



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

***Parametrização do Átomo de Európio com a Inclusão Explícita de
Orbitais do Tipo s, p e d para os Métodos AM1 e RM1.***

Danilo Almeida Rodrigues

São Cristóvão/SE
Março - 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***Parametrização do Átomo de Európio com a Inclusão Explícita de
Orbitais do Tipo s, p e d para os Métodos AM1 e RM1.***

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

Área de Concentração: Química Teórica

Orientado: Danilo Almeida Rodrigues
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

São Cristóvão/SE
Março - 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R696p Rodrigues, Danilo Almeida
Parametrização do átomo de Európio com a inclusão explícita
de orbitais do tipo s, p e d para os métodos AM1 e RM1 / Danilo
Almeida Rodrigues. – São Cristóvão, 2011.
xx, 91 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-
Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e
Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2011.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire.

1. Lantanídeos. 2. Luminescência. 3. Modelo Sparkle. I.
Título.

CDU 546.661

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Danilo Almeida Rodrigues
apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
11/03/2011.

Ricardo Oliveira Freire
Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
DQI, UFS

Nívar Bezerra da Costa Junior
Prof. Dr. Nívar Bezerra da Costa Junior
DQI, UFS

Gerd Bruno da Rocha
Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
DQF, UFPB

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me fazer uma pessoa especial e por conceder tantas oportunidades lindas em minha vida.

Aos meus pais, Evaldo Santos Rodrigues e Maria Angela Almeida Rodrigues, a minha irmã Daniela e ao meu sobrinho Rhuan por todo carinho, amor e dedicação, fazendo os meus dias mais felizes. Amo vocês!!!!!!!!!!!!!!

Ao meu orientador, Ricardo Oliveira Freire, sobretudo, pela amizade e atenção dedicada a minha formação acadêmica e pela orientação desta dissertação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior por toda a dedicação e incentivo.

A todos os professores do DQI, pela minha formação acadêmica.

Aos amigos, Tchiquitito, Juliana, Cris, Ricardo, Juh, Alisson, Samuca, Rafa, Tâmara, Tonho, Gabi, Cínthia, Wdvan, André, Gracy, Thiga, Valéria, Sylvia e Silvânio pelas palavras sinceras de incentivo e pelos momentos de diversão.

Aos amigos e professores do DMA, em especial, Ítallo, Geraldo, Charlene, Marcos Texeira, Prof. Gastão, Prof^a. Ivanete e Prof. Paulo pela amizade e momentos de descontração.

Aos amigos do Laboratório de Química Computacional, Mary, Kellinha, Grasi, Luciano, Diogo, Danylo, Nailton, Júlio, Salomão, Alexandre, Silvando, Douglas, Felipe, Michael, Tiago e em especial a Leandro e Marcelo Leite.

A CAPES, ao CNPq, RENAMI, INAMI e FAPITEC pelo suporte financeiro.

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

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO & OBJETIVOS.....	01
REFERÊNCIAS.....	05
CAPÍTULO II – O MODELO SPARKLE.....	08
II. A – Motivação para o desenvolvimento do modelo <i>Sparkle</i>	08
II. B – Outras versões do modelo <i>Sparkle</i> parametrizadas para o método semiempírico <i>Austin Model 1 (AM1)</i>	10
II. C – O modelo <i>Sparkle</i> parametrizado para o método semiempírico <i>Parametric Method 3 (PM3)</i>	11
II. D – O modelo <i>Sparkle</i> parametrizado para o método semiempírico <i>Parametric Method 6 (PM6)</i>	12
II. E – O modelo <i>Sparkle</i> parametrizado para o método semiempírico <i>Recife Model 1 (RM1)</i>	12
II. F – A inclusão explícita de orbitais do tipo s, p e d para átomos de lantanídeos no modelo <i>Sparkle</i> utilizando os métodos AM1 e RM1.....	13
REFERÊNCIAS.....	15

CAPÍTULO III – INCLUSÃO EXPLÍCITA DE ORBITAIS DO TIPO s, p e d	
PARA OS MÉTODOS AM1 E RM1.....	18
III. A – Seleção do Conjunto de Parametrização.....	18
III. A.1 – Análise de <i>Cluster</i>	18
III. A.2 – Análise de <i>Cluster DIANA</i>	23
III. B – Planejamento do Processo de Parametrização.....	25
III. C – O Processo de Ajuste dos Parâmetros.....	28
III. D – A Escolha dos Valores Iniciais para os Parâmetros e a Função Resposta.....	29
III. E – Conjunto de Parâmetros Ajustados.....	29
III. F – Validação dos modelos AM1/Eu e RM1/Eu.....	31
III. E.1 – Dados Geométricos.....	31
III. E.2 – Propriedades Moleculares.....	43
REFERÊNCIAS.....	46
CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO DO PODER DE PREVISÃO DO POLIEDRO	
DE COORDENAÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS ATRAVÉS DE	
METODOLOGIAS SEMIEMPÍRICAS E AB INITIO/ECP.....	49
IV. A – Avaliação das abordagens semiempíricas – O modelo <i>Sparkle</i> versus a	
abordagem PCC.....	52
IV. B – A metodologia semiempírica versus <i>ab initio</i>	59
REFERÊNCIAS.....	62
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS.....	66
II. A – Conclusões.....	66
II. B – Perspectivas.....	67
ANEXO I (GRÁFICOS DE DISPERSÃO DOS MODELOS SPARKLE/PM3 E	
SPARKLE/PM6).....	68

ANEXO II (MATERIAL SUPLEMENTAR).....	70
A. A – Tabelas Adicionais.....	70
ANEXO III (ARTIGO PUBLICADO NO JOURNAL OF CHEMICAL INFORMATION AND MODELING).....	91

LISTA DE SIGLAS

LCD	<i>Display</i> de Cristal Líquido
UV	Radiação Ultravioleta
OLEDs	Diodos Orgânicos Emissores de Luz
DMCL's	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
AM1	<i>Austin Model 1</i>
PM3	<i>Parametric Method 3</i>
PM5	<i>Parametric Method 5</i>
PM6	<i>Parametric Method 6</i>
RM1	<i>Recife Model 1</i>
DFT	Teoria do Funcional Densidade
PCC	Pseudo Centro de Coordenação
SMLC	<i>Sparkle Model for Lanthanide Complexes</i>
SMLC II	Segunda Versão do Modelo <i>Sparkle</i>
SMLC III	Terceira Versão do Modelo <i>Sparkle</i>
SMAC	<i>Sparkle Model for Actinide Complexes</i>
ECPs	Potenciais Efetivos de Caroço
AGNES	<i>Agglomerative Nesting</i>
DIANA	<i>Divisive Analysing Cluster</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
GSA	<i>Generalized Simulated Annealing</i>
CORE	Caroço (Elétrons mais próximos do núcleo atômico)
QTC	Química Teórica Combinatória
CPU	Unidade Central de Processamento
EMA	Erro Médio Absoluto

LISTA DE SÍMBOLOS

Ln	Representação Geral para todos os Íons Lantanídeos
Ln^{2+}	Representação Geral para todos os Íons Lantanídeos Divalentes
Ln^{3+}	Representação Geral para todos os íons Lantanídeos Trivalentes.
Ln^{4+}	Representação Geral para todos os Íons Lantanídeos Tetravalentes
Ω_λ	Parâmetros de Intensidade com $\lambda = 2, 4$ e 6
Eu^{3+}	Representação do Íon Lantanídeo Európio Trivalente
Tb^{3+}	Representação do Íon Lantanídeo Térbio Trivalente
Dy^{+3}	Representação do Íon Lantanídeo Disprósio Trivalente
Sm^{+3}	Representação do Íon Lantanídeo Samário Trivalente
Eu(III)	Íon Lantanídeo Európio Trivalente
Eu-C	Ligaçāo Química entre o átomo de Európio (Eu) e o átomo de Carbono (C)
α	Parâmetro da exponencial na energia de repulsão <i>core-core</i>
GSS	Parâmetro associado à integral de dois elétrons envolvendo orbitais <i>s</i>
EHEAT	Entalpia de formação do íon Ln(III) em fase gasosa
R_i^{exp}	
ou	Distâncias Experimentais
$R_{i,j}^{\text{CSD}}$	
R_i^{calc}	Distâncias Calculadas
$\theta_{i,j}^{\text{CSD}}$	Ângulos Experimentais
$\theta_{i,j}^{\text{calc}}$	Ângulos Calculados
L	Átomo Ligante
Th (IV)	Íon Actinídeo Tório Tetravalente
Th^{4+}	Representação do Íon Actinídeo Tório Tetravalente
H	Átomo de Hidrogênio
C	Átomo de Carbono
N	Átomo de Nitrogênio
O	Átomo de Oxigênio
F	Átomo de Flúor

P	Átomo de Fósforo
S	Átomo de Enxofre
Cl	Átomo de Cloro
Br	Átomo de Bromo
I	Átomo de Iodo
Gd	Átomo de Gadolínio
Yb	Átomo de Itérbio
ΔH_f	Calor de Formação
μ	Momento de Dipolo
PI	Potencial de Ionização
K	Temperatura em Kelvin
R _L	Distância entre o estado doador localizado no ligante orgânico e o núcleo do íon lantanídeo
A _{rad}	Taxa de decaimento radioativo
A _{nrad}	Taxa de decaimento não-radioativo
η	Eficiência Quântica
q	Rendimento Quântico
Al ³⁺	Representação do Íon Alumínio Trivalente
Ga ³⁺	Representação do Íon Gálio Trivalente
Ho ³⁺	Representação do Íon Hólvio Trivalente
Er ³⁺	Representação do Íon Érbio Trivalente
Tm ³⁺	Representação do Íon Túlio Trivalente
R _j	Distâncias interatômicas entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação
STO-3G	Base gaussiana
X	Representação Geral para todos os Halogênios

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Possibilidades analisadas para o desenvolvimento do modelo.....	26
TABELA 3.2 – Descrição de alguns dos parâmetros ajustados no desenvolvimento do modelo Sparkle/Orbitais.....	27
TABELA 3.3 – Parâmetros ajustados para o modelo Sparkle/Orbitais para o íon Eu(III) com os métodos AM1 e RM1.....	30
TABELA 3.4 – Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 144 estruturas do conjunto teste. As estruturas calculadas pelas versões <i>Sparkle/AM1</i> [15-24], <i>Sparkle/PM3</i> [25-31] e <i>Sparkle/PM6</i> [32] foram utilizadas na comparação do poder preditivo do modelo desenvolvido nesta dissertação. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do <i>Cambridge Structural Database</i> [4,5].....	32
TABELA 3.5 – Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todos os ângulos experimentais (R_i^{exp}) e calculados (R_i^{calc}) considerando todos os ângulos do tipo L–Eu–L' (L= átomo ligante), para todas as 144 estruturas do conjunto teste.....	42
TABELA 3.6 – Médias e variâncias do ajuste da distribuição gama para todos os EMAs calculadas para os 144 complexos presentes no conjunto teste. A última coluna mostra os valores-p do teste de Kolmogorov-Smirnov [33].....	43
TABELA 3.7 – Erro médio calculado para as estruturas conjunto teste que apresentam valores para propriedades moleculares, utilizando o modelo AM1/Eu.....	44
TABELA 3.8 – Erro médio calculado para as estruturas conjunto teste que apresentam valores para propriedades moleculares, utilizando o modelo RM1/Eu.....	44
TABELA 4.1 – Médias e variâncias do ajuste da distribuição gama para todos os EMAs calculadas para os N complexos para cada íon lantanídeo trivalente usando o método PCC. A última coluna mostra os valores-p do teste de Kolmogorov-Smirnov [40], realizado para cada íon lantanídeo.....	57
TABELA 4.2 – Médias e variâncias do ajuste da distribuição gama para todos os $\text{EMA}_{(\text{Ln}-\text{L})\text{s}}$ calculadas para os N complexos para cada íon lantanídeo trivalente usando o método PCC. A última coluna mostra os valores-p do teste de Kolmogorov-Smirnov [40], realizado para cada íon lantanídeo.....	58

TABELA 4.3 – Erros médios absolutos, EMAs, das distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, assim como todas as distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação obtidos considerando o subconjunto escolhido para cada íon lantanídeo trivalente.....	60
TABELA 4.4 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-L)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo, Ln , e os átomos do poliedro de coordenação, L , obtido considerando os subconjuntos selecionados para cada íon lantanídeo trivalente.....	61
TABELA A.1 – Erros médios absolutos, EMAs, das distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, assim como todas as distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação obtidos considerando todos os 633 complexos lantanídicos.....	70
TABELA A.2 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-L)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo, Ln , e os átomos do poliedro de coordenação, L , obtido considerando todos os 633 complexos de lantanídeos.....	71
TABELA A.3 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-Ln)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre dois íons lantanídeos, Ln , obtidos considerando todos os 633 complexos lantanídicos.....	72
TABELA A.4 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-O)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo, Ln , e os átomos de oxigênio do poliedro de coordenação, obtidos considerando todos os 633 complexos de lantanídeos.....	73
TABELA A.5 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-N)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo, Ln , e os átomos de nitrogênio do poliedro de coordenação, obtidos considerando todos os 633 complexos lantanídicos.....	74
TABELA A.6 – Erros médios absolutos, $EMA_{(L-L')s}$, das distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação obtido considerando todos os 633 complexos de lantanídeos (o íon lantanídeo central não é considerado neste caso).....	75
TABELA A.7 – Erros médios absolutos, $EMA_{(La-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 73 complexos de Lantânia (III).....	76
TABELA A.8 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Ce-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 36 complexos de Cério (III).....	77

TABELA A.9 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Pr-L)s}$ e EMAs, para cada método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 47 complexos de Praseodímio (III).....	78
TABELA A.10 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Nd-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 57 complexos de Neodímio (III).....	79
TABELA A.11 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Pm-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos cálculos <i>ab initio</i> , obtidos da metodologia ECP/RHF/STO-3G, para cada um dos 15 complexos de Promécio (III).....	80
TABELA A.12 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Sm-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 37 complexos de Samário (III).....	81
TABELA A.13 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Eu-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 88 complexos de Európio (III).....	82
TABELA A.14 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Gd-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 64 complexos de Gadolínio (III).....	84
TABELA A.15 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Tb-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 35 complexos de Térbio (III).....	85
TABELA A.16 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Dy-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 26 complexos de Disprósio (III).....	86
TABELA A.17 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Ho-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 28 complexos de Hólmio (III).....	87
TABELA A.18 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Er-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 38 complexos de Érbio (III).....	87

TABELA A.19 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Tm-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 15 complexos de Túlio (III).....	88
TABELA A.20 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Yb-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 44 complexos de Itérbio (III).....	89
TABELA A.21 – Erros médios absolutos, $EMA_{(Lu-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do <i>Cambridge Structural Database</i> , para cada um dos 30 complexos de Lutécio (III).....	90

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Esquema ilustrativo do efeito antena.....	02
FIGURA 3.1 – Análise de agrupamentos hierárquicos para as 144 estruturas coletadas no <i>Cambridge Structural Database</i> (CSD) usando o modelo do <i>Sparkle/AM1</i>	19
FIGURA 3.2 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para β-dicetonas obtidos do CSD.....	20
FIGURA 3.3 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para Nitratos obtidos do CSD.....	20
FIGURA 3.4 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para Monodentados obtidos do CSD.....	21
FIGURA 3.5 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para Bidentados obtidos do CSD.....	21
FIGURA 3.6 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para Tridentados obtidos do CSD.....	21
FIGURA 3.7 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para Polidentados obtidos do CSD.....	22
FIGURA 3.8 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para Di-Európios obtidos do CSD.....	22
FIGURA 3.9 – Análise de <i>cluster</i> para os complexos do íon Eu(III) para Halogênios obtidos do CSD.....	22
FIGURA 3.10 – Dendograma simulado para as 144 estruturas coletadas no <i>Cambridge Structural Database</i> (CSD) usando o modelo do <i>Sparkle/AM1</i>	24
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 entre os átomos Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste para o modelo AM1/Eu.....	36
FIGURA 3.12 – 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 Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro	

de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste do modelo *Sparkle/AM1* [06].....37

FIGURA 3.13 – 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 Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste para o modelo RM1/Eu.....38

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 Eu–Eu, Eu–O, Eu–N, Eu–C e Eu–S para as 144 estruturas do conjunto teste.....39

FIGURA 3.15 – 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 Eu–P, Eu–F, Eu–Cl, Eu–Br, L–L' para as 144 estruturas do conjunto teste.....40

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 Eu–L (L= átomo ligante) e do poliedro de coordenação, para todas as 144 estruturas do conjunto teste.....41

FIGURA 4.1 – Erro médio absoluto (EMA) de cada abordagem semiempírica considerando todas as distâncias interatômicas entre cada íon lantanídeo e os átomos ligantes assim como as distâncias interatômicas entre todos os átomos ligantes do poliedro de coordenação.....53

FIGURA 4.2 – Visualização gráfica dos erros médios absolutos (EMAs) envolvendo não somente as distâncias interatômicas entre o íon lantanídeo e os átomos ligantes do poliedro de coordenação, mas também as distâncias interatômicas entre todos os átomos ligantes do poliedro de coordenação obtidos para cada abordagem semiempírica.....54

FIGURA 4.3 – Erro médio absoluto ($\text{EMA}_{(\text{Ln}-\text{L})}$) de cada abordagem semiempírica considerando todas as distâncias interatômicas entre cada íon lantanídeo e os átomos ligantes.....55

FIGURA 4.4 – Visualização gráfica das médias dos erros médios absolutos, ($\text{EMA}_{(\text{Ln}-\text{L})s}$), envolvendo somente as distâncias interatômicas entre o íon lantanídeo e os átomos ligantes do poliedro de coordenação para cada abordagem semiempírica.....56

FIGURA 4.5 – Médias dos EMAs e $\text{EMA}_{(\text{Ln-L})\text{S}}$ (em Å), obtidos utilizando as abordagens semiempíricas e *ab initio/ECP*.....**59**

FIGURA A.1 – 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 Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste do modelo *Sparkle/PM3*.....**68**

FIGURA A.2 – 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 Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste do modelo *Sparkle/PM6*.....**69**

RESUMO

O interesse na síntese de novos complexos de lantanídeos luminescentes advém da vasta área de aplicação em diversos campos da ciência. Deste modo, o *design* teórico torna-se uma importante ferramenta na busca de eficientes complexos luminescentes. Dentro desse contexto, surgiram as versões do modelo *Sparkle* que foram desenvolvidas para a predição da geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos.

Nesta dissertação, buscamos parametrizar o íon Eu(III) para os métodos semiempíricos AM1 e RM1, com a inclusão explícita de orbitais do tipo *s*, *p* e *d* no conjunto de base. Com essa fundamentação, acabamos com limitações no cálculo de complexos lantanídicos em meio solvente com o MOPAC e iniciamos uma melhoria na descrição de ligações com grau de covalência mais elevados.

O processo de parametrização deste modelo contou com uma análise estatística robusta para a seleção do conjunto de parametrização, uma vez que o nosso conjunto universo apresenta 144 estruturas de complexos de európio. Desta forma, utilizamos dois métodos para identificar as estruturas que deveriam fazer parte do conjunto de parametrização: (i) o método hierárquico de agrupamento conhecido como *AGNES* e (ii) o método de desagrupamento *DIANA*.

Os modelos que desenvolvemos (AM1/Eu e RM1/Eu) mostraram uma evolução em relação às versões do modelo *Sparkle*, tendo em vista os baixos erros médios absolutos para as distâncias Eu–L, (L = O, N, C, S, P, F, Cl, Br e Eu), mantendo o compromisso com o baixo custo computacional envolvido na execução dos cálculos das geometrias do estado fundamental.

Também investigamos a exatidão dos métodos químico-quânticos na reprodução do poliedro de coordenação de complexos de íons lantanídeos. Nós comparamos métodos semiempíricos (a abordagem PCC e o modelo *Sparkle*) e ainda esses com a metodologia *ab initio* RHF/ECP/STO-3G. Após este estudo, concluímos que a abordagem PCC é ineficiente para reproduzir o poliedro de coordenação cristalográfico desses complexos. Os resultados obtidos confirmaram também que os modelos *Sparkle* apresentam exatidão semelhante, à que pode ser obtida pela otimização completa da geometria, utilizando as atuais metodologias *ab initio*/ECP.

Palavras-Chaves: Lantanídeos, Luminescência e Modelo *Sparkle*.

ABSTRACT

Interest in the synthesis of novel luminescent lanthanide complexes stems from the wide area of application in various fields of science. Thus, the theoretical design becomes an important tool in the search for efficient luminescent complex. Within this context, emerged the Sparkle model that were developed for predicting the ground state geometries of lanthanide complexes.

In this work we present a new parameterization of the ion Eu (III) for the AM1 and RM1 semiempirical methods, with the explicit inclusion of orbitals s, p and d in the basis set. With this reasoning, we have limitations in the calculation of lanthanide complexes in the solvent with MOPAC and initiate an improvement in the description of links that show the highest degree of covalency.

The parameterization process of this model had a robust statistical analysis to select the set of parameterization, since our whole universe has 144 structures of lanthanide complexes. Thus, we used two methods to identify the structures that should be part of the parameter set: (i) the method of hierarchical grouping known as AGNES and (ii) the DIANA method.

The models that we developed (AM1/Eu and RM1/Eu) showed an improvement compared to the versions of the Sparkle model, considering the low average absolute errors for the distances Eu–L ($L = O, N, C, S, P, F, Cl, Br$ and Eu), maintaining the commitment to the low computational cost involved in performing the calculations of the geometries of the ground state.

We also investigated the accuracy of quantum-chemical methods in the reproduction of the coordination polyhedron of lanthanide ion complexes. We compared semiempirical methods (the PCC approach and Sparkle model) and also those with the ab initio methodology RHF/ECP/STO-3G. After this study, we conclude that the only semiempirical Sparkle model (hundreds of times faster) present similar accuracy to what can be obtained by present-day ab initio/ECP full geometry optimization calculations on such lanthanide complexes. In addiction it further indicates that the PCC approach is inappropriate to predict the coordination polyhedron geometries of lanthanide complexes.

Keywords: Lanthanides, Luminescence and Sparkle Model.

Capítulo I

I. INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

Os lantanídeos (Ln) são os elementos da tabela periódica que vão desde o número atômico 57 (lantânio) até o 71 (lutécio), e que há algumas décadas vem despertando a atenção de muitos pesquisadores devido as suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos formam comumente complexos mais estáveis na forma de íons trivalentes (Ln^{3+}), mas também são encontrados nas formas divalente (Ln^{2+}) e tetravalente (Ln^{4+}) [1, 2].

Os íons lantanídeos apresentam os orbitais 4f parcialmente preenchidos. Esse fato, em concordância com as regras de seleção para o espectro atômico, caracteriza as transições f-f, para os íons lantanídeos isolados, como proibidas. Entretanto, apesar de serem transições proibidas elas ocorrem quando a simetria do íon é removida por influência de um campo ligante anti-simétrico e/ou com a mistura de estados de paridades diferentes.

Os orbitais 4f sofrem o efeito de blindagem causado pelos orbitais mais externos 5s e 5p preenchidos, e por este motivo os elétrons 4f interagem fracamente com o ambiente químico que cerca o íon lantanídeo em seus compostos. Isso significa que a sobreposição entre o orbital do íon lantanídeo com o orbital do átomo ligante diretamente coordenado é pequena, conferindo a ligação química lantanídeo-átomo ligante um caráter essencialmente eletrostático. Porém, esta interação com o campo eletrostático dos ligantes é suficiente para causar o desdobramento dos níveis de energia dos íons lantanídeos, possibilitando transições eletrônicas entre os níveis excitado e fundamental dos íons lantanídeos.

Muitos desses íons exibem luminescência, emitindo radiação de um estado eletrônico excitado. A luz emitida apresenta bandas finas e estreitas no espectro de emissão, que são características das transições f-f. A luminescência emitida por um íon lantanídeo é quantificada através do rendimento quântico que depende dos seguintes fatores: (i) a absorção dos ligantes; (ii) a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado dos íons lantanídeos; (iii) a diferença de energia entre o nível excitado desses íons e os níveis tripletos dos ligantes, e (iv) o tempo de vida.

O estudo da luminescência desses compostos tem permitido o desenvolvimento de uma gama de aplicações em que os complexos de íons lantanídeos podem estar inseridos. Essa grande quantidade de aplicações é resultado dos compostos de íons lantanídeos apresentarem luminescência em diferentes regiões espectrais, dependendo do íon lantanídeo considerado. Por

exemplo, os compostos do íon Eu^{3+} luminescem na região do vermelho, os do íon Tb^{3+} na região do verde, os do íon Dy^{3+} na região do amarelo e os do íon Sm^{3+} na região do laranja [3].

Sendo assim, encontramos na literatura descrições de aplicações dos complexos de íons lantanídeos em diversas áreas e vertentes, tais como: (i) a sua utilização em *display* de cristal líquido (LCD); (ii) dosímetro de radiação ultravioleta (UV); (iii) diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs); (iv) íon ativo em lasers; (v) alvo luminescente para analitos; (vi) marcadores para proteínas e aminoácidos; (vii) marcadores luminescentes em fluoroimunoensaios; (viii) tomografia de emissão de pósitron, entre outras [4-12]. Muitas dessas aplicações são decorrentes do desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL's) [13-21].

Essa grande aplicabilidade pode ser atribuída em grande parte ao planejamento da síntese desses compostos, possibilitando a obtenção de complexos com valores do rendimento quântico da luminescência cada vez maiores. Entretanto, a obtenção de eficientes DMCL's não é uma tarefa trivial [11], se faz necessário conhecer cada uma das etapas envolvidas no processo fotofísico de conversão de luz. Neste processo, ocorre uma forte absorção de luz pelos ligantes, que atuam como “antenas”, na região do UV (baixa frequência). Os ligantes são escolhidos pela sua intensidade de absorção. Em seguida, há transferência de energia dos ligantes para o íon lantanídeo central e subsequente emissão radiativa de luz, na região do visível (alta frequência), pelo íon lantanídeo. Este processo de conversão de luz é chamado de efeito antena (vide figura 1.1) [4, 11-12, 22-24].

A estratégia de complexar íons lantanídeos trivalentes a sistemas ligantes orgânicos (altos coeficientes de absorção), descrita acima, é realizada na tentativa de contornar o problema dos baixos coeficientes de absorvidade molar apresentados pelos íons lantanídeos livres.

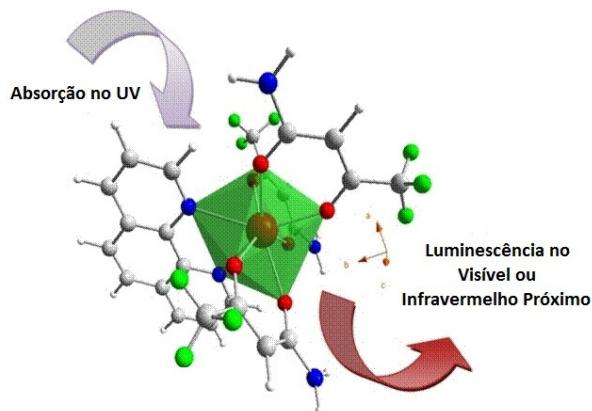


Figura 1.1: Esquema ilustrativo do efeito antena.

Métodos teóricos têm sido usados com sucesso para calcular grande parte das informações presentes nas etapas envolvidas no *design* semiempírico de eficientes DMCL's. Assim, tornaram-se uma ferramenta de auxílio muito importante aos químicos experimentais, otimizando tempo, reduzindo gastos e fornecendo uma melhor compreensão dos fatores determinantes para a obtenção de novos complexos que apresentem alta luminescência. Além disso, o *design* teórico contorna possíveis complicações na elucidação estrutural dos complexos de íons lantanídeos, como por exemplo, a difícil caracterização dos seus produtos, uma vez que nem sempre sintetizamos monocristais com tamanho adequado para a realização de análise de raio-X, e o alto custo dessas sínteses [13, 25-28].

Para tanto, é essencialmente importante um modelo teórico que possibilite determinar todos os detalhes de dados estruturais como: coordenadas geométricas de complexos lantanídicos e estruturas eletrônicas das partes orgânicas desses compostos. De posse destes dados, é possível calcular as propriedades espectroscópicas, tais como, energias dos níveis excitados, singletos e tripletos, e espectros eletrônicos de complexos de lantanídeos.

Frente a essa motivação, há 17 anos nosso grupo criou e vem aperfeiçoando o modelo semiempírico *Sparkle*, o primeiro tratamento químico-quântico viável para complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos volumosos. Esse modelo foi desenvolvido com o objetivo de simular íons lantanídeos como “*sparkles*”, uma espécie puramente iônica, sem potencial de ionização e orbitais. Isto é possível devido à pequena sobreposição entre o orbital 4f do íon lantanídeo e os orbitais dos átomos ligantes como já havíamos comentado. Atualmente, esse modelo encontra-se parametrizado, para todos os íons lantanídeos trivalentes, para os hamiltonianos semiempíricos: AM1 (Austin Model 1) [28-30], PM3 (Parametric Method 3) [31-32], PM6 (Parametric Method 6) [33] e quase concluído para o RM1 (Recife Model 1) [34].

No entanto, como algumas aplicações importantes de complexos de lantanídeos são realizadas com a participação direta do solvente, o modelo *Sparkle* pode apresentar resultados para algumas propriedades não muito satisfatórios, podendo não concordar quantitativamente, mas apenas qualitativamente. Isto porque os modelos *Sparkles* não podem efetuar cálculos que considerem o efeito do solvente, uma vez que o programa MOPAC [35], no qual o modelo *Sparkle* está implementado, não permite simular este tipo de cálculo em moléculas que apresentem “*sparkles*”. Essa limitação permite apenas o cálculo de propriedades de complexos lantanídicos para geometria do estado fundamental em fase sólida ou gasosa.

Além dessa restrição, o modelo *Sparkle* não considera explicitamente os orbitais atômicos dos íons lantanídeos no cálculo, o que representa uma deficiência desse modelo na descrição de ligações químicas com um grau de covalência mais elevado, por exemplo, ligações Ln-C, Ln-S e Ln-P. Essa fraqueza mostrada pelo modelo *Sparkle* não conseguiu ser solucionada com a manutenção do mesmo arcabouço teórico apresentado pela suas versões, apesar das modificações efetuadas ao longo do seu desenvolvimento.

Pensando nisso, propomos nesta dissertação o desenvolvimento de uma nova parametrização para o átomo de Eu utilizando os métodos semiempíricos AM1 [36] e RM1 [33], como método de cálculo, com a inclusão explícita de orbitais do tipo *s*, *p* e *d* no conjunto de base, a partir do programa MOPAC 7.1. Desta forma, acreditamos que o problema enfrentado pelos modelos *Sparkle* será contornado. Esta parametrização então permitirá a obtenção de resultados quantitativos eficientes para as propriedades que necessitem ser calculadas em meio biológico, isto é, quando aplicado em solução, e buscando manter tanto o baixo custo computacional quanto a capacidade de prever, com alto grau de exatidão, a geometria no estado fundamental destes complexos.

No próximo capítulo, detalharemos o modelo *Sparkle*, discutindo desde a sua concepção até a sua última versão, e o que podemos encontrar na literatura sobre o referido modelo.

No capítulo III, mostraremos a parametrização de métodos semiempíricos com a inclusão explícita de orbitais dos tipos *s*, *p* e *d* para os métodos AM1 e RM1. Em seguida, no capítulo IV, validaremos o modelo *Sparkle* evidenciando que esse modelo apresenta o mesmo grau de exatidão de métodos teóricos baseados em metodologias *ab initio* ou funcional da densidade (DFT). Além disso, mostraremos a baixa capacidade de previsão da geometria do poliedro de coordenação de complexos de lantanídeos pela aproximação semiempírica Pseudo Centro de Coordenação (PCC) frente aos modelos *Sparkle*.

Por fim, abordaremos as conclusões desta dissertação, bem como as nossas perspectivas.

REFERÊNCIAS

- [1] SANTOS, C. M. G.; HARTE, A. J.; QUINN, S. J.; GUNNL AUGSSON, T. *Coordin. Chem. Rev.* 252 (2008) 2512-2527.
- [2] BÜNZLI, J. C. G.; COMBY, S.; CHAUVIN, A. S.; VANDEVYVER, C. D. B. *J. Rare Earths.* 25 (2007) 257-274.
- [3] PETOUD, S.; COHEN, S. M.; BÜNZLI, J. C. G.; RAYMOND, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 13324-13325.
- [4] BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. *Chem. Rev.* 102 (2002), 2303-2345.
- [5] KIDO, J.; OKAMOTO, Y. *Chem. Rev.* 102 (2002), 2357-2368.
- [6] FREIRE, R. O., ROCHA, G. B., SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299-3310.
- [7] PENG, C.; ZHANG, H.; YU, J.; MENG, Q.; FU, L.; LI, H.; SUN, L.; GUO, X. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 15278-15287.
- [8] BÜNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. *Chem. Rev.* 102 (2002) 1897-1928.
- [9] PAVITHRAN, R.; KUMAR, N. S. S.; BIJU, S.; REDDY, M. L. P.; JÚNIOR, S. A.; FREIRE, R. O. *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2184-2192.
- [10] PAVITHRAN, R.; REDDY, M. L. P.; JÚNIOR, S. A.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; LIMA, P. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 4129-4137.
- [11] FREIRE, R. O.; GONÇALVES e SILVA, F. R.; RODRIGUES, M. O.; MESQUITA, M. E.; JÚNIOR, N. B. C. *J. Mol. Model.* 12 (2005) 16-23.
- [12] SOUZA, A. P.; PAZ, F. A. A.; FREIRE, R. O.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; JÚNIOR, S. A.; SÁ, G. F. *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 9228-9238.
- [13] JÚNIOR, N. B. C. *Tese de Doutorado.* DQF/UFPE, Recife/PE, 2000.

- [14] FAUSTINO, W. M.; ROCHA, G. B.; GONÇALVES e SILVA, F. R.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. *J. Molecular Structure (Theochem)*. 527 (2000) 245-251.
- [15] ARMELAO, L. *et al. Coordin. Chem. Ver.* (2008) 1-56.
- [16] RIJULAL, G.; INDRASENAN, P. *J. Rare Earths.* 26 (2008) 315-319.
- [17] LI, Y-F.; TANG, K-Z.; TANG, Y.; LIU, W-S.; TAN, M-Y. *Spectrochim. Acta Part A*. 71 (2008) 1153-1157.
- [18] RODRIGUES, M. O. *et al. J. Phys. Chem. B*. 112 (2008) 4204-4212.
- [19] FREIRE, R. O.; VILA-NOVA, S. P.; BRUNET, E. JUANES, O. RODRÍGUEZ-UBIS, J. C.; JÚNIOR, S. A. *Chem. Phys. Lett.* 443 (2007) 378-382.
- [20] FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E.; SANTOS, M. A. C.; JÚNIOR, N. B. C. *Chem. Phys. Lett.* 442 (2007) 488-491.
- [21] SANTOS, E. R.; SANTOS, M. A. C.; FREIRE, R. O.; JÚNIOR, S. A.; BARRETO, L. S.; MESQUITA, M. E. *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 337-341.
- [22] SIGOLI, F. A.; BRITO, H. F.; JAFELICCI JR., M.; DAVOLOS, M. R. *J. of Inorganic Materials*. 3 (2001) 755-762.
- [23] LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; JÚNIOR, S. A. *Quím. Nova*. 28 (2005) 805-808.
- [24] FREIRE, R. O. *Tese de Doutorado*. DQF/UFPE, Recife/PE, 2007.
- [25] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 054109/1-10.
- [26] HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. *J. of Photochem. and Photobiology C: Photochem. Rev.* 5 (2004) 183-202.
- [27] MONDRY, A.; BUKIETYŃSKA, K. *J. Alloys Compd.* 374 (2004) 27-31.
- [28] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299-3310.

- [29] ANDRADE, A.V. M.; JÚNIOR, N. B. C.; SIMAS, A. M.; SÁ, G. F. *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349-353.
- [30] ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2346-2354.
- [31] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. *J. of Organomet. Chem.* 693 (2008) 1952-1956.
- [32] FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 1588-1596.
- [33] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theo. Comput. in press*, 2010.
- [34] ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1101-1111.
- [35] (a) STEWART, J. J. P. *MOPAC 2002*, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, 2002. (b)
<http://www.cachesoftware.com/>.
- [36] DEWAR, M. J. S.; ZOEBISH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902-.

Capítulo II

II. O MODELO SPARKLE

II. A – Motivação para o desenvolvimento do modelo *Sparkle*

O recurso computacional disponível e a exatidão atrelada aos resultados esperados são alguns dos fatores que determinam a escolha da metodologia teórica a ser utilizada. Os métodos de cálculos na Química Teórica são encontrados em duas vertentes: as que utilizam dados empíricos (Mecânica Molecular e Semiempíricos) e os que não os usam (*Ab initio* e os baseados na Teoria do Funcional Densidade – DFT) [1].

Os métodos de mecânica molecular são de baixo custo computacional, mas não conseguem descrever propriedades em que há a necessidade explícita de elétrons, como a quebra e formação de ligação química. Os métodos *ab initio* e DFT são computacionalmente mais caros no tratamento de sistemas moleculares grandes. Já os métodos semiempíricos têm natureza quântica da mesma forma que os *ab initio*, no entanto, a aproximação integral adotada diminui consideravelmente o custo computacional. As metodologias semiempíricas geram parâmetros, derivados de resultados experimentais, para tornar factível a resolução das equações aproximadas mantendo o compromisso de prever, com relativa exatidão, as propriedades moleculares de interesse.

O desenvolvimento de métodos semiempíricos pode ser dividido em duas partes, sua estrutura formal (fundamentada na mecânica quântica) e estrutura empírica (otimização dos parâmetros a partir de dados experimentais). As metodologias semiempíricas substituem termos mais difíceis por outros mais fáceis de calcular (simplificações físico-matemáticas), e assim, permitem o tratamento quântico de sistemas moleculares grandes com um custo computacional relativamente baixo [2].

Os métodos semiempíricos existentes até a década passada possuíam um grande número de elementos da tabela periódica parametrizados, entretanto, não apresentavam parâmetros para os íons lantanídeos, actinídeos e para a maioria dos metais de transição.

Outro fator motivacional, no caso de complexos envolvendo íons lantanídeos, está relacionado na busca por rotas alternativas e eficientes para contornar o problema da determinação de estruturas, a partir da técnica de cristalografia de raio-X. Além disso, há dificuldades experimentais no planejamento de complexos desses íons com alto rendimento

quântico de emissão. Métodos teóricos podem ser ferramentas interessantes para a elucidação desses obstáculos.

Foi diante dessa problemática que no início da década de 90, Andrade e colaboradores desenvolveram o modelo semiempírico “*Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes/Austin Model 1*” – SMLC I [3], possibilitando a obtenção da geometria do estado fundamental e de parâmetros eletrônicos de complexos contendo ligantes orgânicos volumosos.

Essa primeira versão considerou em sua fundamentação, assim como em todos os modelos *Sparkles* desenvolvidos até hoje, que os orbitais 4f dos íons lantanídeos não participam efetivamente da ligação química entre o íon Ln^{3+} e os átomos da primeira esfera de coordenação. Esta consideração baseia-se nos baixos valores das integrais de *overlap* associadas a este tipo de ligação, e portanto, apresenta um elevado caráter eletrostático.

Nessa versão do modelo e em suas sucessoras, o íon lantanídeo é representado 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. Tal representação denominada “*sparkle*” foi originalmente proposta pelo Prof. James Stewart e implementada no *software* de química computacional MOPAC. Contudo, *sparkles* eram usados para representar espécies iônicas, com cargas pontuais $+2e^-$, $+1e^-$, $-1e^-$ e $-2e^-$, como por exemplo, íons alcalinos, sulfatos ou íon amônio, entre outros. [4]

No modelo SMLC I, a parametrização foi realizada com 2 parâmetros ajustáveis, o α (dureza do *sparkle*) e o GSS (associado à integral de dois elétrons envolvendo orbitais *s*), para o método AM1. Esta primeira parametrização contou ainda com as variáveis, EHEAT (entalpia de formação do íon Ln(III) em fase gasosa) e a carga para o elemento *sparkle* igual a +3. A modificação sistemática desses parâmetros minimizava uma função resposta, diminuindo o erro entre as distâncias experimentais e calculadas dos átomos do poliedro de coordenação, conforme a equação 2.1 [3].

$$F_{resp} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{R}_i^{\exp} - \mathbf{R}_i^{calc})^2 \quad \text{eq. (2.1)}$$

O SMLC I foi desenvolvido a partir dos dados cristalográficos de um único composto, o $[\text{Eu(acac)}_3\text{o-fen}]$ (acac – acetil acetonato e *o*-fen – 1,10-fenantrolina). Trata-se de uma estrutura contendo 65 átomos e número de coordenação igual a oito. Testes realizados 10 anos depois de seu desenvolvimento, utilizando um conjunto de teste contendo aproximadamente 100 diferentes

complexos de európio, mostraram que o erro médio envolvido na predição de ligações Eu – L, com L = átomos de oxigênio ou nitrogênio, era de 0,68Å. Embora essa versão seja apenas qualitativa, é importante citar que, na época, era a única metodologia capaz de calcular quanticamente complexos de európio coordenados a ligantes orgânicos volumosos.

II. B – Outras versões do modelo *Sparkle* parametrizadas para o método semiempírico *Austin Model 1* (AM1)

O SMLC II representou uma grande inovação em relação à versão anterior, apresentando uma melhor capacidade de predição das distâncias Eu³⁺ – L (átomo ligante), uma vez que esse modelo foi parametrizado com várias modificações, tais como: (i) reparametrização do modelo para o método AM1 com uma nova função resposta (considerou um maior número de distâncias); (ii) inclusão de funções Gaussianas esféricas na expressão que calcula a energia de repulsão caroço-caroço; (iii) implementação do modelo no pacote MOPAC93r2; (iv) aumento do número de complexos envolvidos na validação da parametrização, 96 complexos de Eu(III) e (v) inclusão da massa atômica do Európio [5, 6].

A segunda versão do modelo *sparkle* passou a utilizar 8 parâmetros ajustáveis. Cada função gaussiana centrada em cada um dos dois átomos envolvidos na ligação química é definida por três parâmetros ajustáveis, representando a intensidade, a largura e a posição desta. Esse modelo apresentou para o mesmo conjunto teste um erro médio de 0,28Å, entretanto apresentou uma elevada exatidão para complexos coordenados a ligantes do tipo β-dicetona, constituindo uma ferramenta muito interessante para o *design* de DMCL's com elevada luminescência [6].

Já o SMLC III, trouxe como novidade o desenvolvimento do SMAC (*Sparkle Model for Actinide Complexes*), apenas para o íon actinídeo Th (IV). Para o íon európio trivalente esta terceira versão não mostrou melhorias significativas em relação à versão anterior, apesar de incluir uma maior quantidade de estruturas no conjunto de parametrização. Os testes realizados para o conjunto contendo aproximadamente 100 diferentes complexos de európio mostrou que os resultados obtidos, com o SMLC III, foram estatisticamente equivalentes ao SMLC II [7]. Por esse motivo esta versão não foi publicada.

A última versão do modelo *Sparkle* para o método AM1 – *Sparkle/AM1* contou com um conjunto de parametrização contendo 15 diferentes complexos de Eu³⁺. O processo de

parametrização realizou-se de uma maneira muito mais elaborada, inclusive utilizando técnicas estatísticas para a escolha do conjunto de parametrização. Uma nova função resposta foi proposta para esse modelo como podemos observar na equação 2.2 [5].

$$F_{resp} = \sum_{i=1} \left\{ \sum_{j=1} \left[100 \cdot (R_{i,j}^{CSD} - R_{i,j}^{calc}) \right]^2 + \sum_{k=1} \left[\frac{2}{3} \cdot (\theta_{i,k}^{CSD} - \theta_{i,k}^{calc}) \right]^2 \right\}$$

eq. (2.2)

Essa nova formulação do modelo *Sparkle* destaca-se por obter melhores resultados quanto às distâncias $\text{Eu}^{3+} - \text{L}$ e os ângulos $\text{L} - \text{Eu}^{3+} - \text{L}$, em relação às versões anteriores, apresentando tempos de CPU menores. O modelo *Sparkle/AM1* apresenta exatidão igual ou superior à das melhores metodologias *ab initio/ECP* (*effective core potential*), na predição do poliedro de coordenação de complexos contendo íons európio trivalentes [8, 9].

Uma novidade da versão *Sparkle/AM1* é que ela foi estendida para todos os íons lantanídeos trivalentes, além de ser parametrizada para o íon actinídeo Th^{4+} [10-19].

II. C – O modelo *Sparkle* parametrizado para o método semiempírico *Parametric Method 3 (PM3)*

O método PM3 [20] já havia sido utilizado na parametrização do modelo SMLC II, esse método possui geralmente erros menores que o AM1 para propriedades moleculares como: geometria molecular, energia de ionização e entalpia de formação. No entanto, não consegue resolver o problema na carga líquida nos átomos de nitrogênio. Uma boa característica do PM3 é que se encontra disponível numa variedade de softwares químico-quânticos [21].

O modelo *Sparkle/PM3* apresenta erro médio absoluto para todas as distâncias interatômicas, entre os íons Ln^{3+} e os átomos ligantes do poliedro de coordenação, comparável ao obtido com o modelo *Sparkle/AM1* [8, 9], ou seja, aproximadamente 0,07 Å. Portanto, o modelo *Sparkle/PM3* também está no mesmo grau de exatidão que os melhores cálculos *ab initio/ECP* [5]. A escolha de um ou outro modelo dependerá da avaliação do pesquisador em utilizar o *Sparkle* com o método AM1 ou PM3, na predição dos ligantes orgânicos. Desta forma, o modelo *Sparkle/PM3* possui a mesma aplicabilidade que o *Sparkle/AM1*, ou seja, revela-se de grande importância no estudo da luminescência ou na investigação das propriedades magnéticas

apresentadas por esses íons. O modelo *Sparkle*/PM3 também foi parametrizado para todos os íons lantanídeos [21-27].

II. D – O modelo *Sparkle* parametrizado para o método semiempírico *Parametric Method 6 (PM6)*

Recentemente, Freire e Simas concluíram a parametrização do modelo *Sparkle*/PM6 [28]. O método PM6 apresenta uma posição de destaque entre os métodos semiempíricos por possuir parâmetros para todos os átomos da tabela periódica, com exceção da maioria dos íons lantanídeos e de todos os íons actinídeos. Dentro desse contexto, o modelo *Sparkle*/PM6 amplia a quantidade de elementos parametrizados para o método PM6 por incluir todos os íons lantanídeos, e assim, permite o cálculo de estruturas contendo lantanídeos e metais de transição, aumentando ainda mais as possibilidades de aplicação do modelo *Sparkle* como também do método PM6.

O *Sparkle*/PM6 apresenta valores máximo e mínimo para os erros médios absolutos, comparáveis aos dos modelos *Sparkle*/AM1 e *Sparkle*/PM3, para as distâncias interatômicas Ln(III) – L. A coexistência desses 3 modelos torna disponível para o pesquisador aplicar em sua situação problema o método semiempírico (AM1, PM3 e PM6) mais adequado. Essa característica do modelo *Sparkle*, coloca-o no cenário dos métodos químico-quânticos mais bem-sucedidos e aplicáveis, sempre mantendo o compromisso com o baixo custo computacional, e exatidão da geometria no mesmo grau das melhores metodologias *ab initio* utilizando ECPs, para representar o íon lantanídeo trivalente [5, 29].

II. E – O modelo *Sparkle* parametrizado para o método semiempírico *Recife Model 1 (RM1)*

Numa perspectiva de obter um método de cálculo com boa exatidão, Rocha e colaboradores desenvolveram o *Recife Model 1 (RM1)* [30]. Diante do aumento no número de publicações de estudos teóricos de moléculas de importância para a química orgânica, bioquímica e pesquisas farmacêuticas, o RM1 foi parametrizado para todos os elementos envolvidos no meio biológico, tais como, H, C, N, O, P, S e os halogênios F, Cl, Br e I. Na verdade, o RM1 é uma reparametrização muito mais elaborada do AM1 para esses átomos, sendo mais exato que o

próprio AM1, o PM3, o PM5 (*Parametric Method 5*), e comparável ao PM6 (desenvolvido no ano seguinte ao RM1). Apenas para os ângulos de ligação, o RM1 mostra erros ligeiramente maiores que o AM1 [30]. Esse método já se encontra implementado em uma gama de *softwares* químico-quânticos, tais como o MOPAC [4], Hyperchem [31], Spartan [32], AMPAC [33], Amber [34] e pDynamo [35].

Atualmente, nosso grupo vem parametrizando o *Sparkle/RM1* para todos os íons lantanídeos, com o objetivo de colocá-lo no mesmo patamar dos outros modelos *Sparkles*, buscando resolver deficiências encontradas nas outras versões.

II. F – A inclusão explícita de orbitais do tipo s, p e d para átomos de lantanídeos no modelo *Sparkle* utilizando os métodos AM1 e RM1.

Recentemente, McNamara e colaboradores publicaram um modelo com a parametrização do método PM3 para Eu, Gd e Yb, com a inclusão explícita dos orbitais s, p e d para esses íons [37]. O modelo desses autores apresentou alguns resultados significativos na previsão de estruturas de diferentes íons Ln^{3+} , até mesmo quando comparado ao *Sparkle/AM1*. Entretanto, a melhoria na descrição da geometria do estado fundamental dessas estruturas, em relação ao *Sparkle/AM1*, deve ser analisada com cuidado, uma vez que os autores utilizaram processo de parametrização somente dados geométricos calculados através de métodos DFT (que fornecem resultados com erros associados) [37], e de energias de estados eletrônicos excitados das espécies atômicas neutras e ionizadas, sem incluir em seu banco de dados propriedades moleculares importantes.

Como vimos, os modelos *Sparkles* AM1, PM3 e PM6, parametrizados até o momento, possuem um elevado poder de predição, em se tratando de geometrias do estado fundamental de complexos contendo íons lantanídeos. No entanto, os modelos *Sparkle* não conseguem calcular moléculas em meio biológico, ou seja, considerando o efeito do solvente. Isso obviamente era esperado uma vez que o *software* MOPAC, no qual os modelos *Sparkle* estão implementados, representa os íons lantanídeos como uma espécie puramente iônica e sem orbitais [3, 4].

Além disso, como já citado anteriormente, os modelos *Sparkle* apresentam deficiência em calcular ligações químicas com um grau de covalência mais elevado. Esse problema não pode ser resolvido com pequenas modificações no formalismo matemático destes modelos.

Diante desse contexto, neste trabalho, buscamos parametrizar o íon Eu(III) para os métodos semiempíricos AM1 e RM1, com a inclusão explícita de orbitais do tipo *s*, *p* e *d* no conjunto de base, utilizando o programa MOPAC7.1, objetivando a obtenção de resultados com elevada exatidão, das interações moleculares de complexos desse íon em solução.

No próximo capítulo, apresentaremos o desenvolvimento de um novo método de química computacional com a inclusão explícita de orbitais dos tipos *s*, *p* e *d*, na parametrização do átomo de Eu utilizando os métodos semiempíricos AM1 e RM1.

REFERÊNCIAS

- [1] JÚNIOR, N. B. C. *Tese de Doutorado*, DQF/UFPE, Recife/PE, 2000.
- [2] LASCHUK, E. F. *Tese de Doutorado*, IQ/UFRGS, Porto Alegre/RS, 2005.
- [3] ANDRADE, A.V. M.; JÚNIOR, N. B. C.; SIMAS, A. M.; SÁ, G. F. *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349-353.
- [4] STEWART, J. J. P. *Stewart Computational Chemistry*. Web: <http://www.openmopac.net>.
- [5] FREIRE, R. O. *Tese de Doutorado*. DQF/UFPE, Recife/PE, 2007.
- [6] ROCHA, G.B.; FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2346-2354.
- [7] ROCHA, G. B. *Tese de Doutorado*. DQF/UFPE, Recife/PE, 2002.
- [8] FREIRE, R. O.; ROCHA, G.B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299-3310.
- [9] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; ALBUQUERQUE, R. Q.; SIMAS, A. M. *J. Lumin.*, 111 (2005) 81-87.
- [10] FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 64-74.
- [11] FREIRE, R. O.; ROCHA, G.B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299-3310.
- [12] JÚNIOR, N. B. C.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 831–835.
- [13] JÚNIOR, N. B. C.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Polyhedron*. 24 (2005) 3046–3051.
- [14] FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 5897-5900.

- [15] BASTOS, C. C.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 177 (2006) 225–237.
- [16] FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Organom. Chem.* 690 (2005) 4099–4102.
- [17] FREIRE, R. O.; MONTE, E. V.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Organom. Chem.* 691 (2006) 2584–2588.
- [18] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1524-1528.
- [19] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Chem. Phys. Letters.* 411 (2005) 61-65.
- [20] STEWART, J. J. P. *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 209-220.
- [21] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1638-1645.
- [22] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Chem. Phys. Letters.* 425 (2006) 138-141.
- [23] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. *ICCS, Part II, LNCS* 4488 (2007) 312–318.
- [24] JÚNIOR, N. B. C.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 5015-5018.
- [25] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. *J. Organom. Chem.* 693 (2008) 1952-1956.
- [26] FREIRE, R. O.; JÚNIOR, N. B. C.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 1588-1596.
- [27] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Chem. Phys. Letters.* 441 (2007) 354-357.
- [28] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theo. Comput. in press*, 2010.
- [29] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Mol Model.* 12 (2006) 373-389.
- [30] ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. STEWART, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1101-1111.

- [31] Hyperchem (TM) Professional 7.51, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [32] Spartan '04, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370 Irvine, CA 92612, USA.
- [33] AMPAC 8.0 manual Copyright © 2004, Semichem, Inc., USA, <http://www.semichem.com>.
- [34] CASE, D. A.; DARDEN, T. A.; CHEATHAM, T. E., III; SIMMERLING, C. L.; WANG, J.; DUKE, R. E.; LUO, R.; MERZ, K. M.; WANG, B.; PEARLMAN, D. A.; CROWLEY, M.; BROZELL, S.; TSUI, V.; GOHLKE, H.; MONGAN, J.; HORNAK, V.; CUI, G.; BEROZA, P.; SCHAFMEISTER, C.; CALDWELL, J. W.; ROSS, W. S.; KOLLMAN, P. A. AMBER 8, University of California, San Francisco, 2004.
- [35] FIELD, M. J.; ALBE, M.; BRET, C.; PROUST-DE MARTIN, F.; THOMAS, A. *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 1088.
- [37] McNAMARA, J. P.; BERRIGAN, S. D.; HILLIER, I. H. *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 1014-1027.

Capítulo III

III. INCLUSÃO EXPLÍCITA DE ORBITAIS DO TIPO s, p e d PARA OS MÉTODOS AM1 E RM1

III. A – Seleção do Conjunto de Parametrização

A obtenção de bons parâmetros está associada a um conjunto de parametrização que represente de uma melhor forma o universo de todos os complexos lantanídicos encontrados a partir de pesquisas bibliográficas e de consultas a banco de dados. Diante disso, a escolha de um método satisfatório na seleção das estruturas desses complexos, para o conjunto de parametrização, é uma etapa determinante para que o desenvolvimento do modelo em questão seja bem sucedido [1].

Desta forma, utilizamos dois métodos para identificar as estruturas que deverão fazer parte do conjunto de parametrização: i) o método hierárquico de agrupamento conhecido como *AGNES* (*Agglomerative Nesting*) [2] e ii) o método de desagrupamento *DIANA* (*Divisive Analysing Cluster*) [3]. A eficiência destas análises está diretamente associada há alguns questionamentos: (i) Em quantos subgrupos o conjunto universo deve ser dividido? (ii) Como delimitar cada subgrupo? e (iii) Quantas estruturas de cada subgrupo devem ser selecionadas para constituir o conjunto de parametrização? Neste momento, conhceremos as fundamentações de cada método de seleção bem como as estruturas identificadas como potenciais representantes dos 144 complexos contendo íons Eu(III), obtidos do banco de dados *Cambridge Structural Database (CSD)* [4,5].

III. A.1 – Análise de *Cluster*

Inicialmente, pelo menos $\frac{1}{4}$ das estruturas de európio disponíveis no *Cambridge Structural Database (CSD)* foram calculadas utilizando os parâmetros do modelo *Sparkle/AM1* e utilizadas na formação do conjunto universo. Essas estruturas foram submetidas a uma análise de agrupamentos (*Clusters*) usando o método *AGNES* para a obtenção do conjunto de parametrização, em que este deve representar o conjunto universo contendo a menor quantidade de estruturas possível.

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

$$d(i,j) = \sqrt{|x_{i1} - x_{j1}|^2 + |x_{i2} - x_{j2}|^2 + \dots + |x_{ip} - x_{jp}|^2} \quad \text{eq. (3.1)}$$

As variáveis foram escolhidas de acordo com os agrupamentos, que englobam: i) Função resposta; ii) nº de íons Eu(III) presentes no complexo; iii) nº de ligantes β -dicetonas; iv) nº de ligantes nitrato; v) nº de ligantes monodentados; vi) nº de ligantes bidentados; vii) nº de ligantes tridentados; viii) nº de ligantes do tipo macrocíclicos e ix) nº de ligantes halogênios [6]. Desta forma, utilizamos o número de átomos dispostos no poliedro de coordenação, ligados diretamente ao íon Eu(III), para atribuir pesos as variáveis do tipo ligante [2].

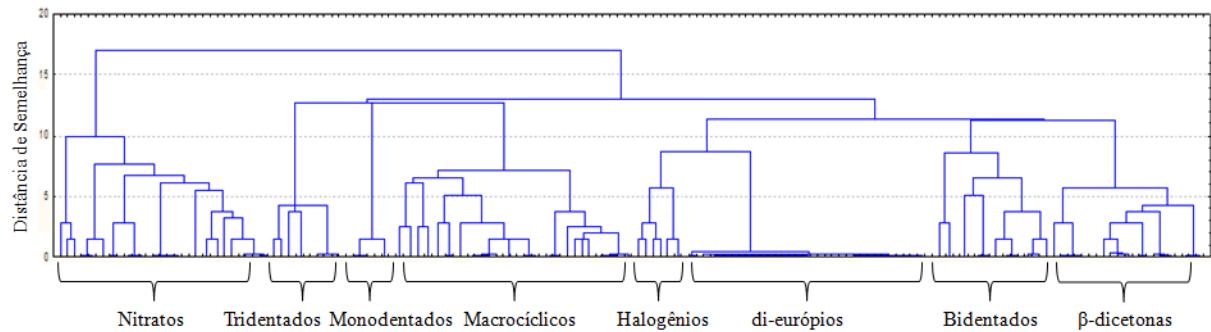


Figura 3.1: Análise de agrupamentos hierárquicos para as 144 estruturas coletadas no Cambridge Structural Database (CSD) usando o modelo Sparkle/AM1.

A análise de *cluster* para cada agrupamento individual obtido a partir do dendrograma apresentado na figura 3.1 possibilitou a escolha das estruturas que fizeram parte do conjunto de parametrização. Ou seja, foi realizada uma nova análise de *cluster* para cada um dos *clusters* observados na figura 3.1.

Utilizando esta nova análise selecionamos para compor o conjunto de parametrização, uma estrutura de cada um dos *clusters* obtidos, sempre com a preocupação de selecionar as estruturas com menor tempo de cálculo. Para o agrupamento dos complexos β -dicetonas, por exemplo, escolhemos as estruturas denominadas pelo CSD de EBACUG, KAFDOK, LAFVEU, QHDOEU e WUPPIG, conforme análise de *cluster* individual para este grupo de complexos

observada na figura 3.2, Esse mesmo procedimento foi utilizado para as outras análises de *clusters* individuais.

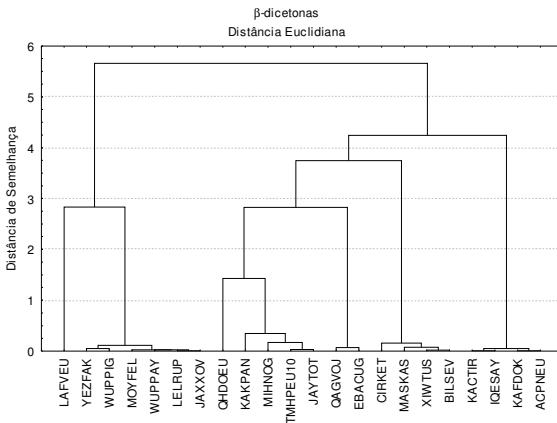


Figura 3.2: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para β -dicetonas obtidos do CSD.

Sendo assim, para os agrupamentos dos complexos, do íon lantanídeo Eu (III), (i) Nitratos, (ii) Monodentados, (iii) Bidentados, (iv) Tridentados, (v) Macrocíclicos, (vi) Halogênios e (vii) di-európios escolhemos as seguintes estruturas denominadas pelo CSD: (i) BAFZE0, BEKWUJ, GACJOJ, PUHYEW, QALFEO e SUXXIS; (ii) KELNOE e ZZZAQY01; (iii) IPATUO, JALNIU, NOJMOO01, QAKWUU, VUSGOF, ZIPPET e ZUGCOT01; (iv) FOCQOD, FOCQUJ, FOCREU, SOPFUY e QIGJAR; (v) DIWNOM, FUXPOD, HAZGAQ, HIZGUS, KIHSEZ, KITFOI e LOWBEE, (vi) JALMOZ, MUQJEN e VIGPAC, e (vii) CIFCAV, FUZZOP, JIJVIH01, NUXHIZ e XECLEW. As análises de *cluster* obtidas para esses agrupamentos individuais estão dispostas da figura 3.3 a figura 3.9.

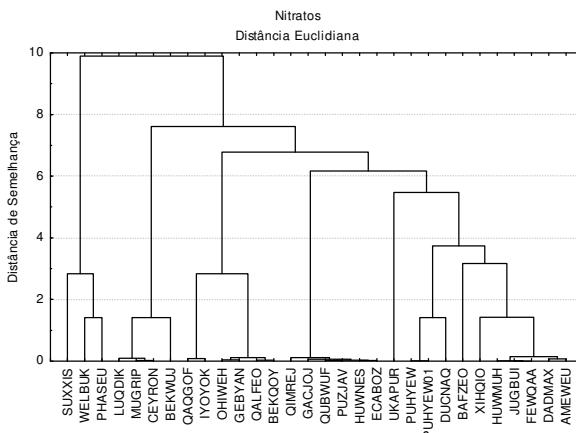


Figura 3.3: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para Nitratos obtidos do CSD.

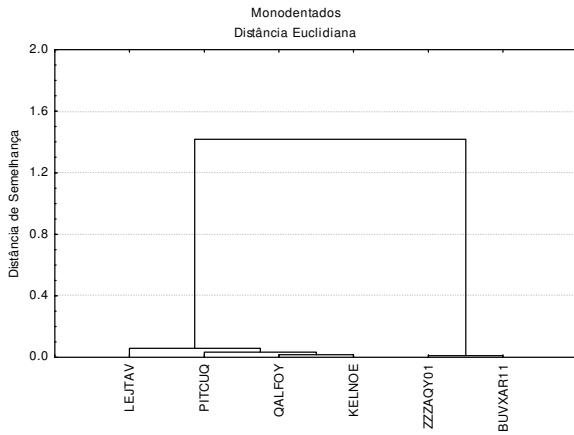


Figura 3.4: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para Monodentados obtidos do CSD.

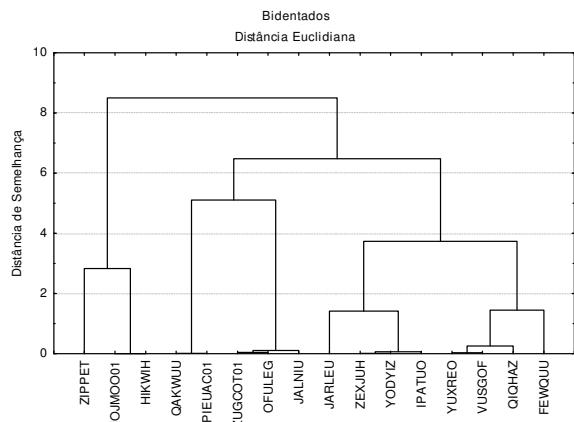


Figura 3.5: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para Bidentados obtidos do CSD.

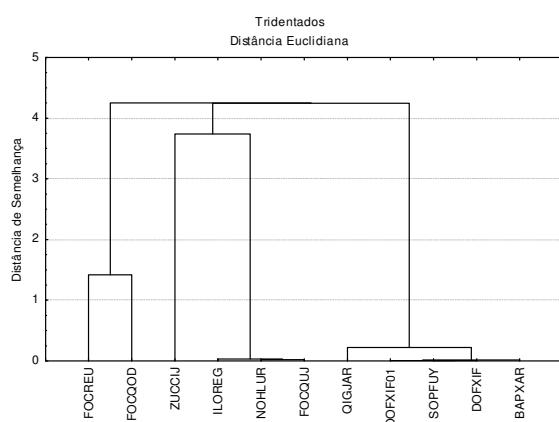


Figura 3.6: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para Tridentados obtidos do CSD.

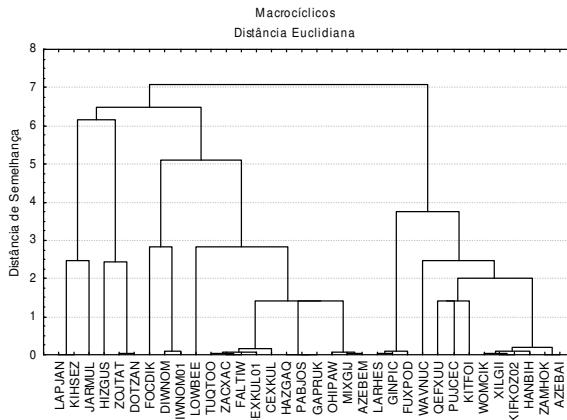


Figura 3.7: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para Macrocíclicos obtidos do CSD.

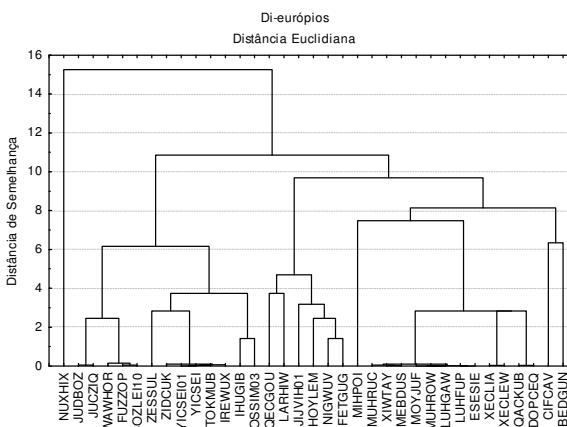


Figura 3.8: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para Di-európios obtidos do CSD.

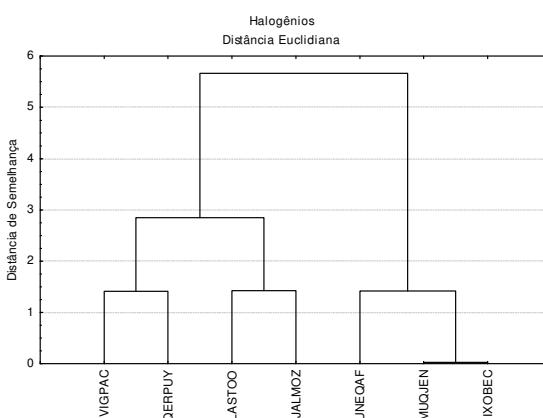


Figura 3.9: Análise de cluster para os complexos do íon Eu(III) para Halogênios obtidos do CSD.

Através deste procedimento, selecionamos 40 estruturas com dados de geometrias obtidos por cristalografia de raios-X. No entanto, como utilizamos todas as informações disponíveis para a montagem do conjunto de parametrização, efetuamos uma busca não só por coordenadas geométricas, mas também pelos compostos do íon lantanídeo Eu(III) que apresentassem dados experimentais de propriedades moleculares. As propriedades que buscamos foram: calor de formação (ΔH_f), momento de dipolo (μ) e potencial de ionização (PI) [7]. Desta forma, adicionamos mais 5 estruturas e denominamos de EUBROMO, EUCLORO, EUFLUOR, EUHFLUOR e EUIODO, para seguir o mesmo padrão do *CSD*, somando um total de 45 estruturas para formar o nosso conjunto de parametrização.

III. A.2 – Análise de *Cluster DIANA*

Diferente das versões do modelo *Sparkle*, em que o único método estatístico adotado na seleção de estruturas para compor o conjunto de parametrização era o método de agrupamento conhecido como *AGNES*, neste trabalho, utilizamos também o método de desagrupamento *DIANA* [2,3].

A análise pelo método *DIANA* é realizada pelo desagrupamento de um *cluster* em dois, e assim, sucessivamente, até que não haja mais possibilidade de subdivisões e cada estrutura do conjunto de parametrização constitua um *cluster*. Em cada passo da análise, a separação dos *clusters* é efetuada pela diferença entre as estruturas, em que a organização dos *clusters* é formada em N-1 procedimentos (N é o número de estruturas presentes no banco de dados) [3]:

$$\delta_i = \frac{1}{|C|-1} \sum_{j \in C, j \neq i} \delta_{ij} \quad \text{eq. (3.2)}$$

em que, δ_i é a dissimilaridade média entre a estrutura i e todas as outras estruturas no *cluster* $|C|$;

e $|C|$ indica o número de estruturas.

A métrica de dissimilaridade utilizada também foi a distância Euclidiana, conforme equação 3.1.

A análise através do método *DIANA* seguiu duas etapas: A escolha dos conjuntos de parametrizações 1 e 2. O conjunto de parametrização 1 foi selecionado a partir do dendrograma

mostrado na figura 3.10, em que este foi cortado arbitrariamente na altura 50 resultando num total de 4 subgrupos (linha vermelha). Já para o conjunto de parametrização 2, o dendrograma foi cortado, aproximadamente, na altura 25 gerando um total de 7 subgrupos (linha azul).

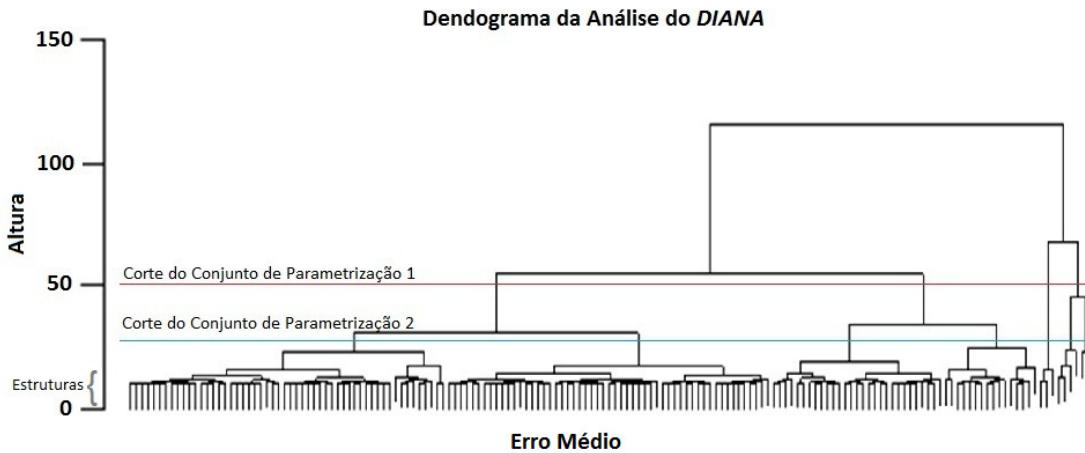


Figura 3.10: Dendrograma simulado para as 144 estruturas coletadas no Cambridge Structural Database (CSD) usando o modelo Sparkle/AM1.

O dendrograma da figura 3.10 foi obtido a partir do Programa *R* e a quantidade de estruturas selecionadas para cada conjunto de parametrização foi calculada pelo Programa *AnCluster* desenvolvido pelo aluno de iniciação científica José Diogo de L. Dutra do nosso grupo de pesquisa [8]. As estruturas selecionadas para os conjuntos de parametrizações foram as que apresentaram, dentro de um mesmo subgrupo, o menor tempo de cálculo observado através do cálculo prévio utilizando o modelo *Sparkle/AM1*. No entanto, o ambiente químico do poliedro de coordenação também foi levado em conta a fim de tornar os conjuntos de parametrização o mais representativo possível do universo de estruturas.

Desta forma, para os quatro subgrupos dos complexos, do íon lantanídeo Eu(III), do conjunto de parametrização 1 e os 7 subgrupos do conjunto 2 escolhemos as seguintes estruturas denominadas pelo CSD: (i) COZLEI10, DOFXIF01, FALTIW, SUXXIS, UNEQAF, XECLEW, ZUGCOT01 e (ii) AZEBAI, BAFZEO, BILSEV, CEXKUL, CIFCAV, DADMAX, DOFXIF, DOFXIF01, FALTIW, FOCDIK, FUXPOD, GEBYAN, GINPIC, HANBIH, HUWMUH, JALNIU, JUDBOZ, LASTOO, LUQDIK, MUQJEN, PHASEU, SUXXIS, UNEQAF, WAVNUC, WELBUK, ZESSUL, ZOJTAT, ZUGCOT01, ZZZAQY01.

Com isso, selecionamos 7 estruturas para o conjunto de parametrização 1 e 29 estruturas para o conjunto de parametrização 2 com dados de geometrias obtidos por cristalografia de raios-X. Entretanto, como utilizamos todas as informações disponíveis para a montagem do conjunto de parametrização, as estruturas que apresentavam dados experimentais de propriedades moleculares denominadas de EUBROMO, EUCLORO, EUFLUOR, EUHFLUOR e EUIODO, foram adicionadas aos conjuntos de parametrizações, assim como fizemos com o método *AGNES*, somando um total de 12 estruturas para o conjunto 1 e 34 estruturas para o conjunto 2.

A utilização desses dois subgrupos está associada ao elevado custo computacional envolvido no processo da parametrização do método. Assim, iniciamos o processo com o menor conjunto objetivando "varrer" minuciosamente a superfície de resposta na busca de um bom conjunto de parâmetros. Assim que encontrado, iniciamos um novo processo de parametrização partido desse bom conjunto de parâmetros, agora utilizando o conjunto de parametrização maior na tentativa de realizar um "ajuste fino" no método.

III. B – Planejamento do Processo de Parametrização

Após a escolha dos conjuntos de parametrização, iniciou-se o processo de parametrização na busca do melhor conjunto de parâmetros. O conjunto 1 selecionado a partir do método *DIANA* foi o primeiro a ser utilizado, e com a obtenção do melhor conjunto de parâmetros (muitos meses depois), iniciamos a parametrização do conjunto 2, a partir dos dados encontrados para o conjunto 1, substituindo os valores dos parâmetros nos arquivos necessários para a execução do Programa *Parametric*. Este programa foi desenvolvido pelos professores Gerd B. Rocha e Ricardo O. Freire.

Portanto, possuímos 2 conjuntos de parametrização iniciais para efetuar cálculos de geometria e propriedades moleculares, na busca do melhor conjunto de parâmetros para o íon Eu(III): (i) o conjunto de parametrização obtido com o método *AGNES* e (ii) o conjunto de parametrização 1 obtido a partir do método *DIANA*. No processo de parametrização analisamos os seguintes fatores: (1) o método de análise de *cluster*; (2) o tipo de parâmetro utilizado e (3) as técnicas de minimização Simplex ou GSA (*Generalized Simulated Annealing*) [1, 9-12]. As possibilidades analisadas podem ser representadas pelos ensaios obtidos tais qual um

planejamento factorial 2^3 , embora esta técnica quimiométrica não tenha sido utilizada (vide tabela 3.1).

Fatores	(-)	(+)
1. Método de Análise de <i>Cluster</i>	AGNES	DIANA
2. Tipo de Parâmetro	Com diatônicos	Sem diatônicos
3. Técnica de Minimização	GSA	Simplex

Tabela 3.1: Possibilidades analisadas para o desenvolvimento do modelo.

Ensaios	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Diante das possibilidades apresentadas na tabela 3.1, obtivemos um total de 8 procedimentos de parametrização que foram realizados simultaneamente para cada método semiempírico (AM1 e RM1).

O Programa *Parametric* utiliza os hamiltonianos incluídos no *software* químico computacional MOPAC para otimizar os dados geométricos e propriedades moleculares de complexos de íons lantanídeos [13]. Na nova versão desse programa, os Professores Gerd B. Rocha e Ricardo O. Freire incluíram uma base de orbitais atômicos para os íons lantanídeos, além dos parâmetros contidos na função de repulsão *core-core*, como podemos observar na equação 3.3, caracterizando a nossa parametrização (AM1/Eu e RM1/Eu) com uma quantidade de parâmetros ainda maior que o modelo *Sparkle/AM1*.

$$E_N(A, B) = E_N^{MNDO}(A, B) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(\sum_k a_{k_A} e^{-b_{k_A} (R_{AB} - c_{k_A})^2} \sum_l a_{l_B} e^{-b_{l_B} (R_{AB} - c_{l_B})^2} \right) \quad \text{eq. (3.3)}$$

Em que $E_N^{MNDO}(A, B)$ tem a expressão:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B (s_A s_A \mid s_B s_B) (1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad \text{eq. (3.4)}$$

Desta forma, o modelo parametrizado nesta dissertação possui formulação matemática diferente das versões do modelo *Sparkle* AM1, PM3 e PM6, pois nele incluímos, na energia de repulsão *core-core*, parâmetros monoatômicos + parâmetros diatônicos (sem funções gaussianas), ou parâmetros monoatômicos + funções gaussianas. A presença de funções gaussianas é essencial na descrição das ligações envolvendo o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, sobretudo, as ligações Eu–O e Eu–N. É importante deixar bem claro que apenas o melhor conjunto de parâmetros das dezesseis parametrizações realizadas foi o escolhido.

Alguns dos parâmetros que foram ajustados no processo de parametrização AM1/Eu e RM1/Eu são descritos na tabela 3.2. Além desses parâmetros, as integrais de repulsão eletrônica de um centro também foram parametrizadas também.

Tabela 3.2: Descrição de alguns dos parâmetros ajustados no desenvolvimento dos modelos AM1/Eu e RM1/Eu.

Parâmetros	Descrição
U_{ss}	Energia de um elétron envolvendo orbitais <i>s</i>
U_{pp}	Energia de um elétron envolvendo orbitais <i>p</i>
U_{dd}	Energia de um elétron envolvendo orbitais <i>d</i>
β_s	Parâmetro da integral de ressonância envolvendo orbitais <i>s</i>
β_p	Parâmetro da integral de ressonância envolvendo orbitais <i>p</i>
β_d	Parâmetro da integral de ressonância envolvendo orbitais <i>d</i>
ζ_s	Expoente do orbital <i>s</i>
ζ_p	Expoente do orbital <i>p</i>
ζ_d	Expoente do orbital <i>d</i>
α	Parâmetro da exponencial na energia de repulsão <i>core-core</i>
a_i	Intensidade da função Gaussiana <i>i</i>
b_i	Largura da função Gaussiana <i>i</i>
c_i	Posição da função Gaussiana <i>i</i>

A inclusão explícita de orbitais atômicos s, p e d, permite que os íons lantanídeos formem ligações a partir desses orbitais e não mais serão representados por um potencial eletrostático. A única semelhança do modelo desenvolvido neste trabalho com as versões do modelo *Sparkle* é pelo fato dos orbitais *f* continuarem sem participar da ligação química, uma vez que apenas para os orbitais s, p e d o *software* MOPAC disponibiliza integrais atômicas [8]. Essa concepção é a mesma aproximação utilizada por alguns potenciais efetivos de caroço (ECPs) desenvolvidos para lantanídeos.

III. C – O Processo de Ajuste dos Parâmetros

Iniciados os dezesseis processos de parametrização o Programa *Parametric* variou os parâmetros através de técnicas de otimização: sistematicamente (método Simplex) ou aleatoriamente (GSA). Estas técnicas necessitam apenas da computação da função resposta a ser minimizada, com o propósito de buscar mínimos globais dessa função [9].

O algoritmo GSA é uma generalização do algoritmo SA (*Simulated Annealing*), onde a computação dos possíveis mínimos existentes em um sistema depende da configuração de suas variáveis [10]. Uma função de aceitação é que determina se um resultado de mais alta energia deve ser aceito ou rejeitado, isto é, através da comparação das energias moleculares de duas geometrias moleculares consecutivas geradas de forma estocástica [11].

A eficiência desses algoritmos depende da escolha dos parâmetros envolvidos. Esses parâmetros são ajustados através da utilização de altas temperaturas (artificialmente) entre 2000-3000 K, refletindo no aumento da energia cinética da molécula, como meio de gerar novas configurações. Inicialmente, a molécula pode-se mover por uma extensa área, contudo, quando a temperatura é diminuída ela se prende a um mínimo. Se o resfriamento for feito infinitamente lento, o mínimo resultante caminhará na direção do mínimo global [12].

Já a técnica Simplex, é um método com configuração espacial de n dimensões determinada por n+1 pontos num espaço de dimensão maior ou igual a n. Sua resposta é o rendimento em uma série de etapas para encontrar um ótimo local (mínimo ou máximo) no espaço do parâmetro. A otimização do algoritmo Simplex é governada por um conjunto de vetores que determinam como o polígono simplex tem que ser girado a fim de se mover para o ótimo local [13].

III. D – A Escolha dos Valores Iniciais para os Parâmetros e a Função Resposta

A escolha dos valores iniciais para os parâmetros para serem utilizados como “chute inicial” foi efetuada com base na parametrização do átomo de gadolínio (Gd) com a inclusão explícita de orbitais do tipo s, p e d, realizada pelo grupo de pesquisa do professor Gerd B. Rocha [14].

A escolha da função resposta mais adequada (vide eq. 3.5), na busca de parâmetros, para os modelos AM1/Eu e RM1/Eu não apresentam apenas parcelas referentes ao erro associado para distâncias e ângulos, mas também acrescenta as parcelas referentes às propriedades moleculares: calor de formação (ΔH_f) e potencial de ionização (PI).

$$F_{Resp} = \sum_{d=1} \left[w_i \left[\sum_{l=1}^N |R_i^{Exp} - R_i^{Calc}| \right] + w_j \left[\sum_{j=1}^N |\theta_j^{Exp} - \theta_j^{Calc}| \right] + w_k \left[\sum_{k=1}^N |\Delta H_k^{Exp} - \Delta H_k^{Calc}| \right] + w_q \left[\sum_{q=1}^N |PI_q^{Exp} - PI_q^{Calc}| \right] \right]$$

eq. (3.5)

Em que: R_i é à distância Eu–L

θ_j é o ângulo entre L_1 –Eu– L_2

ΔH_k é o calor de formação

PI_q é o potencial de ionização

w_i , w_j , w_k e w_q são os pesos atribuídos as parcelas relacionadas com as distâncias, os ângulos, Calor de Formação e Potencial de Ionização, respectivamente.

III. E – Conjunto de Parâmetros Ajustados

O melhor conjunto de parâmetros encontrado a partir das oito parametrizações efetuadas foi obtido quando utilizamos o método *DIANA* para a seleção das estruturas, o conjunto de parâmetros monoatômicos + gaussianas e a técnica de minimização GSA. Os parâmetros que definem os modelos AM1/Eu e RM1/Eu para o íon Eu(III) estão apresentado na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros ajustados para os modelos AM1/Eu e RM1/Eu.

Parâmetros	AM1/Eu	RM1/Eu
U_{ss}	-19,9704339038	-20,0279487026
U_{pp}	-6,3453602588	-6,6777129742
U_{da}	-20,3185570075	-19,6836804880
ζ_s	1,4828835447	1,2029822425
ζ_p	1,7897433039	1,7158703808
ζ_d	1,1221335043	1,2431331084
β_s	-7,3751689544	-7,6758720204
β_p	-3,3010942333	-1,9300062226
β_d	-4,7588634732	-5,2480966258
$F0SD$	8,6731707340	8,4728665246
$G2SD$	1,2322004426	1,1428885169
POC	1,3601342880	1,4267148320
α	1,4140885960	1,3594685004
ZSN	0,6187285362	0,9804280076
ZPN	1,2881839289	2,1639005879
ZDN	1,1243479920	1,0139544721
a_{11}	0,3689570737	0,5849943248
b_{21}	8,4194392749	7,4209611654
c_{31}	1,1396018689	1,5818729889
a_{12}	0,1093302591	0,1002500128
b_{22}	6,8366248975	7,7340075986
c_{32}	3,1597299376	3,0410491763

Para as variáveis geométricas, 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 3.5.

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

em que N é o número total de distâncias envolvendo o íon Eu(III) e os átomos ligantes.

Este modelo conta com um conjunto teste composto por 111 estruturas contendo um íon európio (III) e 33 estruturas contendo dois íons európio (III) (di-európios). Um aumento bastante significativo no número de estruturas propiciando um modelo ainda mais representativo, uma vez

que os parâmetros foram ajustados para uma maior quantidade de ligações Ln-L com uma diversidade representativa de ligantes.

III. F – Validação dos modelos AM1/Eu e RM1/Eu.

III. F.1 – Dados Geométricos

Após o ajuste dos parâmetros para os modelos AM1/Eu e RM1/Eu, como descrito na seção anterior, realizamos a validação destes modelos utilizando agora todas as estruturas pertencentes ao nosso banco de dados. Concomitantemente, realizamos os testes, com o novo conjunto, para os modelos *Sparkle/AM1* [15-24], *Sparkle/PM3* [25-31] e *Sparkle/PM6* [32], ou seja, modelos que não apresentam em sua fundamentação a inclusão explícita de orbitais.

Diante desse procedimento, validaremos os modelos desenvolvidos nesta dissertação e avaliaremos o seu poder de previsão tanto para geometrias do estado fundamental quanto para outras propriedades como, por exemplo, calor de formação, momento de dipolo e potencial de ionização.

Na tabela 3.4 podem ser observados o número de coordenação e os valores para o erro médio absoluto, para cada uma das 144 estruturas que compõem o nosso conjunto de teste. Os valores dos erros médios absolutos (EMAs) das estruturas calculadas com os modelos *Sparkle/AM1* [15-24], *Sparkle/PM3* [25-31] e *Sparkle/PM6* [32], foram utilizadas para a comparação do poder de previsão dos modelos desenvolvidos nesta dissertação.

Tabela 3.4: Erro médio absoluto calculado considerando todas as distâncias entre os átomos que compõem o poliedro de coordenação, para todas as 144 estruturas do conjunto teste. As estruturas calculadas pelas versões Sparkle/AM1 [15-24], Sparkle/PM3 [25-31] e Sparkle/PM6 [32] foram utilizadas na comparação do poder preditivo do modelo desenvolvido nesta dissertação. As estruturas estão identificadas por seus respectivos códigos do Cambridge Structural Database [4,5].

Estrutura	NC	Modelo Sparkle			Nova Parametrização	
		AM1	PM3	PM6	AM1/Eu	RM1/Eu
ACPNEU	9	0,1797	0,1743	0,1866	0,1503	0,1677
AMEWEU	11	0,2486	0,1102	0,1649	0,1997	0,1082
AZEBAI	10	0,2995	0,2654	0,3979	0,2495	0,2782
AZEBEM	10	0,1416	0,1539	0,1976	0,2079	0,1568
BAFZE0	10	0,1320	0,1321	0,1298	0,1049	0,1129
BAPXAR	11	0,1033	0,1463	0,1204	0,1177	0,1130
BEDGUN	9	0,0895	0,1306	0,1527	0,1364	0,2234
BEKQOY	10	0,2362	0,1230	0,2647	0,2591	0,2922
BILSEV	9	0,1303	0,1786	0,1650	0,1219	0,1359
BUVXAR11	10	0,2461	0,2001	0,1192	0,1541	0,0943
CEXKUL	10	0,2071	0,1381	0,2135	0,1431	0,1164
CEXKUL01	10	0,1044	0,1231	0,1779	0,1354	0,0604
CEYRON	11	0,2211	0,1790	0,1945	0,1190	0,0943
CIFCAV	10	0,3659	0,3118	0,3426	0,4277	0,3582
CIRKET	9	0,2976	0,2375	0,2610	0,2894	0,2483
COSSIM03	10	0,4326	0,2926	0,3922	0,4932	0,3715
COZLEI10	9	0,2112	0,1531	0,3503	0,2436	0,1064
DADMAX	11	0,3234	0,2857	0,3822	0,2553	0,2044
DIWNOM	11	0,3413	0,3132	0,3083	0,2771	0,3595
DOFXIF	10	0,0992	0,1331	0,1130	0,1100	0,1370
DOFXIF01	10	0,0995	0,1325	0,1140	0,1076	0,1375
DOPCEQ	10	0,2259	0,1350	0,2635	0,3643	0,3295
DOTZAN	9	0,1746	0,1741	0,2063	0,1260	0,0852
DUCNAQ	10	0,2359	0,1498	0,2298	0,1377	0,1262
EBACUG	10	0,1664	0,1506	0,1772	0,0895	0,1346
ECABOZ	11	0,2094	0,1242	0,2375	0,0750	0,0783
FALTIW	10	0,1420	0,1326	0,1678	0,1308	0,1358
FETGUG	9	0,2250	0,2460	0,2555	0,2891	0,1864
FEWQAA	11	0,1792	0,1108	0,1715	0,0897	0,1131
FEWQUU	9	0,1565	0,1851	0,2368	0,2649	0,2417
FOCQOD	10	0,1896	0,1672	0,3017	0,1264	0,1463
FOCQUJ	10	0,1368	0,1243	0,2102	0,2406	0,1255
FOCREU	10	0,3162	0,1886	0,2715	0,3762	0,1837

FUXPOD	10	0,2556	0,2680	0,3123	0,2612	0,2060
FUZZOP	9	0,3794	0,4693	0,2522	0,3956	0,3405
GACJOJ	11	0,1903	0,0897	0,2458	0,4316	0,3895
GAPRUK	9	0,0875	0,0513	0,0836	0,0389	0,0320
GEBYAN	10	0,1748	0,1016	0,1555	0,1545	0,2578
GINPIC	10	0,2471	0,1593	0,2089	0,1104	0,0968
HANBIH	10	0,2033	0,1475	0,1978	0,1838	0,1130
HIKWIH	9	0,5439	0,5332	0,5246	0,3133	0,2111
HIZGUS	8	0,2544	0,2139	0,2550	0,1448	0,1161
HOYLEM	9	0,0886	0,1238	0,1018	0,1047	0,1041
HUWMUH	11	0,1760	0,2552	0,3629	0,1139	0,1689
HUWNES	11	0,1893	0,1466	0,2663	0,0625	0,0813
IHUGIB	9	0,1523	0,1486	0,2328	0,1571	0,1305
ILOREG	10	0,1519	0,1488	0,1508	0,2122	0,1501
IPATUO	9	0,0923	0,1646	0,1099	0,1794	0,1474
IQESAY	10	0,1404	0,1185	0,1533	0,1052	0,1266
IREWUX	9	0,0934	0,0899	0,0788	0,1533	0,1259
IXOBEC	7	0,3865	0,3510	0,3345	0,1924	0,2302
IYOYOK	10	0,1594	0,1552	0,4443	0,1743	0,1001
JALMOZ	7	0,4270	0,3642	0,4087	0,2771	0,1121
JALNIU	8	0,3099	0,4725	0,3325	0,3388	0,2761
JARLEU	10	0,1926	0,1308	0,3597	0,2548	0,1829
JARMUL	10	0,3407	0,3045	0,2183	0,4794	0,3539
JAXXOV	9	0,1406	0,1610	0,1592	0,1154	0,1743
JAYTOT	9	0,1636	0,1847	0,1165	0,2322	0,1810
JIJVIH01	10	0,1561	0,1721	0,2791	0,4001	0,1921
JOYDUW	6	0,2531	0,2010	0,2379	0,2361	0,2233
JUCZIQ	10	0,2509	0,1989	0,2907	0,2182	0,2192
JUBDOZ	10	0,2815	0,2459	0,2490	0,2936	0,2935
JUGBUI	11	0,1769	0,1262	0,1427	0,1026	0,1208
KACTIR	10	0,1394	0,1176	0,1500	0,1432	0,1607
KAFDOK	10	0,1782	0,1345	0,2263	0,2493	0,2773
KELNOE	9	0,2411	0,3516	0,2258	0,2698	0,2005
KIFKOZ02	10	0,1151	0,1071	0,1261	0,0892	0,0724
KIHSEZ	11	0,1789	0,1298	0,1909	0,0867	0,1329
LAFVEU	9	0,1636	0,1766	0,1950	0,1671	0,1561
LAPJAN	11	0,1863	0,1166	0,1983	0,1051	0,1588
LARHES	10	0,1656	0,1078	0,2164	0,2486	0,1105
LARHIW	9	0,1373	0,1017	0,1154	0,1616	0,1505
LEJTAV	9	0,2729	0,1751	0,2951	0,2660	0,1220
LELRUP	9	0,1377	0,1920	0,1501	0,1494	0,1840
LOWBEE	11	0,1507	0,1358	0,1626	0,2262	0,1232
LUHFUP	10	0,1532	0,1374	0,1457	0,1391	0,1131
LUHGAW	10	0,1422	0,1215	0,1236	0,0911	0,0808
LUQDIK	11	0,2471	0,1562	0,2084	0,1037	0,1177

MASKAS	9	0,1983	0,2197	0,1910	0,2644	0,2865
MEBDUS	9	0,1956	0,1475	0,1681	0,1436	0,1779
MIHNOG	9	0,1160	0,1188	0,0963	0,3299	0,2419
MIHPOI	10	0,1580	0,1090	0,2385	0,2126	0,2980
MIHPUO	10	0,2661	0,2001	0,1011	0,4164	0,2870
MIXGIJ	10	0,1732	0,1560	0,2035	0,1089	0,1203
MOYFEL	9	0,1599	0,1958	0,1499	0,1571	0,2013
MOYJUF	10	0,1403	0,1106	0,1253	0,0847	0,0917
MUGRIP	11	0,2043	0,1135	0,2005	0,1697	0,1212
MUHROW	10	0,1422	0,1482	0,1316	0,1372	0,1453
MUHRUC	10	0,2394	0,1672	0,1641	0,1458	0,1940
MUQJEN	7	0,3734	0,2888	0,3429	0,1954	0,1366
NIGWUV	10	0,1180	0,1002	0,1398	0,1888	0,1489
NOHLUR	10	0,1364	0,1083	0,1664	0,1679	0,1155
NOJMOO01	9	0,5485	0,5448	0,5223	0,3125	0,1705
NUXHIX	7	0,2281	0,1666	0,2018	0,2391	0,1760
OFULEG	7	0,2987	0,2821	0,2963	0,2046	0,4839
OHIPAW	10	0,1092	0,1239	0,1654	0,0736	0,0703
PABJOS	9	0,0920	0,0823	0,0994	0,0684	0,0795
PHASEU	11	0,1982	0,1229	0,1576	0,0883	0,1110
PIEUAC01	9	0,1488	0,2179	0,1865	0,1724	0,1613
PITCUQ	9	0,4142	0,1662	0,3763	0,6216	0,2775
PUHYEW	11	0,2378	0,1438	0,2413	0,1907	0,1657
PUHYEW01	11	0,2465	0,1501	0,2372	0,2151	0,1641
PUJCEC	10	0,1943	0,1717	0,2218	0,1564	0,1335
PUZJAV	11	0,1895	0,1066	0,1679	0,1633	0,1470
QAKWUU	9	0,1461	0,1411	0,1874	0,2723	0,2325
QALFEO	10	0,2778	0,2014	0,2090	0,3955	0,3028
QALFOY	9	0,1883	0,4197	0,2866	0,1512	0,1091
QAQGOF	10	0,4885	0,1500	0,3726	0,3797	0,4553
QEKGOU	7	0,2471	0,3000	0,2569	0,4916	0,2818
QEFXUU	9	0,1830	0,2644	0,2265	0,2793	0,1685
QERPUY	7	0,2031	0,2404	0,1592	0,2801	0,3578
QHDOEU	8	0,1511	0,1826	0,1835	0,4883	0,3120
QIMREJ	11	0,2747	0,2651	0,1710	0,1640	0,0964
QUBWUF	11	0,2021	0,1489	0,2233	0,0951	0,2033
SOPFUY	10	0,1016	0,1133	0,1099	0,1086	0,1030
SUXXIS	13	0,3129	0,1418	0,2816	0,1174	0,0731
TMHPEU10	9	0,1301	0,1452	0,1538	0,2314	0,2388
TOKMUB	9	0,1433	0,0988	0,1303	0,1847	0,1856
TUQTOO	10	0,1574	0,0908	0,0950	0,2646	0,1626
UKAPUR	10	0,2540	0,1267	0,1817	0,1873	0,2636
UNEQAF	7	0,4347	0,3403	0,3839	0,2041	0,1023
VIGPAC	8	0,1933	0,2529	0,3788	0,1768	0,1763
VUSGOF	10	0,2547	0,1315	0,2500	0,1276	0,1335

WAVNUC	11	0,0004	0,1070	0,0488	0,1189	0,4478
WELBUK	12	0,3259	0,2961	0,3021	0,1909	0,1689
WOMCIK	10	0,1334	0,0956	0,1400	0,0760	0,0860
WUPPAY	9	0,1254	0,1469	0,1623	0,2144	0,2058
WUPPIG	9	0,1845	0,1913	0,1809	0,2558	0,2394
XECLEW	10	0,2261	0,1547	0,2329	0,2527	0,1762
XECLIA	9	0,2010	0,1242	0,2401	0,1682	0,1917
XIWTAY	10	0,2148	0,1468	0,1999	0,1575	0,1576
XIWTUS	9	0,1214	0,1438	0,1558	0,3005	0,1964
YEZFAK	9	0,1942	0,1531	0,2262	0,1803	0,1845
YICSEI	9	0,1224	0,1384	0,1334	0,1401	0,2082
YICSEI01	9	0,1223	0,1302	0,1251	0,1354	0,2032
YODYIZ	9	0,1554	0,0911	0,1609	0,2518	0,1152
YUXREO	10	0,2448	0,1734	0,2384	0,1998	0,2563
ZACXAC	10	0,1323	0,1317	0,1610	0,1344	0,0993
ZAMHOK	10	0,2902	0,2612	0,3276	0,3104	0,2630
ZESSUL	9	0,1511	0,1409	0,1848	0,1381	0,1400
ZEXJUH	9	0,1704	0,1195	0,1869	0,3075	0,1469
ZIDCUK	9	0,1838	0,1752	0,1805	0,1610	0,1153
ZOJTAT	9	0,1918	0,1810	0,2063	0,0919	0,0781
ZZZAQY01	10	0,1542	0,1466	0,1327	0,1962	0,1087

Pela tabela 3.4, verificamos que em sua maioria os menores valores para o EMA são encontrados para os modelos AM1/Eu e RM1/Eu.

Na figura 3.11, observamos que este novo modelo consegue prever a geometria do estado fundamental dos mais variados tipos de complexos de európio (III) com boa exatidão em comparação com aquela apresentada pelo modelo *Sparkle/AM1* [6] (vide figuras 3.12). Também podemos verificar que o modelo AM1/Eu reproduz melhor as distâncias Ln–L, com uma pequena variância dentro de cada grupo, do que as distâncias envolvidas no poliedro de coordenação. Isso era esperado diante da fundamentação do modelo em descrever as distâncias Ln–L e as outras distâncias serem ajustadas pelo hamiltoniano em questão.

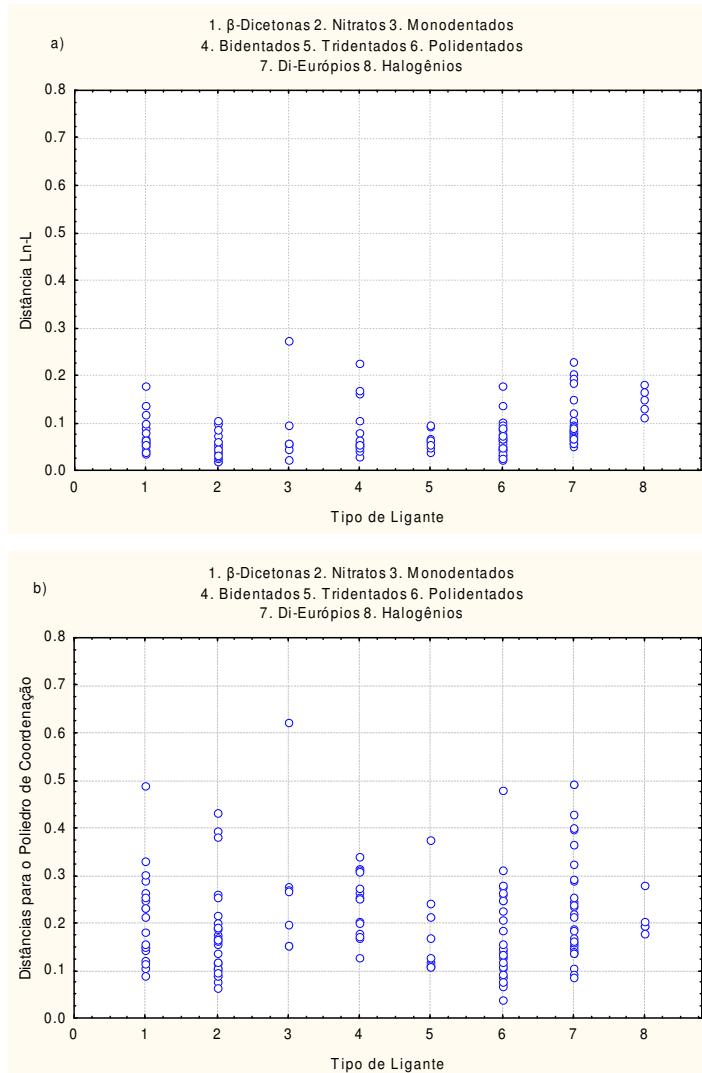


Figura 3.11: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste para o modelo AM1/Eu.

A grande dispersão observada para alguns dos grupos (figura 3.11b) pode ser atribuída a singularidades de alguns grupos coordenados, em que, por exemplo, átomos possuem distâncias de ligação experimentais (Ln-L) com valores que se afastam de 0,3 a 0,4 angstroms dos valores médios ou até mesmo a modos de coordenação incomuns, como por exemplo, nitratos coordenados ao európio de forma monodentada. Esse fator propicia um aumento no erro da geometria predita e à medida que aumenta o número de estruturas com esse problema,

encontramos valores para o erro médio absoluto ainda maiores, o que explica o espalhamento mostrado na figura 3.11b. Entretanto vale ressaltar que a maioria dessas estruturas apresentarem um erro médio absoluto menor do que 0,3 Å.

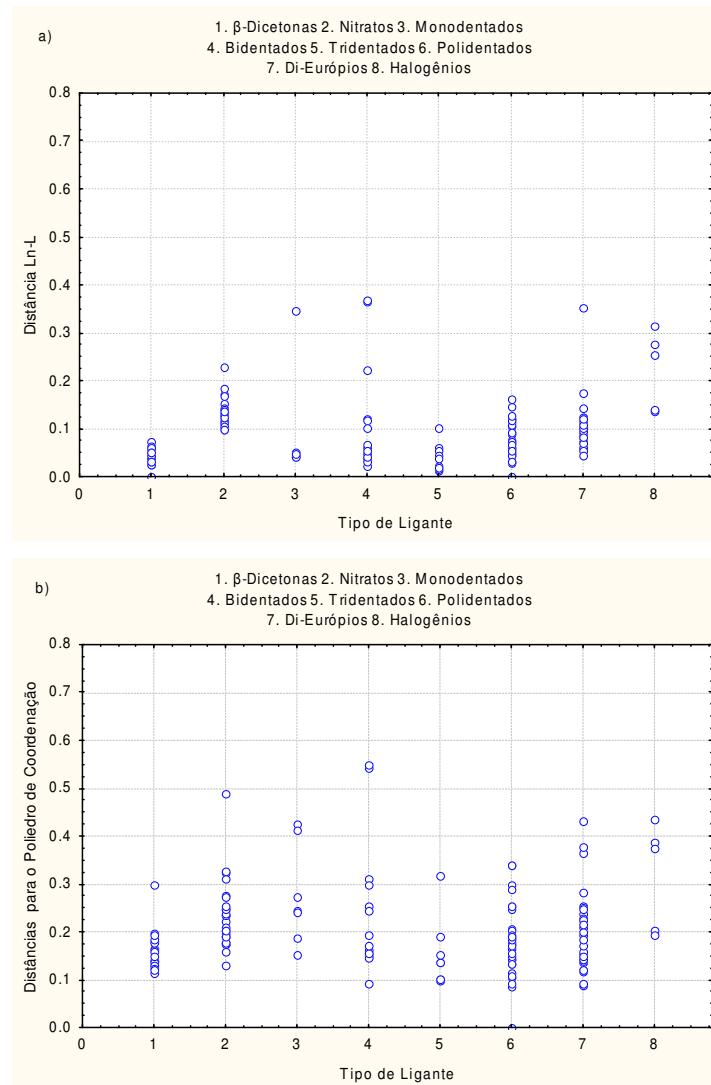


Figura 3.12: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste do modelo Sparkle/AM1 [6].

Quando visualizamos o mesmo gráfico de dispersão para o nosso modelo com o hamiltoniano RM1, podemos observar uma variância ainda menor, dentro de cada grupo, na

descrição das distâncias do tipo Ln-L e também para o poliedro de coordenação (figura 3.13). Os gráfico de dispersão para os modelos *Sparkle/PM3* e *Sparkle/PM6* estão no anexo 1.

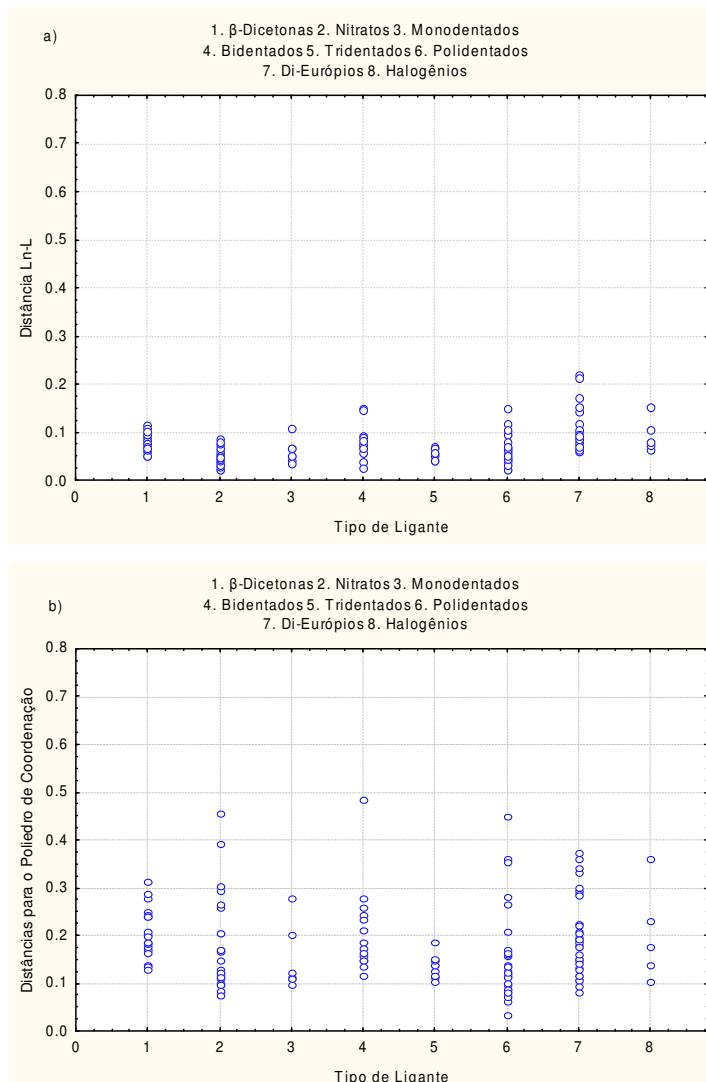


Figura 3.13: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste para o modelo RM1/Eu.

Na figura 3.14, podemos observar a comparação dos modelos *Sparkle/AM1*, *Sparkle/PM3* e *Sparkle/PM6* com os modelos *AM1/Eu* e *RM1/Eu* em termos dos erros médios absolutos encontrados para diversas distâncias específicas. São elas: Eu–Eu, Eu–O, Eu–N, Eu–C

e Eu–S. Percebemos claramente que os modelos desenvolvidos nesta dissertação fornecem os menores EMAs para esses tipos de ligações e notamos uma excelente evolução do modelo em termos da predição das distâncias Eu–C e Eu–S, uma vez que as versões do modelo *Sparkle* não tiveram sucesso no tratamento dessas distâncias. Por exemplo, essas distâncias são em média, respectivamente, 21% e 30% menores quando utilizamos os modelos desenvolvidos nesta dissertação. Em particular, para a distância Eu–C, o EMA associado ainda é razoavelmente alto. Isso se justifica pelo fato de termos apenas 16 distâncias desse tipo no nosso conjunto teste, e 14 dessas distâncias estão presentes em um único complexo (CIFCAV). Quanto às distâncias Eu–Eu, Eu–O e Eu–N, continuam sendo descritas com qualidade semelhante e em alguns casos superior que as versões do modelo *Sparkle*.

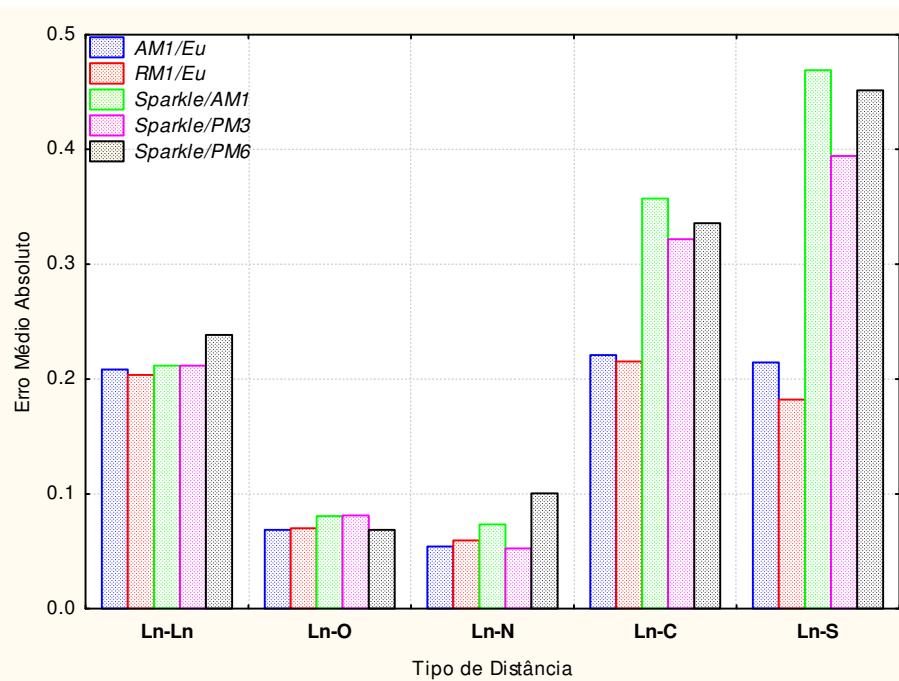


Figura 3.14: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre Eu–Eu, Eu–O, Eu–N, Eu–C e Eu–S para as 144 estruturas do conjunto teste.

Na figura 3.15, mostramos o valor do erro médio absoluto encontrado para as distâncias Eu–P, Eu–F, Eu–Cl, Eu–Br e L–L'. Mais uma vez é fácil identificarmos que os modelos AM1/Eu e RM1/Eu apresentam, para quase todas essas distâncias os mais baixos valores para os EMAs.

Destacamos o baixíssimo valor do EMA para a distância Eu–Br quando utilizamos o modelo RM1/Eu.

Pelas figuras 3.14 e 3.15 verificamos a grande capacidade de previsão do nosso modelo em relação às versões do modelo *Sparkle*, em que os valores para os erros médios absolutos, são, em grande parte, menores ou estão próximos de 0,2 Å.

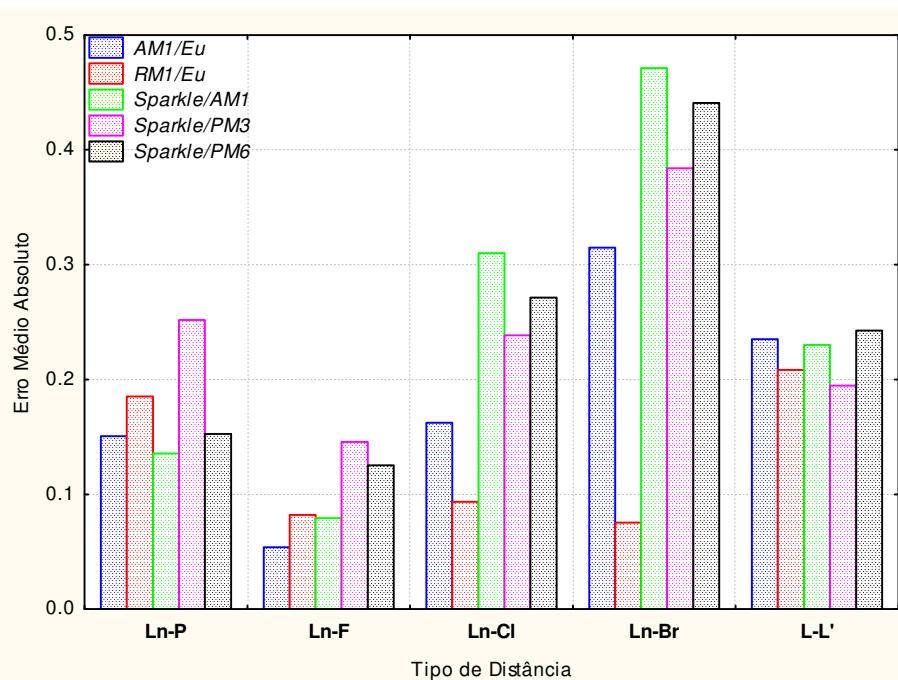


Figura 3.15: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre Eu–P, Eu–F, Eu–Cl, Eu–Br, L–L' para as 144 estruturas do conjunto teste.

A figura 3.16 reproduz um fato que já havia acontecido para o modelo *Sparkle/AM1*, os erros médios absolutos para as distâncias Eu–L são aproximadamente 50% menores do que os erros para as distâncias do poliedro de coordenação. A explicação para isso é simples. Ela consiste no fato de que o processo de parametrização ajusta apenas os parâmetros do íon Eu(III), assim as distâncias experimentais do tipo Eu–L são muito melhor reproduzidas do que as distâncias do tipo L–L'. Podemos verificar também por essa figura, que os modelos AM1/Eu e

RM1/Eu apresentam os menores valores para as distâncias Eu–L e do poliedro de coordenação quando comparado com as versões mais antigas desse modelo.

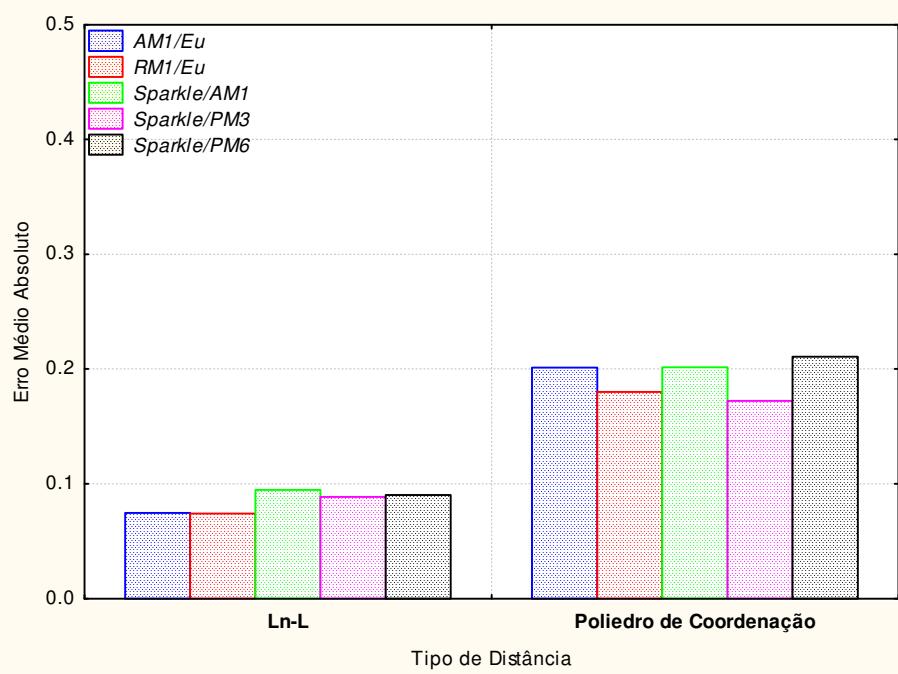


Figura 3.16: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias Eu–L (L= átomo ligante) e do poliedro de coordenação, para todas as 144 estruturas do conjunto teste.

Na tabela 3.5, encontram-se os EMAs referentes aos dados contidos nas figuras 3.14, 3.15 e 3.16.

Para identificar se os resultados encontrados a partir dos modelos desenvolvidos nesta dissertação não apresentam erros sistemáticos, ou seja, que os erros permanecem aleatórios em torno de uma média, realizamos o teste de *Kolmogorov-Smirnov* [33]. Isso significa que se os nossos resultados para os valores dos EMAs seguirem uma distribuição gama dentro de um nível de confiança de 95%, o valor-p obtido a partir do teste de *Kolmogorov-Smirnov* deve ser maior que 0,05.

Tabela 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, para todas as 144 estruturas do conjunto teste.

Tipos de Distâncias	AM1/Eu	RM1/Eu	Sparkle/AM1	Sparkle/PM3	Sparkle/PM6
<i>Eu-Eu</i>	0,2083	0,2038	0,2118	0,2117	0,2386
<i>Eu-O</i>	0,0686	0,0702	0,0808	0,0814	0,0686
<i>Eu-N</i>	0,0543	0,0596	0,0736	0,0526	0,1006
<i>Eu-C</i>	0,2211	0,2153	0,3573	0,3217	0,3359
<i>Eu-S</i>	0,2145	0,1822	0,4691	0,3944	0,4513
<i>Eu-P</i>	0,1507	0,1852	0,1356	0,2520	0,1526
<i>Eu-F</i>	0,0539	0,0822	0,0794	0,1457	0,1253
<i>Eu-Cl</i>	0,1623	0,0934	0,3102	0,2384	0,2713
<i>Eu-Br</i>	0,3149	0,0755	0,4712	0,3840	0,4410
<i>L-L'</i>	0,2352	0,2083	0,2302	0,1947	0,2427
<i>Eu-L</i>	0,0746	0,0741	0,0946	0,0885	0,0903
<i>Poliedro de Coordenação</i>	0,2014	0,1800	0,2016	0,1723	0,2106

Na tabela 3.6, consideramos os EMAs das distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, assim como todas as distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação, podemos observar que somente o modelo *Sparkle/PM3* não segue uma distribuição gama, dentro de um nível de confiança de 95%. Ou seja a escolha do conjunto de parametrização deste modelo não foi representativa suficiente do universo de estruturas. Entretanto vale salientar que o conjunto universo utilizado na parametrização do *Sparkle/PM3* era 70% do nosso conjunto universo atual e também que o modelo *Sparkle/PM3* foi parametrizado para reproduzir complexos em que apenas átomos de nitrogênio e oxigênio estavam coordenados ao íon európio trivalente e no nosso conjunto atual temos uma série de distâncias do tipo: Eu - C, Eu - S, Eu - P, Eu - F, Eu - Cl e Eu - Br.

Tabela 3.6: Médias e variâncias do ajuste da distribuição gama para todos os EMAs calculadas para os 144 complexos presentes no conjunto teste. A última coluna mostra os valores-p do teste de Kolmogorov-Smirnov [33].

Poliedro e Distâncias Ln – L (Å)				
		Média (Å)	Variância (Å ²)	Valor-p
<i>Sparkle/AM1</i>	Poliedro	0,205	0,008	0,148
	Eu-L	0,097	0,005	0,169
<i>Sparkle/PM3</i>	Poliedro	0,179	0,007	0,005
	Eu-L	0,090	0,002	0,003
<i>Sparkle/PM6</i>	Poliedro	0,215	0,008	0,888
	Eu-L	0,092	0,004	0,119
<i>AM1/Eu</i>	Poliedro	0,203	0,011	0,666
	Eu-L	0,076	0,002	0,135
<i>RM1/Eu</i>	Poliedro	0,179	0,007	0,481
	Eu-L	0,073	0,001	0,471

III. F.2 – Propriedades Moleculares

Uma inovação dos modelos parametrizados nesta dissertação, em relação às versões do modelo *Sparkle*, foi incluir em seu processo de parametrização a minimização dos erros médios absolutos referentes às propriedades moleculares dos complexos de íons lantanídeos, tais como: (i) calor de formação (ΔH_f); (ii) momento dipolar (μ) e (iii) potencial de ionização (PI). Desta forma, os resultados quantitativos encontrados pelos modelos para essas propriedades permitirá a previsão de sistemas supramoleculares com alta exatidão. Os erros médios encontrados para as propriedades moleculares utilizando os hamiltonianos AM1e RM1 estão descritos nas tabelas 3.7 e 3.8, respectivamente.

Tabela 3.7: Erro médio calculado para as estruturas conjunto teste que apresentam valores para propriedades moleculares, utilizando o modelo AM1/Eu.

Calor de Formação			
	Valor experimental	Valor calculado	Erro
EUBROMO	-447,8	3322,182	3769,982
EUCLORO	-660,4	3673,000	4333,400
EUFLUOR	-116,94	3464,066	3581,006
EUIODO	-243,2	4013,228	4256,428
Erro Médio			3985,204
Potencial de Ionização			
	Valor experimental	Valor calculado	Erro
EUFLUOR	13,7	15,362	1,662
EUHFLUOR	10,1	11,548	1,448
Erro Médio			1,555

Tabela 3.8: Erro médio calculado para as estruturas conjunto teste que apresentam valores para propriedades moleculares, utilizando o modelo RM1/Eu.

Calor de Formação			
	Valor experimental	Valor calculado	Erro
EUBROMO	-447,8	531,431	979,231
EUCLORO	-660,4	214,637	875,037
EUFLUOR	-116,94	-136,297	253,237
EUIODO	-243,2	694,158	937,358
Erro Médio			761,216
Potencial de Ionização			
	Valor experimental	Valor calculado	Erro
EUFLUOR	13,7	15,657	1,957
EUHFLUOR	10,1	11,546	1,446
Erro Médio			1,702

Como podemos observar é grande a escassez de dados experimentais. Depois de meses de busca na literatura só obtivemos quatro valores experimentais para calor de formação e dois para potencial de ionização. Nenhum dado de momento de dipolo foi encontrado. Podemos notar observando as tabelas 3.7 e 3.8 que o grande problema está no cálculo do calor de formação, principalmente para o modelo AM1/Eu, uma vez que os erros obtidos para potenciais de ionização estão razoavelmente pequenos (aproximadamente 10%).

Diante dos resultados obtidos até agora, podemos observar que essas propriedades precisam ser melhor ajustadas pelos modelos, principalmente os calores de formação.

Provavelmente grande problema com o ajuste destas propriedades é que a existência de poucos dados experimentais dificultando assim o processo de parametrização.

Entretanto, se compararmos a capacidade de predição dos dois modelos desenvolvidos nesta dissertação, considerando todo o conjunto de propriedades analisadas (calor de formação, potencial de ionização e dados geométricos), perceberemos que o modelo denominado RM1/Eu é o que apresenta maior exatidão na previsão de todas as propriedades.

REFERÊNCIAS

- [01] SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. *Métodos Semi-Empíricos de Estrutura Eletrônica em Química Quântica*. In: Nelson H. Morgan e Kaline Coutinho (Org.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 1^a Ed. São Paulo: Livraria de Física, 2007, 29-71.
- [02] 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.
- [03] JUNIOR, A. J. N. *Dissertação de Mestrado*, DQF/UFPE, Recife/PE, 2009.
- [04] ALLEN, F. H. *Acta Crystallogr. B*. 58 (2002) 380-388.
- [05] ALLEN, F. H.; Motherwell, W. D. S. *Acta Crystallogr. B*. 58 (2002) 407-422.
- [06] FREIRE, R. O. *Dissertação de mestrado*, DQF/UFPE, Recife/PE 2004.
- [07] LUIS, M. R.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. *Elaboração de um Banco de Dados de Propriedades Moleculares para serem utilizadas na Parametrização de íons Lantanídeos*. In: XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas – MG. Livro de Resumos, 2007.
- [08] Disponível em: <http://www.r-project.org/>. The R Foundation for Statistical Computing, R version 2.9.2 (24/08/2009).
- [09] STEWART, J. J. P. *Stewart Computational Chemistry*. Web: <http://www.openmopac.net>.
- [10] GOFFE, W. L., FERRIER, G. D., ROGERS, J. J. *Econometrics*, 60 (1994) 65-99.
- [11] JÚNIOR, A. D., SILVA, R. S., MUNDIM, K. C., DARDENNE, L. E. *J. Genetics Molec. Biology*, 27 (2004) 616-622.
- [12] AGOSTINI, F. P., SOARES-PINTO, D. O., MORET, M. A., OSTHOFF, C., PASCUTTI, P. *G. J. Comput. Chem.*, 27 (2006) 1142-1155.

- [13] ÜSTIN, B., MELSEN, W. J., OUDENHUIJZEN, M., BUYDENS, L. M. C. *Analytica Chimica Acta*, 544 (2005) 292–305.
- [14] CAVALCANTI, H. L. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. *Implementação de uma Base de Orbitais spd para os Átomos de Lantanídeos no Programa MOPAC: Parametrizações Preliminares para os Átomos de Gd e Tb para o Método AM1*. In: XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009, Poços de Caldas – MG. Livro de Resumos, 2009.
- [15] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299-3310.
- [16] da COSTA, N. B.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Polyhedron*. 24 (2005) 3046-3051.
- [17] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Organom. Chem.* 690 (2005) 4099-4102.
- [18] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1524-1528.
- [19] da COSTA, N. B.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 831-835.
- [20] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 61-65.
- [21] FREIRE, R. O.; do MONTE, E. V.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Organom. Chem.* 691 (2006) 2584-2588.
- [22] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 5897-5900.
- [23] BASTOS, C. C.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Photochem. Photobiol. a-Chem.* 177 (2006) 225-237.
- [24] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 64-74.

- [25] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M., *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 138-141.
- [26] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 1588-1596.
- [27] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 354-357.
- [28] da COSTA, N. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 5015-5018.
- [29] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. *J. Organom. Chem.* 693 (2008) 1952-1956.
- [30] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Brazilian Chem. Society*. 20 (2009) 1638-1645.
- [31] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. *Lectures Notes in Computer Science*. 4488 (2007) 312-318.
- [32] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theo. Comput. in press*, 2010.
- [33] CONOVER, W. J. *Practical nonparametric statistics*. John Wiley & Sons: New York -USA, 1999; p 428.

Capítulo IV

IV. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PREVISÃO DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS ATRAVÉS DE METODOLOGIAS SEMIEMPÍRICAS E AB INITIO/ECP.

Nos capítulos anteriores, apresentamos a fundamentação do modelo semiempírico *Sparkle*, versamos sobre a capacidade de previsão e observamos resultados com boa exatidão e baixo tempo computacional, nos cálculos de geometrias do estado fundamental. Neste capítulo, avaliaremos a capacidade de métodos semiempíricos e metodologias *ab initio/ECP*, em reproduzir o poliedro de coordenação de geometrias de complexos lantanídicos, uma vez que a correta previsão dessas geometrias é uma importante etapa no *design* de eficientes DMCL's.

Esses dispositivos, conforme citamos no capítulo 1 são muito estudados devido às diversas possibilidades de aplicações. O *design* experimental desses sistemas não é uma tarefa simples, tendo em vista: (i) o alto custo de muitos reagentes; (ii) a dificuldade de caracterização de muitos complexos e (iii) o longo tempo necessário nas etapas (i) e (ii) para muitas estruturas [1].

Uma interessante alternativa é o uso da Química Teórica Combinatória (QTC) [2], no *design* de eficientes dispositivos luminescentes [3]. No procedimento QTC, a primeira etapa é o cálculo da geometria do estado fundamental de todas as novas estruturas propostas. Após isso, as geometrias são usadas no cálculo das energias dos estados eletrônicos excitados. A segunda etapa é o cálculo dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), a partir das coordenadas esféricas do poliedro de coordenação. A terceira é o cálculo das taxas de transferência e retro-transferência de energia. Nesta fase, é necessário fornecer os valores dos parâmetros Ω_λ , das energias dos estados excitados e do parâmetro R_L (distância entre o estado doador localizado no ligante orgânico e o núcleo do íon lantanídeo). Os parâmetros de intensidade Ω_λ também são utilizados no cálculo das taxas de decaimento radioativo (A_{rad}) e não-radioativo (A_{nrad}). A última etapa são os cálculos da eficiência (η) e rendimento quântico (q), a partir dos valores de todas as propriedades calculadas anteriormente. Para tais cálculos, utiliza-se um conjunto de equações e métodos amplamente discutidos na literatura [4].

Nós podemos observar no procedimento descrito acima, que o correto cálculo da geometria do estado fundamental dos complexos é essencial para o correto cálculo das propriedades espectroscópicas. A utilização de métodos químico-quânticos para resolver este tipo

de cálculo se tornou muito frequente, devido ao grande aumento na capacidade de processamento dos computadores. Atualmente, existem duas diferentes abordagens químico-quântica para calcular as geometrias do estado fundamental de complexos de lantanídeos: (i) as metodologias *ab initio* e (ii) os modelos semiempíricos. A primeira utiliza ECPs para representar os íons lantanídeos trivalentes [5,6]. No entanto, essas metodologias exigem um maior esforço computacional. A segunda abordagem demanda um menor tempo de CPU, contudo, às vezes, os métodos semiempíricos não fornecem resultados com exatidão satisfatória. Duas abordagens semiempíricas têm sido utilizadas na previsão de geometrias de complexos lantanídicos, são elas: (i) o modelo *Sparkle* e (ii) a abordagem pseudocentro de coordenação (PCC) [7-9].

Como vimos no capítulo 2, o modelo *Sparkle* foi desenvolvido em 1994 e aperfeiçoado alguns anos depois [10,11]. Recentemente, Freire e colaboradores desenvolveram novas versões denominadas de *Sparkle/AM1* [7, 12-20], *Sparkle/PM3* [21-27] e *Sparkle/PM6* [28]. Estas versões foram desenvolvidas fundamentadas num processo de parametrização muito mais sofisticado que o utilizado originalmente [10]. Atualmente, o modelo *Sparkle* está parametrizado para todos os íons lantanídeos trivalentes para os hamiltonianos AM1, PM3 e PM6. Os modelos *Sparkle/AM1*, *Sparkle/PM3* e *Sparkle/PM6* estão implementados no pacote MOPAC versões 2007 e 2009 [29].

De acordo com Ottonelli e colaboradores, na abordagem PCC, o íon lantanídeo trivalente (Ln^{3+}) tem sido substituído por um íon “equivalente”, por exemplo: Al^{3+} ou Ga^{3+} e a geometria do estado fundamental do composto é otimizada usando o hamiltoniano PM3 [8,30,31]. Com essa consideração, eles esperavam afetar a distribuição de carga e as distâncias ao redor do íon lantanídeo. Sobre o modelo *Sparkle*, eles acreditam que a interação Coulombiana entre os elétrons de caroço do íon lantanídeo e os elétrons dos átomos ligantes, que segundo eles é negligenciada pelo modelo *Sparkle*, desempenha um papel fundamental na otimização da geometria [32]. Entretanto, o modelo *Sparkle* não negligencia tal interação, pois ela é levada em conta, implicitamente, no processo de parametrização quando se ajusta a geometria calculada à geometria cristalográfica. Esse fato pode ser comprovado no procedimento de validação aplicado após a parametrização de cada íon lantanídeo trivalente [7, 12-27, 32].

Num artigo recente [34], Freire e colaboradores avaliaram a competência dos métodos *ab initio*/ECP e *Sparkle*, na previsão de estruturas de complexos lantanídicos relativamente grandes [34]. Esse estudo, no qual foram considerados 52 diferentes complexos de Sm^{3+} , Eu^{3+} ,

Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺, revelou que o modelo *Sparkle*/AM1 é muito competitivo com os métodos *ab initio*/ECPs, apresentando elevada exatidão no cálculo de geometrias, porém com um tempo computacional centena de vezes menor [7,22,33].

Neste capítulo, avaliaremos a exatidão dos métodos químico-quânticos na reprodução do poliedro de coordenação de complexos de íons lantanídeos. Inicialmente, nós comparamos os dois métodos semiempíricos (o método PCC e o modelo *Sparkle*). Para isso, consideramos 633 diferentes estruturas contendo todos os íons lantanídeos. Na segunda etapa, comparamos os dois métodos semiempíricos com a metodologia *ab initio*. No entanto, nesta etapa, consideramos 91 complexos de todos os íons lantanídeos trivalentes com exceção do íon Pm³⁺ [20,22].

As estruturas cristalográficas experimentais, dos 633 complexos de lantanídeos, foram obtidas do *Cambridge Structural Database – CSD* [35-37] e somente estruturas de alta qualidade foram consideradas, ou seja, estruturas com fator R menor que 5%. O hamiltoniano RM1 não foi considerado na validação do modelo *Sparkle*, pois foi parametrizado até o momento apenas para dez átomos [38].

Já os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando o *software Gaussian 98* e a geometria cristalográfica foi usada como ponto de partida [39]. O potencial efetivo de caroço utilizado para representar o íon lantanídeo foi o desenvolvido por Dolg e colaboradores [5,6], o qual considera 46 + 4f¹ elétrons no caroço e trata 11 elétrons, da camada de valência, explicitamente. Nós utilizamos o conjunto de base STO-3G, uma vez que há indicativos na literatura que a metodologia Hartree-Fock/STO-3G utilizando o ECP desenvolvido por Doug e colaboradores, aparece como a mais eficiente metodologia, em termos de previsão do poliedro de coordenação de geometrias cristalográficas de complexos de íons lantanídeos isolados.

Devido ao elevado custo computacional envolvido nesta etapa, realizamos uma análise de *cluster* padrão e classificamos esses complexos de acordo com o tipo de ligante predominante. Em seguida, um subconjunto foi escolhido para constituir o conjunto teste como uma “base” dos ambientes químicos, com a idéia de ser capaz de abranger qualquer tipo de ambiente que possa interagir com o íon lantanídeo trivalente, com heteroátomos diretamente coordenados. A análise de *cluster* foi obtida com o *software Statistica*, os detalhes desta análise foram discutidos na metodologia do capítulo 3. O subconjunto escolhido para cada íon lantanídeo está disposto no anexo 2 desta dissertação.

Nas duas etapas, utilizamos o erro médio absoluto (EMA), nas comparações entre o poliedro de coordenação das geometrias cristalográficas e calculadas. As médias dos EMAs foram usadas na avaliação e comparação do grau de exatidão de cada metodologia.

$$EMA_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} |R_{i,j}^{CSD} - R_{i,j}^{calc}| \quad (\text{Eq. 4.1})$$

em que n é o número de átomos ligantes diretamente coordenados ao íon lantanídeo.

Duas possibilidades foram avaliadas: (i) EMAs envolvendo as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, assim como as distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação, e (ii) $EMA_{(Ln-L)s}$ envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, distâncias estas fundamentais nos cálculos das propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos, e consequentemente no *design* de eficientes dispositivos baseados em complexos lantanídicos. Os resultados obtidos a partir dos procedimentos descritos acima serão apresentados nos tópicos abaixo.

IV. A – Avaliação das abordagens semiempíricas – O modelo Sparkle versus a abordagem PCC

A figura 4.1 mostra os EMAs para todas as distâncias interatômicas entre o íon lantanídeo e os átomos ligantes, assim como as distâncias interatômicas entre todos os átomos ligantes do poliedro de coordenação. Como podemos observar da figura 4.1, o modelo *Sparkle* apresenta elevada capacidade de previsão do poliedro de coordenação cristalográfico de complexos lantanídicos. Além disso, nós podemos verificar os altos EMAs apresentados pelo método PCC, na previsão do poliedro de coordenação cristalográfico, principalmente para complexos de Európio (Eu) e Térbio (Tb), os quais são os mais comumente complexos utilizados como dispositivos moleculares luminescentes.

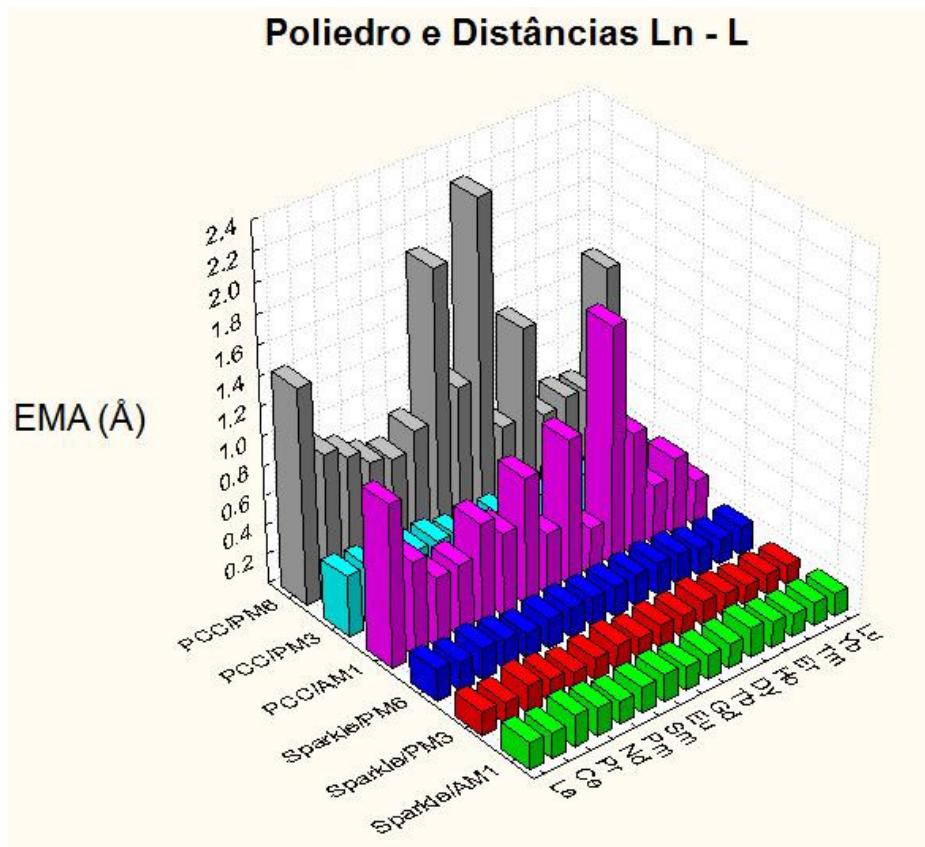


Figura 4.1: Erro médio absoluto (EMA) de cada abordagem semiempírica considerando todas as distâncias interatômicas entre cada íon lantanídeo e os átomos ligantes assim como as distâncias interatômicas entre todos os átomos ligantes do poliedro de coordenação.

Na figura 4.2 observamos as médias de todos os 15 EMAs obtidos para cada abordagem semiempírica. Este gráfico indica claramente que o modelo *Sparkle* é muito mais exato que o método PCC, na previsão do poliedro de coordenação cristalográfico de complexos de íons lantanídeos. Em média, o modelo *Sparkle* é quatro vezes mais exato que o método PCC. Como mencionamos anteriormente, o poliedro de coordenação da geometria, mais precisamente as distâncias Ln-L, são essenciais para prever corretamente muitas propriedades espectroscópicas de complexos de íons lantanídeos, de modo que a abordagem PCC não é indicada para o estudo de complexos lantanídicos, especialmente, complexos de Eu e Tb.

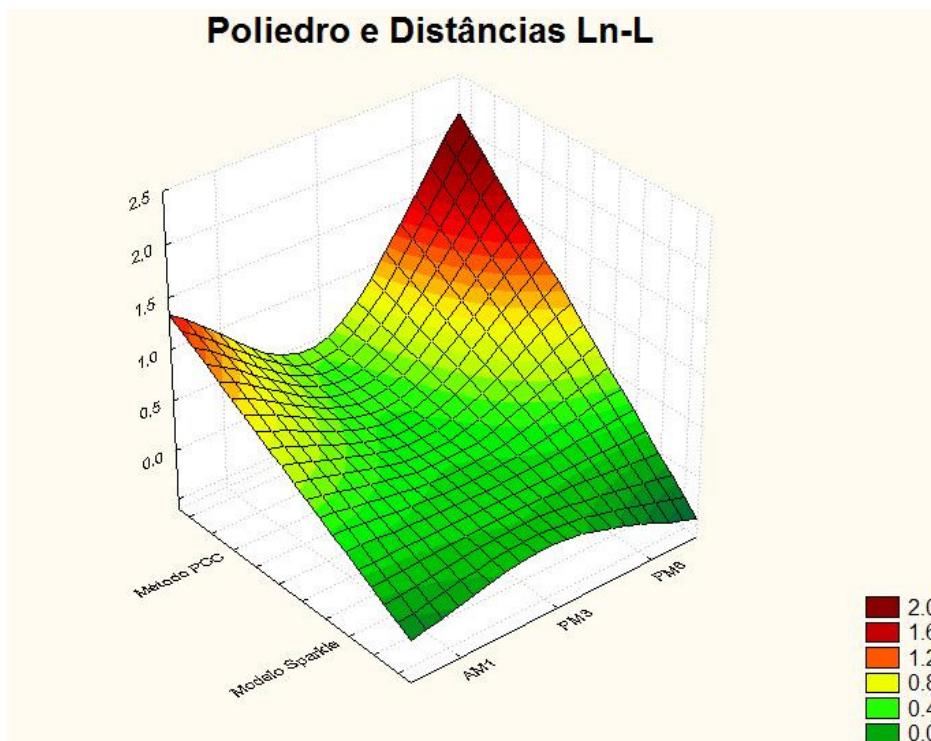


Figura 4.2: Visualização gráfica dos erros médios absolutos (EMAs) envolvendo não somente as distâncias interatômicas entre o íon lantanídeo e os átomos ligantes do poliedro de coordenação, mas também as distâncias interatômicas entre todos os átomos ligantes do poliedro de coordenação obtidos para cada abordagem semiempírica.

A mesma tendência observada na figura 4.1 é também vista na figura 4.3, em que consideramos somente as distâncias Ln-L. O menor valor do $EMA_{(Ln-L)}$ foi obtido, quando o modelo *Sparkle/AM1* foi utilizado na previsão do poliedro de complexos de Hólvio (Ho) ($EMA_{(Ho-L)} = 0,054 \text{ \AA}$), e o maior valor do $EMA_{(Ln-L)}$ foi encontrado, quando usamos o PCC/PM6 para prever o poliedro de complexos de Eu ($EMA_{(Eu-L)} = 1,664 \text{ \AA}$). Estes valores podem ser observados na tabela A2 disposta no anexo 2.

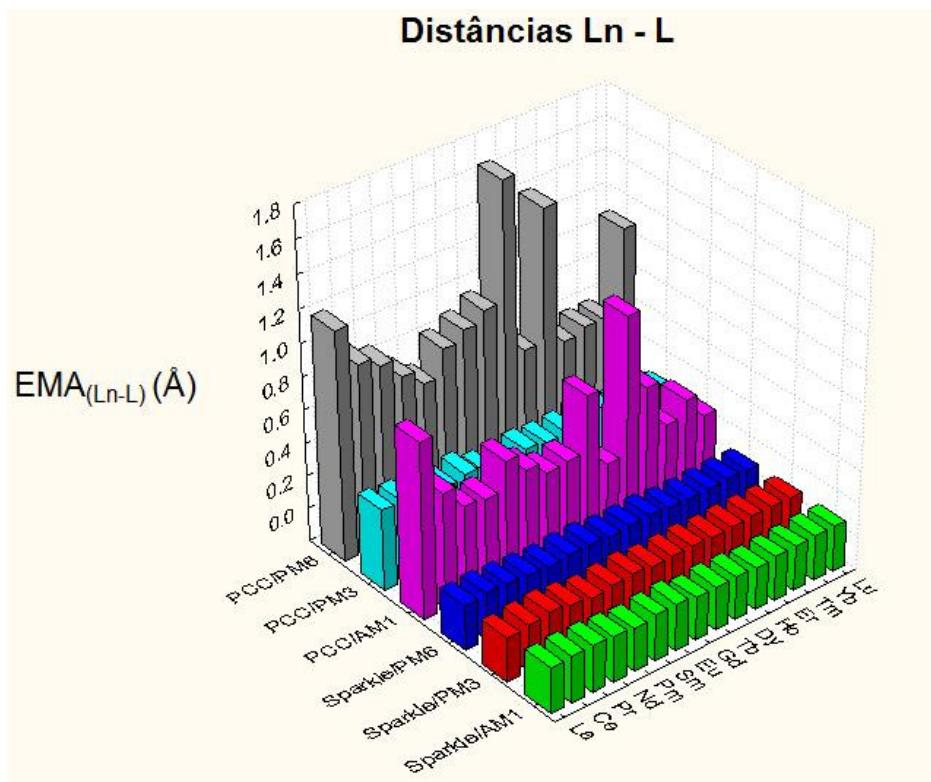


Figura 4.3: Erro médio absoluto ($EMA_{(Ln-L)}$) de cada abordagem semiempírica considerando todas as distâncias interatômicas entre cada íon lantanídeo e os átomos ligantes.

A figura 4.4 apresenta as médias de todos os 15 $EMA_{(Ln-L)}$ s observados para cada abordagem semiempírica. Mais uma vez, podemos notar que o modelo *Sparkle* é muito mais exato que a abordagem PCC. O pior modelo *Sparkle* (média do $EMA_{(Ln-L)}$ s = 0,074 Å) é 3,5 vezes mais exato que o melhor método PCC (média do $EMA_{(Ln-L)}$ s = 0,259 Å). Estes valores também são descritos no anexo 2 (vide tabela A2). O EMA para distâncias específicas, tais como: Ln – Ln, Ln – O e Ln – N pode ser encontrado nas tabelas A3, A4 e A5 dispostas no anexo 2.

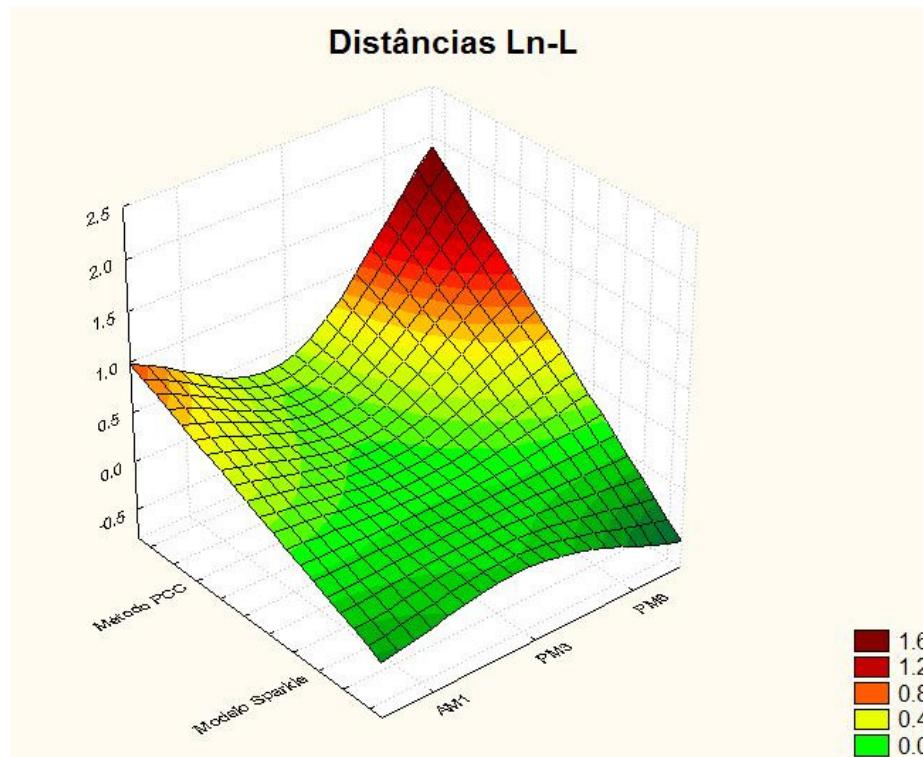


Figura 4.4: Visualização gráfica das médias dos erros médios absolutos, ($EMA_{(Ln-L)s}$), envolvendo somente as distâncias interatômicas entre o íon lantanídeo e os átomos ligantes do poliedro de coordenação para cada abordagem semiempírica.

Em alguns trabalhos recentes, Freire e colaboradores mostram que para todos os 15 íons lantanídeos, os desvios obtidos para as distâncias interatômicas, pelo modelo *Sparkle*, segue uma distribuição gama dentro de um nível de confiança de 95%, indicando que esses erros parecem ser aleatórios em torno de uma média. Isto indica que esse modelo não apresenta erros sistemáticos, pelo menos dentro do conjunto de validação [21-27].

A questão é: os desvios obtidos para as distâncias interatômicas pelo método PCC, também segue uma distribuição gama dentro de um nível de confiança de 95%?

A qualidade da distribuição gama pode ser avaliada via o teste de *Kolmogorov-Smirnov* [40], de modo a verificar, estatisticamente, se a distribuição dos valores dos EMAs segue a distribuição gama indexada pelos parâmetros k e θ estimados. Sendo assim, a hipótese nula é que os valores dos erros médios absolutos seguem a distribuição gama. Para que a hipótese nula não seja rejeitada, ao nível de significância usual de 5%, o valor-p obtido a partir do teste de *Kolmogorov-Smirnov* deve ser maior que 0,05.

Quanto mais elevado for o valor-p, cujo máximo é 1, mais elevada será a probabilidade de os erros médios absolutos obtidos, pelo modelo em questão, serem aleatórios em torno da média e, portanto, torna-se justificável o uso das ferramentas estatísticas aplicadas nesta dissertação.

Se o valor-p é realmente maior do que 0,05, então podemos calcular, a partir do ajuste da distribuição gama, a probabilidade do EMA, para um complexo de lantanídeo arbitrário, que pertença a um intervalo.

Uma vez que os modelos *Sparkles* foram avaliados em trabalhos anteriores [21-27], agora examinaremos os resultados apresentados pelo método PCC. Na tabela 4.1, em que consideramos os EMAs das distâncias interatômicas R_j entre os íons lantanídeos e os átomos do poliedro de coordenação, assim como todas as distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação, podemos observar que somente o método PCC/PM3 segue uma distribuição gama, dentro de um nível de confiança de 95%, para todos os 15 íon lantanídeos trivalentes. O método PCC/AM1 mostra oito valores-p maiores que 0,05 e o PCC/PM6 fornece somente cinco.

Tabela 4.1: Médias e variâncias do ajuste da distribuição gama para todos os EMAs calculadas para os N complexos para cada íon lantanídeo trivalente usando o método PCC. A última coluna mostra os valores-p do teste de Kolmogorov-Smirnov [40], realizado para cada íon lantanídeo.

Poliedro e Distâncias $\text{Ln} - \text{L}$ (\AA)										
Íon	N *	AM1			PM3			PM6		
		Média (\AA)	Variância (\AA^2)	Valor-p	Média (\AA)	Variância (\AA^2)	Valor-p	Média (\AA)	Variância (\AA^2)	Valor-p
La ³⁺	73	1,101	24,286	2,5x10⁻⁸	0,407	0,037	0,291	1,459	7,979	2,6x10⁻⁴
Ce ³⁺	36	0,647	0,736	0,046	0,392	0,014	0,371	0,955	0,271	0,022
Pr ³⁺	47	0,470	0,051	0,705	0,375	0,010	0,740	0,867	0,102	0,263
Nd ³⁺	57	0,488	0,132	0,072	0,372	0,009	0,266	0,765	0,105	0,048
Pm ³⁺	15	0,695	1,308	0,160	0,367	0,017	0,960	0,726	0,239	0,019
Sm ³⁺	37	0,561	0,624	0,008	0,328	0,017	0,347	0,851	0,219	0,041
Eu ³⁺	88	0,865	11,813	3,4x10⁻¹¹	0,304	0,009	0,454	1,868	36,689	2,9x10⁻⁹
Gd ³⁺	64	0,423	0,050	0,176	0,328	0,008	0,660	1,012	2,016	1,2x10⁻⁴
Tb ³⁺	35	0,985	11,457	0,001	0,310	0,010	0,839	2,205	37,185	1,7x10⁻⁵
Dy ³⁺	26	0,316	0,022	0,923	0,329	0,013	0,924	0,611	0,042	0,244
Ho ³⁺	28	1,609	41,183	7,8x10⁻⁵	0,354	0,011	0,805	1,218	8,758	0,001
Er ³⁺	38	0,828	5,723	2,5x10⁻⁴	0,335	0,006	0,941	0,565	0,033	0,240
Tm ³⁺	15	0,404	0,048	0,894	0,290	0,008	0,434	0,621	0,072	0,453
Yb ³⁺	44	0,527	1,511	0,056	0,289	0,013	0,114	0,600	0,134	0,131
Lu ³⁺	30	0,305	0,037	0,721	0,289	0,012	0,894	1,382	15,160	0,004

*N refere-se ao número de complexos usados na comparação.

Na tabela 4.2, em que consideramos os EMA_(Ln-L)s envolvidos somente nas distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, podemos observar que todos os métodos PCC têm, pelo menos um íon lantanídeo trivalente, com valor-p menor que 0,05.

Tabela 4.2: Médias e variâncias do ajuste da distribuição gama para todos os EMA_(Ln-L)s calculadas para os N complexos para cada íon lantanídeo trivalente usando o método PCC. A última coluna mostra os valores-p do teste de Kolmogorov-Smirnov [40], realizado para cada íon lantanídeo.

Íon	N *	Distâncias Ln – L (Å)									
		AM1			PM3			PM6			Valor-p
		Média (Å)	Variância (Å ²)	Valor-p	Média (Å)	Variância (Å ²)	Valor-p	Média (Å)	Variância (Å ²)	Valor-p	
La ³⁺	73	0,868	10,980	2,8x10⁻⁵	0,290	0,019	0,042	1,189	0,653	0,299	
Ce ³⁺	36	0,506	0,345	0,189	0,283	0,011	0,588	0,938	0,245	0,970	
Pr ³⁺	47	0,369	0,054	0,099	0,267	0,006	0,319	0,875	0,140	0,367	
Nd ³⁺	57	0,357	0,086	0,022	0,259	0,005	0,553	0,756	0,081	0,275	
Pm ³⁺	15	0,530	0,770	0,318	0,279	0,008	0,816	0,657	0,143	0,713	
Sm ³⁺	37	0,421	0,372	0,050	0,236	0,010	0,381	0,814	0,142	0,986	
Eu ³⁺	88	0,877	15,945	3,0x10⁻¹⁰	0,227	0,007	0,459	1,664	28,022	2,9x10⁻⁹	
Gd ³⁺	64	0,359	0,060	0,169	0,260	0,008	0,423	0,941	0,910	0,026	
Tb ³⁺	35	0,695	4,758	0,019	0,245	0,020	0,224	1,656	15,121	5,2x10⁻⁵	
Dy ³⁺	26	0,223	0,030	0,161	0,270	0,014	0,457	0,591	0,055	0,704	
Ho ³⁺	28	1,063	15,804	0,003	0,284	0,014	0,562	1,397	15,393	0,003	
Er ³⁺	38	0,582	2,552	0,004	0,277	0,005	0,550	0,539	0,040	0,351	
Tm ³⁺	15	0,297	0,051	0,835	0,245	0,005	0,140	0,577	0,055	0,954	
Yb ³⁺	44	0,395	0,558	0,047	0,239	0,010	0,054	0,575	0,090	0,646	
Lu ³⁺	30	0,243	0,037	0,938	0,236	0,007	0,234	1,074	5,297	0,011	

*N refere-se ao número de complexos usados na comparação.

Nas tabelas 4.1 e 4.2, podemos observar também as médias e variâncias para o EMA e o EMA_(Ln-L). Os elevados valores das variâncias corroboram o fato de que a abordagem PCC, mesmo considerando diferentes hamiltonianos, é inapropriada para a previsão das geometrias do poliedro de coordenação de complexos lantanídicos.

IV. B – A metodologia semiempírica versus *ab initio*

Recentemente, estudamos a habilidade de vários modelos químicos, baseados no ECP proposto por Dolg e colaboradores [5,6], em reproduzir o poliedro de coordenação cristalográfico de complexos de íons lantanídeos [34]. Esse estudo demonstrou que a metodologia *ab initio* mais precisa seria a RHF/ECP/STO-3G. Assim, no trabalho em questão [34], foram considerados 52 complexos diferentes de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} , na comparação entre a metodologia RHF/ECP/STO-3G e o modelo *Sparkle*.

Nesta dissertação, compararemos todas as abordagens semiempíricas (modelo *Sparkle* e método PCC) com a metodologia *ab initio* RHF/ECP/STO-3G. Para tanto, realizamos um total de 91 otimizações completas de geometria, considerando os 14 íons lantanídeos trivalentes, utilizando a metodologia RHF/ECP/STO-3G, com o objetivo de confirmar os resultados observados no trabalho citado anteriormente [34].

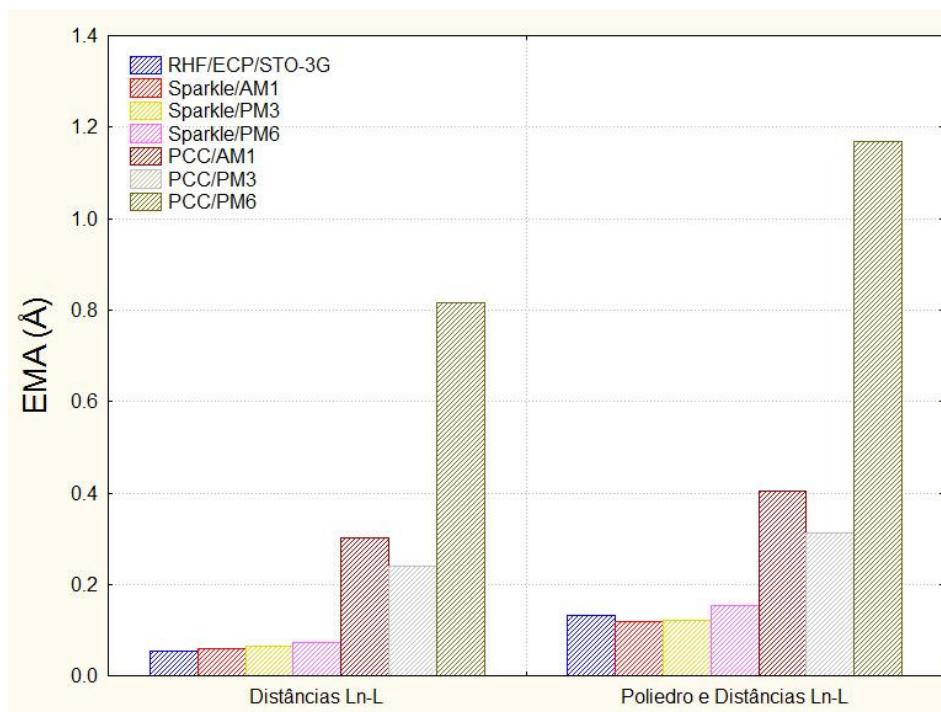


Figure 4.5: Médias dos EMAs e $EM_{(Ln-L)s}$ (em \AA), obtidos utilizando as abordagens semiempíricas e *ab initio*/ECP.

A figura 4.5 apresenta as médias dos $EMA_{(Ln-L)s}$ e os EMAs para todas as metodologias consideradas. Mais uma vez, os resultados demonstram que o PCC/PM6 é completamente inadequado para prever a geometria do poliedro de coordenação cristalográfico de complexos de íons lantanídeos. Os métodos PCC/AM1 e PCC/PM3 também apresentam altos valores de EMAs, quando comparados com o *Sparkle* ou metodologia *ab initio*. Constatamos também, que os modelos *Sparkle* possuem exatidão semelhante, à que pode ser obtida pelas atuais metodologias *ab initio* com potenciais efetivos de caroço, na otimização completa de geometrias dos complexos de íons lantanídeos.

As tabelas 4.3 e 4.4 exibem os EMAs e $EMA_{(Ln-L)s}$, para cada metodologia, obtidos considerando os subconjuntos escolhidos para cada um dos íons lantanídeos trivalentes. Apresentamos também as médias utilizadas para plotar a figura 4.5.

Tabela 4.3: Erros médios absolutos, EMAs, das distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, assim como todas as distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação obtidos considerando o subconjunto escolhido para cada íon lantanídeo trivalente.

Poliedro e Distâncias Ln – L (\AA)						
	Sparkle			PCC		RHF/ STO-3G
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6
La ³⁺	0,135	0,112	0,194	0,386	0,328	1,744
Ce ³⁺	0,119	0,105	0,147	0,543	0,444	1,357
Pr ³⁺	0,110	0,124	0,147	0,467	0,293	0,919
Nd ³⁺	0,125	0,121	0,148	0,693	0,330	1,148
Sm ³⁺	0,083	0,102	0,152	0,521	0,318	0,680
Eu ³⁺	0,122	0,154	0,142	0,270	0,217	0,828
Gd ³⁺	0,100	0,096	0,111	0,288	0,288	0,855
Tb ³⁺	0,110	0,117	0,126	0,548	0,221	4,576
Dy ³⁺	0,136	0,136	0,202	0,271	0,315	0,696
Ho ³⁺	0,175	0,161	0,176	0,288	0,292	0,700
Er ³⁺	0,123	0,136	0,203	0,333	0,304	0,606
Tm ³⁺	0,138	0,127	0,166	0,338	0,328	0,764
Yb ³⁺	0,099	0,115	0,132	0,409	0,371	0,682
Lu ³⁺	0,107	0,097	0,116	0,315	0,316	0,816
Média	0,120	0,122	0,154	0,405	0,312	1,169
						0,132

Tabela 4.4. Erros médios absolutos, EMA_{(Ln-L)S}, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo, Ln , e os átomos do poliedro de coordenação, L , obtido considerando os subconjuntos selecionados para cada íon lantanídeo trivalente.

	Distâncias Ln – L (\AA)						RHF/ STO-3G Dolg e col. ECPs
	Sparkle			PCC			
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6	
La ³⁺	0,060	0,063	0,073	0,278	0,240	1,532	0,051
Ce ³⁺	0,072	0,067	0,075	0,463	0,363	1,200	0,072
Pr ³⁺	0,055	0,062	0,061	0,367	0,201	0,926	0,033
Nd ³⁺	0,058	0,056	0,067	0,533	0,229	1,116	0,060
Sm ³⁺	0,075	0,080	0,095	0,427	0,252	0,600	0,069
Eu ³⁺	0,046	0,060	0,052	0,138	0,148	0,756	0,042
Gd ³⁺	0,051	0,054	0,058	0,203	0,220	0,713	0,047
Tb ³⁺	0,043	0,049	0,055	0,431	0,152	0,816	0,048
Dy ³⁺	0,067	0,076	0,090	0,178	0,270	0,605	0,050
Ho ³⁺	0,055	0,066	0,073	0,232	0,243	0,661	0,065
Er ³⁺	0,060	0,060	0,076	0,221	0,227	0,531	0,046
Tm ³⁺	0,071	0,079	0,085	0,223	0,269	0,686	0,060
Yb ³⁺	0,076	0,071	0,079	0,286	0,274	0,580	0,075
Lu ³⁺	0,055	0,067	0,067	0,261	0,279	0,715	0,042
Média	0,060	0,065	0,072	0,303	0,241	0,817	0,054

Após este estudo sistemático e detalhado envolvendo 633 diferentes complexos de lantanídeos, podemos concluir que os métodos PCC são ineficientes para reproduzir o poliedro de coordenação cristalográfico de complexos de lantanídeos. Os elevados EMAs e os teste estatísticos sugerem que o uso de geometrias calculadas com os métodos PCC, não é recomendado no estudo de propriedades espectroscópicas que dependem, fortemente, das coordenadas do poliedro de coordenação.

Os resultados obtidos confirmaram também que os modelos *Sparkle* (centena de vezes mais rápido) apresentam exatidão semelhante, à que pode ser obtida pela otimização completa da geometria, utilizando as atuais metodologias *ab initio/ECP*. Neste sentido, o modelo semiempírico *Sparkle* pode ser utilizado, como uma importante ferramenta, no estudo de propriedades espectroscópicas e/ou no *design* de novos complexos luminescentes.

Os resultados apresentados neste capítulo geraram um artigo que foi publicado no *Journal of Chemical Information and Modeling* em Novembro de 2010, conforme anexo 3. No próximo capítulo, listaremos todas as nossas conclusões observadas a partir de todos os resultados apresentados neste trabalho e perspectivas para a conclusão desta dissertação.

REFERÊNCIAS

- [1] HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. *J. of Photochem. Photobiol. C – Photochem. Rev.* 5 (2004) 183-202.
- [2] FREIRE, R. O.; SILVA, F.; RODRIGUES, M. O.; de MESQUITA, M. E.; JUNIOR, N. B. C. *J. Mol. Model.* 12 (2005) 16-23.
- [3] FREIRE, R. O.; ALBUQUERQUE, R. Q.; JUNIOR, S. A.; ROCHA, G. B.; de MESQUITA, M. E. *Chem. Phys. Lett.* 405 (2005) 123-126.
- [4] RODRIGUES, M. O.; da COSTA, N. B.; de SIMONE, C. A.; ARAÚJO, A. A. S.; BRITO-SILVA, A. M.; PAZ, F. A. A.; de MESQUITA, M. E.; JUNIOR, S. A.; FREIRE, R. O. *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 4204-4212.
- [5] DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H. *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730-1734.
- [6] DOLG, M.; STOLL, H.; SAVIN, A.; PREUSS, H. *Theor. Chim. Acta.* 75 (1989) 173-194.
- [7] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299-3310.
- [8] OTTONELLI, M.; IZZO, G. M. M.; RIZZO, F.; MUSSO, G.; DELLEPIANE, G.; TUBINO, R. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19249-19256.
- [9] OTTONELLI, M.; MUSSO, G. F.; RIZZO, F.; DELLEPIANE, G.; PORZIO, W.; DESTRI, S. *Mater. Science Engin. B – Solid State Mater. Advanc. Techn.* 146 (2008) 50-53.
- [10] de ANDRADE, A. V. M.; da COSTA, N. B.; SIMAS, A. M.; de SÁ, G. F. *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349-353.
- [11] ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; de SÁ, G. F.; SIMAS, A. M., *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2346-2354.
- [12] da COSTA, N. B.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Polyhedron.* 24 (2005) 3046-3051.

- [13] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Organom. Chem.* 690 (2005) 4099-4102.
- [14] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1524-1528.
- [15] da COSTA, N. B.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 831-835.
- [16] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 61-65.
- [17] FREIRE, R. O.; do MONTE, E. V.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Organom. Chem.* 691 (2006) 2584-2588.
- [18] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 5897-5900.
- [19] BASTOS, C. C.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Photochem. Photobiol. a-Chem.* 177 (2006) 225-237.
- [20] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 64-74.
- [21] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M., *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 138-141.
- [22] FREIRE, R. O.; da COSTA, N. B.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 1588-1596.
- [23] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 354-357.
- [24] da COSTA, N. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 5015-5018.
- [25] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. *J. Organom. Chem.* 693 (2008) 1952-1956.
- [26] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Brazilian Chem. Society.* 20 (2009) 1638-1645.

- [27] SIMAS, A. M.; FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B. *Lectures Notes in Computer Science*. 4488 (2007) 312-318.
- [28] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. *J. Chem. Theo. Comput. in press*, 2010.
- [29] STEWART, J. J. P. *MOPAC2009*, 10.060W; *Stewart Comput. Chem.*: Colorado Springs, USA, 2009.
- [30] STEWART, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209-220.
- [31] STEWART, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 221-264.
- [32] OTTONELLI, M.; IZZO, G. M. M.; MUSSO, G. F.; DELLEPIANE, G.; TUBINO, R. *Optic. Mater.* 28 (2006) 714-717.
- [33] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; ALBUQUERQUE, R. Q.; SIMAS, A. M. *J. Lumin.* 111 (2005) 81-87.
- [34] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. *J. Mol. Model.* 12 (2006) 373-389.
- [35] ALLEN, F. H. *Acta Crystallogr. B.* 58 (2002) 380-388.
- [36] BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDGINGTON, P. R.; KESSLER, M.; MACRAE, C. F.; MCCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, R. *Acta Crystallogr. B.* 58 (2002) 389-397.
- [37] ALLEN, F. H.; MOTHERWELL, W. D. S. *Acta Crystallogr. B.* 58 (2002) 407-.
- [38] ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1101-1111.
- [39] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A. J.; 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; Pittsburgh; PA, 1998.

[40] CONOVER, W. J. *Practical nonparametric statistics*. John Wiley & Sons: New York -USA, 1999; p 428.

Capítulo V

V. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

II. A – Conclusões

Frente aos objetivos, parametrizamos dois novos modelos teóricos para o cálculo de complexos de íons európio, com a inclusão explícita de orbitais do tipo s, p e d. São eles: AM1/Eu e RM1/Eu. Esses modelos mostraram uma evolução em relação às versões do *Sparkle* para os métodos AM1, PM3 e PM6, tendo em vista os baixos erros médios absolutos para as distâncias Eu–L ($L = O, N, C, S, P, F, Cl, Br$ e Eu), mantendo o compromisso com o baixo custo computacional envolvido na execução dos cálculos das geometrias do estado fundamental.

Os modelos AM1/Eu e RM1/Eu reproduzem satisfatoriamente ligações químicas de caráter covalente mais pronunciado. No entanto, maiores esforços na busca de novas estruturas, tanto com dados geométricos quanto propriedades moleculares, para serem incluídas no processo de parametrização desse modelo são requeridos para minimizar ainda mais os erros médios para os valores das distâncias Eu–L ($L = C, S$ e P) e propriedades moleculares.

Com a conclusão desse modelo, um ponto importante que deve ser destacado é o fato de, que poderemos extendê-lo para os metais de transição abrindo uma imensa possibilidade de aplicações, uma vez que atualmente cada vez mais pesquisadores utilizam de abordagens teóricas/computacionais para planejar ou explicar seus experimentos.

Contudo, também foi objetivo desta dissertação avaliar o poder de predição de metodologias químico-quânticas distintas. Para tanto, só foi possível considerar modelos capazes de tratar todos os 14 íons lantanídeos trivalente, sendo assim, os modelos AM1/Eu e RM1/Eu não foram considerados nesta etapa.

A avaliação do poder de previsão do poliedro de coordenação de complexos de lantanídeos através de metodologias semiempíricas e *ab initio*/ECP, foi realizada a partir de um estudo sistemático e detalhado envolvendo 633 diferentes complexos de lantanídeos. Ao final foi possível concluir que a abordagem PCC apresentou altos valores para os erros médios absolutos e os testes estatísticos confirmaram que esses métodos são inadequados para o estudo de propriedades espectroscópicas que dependem fortemente das coordenadas do poliedro de coordenação, uma vez que a abordagem PCC não reproduz bem o poliedro de coordenação cristalográfico de complexos de lantanídeos.

Além desses resultados, confirmamos a elevada capacidade de previsão do modelo *Sparkle* no estudo de propriedades espectroscópicas possibilitando o *design* de novos complexos luminescentes, e exatidão semelhante à que pode ser obtida pela otimização completa da geometria utilizando as atuais metodologias *ab initio/ECP*, no entanto, com um custo computacional centena de vezes menor.

II. B – Perspectivas

- Aumento do conjunto de parametrização tanto para dados geométricos quanto para propriedades moleculares visando obter um modelo que apresente maior exatidão para ligações do tipo Eu–C, Eu–S e Eu–P.
- A partir dos resultados obtidos com as parametrizações desenvolvidas neste trabalho, primeiramente, buscaremos iniciar a extensão desse modelo para os outros íons lantanídeos trivalentes e depois para os metais de transição, iniciando pelo rutênio. Este metal foi escolhido devido à grande quantidade de aplicações encontradas na literatura.

ANEXO I (GRÁFICOS DE DISPERSÃO DOS MODELOS SPARKLE/PM3 E SPARKLE/PM6)

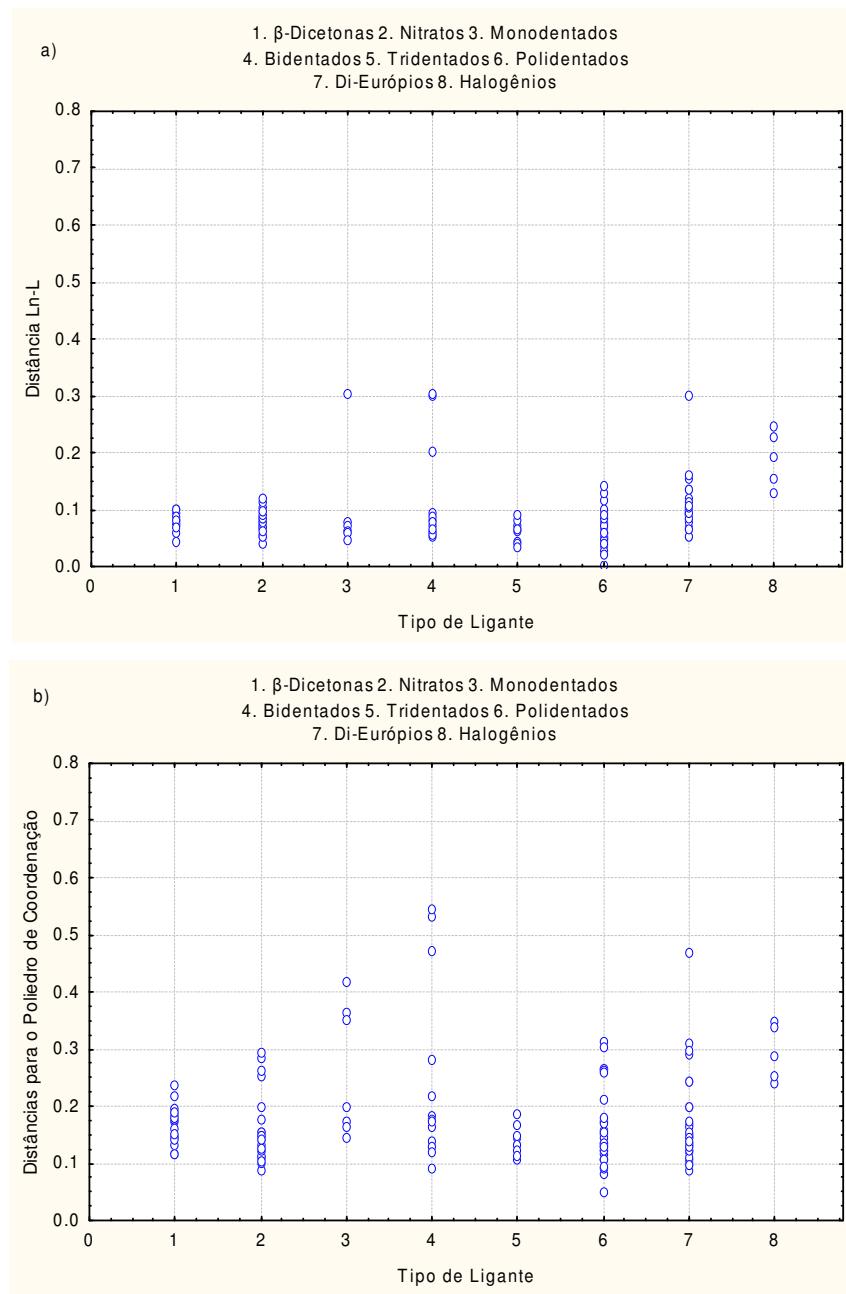


Figura A1: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste do modelo Sparkle/PM3.

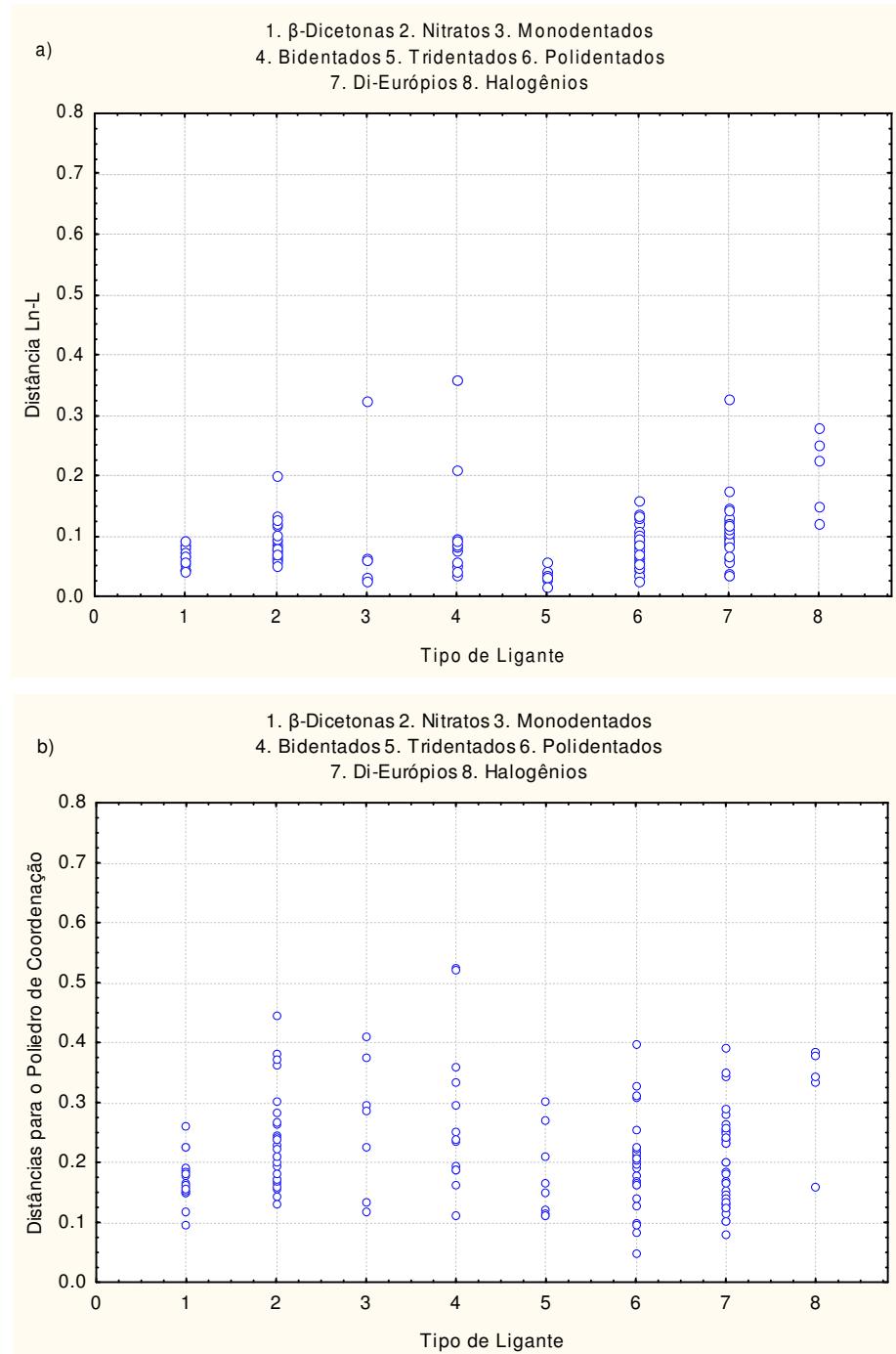


Figura A2: Erro médio absoluto calculado como sendo o valor médio absoluto da soma das diferenças entre todas as distâncias experimentais (R_i^{exp}) e calculadas (R_i^{calc}) considerando todas as distâncias entre os átomos Eu–L (a) e os átomos que compõem o poliedro de coordenação (b), para todas as 144 estruturas do conjunto teste do modelo Sparkle/PM6.

ANEXO II (MATERIAL SUPLEMENTAR)

A. A – Tabelas Adicionais

Tabela A1: Erros médios absolutos, EMAs, das distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo e os átomos do poliedro de coordenação, assim como todas as distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação obtidos considerando todos os 633 complexos lantanídicos.

	Poliedro e Distâncias Ln – L (Å)					
	Sparkle			PCC		
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6
La ³⁺	0,182	0,158	0,213	1,101	0,407	1,459
Ce ³⁺	0,169	0,146	0,190	0,647	0,392	0,955
Pr ³⁺	0,208	0,184	0,212	0,470	0,375	0,867
Nd ³⁺	0,187	0,154	0,198	0,488	0,372	0,765
Pm ³⁺	0,154	0,125	0,165	0,695	0,367	0,726
Sm ³⁺	0,170	0,139	0,188	0,561	0,328	0,851
Eu ³⁺	0,183	0,161	0,195	0,865	0,304	1,868
Gd ³⁺	0,162	0,131	0,186	0,423	0,328	1,012
Tb ³⁺	0,167	0,152	0,191	0,985	0,310	2,205
Dy ³⁺	0,170	0,144	0,204	0,316	0,329	0,611
Ho ³⁺	0,195	0,164	0,214	1,609	0,354	1,218
Er ³⁺	0,173	0,145	0,204	0,828	0,335	0,565
Tm ³⁺	0,157	0,130	0,174	0,404	0,290	0,621
Yb ³⁺	0,159	0,137	0,169	0,527	0,289	0,600
Lu ³⁺	0,148	0,130	0,183	0,305	0,289	1,382
Média	0,172	0,147	0,192	0,682	0,338	1,047

Tabela A2: Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-L)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo, Ln , e os átomos do poliedro de coordenação, L , obtido considerando todos os 633 complexos de lantanídeos.

	Distâncias Ln – L (\AA)					
	Sparkle			PCC		
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6
La ³⁺	0,077	0,066	0,074	0,868	0,290	1,189
Ce ³⁺	0,083	0,080	0,086	0,506	0,283	0,938
Pr ³⁺	0,085	0,093	0,078	0,369	0,267	0,875
Nd ³⁺	0,076	0,074	0,074	0,357	0,259	0,756
Pm ³⁺	0,059	0,057	0,062	0,530	0,279	0,657
Sm ³⁺	0,075	0,072	0,075	0,421	0,236	0,814
Eu ³⁺	0,080	0,080	0,078	0,877	0,227	1,664
Gd ³⁺	0,060	0,064	0,066	0,359	0,260	0,941
Tb ³⁺	0,066	0,066	0,074	0,695	0,245	1,656
Dy ³⁺	0,067	0,072	0,080	0,223	0,270	0,591
Ho ³⁺	0,054	0,064	0,070	1,063	0,284	1,397
Er ³⁺	0,064	0,072	0,067	0,582	0,277	0,539
Tm ³⁺	0,068	0,078	0,073	0,297	0,245	0,577
Yb ³⁺	0,078	0,079	0,078	0,395	0,239	0,575
Lu ³⁺	0,074	0,076	0,078	0,243	0,236	1,074
Média	0,071	0,073	0,074	0,519	0,259	0,949

Tabela A3: Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-Ln)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre dois íons lantanídeos, Ln , obtidos considerando todos os 633 complexos lantanídicos.

	Distâncias $Ln - Ln$ (Å)					
	Sparkle			PCC		
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6
La ³⁺	0,176	0,104	0,208	6,004	0,211	1,264
Ce ³⁺	0,266	0,258	0,279	2,200	0,217	0,997
Pr ³⁺	0,200	0,159	0,151	0,636	0,193	0,762
Nd ³⁺	0,108	0,093	0,103	0,246	0,243	0,446
Pm ³⁺	0,338	0,407	0,328	0,016	0,190	0,188
Sm ³⁺	0,100	0,060	0,126	0,270	0,240	0,735
Eu ³⁺	0,167	0,149	0,169	5,235	0,204	5,000
Gd ³⁺	0,120	0,145	0,150	0,482	0,262	1,107
Tb ³⁺	0,191	0,162	0,207	0,394	0,204	1,071
Dy ³⁺	0,187	0,129	0,159	0,710	0,905	0,708
Ho ³⁺	0,211	0,163	0,177	18,118	0,353	0,523
Er ³⁺	0,137	0,186	0,170	0,686	0,604	0,743
Tm ³⁺	0,211	0,244	0,235	0,307	0,110	0,610
Yb ³⁺	0,176	0,132	0,267	0,807	0,179	1,018
Lu ³⁺	0,222	0,176	0,201	0,298	0,316	0,557
Média	0,187	0,171	0,195	2,427	0,295	1,049

Tabela A4: Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-O)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o ion lantanídeo, Ln , e os átomos de oxigênio do poliedro de coordenação, obtidos considerando todos os 633 complexos de lantanídeos.

	Distâncias Ln – O (Å)					
	Sparkle			PCC		
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6
La ³⁺	0,086	0,060	0,076	1,174	0,310	1,439
Ce ³⁺	0,081	0,078	0,084	0,701	0,293	0,793
Pr ³⁺	0,081	0,091	0,074	0,367	0,294	0,788
Nd ³⁺	0,078	0,077	0,075	0,339	0,268	0,701
Pm ³⁺	0,056	0,047	0,054	0,460	0,255	0,616
Sm ³⁺	0,065	0,070	0,084	0,393	0,241	0,630
Eu ³⁺	0,083	0,087	0,072	0,971	0,256	2,108
Gd ³⁺	0,061	0,057	0,051	0,366	0,280	0,885
Tb ³⁺	0,076	0,070	0,076	0,705	0,266	1,583
Dy ³⁺	0,070	0,067	0,078	0,206	0,274	0,532
Ho ³⁺	0,056	0,065	0,068	2,003	0,277	1,447
Er ³⁺	0,068	0,073	0,060	0,585	0,287	0,544
Tm ³⁺	0,067	0,057	0,068	0,255	0,279	0,478
Yb ³⁺	0,077	0,075	0,064	0,442	0,274	0,552
Lu ³⁺	0,084	0,083	0,089	0,289	0,279	0,522
Média	0,073	0,070	0,071	0,617	0,275	0,908

Tabela A5: Erros médios absolutos, $EMA_{(Ln-N)s}$, envolvendo somente as distâncias interatômicas R_j entre o íon lantanídeo, Ln , e os átomos de nitrogênio do poliedro de coordenação, obtidos considerando todos os 633 complexos lantanídicos.

	Distâncias Ln – N (Å)					
	Sparkle			PCC		
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6
La ³⁺	0,048	0,083	0,062	0,512	0,248	1,687
Ce ³⁺	0,073	0,067	0,069	0,416	0,270	1,376
Pr ³⁺	0,070	0,078	0,073	0,380	0,155	1,244
Nd ³⁺	0,051	0,050	0,075	0,390	0,202	0,971
Pm ³⁺	0,059	0,075	0,079	0,512	0,337	0,746
Sm ³⁺	0,096	0,074	0,045	0,303	0,193	1,284
Eu ³⁺	0,081	0,057	0,099	0,324	0,126	1,557
Gd ³⁺	0,062	0,086	0,116	0,388	0,188	1,135
Tb ³⁺	0,044	0,059	0,065	0,415	0,160	1,234
Dy ³⁺	0,036	0,096	0,076	0,291	0,174	0,884
Ho ³⁺	0,041	0,057	0,065	0,449	0,300	0,962
Er ³⁺	0,037	0,050	0,077	0,388	0,227	0,584
Tm ³⁺	0,059	0,081	0,077	0,556	0,184	0,898
Yb ³⁺	0,057	0,071	0,096	0,368	0,208	0,640
Lu ³⁺	0,047	0,054	0,048	0,180	0,129	3,466
Média	0,057	0,069	0,075	0,392	0,207	1,244

Tabela A6: Erros médios absolutos, $EMA_{(L-L')}$ s, das distâncias interatômicas R_j entre todos os átomos do poliedro de coordenação obtido considerando todos os 633 complexos de lantanídeos (o íon lantanídeo central não é considerado neste caso).

	Distâncias L – L' (Å)					
	Sparkle			PCC		
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6
La ³⁺	0,208	0,179	0,240	1,256	0,440	1,538
Ce ³⁺	0,197	0,161	0,215	0,805	0,437	0,942
Pr ³⁺	0,233	0,203	0,243	0,507	0,399	0,911
Nd ³⁺	0,214	0,176	0,242	0,492	0,394	0,745
Pm ³⁺	0,198	0,156	0,211	0,627	0,380	0,718
Sm ³⁺	0,207	0,162	0,235	0,499	0,341	0,880
Eu ³⁺	0,213	0,178	0,227	1,230	0,322	2,730
Gd ³⁺	0,193	0,147	0,223	0,441	0,341	1,034
Tb ³⁺	0,200	0,174	0,226	0,987	0,320	2,102
Dy ³⁺	0,199	0,158	0,232	0,341	0,351	0,616
Ho ³⁺	0,226	0,184	0,248	2,405	0,363	1,595
Er ³⁺	0,207	0,164	0,242	0,825	0,354	0,572
Tm ³⁺	0,181	0,123	0,201	0,415	0,299	0,613
Yb ³⁺	0,175	0,143	0,203	0,587	0,299	0,623
Lu ³⁺	0,170	0,145	0,212	0,315	0,298	1,931
Média	0,201	0,163	0,227	0,782	0,356	1,170

Tabela A7: Erros médios absolutos, $EMA_{(La-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 73 complexos de Lantâno (III).

Estrutura*	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(La-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(La-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(La-L) (Å)
ALANIC	0,422	0,298	0,447	0,287	1,236	1,401
APBNLA	0,354	0,327	0,354	0,257	0,458	0,555
BEQPOC	0,371	0,230	0,466	0,292	1,311	1,152
BIZTIN	0,529	0,436	0,481	0,306	0,598	0,673
BUVVIX01	0,353	0,248	0,575	0,403	0,657	0,479
CABLAS01	0,867	0,840	0,389	0,269	1,100	1,441
CEFQOT	1,402	2,196	0,570	0,742	1,260	1,803
DMSOLA01	0,629	0,527	0,500	0,314	0,506	0,526
DUBWEC	0,446	0,371	0,406	0,284	0,701	0,770
DUCBOS	0,299	0,259	0,410	0,254	0,570	0,648
EBEGOH	0,372	0,297	0,368	0,251	1,389	1,241
EGOBAD	0,396	0,405	0,230	0,170	1,069	1,303
EPAILA	0,492	0,632	0,274	0,204	0,598	0,716
FICJEG	0,472	0,293	0,430	0,295	0,907	0,803
FIVCIW	0,312	0,230	0,309	0,228	0,502	0,575
GIMMIY	0,763	0,623	0,436	0,293	0,910	0,871
GOJQAX	0,397	0,293	0,312	0,230	0,622	0,548
GOZBEC	0,867	0,628	1,775	1,159	0,615	0,816
GULFOI	0,587	0,506	0,505	0,325	0,614	0,807
HELHOV	0,426	0,565	0,281	0,210	0,747	1,172
HELMIU	0,452	0,543	0,377	0,259	0,990	1,258
HETALA11	0,389	0,263	0,454	0,320	0,900	1,092
HUFQOO	0,933	0,760	0,343	0,256	1,717	1,326
JIJFIR	0,450	0,316	0,519	0,304	0,603	0,832
KIXHAA	1,075	1,186	0,386	0,278	1,207	1,525
LANITA	0,406	0,438	0,408	0,306	0,707	0,881
LAPTEB10	2,079	1,474	0,425	0,311	1,366	1,078
LIWQEN	0,352	0,496	0,412	0,381	0,779	0,895
MENQOL	0,361	0,249	0,373	0,278	0,642	0,745
MILWEJ	0,584	0,553	0,302	0,224	0,821	1,026
NASTOQ	0,264	0,185	0,309	0,235	0,915	0,922
NAVCOC	0,402	0,288	0,317	0,225	0,601	0,718
NEHDAF	0,292	0,267	0,362	0,339	0,741	1,031
NOHNIIH	0,450	0,325	0,472	0,367	2,030	1,494
OFEGIP	0,423	0,601	0,400	0,256	0,533	0,803
PAFNEP	0,315	0,225	0,350	0,252	1,082	1,067
PIBGOW	0,267	0,187	0,351	0,257	0,749	0,843
PIRSEO	0,303	0,245	0,339	0,260	0,453	0,611
POHDUL	0,761	0,740	0,401	0,300	0,504	0,865
PUHYAS	0,347	0,243	0,452	0,319	0,717	0,833
PUWZIQ	0,377	0,298	0,343	0,250	1,679	1,630
PUZHOH	0,432	0,346	0,418	0,252	9,306	6,079
QAKWEE	0,255	0,162	0,290	0,212	0,623	0,451
QAPXAG	0,398	0,317	0,337	0,248	1,141	0,915
QUBWIT	0,926	0,704	0,370	0,284	1,187	0,935
RIDQUQ	0,617	0,594	0,292	0,218	1,390	1,509

RIDROL	0,332	0,312	0,525	0,429	2,042	1,647
RIDSIG	0,633	0,645	0,278	0,210	1,721	1,659
SIXBIK	0,556	0,699	0,530	0,294	1,210	1,626
SUXLIG	0,390	0,264	0,439	0,314	0,738	0,667
SUZXIU	0,387	0,328	0,336	0,240	2,734	3,285
TEQBIA	0,466	0,332	0,439	0,277	0,875	1,185
TEQBOG	0,431	0,280	0,401	0,259	1,188	1,755
TUPWEG	0,808	1,032	0,159	0,096	0,764	1,329
WAVNAI	0,868	0,869	0,318	0,240	0,594	0,745
WEHTAE	0,934	1,119	0,337	0,255	1,702	2,077
XALSOS	0,417	0,567	0,222	0,149	1,953	1,994
XAWVUM	0,406	0,354	0,379	0,281	1,578	1,466
XECQEB	0,531	0,614	0,489	0,357	1,130	1,217
XEMNUY	0,534	0,353	0,643	0,425	0,676	0,809
XERCAY	0,582	0,752	0,364	0,283	0,852	1,283
XONXUT	0,293	0,199	0,232	0,167	1,060	1,201
YIVZIM	42,558	28,648	0,619	0,408	23,088	0,916
YUCXAV	0,389	0,255	0,426	0,306	0,663	0,818
ZAMHEA	0,633	0,540	0,540	0,324	0,719	0,872
ZAZQAS	0,223	0,150	0,142	0,085	0,766	1,002
ZEHTUB	0,226	0,122	0,142	0,048	0,670	0,878
ZEJFOJ	0,500	0,274	0,530	0,395	5,360	3,926
ZEQVUM	0,446	0,296	0,449	0,337	0,997	0,637
ZEWYOP	0,881	0,975	0,332	0,245	1,005	0,981
ZIQXIG	0,386	0,256	0,316	0,215	1,117	1,183
ZULFOB	0,382	0,290	0,439	0,328	0,641	0,701
ZUWFOM	0,478	0,635	0,349	0,265	0,896	1,257

* Os nomes das estruturas foram atribuídos pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A8: Erros médios absolutos, $EMA_{(Ce-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 36 complexos de Cério (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Ce-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Ce-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Ce-L) (Å)
AFURUO	0,702	0,565	0,402	0,334	0,912	0,590
AMAQDY	0,427	0,332	0,374	0,272	0,637	0,743
APSBCE	0,312	0,158	0,250	0,109	0,734	0,927
BABZIN	0,986	0,718	0,616	0,345	0,726	0,424
CIBSAH	0,329	0,228	0,549	0,409	0,629	0,458
CUMCIW	5,148	2,855	0,524	0,285	1,335	1,385
FAHFEZ	0,591	0,489	0,411	0,277	0,741	0,688
FILKEQ	0,550	0,480	0,268	0,185	0,640	0,775
GACJIE	0,635	0,458	0,391	0,358	0,691	0,563
GAPFIM	0,484	0,407	0,411	0,310	0,752	0,645
GIFCUT	0,281	0,202	0,282	0,189	0,721	0,950
GIFCUT10	0,281	0,202	0,282	0,189	0,721	0,951
GINNUM	0,423	0,295	0,454	0,341	0,665	0,726
HIDLUB	0,582	0,746	0,347	0,272	0,630	0,857
HIXWEQ	0,822	0,730	0,865	0,772	1,555	1,417
HUMDOI	0,276	0,208	0,337	0,244	1,478	1,514

HURRAN	0,349	0,224	0,285	0,195	1,348	1,208
JAPPUL	0,636	0,476	0,384	0,257	0,934	1,133
JEXXOZ	0,981	0,977	0,366	0,281	1,074	1,092
KEGVEX	2,538	2,622	0,393	0,257	2,085	2,210
LIFHUD	0,244	0,165	0,299	0,221	1,231	1,237
MIPTAG	0,573	0,508	0,438	0,410	0,685	0,560
NOJTAH	0,372	0,227	0,345	0,212	0,634	0,441
NOJTEL	0,348	0,178	0,327	0,248	0,482	0,300
OXDACE	0,323	0,205	0,359	0,240	0,732	0,648
PEKWEH	0,311	0,410	0,311	0,292	3,197	2,627
PIDBAF	0,891	1,088	0,356	0,250	0,653	0,842
PUTQAW	0,443	0,243	0,480	0,263	0,687	0,431
TADKEP	0,577	0,371	0,470	0,347	0,517	0,461
TIJCIY	0,294	0,216	0,412	0,301	1,385	1,548
UKAPEB	0,262	0,179	0,375	0,299	0,698	0,560
VAKJAS	0,367	0,400	0,395	0,295	0,783	0,897
VAPCAQ	0,345	0,308	0,395	0,311	0,563	0,726
XEXCUY	0,367	0,229	0,313	0,229	1,221	1,173
XOLMAM	0,324	0,215	0,499	0,273	0,586	0,553
XONYAA	0,266	0,173	0,204	0,142	0,945	1,132
ZUNMAW	0,298	0,221	0,348	0,249	1,323	1,327

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

*Tabela A9: Erros médios absolutos, $EMA_{(Pr-L)s}$ e $EMAs$, para cada método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do *Cambridge Structural Database*, para cada um dos 47 complexos de Praseodímio (III).*

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Pr-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Pr-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Pr-L) (Å)
ACURLB	0,479	0,425	0,306	0,188	0,984	1,011
BABZOT	0,768	0,744	0,488	0,323	0,690	0,616
BAFYOX	0,359	0,295	0,558	0,488	0,658	0,713
BIFYUK	0,551	0,458	0,478	0,285	0,790	0,978
BUVWIY01	0,301	0,207	0,521	0,389	0,600	0,437
CAZGUF	0,450	0,254	0,484	0,332	0,756	0,777
CUMCOC	0,340	0,280	0,516	0,325	0,816	0,748
DIY MUT	0,469	0,301	0,404	0,274	0,573	0,615
DORDIX	0,601	0,484	0,397	0,271	0,735	0,682
DUCHAK	0,218	0,156	0,381	0,232	0,670	0,591
ECABAL	0,262	0,186	0,311	0,213	0,847	1,107
EFUJEU	0,498	0,561	0,286	0,224	0,661	0,708
FAGYIW	0,507	0,202	0,490	0,318	0,669	0,734
FATWOM	0,332	0,198	0,415	0,231	1,087	1,320
FEDYAO	0,555	0,451	0,345	0,265	0,924	0,969
GIWWEO	0,366	0,327	0,229	0,167	1,306	1,092
HEDBOH	0,689	0,579	0,288	0,232	1,013	0,983
HEDKAC	0,744	0,636	0,383	0,259	0,782	1,000
JERWOS	0,414	0,272	0,489	0,315	0,650	0,580
JEXXUF	1,079	1,070	0,336	0,273	1,181	1,157
KAHGEF	0,327	0,187	0,287	0,222	1,250	1,220
KAWBIT	0,521	0,558	0,186	0,146	0,967	1,187

KOBRUO	0,195	0,086	0,130	0,048	0,534	0,674
KUSXUR	0,507	0,401	0,491	0,350	0,445	0,657
LEJSOI	0,409	0,268	0,544	0,368	0,586	0,489
MIPTEK	0,560	0,496	0,426	0,397	0,672	0,547
NPYPRP10	1,023	0,909	0,244	0,174	1,844	1,727
PEHHIP	0,224	0,163	0,312	0,241	1,189	1,324
PEHXIJ	0,278	0,189	0,382	0,247	1,432	1,679
PELGOC	0,400	0,230	0,346	0,277	1,413	1,237
POGWIR	0,383	0,269	0,361	0,274	0,531	0,382
POPJAF	0,245	0,167	0,291	0,244	0,609	0,465
QIMRIN	0,433	0,241	0,389	0,289	1,275	1,203
QOBBSIS	0,350	0,234	0,285	0,226	0,891	0,825
QOVXII	0,435	0,253	0,475	0,335	0,741	0,704
QOZVEG	0,333	0,209	0,373	0,210	0,559	0,522
RASROS	0,251	0,163	0,305	0,242	0,697	0,516
RUGNOW	0,259	0,222	0,180	0,133	0,631	0,627
RUGQUF	0,838	0,879	0,420	0,250	1,709	2,063
SERWOB01	0,360	0,388	0,376	0,279	0,788	0,898
VELRUZ	0,276	0,145	0,321	0,217	0,675	0,605
XAVWUM	0,866	0,821	0,367	0,246	1,143	1,434
XIZRAZ	0,356	0,238	0,409	0,270	0,599	0,573
XOKYIF	0,443	0,280	0,520	0,369	0,807	0,629
YOTYUB	0,437	0,283	0,433	0,343	0,564	0,645
ZAXSEW	1,141	0,768	0,372	0,294	0,694	0,431
ZULRED	0,275	0,199	0,321	0,236	1,102	1,028

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

*Tabela A10: Erros médios absolutos, $EMA_{(Nd-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do *Cambridge Structural Database*, para cada um dos 57 complexos de Neodímio (III).*

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Nd-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Nd-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Nd-L) (Å)
ANTNND10	0,188	0,154	0,303	0,299	0,454	0,474
BAFYUD	0,286	0,193	0,377	0,293	0,767	0,643
BAWDIM10	0,618	0,521	0,386	0,184	0,850	0,918
BEXQIE	0,270	0,186	0,296	0,213	0,549	0,579
BILSIY	0,562	0,442	0,222	0,163	0,757	0,980
BUVWOE01	0,285	0,190	0,516	0,383	0,578	0,421
CAHJAX	0,487	0,256	0,447	0,316	0,623	0,567
CANBOI	0,364	0,364	0,232	0,234	0,597	0,703
DODVAT	0,318	0,221	0,383	0,268	0,865	0,809
DUCMAP	0,346	0,219	0,363	0,236	0,672	0,699
FAHFID	0,601	0,480	0,392	0,271	0,731	0,680
FIBXET	0,383	0,197	0,450	0,295	0,530	0,484
FUHQII	0,178	0,126	0,317	0,220	0,719	0,625
GUHJAU	0,229	0,163	0,332	0,193	0,634	0,742
HEBCIA	0,405	0,219	0,456	0,327	0,551	0,661
HERWAC	0,352	0,192	0,487	0,310	0,482	0,532
HOXNNND01	0,335	0,379	0,301	0,219	0,751	0,909
JIRHAT	1,849	1,264	0,356	0,297	1,488	1,101

KIHSAV	0,652	0,528	0,225	0,160	0,636	0,685
LEJSUO	0,486	0,331	0,552	0,397	0,761	0,696
LUDQIK	1,002	0,762	0,295	0,219	1,240	1,107
LUHSOW	0,303	0,218	0,416	0,302	0,621	0,450
MINLIE	0,947	0,994	0,251	0,209	0,622	0,512
MIPTIO	0,555	0,493	0,421	0,395	0,667	0,545
NATPAZ01	0,262	0,164	0,409	0,251	0,567	0,413
NAVCIW	0,267	0,192	0,193	0,128	1,132	1,395
NIPREJ	0,362	0,380	0,206	0,153	0,988	1,169
OBELUC	0,176	0,107	0,144	0,092	0,696	0,737
OFONIG	0,821	0,734	0,481	0,302	0,773	0,834
OFONUS	0,734	0,689	0,475	0,307	0,489	0,492
QAJHEO	0,283	0,236	0,288	0,197	0,423	0,396
QAYWOC	0,444	0,341	0,444	0,328	0,555	0,402
QOZVIK	0,318	0,198	0,362	0,197	0,549	0,514
QOZWAD	0,321	0,219	0,322	0,221	0,720	0,606
QQQCGM01	0,373	0,259	0,395	0,191	0,673	0,602
QUBWOZ	0,230	0,146	0,291	0,236	0,687	0,622
RAMXAE	0,317	0,206	0,381	0,290	0,493	0,455
RICNOG	0,347	0,193	0,462	0,274	0,532	0,596
RIJSEI	0,393	0,279	0,395	0,267	0,982	0,836
RIMQIN	0,610	0,242	0,509	0,332	0,667	0,910
RUGRAM	0,510	0,421	0,418	0,280	0,685	0,628
SOKBAV	0,314	0,183	0,399	0,213	0,784	1,115
SOTXEE	0,365	0,204	0,453	0,292	0,582	0,616
SUCRIR	0,343	0,191	0,491	0,346	0,626	0,692
SUXCAP	0,238	0,174	0,422	0,247	0,762	1,012
TAZYOI	0,511	0,180	0,492	0,313	0,664	0,680
TUPYOS	0,261	0,152	0,305	0,294	0,454	0,528
WEFVUY	1,635	1,223	0,289	0,228	0,905	0,865
XIFMAA	0,333	0,226	0,277	0,217	1,255	1,037
XIPKIQ	0,379	0,220	0,458	0,306	0,649	0,552
XONYII	0,235	0,149	0,172	0,118	0,949	1,123
YENKOR	0,503	0,331	0,381	0,273	0,600	0,579
YIBSIL	1,943	1,513	0,425	0,332	2,303	1,733
YODYEV	0,243	0,171	0,449	0,229	1,121	1,115
YOGRIV	0,620	0,464	0,480	0,377	1,719	1,506
YURMUT	0,546	0,404	0,370	0,247	0,809	0,868
ZAMHIE	0,560	0,455	0,408	0,267	0,680	0,916

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A11: Erros médios absolutos, $EMA_{(Pm-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos cálculos ab-initio, obtidos da metodologia ECP/RHF/STO-3G, para cada um dos 15 complexos de Promécio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Pm-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Pm-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Pm-L) (Å)
BUVWUK01	0,243	0,155	0,472	0,379	0,529	0,385
CAZHAM	0,347	0,256	0,348	0,275	0,662	0,701
FINDOV	1,385	1,201	0,367	0,304	0,643	0,794
FUHQOO	0,183	0,122	0,251	0,223	0,667	0,579

FUJYEO	0,304	0,163	0,397	0,252	0,491	0,355
GUPHUU	4,673	3,519	0,391	0,308	2,453	1,884
KUYBAH	0,255	0,156	0,415	0,338	0,667	0,653
LUHFEZ	0,147	0,096	0,275	0,214	0,837	0,765
NOWTUO	0,735	0,674	0,646	0,369	0,654	0,839
NUQYUT	0,508	0,372	0,575	0,396	0,664	0,495
QALFAK	0,250	0,155	0,306	0,249	0,450	0,396
QIPQOV	0,321	0,162	0,147	0,088	0,468	0,330
SOXKAR	0,173	0,090	0,337	0,255	0,490	0,470
XEXJAL	0,520	0,469	0,386	0,371	0,633	0,521
XILGOO	0,374	0,356	0,191	0,158	0,587	0,682

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A12: Erros médios absolutos, $EMA_{(Sm-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 37 complexos de Samário (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Sm-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Sm-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Sm-L) (Å)
ADELAW	0,526	0,471	0,391	0,373	0,640	0,522
BUVWUK01	0,264	0,164	0,463	0,346	0,543	0,395
CAZHAM	0,440	0,245	0,434	0,328	0,728	0,748
CORKEZ	0,325	0,163	0,288	0,187	0,725	0,740
ECABIT	0,202	0,141	0,267	0,168	0,862	1,101
FINDOV	1,348	1,180	0,360	0,323	0,909	0,973
FUHQOO	0,258	0,169	0,290	0,212	0,618	0,513
FUJYEO	0,372	0,178	0,351	0,179	0,599	0,382
GINPEY	0,326	0,232	0,349	0,259	0,481	0,485
GUPHUU	4,754	3,534	0,377	0,318	1,840	1,495
JAQNNOE	0,217	0,159	0,128	0,092	0,526	0,900
JIZVOD	0,244	0,166	0,302	0,202	2,417	2,022
KIWROX	0,259	0,160	0,332	0,254	0,527	0,539
KUYBAH	0,303	0,200	0,371	0,289	0,677	0,773
LIXDUR	0,290	0,273	0,264	0,229	1,368	1,133
LUHFEZ	0,182	0,127	0,259	0,178	0,813	0,767
MEWGOK	0,266	0,190	0,287	0,230	1,405	1,173
NAFKIO	0,361	0,259	0,365	0,269	0,509	0,360
NOWTUO	0,818	0,734	0,811	0,447	0,631	0,841
NSMEDT01	0,592	0,437	0,411	0,195	0,869	0,863
QIHKAT	0,229	0,166	0,189	0,140	1,112	1,313
QIPQOV	0,352	0,169	0,171	0,078	0,491	0,311
QOCKIC	0,137	0,072	0,064	0,007	0,548	0,693
QQQEMA01	0,376	0,327	0,371	0,271	0,666	0,597
SMNICD	0,301	0,217	0,280	0,189	0,642	0,557
SOXKAR	0,384	0,260	0,306	0,191	0,557	0,635
WOCNIL	1,197	1,108	0,490	0,392	1,239	1,103
XAGVOQ	1,902	1,476	0,401	0,329	2,217	1,661
XAXYAW	0,394	0,306	0,360	0,274	1,232	0,910
XEPLAF	0,354	0,175	0,279	0,112	0,813	0,961
XEXJAL	0,526	0,467	0,391	0,369	0,638	0,519
XILGOO	0,438	0,406	0,202	0,146	0,626	0,791

XIVFIR	0,328	0,172	0,370	0,331	0,593	0,562
XOGYOH	0,397	0,267	0,228	0,166	0,553	0,409
YENHOO	0,397	0,309	0,349	0,244	0,720	1,011
YUBPAM	0,180	0,126	0,110	0,072	0,551	0,745
ZALDUL	0,530	0,378	0,483	0,341	0,598	0,607

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A13: Erros médios absolutos, $EMA_{(Eu-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 88 complexos de Európio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Eu-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Eu-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Eu-L) (Å)
ACPNEU	0,367	0,301	0,340	0,284	2,057	1,660
BAFZEO	0,332	0,177	0,287	0,219	1,204	1,014
BAPXAR	0,248	0,166	0,304	0,222	0,709	0,605
BUVXAR11	0,254	0,154	0,381	0,268	0,528	0,384
CEXKUL	0,296	0,380	0,288	0,251	0,526	0,573
CEXKUL01	0,343	0,478	0,396	0,471	0,313	0,496
CEYRON	0,327	0,171	0,298	0,224	0,616	0,601
CIRKET	0,357	0,183	0,387	0,271	0,536	0,366
COZLEI10	0,403	0,278	0,396	0,326	0,582	0,414
DIWNOM	0,539	0,455	0,413	0,214	0,803	0,944
DOFXIF	0,246	0,148	0,288	0,220	0,593	0,486
DOPCEQ	0,463	0,347	0,405	0,260	0,612	0,512
DUCNAQ	0,290	0,197	0,264	0,191	0,568	0,602
ECABOZ	0,188	0,131	0,257	0,157	1,066	1,039
EGOBEH	0,194	0,179	0,109	0,073	0,623	1,018
FETGUG	0,373	0,280	0,380	0,325	15,872	9,125
FOCQOD	0,264	0,162	0,286	0,171	0,591	0,438
FOCQUJ	0,291	0,188	0,263	0,215	0,670	0,573
FOCREU	0,393	0,131	0,297	0,208	0,554	0,445
FUXPOD	0,415	0,196	0,309	0,184	0,514	0,619
GACJOJ	0,211	0,177	0,453	0,321	1,099	1,109
GAPRUK	0,122	0,086	0,060	0,037	0,547	0,724
GEBYAN	0,274	0,181	0,347	0,271	0,671	0,661
GINPIC	0,316	0,192	0,305	0,218	0,553	0,518
HANBIH	0,282	0,204	0,285	0,220	0,523	0,555
JAXXOV	0,409	0,228	0,396	0,314	1,352	1,168
JUCZIQ	31,152	35,222	0,432	0,273	34,594	34,314
JUBBOZ	7,209	6,591	0,358	0,291	44,516	36,880
JUGBUI	0,180	0,127	0,284	0,233	1,740	1,480
KAFDOK	0,289	0,177	0,236	0,150	0,902	0,842
KAKPAN	0,434	0,252	0,478	0,319	0,656	0,686
KELNOE	0,350	0,041	0,260	0,133	0,638	0,694
KIFKOZ02	0,434	0,491	0,265	0,217	0,881	1,105
KIHSEZ	0,538	0,533	0,233	0,168	0,598	0,701
LAPJAN	0,661	0,543	0,226	0,153	0,552	0,721
LEJTAV	0,416	0,287	0,447	0,337	0,586	0,606
LELRUP	0,467	0,350	0,255	0,203	0,552	0,471
LOWBEE	0,448	0,488	0,216	0,150	0,437	0,710

LUHFUP	0,318	0,316	0,340	0,247	0,985	0,588
LUHGAW	0,297	0,219	0,249	0,208	1,144	1,094
MASKAS	0,338	0,180	0,388	0,315	0,538	0,372
MEBDUS	0,278	0,262	0,247	0,216	1,380	1,115
MIHNOG	0,380	0,167	0,201	0,168	0,465	0,331
MIHPOI	0,215	0,135	0,284	0,163	0,929	0,757
MOYJUF	0,294	0,218	0,238	0,209	0,454	0,470
MUHROW	0,286	0,212	0,244	0,210	1,235	1,151
MUHRUC	0,291	0,215	0,258	0,210	1,579	1,285
NOHLOL	0,197	0,082	0,114	0,057	0,482	0,349
NOHLUR	0,430	0,384	0,241	0,159	0,762	0,907
NUXHIX	7,621	12,733	0,433	0,274	1,397	1,464
PHASEU	0,165	0,115	0,298	0,207	0,419	0,471
PIEUAC01	0,389	0,182	0,242	0,165	0,582	0,381
PITCUQ	0,400	0,255	0,439	0,326	0,579	0,470
PUHYEW01	0,240	0,151	0,293	0,195	0,488	0,618
QAKWUU	0,215	0,108	0,212	0,189	0,492	0,356
QALFEO	0,317	0,173	0,418	0,270	0,470	0,460
QALFOY	0,382	0,183	0,356	0,224	0,487	0,442
QECCOU	1,340	1,312	0,473	0,333	1,231	1,431
QHDOEU	0,395	0,288	0,707	0,634	0,929	0,756
QIGJAR	0,453	0,293	0,277	0,350	0,504	0,366
QIQHAZ	0,356	0,272	0,427	0,320	0,739	0,766
QUBWUF	0,193	0,118	0,309	0,277	0,614	0,562
SOPFUY	0,146	0,078	0,128	0,063	0,692	0,719
SUXXIS	0,217	0,160	0,223	0,164	0,493	0,559
TMHPEU10	0,407	0,306	0,335	0,284	1,308	0,973
TOKMUB	0,746	0,586	0,250	0,209	1,253	1,177
TUQTOO	0,249	0,181	0,285	0,224	0,457	0,452
VUSGOF	0,541	0,335	0,382	0,234	0,671	0,575
WOMCIK	0,591	0,731	0,284	0,252	0,656	0,851
XECLEW	0,439	0,340	0,280	0,191	0,605	0,645
XICHIA	0,193	0,136	0,218	0,138	0,730	0,936
XICHOG	0,186	0,146	0,228	0,175	0,900	0,845
XICHUM	0,297	0,283	0,174	0,131	1,077	0,963
XIHQIO	0,191	0,198	0,278	0,353	0,851	0,877
XILGII	0,248	0,187	0,199	0,143	0,683	0,834
XIWTAY	0,526	0,425	0,260	0,218	1,294	1,171
XIWTUS	0,360	0,253	0,376	0,263	0,533	0,369
YEZFAK	0,313	0,197	0,317	0,247	1,544	1,318
YICSEI	0,326	0,372	0,396	0,263	1,524	1,348
YODYIZ	0,294	0,195	0,257	0,181	0,593	0,649
YOJDIK	0,288	0,200	0,243	0,193	1,294	1,133
YUXREO	0,320	0,251	0,284	0,183	0,744	0,790
ZAMHOK	0,590	0,476	0,450	0,239	0,652	0,855
ZACXAC	0,185	0,116	0,325	0,232	0,857	0,907
ZESSUL	0,677	0,613	0,272	0,205	1,119	1,033
ZEXJUH	0,310	0,204	0,267	0,202	0,694	0,739
ZIDCUK	0,654	0,562	0,298	0,194	1,302	1,096
ZUCCIJ	0,231	0,181	0,190	0,127	2,005	1,807

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo Cambridge Structural Database.

Tabela A14: Erros médios absolutos, $EMA_{(Gd-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 64 complexos de Gadolínio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Gd-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Gd-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Gd-L) (Å)
ACAQGD	0,434	0,385	0,323	0,250	0,586	0,516
ADUPEU	0,513	0,464	0,507	0,455	0,627	0,515
BIFZEV	0,518	0,421	0,416	0,238	0,707	0,859
BUVVOD	0,328	0,222	0,451	0,333	0,515	0,374
BUVVOD01	0,247	0,145	0,476	0,341	0,515	0,375
CULNIG10	1,361	1,229	0,402	0,337	1,253	1,102
DIQBIO	0,582	0,548	0,206	0,133	1,487	1,444
DIYNEE	0,355	0,178	0,323	0,226	0,503	0,443
DUFBEL	1,035	0,722	0,403	0,328	1,209	1,031
EHAXEQ	0,949	0,809	0,226	0,206	1,442	1,206
FONMEA	0,267	0,195	0,261	0,216	8,987	6,134
FUHQUU	0,244	0,164	0,273	0,214	0,667	0,584
FUXPUJ	0,290	0,178	0,377	0,281	0,609	0,648
GAKYAS	0,381	0,177	0,312	0,213	0,635	0,551
GEGCIE	0,193	0,126	0,204	0,139	0,455	0,460
GIDQUF	0,271	0,289	0,135	0,084	0,553	0,765
GINPOI	0,280	0,178	0,330	0,247	0,576	0,665
GIRKUN	0,159	0,114	0,259	0,270	0,870	0,799
GODMER	0,246	0,147	0,309	0,191	0,637	0,608
HEDMIM	0,354	0,170	0,321	0,226	0,510	0,635
JARBUZ	0,428	0,153	0,307	0,265	0,516	0,444
JOPJIH	0,324	0,357	0,444	0,468	0,365	0,482
JOPJIH01	0,339	0,477	0,261	0,221	0,307	0,494
LANITB	0,343	0,168	0,335	0,234	0,475	0,416
LASZOU	0,648	0,682	0,360	0,324	0,707	0,783
LEJVEB	0,413	0,274	0,467	0,316	0,531	0,499
LOKNEE	0,334	0,413	0,416	0,528	1,122	1,303
LOQKEH	0,275	0,300	0,268	0,221	0,564	0,796
MIPTOU	0,511	0,456	0,504	0,445	0,623	0,508
NAVWIQ	0,255	0,203	0,347	0,276	0,497	0,570
NIGHEQ	0,148	0,076	0,145	0,076	1,085	1,215
NIGXAC	0,489	0,667	0,346	0,287	1,714	2,259
NIVQEO	0,267	0,195	0,267	0,216	2,062	1,610
PADEGA10	0,180	0,112	0,247	0,176	0,875	0,844
PALHAL	0,576	0,438	0,191	0,167	0,627	0,828
PEBDOP	0,634	0,450	0,377	0,269	0,697	0,563
PROPGD	0,376	0,171	0,397	0,332	0,714	0,826
PUZHUN	0,372	0,268	0,296	0,224	8,044	5,286
SERYOD	0,468	0,283	0,398	0,329	0,594	0,602
TUFLUB	0,914	1,183	0,333	0,255	0,864	1,122
UDOMIJ	0,299	0,290	0,302	0,239	0,867	0,903
UDOMOP	0,329	0,262	0,337	0,249	0,681	0,791
VEDSEC	0,456	0,505	0,216	0,170	0,624	0,780
VETDON	0,324	0,272	0,334	0,255	0,850	0,915
VIGBOC	0,511	0,515	0,267	0,228	0,695	0,818
WALQAB	0,649	0,662	0,435	0,367	0,709	0,786

WAVPAK	0,349	0,302	0,329	0,173	0,770	0,867
WAXCIH	0,512	0,251	0,245	0,156	0,481	0,996
WEWNOB	0,489	0,351	0,410	0,320	0,538	0,394
WIRTUM	0,355	0,268	0,328	0,257	0,536	0,388
WUCCOM	0,270	0,248	0,338	0,177	0,762	0,804
XIVFOX	0,591	0,535	0,592	0,553	1,114	1,043
XUBGUW	0,162	0,108	0,218	0,158	1,222	1,036
YAVSUJ	0,341	0,221	0,361	0,282	0,511	0,421
YEWGEM	0,333	0,320	0,356	0,291	0,743	0,586
YIYLAT	0,315	0,299	0,280	0,242	0,372	0,374
YOVFIY01	0,758	0,703	0,304	0,223	0,881	0,992
YUWZOF	0,673	0,890	0,411	0,254	0,668	0,606
ZAXQAQ	0,370	0,244	0,338	0,226	0,489	0,447
ZENGUU	0,178	0,267	0,152	0,260	0,354	0,587
ZIPJIR	0,639	0,669	0,346	0,334	0,677	0,759
ZIZNUR	0,260	0,194	0,212	0,190	2,679	2,527
ZUNCAM	0,284	0,214	0,288	0,220	0,671	0,734
ZZZARA01	0,316	0,184	0,365	0,262	0,566	0,485

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo Cambridge Structural Database.

Tabela A15: Erros médios absolutos, $EMA_{(Tb-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 35 complexos de Térbio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Tb-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Tb-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Tb-L) (Å)
BACBUC	0,693	0,583	0,440	0,327	0,637	0,584
BAFWUB	0,273	0,158	0,235	0,150	1,191	1,170
BAFZOY	0,226	0,137	0,303	0,200	1,245	1,028
BUVXEV01	0,235	0,130	0,415	0,311	0,495	0,360
CULSEH	0,289	0,673	0,487	0,899	0,261	0,585
DIFHEF	0,276	0,202	0,277	0,226	0,529	0,580
DUCQEX	0,277	0,167	0,236	0,173	0,459	0,476
FAGZAP	0,411	0,166	0,422	0,276	0,563	0,487
FOPPUV	0,270	0,163	0,331	0,242	0,614	0,701
HANBUT	0,257	0,140	0,277	0,200	0,505	0,532
IDOZEG	0,253	0,202	0,235	0,215	1,547	1,283
JAXWOU01	0,434	0,370	0,280	0,213	0,796	0,844
JAXWOU	0,593	0,379	0,294	0,220	0,633	0,690
JEXWOY	0,119	0,053	0,085	0,033	0,696	0,719
KITGAV	0,254	0,145	0,314	0,253	0,552	0,600
KUYBEL	0,449	0,238	0,395	0,265	0,487	0,580
LEJTEZ	0,398	0,271	0,445	0,315	0,531	0,492
LIFJEP	0,147	0,078	0,215	0,176	1,270	1,220
MIWTAN	0,538	0,528	0,209	0,145	0,623	0,669
NASTUW	0,137	0,090	0,223	0,180	1,009	0,926
NAXRAF	0,612	0,567	0,169	0,119	1,290	1,290
NIGYUX	0,471	0,661	0,356	0,286	0,558	0,722
PAGBOO	1,197	1,075	0,481	0,369	1,270	1,099
PEJZAF	1,659	1,347	0,198	0,198	0,485	0,354
QAWHIF	0,776	0,696	0,173	0,123	0,939	0,947

SEGVEF	0,077	0,044	0,140	0,013	23,066	15,105
TOKVIY	20,360	13,121	0,328	0,176	29,683	19,024
XARXET	0,399	0,250	0,380	0,288	0,570	0,446
XAXXUP	0,357	0,297	0,318	0,266	0,485	0,345
XEXJIT	0,498	0,441	0,364	0,343	0,610	0,493
XOCDIC	0,323	0,200	0,307	0,277	0,533	0,498
XORGAM	0,392	0,175	0,464	0,239	0,607	0,533
XUGBUW	0,330	0,248	0,372	0,323	0,967	1,026
ZUNCEQ	0,272	0,203	0,275	0,210	0,958	1,200
ZZZARD01	0,231	0,131	0,416	0,312	0,496	0,361

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A16: Erros médios absolutos, $EMA_{(Dy-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 26 complexos de Disprósio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Dy-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Dy-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Dy-L) (Å)
AMAQDY	0,858	0,832	0,609	0,701	0,930	0,923
BAFZUE	0,219	0,131	0,296	0,198	1,245	1,027
BUVXIZ01	0,226	0,117	0,398	0,299	0,478	0,347
CECLIF	0,177	0,080	0,136	0,083	1,084	1,140
CECLIF10	0,176	0,079	0,142	0,084	0,590	0,764
DASFOS	0,362	0,257	0,372	0,322	0,500	0,378
DIBTIR	0,347	0,202	0,281	0,212	0,578	0,580
DIDBOH	0,327	0,156	0,358	0,319	0,556	0,518
FOPNAZ	0,388	0,251	0,479	0,373	0,659	0,663
GAKYEW	0,410	0,183	0,475	0,340	0,435	0,310
GINPUO	0,256	0,159	0,301	0,228	0,447	0,452
KITGEZ	0,243	0,134	0,301	0,255	0,550	0,594
LEYHUS	0,273	0,127	0,382	0,278	0,507	0,496
MANHOY	0,185	0,118	0,280	0,222	0,860	1,033
PALBIN	0,371	0,154	0,369	0,199	0,611	0,495
QQQEMM01	0,337	0,322	0,297	0,256	0,512	0,448
SETADY	0,512	0,432	0,445	0,257	0,706	0,867
TISQUH	0,467	0,586	0,395	0,317	0,420	0,575
TUQTUU	0,170	0,119	0,206	0,158	0,461	0,464
TUQTUU01	0,169	0,112	0,208	0,157	0,463	0,464
XAWVIA	0,280	0,161	0,229	0,166	0,672	0,716
XEQMAH	0,486	0,430	0,352	0,335	0,598	0,482
XIVFUD	0,290	0,167	0,340	0,338	0,568	0,538
YAVSOD	0,189	0,148	0,526	0,339	0,440	0,405
ZAXSAS	0,290	0,223	0,256	0,282	0,546	0,331
ZZZARG01	0,220	0,120	0,402	0,302	0,481	0,350

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A17: Erros médios absolutos, $EMA_{(Ho-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 28 complexos de Hólmlio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Ho-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Ho-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Ho-L) (Å)
BAGBAN	0,204	0,118	0,287	0,200	1,178	1,016
BEYSAZ	0,638	0,495	0,500	0,342	0,545	0,748
BUVXOF01	0,230	0,121	0,594	0,304	0,483	0,351
CAQFUV	0,176	0,124	0,235	0,157	0,572	0,678
COZHEE	0,456	0,249	0,273	0,259	0,474	0,512
CUSYUK	0,507	0,519	0,389	0,229	0,684	0,843
ECOJEL	1,235	1,140	0,493	0,597	1,490	1,412
FAGYOC	0,416	0,256	0,444	0,337	0,727	0,491
GAKYIA	0,286	0,174	0,266	0,204	0,422	0,300
GINREA	0,304	0,188	0,296	0,225	0,567	0,653
GODKOZ	0,262	0,355	0,367	0,436	0,292	0,485
HANCII	0,191	0,118	0,304	0,272	0,425	0,365
HOESUL02	0,338	0,223	0,339	0,249	0,573	0,484
IDOZIK	0,931	0,751	0,256	0,216	1,230	1,110
KAVALOI	34,332	21,310	0,394	0,371	16,253	21,369
KITGOJ	0,237	0,122	0,307	0,260	0,485	0,525
LEYJEE	0,318	0,115	0,371	0,283	0,475	0,546
LIZPAL	0,514	0,391	0,389	0,214	0,700	0,859
NIHRIF	0,482	0,659	0,331	0,286	0,539	0,715
NUJBAV	0,090	0,051	0,077	0,024	0,653	0,720
PHPRHO10	0,372	0,285	0,439	0,360	0,541	0,508
QOZVOQ	0,222	0,134	0,235	0,155	0,479	0,382
SIFZIQ	0,388	0,155	0,397	0,297	0,647	0,429
XARVOB	0,324	0,415	0,420	0,533	1,158	1,215
XAWVOG	0,167	0,125	0,240	0,156	0,461	0,572
XEQMEL	0,483	0,429	0,476	0,419	0,595	0,480
XEWWIE	0,498	0,480	0,332	0,259	0,731	0,656
XORGEQ	0,466	0,268	0,462	0,299	0,734	0,680

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo Cambridge Structural Database.

Tabela A18: Erros médios absolutos, $EMA_{(Er-L)s}$ e EMAs, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 38 complexos de Érbio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Er-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Er-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Er-L) (Å)
AERETS02	0,207	0,103	0,323	0,248	0,458	0,333
BAGBER	0,280	0,137	0,277	0,197	1,171	1,005
BOWXOA	0,110	0,064	0,249	0,184	0,442	0,468
DAFKOK	0,611	0,571	0,548	0,552	0,572	0,854
DIBTAJ	0,486	0,299	0,320	0,313	0,440	0,433
DIDCAU	0,682	0,411	0,328	0,320	0,616	0,772
DIJQAO	0,725	0,773	0,318	0,290	0,315	0,519

DIJQIW	0,342	0,323	0,270	0,243	0,442	0,441
DIYNII	0,344	0,174	0,361	0,280	0,569	0,454
DOGKEP	0,201	0,105	0,347	0,304	0,475	0,451
GAKYOG	0,490	0,263	0,371	0,217	0,573	0,478
GINRIE	0,235	0,103	0,281	0,217	0,569	0,650
HAGSAJ	0,284	0,210	0,388	0,321	0,517	0,405
HENAEV	0,328	0,209	0,301	0,214	0,453	0,528
KITGUP	0,202	0,117	0,304	0,263	0,575	0,580
KOZBUW	0,361	0,348	0,359	0,289	0,750	0,921
LEYJII	0,289	0,170	0,349	0,271	0,501	0,485
MUGYAO	0,464	0,435	0,311	0,239	0,432	0,310
NIVQUE	0,378	0,275	0,311	0,289	0,419	0,273
RUNQOG	0,222	0,162	0,216	0,230	0,457	0,310
SEGVAB	14,972	9,963	0,541	0,242	0,983	0,811
SOKBID	0,274	0,123	0,305	0,292	0,436	0,394
TACERB01	0,371	0,203	0,289	0,261	0,459	0,368
TEPKOO	0,294	0,148	0,329	0,256	0,505	0,376
TMHDER	0,406	0,268	0,397	0,320	0,412	0,296
TUMJEQ	2,592	1,905	0,283	0,245	1,044	1,052
UFIRIK	0,149	0,116	0,207	0,160	0,434	0,437
VEQFOM	0,470	0,417	0,468	0,423	0,582	0,469
VOSNOG	0,232	0,133	0,339	0,313	0,462	0,396
VUSGUL	0,364	0,233	0,354	0,273	0,522	0,467
VUSHEW	1,087	0,973	0,359	0,324	0,628	0,636
WEFVIM	0,325	0,289	0,187	0,177	0,407	0,388
XEWVOK	0,353	0,233	0,370	0,310	0,616	0,666
XEWWUR	0,441	0,416	0,378	0,315	0,602	0,680
XOYXIS	0,320	0,243	0,419	0,341	0,529	0,463
YEGFEV	0,980	0,799	0,300	0,238	0,863	0,781
YICCIW	0,334	0,229	0,406	0,328	0,557	0,500
ZUFSAU	0,248	0,185	0,264	0,224	0,705	0,614

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo Cambridge Structural Database.

Tabela A19: Erros médios absolutos, $EMA_{(Tm-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 15 complexos de Túlio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Tm-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Tm-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Tm-L) (Å)
BAGBIV	0,189	0,102	0,272	0,196	1,172	1,007
COZHII	0,440	0,243	0,298	0,272	0,436	0,426
FAGYUI	0,365	0,162	0,380	0,273	0,548	0,592
FENWOK	0,305	0,174	0,340	0,291	0,431	0,366
HANCUU	0,538	0,396	0,351	0,260	0,605	0,491
KITHAW	0,220	0,103	0,272	0,248	0,526	0,557
LEYJOO	0,267	0,102	0,372	0,272	0,423	0,404
LUPCII	1,051	0,829	0,365	0,286	0,971	0,765
MEDNAK	0,464	0,475	0,220	0,152	0,672	0,754
MIHPAU	0,361	0,200	0,192	0,205	0,377	0,259
NIHZUZ	0,480	0,657	0,324	0,287	0,532	0,708
TUPUYUY	0,176	0,115	0,188	0,275	0,424	0,501

TUTXOV	0,545	0,392	0,070	0,040	1,181	1,037
VEQFUS	0,460	0,406	0,333	0,337	0,572	0,458
ZZZARJ01	0,201	0,095	0,372	0,283	0,448	0,325

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A20: Erros médios absolutos, $EMA_{(Yb-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do Cambridge Structural Database, para cada um dos 44 complexos de Itérbio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Yb-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Yb-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Yb-L) (Å)
BEQTAS	0,322	0,319	0,244	0,220	0,403	0,502
BORVIN	0,098	0,067	0,051	0,024	0,569	0,876
BUVYEW01	0,224	0,079	0,347	0,261	0,427	0,309
CAQGAC	0,114	0,059	0,249	0,229	0,511	0,517
CETAYB	0,277	0,229	0,273	0,227	0,708	0,741
DIBKUU	0,079	0,049	0,141	0,108	0,499	0,676
DIYNNO	0,324	0,177	0,371	0,212	0,558	0,495
EBUWAZ	0,798	0,960	0,284	0,242	0,729	0,835
EFIZUO	0,142	0,111	0,234	0,168	0,474	0,498
FEBGAU	0,623	0,317	0,740	0,457	0,759	0,449
FONQUU01	0,267	0,133	0,265	0,195	1,171	1,004
GAKYUM	0,299	0,193	0,338	0,286	0,427	0,397
GEIAYB10	0,390	0,316	0,320	0,221	0,703	0,814
HANDAB	0,213	0,145	0,239	0,210	0,599	0,596
HOJFAN	0,594	0,428	0,460	0,334	0,456	0,330
HOYKIP	0,837	1,214	0,553	0,665	0,373	0,478
IBIFII	0,422	0,265	0,341	0,277	0,377	0,261
IBIGAB	0,351	0,267	0,317	0,278	0,372	0,259
JEMROI	0,292	0,264	0,298	0,280	0,379	0,268
KITHEA	0,212	0,113	0,292	0,259	0,540	0,578
KOLGIB	0,146	0,082	0,203	0,191	0,324	0,355
LOEAYB10	0,840	0,745	0,323	0,279	0,724	0,727
METSAF	0,218	0,097	0,347	0,280	0,623	0,630
MIPTUA	0,452	0,397	0,329	0,345	0,564	0,449
NIJFER	0,479	0,657	0,322	0,286	0,527	0,703
OFOPII	0,732	0,685	0,310	0,265	0,601	0,580
OFOPOO	0,735	0,686	0,380	0,263	0,447	0,505
POHFAT	0,100	0,100	0,021	0,021	0,408	0,408
QALFIS	0,245	0,094	0,381	0,276	0,411	0,392
QAXYAP	0,173	0,113	0,245	0,218	0,552	0,556
QIVCAZ	0,152	0,106	0,167	0,121	0,723	0,763
QOZVUW	0,168	0,080	0,225	0,159	0,460	0,373
RAMXEI	0,508	0,332	0,242	0,249	0,480	0,459
RENXIR	0,320	0,206	0,270	0,147	0,430	0,315
ROGRIO	0,353	0,298	0,286	0,235	0,479	0,450
TEBHUD	0,518	0,647	0,235	0,232	0,597	0,738
VELSAG	0,407	0,276	0,182	0,126	0,832	0,801
VIWDIO	0,223	0,211	0,211	0,206	0,458	0,453
WATZEW	8,380	4,943	0,307	0,285	2,731	2,120
XEWVUQ	0,330	0,231	0,328	0,251	0,693	0,652

XEWZOO	0,241	0,185	0,270	0,282	0,485	0,509
XOHVEV	0,129	0,106	0,201	0,171	0,840	0,674
YENRAK	0,305	0,312	0,273	0,247	0,539	0,470
YIZHUK	0,141	0,098	0,320	0,229	0,451	0,330

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

Tabela A21: Erros médios absolutos, $EMA_{(Lu-L)s}$ e $EMAs$, para o método PCC, em comparação com os respectivos valores cristalográficos experimentais, obtidos do *Cambridge Structural Database*, para cada um dos 30 complexos de Lutécio (III).

Estrutura	PCC/AM1		PCC/PM3		PCC/PM6	
	EMA (Å)	EMA _(Lu-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Lu-L) (Å)	EMA (Å)	EMA _(Lu-L) (Å)
BAGBUH	0,157	0,095	0,290	0,263	1,156	1,002
BORQEE	0,212	0,165	0,192	0,152	21,928	13,029
BUVVUJ	0,284	0,202	0,379	0,264	0,407	0,295
DICBUM	0,068	0,012	0,118	0,086	0,680	0,845
DICCAT	0,267	0,213	0,186	0,176	0,370	0,415
DIHZID	0,332	0,338	0,236	0,207	1,295	1,030
EFIZEY	0,095	0,037	0,258	0,243	0,695	0,592
EFIZOI	0,226	0,108	0,238	0,229	0,530	0,561
FEWKEX	0,275	0,164	0,310	0,317	0,425	0,414
FOPPOP	0,476	0,222	0,307	0,261	0,422	0,303
HELGUA	0,305	0,115	0,412	0,288	0,421	0,346
NIJHAP	0,839	0,694	0,653	0,410	0,606	0,605
POGWEN	0,296	0,260	0,294	0,266	0,345	0,232
POHDIZ	0,244	0,135	0,389	0,272	0,641	0,566
PUDTIR	0,672	0,600	0,295	0,232	0,875	0,870
QQQENA01	0,302	0,333	0,312	0,274	0,558	0,427
RADRIX	0,092	0,064	0,347	0,287	0,894	0,872
RADROD	0,083	0,054	0,216	0,141	0,920	0,853
SUDDOK	0,362	0,201	0,365	0,227	0,398	0,375
UFIROQ	0,136	0,122	0,195	0,157	0,428	0,424
VEQGAZ	0,439	0,393	0,443	0,423	0,552	0,445
XAWVAS	0,209	0,154	0,233	0,168	0,482	0,475
XECCRIG	0,263	0,204	0,346	0,258	0,887	0,823
XEPLUZ	0,755	0,713	0,199	0,192	1,577	2,585
XEWRAS	0,087	0,037	0,076	0,023	1,074	1,129
XEWREW	0,231	0,239	0,246	0,233	1,135	0,995
XEWWAX	0,244	0,225	0,218	0,156	0,496	0,578
XEWYIH	0,561	0,662	0,338	0,317	0,569	0,613
XONZOP	0,338	0,286	0,328	0,317	0,416	0,326
XONZOP	0,307	0,256	0,262	0,237	0,291	0,212

* Os nomes das estruturas foram atribuídas pelo *Cambridge Structural Database*.

ANEXO III (ARTIGO PUBLICADO NO JOURNAL OF CHEMICAL INFORMATION AND MODELING)

Would the Pseudocoordination Centre Method Be Appropriate To Describe the Geometries of Lanthanide Complexes?

Danilo A. Rodrigues, Nivan B. da Costa, Jr., and Ricardo O. Freire*

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

Received May 21, 2010

The correct prediction of the ground-state geometries of lanthanide complexes is an important step in the development of efficient light conversion molecular devices (LCMD). Considering this, we evaluate here the capability of semiempirical approaches and ab initio effective core potential (ECP) methodology in reproducing the coordination polyhedron geometries of lanthanide complexes. Initially, we compare the facility of two semiempirical approaches: Pseudocoordination centre method (PCC) and Sparkle model. In the first step, we considered only high-quality crystallographic structures and included 633 complexes, and in the last step, we compare the capability of two semiempirical approaches with ab initio/ECP calculations. Because this last methodology was found to be computationally very demanding, we further used a subset containing 91 high-quality crystallographic structures. A total of 91 ab initio full geometry optimizations were performed. Our results suggest that only the semiempirical Sparkle model (hundreds of times faster) present accuracy similar to what can be obtained by present-day ab initio/ECP full geometry optimization calculations on such lanthanide complexes. In addition, it further indicates that the PCC approach has a poor prediction related to the coordination polyhedron geometries of lanthanide complexes.

INTRODUCTION

In the last three decades, the search for efficient light conversion molecular devices (LCMDs) based on lanthanide complexes has been a fascinating area of interest for many research groups. This interest comes from the fact that lanthanide complexes play a very important role in the design of new luminescent systems, such as electroluminescent devices,¹ liquid crystalline materials,² sensors,³ powerful catalysts for various organic transformations,⁴ and luminescent labels for specific biomolecule interactions.⁵ Because of the wide range of application, a great diversity of organic ligands have been strategically developed and used in the synthesis of new lanthanide complexes. However, the experimental design of these systems is a hard task.⁶ The main reasons are as follows: (i) the high cost of many reagents; (ii) the difficulty of characterization of many complexes; and (iii) the long time required in carrying out the synthesis and characterization of many structures.

An interesting alternative is the use of theoretical combinatorial chemistry, TCC, in the design of efficient luminescent devices.^{7,8} In the TCC procedure, the first step is the calculation of the ground-state geometry for all new structures proposed, which are used afterward to calculate the energies of the electronic excited states. The second step is the calculation of the intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4$, and 6), which requires the spherical coordinates of the coordination polyhedron, the excited states energies, and the R_L , the distance from the donor state located at the organic ligands and the lanthanide ion nucleus. The third step is the calculation of the energy transfer and back-transfer rates, which requires the previously calculated intensity parameters

Ω_λ . These quantities are also used to calculate the radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates. The last step is the calculation of the efficiency (η) and quantum yield (q), which in turn requires the energy transfer and back-transfer rates, the A_{rad} and A_{nrad} values. All equations and methods involved in this procedure are widely discussed in the literature.^{9–12}

It is clear from the procedure described above that the correct calculation of the ground state geometry of the complex is essential to correctly predict spectroscopic properties.^{13–16} As the processing capacity of modern computers has greatly improved, quantum chemical methods are being increasingly used to perform this kind of calculation. Nowadays, there are two different quantum chemical approaches to calculate the ground-state geometries of lanthanide complexes: (i) ab initio methodologies, which use effective core potentials (ECPs) for lanthanide atoms^{17,18} and demand relatively high computational efforts; and (ii) semiempirical models, which are less computationally demanding but lose accuracy as compared to the first ones. Among the semiempirical models, two are more frequently used in the study of lanthanides: (i) the Sparkle model¹⁹ and the pseudocoordination centre method (PCC).^{20,21}

The Sparkle model was developed in 1994²² and was further improved.²³ Recently, we developed a new paradigm for lanthanide complex semiempirical calculations, called Sparkle/AM1,^{19,24–32} Sparkle/PM3,^{33–39} and Sparkle/PM6,⁴⁰ based on a more sophisticated parametrization scheme. All Sparkle models are now implemented in the MOPAC2009 package.⁴¹

Ottone and co-workers²⁰ proposed the replacement of the trivalent lanthanide ion (Ln^{3+}) by “equivalent” ions such as Al^{3+} or Ga^{3+} in the PCC method as an alternative to the Sparkle model. In their procedure, the structure of the

* Corresponding author phone: +55 79 2105-6652; fax: +55 79 2105-6651; e-mail: rfreire@ufs.br.

complexes was afterward optimized using PM3 Hamiltonian. Although the PCC approach does not distinguish among the lanthanide ions, the authors stated that they can be replaced by the same “equivalent” ion. On the other hand, the Sparkle model indeed distinguishes the lanthanide ion because it is specifically parametrized for each lanthanide ion. The Sparkle model neglects the explicit treatment of all electrons in an analogous way as the core electrons are treated by other semiempirical methods. Besides, the validation procedures applied after parametrization of each trivalent lanthanide ion^{19,24–39,44} evidenced that it was possible to develop a model to calculate the ground-state geometry of lanthanide complexes with high accuracy.

In a recent paper,⁴⁵ we evaluated the performance of ab initio/ECP as well as Sparkle methods in the structure prediction of relatively large lanthanide complexes. In this detailed study, we considered 52 different complexes of Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺, and we found out that Sparkle/AM1 calculations are very accurate in geometry calculations, being quite competitive with ab initio/ECPs methods although hundreds of times faster.^{19,34,44} Moreover, the results also show that the RHF/STO-3G/ECP appears to be the most efficient model for coordination polyhedron crystallographic geometry predictions. In contrast to what would be normally expected, we observed that either an increase in the basis set or inclusion of electron correlation, or both, consistently enlarged the deviations and aggravated the quality of the predicted coordination polyhedron geometries.

Here, we aimed to evaluate the accuracies of the quantum chemical methods in reproducing the coordination polyhedron of lanthanide complexes from calculations on the isolated single lanthanide complex ion. In the first stage, we compared the two semiempirical approaches (PCC method and Sparkle model). For this, we considered 633 different structures containing all lanthanide ions. In the second stage, we compared the two semiempirical approaches with the ab initio methodology. However, we then considered 91 complexes of all trivalent lanthanide ions except trivalent Pm ion.^{32,34}

METHODOLOGY

We first studied only semiempirical approaches, considering 633 different lanthanide complexes containing all lanthanide ions except Pm³⁺.^{32,34} The experimental crystallographic structures used were all taken from the Cambridge Structural Database, CSD,^{46–48} choosing only high-quality structures, that is, structures with *R* factors less than 5%. The RM1 Hamiltonian⁴⁹ was not considered in this work because currently it is only parametrized for 10 atoms. All semiempirical calculations were performed using the MO-PAC 2009 package.⁴¹ For the Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, and Sparkle/PM6 models, we use the keyword “Sparkle”. In the PCC calculations, we only replaced the lanthanide ion in all 633 complexes by Al³⁺ and calculated each structure with the AM1, PM3, and PM6 Hamiltonian.

In the second stage, we compared the semiempirical approaches with the ab initio/ECP methodology. All ab initio calculations have been accomplished using the Gaussian 98 software,⁵⁰ and the crystallographic geometry was used as the starting point. For all lanthanides, we used the quasi-

relativistic effective core potential (ECP) of Dolg et al.^{17,18} and the related [5s4p3d] - GTO valence basis set. This ECP includes 46 + 4fⁿ electrons in the core, allowing the outermost 11 electrons to be treated explicitly. We choose the STO-3G basis set because we have found out elsewhere⁴⁵ that RHF/STO-3G with Dolg et al. ECPs^{17,18} appeared to be the most efficient model for coordination polyhedron crystallographic geometry predictions from isolated lanthanide complexes.

Because of the high computational costs involved in this stage, we performed a standard cluster analysis and classified these complexes according to their predominant type of ligands. After that, a subset was then chosen to constitute the test set as a “basis” of chemical environments, with the idea of being capable of spanning any type of ligand environment a trivalent lanthanide ion may be subjected to, with directly coordinated heteroatoms. The cluster analysis was run with Statistica software, using the Euclidean distances with complete linkage to cluster the complexes. The subset chosen for each lanthanide ion is presented in the Supporting Information.

In the two stages we used the unsigned mean error (eq 1) in the comparisons between crystallographic and calculated coordination polyhedron geometries. The UME’s average was used to evaluate and compare the competence of each methodology.

$$\text{UME}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} |R_{i,j}^{\text{CSD}} - R_{i,j}^{\text{calc}}| \quad (1)$$

where *n* is the number of ligand atoms directly coordinating the lanthanide ion. Two cases have been evaluated: (i) UME’s involving the interatomic distances *R_j* between the lanthanide ion and the atoms of the coordination polyhedron, as well as the interatomic distances *R_j* between all atoms of the coordination polyhedron; and (ii) UME_(Ln-L)’s involving only the interatomic distances *R_j* between the lanthanide ion and the atoms of the coordination polyhedron, which is important in the lanthanide spectroscopic properties calculations, and consequently in the design of efficient luminescent devices based on lanthanide complexes.

RESULTS AND DISCUSSION

The Semiempirical Approaches: Sparkle Model versus PCC Approach. Figure 1 shows UME for all interatomic distances between the lanthanide ion and the ligand atoms as well as interatomic distances between all ligand atoms of the coordination polyhedron. We can observe the UME of each semiempirical approach for each lanthanide ion. As can be seen from Figure 1, the Sparkle models are the more accurate in the prediction of the crystallographic coordination polyhedron of lanthanide complexes. Moreover, we can observe that the PCC approach presents high UME values in the prediction of the crystallographic coordination polyhedron of europium and terbium complexes (it appears more clearly for PM6 and AM1), which are the complexes more commonly used as luminescent molecular devices.

Figure 2 shows the average of all UME’s observed for each semiempirical approach. This graph indicates more clearly that the Sparkle model is much more accurate than the PCC approach to predict the crystallographic coordination

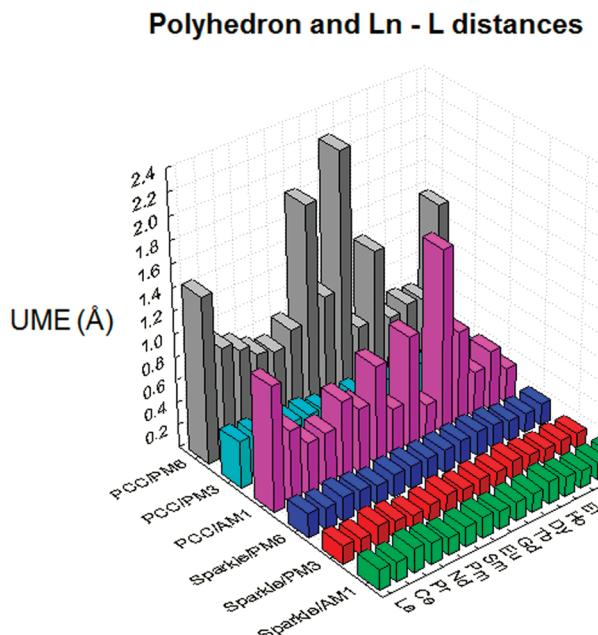


Figure 1. Unsigned mean error (UME) of each semiempirical approach for each lanthanide ion considering all interatomic distances between the lanthanide ion and the ligand atoms, as well as interatomic distances between all ligand atoms of the coordination polyhedron.

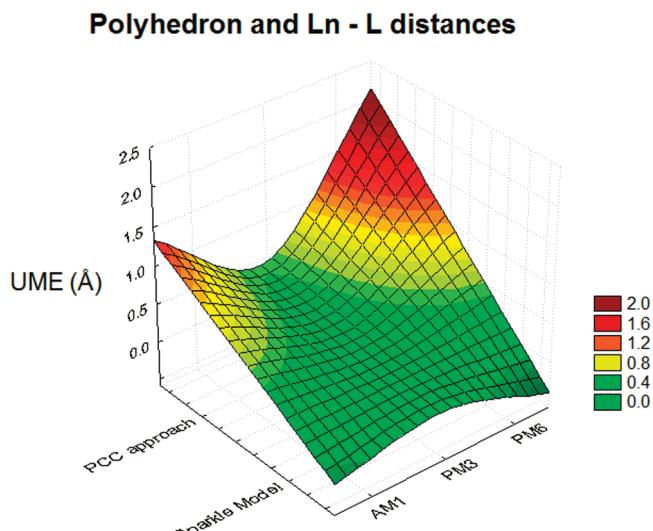


Figure 2. Graphical visualization of unsigned mean errors, UME's, involving not only the interatomic distances between the lanthanide ion and the ligand atoms of the coordination polyhedron, but also the interatomic distances between all ligand atoms of the coordination polyhedron obtained from each semiempirical approach.

Polyhedron of lanthanide complexes. As a rule, the Sparkle model is 4 times more accurate than the best PCC approach (PCC/PM3). As mentioned in the Introduction, the geometry of the coordination polyhedron, more precisely the Ln–L distances, is essential to correctly predict many spectroscopic properties of lanthanide complexes, so the data suggest the Sparkle model is more suitable to study lanthanide complexes, especially europium and terbium complexes.

The same tendency observed in Figure 1 is also observed in Figure 3, where we consider only Ln–L distances. The lowest UME_(Ln–L) is observed when the Sparkle/AM1 model is used to predict the polyhedron of holmium complexes (UME_(Ho–L) = 0.054 Å), while the highest UME_(Ln–L) is observed when the PCC/PM6 is used to predict the polyhe-

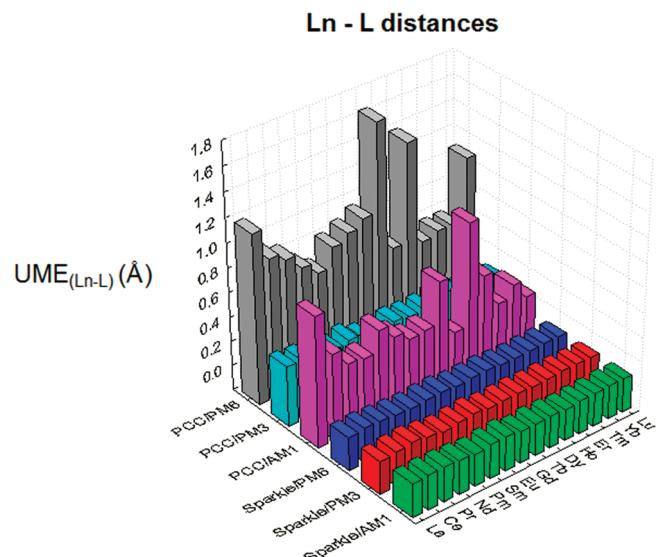


Figure 3. Unsigned mean error (UME_(Ln–L)) of each semiempirical approach for each lanthanide ion considering all interatomic distances between the lanthanide ion and the ligand atoms.

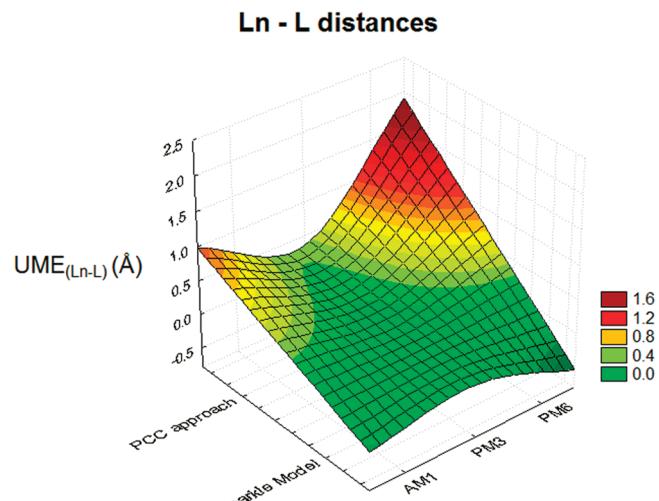


Figure 4. Graphical visualization of average unsigned mean errors, UME_(Ln–L)'s, involving only the interatomic distances between the lanthanide ion and the ligand atoms of the coordination polyhedron obtained from each semiempirical approach.

dron of europium complexes (UME_(Eu–L) = 1.664 Å). These values can be found in Table S2 (Supporting Information).

Figure 4 shows the average of all 15 UME_(Ln–L)'s observed for each semiempirical approach. Once again, we can note that the Sparkle model is much more accurate than the PCC approach. The worst Sparkle model (average UME_(Ln–L)'s = 0.074 Å) is 3.5 times more accurate than the best PCC approach (average UME_(Ln–L)'s = 0.259 Å). These values are also present in the Supporting Information (Table S2). The UME for specific distances such as Ln–Ln, Ln–O, and Ln–N can be found in Tables S3–S5 in the Supporting Information.

In some recent works,^{33–39} we have shown that for all 15 lanthanide ions the interatomic distance deviations obtained from Sparkle models follow a gamma distribution within a 95% level of confidence, indicating that these errors appear to be random around a mean, freeing the model from systematic errors, at least within the validation set.

The question is: Do the interatomic distance deviations obtained from PCC approaches also follow a gamma distribution within a 95% level of confidence?

The quality of a gamma distribution fitting can be evaluated using the one-sample nonparametric Kolmogorov–Smirnov test⁵¹ to verify statistically whether the distribution of the UME values is really a gamma distribution indexed by the estimated parameters. In this case, the null hypothesis is that the UME values do follow that gamma distribution. For the null hypothesis not to be rejected at the usual level of 5%, the *p*-value of the test must thus be larger than 0.05. Also, the higher is the *p*-value, whose maximum possible value is 1, the higher is the probability that the UME's are random, the more the Sparkle model captured the deterministic aspects of the problem, and the more justifiable is the use of the statistical tools employed here.

If the *p*-value is indeed larger than 0.05, then one can compute, from the gamma distribution fit, the probability of the UME, for an arbitrary lanthanide complex, to belong to an interval.

Once the Sparkle models have been evaluated in previous works,^{33–39} we now examine results for PCC approaches. In Table 1, where we consider UME's of the interatomic distances R_j between the lanthanide central ion and the atoms of the coordination polyhedron, as well as all the interatomic distances R_j between all atoms of the coordination polyhedron, we can observe that only the PCC/PM3 approach follows a gamma distribution within a 95% level of confidence for all 15 trivalent lanthanide ions. The PCC/AM1 approach shows eight *p*-values larger than 0.05, and PCC/PM6 shows only five.

In Table 2, where we consider UME_(Ln–L)'s involving only the interatomic distances R_j between the lanthanide central ion and the atoms of the coordination polyhedron, we can observe that all PCC approaches have at least one trivalent lanthanide ion, and one *p*-value smaller than 0.05.

In Tables 1 and 2, we can also observe the means and variances for UME and UME_(Ln–L). The high values of

variances corroborate the fact that the PCC approaches are inappropriate for prediction of coordination polyhedron geometries of lanthanide complexes.

The Semiempirical versus Ab Initio Methodology.

Recently, we studies the ability of various model chemistries, based on the ECP by Dolg et al.,^{17,18} in reproducing the coordination polyhedron crystallographic geometries of lanthanide complexes from calculations on the isolated single lanthanide complex ion.⁴⁵ Using the [Eu(H₂O)₆]³⁺ complex, this study demonstrated that the more accurate ab initio methodology is the RHF/STO-3G with Dolg et al.^{17,18} ECPs. Thus, at that time, we considered 52 different complexes of Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺, in the comparison between RHF/ECP/STO-3G methodology and the Sparkle model.

Now we will compare all semiempirical approaches (Sparkle models and PCC) with the ab initio RHF/ECP/STO-3G methodologies. For this, in this stage, we performed a total of 91 ab initio full geometry optimizations on 91 complexes of fourteen different lanthanide ions to confirm our findings.

Figure 5 presents the UME_(Ln–L)'s and UME's for all methodologies considered. Once again, the results corroborate that the PCC/PM6 is completely inadequate to predict the crystallographic coordination polyhedron of lanthanide complexes. The PCC/AM1 and PCC/PM3 approaches also present high UME's when compared to both Sparkle and ab initio methodology. We also note that the Sparkle models present accuracy similar to what can be obtained by present-day ab initio effective core potential full geometry optimization calculations on such lanthanide complexes.

Tables 3 and 4 display the UME's and UME_(Ln–L)'s, for each methodology, obtained considering the subsets chosen for each lanthanide trivalent ion. The mean values used to plot Figure 5 are also presented.

Table 1. Means and Variances of the Gamma Distribution Fits for the UME's Computed for the N Complexes for Each Trivalent Lanthanide Ion Using the PCC Approach^a

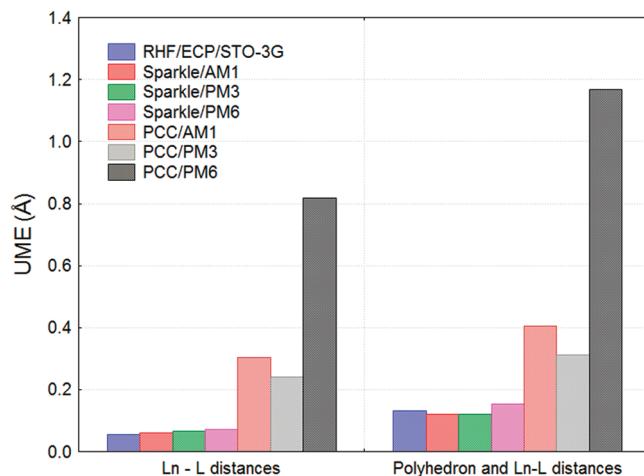
ion	<i>N</i> ^b	polyhedron and Ln–L distances (Å)								
		AM1			PM3			PM6		
		mean (Å)	variance (Å ²)	<i>p</i> -value ^c	mean (Å)	variance (Å ²)	<i>p</i> -value	mean (Å)	variance (Å ²)	<i>p</i> -value
La ³⁺	73	1.101	24.286	2.5 × 10⁻⁸	0.407	0.037	0.291	1.459	7.979	2.6 × 10⁻⁴
Ce ³⁺	36	0.647	0.736	0.046	0.392	0.014	0.371	0.955	0.271	0.022
Pr ³⁺	47	0.470	0.051	0.705	0.375	0.010	0.740	0.867	0.102	0.263
Nd ³⁺	57	0.488	0.132	0.072	0.372	0.009	0.266	0.765	0.105	0.048
Pm ³⁺	15	0.695	1.308	0.160	0.367	0.017	0.960	0.726	0.239	0.019
Sm ³⁺	37	0.561	0.624	0.008	0.328	0.017	0.347	0.851	0.219	0.041
Eu ³⁺	88	0.865	11.813	3.4 × 10⁻¹¹	0.304	0.009	0.454	1.868	36.689	2.9 × 10⁻⁹
Gd ³⁺	64	0.423	0.050	0.176	0.328	0.008	0.660	1.012	2.016	1.2 × 10⁻⁴
Tb ³⁺	35	0.985	11.457	0.001	0.310	0.010	0.839	2.205	37.185	1.7 × 10⁻⁵
Dy ³⁺	26	0.316	0.022	0.923	0.329	0.013	0.924	0.611	0.042	0.244
Ho ³⁺	28	1.609	41.183	7.8 × 10⁻⁵	0.354	0.011	0.805	1.218	8.758	0.001
Er ³⁺	38	0.828	5.723	2.5 × 10⁻⁴	0.335	0.006	0.941	0.565	0.033	0.240
Tm ³⁺	15	0.404	0.048	0.894	0.290	0.008	0.434	0.621	0.072	0.453
Yb ³⁺	44	0.527	1.511	0.056	0.289	0.013	0.114	0.600	0.134	0.131
Lu ³⁺	30	0.305	0.037	0.721	0.289	0.012	0.894	1.382	15.160	0.004

^a The last column shows the *p*-values of the one-sample non-parametric Kolmogorov-Smirnov tests⁵¹ carried out for each lanthanide ion, to verify statistically that its value is above 0.05, indicating that the distribution of the UME values can indeed be represented by a gamma distribution indexed by the estimated mean and variance. ^b *N* refers to the number of complexes used in the comparison. ^c The *p*-values below 0.05 are in bold. This indicates that the errors do not appear to be random around a mean, and so the model is not free of systematic errors.

Table 2. Means and Variances of the Gamma Distribution Fits for the UME_(Ln-L)'s Computed for the N Complexes for Each Trivalent Lanthanide Ion Using the PCC Approach^a

ion	N^b	Ln-L distances (Å)								
		AM1			PM3			PM6		
		mean (Å)	variance (Å ²)	p-value ^c	mean (Å)	variance (Å ²)	p-value	mean (Å)	variance (Å ²)	p-value
La ³⁺	73	0.868	10.980	2.8 × 10⁻⁵	0.290	0.019	0.042	1.189	0.653	0.299
Ce ³⁺	36	0.506	0.345	0.189	0.283	0.011	0.588	0.938	0.245	0.970
Pr ³⁺	47	0.369	0.054	0.099	0.267	0.006	0.319	0.875	0.140	0.367
Nd ³⁺	57	0.357	0.086	0.022	0.259	0.005	0.553	0.756	0.081	0.275
Pm ³⁺	15	0.530	0.770	0.318	0.279	0.008	0.816	0.657	0.143	0.713
Sm ³⁺	37	0.421	0.372	0.050	0.236	0.010	0.381	0.814	0.142	0.986
Eu ³⁺	88	0.877	15.945	3.0 × 10⁻¹⁰	0.227	0.007	0.459	1.664	28.022	2.9 × 10⁻⁹
Gd ³⁺	64	0.359	0.060	0.169	0.260	0.008	0.423	0.941	0.910	0.026
Tb ³⁺	35	0.695	4.758	0.019	0.245	0.020	0.224	1.656	15.121	5.2 × 10⁻⁵
Dy ³⁺	26	0.223	0.030	0.161	0.270	0.014	0.457	0.591	0.055	0.704
Ho ³⁺	28	1.063	15.804	0.003	0.284	0.014	0.562	1.397	15.393	0.003
Er ³⁺	38	0.582	2.552	0.004	0.277	0.005	0.550	0.539	0.040	0.351
Tm ³⁺	15	0.297	0.051	0.835	0.245	0.005	0.140	0.577	0.055	0.954
Yb ³⁺	44	0.395	0.558	0.047	0.239	0.010	0.054	0.575	0.090	0.646
Lu ³⁺	30	0.243	0.037	0.938	0.236	0.007	0.234	1.074	5.297	0.011

^a The last column shows the *p*-values of the one-sample non-parametric Kolmogorov–Smirnov tests,⁵¹ carried out for each lanthanide ion, to verify statistically that its value is above 0.05, indicating that the distribution of the UME_(Ln-L) values can indeed be represented by a gamma distribution indexed by the estimated mean and variance. ^b *N* refers to the number of complexes used in the comparison. ^c The *p*-values below 0.05 are in bold. This indicates that the errors do not appear to be random around a mean, and so the model is not free of systematic errors.

**Figure 5.** Average UME's and UME_(Ln-L)'s (in Å), obtained from semiempirical PCC and Sparkle models and ab initio/ECP.**Table 3.** Unsigned Mean Errors, UME's, of the Interatomic Distances R_j between the Lanthanide Central Ion and the Atoms of the Coordination Polyhedron, as Well as All the Interatomic Distances R_j between All Atoms of the Coordination Polyhedron Obtained Considering the Subsets Chosen for Each Lanthanide Trivalent Ion

	polyhedron and Ln-L distances (Å)								
	Sparkle			PCC			RHF/STO-3G		
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6	Dolg et al. ¹⁷ ECPs		
La ³⁺	0.135	0.112	0.194	0.386	0.328	1.744	0.128		
Ce ³⁺	0.119	0.105	0.147	0.543	0.444	1.357	0.171		
Pr ³⁺	0.110	0.124	0.147	0.467	0.293	0.919	0.072		
Nd ³⁺	0.125	0.121	0.148	0.693	0.330	1.148	0.149		
Sm ³⁺	0.083	0.102	0.152	0.521	0.318	0.680	0.114		
Eu ³⁺	0.122	0.154	0.142	0.270	0.217	0.828	0.119		
Gd ³⁺	0.100	0.096	0.111	0.288	0.288	0.855	0.116		
Tb ³⁺	0.110	0.117	0.126	0.548	0.221	4.576	0.164		
Dy ³⁺	0.136	0.136	0.202	0.271	0.315	0.696	0.166		
Ho ³⁺	0.175	0.161	0.176	0.288	0.292	0.700	0.131		
Er ³⁺	0.123	0.136	0.203	0.333	0.304	0.606	0.153		
Tm ³⁺	0.138	0.127	0.166	0.338	0.328	0.764	0.141		
Yb ³⁺	0.099	0.115	0.132	0.409	0.371	0.682	0.138		
Lu ³⁺	0.107	0.097	0.116	0.315	0.316	0.816	0.084		
mean	0.120	0.122	0.154	0.405	0.312	1.169	0.132		

Table 4. Unsigned Mean Errors, UME_(Ln-L)'s, Involving Only the Interatomic Distances R_j between the Lanthanide Central Ion, Ln, and the Atoms of the Coordination Polyhedron, L, Obtained Considering the Subsets Chosen for Each Lanthanide Trivalent Ion

	Ln-L distances (Å)						
	Sparkle			PCC			
	AM1	PM3	PM6	AM1	PM3	PM6	
La ³⁺	0.060	0.063	0.073	0.278	0.240	1.532	0.051
Ce ³⁺	0.072	0.067	0.075	0.463	0.363	1.200	0.072
Pr ³⁺	0.055	0.062	0.061	0.367	0.201	0.926	0.033
Nd ³⁺	0.058	0.056	0.067	0.533	0.229	1.116	0.060
Sm ³⁺	0.075	0.080	0.095	0.427	0.252	0.600	0.069
Eu ³⁺	0.046	0.060	0.052	0.138	0.148	0.756	0.042
Gd ³⁺	0.051	0.054	0.058	0.203	0.220	0.713	0.047
Tb ³⁺	0.043	0.049	0.055	0.431	0.152	0.816	0.048
Dy ³⁺	0.067	0.076	0.090	0.178	0.270	0.605	0.050
Ho ³⁺	0.055	0.066	0.073	0.232	0.243	0.661	0.065
Er ³⁺	0.060	0.060	0.076	0.221	0.227	0.531	0.046
Tm ³⁺	0.071	0.079	0.085	0.223	0.269	0.686	0.060
Yb ³⁺	0.076	0.071	0.079	0.286	0.274	0.580	0.075
Lu ³⁺	0.055	0.067	0.067	0.261	0.279	0.715	0.042
mean	0.060	0.065	0.072	0.303	0.241	0.817	0.054

CONCLUSIONS

After this systematic and detailed study involving 633 different lanthanide complexes, we can conclude that the PCC approaches are inefficient to reproduce the crystallographic coordination polyhedron of lanthanide complexes. The high UME's observed, along with the statistic tests, suggest that the use of geometries calculated with the PCC approach is not recommended in the study of spectroscopic properties that strongly depend on the coordinates of the coordination polyhedron.

The results also confirmed that the Sparkle models (hundreds of times faster) present accuracy similar to what can be obtained by present-day ab initio/ECP full geometry optimization calculations on such lanthanide complexes. In this sense, the semiempirical Sparkle model in association with other theoretical methodologies can be used as a reliable tool in the study of spectroscopic properties⁹ and/or in the design of new luminescent complexes.

ACKNOWLEDGMENT

We appreciate the financial support from the following Brazilian agencies, institutes, and networks: CNPq, CAPES, FAPITEC-SE, INAMI, and RENAMI. We are also grateful to CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho), at Campinas, Brazil, and to Prof. AEA Paixão for the use of the software Statistica. Finally, we gratefully acknowledge the Cambridge Crystallographic Data Centre for the Cambridge Structural Database.

Supporting Information Available: Additional tables comparing the semiempirical approaches with respect to various classes of coordinating bonds and tables containing UME_(Ln-L)'s and UME's for all 633 complexes of the validation set. A detailed tutorial about calculations using the Sparkle model in MOPAC 2009 package is available via the Internet at <http://www.sparkle.pro.br>. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES AND NOTES

- Kido, J.; Okamoto, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357–2368.
- Binnemanns, K.; Gorller-Walrand, C. Lanthanide-Containing Liquid Crystals and Surfactants. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2303–2345.
- Brunet, E.; Juanes, O.; Rodriguez-Ubis, J. C. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications. *Curr. Chem. Biol.* **2007**, *1*, 11–39.
- Molander, G. A.; Romero, J. A. C. Lanthanocene Catalysts in Selective Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161–2185.
- Thunus, L.; Lejeune, R. Overview of Transition Metal and Lanthanide Complexes as Diagnostic Tools. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 125–155.
- Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S. Strategies for the Design of Luminescent Lanthanide(III) Complexes and Their Photonic Applications. *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, *5*, 183–202.
- Freire, R. O.; Silva, F.; Rodrigues, M. O.; de Mesquita, M. E.; Junior, N. B. Design of Europium(III) Complexes with High Quantum Yield. *J. Mol. Model.* **2005**, *12*, 16–23.
- Freire, R. O.; Albuquerque, R. Q.; Junior, S. A.; Rocha, G. B.; de Mesquita, M. E. On the Use of Combinatory Chemistry to the Design of new Luminescent Eu³⁺ Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *405*, 123–126.
- Rodrigues, M. O.; da Costa, N. B.; de Simone, C. A.; Araujo, A. A. S.; Brito-Silva, A. M.; Paz, F. A. A.; de Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Freire, R. O. Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂]·4H₂O. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4204–4212.
- Lima, P. P.; Nobre, S. S.; Freire, R. O.; Junior, S. A.; Sa Ferreira, R. A.; Pischel, U.; Malta, O. L.; Carlos, L. D. Energy Transfer Mechanisms in Organic-inorganic Hybrids Incorporating Europium(I-II): A Quantitative Assessment by Light Emission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17627–17634.
- de Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Oliveira, F. C.; Freire, R. O.; Junior, N. B. C.; de Sa, G. F. Synthesis, Spectroscopic Studies and Structure Prediction of the New Tb(3-NH₂PIC)(3).3H₂O Complex. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 292–295.
- da Costa, N. B.; Freire, R. O.; dos Santos, M. A. C.; Mesquita, M. E. Sparkle Model and Intensity Parameters of the Eu(3-amino-2-carboxypyridine-N-oxide)(3)H₂O Complex. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, *545*, 131–135.
- Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Freire, R. O. 3-Phenyl-4-aryl-5-isoxazolonate Complexes of Tb³⁺ as Promising Light-conversion Molecular Devices. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 393–396.
- Pavithran, R.; Kumar, N. S. S.; Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Junior, S. A.; Freire, R. O. 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate Complex of Eu³⁺ with Tri-n-octylphosphine Oxide as a Promising Light-conversion Molecular Device. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2184–2192.
- de Mesquita, M. E.; Silva, F.; Albuquerque, R. Q.; Freire, R. O.; da Conceicao, E. C.; da Silva, J. E. C.; Junior, N. B. C.; de Sa, G. F. Eu(III) and Gd(III) Complexes with Pirazine-2-carboxylic acid: Luminescence and Modelling of the Structure and Energy Transfer Process. *J. Alloys Compd.* **2004**, *366*, 124–131.
- de Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Junior, N. B. C.; Freire, R. O.; Silva, F.; de Sa, G. F. Synthesis, Sparkle Model, Intensity Parameters and Spectroscopic Studies of the New Eu(fod)(3)phen-NO Complex. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 183–188.
- Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted Ab initio Pseudopotentials for the Rare-earth Elements. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730–1734.
- Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. Energy-Adjusted Pseudopotentials for the Rare-earth Elements. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173–194.
- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3299–3310.
- Ottonelli, M.; Izzo, G. M. M.; Rizzo, F.; Musso, G.; Dellepiane, G.; Tubino, R. Semiempirical Study of the Electronic and Optical Properties of the Er(8-hydroxyquinolate)(3) Complex. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19249–19256.
- Ottonelli, M.; Musso, G. F.; Rizzo, F.; Dellepiane, G.; Porzio, W.; Destri, S. Quantum Chemical Prediction of Antennae Structures in Lanthanide Complexes. *Mater. Sci. Eng., B* **2008**, *146*, 50–53.
- de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B.; Simas, A. M.; de Sa, G. F. Sparkle Model for the Quantum-Chemical AM1 Calculation of Europium Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 349–353.
- Rocha, G. B.; Freire, R. O.; da Costa, N. B.; de Sa, G. F.; Simas, A. M. Sparkle Model for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2346–2354.
- da Costa, N. B.; Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/AM1 Modeling of Holmium (III) Complexes. *Polyhedron* **2005**, *24*, 3046–3051.
- Freire, R. O.; da Costa, N. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Modeling Lanthanide Coordination Compounds: Sparkle/AM1 Parameters for Praseodymium (III). *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4099–4102.
- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Modeling Lanthanide Complexes: Sparkle/AM1 Parameters for Ytterbium (III). *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1524–1528.
- da Costa, N. B.; Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle Model for the AM1 Calculation of Dysprosium (III) Complexes. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 831–835.
- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Modeling Rare Earth Complexes: Sparkle/AM1 Parameters for Thulium(III). *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 61–65.
- Freire, R. O.; do Monte, E. V.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. AM1 Sparkle Modeling of Er(III) and Ce(III) Coordination Compounds. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2584–2588.
- Freire, R. O.; da Costa, N. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/AM1 Structure Modeling of Lanthanum (III) and Lutetium (III) Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5897–5900.
- Bastos, C. C.; Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle Model for AM1 Calculation of Neodymium(III) Coordination Compounds. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *177*, 225–237.
- Freire, R. O.; da Costa, N. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/AM1 Parameters for the Modeling of Samarium(III) and Promethium(III) Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 64–74.
- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Modeling Rare Earth Complexes: Sparkle/PM3 Parameters for Thulium(III). *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 138–141.
- Freire, R. O.; da Costa, N. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/PM3 Parameters for the Modeling of Neodymium(III), Promethium(III), and Samarium(III) Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1588–1596.
- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/PM3 Parameters for Praseodymium(III) and Ytterbium(III). *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *441*, 354–357.
- da Costa, N. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Rocha, G. B. Structure Modeling of Trivalent Lanthanum and Lutetium Complexes: Sparkle/PM3. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5015–5018.
- Simas, A. M.; Freire, R. O.; Rocha, G. B. Lanthanide Coordination Compounds Modeling: Sparkle/PM3 Parameters for Dysprosium (III), Holmium (III) and Erbium (III). *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1952–1956.
- Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/PM3 for the Modeling of Europium(III), Gadolinium(III), and Terbium(III) Complexes. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1638–1645.
- Simas, A. M.; Freire, R. O.; Rocha, G. B. Cerium (III) Complexes Modeling with Sparkle/PM3. *Lect. Notes Comput. Sci.* **2007**, *4488*, 312–318.
- Freire, R. O.; Simas, A. M. Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2019–2023.
- Stewart, J. J. P. *MOPAC2009, Version 10.060W*; Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, 2009; <http://openmopac.net/MOPAC2009.html>, accessed March 21, 2010.

- (42) Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Method. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
- (43) Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. 2. Applications. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221–264.
- (44) 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. *J. Lumin.* **2005**, *111*, 81–87.
- (45) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Lanthanide Complex Coordination Polyhedron Geometry Prediction Accuracies of Ab initio Effective Core Potential Calculations. *J. Mol. Model.* **2006**, *12*, 373–389.
- (46) Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
- (47) Orpen, G. Applications of the Cambridge Structural Database to Molecular Inorganic Chemistry. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 398–406.
- (48) Allen, F. H.; Motherwell, W. D. S. Applications of the Cambridge Structural Database in Organic Chemistry and Crystal Chemistry. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 407–422.
- (49) Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P. RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1101–1111.
- (50) 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.
- (51) Conover, W. J. Statistics of the Kolmogorov-Smirnov type. In *Practical Nonparametric Statistics*, 3rd ed.; Wiley, B., II Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1999; pp 428–473.

CI100205C