



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

LEIDIANA DE SOUSA LIMA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O OXIGÊNIO MOLECULAR COM
COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS DE COBALTO UTILIZANDO A
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

SÃO LUÍS - MA

2016

LEIDIANA DE SOUSA LIMA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE O OXIGÊNIO MOLECULAR COM
COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS DE COBALTO UTILIZANDO A
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para o recebimento do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

SÃO LUÍS - MA

2016

Título: “Estudo da interação entre o oxigênio molecular com complexos tetraazamacrociclos de cobalto utilizando a Teoria do Funcional da Densidade”.

Leidiana de Sousa Lima

Aprovado em 02 de Setembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Orientador-UFMA)

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (DEQUI-UFMA)

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (DEQUI/UFMA)

*À minha mãe Maria Antonia, ao meu
pai Manoel Lima e ao meu filho Carlos
Eduardo, dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me proporcionado mais essa conquista, pois sem Ele nada posso.

Ao Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior por toda atenção, carinho, dedicação e paciência ofertados quando solicitado. Acredite, não esquecerei!

Ao meu filho Carlos Eduardo, o grande amor da minha vida. Amo-te mais que tudo!

Aos meus pais Maria Antonia e Manoel, a minha irmã Dayana Emanuelle e ao Edson Gomes, agradeço o incentivo e o companheirismo.

Não posso deixar de agradecer aos meus amigos de vida Raquel Sousa, José Delfino, Marta Diniz e Francisco Ibiapino por terem me incentivado a chegar até aqui.

Aos rapazes do Laboratório de Química Quântica Computacional e, em especial, ao Adilson Luís Pereira Silva, Alexandre Costa, Isaías Matos Mourão Neto e Augusto César agradeço por toda ajuda e contribuição com seus conhecimentos.

A FAPEMA pelo apoio financeiro concedido ao Laboratório de Química Quântica Computacional da UFMA.

Tudo posso naquele que me fortalece.

Filipenses 3:14

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados obtidos por meio estudo quântico aplicando a Teoria do Funcional da Densidade – DFT e usando o funcional B3LYP para verificar as estruturas eletrônicas de Tetraazamacrociclos de Cobalto (CoN_4) e suas interações com o oxigênio por meio dos modelos de adsorção de Griffith (*Side-on*) e Pauling (*End-on*). As estruturas iniciais dos complexos Porfirina de Cobalto - CoP, Octametilporfirina de Cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de Cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de Cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de Cobalto - CoDBTAA foram obtidas do programa GaussView e a otimização das geometrias e a distribuição de carga das estruturas, bem como as suas interações com o oxigênio molecular, foram realizadas com o uso do programa Gaussian 09. Os resultados obtidos comprovam que a estrutura dos ligantes do macrociclo influencia a capacidade de ligação do O_2 ao cobalto. Na avaliação da interação com oxigênio, a Porfirina de Cobalto e seus derivados mostraram uma melhor evidência, frente ao grupo Tetraaza[14]anuleno, para a interação com o oxigênio molecular devido ao enfraquecimento da ligação na molécula de O_2 , característica reforçada pelos dados provenientes da carga Mulliken. Portanto, a ordem de interação apresentada pelos complexos estudados é CoTMP, CoOMP, CoP, CoDBTAA e CoTTA no modelo *End-on* e CoP, CoOMP, CoTMP, CoDBTAA e CoTAA no modelo *side-on*.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade; Oxigênio molecular; Complexos de Cobalto.

ABSTRACT

This paper presents the results obtained by quantum study applying the functional theory of density - DFT and using the B3LYP functional to verify the electronic structures of Tetraazamacrociclos Cobalt (CoN_4) and their interactions with oxygen through Griffith adsorption models (Side-on) and Pauling (End-on). The initial structures of Porphyrin Cobalt complex – CoP, Octametilporfirina Cobalt - CoOMP, Tetrametilporfirina Cobalt - CoTMP, tetraaza [14] annulene Cobalt - CoTAA and Dibenzotetraaza [14] annulene Cobalt - CoDBTAA were obtained from GaussView program and optimization the geometry and charge distribution of the structures, as well as their interactions with molecular oxygen were carried out using the Gaussian 09 program. The results shows that the structure of the macrocycle ligands influence O_2 binding capacity to cobalt. In evaluating the interaction with oxygen, porphyrin cobalt and its derivatives showed better evidence against group tetraaza [14] annulene, for interaction with molecular oxygen due to weakening of the bond in the O_2 molecule characteristic enhanced by data from Mulliken charge. Therefore, the order of interaction presented by the studied complexes is CoTMP, CoOMP, CoP, CoDBTAA and CoTAA in End-on model and CoP CoOMP, CoTMP, CoDBTAA and CoTAA in side-on model.

Keywords: Density functional theory; molecular oxygen; cobalt complexes.

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1-** Modelos de diferentes adsorções para a molécula de oxigênio _____ **14**
- Figura 2:** Complexos estudados – Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto – CoDBTAA. _____ **29**
- Figura 3-** Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos sistemas CoN_4 _____ **33**
- Figura 4:** Energias dos orbitais α /eV observadas nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto – CoDBTAA _____ **34**
- Figura 5:** Energias dos orbitais β /eV observadas nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA _____ **35**
- Figura 6:** Porfirina de Cobalto - CoP nos modelos de adsorção de Pauling- *end-on* (a) e Griffith - *side-on* (b). _____ **36**
- Figura 7:** Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons α no modo *end-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto – CoDBTAA _____ **38**
- Figura 8:** Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons β no modo *end-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA _____ **38**
- Figura 9:** Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons α no modo *side-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA _____ **39**
- Figura 10:** Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons β no modo *side-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA _____ **39**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Multiplicidade, energia total, em Hartree, (E_T), energia relativa ΔE ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e simetria comparada para os complexos CoN_4 calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ/3-21G*/3-21G. _____ **30**
- Tabela 2:** Comprimentos e ângulos de ligações dos complexos estudados em seu estado fundamental. _____ **30**
- Tabela 03:** Multiplicidade, energia total em Hartree (E_T) e energia livre- ΔE (kJ mol^{-1}) comparada para os adutos $\text{CoN}_4\text{-O}_2$ calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ/3-21G*/3-21G/6-311++G**, modelo *End-on*. _____ **36**
- Tabela 04:** Multiplicidade, energia total em Hartree (E_T) e energia livre- ΔE (kJ mol^{-1}) comparada para os adutos $\text{CoN}_4\text{-O}_2$ calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ/3-21G*/3-21G/6-311++G**, modelo *Side-on*. _____ **37**
- Tabela 05:** Distância e ângulos de ligação dos adutos estudados, em seus estados fundamentais, modelo *End-on*. _____ **40**
- Tabela 06:** Distância e ângulos de ligação dos adutos estudados, em seus estados fundamentais, modelo *Side-on*. _____ **40**
- Tabela 07:** Cargas de Mulliken dos complexos estudados sem e com interação do O_2 . ____ **41**

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
1.1. Célula a Combustível e a Reação de Redução de Oxigênio	12
1.2 Compostos Tetraazamacrociclos	15
1.3 Teoria do Funcional da Densidade – DFT	17
1.4 Aproximação de Born-Oppenheimer	19
1.5 O Teorema de Hohenberg e Kohn	21
1.6 O método de Kohn – Sham	22
1.7 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação	23
1.8 Aproximação de Densidade Local (LDA)	24
1.9 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)	24
2.OBJETIVO	26
2.1 Geral	26
2.1 Especifico	26
3. METODOLOGIA	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 O conjunto de bases	27
4.2 Parâmetros geométricos dos complexos estudados	28
4.3 Interação com Oxigênio Molecular	35
5. CONCLUSÃO	42
6. REFERÊNCIAS	43

1.INTRODUÇÃO

1.1. Célula a Combustível e a Reação de Redução de Oxigênio

O desenvolvimento de tecnologias alternativas de geração de energia tem adquirido considerável importância, tanto estratégica quanto econômica e ambiental. Uma das grandes preocupações que aflige a sociedade é o aquecimento global, que se deve, principalmente, à queima de combustíveis fósseis, sendo necessária a substituição das atuais fontes de energia. Dentre essas tecnologias alternativas, destacam-se as células a combustível porque apresentam uma elevada eficiência de conversão de energia, são sistemas limpos e silenciosos e podem ser utilizados tanto em aplicações estacionárias quanto em veículos elétricos e aparelhos portáteis. Além disso, as células a combustível podem ser instaladas sem prejuízos ambientais em locais remotos ou com alta densidade populacional [1, 2].

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química fornecida por um combustível e por um oxidante em energia elétrica e vapor de água. Este vapor de água pode nos fornecer energia térmica para diversas finalidades, inclusive para gerar mais energia elétrica. Cada célula unitária de uma célula a combustível tem três componentes básicos: o anodo, o eletrólito e o catodo, sendo o combustível oxidado no anodo, enquanto o oxigênio (por exemplo, do ar) é reduzido no cátodo. A reação se completa com a circulação de íons no eletrólito e de elétrons no circuito externo, estes últimos responsáveis pela realização de trabalho elétrico. Atualmente, o combustível que tem apresentado maior interesse prático é o hidrogênio, porém células a combustível que utilizam diretamente metanol e etanol já existem, embora as correntes obtidas ainda sejam relativamente baixas. Assim, quando se dispões de outros combustíveis como gás natural, metanol, etanol, biogás, etc., o procedimento usual é submetê-los a uma reforma catalítica a vapor para se obter o hidrogênio que então é introduzido na célula.

Existem vários tipos de células a combustível, que são classificadas em função do eletrólito utilizado e que se prestam a diferentes aplicações:

- I. **Células Alcalinas (AFC):** operam em temperaturas desde ambiente até cerca de 120 °C, sendo adequadas para aplicações onde se dispões de hidrogênio puro ou purificado onde se requer alta densidade de potência, como em veículos elétricos.

- II. **Eletrólito Polimérico (PEMFC):** as características são similares às da célula alcalina, com vantagem de não exigirem combustível puro e com desvantagem de serem menos eficientes e de exigirem metais nobres nos eletrodos.
- III. **Ácido Fosfórico (PAFC):** operam em temperaturas da ordem de 200 °C e são mais adequadas para aplicações estacionárias em centros integrados (200 kW).
- IV. **Carbonato Fundido (MCFC):** operam em temperaturas da ordem de 600 °C, sendo mais adequadas para aplicações estacionárias em larga escala (MW).
- V. **Óxidos Sólidos (SOFC):** operam em temperaturas da ordem de 1000 °C e também se destinam a aplicações estacionárias.

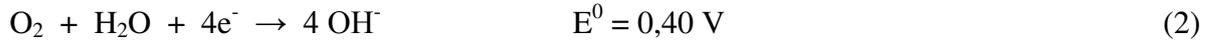
Com a tecnologia atual, o hidrogênio apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio além de requerer tecnologias relativamente sofisticadas, são de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos. Devido a esta situação, surgem esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos. Assim, a utilização de outros combustíveis, como o metanol (DMFC), etanol (DEFC) e mesmo de outras moléculas orgânicas pequenas (ácido fórmico, formaldeído, etilenoglicol etc.), vem revolucionando o interesse dos grandes centros de pesquisa por serem sistemas capazes de gerar energia com mais eficiência e menos poluição [3, 4].

Nas células alcalinas, por exemplo, o combustível mais utilizado é o gás hidrogênio, que atravessa o eletrodo de difusão de gás (anodo) e encontra sítios ativos de platina na camada catalisadora onde é oxidado a H^+ , conforme mostrado pela equação (1.1) descrita abaixo:



Entretanto, o desempenho global da célula é governado pela reação de redução de oxigênio (R.R.O.), que é uma reação que ocorre com vários estágios de transferência eletrônica que usualmente inclui etapas elementares no mecanismo reacional. Em eletrólitos alcalinos, a RRO ocorre segundo dois mecanismos globais já conhecidos [5, 6]:

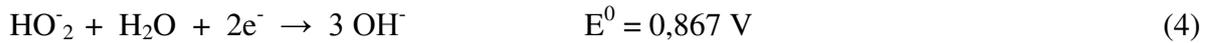
A. Mecanismo Direto:



B. Mecanismo Peróxido:



seguido pela redução do íon peróxido



ou por uma reação de decomposição química



A distinção entre os dois mecanismos é dificultada, pois a redução direta também pode envolver a formação de peróxido de hidrogênio, sendo que este não sofre dessorção ou decomposição, e sua redução ocorrendo posteriormente. Em potenciais mais catódicos, juntamente com a redução direta ocorre paralelamente à formação de peróxido. A técnica de eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE – Rotating Ring-Disk Electrode) é a mais utilizada para verificar e diferenciar os dois mecanismos, sendo que o eletrodo anel é utilizado somente como um sensor para monitoramento de produção de peróxido produzido no eletrodo de disco [5, 6].

Como a reação de redução de oxigênio (R.R.O.) governa o desempenho da célula, esta reação tem sido amplamente estudada, de onde resultaram modelos e mecanismos para esta reação. Existem três modelos pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo então conhecidas como modelos de Griffith, Pauling e Ponte [7-11], figura 1:

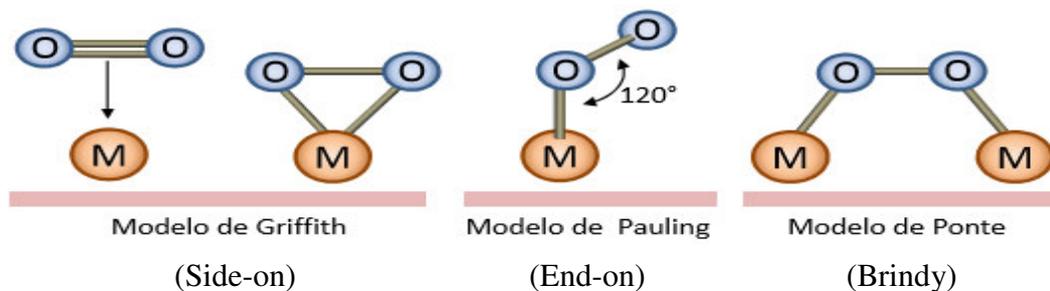


Figura 1: Modelos de diferentes adsorções para a molécula de oxigênio, quando interage com sítios de um metal.

Os modelos de Griffith e Ponte favorecem a redução diretamente à água (mecanismo 4 e⁻), enquanto que o modelo de Pauling favorece o mecanismo 2 e⁻, formando peróxido de hidrogênio. Estas formas de adsorção poderão estar ocorrendo simultaneamente e a preponderância de um sobre o outro dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos do material e das condições experimentais empregadas [10, 11]. Sobre a platina, em meio ácido, a reação ocorre em várias etapas, e a primeira, onde ocorre a adsorção do O₂ na superfície:



e a segunda, uma etapa eletroquímica dada por:



Em eletrólitos ácidos e alcalinos, platina e ligas de platina são considerados os melhores catalisadores para a redução de oxigênio, tanto em termos de menores sobrepotenciais desejados quanto em relação à estabilidade requerida em condições operacionais de uma célula a combustível. Sobre platina e metais da família da platina ocorre o mecanismo paralelo, mas a predominância é do mecanismo de redução direta à água (4 elétrons). Existem duas propostas para a primeira etapa reacional sobre estes metais. A primeira foi feita por Damjanovic et al [12], que propõe uma transferência de prótons ocorrendo simultaneamente com uma transferência de carga. A segunda proposta é de Adzic [10], onde a redução direta à água envolve primeiramente adsorção dissociativa da molécula de oxigênio sobre a superfície de platina que, provavelmente, ocorre simultaneamente com a transferência de carga.

1.2 Compostos Tetraazamacrociclos

O estudo de ligantes macrociclos polidentados representa uma vasta área de pesquisa da química que tem se desenvolvido muito nos últimos anos. A atração desses ligantes macrociclos é devido ao fato que estes não apenas oferecem uma grande variedade de átomos doadores, de cargas dos ligantes, de número de coordenação e geometrias resultantes dos complexos, além disso, os complexos macrocíclicos podem apresentar cinética reacional

favorável e estabilidade termodinâmica em comparação com os ligantes monodentados, estes efeitos relacionam-se aos fatores estéricos e as interações eletrônicas nos macrociclos [13-17].

Estudos envolvendo macrociclos de metais de transição, particularmente, metalofalocianinas e metaloporfirinas, para a redução de oxigênio em soluções aquosas têm sido realizados [18–21]. Estes compostos pertencem a uma classe que fornecem oportunidades singulares para se examinar em detalhes os fatores envolvidos na ativação e posterior redução da molécula de oxigênio. Tais fatores envolvem os efeitos associados com substituições nas posições axiais e periféricas do anel macrocíclico, a natureza do centro metálico e o grau de conjugação do anel. Estudos da reatividade destes compostos com a molécula de oxigênio também são importantes para esclarecimentos de processos biológicos, de fotossíntese e de catálise. Adicionalmente, aspectos teóricos relacionados com este tema também despertam muita atenção, uma vez que permitem revelar o papel de efeitos localizado e coletivo, bem como estabelecer relações entre estrutura química e atividade catalítica. Zagal *et al.* [22-25] publicaram uma série de estudos aplicando métodos PM3 (Parametric Method 3) e HF (Hartree-Fock) para compreender a reatividade de ftalocianinas de cobalto substituídas (CoPcs).. Os autores calcularam parâmetros intermoleculares relacionados (doador-receptor) e concluíram que quando a diferença de energia decresce, a interação entre os orbitais (doador e receptor) é mais forte e a reação torna-se mais rápida:

$$\eta_{D-R} = \frac{1}{2} (\epsilon_{LUMO/R} - \epsilon_{HOMO/D}) \quad (8)$$

onde $\epsilon_{LUMO/R}$ é a energia do LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) do receptor e $\epsilon_{HOMO/D}$ é a energia do HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) do doador de elétrons.

Dentre os sistemas macrociclos utilizados para a construção de complexos modelos, aqueles contendo a estrutura dibenzotetraaza[14]anuleno são particularmente interessantes devido à fácil obtenção e similaridade com porfirinas (4 N coordnantes de um anel com ligações substancialmente insaturadas e deslocalizadas). Entretanto, a geometria não planar dos tetraaza é um fator diferencial destes compostos com relação às porfirinas e por causa disto, diferentes geometrias de coordenação podem ser estabelecidas por esta família de macrociclo.

Sabe-se que para o estudo das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos de metais de transição, especialmente os sintéticos com ligantes macrociclos, torna-se necessária à compreensão de suas propriedades físicas e químicas. Neste contexto, os tetraazamacrociclos ao se coordenarem a íons metálicos conferem a estes centros de coordenação uma estabilização, devido ao chamado "efeito macrociclo" [26-28], relacionado à conjugação do sistema no que diz respeito à expansão e contração radial dos doadores do tipo N₄, juntamente com as exigências estéricas do metal com raios variados, como Ferro [29], Cobalto [30], Cobre [31] e Níquel [32, 33], pode levar a coordenação com alta reatividade.

Entre os macrocíclicos sintéticos, os sistemas que contêm o dibenzotetraaza[14]anulene (DBTAA), tem sido estudados extensivamente nos últimos 46 anos, desde a síntese e caracterização cristalográfica por raios-X em 1969 por Jager e Anorg [34], e apreciados por sua acessibilidade sintética e química muito ricas. Avanços importantes nesta área têm sido publicados recentemente incluindo a síntese de estruturas de derivados do DBTAA com metais de transição [35].

Sendo assim, o interesse em complexos de metal de transição tem-se centrado sobre tetraaza[14]anuleno (TAA) devido as suas propriedades redox [36] semelhantes as das porfirinas. Na verdade a oxidação do anel macrociclo do TAA é um pouco mais facilitada, em comparação com as porfirinas, habilitando os complexos de TAA em reações eletroquímicas. No entanto, mesmo com todo esse potencial, poucos estudos químico-quânticos têm sido realizados com os tetraazamacrocíclicos [37-39] para elucidação dos fatores energéticos e eletrônicos que lhe conferem uma aparente atividade catalítica superior às das porfirinas.

1.3 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Como uma área de estudo ou complemento da química experimental, a química computacional (QC) têm sido amplamente utilizada devido ao desenvolvimento crescente e inovador de novos hardwares e softwares, para solucionar ou fornecer novas contribuições em problemas químicos e bioquímicos que ocorrem em diversas áreas.

A química computacional utiliza na maioria das vezes de aproximações para simplificar e resolver problemas matemáticos complexos que descrevem um determinado fenômeno químico. Todo campo da QC é construído por soluções aproximadas, já que é

baseado na descrição mecânico-quântica da estrutura eletrônica, que por sua vez, possuem soluções exatas apenas para sistemas monoelétrônicos.

Os métodos computacionais podem ser divididos em duas grandes classes: a) Modelagem molecular e b) Simulação molecular. Os métodos de modelagem molecular mais conhecidos são: ab initio, semi-empírico, mecânica molecular e DFT. O termo ab initio em latim quer dizer “do princípio” e significa que este método é derivado direto dos princípios teóricos da mecânica quântica, onde a equação de Schroedinger é resolvida sem inclusão de dados experimentais. O cálculo ab initio mais conhecido é o Hartree Fock (HF), neste método a repulsão eletrônica coulombiana não está incluída e a energia obtida é calculada pelo princípio variacional ou método variacional, que diz que essa energia será sempre maior ou igual à energia exata do sistema. Neste método a energia é um funcional da função de onda monoelétrica. As funções mais comumente usadas para este tipo de cálculo são combinações lineares de orbitais atômicos ou funções de base do orbital tipo Slater (STOs) ou orbital tipo gaussiana (GTOs). Correções para tratar o problema repulsivo e resgatar a correlação eletrônica são comumente utilizadas nos cálculos HF, como CI, (Método de Interação de Configuração) e CC (Coupled-Cluster), entretanto estes métodos de correlação dão resultados mais precisos quando usados em moléculas com poucos elétrons [40-42].

Os métodos ab initio descritos anteriormente são computacionalmente caros para tratar sistemas multi-elétrônicos, uma alternativa a utilização desse método é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), em que a energia total do sistema não é expressa em termos de função de onda, mas sim da densidade eletrônica. Entretanto, ambos os métodos se baseiam em resolver a equação de Schroedinger.

Muitos estudos têm sido feitos para se determinar de forma precisa as propriedades de sistemas atômicos e moleculares, e estas são obtidas através da solução da equação de Schrodinger. No entanto, sua resolução só é possível para sistemas monoelétrônicos, ou seja, os átomos hidrogenóides. Sendo assim, para sistemas polieletrônicos, a solução dessa equação torna-se impossível sem fazer aproximações, como por exemplo, a aproximação de Born e Oppenheimer [43]. Desse modo, essas aproximações permitem resolver a equação de Schrodinger desacoplando o movimento eletrônico do movimento nuclear, reduzindo, assim, o problema de muitos corpos a um problema de partículas independentes. Porém, essa solução ainda só é possível e exata para sistemas pequenos de átomos e moléculas e torna-se inviável para sistemas grandes.

Neste sentido, Thomas-Fermi [44] propuseram um método para resolver problemas de muitos elétrons, sendo este baseado no modelo de Fermi-Dirac [45] para um gás de elétrons livres. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que pela primeira vez a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica, porém não obteve sucesso porque não leva em conta o uso da autoconsistência no cálculo de energia total.

O conceito moderno da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) possibilitou melhores acordos para estudos de sistemas moderadamente grandes ($N_{\text{átomos}} \geq 20$) com dados experimentais disponíveis. O método faz uso da densidade eletrônica – $\rho(r)$ – como variável básica, sendo rigorosamente legitimada com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn, em 1964. Assim, foi possível obter conceitos importantes na descrição química, tais como potencial químico, maciez e dureza, além da equalização da eletronegatividade.

O desenvolvimento do DFT foi impulsionado pela criação de funcionais de troca-correlação mais precisos e de algoritmos eficientes de integração numérica. Então, o estudo de problemas de interesse químico, usando DFT, se deu principalmente pela implementação deste método em vários pacotes de cálculos de estrutura eletrônica – GAMES, NWECHM, SIESTA, GAUSSIAN, dentre outros.

Por outro lado, em 1965, Kohn e Sham [46] estabeleceram uma forma de controlar o problema de se encontrar o funcional de energia cinética, portanto, o método Kohn-Sham (KS), como ficou conhecido, permitiu realizar cálculos de DFT.

Dessa forma, diferentemente de outros métodos, como métodos semi-empíricos, que tentam, tanto quanto possível, se aproximar do método Hartree-Fock, o DFT relaciona-se com a solução exata do problema de muitos elétrons.

1.4 Aproximação de Born-Oppenheimer

O núcleo dos átomos tem uma massa muito superior à massa dos elétrons. Portanto, a velocidade dos elétrons é muito maior do que a velocidade dos núcleos, de forma que os elétrons reagem quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos. Assim, a Aproximação de Born-Oppenheimer serve para desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, podendo-se considerar que o movimento eletrônico ocorre num campo nuclear fixo.

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Assim, para a solução do problema eletrônico, utiliza-se o Hamiltoniano eletrônico simplificado com o seguinte formato:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (9)$$

Uma vez que $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$.

A Aproximação de Born-Oppenheimer permite escrever a função de onda total com sendo um produto da função de onda dos núcleos, ψ^n , e da função de onda dos elétrons, ψ^e :

$$\Phi = \psi^n \psi^e \quad (10)$$

A equação de Schrödinger para o problema eletrônico é escrita como:

$$\hat{H}\psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1\sigma_1, \dots, r_n\sigma_n) = E_k(R_1, \dots, R_k)\psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1\sigma_1, \dots, r_n\sigma_n) \quad (11)$$

Onde as coordenadas dos núcleos, R_i , entram como parâmetros da função de onda eletrônica e não como variáveis. Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer reduz o problema de muitos corpos originalmente representado pelo Hamiltoniano da eq. (10). Porém, o problema representado pelo Hamiltoniano eletrônico ainda é de difícil solução e entre os métodos mais usados atualmente para torná-lo tratável computacionalmente estão os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Como estamos usando a Teoria do Funcional da Densidade, a grandeza fundamental do sistema deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica do sistema. O problema de $3N_e$ variáveis, envolvendo a função de onda para cada elétron, passa a ser um funcional da densidade, a qual é uma função real das 3 variáveis de dimensão. Assim, podemos escrever a energia como sendo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (12)$$

Onde $T[\rho]$ representa a energia cinética, $V[\rho]$ o potencial de interação elétron-núcleo e $U_{ee}[\rho]$ representa a interação elétron-elétron. O estabelecimento formal da teoria DFT ocorreu em 1964 por meio de dois teoremas, devidos a Hohenberg & Kohn, descritos a seguir.

1.5 O Teorema de Hohenberg e Kohn

O trabalho de Hohenberg & Kohn mostra, através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível obter a energia do estado fundamental de maneira exata.

O primeiro teorema estabelece que a densidade de carga $\rho(r)$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir $v_{ext}(r)$ do potencial externo.

Para provar este teorema é necessário supor o contrário, que dois potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ resultam na mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental. Dois hamiltonianos H e H' são definidos pelos dois potenciais $v(r)$ e $v'(r)$, associando-se a eles duas funções de onda φ e φ' , respectivamente.

Assim, temos:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 &< \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' - V' + V | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle \\ E_0 &< \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \\ E_0 &< E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (13)$$

De forma semelhante, podemos fazer:

$$\begin{aligned} \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0 &< \langle \varphi | H | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - V + V' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H + (V - V') | \varphi \rangle \\ E'_0 &< \langle \varphi | H + (V - V') | \varphi \rangle = E_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \\ E'_0 &< E - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (14)$$

Somando-se a eq. (13) com a eq. (14):

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (15)$$

Portanto, a suposição inicial de que os potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ resultavam na mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental não é verdadeira.

Assim, existe uma correspondência única entre a densidade $\rho(r)$ do estado fundamental e o potencial externo $v_{ext}(r)$.

O segundo Teorema diz que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(r)]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental

$[\rho_0(r)]$. Qualquer densidade diferente $\rho'(r) \neq \rho_0(r)$ conduzirá a uma energia $E_0[\rho_0(r)]$ maior do que a energia do estado fundamental, $E[\rho'(r)] \neq E_0[\rho_0(r)]$.

Este teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, encontrou-se a densidade do estado fundamental.

1.6 O método de Kohn – Sham

A equação de Kohn-Sham pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes, tal que a densidade eletrônica gerada seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes. A equação de Kohn-Sham é definida por um potencial externo efetivo $v_{eff}(r)$ no qual as partículas não interagentes se movem.

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (16)$$

Onde as funções $\psi_i(r)$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo $v_{eff}(r)$ é dado por:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (17)$$

A eq. (18) foi a solução proposta por Kohn & Sham [46] para representar a densidade de carga:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (18)$$

A energia total do estado fundamental da eq. (18) pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (19)$$

Na aproximação de Kohn-Sham, $T[\rho]$ é separada em duas componentes. Uma das componentes corresponde à energia cinética de um gás de elétrons não interagentes $T_s[\rho]$, e a

outra componente inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Assim, a eq. (19) se torna:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (20)$$

Isolando $v(r)$ da eq. (19) e substituindo na eq. (20), teremos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v_{eff}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (21)$$

O somatório dos autovalores ε_i da eq. (21) corresponde aos dois primeiros termos do lado direito da eq. (22).

$$\sum_i \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(r)v_{eff}(r)dr \quad (22)$$

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (23)$$

Onde $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (24)$$

1.7 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida. Assim, para que seja possível utilizar as Equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais difícil da DFT. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão a Aproximação da Densidade Local (do inglês: “*Local Density*

Approximation” – LDA) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês: “ Generalized Gradient Approximation” –GGA).

1.8 Aproximação de Densidade Local (LDA)

A energia de troca e correlação na Aproximação da Densidade Local (LDA) é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}[\rho(r)] dr \quad (25)$$

Onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica no ponto r e $e_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ .

Na LDA o termo de troca e correlação é subdividido em:

$$e_{xc}^{LDA}(\rho) = e_x(\rho) + e_c(\rho) \quad (26)$$

Onde a energia de troca $e_x(\rho)$ por partícula é dada por:

$$e_x(\rho) = -\frac{0,458}{r_s} \quad (27)$$

E o termo referente à correlação eletrônica $e_c(\rho)$ foi estimado por Ceperley e Alder em 1980:

$$e_c(\rho) = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad (28)$$

Onde r_s é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (29)$$

A LDA é adequada para descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, será necessário utilizar a Aproximação do Gradiente Generalizado.

1.9 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera, além da densidade eletrônica (ρ) no ponto r , o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ neste ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (30)$$

Ao contrário da aproximação LDA, onde existe um único $e_{xc}[\rho(r)]$ correto, na aproximação GGA existem diferentes parametrizações para $e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ que originam funcionais diferentes.

Existem várias propostas reportadas na literatura para o funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$. Atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos desenvolvidos por: a) Perdew (P86), [47]; b) Perdew e Wang (PW91), [48]; c) Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), [49]; d) Becke (B88), [50]; e e) Lee, Yang e Parr (LYP), [51], no mesmo ano.

Outra aproximação utiliza-se o termo de troca exato do método Hartree-Fock misturado com a aproximação GGA. A forma como esta mistura das duas aproximações é realizada dá origem ao conjunto de funcionais híbridos. O funcional B3LYP [50] inclui três parâmetros empíricos ao funcional BLYP (B é o funcional de troca de Becke) e LYP é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [51]. Cabe frisar que o fato de a DFT ser considerada puramente *ab initio* dependerá do funcional de troca e correlação [52].

Assim, o funcional híbrido B3LYP é definido da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (31)$$

Onde o termo E_x^{LSDA} denota o funcional de troca baseado no método do gás uniforme de elétrons, com o efeito de spin, E_x^{HF} é o termo de troca nas equações Hartree-Fock, o termo E_x^{B88} é o funcional de Becke, E_c^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair [53] e E_c^{LYP} utiliza o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. Os valores das constantes obtidas pelos ajustes com valores experimentais das energias de atomizações moleculares são: $a_0 = 0,20$; $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ [51]. O B3LYP tem sido o funcional de maior uso em cálculos de química quântica nos últimos anos [54-60]. Logo, o B3LYP foi o funcional escolhido para realização do estudo teórico abordado nesta dissertação.

2.OBJETIVO

2.1 Geral

Realizar um estudo teórico, com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), de complexos tetraazamacrociclos com o centro metálico cobalto (CoN_4), para elucidação dos fatores energéticos e eletrônicos que lhe conferem uma aparente atividade catalítica superior comparada às porfirinas frente à interação com oxigênio.

2.2 Específico

Determinar o estado fundamental para os sistemas CoN_4 e $CoN_4.O_2$ em seguida calcular as propriedades geométricas e eletrônicas;

Calcular o *gap* de energia HOMO (CoN_4)–LUMO (O_2) com o intuito de verificar a extensão do fenômeno de retro-doação; e, finalmente, analisar qual complexo é mais ativo para o processo de ligação com O_2 .

3. METODOLOGIA

A metodologia DFT foi empregada nos cálculos baseando-se no funcional híbrido B3LYP [50, 51] uma vez que, em comparação aos métodos *ab initio* padrões, apresenta um ganho significativo em velocidade computacional e espaço em memória, com custo computacional mais baixo e de bons resultados. Utilizou-se a base Lanl2DZ para o íon metálico Co^{2+} , 3-21G* para o H e a 3-21G para o C e N e 6-311++G(d,p) para o O.

A verificação das multiplicidades de spin ($M=2S+1$) para os complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA e para os *adutos* nos modelos de adsorção Pauling - *End-on* e Griffit - *Side-on* foram testadas no intuito de verificar diferenças energéticas para se determinar a multiplicidade de spin mais estável.

A otimização das geometrias das estruturas, além dos cálculos de energia de ligação, distribuição de cargas dos tetraazamacrociclos com centro metálico de cobalto, bem como suas interações com oxigênio molecular foram realizadas com a utilização do programa GAUSSIAN 09 [61].

As avaliações das estruturas eletrônicas e das transferências de carga foram realizadas através do método NBO [62] do inglês *Natural Bond Orbital*. A análise dos orbitais naturais das estruturas mais estáveis permitiu verificar suas propriedades eletrônicas por meio modelo de partição de cargas de Mulliken. Todo o procedimento metodológico foi realizado no Laboratório de Química Quântica Computacional localizado no Centro de Ciência Exatas e da Terra – CCET da Universidade Federal do Maranhão - UFMA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão, os resultados serão apresentados por meio de três tópicos, sendo eles: O conjunto de bases, onde se justifica o uso das bases no presente estudo; parâmetros geométricos dos complexos estudados, onde se avaliará dados referentes a comprimentos e ângulos de ligação, simetria e energia das moléculas CoP, CoOMP, CoTMP, CoTAA e CoDBTAA e a interação com oxigênio molecular em que se observará a atividade catalítica apresentada pelos complexos frente a reação de redução do oxigênio.

4.1 O conjunto de bases

A definição do conjunto de bases a ser empregada nos cálculos DFT é de suma importância para evitar erros de interpretação dos fenômenos. Um conjunto de base na química teórica é um conjunto das funções usadas para criar os orbitais moleculares, que são expandidos numa combinação linear de tais funções com os pesos ou os coeficientes a serem determinados. Geralmente estas funções são orbitais atômicos que estão centradas em átomos. Os cálculos químicos quânticos são executados tipicamente dentro de um conjunto finito de funções de base. Nestes casos, as funções são representadas como se fossem vetores e os componentes correspondem aos coeficientes em uma combinação linear das funções da base. Os operadores são representados então como matrizes, como uma base finita. A função de base e o orbital atômico são usados, às vezes, permutavelmente, embora se deva notar que estas funções de base não são geralmente os orbitais atômicos exatos, mesmo que se use para corresponder ao hidrogênio como átomos, devido às aproximações e às simplificações de suas fórmulas analíticas [63].

Em nosso estudo, fez-se uso da base Lanl2DZ para o íon metálico Co^{2+} por esta ser usada extensamente nos cálculos teóricos, particularmente no estudo de complexos metálicos [38, 39]. Essa base foi desenvolvida no Los Alamos National Laboratory (LANL), fazendo uso de procedimento do pseudo-potencial que são conhecidos como os potenciais eficazes do núcleo (ECP) e são essenciais a descrever átomos com um grande número elétrons em um custo razoável.

A base 3-21G foi proposta por Pople [64] que afirma que os grupos a esquerda do hífen representariam aqueles pertencentes aos orbitais próximos dos núcleos, enquanto que os grupos a direita do hífen a região de valência. A letra G colocada no final da representação da base contraída indica que esta é uma contração de funções gaussianas. O uso da base 3-21G* (base polarizada) para o elemento H se deve ao fato de descrever melhor a interação das forças de Van der Waals. Embora pouco mencionada na literatura [65, 66] a base 3-21G satisfaz os conjuntos de elementos da primeira linha para o cálculo de geometrias de equilíbrio e vibração molecular.

Para o elemento O, fez-se uso da base 6-311++G(d,p) devido ao nosso grupo de pesquisa reportar por meio de estudo [38] que ela melhor descreve as propriedades geométricas (distância de ligação), espectroscópicas (frequência vibracional) e eletrônicas (afinidade eletrônica) para o oxigênio molecular (O_2).

4.2 Parâmetros geométricos dos complexos estudados

As imagens (*output*) dos complexos estudados estão apresentadas na figura 2. As multiplicidades, energias e simetrias encontradas nos complexos estudados estão descritos na Tabela 1, onde se observa que todos os complexos apresentam-se mais estáveis no estado duplete, por possuírem menor energia comparada com a energia (E_T) verificada no estado quarteto. A menor diferença energética entre os spins baixo e alto, em kJ mol^{-1} , determinada foi de 8,407 para o complexo CoOMP e a maior foi de $2,64 \times 10^03$ para o CoTMP. O complexo CoTMP chama atenção, em especial, devido ao alto valor encontrado na análise deste parâmetro, fato que é justificado pela baixa probabilidade de a molécula existir no estado quarteto.

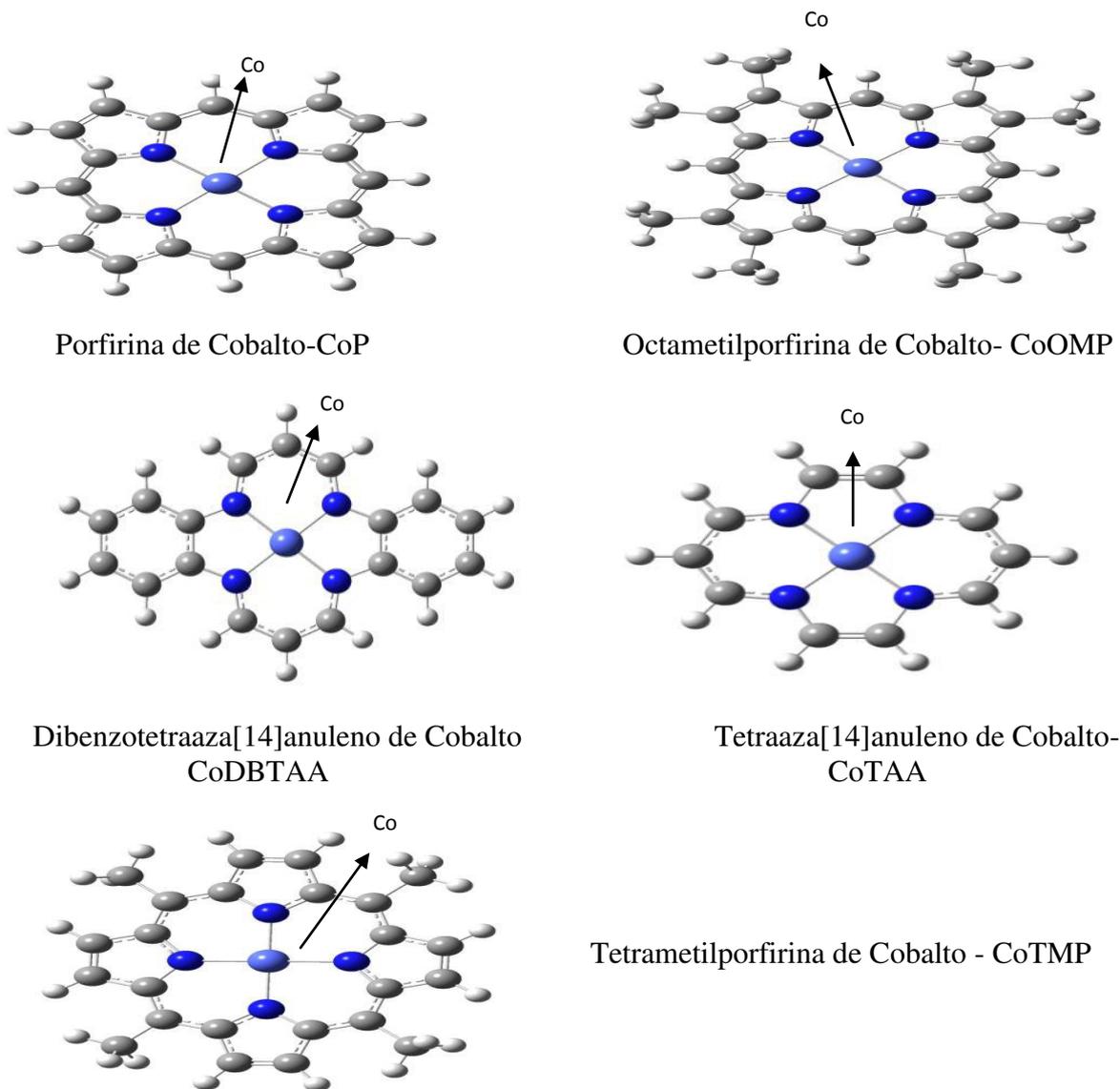


Figura 2: Complexos estudados – Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto – CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto – CoDBTAA.

No que se refere à mudança de simetria em relação ao estado de spins, durante a reação de metalação do ligante porfirínico, a substituição dos dois prótons ligados aos átomos de nitrogênio dos anéis pirróis gera um aumento na simetria do anel de D_{2h} para D_{4h} [67] nos complexos CoP e CoOMP, devido à quebra de ligação dos hidrogênios e formação da ligação com o cobalto. A simetria observada na molécula CoTMP, C_4 , é motivada pela ausência de mais de dois centros de rotações por 360° , bem como ausência de plano de reflexão. As moléculas de CoTAA e CoDBTAA não apresentam variação de simetria nas multiplicidades investigadas.

Tabela 1: Multiplicidade, energia total, em Hartree, (E_T), energia relativa ΔE ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e simetria comparada para os complexos CoN_4 calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ/3-21G*/3-21G.

COMPLEXO	$M=2S+1$	E_T (Hartree)	ΔE (kJ mol^{-1})	SIMETRIA
CoP	Dupleto	-1127,862260	0,00	D_{4h}
	Quarteto	-1127,835868	69,292	D_{2h}
CoOMP	Dupleto	-1440,479866	0,00	D_{4h}
	Quarteto	-1440,476664	8,407	D_{2h}
CoTMP	Dupleto	-1284,144089	0,00	C_4
	Quarteto	-1283,138311	$2,64 \times 10^{03}$	C_4
CoTAA	Dupleto	-747,745908	0,00	D_{2h}
	Quarteto	-747,704578	108,512	D_{2h}
CoDBTAA	Dupleto	-1053,275333	0,00	D_{2h}
	Quarteto	-1053,209200	173,632	D_{2h}

Tabela 2: Comprimentos e ângulos de ligações dos complexos estudados em seu estado fundamental.

COMPLEXOS	d (Co-N) / Å	d (N-N) / Å	N-Co-N / °
CoP	1,980	2,807	180
CoOMP	1,984	2,809	180
CoTMP	1,968	2,777	180
CoTAA	1,894	2,564	180
CoDBTAA	1,894	2,569	180

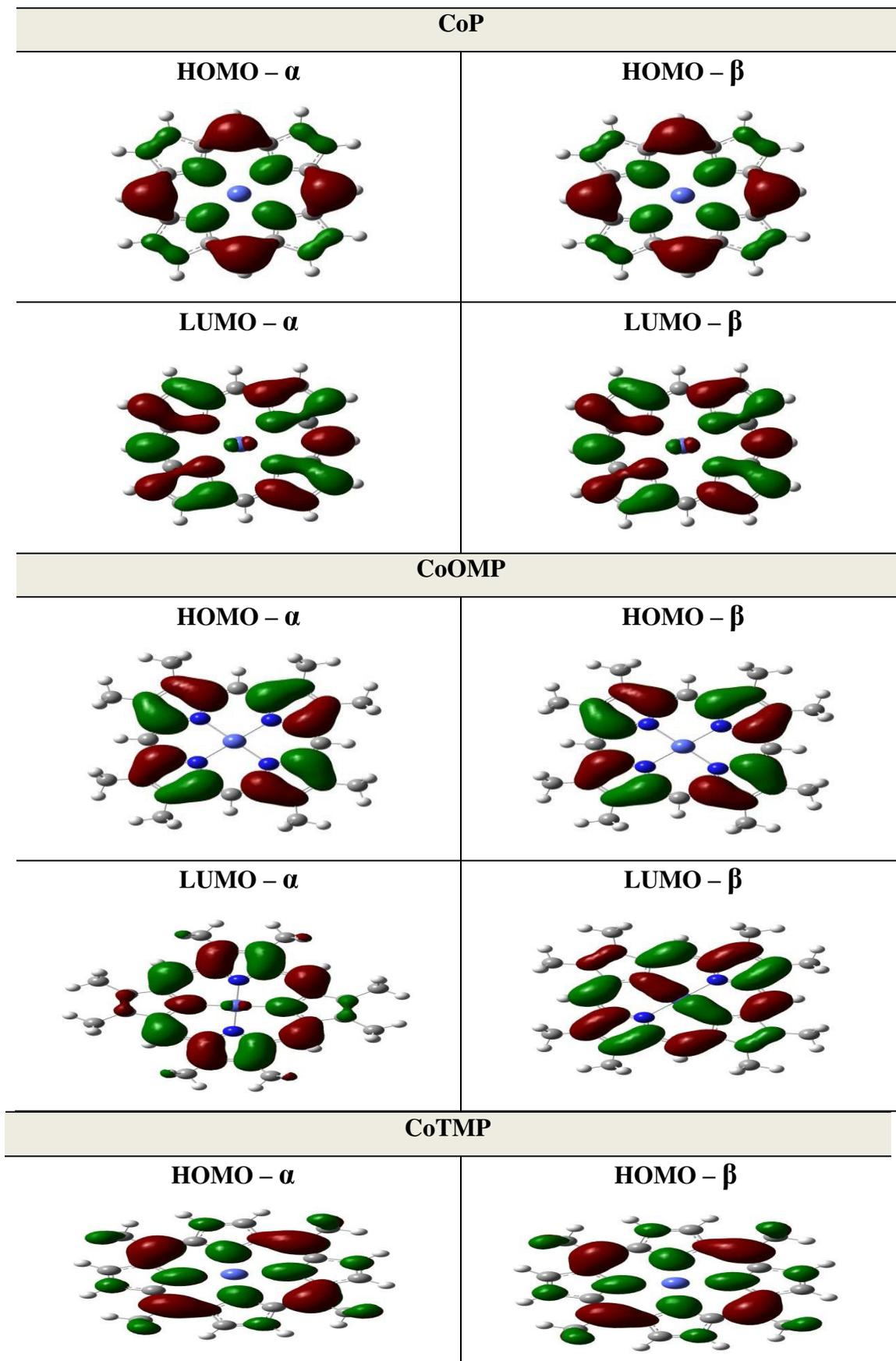
Os dados referentes às distâncias e ângulos de ligação podem ser observados na Tabela 2, em que as moléculas CoTAA e CoDBTAA apresentam menores $d(\text{Co-N})$, comparadas aos obtidos para CoP e de seus derivados, isto se deve ao fato de o ligante TAA apresentar cavidade menor que a porfirina, conforme observado pelos valores das distâncias (N-N). Além disso, as $d(\text{Co-N})$ obtidas em nosso estudo apresentam valores próximos aos

dados teóricos obtidos por DFT disponibilizados na literatura em que se observa valores de 2,000 Å para a CoP [68] e de 1,913 Å para o CoDBTAA [39].

Estudo experimental realizado por Sheidt [69] revelou distância de ligação para Co-N de 1,970 Å para a molécula de CoP e Whyte [70] obteve, experimentalmente, distância de 1,896 Å para a molécula de CoDBTAA, corroborando com os dados teóricos obtidos neste trabalho. A distância teórica obtida superestima a experimental em 0,010 Å e em 0,002 Å para os complexos CoP e CoDBTAA, respectivamente.

As metalporfirinas apresentam estruturas planares relativamente rígidas, o que justifica o não deslocamento do metal nos complexos estudados, resultando em ângulos N-Co-N de 180°. A geometria não planar dos tetraaza[14]anuleno é um dos fatores que os diferem das porfirinas e permite diferentes geometrias de coordenação, no entanto, essa característica é melhor observada quando se tem, por exemplo, o TMTAA com centro metálico, devido a interação estérica entre os substituintes metila e os átomos de hidrogênio dos anéis [71]. Em nosso estudo todas as moléculas apresentaram-se com ângulo de 180° para a ligação N-Co-N.

A Figura 3 mostra a representação esquemática do orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) e o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) dos elétrons α e β dos complexos estudados em suas multiplicidades mais estáveis. Na literatura alguns trabalhos [72-74] reportam que em complexos do tipo metaloporfirinas observa-se que a contribuição dos metais de transição, dá-se basicamente pelos elétrons d. Tsuda *et al* [75], afirmam que metaloporfirinas com centro metálico que contribuem para os níveis de LUMO-HOMO tem melhor comportamento catalítico. Analisando as densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO, nota-se que as transições HOMO \rightarrow LUMO resultam no deslocamento da densidade eletrônica do centro para a periferia do anel, comportamento observado para os complexos CoP e CoTMP, enquanto os complexos CoTAA, CoOMP e CoBTAA apresentam comportamento inverso.



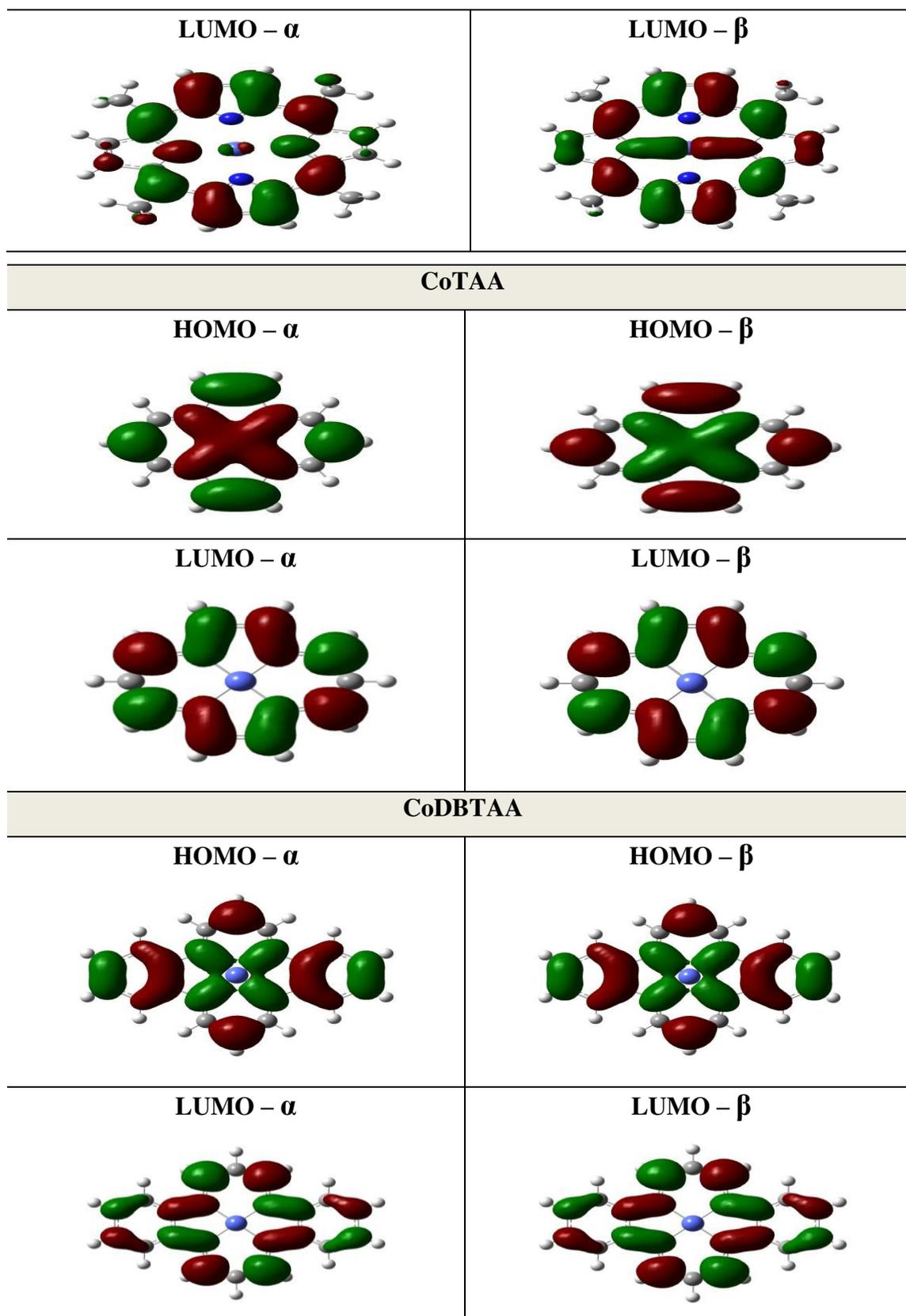


Figura 3: Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos sistemas CoN_4 estudados.

As Figuras 4 e 5, apresentadas abaixo, mostra as energias fornecidas pelo orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital mais baixo não ocupado (LUMO) dos elétrons α e β dos complexos CoN_4 em suas multiplicidades mais estáveis. Para tanto, fez-se uso do conceito de dureza η_{DA} de Pearson, que refere-se da metade da diferença entre a energia do LUMO do aceitador e a energia do HOMO do doador (complexo de metal), pois quanto menor a dureza, menor a quantidade de energia necessária para a transição de um elétron do HOMO para o LUMO [69].

Zagal *et al.* [76-79] publicaram uma série de estudos aplicando métodos PM3 (Parametric Method 3) e HF (Hartree-Fock) para compreender a reatividade de ftalocianinas de cobalto substituídas (CoPcs) por meio de parâmetros intermoleculares relacionados (doador-receptor) e concluíram que quando a diferença de energia decresce, a interação entre os orbitais (doador e receptor) é mais forte e a reação torna-se mais rápida.

Schlettwein [80], também utilizando o conceito de Pearson, mostrou que a dureza molecular (η) do doador, poderia estimar a mudança na energia do orbital de fronteira com substituintes em ftalocianina de cobalto utilizando cálculos teóricos semi-empíricos, em nível de PM3 e ZINDO/S para a redução de oxigênio.

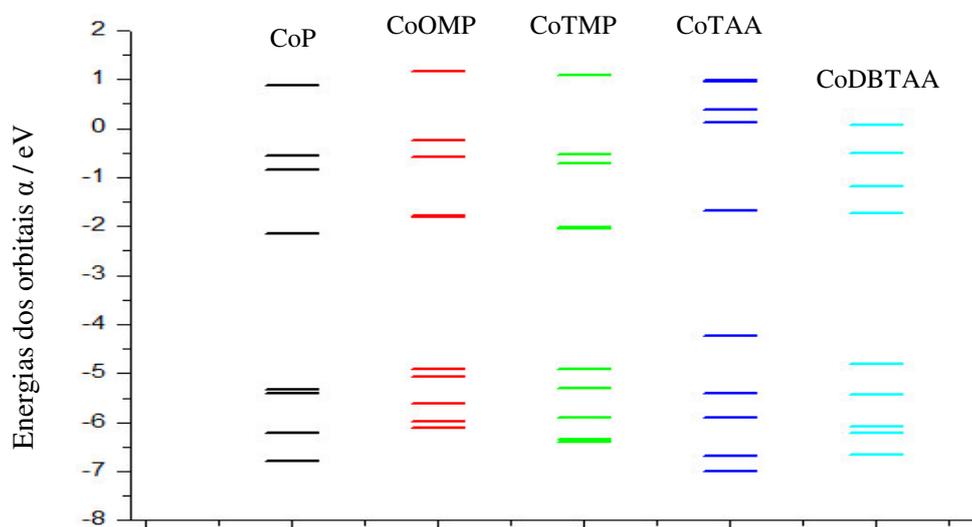


Figura 4: Energias dos orbitais α /eV observadas nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

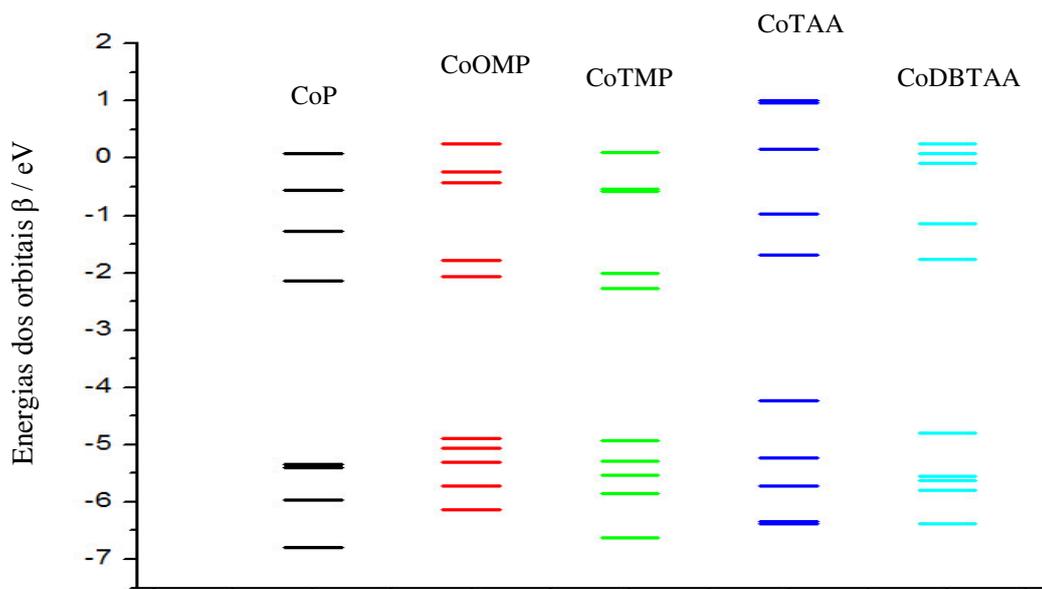


Figura 5: Energias dos orbitais β /eV observadas nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

4.3 Interação com Oxigênio Molecular

Em nosso estudo, adotou-se os como modelos de adsorção os de Griffith (*Side-on*) e Pauling (*End-on*), Figura 6, devido a literatura reportar que para os macrocíclicos do tipo Porfirina, Ftalocianinas e Dibenzotetraaza[14]anuleno as formas supracitadas apresentam-se como as formas de ligação mais prováveis [72; 75; 81].

As multiplicidades e as energias encontradas ao se interagir os complexos estudados com O_2 nos modelos *End-on* e *Side-on*, estão descritos nas Tabelas 03 e 04, onde se observa diferenças entre os estados fundamentais obtidos.

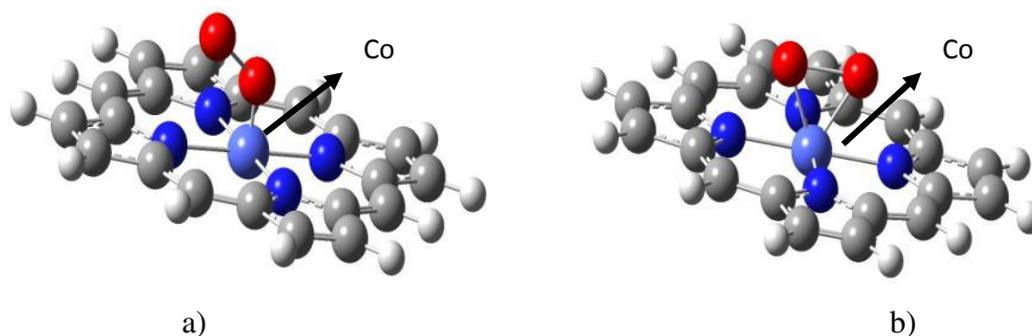


Figura 6: Porphirina de Cobalto - CoP nos modelos de adsorção de Pauling- *end-on* (a) e Griffith - *side-on* (b).

Tabela 03: Multiplicidade, energia total em Hartree (E_T) e energia livre- ΔE (kJ mol^{-1}) comparada para os adutos $\text{CoN}_4\text{-O}_2$ calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ/3-21G*/3-21G/6-311++G**, modelo *End-on*.

Aduto/ <i>End-on</i>	$M=2S+1$	E_T (HARTREE)	ΔE (kJ mol^{-1})
CoP-O₂	Dupleto	-1277,976854	76,23
	Quarteto	-1278,005890	0,00
CoOMP-O₂	Dupleto	-1590,710379	63,82
	Quarteto	-1590,734689	0,00
CoTMP-O₂	Dupleto	-1434,377365	0,00
	Quarteto	-1434,365601	30,88
CoTAA-O₂	Dupleto	-897,859436	0,00
	Quarteto	-897,691584	440,69
CoDBTAA-O₂	Dupleto	-1203,426897	202,64
	Quarteto	-1203,504080	0,00

Tabela 04: Multiplicidade, energia total em Hartree (E_T) e energia livre- ΔE (kJ mol^{-1}) comparada para os adutos $\text{CoN}_4\text{-O}_2$ calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lan12DZ/3-21G*/3-21G/6-311++G**, modelo *Side-on*.

Aduto/ <i>Side-on</i>	$M=2S+1$	E_T (HARTREE)	ΔE (kJ mol^{-1})
CoP-O₂	Dupleto	-1278,056859	0,00
	Quarteto	-1278,042452	37,82
CoOMP-O₂	Dupleto	-1590,726841	0,00
	Quarteto	-1590,570715	409,90
CoTMP-O₂	Dupleto	-1434,363056	0,00
	Quarteto	-1433,109020	666,97
CoTAA-O₂	Dupleto	-897,970878	0,00
	Quarteto	-897,902215	180,27
CoDBTAA-O₂	Dupleto	-1203,453109	93,99
	Quarteto	-1203,488909	0,00

Ao avaliá-las observa-se que a molécula CoP ao interagir com o O_2 apresenta-se como forma mais estável na multiplicidade dupleto, no modelo *side-on*. Entretanto, o mesmo comportamento não é verificado ao se avaliar os seus derivados. Os adutos CoOMP-O₂ e CoTMP-O₂ apresentam como forma de ligação mais provável o modelo *end-on*, nas multiplicidades quarteto e dupleto, respectivamente. Contudo, como a diferença entre os estados fundamentais observados para o aduto CoP-O₂ nos modelos analisados é a partir da segunda casa decimal após a vírgula (0,051 Hartree) e mediante a literatura demonstrar que a melhor forma de ligação para esse complexo dar-se pelo meio do modelo *end-on* em que a molécula de oxigênio é perpendicular ao plano do sistema e alinhado ao átomo central [82], o adotaremos como modelo. Os adutos CoTAA-O₂ e CoDBTAA-O₂ apresentam como forma de ligação mais provável o modelo *side-on* e *end-on* nas multiplicidades dupleto e quarteto, respectivamente.

Ao se verificar os valores de *gap* fornecidos por meio da análise dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os complexos estudados nas formas de interação *end-on* e *side-on* obtivemos as Figuras 7, 8, 9 e 10, descritas abaixo. A partir delas, pode-se observar

que no modelo *end-on*, o aduto CoTMP-O₂ apresenta o maior valor de *gap*, dessa forma, sendo o menos reativo por apresentar alta estabilidade, enquanto o CoTAA-O₂, elétrons α , e o CoDBTAA-O₂, elétrons β , apresentam menor valor de *gap*, sendo portanto os mais reativos. Já para o modelo *side-on* o aduto CoDBTAA-O₂ apresenta-se como mais reativo nos elétrons α e β .

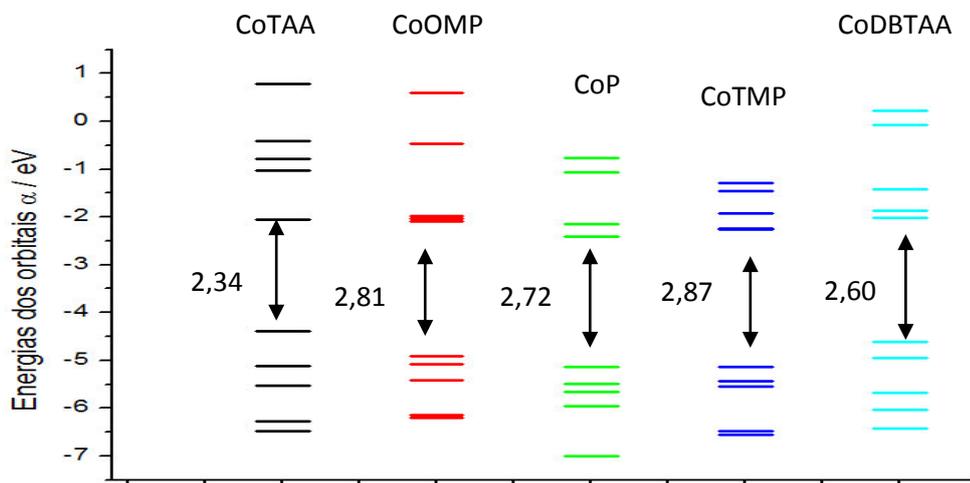


Figura 7: Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons α no modo *end-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

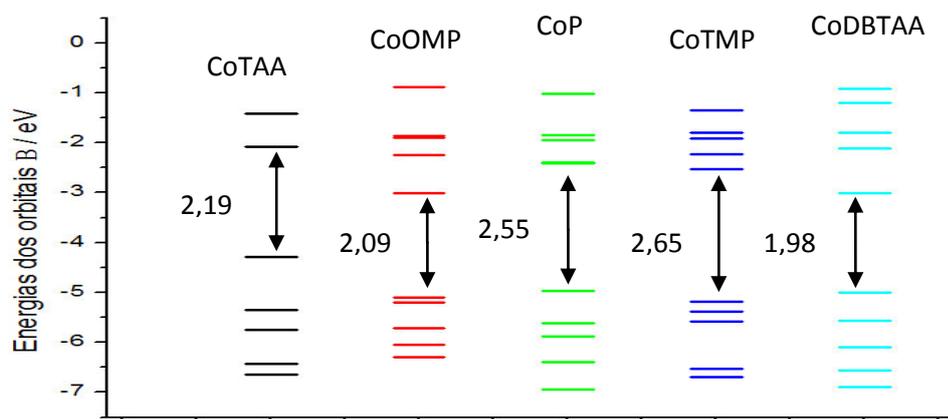


Figura 8: Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons β no modo *end-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

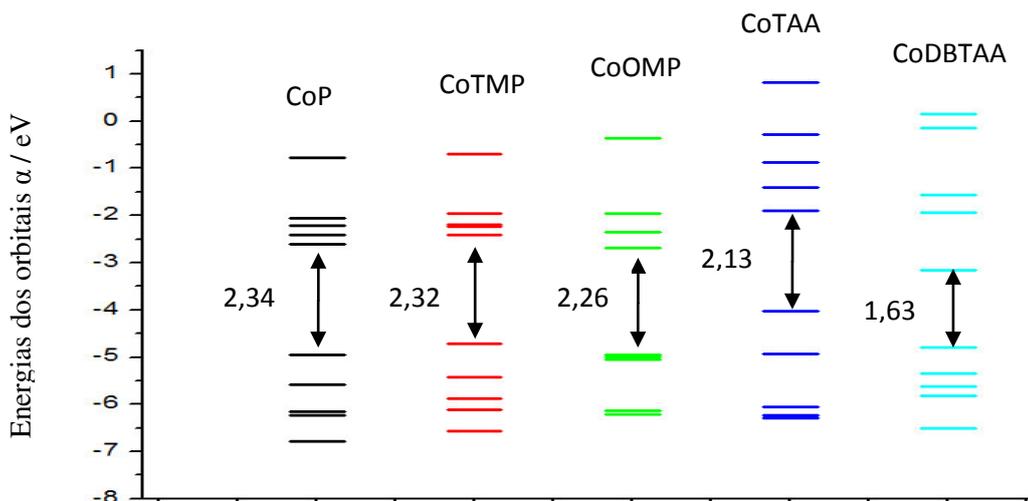


Figura 9: Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons α no modo *side-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

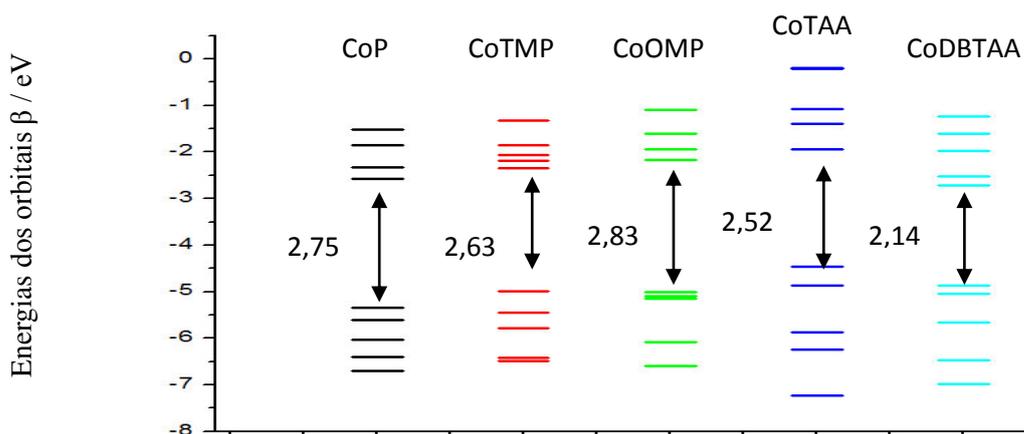


Figura 10: Energias dos orbitais, em eV, para os elétrons β no modo *side-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

O trabalho desenvolvido por Silaghi-Dumitrescu [83] interpreta de forma inequívoca a interação do oxigênio molecular apenas a partir de parâmetros geométricos dos complexos e, tendo-o como base, as tabelas 05 e 06 apresentam os dados referentes aos comprimentos e ângulos de ligação dos adutos estudados onde observar-se, em ambos os modelos, que a distância de ligação do O_2 sofreu aumento, comprovando assim que ocorreu interação entre os complexos e a molécula de O_2 . No modelo *End-on*, o aduto CoTMP- O_2 apresentou maior

variação para as distâncias O-O e Co-O₂ quando comparado aos demais adutos, o que pode indicar que para a reação redução de oxigênio as moléculas de O₂ podem mais facilmente serem quebradas, pois suas ligações estarão mais enfraquecidas. No modelo *Side-on*, o mesmo comportamento é observado no aduto CoP-O₂. Nota-se, ainda que os adutos oriundos do grupo tetraaza[14]anuleno apresentam as menores variações no parâmetro analisado em ambos os modelos estudados o que dificulta posterior processo de redução.

Tabela 05: Distância e ângulos de ligação dos adutos estudados, em seus estados fundamentais, modelo *End-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

Adutos/ <i>End-on</i>	d (O-O) no O ₂ / Å	d (Co-O ₂) / Å	Co-O-O / °
CoP-O₂	1,438	1,356	124,44
CoOMP-O₂	1,480	1,586	118,41
CoTMP-O₂	1,854	1,596	104,84
CoTAA-O₂	1,439	1,338	135,80
CoDBTAA-O₂	1,447	1,538	109,42
O₂	1,206	-	-

Tabela 06: Distância e ângulos de ligação dos adutos estudados, em seus estados fundamentais, modelo *Side-on* nos complexos Porfirina de cobalto - CoP, Octametilporfirina de cobalto - CoOMP, Tetrametilporfirina de cobalto - CoTMP, Tetraaza[14]anuleno de cobalto - CoTAA e Dibenzotetraaza[14]anuleno de cobalto - CoDBTAA .

Adutos/ <i>Side-on</i>	d (O-O) no O ₂ / Å	d (Co-O ₂) / Å	Co-O-O / °
CoP-O₂	1,679	1,771	63,03
CoOMP-O₂	1,623	1,655	67,60
CoTMP-O₂	1,570	1,772	65,88
CoTAA-O₂	1,279	1,722	68,81
CoDBTAA-O₂	1,528	1,912	64,46
O₂	1,206	-	-

Os ângulos Co-O-O observados na Tabela 05 e 06 correspondem aos modelos de ligação adotados durante o estudo, o que confirma sua preferência pelos modelos de ligação correspondentes.

Tabela 07: Cargas de Mulliken dos complexos estudados sem e com interação do O₂.

Aduto	Elemento	Sem Interação	Com Interação/ <i>End-on</i>	Com Interação/ <i>Side-on</i>
CoP-O₂	Co	0,627	0,571	0,595
	O1	-	0,116	-0,145
	O2	-	-0,248	-0,162
	O1 + O2		-0,132	-0,307
CoOMP-O₂	Co	0,598	0,591	0,570
	O1	-	-0,074	-0,081
	O2	-	-0,132	-0,112
	O1 + O2		-0,206	-0,193
CoTMP-O₂	Co	0,614	0,649	0,596
	O1	-	-0,130	-0,140
	O2	-	-0,185	-0,148
	O1 + O2		-0,315	-0,288
CoTAA-O₂	Co	0,683	0,697	0,670
	O1	-	-0,090	-0,063
	O2	-	-0,130	-0,257
	O1 + O2		-0,220	-0,320
CoDBTAA-O₂	Co	0,708	0,734	0,660
	O1	-	-0,051	-0,164
	O2	-	-0,181	-0,176
	O1 + O2		-0,232	-0,340

Com respeito às propriedades eletrônicas, os valores para análise populacional de cargas nos átomos do oxigênio e do cobalto foram obtidos utilizando o modelo de partição de cargas de Mulliken. A Tabela 07 apresenta as cargas de Mulliken encontradas nos complexos

sem e com interação do oxigênio nos dois modelos estudados e a partir deles observa-se que para o modelo *End-on* o aduto CoTMP-O₂ apresenta-se com o menor valor referente ao somatório das cargas oriundas do O1 e O2 e no modelo *Side-on* o mesmo comportamento é observado no aduto CoP-O₂ o que fortalece sua indicação para as reações de redução do oxigênio.

Sabendo que o efeito doador-receptor mostra quais as transições que estabilizam uma molécula, pode-se observar ainda na tabela 07 que o oxigênio (qO1), ligado ao oxigênio (qO2) e ao metal, apresentou-se com carga positiva no aduto CoP-O₂ (modelo *End-on*), comportamento não observado para os demais complexos, e com valores mais positivos que os estabelecidos para o oxigênio (qO2) em todos os adutos, assim os átomos de oxigênios atuam como receptores de elétrons, o que pode ser explicado pelo fato das moléculas de O₂ possuírem carga negativa, quando interagem com complexos e cobalto, caracterizando o processo de ativação da molécula de O₂.

5- CONCLUSÃO

A metodologia empregada nos cálculos realizados por meio do funcional B3LYP fazendo uso da base Lanl2DZ para o íon metálico Co²⁺, 3-21G* para o H e a 3-21G para o C e N e 6-311++G(d,p) para o O, através de cálculos DFT, forneceu evidências de que a estrutura dos ligantes macrocíclicos influencia a capacidade de ligação do cobalto ao O₂. No que se refere aos parâmetros geométricos observou-se que os complexos estudados apresentaram características similares aos dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Ao avaliar a interação com oxigênio, a Porfirina de Cobalto e seus derivados apresentaram melhores indícios, frente ao grupo tetraaza[14]anuleno, para a reação de redução do oxigênio devido ao enfraquecimento da ligação da molécula de O₂, sendo esta característica fortalecida pela análise de carga de Mulliken.

6- REFERENCIAS

- [1] S. MEKHILEF; R. SAIDUR; A. SAFARI. Comparative study of different fuel cell Technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 981– 989, 2012.
- [2] J.M. ANDÚJAR; F. SEGURA. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** .v. 13, p.2309–2322, 2009.
- [3] BEDEN, B., LAMY, C. Electro-oxidation of small organic molecules. **New York, Plenum**, v. 22, p. 97, 1992 (Modern Aspects of Electrochemistry).
- [4] GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS, P.N. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1825-1832, 1994.
- [5] YEAGER E., “ Electro-catalysts for O₂ reduction” **Electrochimica Acta**, v. 29, pg. 1527, 1984.
- [6] YEAGER E., “Dioxygen electrocatalysis - mechanisms in relation to catalyst structure” **Journal of Molecular Catalalysis** v. 38, pg. 5, 1986.
- [7] DEMERICI, U.B., Direct borohydride fuel cell: Main issues met by the membrane–electrodes-assembly and potential solutions. **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 676–687, 2007.
- [8] YEAGER, E. B. Electro-catalysts for O₂ reduction, **Electrochimica Acta**, v. 29, p.1527-1537, 1984.
- [9] YEAGER, E. B. Dioxygen electrocatalysis – mechanisms in relation to catalyst structure, **Journal of Molecular Catalalysis**, v. 38, p. 5-25, 1986.
- [10] ADZIC, R. in: J. Lipkouski, P. N. Ross (Eds.), **Electrocatalysis**, Wiley-VCH, New York, p.209,1998.
- [11] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, EDUSP, São Paulo, 1998.
- [12] DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V.; BOCKRIS, J. O. M. Mechanism of Oxygen Reduction Related to Electronic Structure of Gold-Palladium Alloy, **Journal of Physical Chemistry**, v.71, p.2471-2472, 1967.
- [13] DELGADO, R. FÉLIX, V; LIMA, L. M.; PRICE, D. W. Metal complexes of cyclen and cyclam derivatives useful for medical applications: a discussion based on thermodynamic stability constants and structural data, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 26, p. 2734-2745, 2007.

[14] BUSCH, D. H., the complete coordination chemistry - one practitioners perspective, **Chemical Reviews**, v. 93, p. 847-860, 1993.

[15] WAINWRIGHT, K. P., Synthetic and structural aspects of the chemistry of saturated polyaza macrocyclic ligands bearing pendant coordinating groups attached to nitrogen, **Coordination Chemical Reviews**, v. 166, p. 35-90, 1997.

[16] LUCKAY, R. C.; HANCOCK, R. D. Stability of complexes of the macrocycles 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecane and 1,4,7,11-tetraazacyclotetradecane with metal ions. Effect of large hole size and of chelate ring sequence. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 6, p. 1491-1494, 1991.

[17] CHANDRA, S.; TYAGI, M.; AGRAWAL, S., Synthesis and characterization of a tetraaza macrocyclic ligand and its cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes, **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 75, n. 7, p. 935-941, 2010.

[18] Katalin BORSOS; György INZELT. Electrochemical and nanogravimetric studies of poly(copper phthalocyanine) microparticles immobilized on gold in aqueous solutions. **J Solid State Electrochem** 19:2565–2577, 2015.

[19] ZAGAL, J. H., PAEZ, M., TANAKA, A. A., SANTOS JÚNIOR, J. R., LINKOUS, C. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339 (1-2), p. 13-30, 1992.

[20] HUI HE; YINKAI LEI; CHAN XIAO; DERYN CHU; RONGRONG CHEN; GUOFENG WANG. Molecular and Electronic Structures of Transition-Metal Macrocyclic Complexes as Related to Catalyzing Oxygen Reduction Reactions: A Density Functional Theory Study. **Journal of Physical Chemistry.**, v. 116, p.16038–16046, 2012.

[21] JAKUB D. BARAN; HENRIK GRÖNBECK; ANDERS HELLMAN. Analysis of Porphyrines as Catalysts for Electrochemical Reduction of O₂ and Oxidation of H₂O. **Journal of the American Chemical Society.**, v.136, p1320–1326, 2014.

[22] ZAGAL, J.H., CARDENAS, G.I. Reactivity of immobilized cobalt phthalocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 489, p. 96-100, 2000.

[23] CARDENAS, G.I., GULPI, M.A., CARO, C.A., RIO, R., ZAGAL, J.H., Reactivity of electrodes modified with substituted metallophthalocyanines. Correlations with redox potentials, Hammett parameters and donor-acceptor intermolecular hardness, **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3227 – 3235, 2001.

[24] CARDENAS, G. I., ZAGAL, J. H. Donor-acceptor intermolecular hardness on charge transfer reactions of substituted cobalt phthalocyanines, **Journal of Electroanalytical**

Chemistry, v. 497, p.55-60, 2001.

[25] ZAGAL, J. H., GULPI, M., ISAACAS, M., CARDENAS, G. AGUIRRE, M. J., Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic properties of metallophthalocyanines, **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1349-1357, 1998.

[26] HANCOCK, R. D.; NGWEAYA, M. P. The effect of increase in chelate ring size beyond six-membered on the metal ion size selectivity patterns of tetra-aza macrocycles, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 12, p. 2911-2915, 1987.

[27] THOM, V. J.; HANCOCK, R. D. The stability of nickel(II) complexes of tetra-aza macrocycles, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 9, p. 1877-1880, 1985.

[28] HUNG, Y.; MARTIN, L. Y.; JACKELS, S. C.; TAIT, A. M., BUSCH, D. H., Ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands: synthesis, stereochemistry, spectrochemistry, and electrochemistry of cobalt(III) complexes with unsubstituted, saturated tetraaza macrocycles, **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 4029-4039, 1977.

[29] SUSTMANN, R. *et al.* Fe^{III} Complexes of 1,4,8,11-Tetraaza[14]annulenes as Catalase Mimics, **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 11416-11430, 2007.

[30] MIRY, C.; LE BRUN, D.; KERBOAL, J. M.; L'HER, M., Cobalt(II)-dibenzotetraaza[14]annulene complex electropolymerization for electrode modification, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 494, p. 53-59, 2000.

[31] KIM, D. I.; KIM, E. H.; BAE, Z. U.; NA, H. G.; CHOI, J. H.; PARK, Y. C., Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with non-symmetric tetraaza[14]annulene derivatives. X-ray crystal structure of copper(II) complex **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 49, p. 107-113, 2004.

[32] SHEN, X.; MIYASHITA, H.; LI, Q.; ZHU, D. R.; HASHIMOTO, M.; SAKATA, K. Syntheses, crystal structure and electrochemical characterization of ferrocene-containing nickel(II) complexes with 4,11-dihydro-5,7,12,14 tetramethyldibenzeno[*b,i*][1,4,8,11] tetraazacyclotetradecine, **Polyhedron**, v. 27, p. 3105-3111, 2008.

[33] NIASARI, M. S.; ABDOLMOHAMMADI, S. Host (nanocavity of zeolite-Y)/guest (12- and 14-membered azamacrocyclic Ni(II) complexes) nanocatalyst: synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 60, p. 145-152, 2008.

[34] JAGER, E. G.; Z. ANORG. Aminomethylen-B-dicarbonylverbindungen als komplex liganden. V. Neuekonjugiert-ungesättigt Neutral komplexe mit vierzehngliedrigen, makrozyklischen Liganden. **Allg. Chemic.**, v.364, p.177, 1969.

- [35] S. HASHEMNIA; A.M. MEHRANPOUR; S. REZVANI; J. AMERI RAD. Synthesis, electronic spectroscopy, electrochemistry and catalytic of a new Co (II) complex of 1,4,8,11-tetraza[14]annulene derivative. **Synthetic Metals.**, v.187, p. 68-74, 2014.
- [36] LUKES, P.J.; MCGREGOR, A. C.; CRAYSTON, J. A., Electrochemistry of planar cobalt(II) and nickel(II) tetraaza[14]annulene complexes, **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 4697-4699, 1992.
- [37] GAWINKOWSKI, S.; EILMES, J.; WALUK, J. Structure, vibrations, and hydrogen bond parameters of dibenzotetraaza[14]annulene, **Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)**, v. 976, p. 215-225, 2010.
- [38] SILVA, Adilson L. P.; ALMEIDA, Luciano, F.; MARQUES, Aldaléia, L. B.; COSTA, Hawbertt, R.; TANAKA, Auro, A.; SILVA, Albérico B. F.; VARELA JÚNIOR, Jaldyr J.G. Quantum chemical DFT study of the interaction between molecular oxygen and FeN₄ complexes, and effect of the macrocyclic ligand. **Journal of Molecular Modeling**, v.20:2131. 2014.
- [39] SOUSA, Natanael de S.; LIMA, Roberto B.; SILVA, Adilson L. P.; TANAKA, Auro A.; SILVA, Albérico B. F.; VARELA JÚNIOR, Jaldyr de J. G.. Theoretical study of dibenzotetraaza[14]annulene complexes with first row transition metals, **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1054, p. 93-99, 2015.
- [40] K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. **Computational Chemistry and Molecular Modeling**, Springer, Cap. 1, 5, 6 e 9, 2008.
- [41] C. J. Cramer, Theories and Models. **Essentials of Computational Chemistry**, 2, Cap. 1, 6 e 8, 2004.
- [42] F. Jensen, **Introduction to Computational Chemistry**, v. 2, Cap. 3, 5 e 6, 2007.
- [43] MCWEENY, R.; SUTCLIFFE, B.T. **Methods of molecular quantum mechanics**. p. 690, London: Academic Press, 1969
- [44] LIEB, E. H.; SIMON, B. The Thomas-Fermi Theory of Atoms, Molecules and Solids. **Advances in Mathematics** . v. 23, n. 1, p. 22-116, 1977.
- [45] UEHLING, E. A.; UHLENBECK, G. E. Transport Phenomena in Einstein-Bose and Fermi-Dirac Gases. **Phys. Rev.** v. 43, n. 7, p. 552-561, 1933.
- [46] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including Exchange and correlation effects. **Phys. Rev.** v.140, p. A1133-A1138, 1965.
- [47] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B.**, v 33, p. 8800-8802, 1986.

- [48] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* v. 45, p. 13244-13249, 1991.
- [49] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, v.77, p.3865-3868, 1996.
- [50] BECKE, A. D. *J. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals* **Chem. Phys.** 107, 8554-8560, 1997.
- [51] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density **Phys. Rev. B.** 37, 785-789, 1988.
- [52] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Ed. Livraria da Física: São Paulo, 2004.
- [53] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics.**, v. 58, p.1200-1211, 1980.
- [54] LEVINE, I. N. Quantum chemistry, 4th ed. By Ira N. Levine, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991, X + 629 pp. Elementary quantum chemistry, 2nd ed. By Frank L. Pilar, McGraw-Hill International Editions, New York, 1990, XVI + 599 pp. **Quantum Chemistry.** 4th ed. Prentice Hall: New York, 1991.
- [55] ROVIRA, C.; SCHULZE, B.; EICHINGER, M.; EVANSECK, J. D.; PARRINELLO, M. Influence of the heme pocket conformation on the structure and vibrations of the Fe-CO bond in myoglobin: a QM/MM density functional study. **Biophys. J.**, v. 81, p. 435-445, 2001.
- [56] SUN, Y.; CHEN, K.; JIA, L.; LI, H. Toward understanding macrocycle specificity of iron on the dioxygen-binding ability: a theoretical study. **Phys. Chem.**, v.13, p.13800-13808, 2011.
- [57] LEU, B. M.; SILVERNAIL, N. J.; ZGIERSKI, M. Z.; WYLLIE, G. R. A.; ELLISON, M. K.; SCHEIDT, W. R.; ZHAO, J.; STURHANN, W.; ALP, E. E.; SAGE, T. **Biophys. J.**, v. 92, p. 3674-3683, 2007.
- [58] STRICKLAND, N.; MULHOLLAND, A. J.; HARVEY, J. N. The Fe-CO bond energy in myoglobin: a QM/MM study of the effect of tertiary structure. **Biophys. J: Biophys. Lett.**, v. 90, L27-L29, 2006.
- [59] CHARKIN, O. P.; MAKAMOV, A. V.; KLIMENKO, N. M. *Russian J. Coord. Chem.*, v. 53, p. 781-794, 2008.

[60] CHEN, H.; CHO, K.-B.; LAI, W.; NAM, W.; SHAIK, S. Dioxygen Activation by a Non-Heme Iron(II) Complex: Theoretical Study toward Understanding Ferric-Superoxo Complexes. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 8, p. 915-926, 2012.

[61] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; et. al. **Gaussian 09**, Revision A.1, Inc., Wallingford CT, 2009.

[62] GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Natural Bond Orbital Methods. **WIRES. Comput Mol Sci.**, v. 2, p. 1-42, 2012.

[63] COMAR, M. Jr., “Geração de conjunto de base gaussianos contraídos e polarizados para átomos de primeira fila da tabela periódica para aplicação em cálculos ab initio de propriedades e moleculares”, Tese de Doutorado, São Carlos, SP, 2005.

[64] POPLE J. A., SANTRY D. P., SEGAL G. A., “approximate self-consistent molecular orbital theory. I invariant procedures”, **J. Chem. Phys.**, v. 43, s129, 1965.

[65] J. S. BINKLEY, J. A. POPLE, and W. J. HEHRE, “Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements,” **J. Am. Chem. Soc.**, 102, 939-47, 1980.

[66] M. S. GORDON, J. S. BINKLEY, J. A. POPLE, W. J. PIETRO, and W. J. HEHRE, “Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements,” **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, p. 2797-803, 1982.

[67] TASSO, T.T. Síntese, caracterização e estudo das propriedades eletrônicas de heterocomplexos formados por 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II) e tetrakis (N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II) e formação de filmes Layer-by-Layer. Dissertação.—São Carlos: UFSCar, 2011.

[68] SUN, SHAORUI; JIANG, NING; XIA, DINGGUO. Density Functional Theory Study of the Oxygen Reduction Reaction on Metalloporphyrins and Metallophthalocyanines. **The Journal of Physical Chemistry.**, v. 115, p. 9511-9517, 2011.

[69] SCHEIDT W. R., Turowska-Tyrk I. “Crystal and Molecular Structure of (Octaethylporphinato)cobalt (II). Comparison of the Structures of Four-Coordinate M(TPP) and M(OEP) Derivatives (M = Fe-Cu), Use of Area Detector Data”, *Inorg. Chem.*, V. 33, Pg. 1314, 1994.

[70] WHYTE, A. M.; SHUKU, Y.; MICHOL, G. S.; MATSUSHITA, M. M.; AWAGA, K.; ROBERTSON, N. Planar Ni(II), Cu(II) and Co(II) tetraaza[14]annulenes: structural, electronic and magnetic properties and application to field effect transistors. **Journal of Materials Chemistry.**, v. 22, p. 17967, 2012.

[71] CAIUT, Jose Maurício Almeida; NAKAGAKI, Shirley; FRIEDERMANN, Geraldo Roberto; DRECHSEL, Sueli Maria; ZARBIN, Aldo Jose Gorgatti. Nickel(II) and

manganese(III) tetraazaannulenes complexes encapsulated in porous Vycor glass (PVG): investigation of catalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 222, p. 213–222, 2004.

[72] ROVIRA, C.; KUNC, K.; HUTTLER, J.; BALLONE P.; PARRINELLO, M. Equilibrium geometries and electronic structure of iron-porphyrin complexes: a density functional study. **J. Am. Chem. Soc.**v.101,p.8914-8925, 1997.

[73] LIAO, M-S.; SCHEINER, S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn. **Journal of Physical Chemistry**. v.17, p. 205-218, 2002.

[74] LU, Q.; LU, Y; WANG, J. DFT Study of iron tetraphenylporphyrin chloride and iron pentafluorophenylporphyrin chloride. **Chin. J. Chem. Phys.** v. 19, p. 227-232, 2005.

[75] TSUDA, M.; EBEN, S.D.; HIDEAKI, K. Comparative study of O₂ dissociation on various metlloporphyrins. **J Journal of Physical Chemistry**. v. 122, p. 244719-7, 2005.

[76] ZAGAL, J.H., CARDENAS, G.I. Reactivity of immobilized cobalt phthalocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 489, p. 96-100, 2000.

[77] CARDENAS, G.I., GULPI, M.A., CARO, C.A., RIO, R., ZAGAL, J.H., Reactivity of electrodes modified with substituted metallophthalocyanines. Correlations with redox potentials, Hammett parameters and donor-acceptor intermolecular hardness, **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3227 – 3235, 2001.

[78] CARDENAS, G. I., ZAGAL, J. H. Donor-acceptor intermolecular hardness on charge transfer reactions of substituted cobalt phthalocyanines, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 497, p.55-60, 2001.

[79] ZAGAL, J. H., GULPI, M., ISAACAS, M., CARDENAS, G. AGUIRRE, M. J., Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic properties of metallophthalocyanines, **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1349-1357, 1998.

[80] SCHLETTWEIN, D. and T.Yoshida (1998). Electrochemical reduction of substituted cobaltphthalocyanines adsorbed on graphite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**., v. 441, p. 148, 1998.

[81] SHI, Z.; ZHANG, J.; Density Functional Theory Study of Transitional Metal Macrocyclic Complexes Dioxygen-Binding Abilities and Their Catalytic Activities Toward Oxygen Reduction. **Journal of Physical Chemistry**. v. 111, p. 7084-7090, 2007.

[82] I.S. FLYAGINA, K.J. HUGHES, M. POURKASHANIAN, D.B. INGHAM. DFT study of the oxygen reduction reaction on iron, cobalt and manganese macrocycle active sites.**International journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 21538-21546, 2014.

[83] SILAGHI-DUMITRESCU R, SILAGHI-DUMITRESCU I. DFT and the electromerism in complexes of iron with diatomic ligands. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, p. 161-166, 2006.