íon lantanídeo substituído por uma carga pontual +3e, usar o método espectroscópico INDO/S, implementado no programa ZINDO, para calcular os estados excitados singletos e tripletos dos ligantes no complexo; (iii) identificar os singletos e tripletos em condições de ressonância com níveis do íon metálico; (iv) calcular as taxas de transferência de energia ligante - metal, considerando como



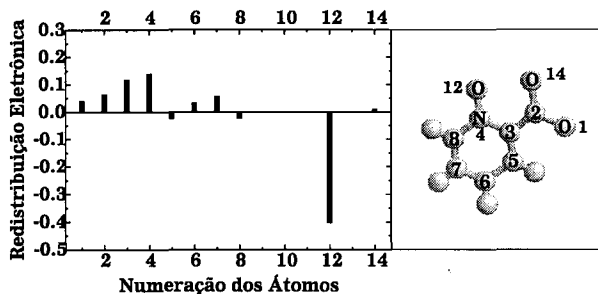


Figura 10. Transição de mais baixa energia do PICNO livre (Singlete-Tripleto, 608nm).

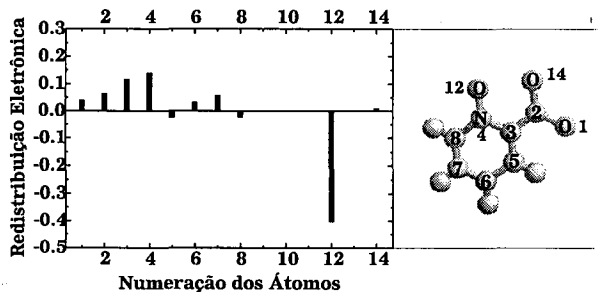


Figura 11. Transição (Singlete-Tripleto, 559nm) do PICNO no complexo  $\text{Eu}(\text{PICNO})_3(\text{TERPY})$ .

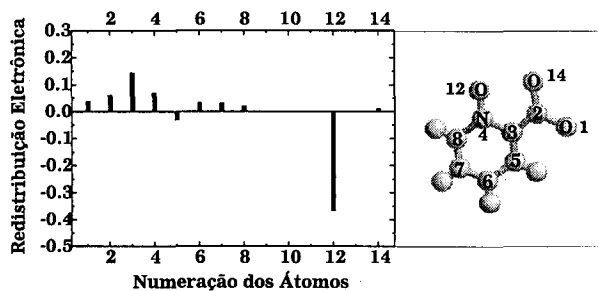


Figura 12. Transição (Singlete-Tripleto, 468nm) do PICNO no complexo  $\text{Eu}(\text{PICNO})_3(\text{TERPY})$ .

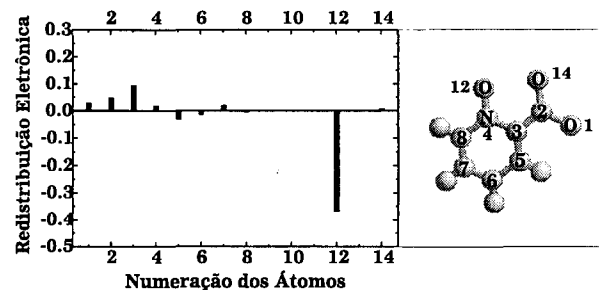


Figura 13. Transição (Singlete-Tripleto, 346nm) do PICNO no complexo  $\text{Eu}(\text{PICNO})_3(\text{TERPY})$ .

doadores os níveis identificados no item anterior<sup>32</sup>; (v) calcular a eficiência quântica do complexo resolvendo o sistema de equações de taxa montado a partir da identificação dos níveis doadores dos ligantes e os níveis aceitadores do metal<sup>33,34</sup>.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, e FINEP/PADCT pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- Lehn, J. M.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1304.
- Bünzli, J. C. G.; in *Ln probes in life, chemical and earth sciences. Theory and practice*; Bünzli, J. C. G.; Choppin, G. R.; Eds., Elsevier, Amsterdam, 1989, ch. 7
- Ronda, C. R.; *J. Alloys Comp.* **1995**, 225, 534.
- Weber, M. J.; in *Handbook on the physics and chemistry of rare-earths*; Gschneidner, K. A.; Eyring, L.; Eds., North-Holland, Amsterdam 1979, ch. 35.
- Culbertson, J. C.; Knappe, P.; N. Rösch, P.; Zerner, M. C.; *Theor. Chim. Acta* **1987**, 71, 21.
- Brecknell, D. J.; Raber, D. J.; Ferguson, D. M.; *J. Mol. Struct.* **1985**, 124, 343.
- Ferguson, D. M.; Raber, D. J.; *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 1061.
- Fossheim, R.; Dahl, S. G.; *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 698.
- Hay, B. P.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2876.
- Fossheim, R.; Dugstad, H; Dahl, S. G.; *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 819.
- Salahub, D. R.; Zerner, M. C.; Eds.; *The challenge of d and f electrons. Theory and computation*; ACS, Washington; DC, 1989.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa Jr., N. B.; Simas, A.M.; de Sá, G. F.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 349.
- Dean, J. A.; Lange, N. A.; Eds., *Lange's handbook of chemistry*; McGraw-Hill Book Company, New York 1985.
- Stewart, J. J. P.; *J. Comp.-Aided Mol. Des.* **1990**, 4.
- Watson, W. H.; Williams, R. J.; Stemple, N. R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 501.
- Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- Coolidge, M. B.; Stewart, J. J. P.; MOPAC Manual, Frank J. Seiler Res. Lab., United States Air Force Academy, CO 80840 1990.
- Nelder, J. A.; Mead, R.; *Comput. J.* **1965**, 7, 308.
- Routh, M. W.; Swartz, P. A.; Denton, M. B.; *Anal. Chem.* **1977**, 49, 1422.
- Box, G. E. P.; W. G. Hunter, W. G.; Hunter, J. S.; *Statistics for experimenters*; Wiley, New York, 1978.
- Glen, W. G.; Dunn III; W. J.; Scoot, D. R.; *Tetrahedron computer methodology* **1989**, 2, 349.
- Cramer, R. E.; Seff, K.; *Acta Cryst.* **1972**, B28, 3281.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa Jr., N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; submetido à publicação.
- Holz, R. C.; Thompson, L. C.; *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4640.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa Jr., N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; *J. Alloys Comp.* **1995**, 225, 55.
- Wing, R. M.; Uebel, J. J.; Andersen, K. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6046.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa Jr., N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; submetido à publicação.
- de Sá, G. F.; Nunes, L. H. A.; Wang, Z. M.; Choppin, G. R.; *J. Alloys Comp.* **1993**, 196, 17.
- de Sá, G. F.; e Silva, F. R. G.; Malta, O. L.; *J. Alloys Comp.* **1994**, 207/208, 457.
- Zerner, M. C.; Zindo Package, Quantum Theory Project, Williamson Hall, University Florida 1990.
- Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; *Faraday Transactions*, **1996**, 92, 1835.
- Malta, O. L.; *J. Luminescence*, **1997**, 71, 229.
- Sato, S.; Wada, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 1955.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa Jr., N. B.; Malta, O. L.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; de Sá, G. F.; *J. Alloys Comp.* **1997**, 250, 412.