

Estudo teórico químico-quântico das propriedades geométricas e físico-químicas das Ftalocianinas de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Sc, Ti, VO

Por Ademir Camargo, Hamilton Napolitano e Solemar Oliveira

As ftalocianinas constituem uma importante classe de materiais orgânicos com interessantes propriedades eletroativas e fotoativas, as quais são intensamente utilizadas como pigmentos na coloração de plásticos e tecidos, catalisadores, no desenvolvimento de sensores de gases e na terapia fotodinâmica. Neste artigo, são discutidos os resultados dos cálculos teóricos usando a teoria do funcional da densidade (DFT) e o método semiempírico INDO/s para os complexos for CoPc, CrPc, CuPc, MnPc, NiPc, FePc, ScPc^{I+}, TiOPc, VOPc and CuTBP. Os cálculos das frequências vibracionais, juntamente com os respectivos assinalamentos, foram realizados usando o nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G* com o programa g98. A análise populacional e os espectros de UV/visível foram obtidos com o método semiempírico INDO/s implementado no programa ZINDO.

Palavras-chave: *Ftalocianinas, CoPc, CrPc, CuPc, MnPc, NiPc, FePc, ScPc^{I+}, TiOPc, VOPc, CuTBP*

Phthalocyanines (Pc) are an important class of electroactive and photoactive organic materials with a wide range of applications such as pigments for plastic and cloths, photoconductors, catalysts, gas sensors and photodynamic therapy (PDT). This work describes the calculation results using the DFT and INDO/s theories for CoPc, CrPc, CuPc, MnPc, NiPc, FePc, ScPc^{I+}, TiOPc, VOPc and CuTBP complexes. The vibrational frequencies and their assignments for CuPc and CuTBP were carried out using DFT/B3LYP/6-31G* theory with g98 program suite. The population analysis and UV/visible spectra were performed using the ZINDO program with INDO/s Hamiltonian.

Keywords: *Phthalocyanines, CoPc, CrPc, CuPc, MnPc, NiPc, FePc, ScPc^{I+}, TiOPc, VOPc, CuTBP*

Introdução

As metalofalocianinas (MPc) são complexos inorgânicos, não encontrados naturalmente, que apresentam alta simetria molecular com cerca de dezoito elétrons π . As MPc's apresentam um anel formado por átomos de N e C, que se alternam, e um átomo metálico (M) no centro do anel coordenando com os átomos de nitrogênios (veja Figura 1). São complexos muito estáveis tanto quimicamente quanto termicamente. São largamente utilizadas como corantes em plásticos/tecidos e em impressora de alta velocidade^{1,2,3,4,5,6,7,8}. As ftalocianinas também estão sendo intensivamente investigadas quanto à suas potencialidades como agentes em terapia fotodinâmica (PDT), – uma nova modalidade no tratamento do câncer^{9,10,11,12}. Neste caso, as ftalocianinas são absorvidas pelos tecidos e, posteriormente, são fotossensibilizadas (excitadas) usando *laser*, gerando radicais livres citotóxicos e oxigênio *singlete* ($^1\text{O}_2$), matando seletivamente as células cancerosas. São também utilizadas em semicondutores, fotocondutores, catalisadores e sensores para gases^{13,14,15}.

O presente trabalho tem por objetivo investigar, usando métodos de mecânica quântica molecular, as propriedades geométricas e físico-química das ftalocianinas de Fe Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sc, TiO, VO.

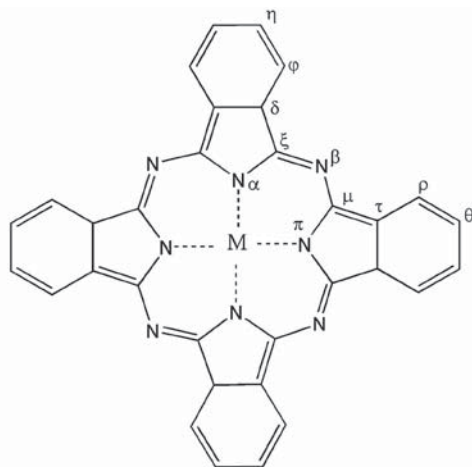


Figura 1: Metalofalocianinas (MPc)

Procedimento computacional

A teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*) com o funcional de troca e correlação B3LYP foi usada na investigação teórica da tetrabenzoporfirina de cobre (CuTBP) e da ftalocianina de cobre (CuPc). Neste estudo, empregaram-se os conjuntos de base 6-31G e 6-31G(d). Na investigação das demais metalofalocianinas usou-se o método semi-empírico INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) implementado no programa ZINDO^{16,17}. Este programa tem apresentado bons resultados para o cálculo de propriedades moleculares envolvendo a primeira fila dos metais de transição^{18,19,20}. A versão empregada foi a 3.5, usando a interface gráfica Cerius 3.8 desenvolvida pela *Molecular Simulation Inc.* (MSI). O Hamiltoniano empregado para a otimização molecular foi o ZINDO/1²¹, com a aproximação ROHF (*Restrict Open-Shell Hartree-Fock*) para os estados com multiplicidade maior do que o *singlete*. Para o estado *singlete*, foi usada a aproximação RHF (*Restrict Hartree-Fock*). As otimizações moleculares usando o programa ZINDO 3.8 foram feitas usando o algoritmo BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb Shanno) com o procedimento de atualização da Hessiana e com critério de convergência de 10^{-8} . Todos os cálculos de interações de configurações (CI – *Configuration Interaction*) foram feitos usando o hamiltoniano ZINDO/S²² com a mesma multiplicidade empregada durante a otimização. Para estados com multiplicidades maiores do que o *singlete*, foi usado o *Rummer CI*. A simetria foi incluída nos cálculos e somente monoexcitações foram usadas.

Resultados e discussões

TETRABENZOPORFIRINA DE COBRE (CuTBP) E FTALOCIANINA DE COBRE (CuPc)

As tetrabenzoporfirinas possuem os quatro nitrogênios N^β substituídos por átomos de carbono, *i.e.*, são porfirinas com quatro anéis benzênicos ligados aos quatro pirróis. A Tabela 1 mostra os parâmetros geométricos calculados para a CuPc e CuTBP usando o nível de

teoria B3LYP/6-31G(d). A nomenclatura adotada para os átomos é a mesma definida na Figura 1. Neste estudo, o cobre foi considerado em seu estado de oxidação +2, enquanto a ftalocianina e a tetraazobenzoporfirina foram consideradas como sendo diânions. Ambos os compostos apresentaram simetria D_{4H} .

Tabela 1: Parâmetros geométricos calculados para a CuPc e CuTBP usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). Na tabela, X=N no composto CuPc e X=C no composto CuTBP. As distâncias são dadas em *angstrom* e os ângulos em *graus*.

	CuPc	CuTBP
Cu...Plano	0,000	0,000
Cu – N ^α	1,954	2,030
N ^α – C ^ξ	1,375	1,377
C ^ξ – X ^β	1,325	1,383
C ^ξ – C ^δ	1,457	1,452
C ^δ – C ^φ	1,396	1,401
C ^φ – C ^η	1,394	1,390
C ^η – H	1,087	1,087
C ^φ – H	1,085	1,087
Cu...N ^α - C ^ξ	125,88	126,50
N ^α - C ^ξ - X ^β	127,66	124,12
C ^α - X ^β - C ^μ	122,93	125,94
C ^ξ - C ^δ - C ^φ	132,40	133,06
C ^δ - C ^φ - C ^η	117,31	118,26

A análise dos dados da Tabela 1 mostra que a distância Cu...N^α no composto CuTBP é cerca de 3,89% maior do que o valor calculado para o composto CuPc com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). A distância N^α...C^ξ é similar para ambos os compostos. O comprimento da ligação C^ξ...X^β, onde X=N para CuPc e X=C para CuTBP, é 4,38% maior no composto CuTBP do que o calculado para CuPc. Com exceção dos ângulos N^α - C^ξ - X^β e C^α - X^β - C^μ, que apresentam uma variação em torno de 3° entre os dois compostos, os demais ângulos apresentam valores similares.

As energias dos orbitais de fronteira calculadas com o programa ZINDO/s são mostradas na Tabela 2. A diferença LUMO-HOMO é maior para a CuTBP em 0,37eV do que a calculada para o composto CuPc. A população dos orbitais d's é a mesma nos dois compostos.

Tabela 2: Energias dos orbitais de fronteira calculadas como o programa ZINDO/S sobre as geometrias obtidas com o método B3LYP/6-31G(d) e população dos orbitais d's do cobre.

	E _{HOMO} (a.u.)*	E _{LUMO} (a.u.)	ΔE = E _H – E _L (eV)	População dos orbitais d's
CuTBP	-0,212062	-0,053271	4,321	(d _z ²) ² (d _{x-y} ²) ¹ (d _{xy}) ² (d _{xz}) ² (d _{yz}) ²
CuPc	-0,206830	-0,061654	3,950	(d _z ²) ² (d _{x-y} ²) ¹ (d _{xy}) ² (d _{xz}) ² (d _{yz}) ²

A Tabela 3 mostra as cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken calculadas no nível de teoria B3LYP/6-31G(d). A distribuição das cargas atômicas na região central das moléculas de CuTBP e CuPc não difere de modo significativo. A carga calculada para o cobre no complexo CuPc é igual ao valor obtido para o cobre no complexo CuTBP. Entretanto, a carga sobre o C^ξ no complexo CuPc é aproximadamente 41% maior do que a calculada para C^ξ no complexo CuTBP. Valores diferenciados são também observados para os átomos C^β e N^β (ver Tabela 3). Os demais valores são similares em ambos compostos.

Tabela 3: Cargas atômicas derivadas da análise populacional natural (NPA) usando o nível de teoria HF/6-31G dos compostos CuTBP e CuPc.

Átomo	CuTBP	Átomo	CuPc
Cu	0,88	Cu	0,88
N ^α	-0,77	N ^α	-0,71
C ^ξ	0,34	C ^ξ	0,48
C ^β	-0,27	N ^β	-0,56
C ^δ	0,06	C ^δ	0,08
C ^φ	-0,19	C ^φ	-0,19
C ^η	-0,14	C ^η	-0,14

Espectros UV/visível dos compostos CuPc e CuTBP. Os cálculos das transições monoelétrônicas dos compostos CuPc e CuTBP, juntamente com os respectivos assinalamentos, são mostrados na Tabela 4. Estes cálculos

foram feitos usando a rotina CI do programa ZINDO com o hamiltoniano INDO/s. Nos dois compostos, a transição correspondendo à banda Q (banda de mais baixa energia) é assinalada como sendo uma transição de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, à qual corresponde a excitação HOMO \rightarrow LUMO, com um peso percentual de 76% para o composto CuPc e de 72% para o composto CuTBP. A excitação HOMO \rightarrow LUMO+1 apresenta uma contribuição na banda Q de 14% para o CuPc e 20% para o CuTBP. Nota-se também que, a intensidade da força do oscilador da banda Q é 142,10% maior no composto CuPc do que o observado para o composto CuTBP. A posição do pico da banda Q da CuPc está deslocada para o vermelho em cerca de 10nm em relação ao pico da banda Q do composto CuTBP. O segundo pico, correspondendo à banda B do composto CuPc, apresenta a força do oscilador muito baixa. Comportamento inverso observa-se para o composto CuTBP, onde o segundo pico é o que apresenta a maior força do oscilador. Essa segunda transição é de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$ nos dois compostos.

Espectros de infravermelho. A ftalocianina de cobre possui 165 modos vibracionais, com uma representação irreduzível total dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 7b_{2u} + 8a_{2u} + 7b_{1u} + 13e_g + 14b_{2g} + 28e_u + 6a_{1u} + 14b_{1g} + 13a_{2g} + 14a_{1g}$$

Dos 165 modos vibracionais calculados, apenas 64 modos são ativos no infravermelho, sendo os demais proibidos por simetria. Os modos ativos são: 8 modos a_{2u} e 56 dos modos duplamente degenerados e_u . Devido aos quatro hidrogênios ligados ao C^{β} , a tetrabenzoporfirina de cobre apresenta 177 modos vibracionais, *i.e.*, 12 modos a mais do que a CuPc. A representação irreduzível total para a CuTBP é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 7b_{2u} + 8b_{1u} + 15b_{1g} + 15b_{2g} + 6a_{1u} + 9a_{2u} + 15a_{1g} + 14a_{2g} + 14e_g + 30e_u$$

Dos 177 modos vibracionais calculados, somente 69 são permitidos por simetria no espectro de infravermelho da CuTBP, *i.e.*, 9 modos a_{2u} e 60 modos duplamente degenerados e_u . Os espectros apresentados na Tabela 5 são similares para ambos os complexos. Entretanto, as intensidades dos picos calculados são sensivelmente diferentes, principalmente na região que se estende de 700cm^{-1} a 1500cm^{-1} . O estiramento $\text{Cu}\cdots\text{N}^{\circ}$ para os dois complexos é calculada como uma banda de baixa intensidade duplamente degenerada entre 300cm^{-1} e 350cm^{-1} . Os estiramentos benzeno-H são calculados para ambos complexos em torno de 3200cm^{-1} .

Tabela 4: Atribuições e energias das transições monoelétrônicas obtidas usando a rotina CI do programa ZINDO com o método INDO/s sobre as geometrias calculadas com o método B3LYP/6-31G(d).

	Orbitais excitados	Peso da transição(%)	Energia (cm^{-1})	Força do oscilador	Natureza da transição
CuPc	H(a_{1u}) \rightarrow L(e_g)	76	14402,4	0,92	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H(a_{1u}) \rightarrow L+1(e_g)	14			
	H(a_{1u}) \rightarrow L+5(a_{2u})	96	28573,3	0,023	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
CuTBP	H(a_{1u}) \rightarrow L(e_g)	72	14607,7	0,38	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H(a_{1u}) \rightarrow L+1(e_g)	20			
	H-6(e_g) \rightarrow L+1(e_g)	28	27793,9	0,07	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-8(a_{2u}) \rightarrow L+1(e_g)	17			
	H-5(e_g) \rightarrow L+3(b_{2u})	19			
	H-1(a_{2u}) \rightarrow L+1(e_g)	68	28364,1	3,16	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H(a_{1u}) \rightarrow L(e_g)	19			
	H(a_{1u}) \rightarrow L+5(a_{2u})	90	30291,0	0.16	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$

Tabela 5: Modos vibracionais (ω), frequências (ν) e intensidades (I) de infravermelho obtidos usando o método B3LYP/6-31G para os compostos CuPc e CuTBP.

CuTBP			CuPc		
Modos (ω)	ν (cm ⁻¹)	I (Km/mol)	Modos (ω)	ν (cm ⁻¹)	I (Km/mol)
$\omega_3(a_{2u})$	42,9	1,16	$\omega_3(a_{2u})$	39,7	1,09
$\omega_{10}(e_u)$	125,7	1,05	$\omega_7(e_u)$	122,2	3,34
$\omega_{13}(a_{2u})$	145,2	4,81	$\omega_{12}(a_{2u})$	135,9	9,83
$\omega_{21}(e_u)$	255,8	2,59	$\omega_{22}(a_{2u})$	276,8	0,92
$\omega_{23}(a_{2u})$	280,1	3,18	$\omega_{25}(e_u)$	290,6	3,68
$\omega_{27}(e_u)$	293,7	0,57	$\omega_{27}(e_u)$	304,8	3,29
$\omega_{29}(a_{2u})$	328,3	11,55	$\omega_{29}(a_{2u})$	358,7	2,73
$\omega_{34}(a_{2u})$	453,4	10,78	$\omega_{34}(a_{2u})$	459,5	8,27
$\omega_{38}(e_u)$	518,1	1,70	$\omega_{38}(e_u)$	522,1	7,13
$\omega_{42}(e_u)$	588,4	0,71	$\omega_{42}(e_u)$	596	6,31
$\omega_{50}(e_u)$	654,0	14,05	$\omega_{50}(e_u)$	665,1	4,44
$\omega_{58}(a_{2u})$	722,1	77,34	$\omega_{58}(a_{2u})$	746,9	174,52
$\omega_{60}(e_u)$	766,7	64,78	$\omega_{60}(e_u)$	778,2	33,45
$\omega_{65}(a_{2u})$	790,2	192,27	$\omega_{65}(a_{2u})$	805,2	118,79
$\omega_{71}(e_u)$	822,9	0,84	$\omega_{71}(e_u)$	824	2,46
$\omega_{78}(a_{2u})$	892,3	56,70	$\omega_{79}(e_u)$	918,2	37,52
$\omega_{83}(e_u)$	927,9	23,26	$\omega_{84}(a_{2u})$	996,8	5,62
$\omega_{88}(a_{2u})$	972,8	3,07	$\omega_{91}(e_u)$	1045,4	8,75
$\omega_{95}(e_u)$	1055,3	22,27	$\omega_{95}(e_u)$	1103,5	1,19
$\omega_{99}(e_u)$	1099,0	24,35	$\omega_{98}(e_u)$	1116,1	207,21
$\omega_{102}(e_u)$	1135,3	112,00	$\omega_{101}(e_u)$	1164,8	127,40
$\omega_{107}(e_u)$	1164,0	30,02	$\omega_{107}(e_u)$	1221,7	24,55
$\omega_{111}(e_u)$	1221,4	0,76	$\omega_{111}(e_u)$	1235,9	2,64
$\omega_{115}(e_u)$	1248,2	39,43	$\omega_{114}(e_u)$	1344	47,13
$\omega_{119}(e_u)$	1300,6	87,35	$\omega_{119}(e_u)$	1351,1	41,77
$\omega_{122}(e_u)$	1361,0	27,58	$\omega_{121}(e_u)$	1397,8	216,48
$\omega_{127}(e_u)$	1392,4	54,20	$\omega_{126}(e_u)$	1476,6	90,27
$\omega_{131}(e_u)$	1431,4	0,08	$\omega_{131}(e_u)$	1528,1	28,93
$\omega_{134}(e_u)$	1486,5	101,84	$\omega_{135}(e_u)$	1540,2	0,19
$\omega_{139}(e_u)$	1530,7	4,12	$\omega_{138}(e_u)$	1565,4	53,05
$\omega_{143}(e_u)$	1564,9	27,07	$\omega_{143}(e_u)$	1642,4	1,67
$\omega_{147}(e_u)$	1631,7	22,08	$\omega_{147}(e_u)$	1669,9	10,95
$\omega_{150}(e_u)$	1654,5	28,81	$\omega_{151}(e_u)$	3198,9	8,48
$\omega_{154}(e_u)$	1666,8	2,32	$\omega_{155}(e_u)$	3214,5	60,93
$\omega_{159}(e_u)$	3192,0	0,30	$\omega_{159}(e_u)$	3232,5	15,46
$\omega_{163}(e_u)$	3198,8	5,49	$\omega_{163}(e_u)$	3236,7	74,53
$\omega_{167}(e_u)$	3210,0	24,87			
$\omega_{171}(e_u)$	3214,3	32,47			
$\omega_{176}(e_u)$	3224,5	140,05			

FTALOCIANINAS DE Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Sc, TiO, VO

Os cálculos realizados para as ftalocianinas de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Sc, TiO e VO foram feitos com o programa semi-empírico ZINDO e os resultados foram analisados com a ajuda da interface gráfica cerius 3.8. As geometrias foram completamente otimizadas usando o método semi-empírico INDO/1. Nestes cálculos, a molécula de ftalocianina foi considerada como sendo um diânion e, conseqüentemente, a carga total resultante sobre o sistema depende do estado de oxidação do átomo metálico. A Tabela 6 lista os estados de oxidação dos metais usados nos cálculos. Com exceção do escândio, o estado de oxidação +2 foi considerado para todos os metais pesquisados, produzindo uma carga total igual a zero sobre as moléculas das metaloftalocianinas. Para o Sc foi adotado o estado de oxidação +3, o que resulta em uma carga total sobre o sistema de +1. As determinações das multiplicidades foram feitas com base nas energias CI, *i.e.*, a multiplicidade adotada nos cálculos é aquela que corresponde à menor energia CI. A Tabela 6 também mostra os resultados dos cálculos da energia (CI) para os compostos em estudo considerando várias multiplicidades. Apenas os compostos NiPc e TiOPc apresentaram o estado fundamental com multiplicidade 1 (*singlete*). Os compostos CoPc, CuPc e VOPc foram assinalados com multiplicidade 2 (*dublete*) para o estado fundamental.

Embora os metais Ti e V possuam, respectivamente, 2 e 3 elétrons no orbital 3d, a presença do átomo de oxigênio nos compostos TiOPc e VOPc faz com que

Tabela 6: Estado de oxidação, simetria e multiplicidade. As multiplicidades usadas nos cálculos são aquelas sublinhadas na tabela. As energias são dadas em hartree.

Metal	Carga total	Simetria	Multiplicidade	Energia CI
Co ⁺²	CoPc	D _{4h}	2	-288,166448
			4	-288,069176
Cr ⁺²	CrPc	D _{4h}	1	-270,266524
			3	-270,237454
			5	-270,312992
Cu ⁺²	CuPc	D _{4h}	2	-304,715294
			4	-304,605177
Mn ⁺²	MnPc	D _{4h}	2	-274,859970
			4	-274,914644
			6	-274,913945
Ni ⁺²	NiPc	D _{4h}	1	-296,033080
			3	-295,949715
Sc ⁺³	ScPc ⁺¹	D _{4h}	1	-260,416457
			3	-260,417165
TiO ⁺²	TiOPc	C _{4v}	1	-275,932053
			3	-275,925559
VO ⁺²	VOPc	C _{4v}	2	-279,006476
			4	-278,999067
Fe ⁺²	FePc	D _{4h}	1	-281,292383
			3	-281,321311
Zn ⁺²	ZnPc	D _{4h}	1	-313,367685
			2	-313,343066

Tabela 7: Parâmetros geométricos calculados para CuPc usando vários níveis de teoria. As distancias interatômicas são dadas em angstroms e os ângulos em graus.

	INDO/1	HF/3-21G	HF/6-31G	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G*	Experim.
Cu-N ^α	1,913	1,961	1,984	1,967	1,954	1,939
N ^α -C ⁵	1,384	1,364	1,362	1,388	1,375	1,351
C ⁵ -N ^β	1,346	1,309	1,317	1,330	1,325	1,335
C ⁵ -C ^δ	1,451	1,455	1,454	1,457	1,457	1,468
C ^δ -C ^φ	1,402	1,383	1,388	1,397	1,396	1,375
C ^φ -C ^η	1,389	1,380	1,383	1,398	1,394	1,397
Cu...N ^α -C ⁵	127,66	125,53	125,21	125,99	125,88	127,6
N ^α -C ⁵ -N ^β	126,48	126,84	127,00	127,06	127,66	127,0
C ^α -N ^β -C ^μ	121,72	125,27	125,57	123,88	122,93	122,0
C ⁵ -C ^δ -C ^φ	121,27	132,08	132,23	132,22	132,40	132,2
C ^δ -C ^φ -C ^η	118,05	117,52	117,67	117,72	117,61	117,6

estes compostos apresentem baixa multiplicidade. Os compostos CrPc, MnPc e FePc tiveram seus estados fundamentais assinalados com as multiplicidades 5, 4 e 3, respectivamente. A diferença energética entre os estados de multiplicidade 1 e 3 para o composto ScPc⁺¹ é de apenas 0,44 Kcal/mol (0,00071 hartree).

Geometrias. A Tabela 7 mostra uma sequência de cálculos usando vários níveis de teoria para CuPc. Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais. Os cálculos das otimizações, com o subsequente cálculo das frequências vibracionais, mostraram que a geometria encontrada por meio do método Hartree-Fock (HF), com os conjuntos de bases 3-21G e 6-31G, não era uma estrutura geométrica de mínima energia, pois os resultados apresentaram uma frequência negativa duplamente degenerada de alta intensidade, correspondendo a um estiramento assimétrico $C^{\xi}-N^{\beta}-C^{\mu}$. Isto ocorre porque as ftalocianinas são moléculas com grande quantidade de elétrons π e, neste caso, a inclusão explícita da correlação eletrônica é importante para melhor descrever o sistema. A

teoria do funcional da densidade com o funcional híbrido B3LYP mostrou ser a simetria D_{4h} um ponto de mínimo local, em acordo com os resultados experimentais²³, não apresentando nenhuma frequência negativa. Como o programa ZINDO não faz cálculo de frequências, não foi possível verificar se a geometria obtida com o método INDO/1 apresentava ou não alguma frequência imaginária. Para o comprimento da ligação $M-N^{\alpha}$, o maior erro absoluto (0,045Å) em relação ao experimental ocorreu com o método HF/6-31G, enquanto que o menor erro absoluto (0,015Å) é previsto pelo método B3LYP/6-31G*. O maior erro absoluto médio (0,020 Å) em relação aos dados experimentais ocorre com o método INDO/1 do programa ZINDO, ao passo que o menor erro absoluto médio (0,014 Å) é obtido com o método B3LYP/6-31G*. Em relação aos ângulos interatômicos, o método INDO/1 é o que apresentou o menor erro absoluto médio (0,62°). Vale lembrar que o método INDO/1, por ser um método semi-empírico (inclui parâmetros experimentais), contém alguma informação sobre a correlação eletrônica.

Tabela 8: Parâmetros geométricos calculados para as metaloftalocianinas com o programa ZINDO.

	CoPc	CrPc	CuPc	MnPc	NiPc	ScPc ⁺¹	TiOPc	VOpc	FePc	ZnPc
O...M	1,628	1,604
M...Plano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,651	1,072	0,742	0,000	0,000
M-N ^α	1,936	2,054	1,913	2,038	1,897	2,145	2,141	2,155	1,971	1,984
N ^α -C ^ξ	1,384	1,383	1,384	1,388	1,385	1,392	1,384	1,384	1,383	1,382
C ^ξ -N ^β	1,347	1,351	1,346	1,367	1,346	1,351	1,350	1,351	1,347	1,348
C ^ξ -C ^δ	1,452	1,454	1,451	1,433	1,451	1,450	1,452	1,452	1,449	1,453
C ^δ -C ^φ	1,401	1,401	1,402	1,413	1,402	1,402	1,402	1,402	1,400	1,401
C ^φ -C ^η	1,389	1,390	1,389	1,380	1,389	1,389	1,389	1,390	1,391	1,390
C ^η -H	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096
C ^φ -H	1,095	1,096	1,095	1,096	1,095	1,095	1,096	1,096	1,098	1,095
M...N ^α -C ^ξ	127,26	125,02	127,66	125,30	127,95	124,11	125,24	123,67	126,43	126,32
N ^α -C ^ξ -N ^β	126,36	126,18	126,48	126,34	126,58	125,71	126,33	126,25	126,75	126,33
C ^α -N ^β -C ^μ	122,76	127,62	121,72	126,09	120,94	128,31	125,49	125,93	123,64	124,69
C ^ξ -C ^δ -C ^φ	133,82	133,06	133,97	133,14	133,98	132,63	133,40	133,22	132,67	133,52
C ^δ -C ^φ -C ^η	118,17	118,72	118,05	118,80	117,84	118,35	118,40	118,41	116,86	118,36

A completa otimização molecular utilizando o método INDO/1 para todas as metaloftalocianinas foi feita sem restrição de simetria. As estruturas moleculares otimizadas apresentaram simetrias D_{4h} , com exceção dos compostos ScPc, TiOPc e VOPc, cujas simetrias calculadas foram C_{4v} . A Tabela 8 lista os parâmetros geométricos calculados para as várias metaloftalocianinas. Para as ftalocianinas TiOPc e VOPc, a distância calculada do átomo de oxigênio ao metal foi bastante similar entre ambas, cerca de 1,6Å. No entanto, a projeção do átomo de Ti para fora do plano é 44,47% maior do que a projeção do átomo de V: 1,072 Å e 0,742 Å, respectivamente.

O átomo de Sc, no composto ScPc⁺¹ no estado triplete, apresenta uma projeção de 0,651Å para fora do plano molecular. Os cálculos não mostram diferenças significativas nos parâmetros geométricos para ScPc⁺¹ entre os estados singlete e triplete. Os menores valores

para as distâncias M-N^α são observados para os compostos CoPc, CuPc e NiPc, enquanto que os maiores valores são observados para os compostos ScPc⁺¹, TiOPc e VOPc (ver Tabela 8). Estes valores mais altos são esperados devido à projeção do átomo metálico para fora do plano. Os parâmetros geométricos dos anéis pirrólicos e dos anéis benzênicos não sofrem alterações com a permutação dos metais.

Análise populacional. A Tabela 9 apresenta os resultados dos cálculos das cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o programa ZINDO com o método semi-empírico INDO/s. Os dados da Tabela 9 mostram uma forte transferência de carga do metal para os nitrogênios ligados N^α.

O vanádio no composto VOPc é o que apresenta a maior carga atômica parcial enquanto que a menor carga atômica é observada para o Cr no composto CrPc. A carga sobre o N^α varia de -0,36 (TiOPc, VOPc) a -0,46 (CuPc).

Tabela 9: Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken para as metaloftalocianinas.

	CoPc	CrPc	CuPc	MnPc	NiPc	ScPc ⁺¹	TiOPc	VOPc	FePc	ZnPc
O	-0,39	-0,44
M	0,85	0,65	0,94	0,72	0,84	1,07	0,86	1,08	0,82	0,67
N ^α	-0,43	-0,39	-0,46	-0,40	-0,43	-0,42	-0,36	-0,36	-0,42	-0,39
C ^ε	0,28	0,23	0,28	0,28	0,28	0,30	0,30	0,23	0,28	0,29
N ^β	-0,41	-0,42	-0,42	-0,41	-0,41	-0,45	-0,41	-0,27	-0,41	-0,41
C ^δ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
C ^φ	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,02	-0,04	-0,07	-0,04	-0,04
C ^η	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,04	-0,05	-0,07	-0,05	-0,05

Tabela 10: Ordens de ligação derivadas da análise populacional de Mülliken.

	CoPc	CrPc	CuPc	MnPc	NiPc	ScPc ⁺¹	TiOPc	VOPc	FePc	ZnPc
O...M	2,61	2,53
M-N ^α	0,73	0,76	0,62	0,73	0,73	0,91	0,75	0,68	0,71	0,64
N ^α -C ^ε	1,23	1,23	1,22	1,22	1,22	1,20	1,21	1,23	1,23	1,23
C ^ε -N ^β	1,36	1,36	1,36	1,32	1,36	1,34	1,36	1,37	1,36	1,36
C ^ε -C ^δ	1,12	1,11	1,12	1,14	1,12	1,11	1,12	1,10	1,11	1,12
C ^ε -C ^φ	1,36	1,37	1,36	1,33	1,35	1,37	1,36	1,37	1,36	1,36
C ^φ -C ^η	1,48	1,47	1,48	1,50	1,48	1,46	1,47	1,48	1,47	1,47
C ^η -H	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
C ^η -H	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98

Os demais átomos das metalftalocianinas não alteram os valores das cargas atômicas quando são permutados os átomos metálicos.

A Tabela 10 descreve os resultados dos cálculos das metaloftalocianinas para as ordens de ligação. As ordens de ligação calculadas entre os átomos metálicos e o oxigênio, nos compostos TiOPc e VOPc, são 2,61 e 2,53, respectivamente. Estes valores caracterizam ligações triplas. Os valores das ordens de ligação $M-N^a$ situam-se entre 0,62 (CuPc) e 0,91 (ScPc⁺¹). Estes valores indicam ligações simples, embora valores pequenos da ordem de ligação indicam um maior caráter iônico da ligação, *i.e.*, mais polarizada. As ordens de ligação entre os demais átomos das metalftalocianinas não sofrem alterações com o intercâmbio do átomo metálico.

Os resultados dos cálculos para orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e para o orbital virtual de mais baixa energia (LUMO) são apresentados na Tabela 11. As energias dos orbitais de fronteira são importantes em muitas propriedades físico-químicas das moléculas, tais como potencial de ionização, eletroafinidade, eletronegatividade, condutividade, reações químicas, banda de condução, etc. Observa-se, a partir dos dados da Tabela 11, que o orbital LUMO, para todas as metaloftalocianinas, apresenta energia negativa, sendo que o valor calculado para a ScPc⁺¹ no estado triplete é de -4,49 eV, indicando ser este

composto um forte agente oxidante. A maior diferença LUMO-HOMO é calculada para a CrPc.

As Figuras de 2 a 6 mostram uma representação diagramática dos níveis de energia dos orbitais moleculares das metaloftalocianinas, conforme indicação do programa ZINDO. As energias dos orbitais nos diagramas são dadas em *hartree* e estão plotadas no lado esquerdo de cada diagrama. Os orbitais totalmente preenchidos são indicados por ++, e os semipreenchidos são indicados por +-. Do lado esquerdo de cada diagrama orbital encontra-se a representação majoritária do caráter do orbital. No caso em que os orbitais são degenerados (orbitais com mesma energia), o assinalamento do caráter dos orbitais segue a mesma ordem, por exemplo: supondo que apareça no diagrama os seguintes orbitais ++ +- ++ p_x $d_{x^2-y^2}$ p_z , então o primeiro ++ é assinalado com o caráter p_x , o segundo +-, é assinalado com o caráter $d_{x^2-y^2}$ e o terceiro, ++, com o caráter p_z . O orbital molecular HOMO não é degenerado para nenhuma das metaloftalocianinas estudadas, no entanto, com exceção da ScPc⁺¹ e da MnPc, cujo LUMO não é degenerado, todas as outras metaloftalocianinas apresenta o LUMO duplamente degenerado. Existe uma considerável diferença de energia entre o HOMO e HOMO-1, aproximadamente 4.0eV, para todas as metaloftalocianinas, com exceção da ScPc+1, cuja diferença é de 0,82 eV. A Tabela 12

Tabela 11: Energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO).

	E_{HOMO}		E_{LUMO}		$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$
	hartree	eV	hartree	eV	
ScPc ⁺¹	-0,309754	-8,43	-0,165175	-4,49	3,934
TiOPc	-0,204730	-5,57	-0,062213	-1,69	3,878
VOPc	-0,204242	-5,56	-0,061800	-1,68	3,876
CrPc	-0,205303	-5,59	-0,057862	-1,57	4,012
MnPc	-0,206396	-5,62	-0,067624	-1,84	3,776
FePc	-0,206543	-5,62	-0,061059	-1,66	3,959
CoPc	-0,206539	-5,62	-0,061195	-1,67	3,955
NiPc	-0,206420	-5,62	-0,061627	-1,68	3,940
CuPc	-0,207058	-5,63	-0,063538	-1,73	3,905
ZnPc	-0,203220	-5,53	-0,059631	-1,62	3,907

mostra a população eletrônica, derivada da análise populacional de Mülliken, para os orbitais metálicos. Para os compostos com multiplicidade maior do que 1, os orbitais com forte caráter metálico são os que acomodam os elétrons desemparelhados. Com exceção do ScPc^{+1} , as metaloftalocianinas em estudo não apresentam, no orbital molecular HOMO, contribuições dos orbitais d dos metais. No caso da ScPc^{+1} , o HOMO possui uma pequena contribuição do orbital metálico d_{xy} . O orbital molecular HOMO apresenta caráter n_π (não ligante) para todas as ftalocianinas não importando qual seja o metal, e são formados quase que exclusivamente por orbitais p_z dos carbonos C^π . Os orbitais LUMO possuem caráter predominante π^* e são formados principalmente por orbitais atômicos do tipo p_z dos carbonos pirrólicos. Observam-se, em alguns casos, pequenas contribuições dos orbitais p 's dos metais.

Tabela 12: Populações dos orbitais d dos metais segundo indicação do programa ZINDO.

	Mult	Carga total	População
ScPc	1	+1	$(d_z^2)^0 (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^0 (d_{xz})^{0.2} (d_{yz})^{0.2}$
	3	+1	$(d_z^2)^{0.2} (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^0 (d_{xz})^{0.2} (d_{yz})^{0.2}$
TiOPc	1	0	$(d_z^2)^{0.5} (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^0 (d_{xz})^{0.5} (d_{yz})^{0.5}$
VOPc	2	0	$(d_z^2)^{0.5} (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^{0.5} (d_{yz})^{0.5}$
CrPc	5	0	$(d_z^2)^1 (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^1 (d_{yz})^1$
MnPc	4	0	$(d_z^2)^1 (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^2 (d_{yz})^1$
CoPc	2	0	$(d_z^2)^1 (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
NiPc	1	0	$(d_z^2)^2 (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
CuPc	2	0	$(d_z^2)^2 (d_{x-y}^2)^1 (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
FePc	3	0	$(d_z^2)^1 (d_{x-y}^2)^{0.5} (d_{xy})^1 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$
ZnPc	1	0	$(d_z^2)^2 (d_{x-y}^2)^2 (d_{xy})^2 (d_{xz})^2 (d_{yz})^2$

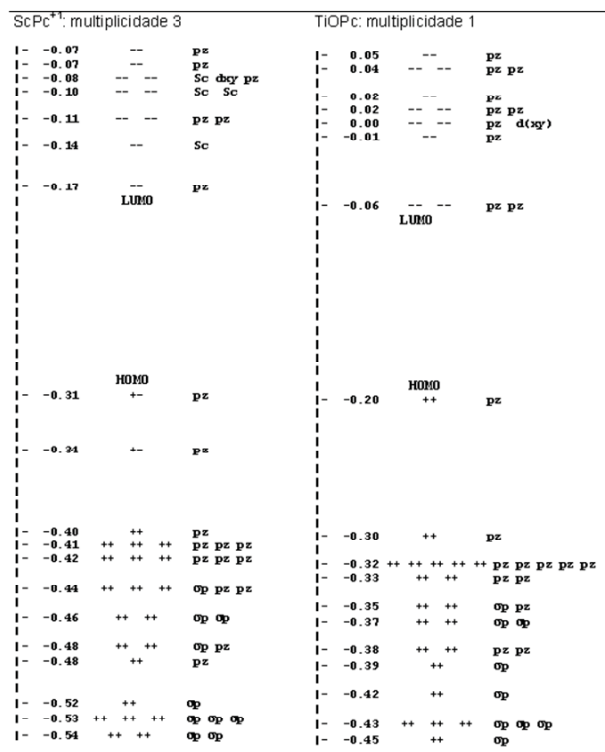
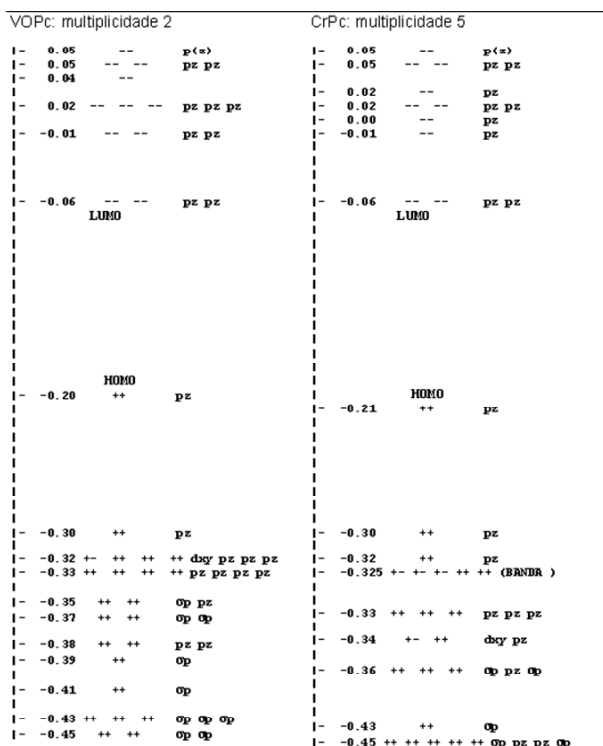


Figura 2: Diagrama dos níveis de energia para os complexos VOPc e CrPc.

Figura 3: Diagrama dos níveis de energia para os complexos ScPc^{+1} e TiOPc.

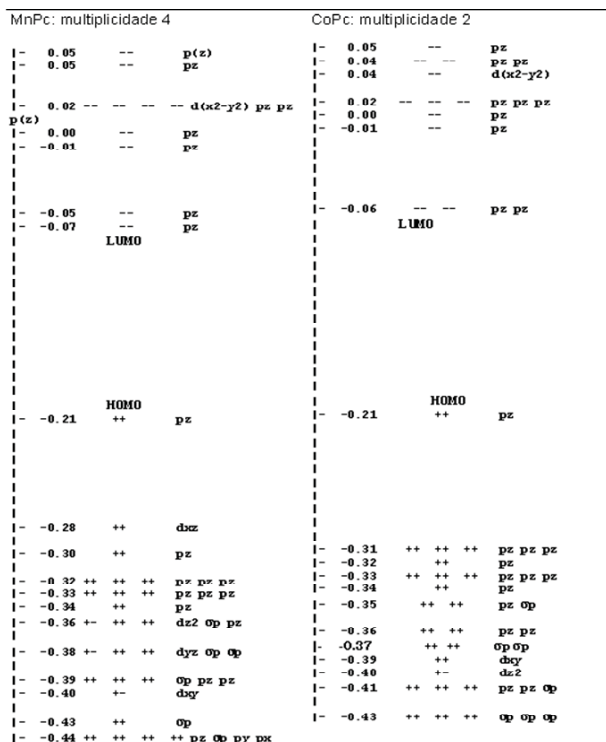


Figura 4: Diagrama dos níveis de energia para os complexos MnPc e CoPc.

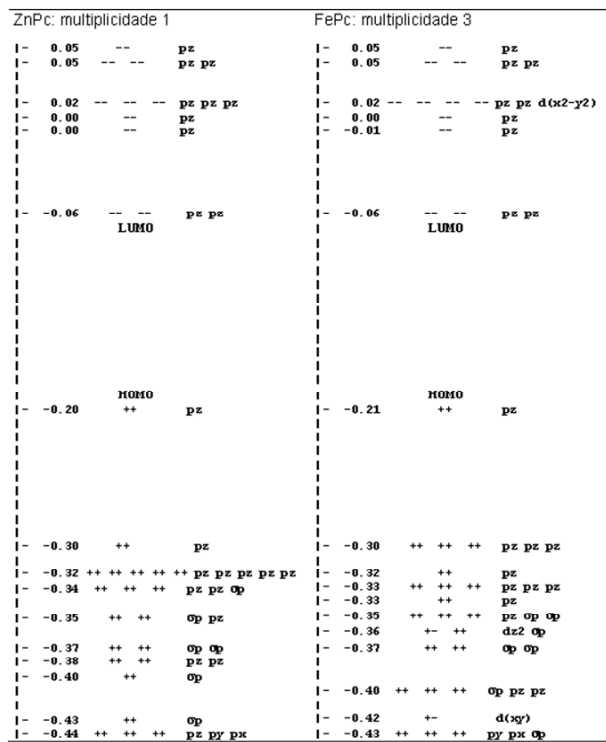


Figura 6: Diagrama dos níveis de energia para os complexos ZnPc e FePc.

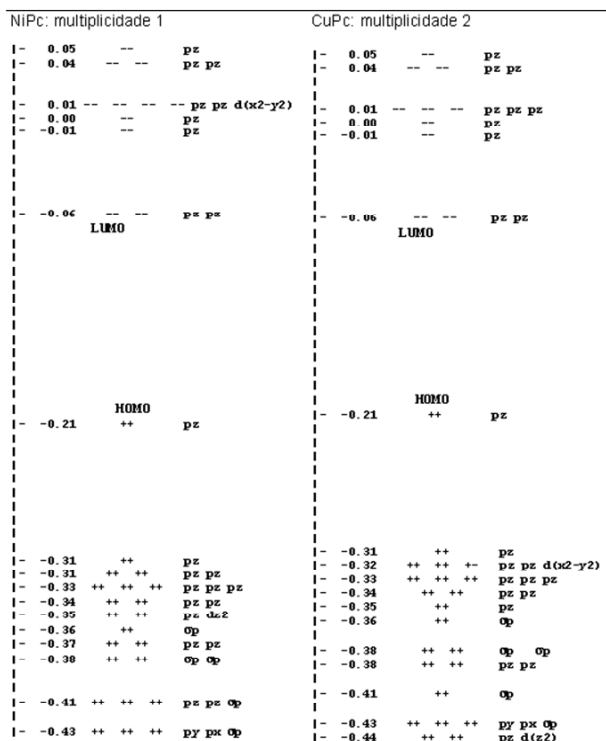


Figura 5: Diagrama dos níveis de energia para os complexos NiPc e CuPc.

Espectros de absorção UV/visível. Os espectros UV/visível são mostrados graficamente na Figura 7. Os respectivos assinalamentos podem ser vistos na Tabela 13. Os espectros calculados para as CoPc, CuPc e VOPc são bastante similares. Estes são constituídos de duas bandas bem características: uma banda de baixa energia (banda Q) com alta força do oscilador, e uma outra de alta energia e baixa força do oscilador (banda B). A banda Q é assinalada como uma transição de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, correspondendo à excitação HOMO \rightarrow LUMO com um peso percentual superior a 85%. A banda B, para estes compostos, também é assinalada como uma transição de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, correspondendo a uma excitação HOMO \rightarrow LUMO+5 para os compostos CoPc e CuPc, e HOMO \rightarrow LUMO+4 para o composto VOPc. Embora a diferença de energia entre os estados singlete e triplete do composto ScPc⁺¹ seja pequena (0,44 Kcal/mol), os seus espectros são significativamente diferentes e relativamente mais complexos do que os espectros das outras metal-ftalocianinas. A ftalocianina de ferro apresenta, nos cálculos, apenas uma banda de alta intensidade em 14482 cm⁻¹, cujo vetor momento de

Tabela 13: Assinalamento das transições eletrônicas calculadas com o programa ZINDO/s para as ftalocianinas metálicas.

	Orbitais excitados	Peso da Transção(%)	Energia (cm ⁻¹)	Força do oscilador	Natureza da transição
CoPc	H → L	84	14251,8	0,89	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+5	98	28475,7	0,03	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
MnPc	H → L	91	14131,3	1,08	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+1	89	15262,5	0,81	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
NiPc	H → L	59	14165,8	0,89	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+1	34			
	H → L+5	60	28240,5	0,02	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-4 → L+1	64	33140,7	0,29	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L	60	33572,2	2,42	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L+1	72	33827,5	2,74	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H → L+9	46	34895,0	0,5	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
ScPc ⁺¹ Singlete	H → L	54	12784,5	0,72	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+1	35			
	H → L+5	83	21309,2	0,12	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-2 → L+1	56	29842,6	0,48	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H → L+9	72	31330,6	0,58	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-2 → L+1	27	31558,5	2,19	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L	22			
	H-2 → L	35	31779,0	1,16	$\pi \rightarrow \pi^*$
TiOPc	H-9 → L	24	35603,1	0,18	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-5 → L	33			
	H → L+1	87	14080,9	0,92	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-2 → L	39	32214,7	0,41	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L	32	32869,7	1,7	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L+1	46	33275,5	2,55	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+9	24	34492,0	0,96	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-8 → L+1	21	35568,0	0,17	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
VOpc	H-7 → L+1	18			
	H → L+1	89	13986,9	0,89	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
ZnPc	H → L+4	94	28418,0	0,02	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L	90	14189,0	0,93	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H → L+4	96	28404,8	0,02	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-2 → L	70	32748,6	0,15	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-1 → L	67	33441,6	2,15	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H → L+8	43	34755,7	0,51	$n_{\pi} \rightarrow \pi^*$
	H-3 → L+3	14	44045,9	0,34	$\pi \rightarrow \pi^*$
	H-8 → L	14			

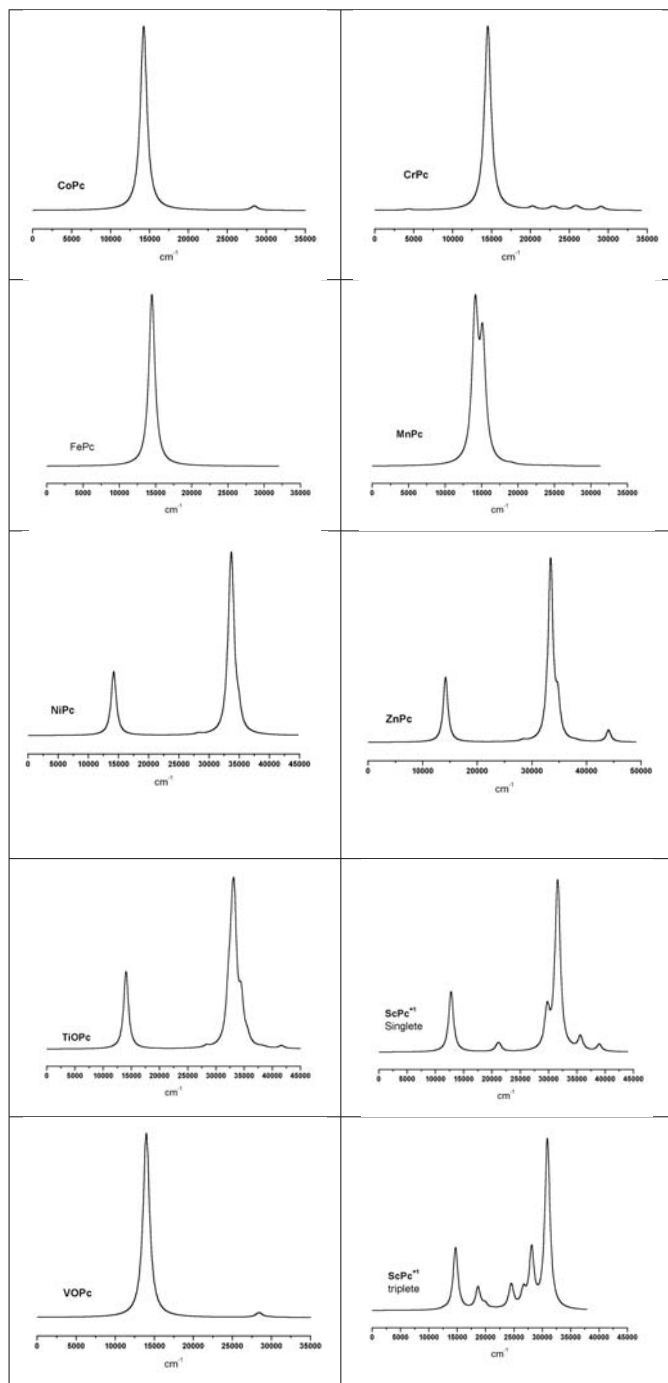


Figura 7: Simulação dos espectros eletrônicos das metalofalocianinas calculados com o programa ZINDO/INDO/s.

transição está contido no plano molecular. A ftalocianina de cromo, em seu estado quintoplete, apresenta a banda Q com alta intensidade e uma série de transições de baixa força do oscilador entre 20.000cm^{-1} e 30.000cm^{-1} .

O composto MnPc apresenta duas bandas bastante próximas uma da outra em 14.131cm^{-1} e 15.262cm^{-1} , respectivamente. Ambas são de natureza $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$, sendo que a primeira corresponde a uma excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ e a segunda a uma excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$. O espectro eletrônico da ftalocianina de zinco lembra bastante o espectro do TiOPc. Os dois espectros apresentam seis bandas calculadas, sendo duas mais intensas e três de mais baixa intensidade.

O composto cujo o pico se encontra mais deslocado para o vermelho é a ftalocianina de escândio no estado singlete. Enquanto que a ftalocianina de escândio no estado triplete é a que se encontra mais deslocada para o azul. As demais ftalocianinas metálicas apresentam o pico da banda Q calculado no intervalo entre 690nm e 715nm .

Conclusões

A teoria do funcional da densidade com o funcional de troca e correlação B3LYP mostrou ser eficiente no estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da tetrabenzoporfirina (TBP) e da ftalocianina de cobre. As geometrias moleculares das ftalocianinas metálicas, completamente otimizadas sem restrição de simetria, usando o programa ZINDO com o método INDO/1, mostraram que as simetrias destas ftalocianinas é D_{4h} com exceção dos compostos ScPc, TiOPc e VOPc, cujas simetrias calculadas foram C_{4v} , havendo uma considerável projeção do átomo metálico para fora do plano molecular nestes últimos casos. As análises populacionais das ftalocianinas metálicas feitas com o método INDO/s mostrou que a carga sobre o átomo metálico varia de 0,65 (CrPc) a 1,08 (VOPc). As cargas sobre os N^a variam de -0,36 (TiOPc, VOPc) a -0,46 (CuPc). As ordens de ligação $O \cdots M$ calculadas nos compostos TiOPc e VOPc são, respectivamente: 2,61 e 2,53. Enquanto que a ordem de ligação $M \cdots N^a$ varia de 0,62 a 0,91, caracterizando uma ligação simples. A diferença $\text{LUMO} - \text{HOMO}$ calculadas com o programa ZINDO situa-se entre

3,876 eV (VOPc) e 4,012 (CrPc). Os assinalamentos dos espectros de UV/visível também foram feitos para as ftalocianinas metálicas usando o método INDO/s e a interface gráfica cerius 3.8.

Agradecimentos

Os autores agradecem à pró-reitoria de pesquisa e pós-graduação da Universidade Estadual de Goiás pelo suporte à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Loutfy R.O.; Cheng Y.C. *J. Chem. Phys.*, v.73, p.2902-2910, 1980.
2. Hor, A.M.; Loutfy, R.O.; Hsiao, C.K. *Appl. Phys. Lett.*, v.42, p.165-167, 1983.
3. Loutfy, R.O.; McIntyre, L.F. *Can. J. Chem.*, v.61, p.72-77, 1983.
4. Rieke, P.C.; Armstrong, N.R. *J. Am. Chem. Soc.*, v.106, p.47-50, 1984.
5. Loutfy, R.O.; Hor, A.M.; Rucklidge, A. *J. Imag. Sci.*, v.31, p.31-37, 1987.
6. Loutfy, R.O.; Hor, A.M.; Hsiao, C.K.; Baranyi, G.; Kazmaier P. *Pure Appl. Chem.*, v.60, p.1047-1054, 1988.
7. Grammatica, S.; Mort, J. *J. Appl. Phys. Lett.*, v.38, p.445-446, 1981.
8. Enokida, T.; Hirohashi, R.; Nakamura, T. *J. Imag. Sci.*, v.34, p.234-242, 1990.
9. Braun, A.E.; Tcherniac, J. *Ann. Ber.*, v.40, p.2709-2718, 1907.
10. Diesbach, H.E.; Weid, E. *Helv. Chim. Acta*, v.10, p.886-896, 1927.
11. Dent, C.E.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R.J. *J. Chem. Soc.*, v. 2, p.1033-1039, 1934.
12. Robertson, J.M. *J. Chem. Soc.*, v.1, p.615-621, 1935.
13. Maitrot, M.; Guillaud, G.; Boudjema, B.; André, J. J.; Strzelecka, H.; Simon, J.; Even, R. *Chem. Phys. Lett.* v.133, p.59, 1987.
14. Zhu, D.G.; Petty, M.C.; Harris, M. *Sensor Actuat. B-Chem.*, v.2, p.265-269, 1990.
15. Saji, T. *Phthalocyanines: properties and applications*. New York, VCH, 1993. p.59-60.
16. Soares Neto, Luciano Alves. Estudo químico – quântico de metal – ftalocianinas e metal – tetraazoporfirinas e sua interação com vários gases di e tri-atômicos. São Carlos, 1995. 77p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
17. Soares, L.A.; Trsic, M.; Berno, B.; Aroca, R. *Spectrochim. Acta Part A*, v. 52, p.1245-1253, 1996.
18. Zerner, M.; Loew, G.H.; Kirchner, R.F.; Mueller-Westerhoff, U.T. *J. Am. Chem. Soc.*, v.102, p.589-599, 1980.
19. Anderson, W.P.; Edwards, W.D.; Zerner, M.C. *Inorg. Chem.*, v.25, p.2728-2732, 1986.
20. Anderson, W.P.; Cundari, T.R.; Zerner, M.C. *Int. J. Quantum Chem.*, v.39, p.31-45, 1991.
21. Ridley, J.; Zerner, M.C. *Theor. Chim. Acta*, v.32, p.111-134, 1973.
22. Bacon A.D.; Zerner, M.C. *Theor. Chim. Acta*, v.53, p.21-54, 1979.
23. Brown, C.J. *J. Chem. Soc. A*, v. 10, p. 2488, 1968.

Ademir J. Camargo^{1*},
Hamilton B. Napolitano¹,
Solemar S. Oliveira¹

¹ Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil

* E-mail: ajc@ueg.br