



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

FRANCIVALDO SANTOS DA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE HIDRAZINA E COMPLEXOS
TETRAAZAMACROCICLOS DE FERRO E MANGANÊS**

São Luís-MA

2018

FRANCIVALDO SANTOS DA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE HIDRAZINA E COMPLEXOS
TETRAAZAMACROCICLOS DE FERRO E MANGANÊS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

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

São Luís-MA

2018

FRANCIVALDO SANTOS DA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE HIDRAZINA E COMPLEXOS
TETRAAZAMACROCICLOS DE FERRO E MANGANÊS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 23/02/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior (Orientador)
Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Edvan Moreira
Doutor em Física
Universidade Estadual do Maranhão

*A meus filhos João Gabriel e Pedro
Lucas, minha mãe Iracy Santos, meus pai
Marinaldo Marques e irmão Marinaldo
Santos (in memoriam), minha esposa
Socorro Bonfim e meus demais familiares.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por durante toda a jornada de minha vida está guiando meus passos.

Ao Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e ter me orientado durante todo o mestrado.

Ao Prof. Mestre Adilson Silva que contribuiu valorosamente na discussão dos resultados fazendo apontamentos coerentes.

Ao amigo doutorando Alexandre Costa que esteve sempre disponível, indicando material de estudo para melhorar o entendimento do trabalho.

Ao amigo do mestrado Augusto César por estar presente durante o trabalho, colaborando na discussão dos resultados.

A minha mãe Iracy Santos da Silva pela minha vida, educação, apoio, carinho, dedicação e amor que me deu cada dia, sendo a pessoa fundamental para eu chegar até aqui.

Aos meus amigos da turma do Mestrado em Química: Jaciara, Adriano, Thaynara, Keline e Raynnaria pela amizade e pelos bons momentos que passamos juntos durante todo esse tempo.

Aos amigos de laboratório pelas valiosas discussões nos momentos de dificuldade e contribuição aos meus conhecimentos: Matheus, Rafael, Francinaldo, Stanley, Lyzette e Andressa.

Aos meus filhos João Gabriel e Pedro Lucas por servirem como fonte de inspiração para concluir este trabalho e minha esposa Socorro Bonfim por está comigo todo esse tempo me acompanhando e me apoiando a todo momento.

A UFMA pelo espaço cedido.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico por DFT usando o funcional B3LYP com conjunto funções de base LANL2DZ/6-31G* para interação da hidrazina e complexos metálicos de ferro e manganês. Os cálculos para o sistema foram realizados pelo programa Gaussian 09 para verificar parâmetros como: comprimento e ângulos de ligação, distribuição de cargas, população de elétrons, frequências vibracionais e ordem de ligação para hidrazina, complexos e *adutos* (interação complexos–hidrazina). Os complexos estudados foram dos ligantes tetraaza[14]anulenos (TAA: Tetraaza[14]anuleno; DBTAA: Dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno; TMTAA: 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno; TMDBTAA1: 5,7,12,14-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno e TMDBTAA2: 2,3,9,10-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno), porfirina (P) e ftalocianina (Pc) em suas multiplicidades de spin mais estáveis. Os cálculos demonstraram que a multiplicidade mais estável dos complexos de ferro foi tripleto e para o manganês o quarteto, exceto para o complexo MnP que foi sexteto. Após interação com a hidrazina, a multiplicidade mais estável dos adutos de FeTAA's–N₂H₃⁻ passou para quinteto e a dos adutos MnTAA's–N₂H₃⁻ passou para sexteto. O aduto de porfirina de Fe alterou sua multiplicidade para quinteto e o de Mn manteve-se sexteto. Já o aduto de ftalocianina de ferro mudou a multiplicidade para quinteto e o de Mn para duplete. Os parâmetros analisados mostram uma tendência para oxidação, pois, foi verificado que entre os átomos de nitrogênios (N₁–N₂) da hidrazina complexada ocorreu diminuição no comprimento de ligação, aumento das cargas de Mulliken e NBO e diminuição da população de elétrons após formação dos adutos. No entanto, os complexos mais favoráveis para o processo redox foram a ftalocianinas e porfirinas que também apresentaram menores gap de energia HOMO-LUMO e maior atividade catalítica frente aos tetraaza[14]anulenos.

Palavras-Chave: Hidrazina, Teoria do Funcional da Densidade, Complexos macrociclos.

ABSTRACT

In this work a theoretical study was carried out by DFT using the B3LYP functional with set of LANL2DZ / 6-31G* base functions for interaction of hydrazine and iron and manganese metal complexes. The calculations for the system were performed by the Gaussian 09 program to verify parameters such as: bond length and angles, charge distribution, electron population, vibrational frequencies and binding order for hydrazine, complexes and adducts (complex-hydrazine interaction). The complexes studied were tetraaza[14]anulene ligands (TAA: Tetraaza[14]anulene; DBTAA: Dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14] anulene; TMTAA: 5,7,12,14-tetramethyl-tetraaza [14] anulene; TMDBTAA1: 5,7,12,14-tetramethyl-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anulene and TMDBTAA2: 2,3,9,10-tetramethyl-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anulene), porphyrin (P) and phthalocyanine (Pc) at their most stable spin multiplicities. Calculations showed that the most stable multiplicity of the iron complexes was triplet and for the manganese the quartet, except for the MnP complex which was sextet. After interaction with the hydrazine, the more stable multiplicity of the FeTAA's- N_2H_3^- adducts passed to the quintet and that of the adducts MnTAA's- N_2H_3^- passed to sextet. The Fe-porphyrin adduct changed its multiplicity to quintet and that of Mn remained sextet. Already the iron phthalocyanine adduct changed the multiplicity to quintet and that of Mn to doublet. The analyzed parameters show a tendency for oxidation, since it was verified that between the nitrogen atoms ($\text{N}_1\text{-N}_2$) of the complexed hydrazine there was decrease in bond length, increase of Mulliken and NBO charges and decrease of the electron population after formation of adducts. However, the most favorable complexes for the redox process were phthalocyanines and porphyrins, which also had lower HOMO-LUMO energy gap and higher catalytic activity compared to tetraaza [14] anulenes.

Palavras-Chave: Hydrazine, Density Functional Theory, Complexes macrocycles

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B3LYP: Funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr.

d(Fe–N₁): Comprimento ou distância de ligação entre os átomos de ferro do complexo e nitrogênio (N₁) da hidrazina complexada.

d(Mn–N₁): Comprimento ou distância de ligação entre os átomos de Manganês do complexo e nitrogênio (N₁) da hidrazina complexada.

d(N₁–N₂): Comprimento ou distância de ligação entre os átomos de nitrogênio (N₁) e nitrogênio (N₂) da hidrazina.

DBTAA: Dibenzob[*b,i*]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno.

DFT: Teoria Funcional de Densidade.

FeDBTAA: Complexo de dibenzob[*b,i*]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeDBTAA–N₂H₃[•]: Aduto de dibenzob[*b,i*]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeN₄: Complexo macrociclo de ferro.

FeP: Complexo de porfirina de ferro.

FePc: Complexo de ftalocianina de ferro.

FePc–N₂H₃[•]: Aduto de ftalocianina de ferro.

FeP–N₂H₃[•]: Aduto de porfirina de ferro.

FeTAA: Complexo de tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeTAA's–N₂H₃[•]: Adutos de tetraaza[14]anulenos de ferro.

FeTAA–N₂H₃[•]: Aduto de tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeTMDBTAA1: Complexo de 5,7,12,14-tetrametil-dibenzob[*b,i*]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeTMDBTAA1–N₂H₃[•]: Aduto de 5,7,12,14-tetrametil-dibenzob[*b,i*]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeTMDBTAA2: Complexo de 2,3,9,10-tetrametil-dibenzob[*b,i*]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeTMDBTAA2–N₂H₃[•]: Aduto de 2,3,9,10-tetrametil-dibenzob[*b,i*]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeTMTAA: Complexo de 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno de ferro.

FeTMTAA–N₂H₃[•]: Aduto de 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno de ferro.

Gap [HOMO-LUMO]: diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.

HOMO: Orbital molecular ocupado de maior energia.

LUMO: Orbital molecular desocupado de menor energia.

MnDBTAA: Complexo de dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnDBTAA-N₂H₃⁻: Aduto de dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnN₄: Complexo macrociclo de manganês.

MnP: Complexo de porfirina de manganês.

MnPc: Complexo de ftalocianina de manganês.

MnPc-N₂H₃⁻: Aduto de ftalocianina de manganês.

MnP-N₂H₃⁻: Aduto de porfirina de manganês.

MnTAA: Complexo de tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnTAA's-N₂H₃⁻: Adutos de tetraaza[14]anulenos de manganês.

MnTAA-N₂H₃⁻: Aduto de tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnTMDBTAA1: Complexo de 5,7,12,14-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnTMDBTAA1-N₂H₃⁻: Aduto de 5,7,12,14-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnTMDBTAA2: Complexo de 2,3,9,10-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnTMDBTAA2-N₂H₃⁻: Aduto de 2,3,9,10-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnTMTAA: Complexo de 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno de manganês.

MnTMTAA-N₂H₃⁻: Aduto de 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno de manganês.

N₁: Nitrogênio da hidrazina ligado diretamente no complexo.

N₂: Nitrogênio da hidrazina ligado diretamente no N₁.

N₄: Plano dos nitrogênios no macrociclo.

NBO: Orbitais naturais de ligação (NBO, em inglês, *Natural Bond Orbital*).

NR 15: Norma regulamentadora 15 de Atividades e Operações Insalubres.

OL: Ordem de ligação.

OL_{Fe-N₁}: Ordens de ligação entre os átomos de ferro do complexo e nitrogênio (N₁) da hidrazina complexada.

OL_{Mn-N₁}: Ordens de ligação entre os átomos de Manganês do complexo e nitrogênio (N₁) da hidrazina complexada.

$OL_{N_1-N_2}$: Ordens de ligação entre os átomos de nitrogênio (N_1) e nitrogênio (N_2) da hidrazina.

P: Porfirina.

Pc: Ftalocianina.

qFe: Cargas atômicas do ferro no aduto.

QFe: Cargas atômicas do ferro no complexo (antes da interação).

qMn: Cargas atômicas do Manganês no aduto.

QMn: Cargas atômicas do Manganês no complexo (antes da interação).

qN₁: Carga atômica do nitrogênio (N_1) da hidrazina isolada ou complexada.

qN₁ + qN₂: Soma das cargas atômicas dos nitrogênios N_1 e N_2 da hidrazina isolada ou complexada.

qN₂: Carga atômica do nitrogênio (N_2) da hidrazina isolada ou complexada.

TAA: Tetraaza[14]anuleno ou tetraazamacrociclo.

TAA's: Tetraazamacrociclos ou tetraaza[14]anulenos.

TMDBTAA1: 5,7,12,14-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno.

TMDBTAA2: 2,3,9,10-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno.

TMTAA: 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno.

ν_{Fe-N_1} : Frequências de estiramento entre os átomos de ferro do complexo e nitrogênio (N_1) da hidrazina complexada.

ν_{Mn-N_1} : Frequências de estiramento entre os átomos de Manganês do complexo e nitrogênio (N_1) da hidrazina complexada.

$\nu_{N_1-N_2}$: Frequências de estiramento entre os átomos de nitrogênio (N_1) e nitrogênio (N_2) da hidrazina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo do ciclo de autoconsistência de Khon-Sham.....	26
Figura 2 – Ilustração dos complexos metálicos (ferro ou manganês) dos metalotetraaza[14]anuleno, metaloporfirina e metaloftalocianina utilizados na interação com a hidrazina.....	32
Figura 3 – Hidrazina desprotonada ou intermediário ($N_2H_3^-$) da hidrazina usado na interação como os complexos de Fe e Mn.....	32
Figura 4 – Interação entre ftalocianina de ferro complexada com hidrazina – aduto $FePc-N_2H_3^-$	33
Figura 5 – Adutos dos complexos macrociclos (FeN_4): $FeTAA$, $FeTMTAA$, $FeDBTAA$, $FeTMDBTAA1$, $FeTMDBTAA2$ e FeP	36
Figura 6 – Correlação entre comprimento de ligação $d(N_1-N_2)$ versus $d(Fe-N_1)$ para os adutos $FeTAA's-N_2H_3^-$ e $FeP-N_2H_3^-$	39
Figura 7 – Correlação entre comprimento de ligação N_1-N_2 e ordem de ligação	42
Figura 8 – Representação das energias dos cinco últimos orbitais moleculares de fronteira ocupados (HOMO) e dos cinco primeiros orbitais moleculares de fronteira desocupados (LUMO) dos elétrons alfa (α) e beta (β) para os complexos de ferro.....	43
Figura 9 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos complexos de ferro.	45
Figura 10 – Fluxo de densidade eletrônica e Ocupação do orbital p_z , p_x , p_y do nitrogênio com orbitais d_z^2 , d_{xz} e d_{yz} do Metal (Fe ou Mn) dos complexos.	51
Figura 11 – Representação das energias dos cinco últimos orbitais moleculares de fronteira ocupados (HOMO) e dos cinco primeiros orbitais moleculares de fronteira desocupados (LUMO) dos elétrons alfa (α) e beta (β) para os complexos de manganês.	57
Figura 12 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos complexos de manganês.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia total (em Hartree), simetria e estado mais estável para os complexos de Fe calculados pelo conjunto B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.....	35
Tabela 2 – Energia relativa (em kJ/mol) comparada ao estado fundamental e energia de ligação (E_b) dos adutos (em eV) calculados pelo conjunto de funções de bases B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.....	37
Tabela 3 – Parâmetros geométricos para o estado de spin mais estável dos adutos (conjunto de funções de base B3LYP/LANL2DZ/6-31G*).	38
Tabela 4 – Cargas de Mulliken e NBO para o estado fundamental dos complexos e adutos. Cálculos por B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.....	41
Tabela 5 – Frequências vibracionais Fe–N ₁ e N ₁ –N ₂ (em cm ⁻¹) e ordem de ligação Fe–N ₁ e N ₁ –N ₂ para o estado fundamental dos adutos de ferro.	42
Tabela 6 – Diferenças de energias HOMO-LUMO para os adutos. Energia em eV.....	49
Tabela 7 – Análise da ocupação dos orbitais p (p_x , p_y e p_z) dos átomos de nitrogênios N ₁ e N ₂ da hidrazina complexada na formação dos adutos e da hidrazina isolada.	50
Tabela 8 – Energia total (em Hartree), simetria e estado mais estável para os complexos de Mn calculados pelo conjunto B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.....	52
Tabela 9 – Energia relativa (em kJ/mol) comparada ao estado fundamental e energia de ligação (E_b) dos adutos (em eV) calculados pelo conjunto de funções de base B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.....	53
Tabela 10 – Parâmetros geométricos para o estado de spin mais estável dos adutos (conjunto de funções de base B3LYP/LANL2DZ/6-31G*).	53
Tabela 11 – Cargas de Mulliken e NBO para o estado fundamental dos adutos e complexos. Cálculos por B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.....	55
Tabela 12 – Frequências vibracionais Mn–N ₁ e N ₁ –N ₂ (em cm ⁻¹) e ordem de ligação Mn–N ₁ e N ₁ –N ₂ para o estado fundamental dos adutos de manganês.	56
Tabela 13 – Diferenças de energias HOMO-LUMO para os adutos. Energia em eV.....	62

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1. 1. A hidrazina (N ₂ H ₄)	15
1. 2. Métodos de determinação da N ₂ H ₄	16
1. 3. Eletrodos modificados	17
1. 4. Atividade catalítica de complexos	18
1. 5. Estudos teóricos da interação hidrazina-complexos	18
1. 6. Ligantes macrociclos TAA's tipo tetraaza[14]anuleno	18
2. FORMALISMO BÁSICO.....	19
2.1. Teoria do Funcional da Densidade	20
2.2. Aproximação de Born-Oppenheimer	21
2.2.1. Teoremas de Hohenberg e Kohn.....	22
2.2.2. Método Kohn-Sham.....	24
2.1.3. Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação.....	26
2.1.3.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)	27
2.1.3.2. Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA).....	28
3. OBJETIVOS.....	29
3. 1. Objetivo geral	29
3. 2. Objetivos específicos.....	29
4. METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5. 1. Estudo dos complexos de ferro e interação com hidrazina	35
5. 2. Estudo dos complexos de manganês e interação com hidrazina	51
6. CONCLUSÃO.....	62
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
REFERÊNCIAS.....	65

1. INTRODUÇÃO

1. 1. A hidrazina (N₂H₄)

A hidrazina (N₂H₄) é um líquido incolor, volátil, utilizado primariamente como agente químico intermediário na produção de agrotóxicos, na fabricação de tintas, plásticos, produtos farmacêuticos e como agente redutor (REIS, 2003; OLIVERIA, OLIVEIRA e TOLENTINO, 2015). Ela também é explorada como matéria-prima na produção de agentes espumantes para plásticos, antioxidantes e fertilizantes. Na indústria, sua principal utilização é como agente desincrustante de resíduos de caldeiras. Devido à elevada temperatura observada em águas de caldeira, os íons (cálcio, magnésio, silicatos, sulfatos e carbonatos), que são mantidos solubilizados em água de alimentação/reposição, sofrem diminuição na solubilidade e, conseqüentemente, tendem a se depositar sobre a superfície da caldeira. Metais como ferro, zinco, cobre e chumbo também contribuem para incrustações nas paredes das caldeiras, provocando prejuízos econômicos. Logo, pode-se utilizar a hidrazina no interior das caldeiras por sua ação redutora, atuando assim na desaeração química das águas em alta temperatura e diminuindo a corrosão galvânica (BRUGNERA, SANTOS e ZANONI, 2006).

A hidrazina também é usada como combustível de foguetes, gás para geradores e explosivos. Sua temperatura de ebulição está relacionada diretamente com a concentração, assim como sua pressão parcial. Nestes casos, a temperatura de ebulição pode variar entre 100 e 137 °C, sua pressão parcial é 5 mmHg a 25 °C, e sua solubilidade em água pode chegar a 100 % (REIS, 2003; BRUGNERA, SANTOS e ZANONI, 2006; MITIC, NIKOLIC e STANKOV-JOVANOVIC, 2010; CHOUDHARY e HANSEN, 1998).

Devido suas muitas utilizações e conseqüentemente vasto consumo, a hidrazina requer cuidado no monitoramento em locais de descarte de seus resíduos por ser um produto volátil e altamente tóxico. Se absorvida por via oral ou cutânea, pode causar efeitos adversos para a saúde (BRUGNERA, SANTOS e ZANONI, 2006; MITIC, NIKOLIC e STANKOV-JOVANOVIC, 2010). A toxicidade da hidrazina é de grau máximo, segundo os órgãos governamentais nacionais e internacionais. A hidrazina é absorvida por todas as vias de penetração, devido sua pressão de vapor elevada. A contaminação humana pode acontecer ao beber água, inalar ar, engolir ou tocar pó que tenha resíduos de N₂H₄. Além da hidrazina, a 1,1-dimetilhidrazina e a 1,2-dimetilhidrazina também apresentam potencial tóxico e podem causar riscos à saúde das pessoas, por serem quimicamente semelhante. Desta forma, a

contaminação por um destes produtos químicos pode irritar a pele, os olhos e as vias respiratórias, causar efeitos sistêmicos à saúde (dores de cabeça, enjoos, etc) e câncer. Os efeitos adversos à saúde das pessoas que vivem perto dos locais de descarte de N_2H_4 e seus derivados, foram descritos na literatura (CHOUDHARY e HANSEN, 1998). Devido à alta toxicidade da N_2H_4 , o monitoramento deste composto no meio ambiente é fundamental. Como consequência do potencial tóxico que a N_2H_4 apresenta, seu nível de concentração deve ser mitigado nas águas de descarte, antes do lançamento em corpos d'água, bem como estar de acordo com as normas ambientais vigentes. No ar ambiente, a Norma NR 15 de Atividades e Operações Insalubres, que define o Limite de Tolerância (LT) das concentrações em ar ambiente de várias substâncias químicas, estabelece que a concentração máxima para exposição ao agente sem causar danos à saúde do trabalhador durante a sua vida laboral para a hidrazina é de 0,08 ppm. O valor limite admissível para o descarte em corpos d'água é de 1 mg L^{-1} (CHOUDHARY e HANSEN, 1998; LEE, NGUYEN, *et al.*, 2016; BAGHEL e AMLATHE, 2012).

A hidrazina é um composto que pode sofrer decomposição térmica ou catalítica. Em águas estes processos podem ser realizados por decomposição por ozônio ou oxigênio. No ar atmosférico a redução é catalisada com hidroquinona, com hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio.

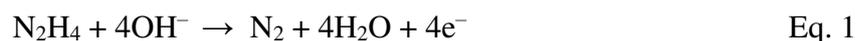
1. 2. Métodos de determinação da N_2H_4

A literatura reporta vários métodos analíticos para a determinação de N_2H_4 , dentre os quais, pode-se destacar os métodos, cromatográficos (DENISOV, SMOLENKOV e SHPIGUN, 2004; MORI, TANAKA, *et al.*, 2004), eletroquímicos (SIANGPROH, CHAILAPAKUL, *et al.*, 2005; GOLABI e ZARE, 1999; OZOEMENA e NYOKONG, 2005; ENSAFI e MIRMOMTAZ, 2005), espectrofotométricos (AMLATHE e GUPTA, 1988; GEORGE, NAGARAJA e BALASUBRAMANIAN, 2008), quimiluminescentes (SAFAVI, 2002), amperométricos (SHANKARAN e NARAYANAN, 2001; EBADI, 2003; PINTER, BROWN, *et al.*, 2007; SALIMI e HALLAJ, 2004) e outros.

A oxidação direta da N_2H_4 utilizando técnicas eletroquímicas tem sido amplamente estudada. A reação depende do material do eletrodo utilizado e do tipo de pré-tratamento empregado. Os metais nobres, embora mais ativos para a oxidação de N_2H_4 , são materiais de custo muito elevado para aplicações em grande escala, enquanto os materiais

carbonáceos nem sempre apresentam boa atividade eletrocatalítica para o analito, necessitando portanto, modificar sua superfície (GOLABI e ZARE, 1999; OZOEMENA e NYOKONG, 2005; MUTHUKUMAR e JOHN, 2014).

Em soluções aquosas, a N_2H_4 pode ser oxidada a N_2 através de um mecanismo envolvendo quatro elétrons. Em meio básico, as reações podem ser representadas, por:



1. 3. Eletrodos modificados

A utilização de eletrodos convencionais (mercúrio, ouro, platina, etc) requer um alto potencial para a oxidação da N_2H_4 . Uma alternativa seria a utilização de eletrodos modificados (SIANGPROH, CHAILAPAKUL, *et al.*, 2005; JANCY SOPHIA, DEVI e PANDIAN, 2012), desde que a modificação do eletrodo diminua o potencial de oxidação.

Dentre os vários modificadores de eletrodos descritos na literatura para determinação de hidrazina, podemos destacar os hexacianoferratos de cobre (ABBASPOUR e ALIKAMYABI, 2005), níquel (SHANKARAN e NARAYANAN, 2001; SALIMI e ABDI, 2004) e cobalto (SHANKARAN e NARAYANAN, 2002), ftalocianina (EBADI, 2003; LI, ZHANG e SUN, 2003), porfirinas, (MUTHUKUMAR e JOHN, 2014), catequina (ZARE e NASIRIZADEH, 2006) e outros.

Um grupo importante de compostos inorgânicos utilizados para a modificação do eletrodo para fins eletrocatalíticos é o dos complexos de metaloftalocianinas. A atividade catalítica destes compostos é dependente do íon metálico central e do estado de oxidação total do complexo. No eletrodo modificado, o complexo de metaloftalocianina será considerado com bom desempenho caso tenha sua capacidade eletrocatalítica aumentada para uma ampla variedade de sistemas redox. Estudos experimentais mostram bons resultados para eletroxidação de hidrazina por eletrodos modificados com metaloftalocianinas, o que demonstra sua importância e fomenta interesse em estudos comparativos como outros grupos de compostos, como os complexos tetraazamacrociclos (TAA's) e porfirinas, tanto a nível experimental quanto teórico-quântico (PAREDES-GARCÍA, CÁRDENAS-JIRÓN, *et al.*, 2005; OZOEMENA e NYOKONG, 2005; LINARES-FLORES e ZAGAL, 2014; ZAGAL, GRIVEAU, *et al.*, 2010).

1. 4. Atividade catalítica de complexos

Como a atividade catalítica depende da natureza do íon do metal presente no macrociclo, em eletrodos modificados com diferentes metalofalocianinas, a eletro-oxidação da hidrazina diminui na seguinte ordem: $\text{FePc} > \text{CoPc} > \text{CuPc} \approx \text{NiPc} > \text{grafite}$, segundo Cárdenas-Jiron e colaboradores (CÁRDENAS-JIRON, ZAGAL, *et al.*, 2006). Os autores também verificaram que a natureza do íon de metal não só determina a atividade, mas também determina os mecanismos envolvidos no processo de oxidação.

1. 5. Estudos teóricos da interação hidrazina-complexos

Para melhor compreensão das interações entre a N_2H_4 e os centros metálicos dos complexos, o uso de técnicas computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade vem se apresentando como ferramenta importante e adicional para desvendar e compreender tais interações. Nesta teoria são apresentados detalhes dos fenômenos de interação através dos orbitais moleculares formados nas reações.

Através das propriedades geométricas e eletrônicas, pode-se fazer o estudo das interações $\text{Fe-N}_2\text{H}_4$ ou $\text{Mn-N}_2\text{H}_4$, para se comparar com dados experimentais e teóricos, como demonstrado por Cárdenas-Jiron, Linares-Flores, Recio (CÁRDENAS-JIRON, ZAGAL, *et al.*, 2006; LINARES-FLORES e ZAGAL, 2014; RECIO, CAÑETE, *et al.*, 2013) e Tafreshi et al. (TAFRESHI, ROLDAN e LEEUW, 2014; TAFRESHI, ROLDAN, *et al.*, 2014). Desta forma, busca-se a compreensão dos tipos de interação que ocorrem na formação dos adutos, dos fenômenos de doação e retrodoação que levam a formação destes adutos e de quais orbitais atômicos foram envolvidos na formação dos orbitais moleculares entre o macrociclo e a N_2H_4 . Assim, é possível fazer correlações entre as propriedades desses compostos.

1. 6. Ligantes macrociclos TAA's tipo tetraaza[14]anuleno

Nos últimos anos o estudo de ligantes macrociclos polidentados, vem representando uma vasta área de pesquisa da Química. O potencial desses ligantes macrociclos tipo TAA's é devido a estes não apenas oferecerem uma grande variedade de átomos doadores de cargas dos ligantes e de número de coordenação, mas também

apresentarem cinética reacional favorável e estabilidade termodinâmica em comparação com os ligantes monodentados (LUCKAY e HANCOCK, 1991; BUSCH, 1993; WAINWRIGHT, 1997; DELGADO, FÉLIX, *et al.*, 2007; BADER, 1994). Neste contexto, tem-se um grande interesse na química dos complexos macrocíclicos tipo TAA's, em grande parte devido à sua semelhança estrutural com sítios ativos das porfirinas e metaloporfirinas (CHANDRA, TYAGI e AGRAWAL, 2010; FENG, YU, *et al.*, 2009). No entanto, ainda não estão descritos na literatura muitos trabalhos teóricos e experimentais para este grupo de macrociclos para a oxidação da hidrazina.

2. FORMALISMO BÁSICO

A Pesquisa científica, sobretudo, na área da química, muitas vezes requer vultosos investimentos em laboratórios, materiais, reagentes, equipamentos, etc, que acabam por reduzir o número de trabalhos, devido ao pequeno quantitativo de recursos destinados a esta finalidade. Alguns trabalhos nem sempre conseguem chegar aos resultados desejados, pois na experimentação, se utiliza a concepção da tentativa e erro, porém, no erro os gastos muitas vezes não são entendidos como investimentos. Aliado a isso, também há o fator desperdício de reagentes e materiais, e ainda os altos custos como manutenção dos laboratórios e equipamentos. Tal problemática pode ser minimizada, utilizando-se a química teórica através da simulação computacional para compreensão dos fenômenos físicos e químicos, reduzindo os altos custos imediatos da experimentação. Alguns motivos podem justificar o investimento nesta área de pesquisa (RINO e STUART, 2001), pois as simulações computacionais possibilitam uma estreita ligação entre a teoria e a experimentação. No entanto, é essencial reconhecer que a simulação científica não substitui a teoria e a experimentação, mas contribui sinergicamente para o desenvolvimento de ambas. Quando uma simulação numérica é bem elaborada pode conduzir a novos discernimentos teóricos e descobertas experimentais. Além disso, são incorporados mais facilmente em experiências computacionais, um grande número de graus de liberdade, quebras de simetrias e efeitos não-lineares que através de métodos puramente teóricos. Logo, a simulação é uma ferramenta poderosa para prever o comportamento em escala atômica de muitos milhões de moléculas ou reações químicas em sistemas complexos, aumentando as chances de trabalhos experimentais darem certo.

2.1. Teoria do Funcional da Densidade

A equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926) pode ser considerada como o advento da Mecânica Quântica. A equação consegue calcular a função de onda quântica de um sistema (átomo, molécula ou sólido), contendo toda a informação necessária para determinar o seu estado. Entretanto, são poucos os sistemas físicos que possuem solução analítica e mesmo a solução numérica aproximada pode ser computacionalmente inviável.

Os pesquisadores Thomas (1927) e Fermi (1927) trabalhando de forma independente, empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, retratando uma aproximação como base apenas na densidade eletrônica. Este ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi e é considerado o precursor da moderna Teoria do Funcional da Densidade apesar da baixa qualidade das previsões para sistemas reais.

Já o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (Density Functional Theory) foi estabelecido a partir dos teoremas de Hohenberg & Kohn (1964), que demonstraram que em princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons. Logo, o conhecimento da densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons permite deduzir, a menos de uma constante, o potencial externo no qual os elétrons residem (HOHENBERG e KOHN, 1964).

Utilizando este teorema e sabendo-se que todos os outros termos do hamiltoniano que representa um sistema de muitos elétrons podem ser escritos, em princípio, como um funcional único da densidade eletrônica, conclui-se que o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental determina completamente o problema de um sistema de muitos corpos.

Enquanto a função de onda necessita de $3N$ variáveis (função de onda para cada elétron) para a sua descrição, a densidade é uma função real de 3 variáveis (densidade em três dimensões). A DFT é usada para estudar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas. Por conseguinte, o DFT nas últimas décadas, aparece como um importante método para o estudo de estrutura eletrônica molecular, resolvendo problemas que antes eram tratados por métodos *ab initio* (Hartree-Fock e pós Hartree-Fock).

O método DFT vem apresentando boa concordância com dados experimentais disponíveis, tornando-se um dos mais versáteis e populares disponíveis para estudos de química computacional.

2.2. Aproximação de Born-Oppenheimer

No modelo atômico concebido, o núcleo apresenta uma massa concentrada muito superior à massa dos elétrons. Consequentemente, os elétrons apresentam uma velocidade maior que a velocidade do núcleo. Os elétrons reagem concomitantemente ao movimento do núcleo. Para evitar este efeito, a Aproximação de Born-Oppenheimer desacopla o movimento dos núcleos aos dos elétrons, considerando-se que o movimento eletrônico passe a ocorrer num campo nuclear fixo (Born e Oppenheimer, 1927). Desta forma, como os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos primeiro à energia potencial devido às interações elétron-elétron e segundo, a energia potencial externa, devido aos núcleos, a solução desse problema eletrônico passa pela eliminação de duas variáveis da Eq. 2, conduzindo a um Hamiltoniano eletrônico simplificado, conforme a Eq. 3, uma vez que $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{nn} = 0$, ou seja, são *constantes*.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{Eq. 3}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer permite reescrever a função de onda total, em forma de produto da função de onda dos núcleos (ψ^n) e da função de onda dos elétrons (ψ^e):

$$\Phi = \psi^n \psi^e \quad \text{Eq. 4}$$

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

$$\hat{H}\psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1\sigma_1, \dots, r_n\sigma_n) = E_k(R_1, \dots, R_k)\psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1\sigma_1, \dots, r_n\sigma_n) \quad \text{Eq. 5}$$

Em que 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 eliminando do Hamiltoniano, a energia cinética dos N núcleos do sistema \hat{T}_n e a energia de repulsão núcleo-núcleo \hat{V}_{nn} , fazendo com o Hamiltoniano eletrônico fique como apresentado na Eq. 3. Mesmo assim, o problema representado por este Hamiltoniano eletrônico não é de solução trivial para os métodos mais usados atualmente.

Dentre os métodos usados para torná-lo tratável computacionalmente estão os baseados na Teoria do Funcional da Densidade, onde a grandeza fundamental do sistema deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica do sistema. Logo o problema de $3N$ variáveis, envolvendo a função de onda para cada elétron, passa a ser um funcional da densidade, o qual é uma função real das 3 variáveis de dimensão. Assim, podemos escrever a energia como sendo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad \text{Eq. 6}$$

Onde $T[\rho]$ representa a energia cinética, $V[\rho]$ o potencial de interação elétron-núcleo e $U_{ee}[\rho]$ representa a interação elétron-elétron.

2.2.1. Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, ocorreu o estabelecimento formal da Teoria do Funcional da Densidade através de dois teoremas, devidos a Hohenberg & Kohn (HK). Os autores consideraram um sistema de N -elétrons descrito pelo Hamiltoniano não relativístico relacionando a energia cinética, repulsão elétron-elétron o qual inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não clássicos (troca e correlação) e o potencial externo com respeito aos elétrons, normalmente devido às cargas dos núcleos. Neste, a densidade eletrônica foi definida através de equações que indicam a solução do estado fundamental do Hamiltoniano. Originalmente, pressupõe-se que o estado fundamental não é degenerado e a energia total do sistema é gerada se o potencial externo é separado em um funcional trivial da densidade eletrônica que pode ser aplicado universalmente a todos os sistemas eletrônicos, já que o número de elétrons e o potencial externo no qual os elétrons se movem, definem completamente o sistema de muitos elétrons (DUARTE, 2001). Mostrando-se através dos teoremas que a partir da densidade

eletrônica de um dado sistema no estado fundamental é possível obter a energia do estado fundamental de maneira exata, o primeiro teorema estabelece a densidade eletrônica como variável básica e afirma que o potencial externo $[v(r)]$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $[\rho(r)]$. A prova deste teorema foi realizada inicialmente para estados não degenerados, mas pode ser estendida a estados degenerados, através da redução ao absurdo (*reductio ad absurdum*) (HOHENBERG e KOHN, 1964; VIANA, FAZZIO e CANUTO, 2004). Desta forma, $[\rho(r)]$ determina $[v(r)]$ e trivialmente N , conseqüentemente $[\rho(r)]$ determina o Hamiltoniano $[H_{BO}]$ e a energia total de um sistema eletrônico, que pode ser escrita, como mostrado abaixo:

$$E \equiv E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad \text{Eq. 7}$$

Onde $F_{HK}[\rho(r)]$ representa o funcional de Hohenberg-Kohn, sendo universal no sentido em que realmente não depende do potencial externo $[v(r)]$, isto é, depende somente de $[\rho(r)]$. O funcional universal de Hohenberg-Kohn pode ser escrito em função dos funcionais de energia cinética ($T[\rho(r)]$) e do potencial de repulsão elétron-elétron ($V_{ee}[\rho(r)]$), na forma:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad \text{Eq. 8}$$

O termo ($V_{ee}[\rho(r)]$) pode ser separado em dois termos, o clássico que é o operador da repulsão de Coulomb ($\rho(r)$) e o não clássico que é o potencial de troca e correlação elétron-elétron ($E_{XC}[\rho(r)]$), agora o funcional pode ser reescrito na forma:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{Eq. 9}$$

O segundo teorema estabelece o princípio variacional da densidade eletrônica e afirma que a energia do estado fundamental E_0 é mínima para a densidade eletrônica $[\rho(r)]$ exata. Desta forma, estabeleceu-se que qualquer densidade eletrônica tentativa (ou aproximada) $[\rho'(r)]$, de modo que se satisfaçam as duas condições abaixo:

$$\rho'(r) \geq 0 \quad \text{Eq. 10}$$

$$\int \rho'(r)dr = N \quad \text{Eq. 11}$$

a energia do estado fundamental será sempre menor ou igual à energia total exata do sistema, conforme a Equação:

$$E_0 = E_v[\rho(r)] \leq E_v[\rho'(r)] \quad \text{Eq. 12}$$

De acordo com o princípio variacional e utilizando o funcional universal Hohenberg-Kohn a equação acima é apresentada na seguinte forma:

$$E_0 = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr \leq F_{HK}[\rho'(r)] + \int \rho'(r)v(r)dr \quad \text{Eq. 13}$$

Logo, observa-se que a igualdade na equação só ocorre quando a densidade eletrônica tentativa for igual à densidade eletrônica exata, ou seja, $[\rho'(r) = \rho(r)]$.

2.2.2. Método Kohn-Sham

Kohn e Sham, em 1965 propuseram uma aproximação para o funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho(r)]$. Nesta usaram de referência um sistema de partículas independentes que não interagem, com densidade eletrônica, ρ_s , assumidamente igual ao sistema real de partículas interagentes (KOHN e SHAM, 1965). Os autores definiram uma nova função universal $G[\rho(r)]$ ao reescrever a equação do funcional de energia, na forma:

$$E_v[\rho(r)] = G[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int v(r)\rho(r)dr \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo que $G[\rho(r)]$ foi escrito na forma:

$$G[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{Eq. 15}$$

onde temos que $T_s[\rho(r)]$ é funcional de energia cinética de uma sistema não interagente e o termo $E_{xc}[\rho(r)]$ inclui a troca e a correlação mais a energia cinética residual, devido a aproximação utilizada no tratamento das partículas, que é presumivelmente pequena.

Assim, podemos utilizar orbitais de um elétron, para calcular a energia cinética dos elétrons não interagentes:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad \text{Eq. 16}$$

Onde N é o número de elétrons, Ψ é a função de onda do sistema e ∇^2 é o Laplaciano.

Os orbitais são autofunções do Hamiltoniano de Kohn-Sham, que no sistema de elétrons não interagentes, temos:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \quad \text{Eq. 17}$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham é definido da seguinte forma:

$$v_{KS}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[r] \quad \text{Eq. 18}$$

Já o potencial de troca e correlação pode ser escrito, como:

$$v_{xc}[r] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{Eq. 19}$$

A densidade eletrônica é definida da seguinte forma:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \text{Eq. 20}$$

Logo, os orbitais Kohn-Sham, ψ_i , são obtidos a partir da equação de Schrödinger monoelétrica, utilizando a equação abaixo:

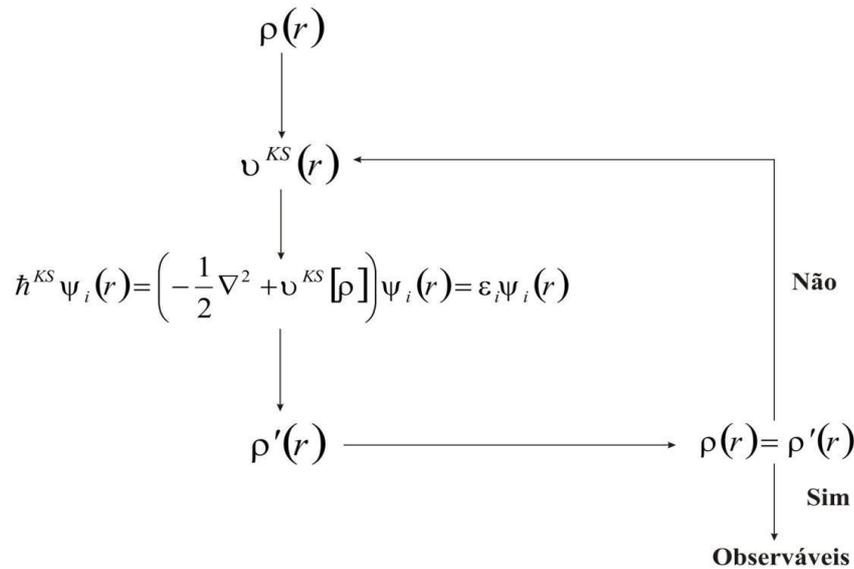
$$H_{KS} \psi_{KS} = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \right) \psi_{KS} = \varepsilon_{KS} \psi_{KS} \quad \text{Eq. 21}$$

Em que ε_{KS} corresponde às energias dos orbitais Kohn-Sham. A energia total (E) do sistema pode ser calculada pela expressão:

$$E = \sum \varepsilon_{KS} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] - \int v(r)\rho(r)dr \quad \text{Eq. 22}$$

Dessa forma, como v_{KS} depende de $\rho(r)$, como visto no 1º Teorema de Hohenberg e Kohn, as equações Kohn-Sham devem ser resolvidas pelo método auto-consistente. Na Figura 1 é mostrado o procedimento auto-consistente de Kohn-Sham, em que, o processo iterativo começa com densidade eletrônica tentativa $\rho'(r)$, em seguida, obtêm-se $v_{KS}(r)$ e encontra-se uma nova densidade $\rho(r)$ aplicando a equação de Schrödinger até que $\rho'(r) = \rho(r)$ para uma dada tolerância previamente estabelecida. Ao atingir a condição de acordo com o 2º Teorema de Hohenberg e Kohn, a densidade eletrônica minimiza a energia e conseqüentemente o problema será resolvido. O processo acontece num ciclo dinâmico e é importante fazer uma escolha *a priori* do funcional de troca-correlação.

Figura 1 – Esquema representativo do ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham.



Fonte: (MOURÃO NETO e VARELA JUNIOR, 2015)

2.1.3. Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida. Desta forma, para se utilizar as equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação. Apesar de ser considerado um

termo de interpretação física difícil na DFT, vem sendo utilizado duas aproximações para este funcional. Sendo a primeira a “Aproximação da Densidade Local” (do inglês: *Local Density Approximation* – LDA) e segunda a “Aproximação do Gradiente Generalizado” (do inglês: *Generalized Gradient Approximation* – GGA).

2.1.3.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)

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

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}[\rho(r)] dr \quad \text{Eq. 23}$$

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:

$$e_{xc}^{LDA}(\rho) = e_x(\rho) + e_c(\rho) \quad \text{Eq. 24}$$

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

$$e_x(\rho) = -\frac{0,458}{r_s} \quad \text{Eq. 25}$$

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

$$e_c(\rho) = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad \text{Eq. 26}$$

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

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 27}$$

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.

2.1.3.2. 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:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad \text{Eq. 28}$$

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.

Desta forma, há na literatura para o funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$, várias propostas. Sendo que, atualmente, as mais utilizadas tomam como base trabalhos realizados por: a) Perdew (P86), (PERDEW e YUE, 1986); b) Perdew e Wang (PW91), (WANG e PERDEW, 1991); c) Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996); d) Becke (B88), (BECKE, 1988) e e) Lee, Yang e Parr (LYP), (LEE, YANG e PARR, 1988).

Outra importante aproximação utiliza o termo de troca exato do método Hartree-Fock combinado com a aproximação GGA. A forma como esta combinação das duas aproximações é realizada, dá origem ao conjunto de funcionais híbridos.

O funcional B3LYP (BECKE, 1997) inclui três parâmetros empíricos ao funcional BLYP, onde B é o funcional de troca de Becke (BECKE, 1988) e LYP é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LEE, YANG e PARR, 1988). No entanto, pode-se salientar que o fato de a DFT ser considerada puramente *ab initio* dependerá do funcional de troca e correlação (VIANA, FAZZIO e CANUTO, 2004).

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad \text{Eq. 29}$$

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 (BECKE, 1988), E_c^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair (VOSKO, WILK e NUSAIR, 1980) e E_c^{LYP} utiliza o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LEE, YANG e PARR, 1988). 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 $a_c = 0,81$ (LEVINE, 2006). Por estas razões, o B3LYP tem sido o funcional de maior uso em cálculos de química teórica nos últimos anos (CHARKIN, MAKAROV e KLIMENKO, 2008; HAIDUKE e RODRIGUES-FILHO, 2011; CHEN, CHO, *et al.*, 2012; ALI, SANYAL e OPPENEER, 2012). Logo, o B3LYP foi o funcional escolhido para realização do estudo quântico abordado nesta dissertação.

3. OBJETIVOS

3. 1. Objetivo geral

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo geral, realizar um estudo teórico da interação entre hidrazina e complexos tetraazamacrociclos de ferro e manganês, utilizando-se metodologia computacional DFT.

3. 2. Objetivos específicos

Otimizar as geometrias das estruturas e calcular as energias de ligação, distribuição de cargas, frequências vibracionais e as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) dos complexos tetraazamacrociclos (TAA's) de ferro e manganês formados a partir dos ligantes tetraaza[14]anulenos (TAA: Tetraaza[14]anuleno; DBTAA: Dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno; TMTAA: 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno; TMTDBTAA1: 5,7,12,14-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno; TMTDBTAA2: 2,3,9,10-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno), além dos complexos de porfirina (P) e ftalocianina (Pc).

Otimizar a geometria da hidrazina e calcular os comprimentos de ligação, distribuição de cargas, frequência vibracional, ordem de ligação e energia dos orbitais HOMO-LUMO.

Otimizar as geometrias das estruturas dos adutos e calcular comprimento de ligação, distribuição de carga e frequência vibracional.

Analisar os parâmetros geométricos, eletrônicos e espectroscópicos, para compreender as transferências de cargas e os orbitais envolvidos após a interação entre hidrazina e complexos de ferro e manganês;

Calcular o *gap* de energia HOMO-LUMO entre os complexos e a hidrazina para se verificar o sistema mais ativo para oxidação.

Comparar dados dos macrociclos porfirina e ftalocianina dos metais ferro e manganês com tetraaza[14]anulenos.

4. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

O estudo foi conduzido por meio de cálculos de estrutura eletrônica. A otimização das geometrias das estruturas, além dos cálculos de energia de ligação, distribuição de cargas e frequências vibracionais dos complexos tetraazamacrociclos de ferro e manganês, bem como dos adutos formados, foram realizados com a utilização dos programas GAUSSIAN 09 (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 2009).

Foram empregados cálculos baseados na DFT, utilizando o funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP) (BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988; BECKE, 1993). A função de base LANL2DZ foi usada para os átomos dos metais (Fe e Mn) e a função de base 6-31G* foi usada para os átomos (C, N e H) no processo de otimização das estruturas, análise dos orbitais e descrição das frequências vibracionais.

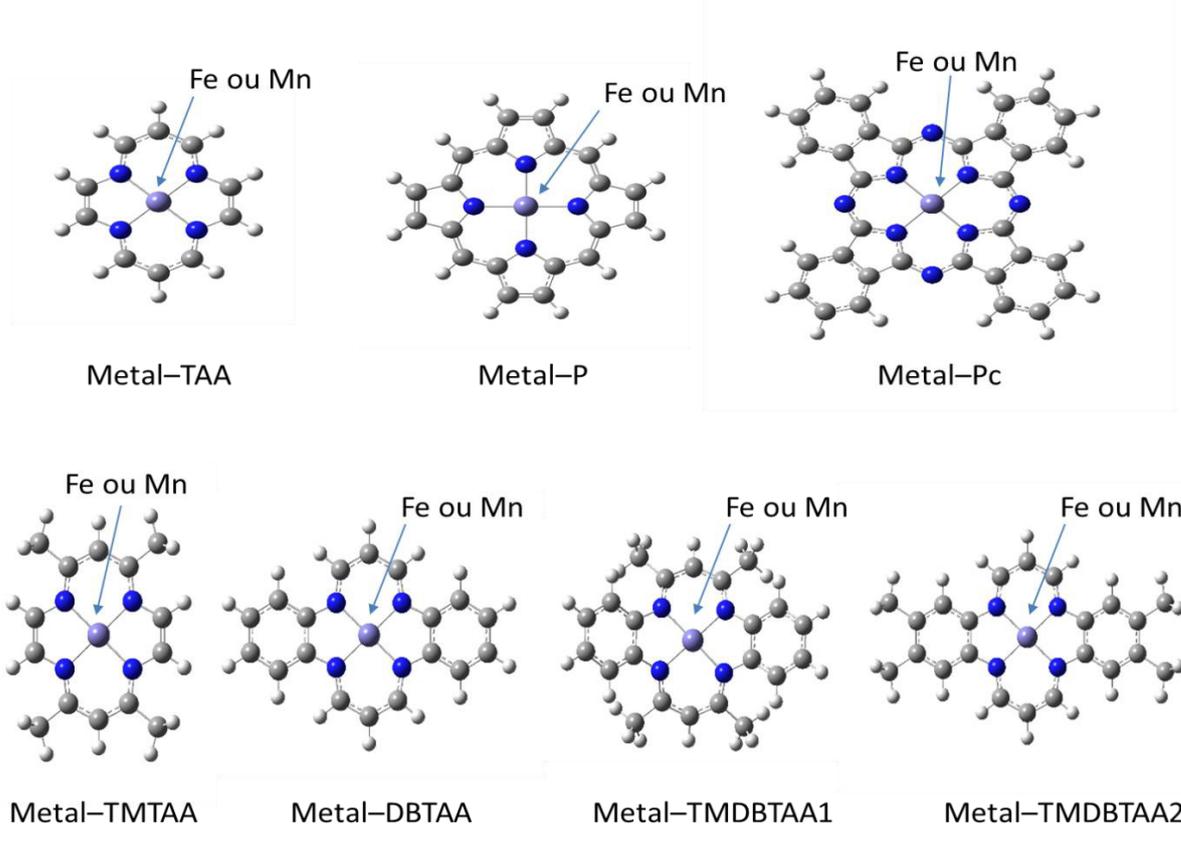
Devido à baixa disponibilidade de material de referência na literatura, sobre a oxidação de hidrazina por complexos TAA's, a escolha do conjunto de funções de base para esse trabalho, teve como critério o fato de o funcional B3LYP vir mostrando resultados satisfatórios em trabalhos realizados em nosso laboratório (SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014; SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014; DE SOUSA SOUSA, LIMA, *et al.*, 2015) e também para outros pesquisadores que realizaram estudos com tetraazamacrociclos (PAIER, MARSMAN e

KRESSE, 2007; CHARKIN, MAKAROV e KLIMENKO, 2008; BURGUETE, CLARES, *et al.*, 2011).

Outros autores (CÁRDENAS-JIRON, ZAGAL, *et al.*, 2006; LINARES-FLORES e ZAGAL, 2014; PAREDES-GARCÍA, CÁRDENAS-JIRÓN, *et al.*, 2005), realizaram importantes estudos para oxidação da hidrazina com ftalocianina de ferro e cobalto, que corroboram para a escolha do conjunto de funções de base para descrever os complexos de TAA's, porfirina e ftalocianina.

Neste sentido, foram realizados cálculos de otimização para os complexos tetraaza[14]anulenos de ferro (FeTAA: Tetraaza[14]anuleno de ferro; FeDBTAA: Dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro; FeTMTAA: 5,7,12,14-tetrametil-tetraaza[14]anuleno de ferro; FeTMDBTAA1: 5,7,12,14-Tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro; FeTMDBTAA2: 2,3,9,10-Tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de ferro), porfirina de ferro (FeP) e ftalocianina de ferro (FePc), no estado de spin singlete, tripleto e quinteto para determinar o de multiplicidade mais estável. Também foram realizados cálculos semelhantes para estado de spin duplete, quarteto e sexteto para otimização dos complexos de manganês, conforme Figura 2 para posterior interação com a hidrazina.

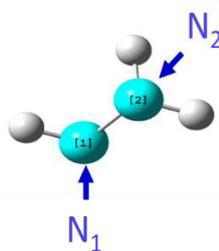
Figura 2 – Ilustração dos complexos metálicos (ferro ou manganês) dos metalotetraaza[14]anuleno, metaloporfirina e metaloftalocianina utilizados na interação com a hidrazina.



Fonte: O autor.

A hidrazina foi desprotonada, conforme Figura 3, formando o fragmento $N_2H_3^-$ que posteriormente foi ligado diretamente aos metais Fe ou Mn dos complexos estudados para simular a interação.

Figura 3 – Hidrazina desprotonada ou intermediário ($N_2H_3^-$) da hidrazina usado na interação como os complexos de Fe e Mn.

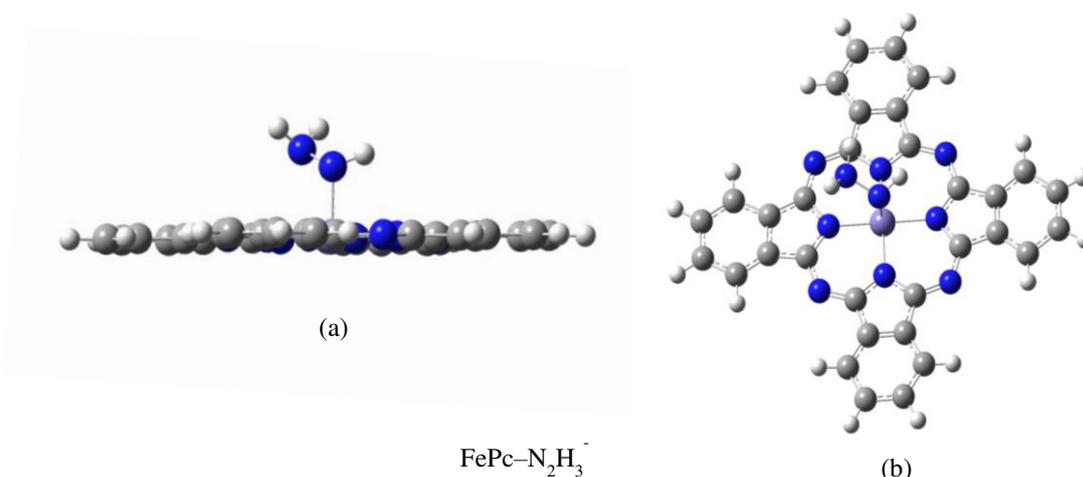


Fonte: O autor.

Já a Figura 4 apresenta um aduto, onde se tem a interação entre o complexo de ftalocianina de ferro e o $N_2H_3^-$. Os resultados mostram que o conjunto das funções de bases

(LANL2DZ/6-31G*), a princípio, descreveu as moléculas dos *adutos* $\text{FePc-N}_2\text{H}_3^-$ de forma eficiente.

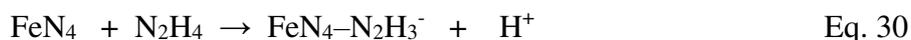
Figura 4 – Interação entre ftalocianina de ferro complexada com hidrazina – aduto $\text{FePc-N}_2\text{H}_3^-$



Fonte: O autor.

Foram calculadas as multiplicidades de spin ($2S+1$) singleto, tripleto e quinteto, para os *adutos* de ferro ($\text{FeTAA-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{FeTMTAA-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{FeDBTAA-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{FeTMDBTAA1-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{FeTMDBTAA2-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{FeP-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{FePc-N}_2\text{H}_3^-$) com intuito de verificar o estado fundamental. De forma análoga, foram verificadas as multiplicidades de spin para adutos de manganês. Porém, os estados de spin calculados para os adutos de manganês foram duplete, quarteto e sexteto. Com cálculo de ponto simples realizou-se a análise dos orbitais naturais de ligação (NBO, em inglês, *Natural Bond Orbital*) para avaliar as estruturas eletrônicas envolvidas, bem como, a natureza das ligações nos *adutos* (GLENDENING, LANDIS e WEINHOLD, 2012). O cálculo de ordem de ligação para a hidrazina e adutos foi realizado pelo programa Chemisian versão v3.3.

A ligação da hidrazina (intermediário N_2H_3^-) com os complexos FeN_4 para a formação dos respectivos *adutos* ($\text{FeN}_4\text{-N}_2\text{H}_3^-$) pode ser descrita na forma da reação apresentada a seguir:



A energia associada a esta reação, pode ser obtida utilizando-se as energias das espécies com as geometrias otimizadas dos reagentes e dos produtos, em seus estados fundamentais. Estas energias foram calculadas pela equação a seguir:

$$E_{b(N_2H_4)} = [E_{(FeN_4-N_2H_3^-)} + E_{(H^+)}] - [E_{(FeN_4)} + E_{(N_2H_4)}] \quad \text{Eq. 31}$$

Onde: $E_{b(N_2H_4)}$ corresponde à energia de ligação da hidrazina. $E_{(FeN_4-N_2H_3^-)}$ é a energia do aduto $FeN_4-N_2H_3^-$. $E_{(N_2H_4)}$ é energia da molécula de hidrazina isolada ou não complexada. $E_{(FeN_4)}$ corresponde à energia do complexo de ferro. $E_{(H^+)}$ é a energia do primeiro hidrogênio perdido na oxidação da hidrazina. Cálculos semelhantes foram realizados, trocando-se o átomo de ferro pelo átomo de manganês.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho os resultados discutidos foram os parâmetros geométricos dos complexos, hidrazina e adutos; a estrutura do ligante e energia de interação; as frequências vibracionais; a ordem de ligação e os orbitais moleculares de fronteira HOMO-LUMO para se avaliar a interação entre a N_2H_4 e complexos tetraaza[14]anulenos, assim como, a tendência para oxidação da hidrazina.

Devido à falta de trabalhos experimentais e estudos teóricos para oxidação de hidrazina através dos TAA's, utilizou-se como parâmetros de comparação, estudos com ftalocianina de ferro e ftalocianina de cobalto, analisando-se as propriedades de interesse (PAREDES-GARCÍA, CÁRDENAS-JIRÓN, *et al.*, 2005; CÁRDENAS-JIRON, ZAGAL, *et al.*, 2006; LINARES-FLORES e ZAGAL, 2014). Desta forma, desenvolveu-se este trabalho para os tetraazamacrociclos comparando os resultados como a porfirina e ftalocianina.

A otimização dos complexos de ferro apresentou multiplicidade spin intermediário. Já para os adutos de ferro correspondentes, com exceção do aduto $FePc-N_2H_3^-$ que apresentou spin intermediário, todos os demais apresentaram spin alto. No tocante aos complexos de manganês foram encontrados spin intermediários para $MnTAA$'s e $MnPc$. No entanto, o complexo e aduto de porfirina de manganês apresentaram spin alto. Já os adutos $MnTAA$'s- $N_2H_3^-$ apresentaram spin alto e o aduto de ftalocianina de manganês apresentou spin baixo.

5. 1. Estudo dos complexos de ferro e interação com hidrazina

Os cálculos mostram que todos os complexos de ferro (FeTAA, FeTMTAA, FeDBTAA, FeTMDBTAA1, FeTMDBTAA2, FeP, FePc) apresentaram como estado fundamental o tripleto ($2S+1 = 1$), conforme Tabela 1. Estes dados estão em concordância com resultados de trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa laboratório (SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014; SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014; DE SOUSA SOUSA, LIMA, *et al.*, 2015) bem como por outros estudos com a FeP e TAA's (ROVIRA, BALLONE e PARRINELLO, 1997; SUN, CHEN, *et al.*, 2011) que concordam, que independentemente do ligante (macrociclos TAA's), o estado fundamental para os complexos de ferro é o tripleto.

Na Tabela 1 também é apresentada a energia total, em Hartree, a simetria e o deslocamento do metal para fora do “plano dos nitrogênios” (N_4) para os complexos de ferro estudados. Pode-se observar que o FeTMDBTAA1 foi o único complexo que apresentou o Fe ligeiramente fora do plano de nitrogênios com deslocamento $h_{ct} = 0,0221 \text{ \AA}$ e simetria C_{2v} . Esta característica para o FeTMDBTAA1 também foi observada por Silva e colaboradores (SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014; SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014). O complexo que apresentou maior energia foi o FeTAA e o que apresentou a menor energia foi FeTMDBTAA2 dentre os FeTAA's. Entretanto, a menor energia foi encontrada no complexo de FePc.

Tabela 1 – Energia total (em Hartree), simetria e estado mais estável para os complexos de Fe calculados pelo conjunto B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.

Complexo	(2S+1)	E_T (Hartree)	Simetria	h_{ct} (\AA)
FeTAA	Tripleto	-729,56528342	D_{2h}	0,0000
FeDBTAA	Tripleto	-1036,87032869	D_{2h}	0,0000
FeTMTAA	Tripleto	-886,83161988	D_{2h}	0,0000
FeTMDBTAA1	Tripleto	-1194,10469626	C_{2v}	0,0221
FeTMDBTAA2	Tripleto	-1194,13750090	D_{2h}	0,0000
FeP	Tripleto	-1111,87903356	D_{2h}	0,0000
FePc	Tripleto	-1790,66345553	D_{2h}	0,0000

Fonte: O autor.

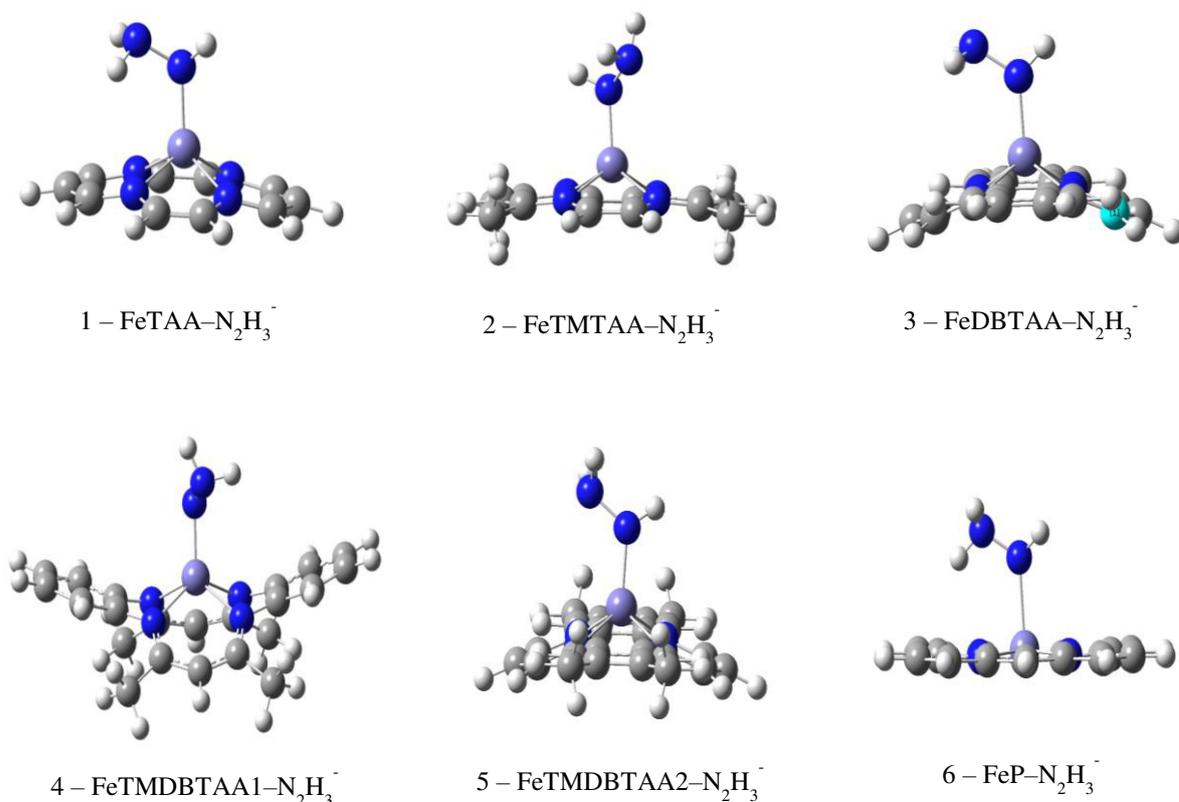
A cavidade de coordenação dos quatro nitrogênios (N_4) nos compostos macrocíclicos possui tamanho entre $1,90 \text{ \AA}$ e $1,93 \text{ \AA}$ para o H_2DBTAA e H_2TMTAA , respectivamente, os quais são $0,1 \text{ \AA}$ menores que as porfirinas. Esta característica é uma das

razões de muitos complexos tetraaza[14]anulenos possuírem o metal levemente fora do plano dos nitrogênios, enquanto que os análogos porfirínicos possuem o metal coplanar aos quatro nitrogênios (N_4).

Na Figura 5 tem-se a visão frontal dos adutos de ferro otimizados na multiplicidade de spin mais estável ($2S+1 = 2$), para os *adutos* $FeTAA-N_2H_3^-$, $FeTMTAA-N_2H_3^-$, $FeDBTAA-N_2H_3^-$, $FeTMDBTAA1-N_2H_3^-$, $FeTMDBTAA2-N_2H_3^-$, $FeP-N_2H_3^-$ e ($2S+1 = 1$) para a $FePc-N_2H_3^-$, que foram obtidos através de cálculos de energia relativa, como pode ser visto na Tabela 2.

Pode-se observar, também, que todos os *adutos* $FeTAA$'s- $N_2H_3^-$ apresentaram um deslocamento para fora do plano N_4 (h_{ct}) como pode ser observado na Figura 5, e cujos valores de h_{ct} como podem ser encontrados na Tabela 3. Este deslocamento é atribuído à interação dos complexos como a hidrazina, pois, com exceção do $FeTMDBTAA1$ ($h_{ct} = 0,0221 \text{ \AA}$), os outros complexos de ferro Tabela 1 apresentaram $h_{ct} = 0,0 \text{ \AA}$.

Figura 5 – Adutos dos complexos macrociclos (FeN_4): $FeTAA$, $FeTMTAA$, $FeDBTAA$, $FeTMDBTAA1$, $FeTMDBTAA2$ e FeP .



Fonte: O autor.

Tabela 2 – Energia relativa (em kJ/mol) comparada ao estado fundamental e energia de ligação (E_b) dos adutos (em eV) calculados pelo conjunto de funções de bases B3LYP/LANL2DZ/6-31G*

Aduto	(2S+1 = 0)	(2S+1 = 1)	(2S+1 = 2)	E_b -N ₂ H ₃ ⁻ (eV)
FeTAA–N ₂ H ₃ ⁻	53,88720603	38,18724113	0,00000000	-24,7658925
FeTMTAA–N ₂ H ₃ ⁻	39,31554975	10,24102530	0,00000000	-24,4564786
FeDBTAA–N ₂ H ₃ ⁻	49,30686374	29,05924404	0,00000000	-25,0497889
FeTMDBTAA1–N ₂ H ₃ ⁻	56,07934100	63,34213037	0,00000000	-25,0756843
FeTMDBTAA2–N ₂ H ₃ ⁻	34,03947622	40,81402762	0,00000000	-24,8142221
FeP–N ₂ H ₃ ⁻	7,65874103	5,37678771	0,00000000	-24,9695218
FePc–N ₂ H ₃ ⁻	8,01601907	0,00000000	23,04238569	-25,9200514

Fonte: O autor.

Um parâmetro geométrico importante para compreender a interação complexo-hidrazina e o possível processo de oxidação da hidrazina através de cálculos teóricos é o comprimento de ligação. Este parâmetro indica que o sistema proposto será válido, caso o comprimento de ligação entre os nitrogênios da hidrazina (ou intermediário) diminua no aduto formado, em comparação com a hidrazina não complexada, ou seja, o comprimento de ligação dos nitrogênios, tende a diminuir após a interação entre o complexo e a hidrazina.

Nesta perspectiva, na Tabela 3 são apresentados os resultados dos comprimentos de ligação $d(\text{Fe}-\text{N}_1)$, que correspondem a distância entre o Fe do complexo e nitrogênio N₁ do fragmento. Também, foram apresentados os comprimentos de ligação $d(\text{N}_1-\text{N}_2)$ do fragmento ligante (N₂H₃⁻), ou seja, a distância entre os nitrogênios N₁ e N₂ da hidrazina adsorvida.

Os resultados mostram que o sistema funciona para todos os complexos, pois, verificou-se que ocorreu diminuição do comprimento da ligação $d(\text{N}_1-\text{N}_2)$ no fragmento (N₂H₃⁻), em comparação a hidrazina isolada. Esta diminuição do comprimento de ligação entre N₁-N₂, mostra uma tendência para oxidação da hidrazina e formação de nitrogênio molecular. Resultados semelhante foram encontrados na literatura (PAREDES-GARCÍA, CÁRDENAS-JIRÓN, *et al.*, 2005; CÁRDENAS-JIRON, ZAGAL, *et al.*, 2006; LINARES-FLORES e ZAGAL, 2014), em trabalhos teóricos, para oxidação da hidrazina através da interação com ftalocianinas de ferro e cobalto.

Tabela 3 – Parâmetros geométricos para o estado de spin mais estável dos *adutos* (conjunto de funções de base B3LYP/LANL2DZ/6-31G*).

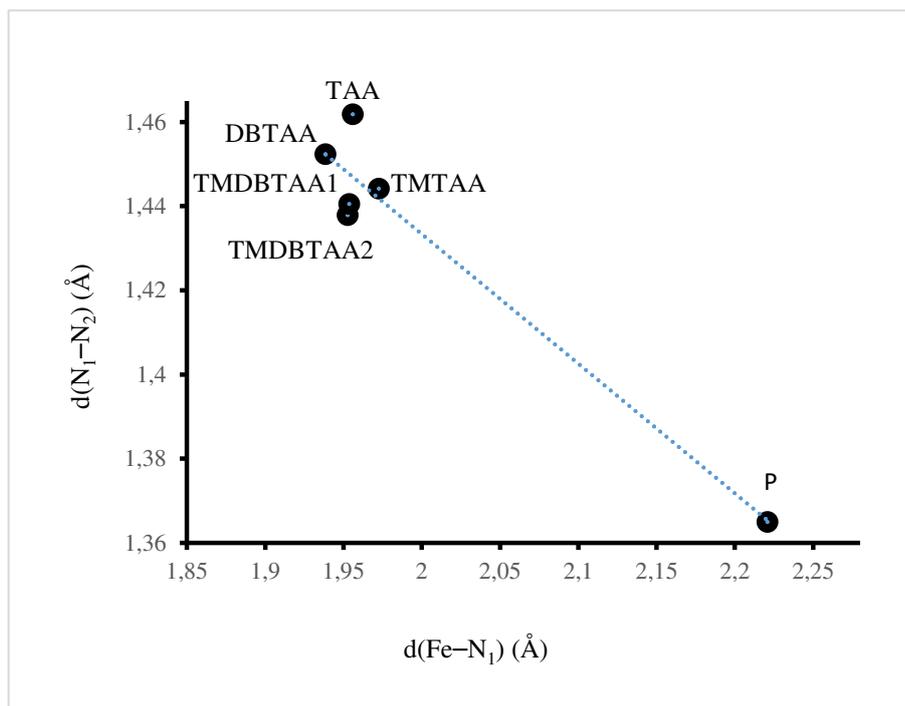
<i>Aduto</i>	(2S+1)	d(Fe–N ₁)(Å)	d(N ₁ –N ₂)(Å)	θ(Fe–N ₁ –N ₂)(°)	h _{ct} (Å) ^(a)
FeTAA–N ₂ H ₃ ⁻	Quinteto	1,956	1,462	119,544	0,896
FeTMTAA–N ₂ H ₃ ⁻	Quinteto	1,973	1,444	120,914	0,860
FeDBTAA–N ₂ H ₃ ⁻	Quinteto	1,939	1,452	124,059	0,875
FeTMDBTAA1–N ₂ H ₃ ⁻	Quinteto	1,954	1,441	119,967	0,865
FeTMDBTAA2–N ₂ H ₃ ⁻	Quinteto	1,953	1,438	122,160	0,887
FeP–N ₂ H ₃ ⁻	Quinteto	2,221	1,365	122,341	0,139
FePc–N ₂ H ₃ ⁻	Tripleto	2,270	1,361	123,118	0,106
FePc–N ₂ H ₃ ⁻	Tripleto		1,436 ^(b)		
H ₂ N–NH ₂			1,489 ^(c)		
H ₂ N–NH ₂			1,446 ^(d)		

Fonte: O autor. ^(a) h_{ct}: corresponde a altura que o átomo de **Fe** está para fora do plano **N₄**; ^(b) (Zagal); ^(c) Este trabalho; ^(d) Experimental.

Ainda sobre as propriedades geométricas dos adutos, observou-se que o FeTMTAA–N₂H₃⁻ apresentou o maior comprimento de ligação d_(Fe–N₁) = 1,973 Å e o FeDBTAA–N₂H₃⁻ apresentou o menor comprimento de ligação d_(Fe–N₁) = 1,939 Å entre os TAA's, como pode ser visto na Tabela 3. Já os adutos de FeP–N₂H₃⁻ (d_(Fe–N₁) = 2,221 Å) e FePc–N₂H₃⁻ (d_(Fe–N₁) = 2,270 Å) apresentaram comprimento de ligação maiores em comparação aos adutos tetraaza[14]anulenos. Estas interações (Fe–N₁) entre o Fe do complexo com o N₁ do fragmento de hidrazina (N₂H₃⁻) provocam a saída do Fe do plano N₄ dos macrociclos. Esta saída foi calculada através do parâmetro geométrico “h_{ct}”.

Pode-se observar, também, que os adutos FeTAA's–N₂H₃⁻ apresentam maiores h_{ct}, quando comparados a porfirina e ftalocianina. O aduto FeTAA–N₂H₃⁻ apresentou maior deslocamento h_{ct} = 0,896 Å e o aduto FeTMDBTAA1–N₂H₃⁻ o menor h_{ct} = 0,8429 Å, dentre os FeTAA's. Porém a porfirina (h_{ct} = 0,139 Å) e ftalocianina (h_{ct} = 0,106 Å) tiveram deslocamento bem menores.

Figura 6 – Correlação entre comprimento de ligação $d(N_1-N_2)$ versus $d(Fe-N_1)$ para os adutos $FeTAA's-N_2H_3^-$ e $FeP-N_2H_3^-$.



Fonte: O autor.

Na Figura 6, tem-se os comprimentos das ligações $d(Fe-N_1)$ versus $d(N_1-N_2)$, onde é apresentada uma correlação inversa. Ou seja, observa-se que, de modo geral, o aumento $d(Fe-N_1)$ resultou na diminuição $d(N_1-N_2)$. Esta correlação entre os comprimentos de ligação $Fe-N_1$ e N_1-N_2 é importante para se compreender a doação de elétrons dos orbitais p do átomo N_1 do fragmento da hidrazina para os orbitais d do átomo de Fe dos FeN_4 .

Também podemos observar que o comprimento de ligação $d(N_1-N_2)$ da hidrazina nos *adutos* variou entre 1,361 Å e 1,462 Å. Estes valores ficaram menores que os comprimentos de ligação da hidrazina não coordenada, que correspondeu a $d(N_1-N_2) = 1,489$ Å, para o conjunto de funções de bases estudado. Esta diminuição de comprimento de ligação se correlaciona com o efeito da transferência de elétrons entre os átomos de Fe e N_1 . Logo, a tendência na diminuição do comprimento de ligação $d(N_1-N_2)$ é fundamental para o processo de oxidação da hidrazina para nitrogênio molecular que apresenta comprimento de ligação de 1,1055 Å.

Outro parâmetro importante, para compreender o sistema proposto, é a carga atômica, que vem sendo aplicado com sucesso para o estudo de uma ampla faixa de problemas de interesse químico, como previsão da reatividade química em processos que são controlados predominantemente por interação eletrostática.

Neste sentido, a Tabela 4 mostra as cargas atômicas de Mulliken (MULLIKEN, 1967) e NBO (*Natural Bond Orbital*) (FOSTER e WEINHOLD, 1980), para os átomos de Fe (nos complexos e adutos) e átomos de nitrogênios (da hidrazina isolada e complexada). Estes dados corroboram com a discussão da doação de elétrons e podem ser relacionados com parâmetros geométricos, como comprimentos de ligação. Observou-se que tanto o átomo de ferro quanto os nitrogênios apresentam cargas diferentes nos adutos, quando comparados a suas moléculas livres.

Para o átomo de N₁ dos adutos de FeTAA's-N₂H₃⁻, observou-se uma diminuição nas cargas Mulliken e NBO após a interação. Também foi observado diminuição da carga atômica (Mulliken e NBO) para átomo de nitrogênio N₂ nos adutos FeTAA-N₂H₃⁻ e FeDBTAA-N₂H₃⁻ em relação à molécula de hidrazina isolada. Para a soma das cargas atômicas dos nitrogênios (qN₁ + qN₂), observou-se que todos os adutos FeTAA's-N₂H₃⁻, também apresentaram diminuição. Estes resultados não favorecem o sistema de oxidação proposto, pois as cargas dos nitrogênios deveriam aumentar. Entretanto, a soma das cargas (qN₁ + qN₂) para porfirina e ftalocianina aumentam. Logo, a oxidação da hidrazina deve acontecer, segundo este parâmetro, somente nos adutos FeP-N₂H₃⁻ e FeP-N₂H₃⁻, com transferência de elétrons dos nitrogênios da hidrazina para os átomos de ferro do complexo, devido a doação sigma no sentido N₁→Fe. Esta transferência de elétrons pode ser justificada com a diminuição das cargas atômicas do ferro, no aduto, como pode ser vista na Tabela 4. Os cálculos mostram que ftalocianina e porfirina apresentaram diminuição das cargas de Mulliken e NBO do ferro nos adutos, favorecendo a oxidação. Entretanto, os adutos tetraaza[14]aunulenos apresentaram cargas maiores para ferro.

Tabela 4 – Cargas de Mulliken e NBO para o estado fundamental dos complexos e adutos. Cálculos por B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.

Composto		^(a) QFe	^(b) qFe	qN ₁	qN ₂	qN ₁ + qN ₂
FeTAA	Mulliken	0,498	0,599	-0,697	-0,621	-1,262
	NBO	0,718	0,857	-0,863	-0,733	-1,561
FeTMTAA	Mulliken	0,490	0,636	-0,693	-0,569	-1,318
	NBO	0,730	0,906	-0,853	-0,708	-1,596
FeDBTAA	Mulliken	0,530	0,632	-0,693	-0,617	-1,310
	NBO	0,736	0,866	-0,852	-0,727	-1,579
FeTMDBTAA1	Mulliken	0,515	0,656	-0,691	-0,569	-1,260
	NBO	0,760	0,931	-0,846	-0,707	-1,553
FeTMDBTAA2	Mulliken	0,525	0,668	-0,692	-0,567	-1,259
	NBO	0,733	0,906	-0,845	-0,705	-1,550
FeP	Mulliken	0,573	0,544	-0,388	-0,539	-0,927
	NBO	0,838	0,717	-0,432	-0,615	-1,047
FePc	Mulliken	0,563	0,506	-0,384	-0,528	-0,912
	NBO	0,785	0,565	-0,426	-0,602	-1,028
H ₂ N–NH ₂	Mulliken			-0,614	-0,614	-1,228
	NBO			-0,731	-0,731	-1,462

Fonte: O autor. ^(a)QFe – Carga do Fe no complexo; ^(b)qFe – Carga do Fe no aduto

O aduto FeTAA–N₂H₃⁻ que apresentou a maior carga de Mulliken para o átomo N₁ foi FeTMDBTAA1–N₂H₃⁻ e para o somatório de cargas (qN₁+ qN₂) foi o FeTMDBTAA2–N₂H₃⁻.

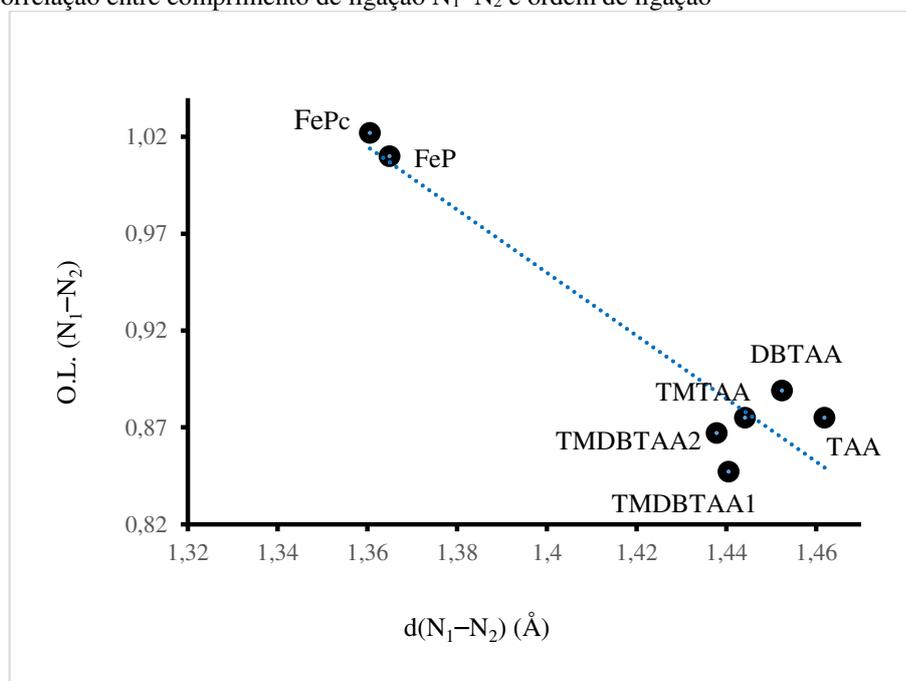
A Tabela 5 mostra as frequências de estiramento entre os átomos de ferro-nitrogênio (ν_{Fe-N_1}) e nitrogênio-nitrogênio ($\nu_{N_1-N_2}$), além de suas respectivas ordens de ligação (OL_{Fe-N_1}) e ($OL_{N_1-N_2}$). Os adutos que apresentaram as maiores ($\nu_{N_1-N_2}$) foram as porfirina ($\nu_{N_1-N_2} = 1213,21 \text{ cm}^{-1}$) e ftalocianina ($\nu_{N_1-N_2} = 1212,64 \text{ cm}^{-1}$). Nesses adutos também foram encontrados os menores comprimentos de ligação d(N₁–N₂). Sendo assim, à medida que a doação $\sigma_{N_1 \rightarrow Fe}$ acontece, há uma diminuição de densidade eletrônica do orbital σ^* da ligação N₁–N₂ da hidrazina. Portanto, a ligação N₁–N₂ tende a ficar mais forte. Logo, justifica o aumento na ordem de ligação (N₁–N₂) nos adutos de porfirina e ftalocianina, conforme mostrado na Figura 7.

Tabela 5 – Frequências vibracionais Fe–N₁ e N₁–N₂ (em cm⁻¹) e ordem de ligação Fe–N₁ e N₁–N₂ para o estado fundamental dos *adutos* de ferro.

Aduto	Fe–N ₁		N ₁ –N ₂	
	Frequência (cm ⁻¹)	OL	Frequência (cm ⁻¹)	OL
FeTAA–N ₂ H ₃ ⁻	517,59	0,908	942,01	0,875
FeTMTAA–N ₂ H ₃ ⁻	469,84	0,954	932,68	0,875
FeDBTAA–N ₂ H ₃ ⁻	516,42	0,910	959,30	0,889
FeTMDBTAA1–N ₂ H ₃ ⁻	485,04	0,953	933,82	0,847
FeTMDBTAA2–N ₂ H ₃ ⁻	483,46	0,936	937,26	0,867
FeP–N ₂ H ₃ ⁻	157,91	0,951	1213,21	1,022
FePc–N ₂ H ₃ ⁻	181,50	0,885	1212,64	1,010
N ₂ H ₄	-		947,21	0,970

Fonte: O autor.

Figura 7 – Correlação entre comprimento de ligação N₁–N₂ e ordem de ligação

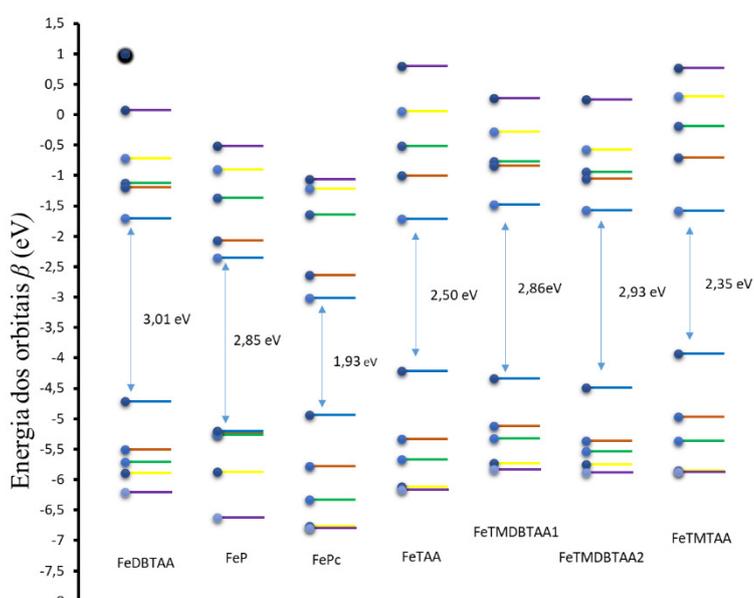
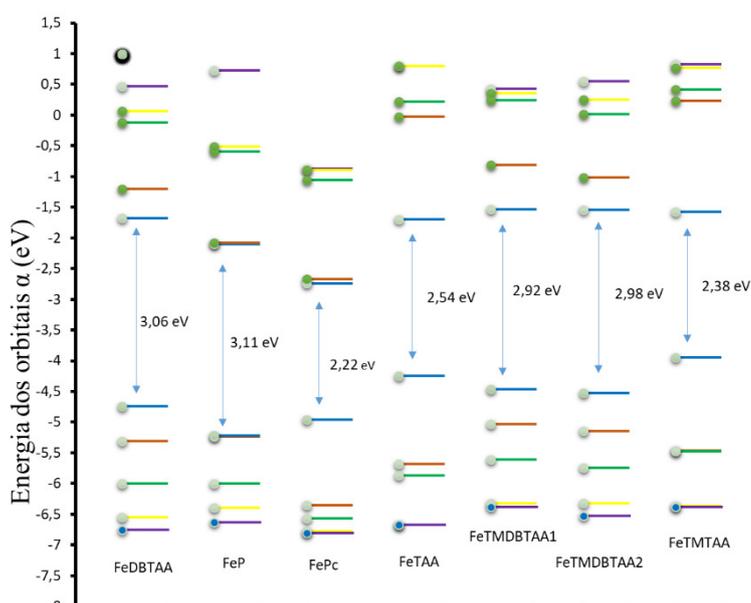


Fonte: O autor.

Uma forma de explicar a reatividade ou estabilidade de moléculas tem sido a diferença [HOMO-LUMO] ou gap de energia. Alguns autores, (CÁRDENAS-JIRÓN e ZAGAL, 2001; SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014; DE SOUSA SOUSA, LIMA, *et al.*, 2015; SUN, CHEN, *et al.*, 2011), vem utilizando este parâmetro com o propósito de verificar a atividade catalítica e reatividade de complexos. O gap de energia é um notável indicador de estabilidade sendo relacionado como o conceito de dureza de Pearson (η). Assim, altos

valores de gap indicam que a molécula é muito estável. Logo a reatividade estaria associada a baixo gap[HOMO-LUMO] (ZHANG e MUSGRAVE, 2007). Neste contexto, com o intuito de mostrar o gap[HOMO-LUMO] para os complexos FeN₄ estudados neste trabalho, na Figura 8 são apresentadas as energias dos cinco últimos orbitais moleculares de fronteira ocupados (HOMO) e dos cinco primeiros orbitais moleculares de fronteira desocupados (LUMO) dos elétrons alfa (α) e beta (β).

Figura 8 – Representação das energias dos cinco últimos orbitais moleculares de fronteira ocupados (HOMO) e dos cinco primeiros orbitais moleculares de fronteira desocupados (LUMO) dos elétrons alfa (α) e beta (β) para os complexos de ferro.



Fonte: O autor.

Dentre os complexos estudados, o complexo de ftalocianina de ferro apresentou os menores *gap* para os elétrons ($\alpha = 2,22$ eV e $\beta = 1,93$ eV). Já o FeDBTAA revelou os maiores *gap* para os elétrons ($\alpha = 3,06$ eV e $\beta = 3,01$ eV). Cárdenas-Jirón e colaboradores (CÁRDENAS-JIRÓN e ZAGAL, 2001) utilizando o conceito de Pearson, mostraram que a dureza molecular (η) do doador, para complexos de ftalocianinas de cobalto (CoPc) β -substituídos é capaz de prever a atividade catalítica sem a necessidade de realizar outras medições experimentais. Esses autores compararam dados experimentais com cálculos semi-empíricos em nível de PM3 (*Parameterized Model 3*) destas ftalocianinas e chegaram a resultados satisfatórios para a redução de oxigênio. Este conceito vem se tornando muito útil para a concepção de complexos mais eficientes para reações de oxidação ou redução. Na prática, os substituintes alteram a energia dos orbitais de fronteira dos complexos para adequar o *gap*.

Analisando-se as energias dos orbitais de fronteira LUMO, observou-se que as porfirinas ($\alpha = -2,10$ eV; $\beta = -2,36$ eV) e ftalocianinas ($\alpha = -2,74$ eV; $\beta = -3,01$ eV) apresentam os menores valores. Já o complexo FeTAA apresentou as menores energias dos orbitais LUMO ($\alpha = -1,70$ eV; $\beta = -1,72$ eV) dentre os complexos FeTAA's. Para o sistema de oxidação proposto, deve ocorrer a transferência de elétrons dos orbitais HOMO da hidrazina para os orbitais LUMO de menor energia dos complexos. Logo, podemos observar que doação de elétrons deve acontecer, preferencialmente, através do orbital β nestes casos.

Dentre os complexos FeTAA's, os que possuem anéis benzênicos (FeDBTAA, FeTMDBTAA1 e FeTMDBTAA2), apresentam maior dureza molecular, tornando-os menos ativos. Porém, dentre estes complexos, os que possuem substituintes metil (FeTMDBTAA1 e FeTMDBTAA2) apresentam menores durezas.

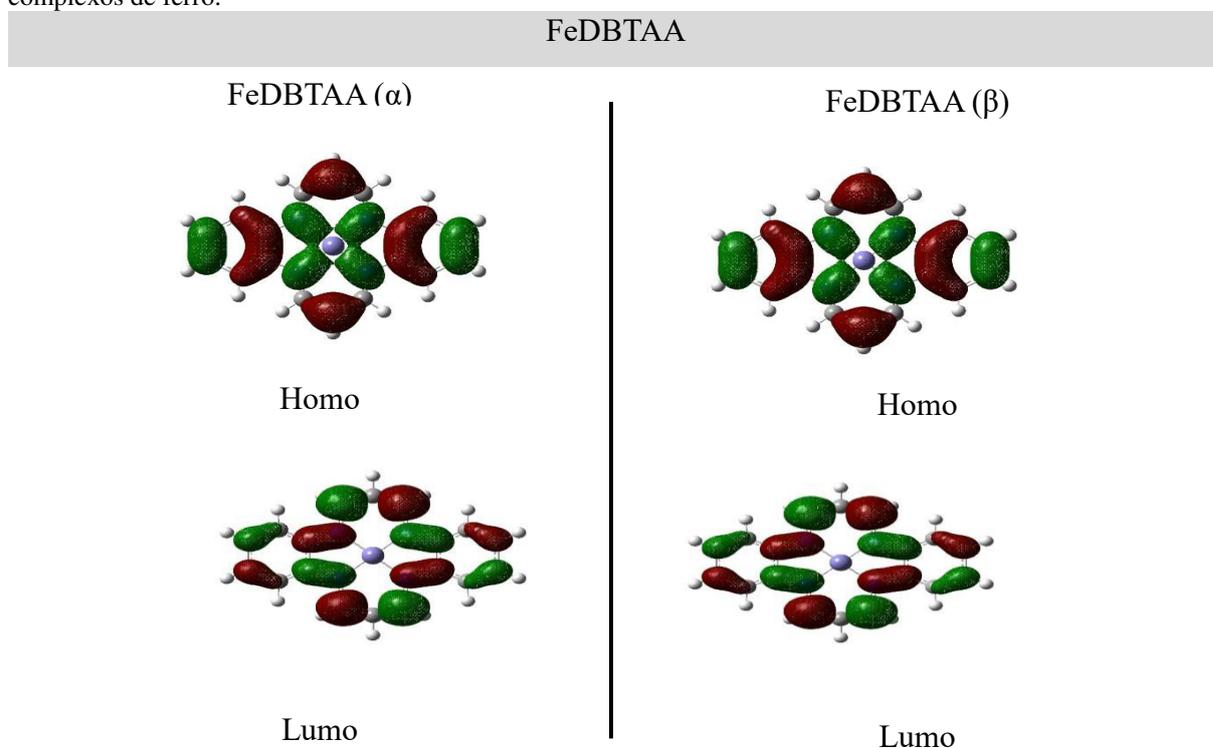
Na literatura, alguns trabalhos (LIAO e SCHEINER, 2002; LU, LU e WANG, 2005; SUN, CHEN, *et al.*, 2011) reportam que a interação em complexos do tipo metaloporfirinas se dá por contribuição dos metais de transição, através, basicamente, dos elétrons *d*. Tsuda e colaboradores (TSUDA, EBEN e HIDEAKI, 2005), afirma que metaloporfirinas com centro metálico que contribuem para os níveis de LUMO-HOMO tem melhor comportamento catalítico. De forma análoga, os TAA's apresentam este comportamento quando complexados com metais.

Sendo assim, a ordem da reatividade para os complexos melhor representada para os elétrons β *seria*: FePc > FeP > FeTAA > FeDBTAA > FeTMTAA > FeTMDBTAA2 >

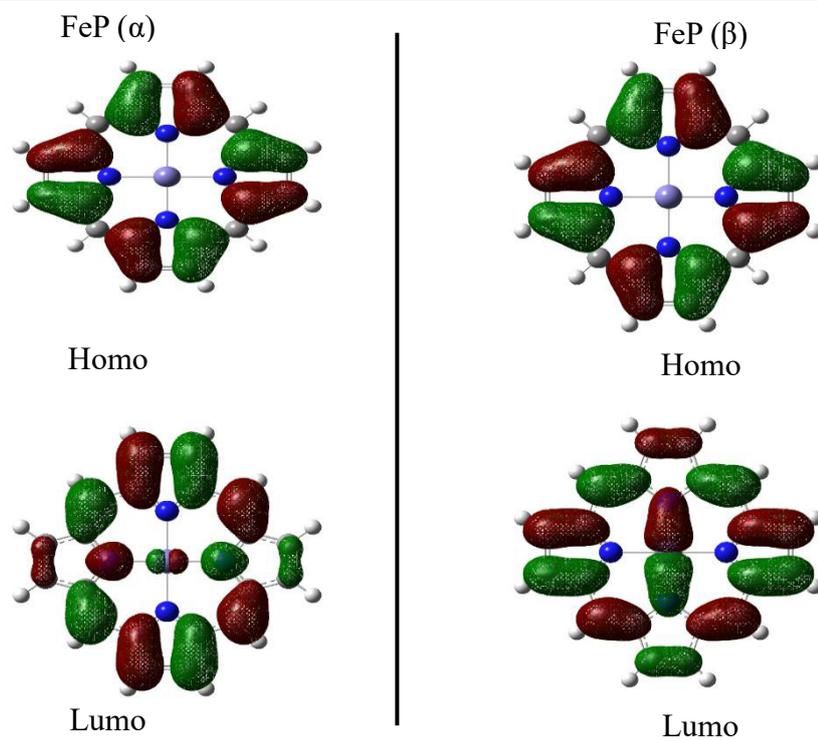
FeTMDBTAA1 e para os elétrons α seria: FePc > FeP > FeTAA > FeDBTAA > FeTMTAA > FeTMDBTAA1 > FeTMDBTAA2. Observou-se que os gap foram menores para elétrons β . No entanto, o FeTMDBTAA1 apresentou menor gap para os elétrons α .

A representação esquemática dos orbitais moleculares LUMO e HOMO dos elétrons α e β dos complexos FeN₄, em suas multiplicidades mais estáveis podem ser vistos na Figura 9. Nesta, pode-se observar que na formação dos orbitais HOMO e LUMO, a contribuição dos átomos de ferro é maior nos orbitais HOMO- α dos complexos (FeTAA e FeTMTAA) e HOMO- β do complexo FeTMDBTAA1. Os orbitais dos complexos FeDBTAA, FeTMDBTAA2 e FeP aparecem distribuídos entre os átomos. No entanto, o FeP apresenta maior contribuição através dos orbitais LUMO- β por meio do centro metálico, favorecendo a interação Fe-N₁. Já o complexo FePc apresenta os orbitais bem distribuídos entre os átomos nos orbitais HOMO- α e mais concentrado nos orbitais LUMO- β do Fe, que contribui de forma favorável para formação dos novos orbitais moleculares entre o ferro e N₁ nos adutos.

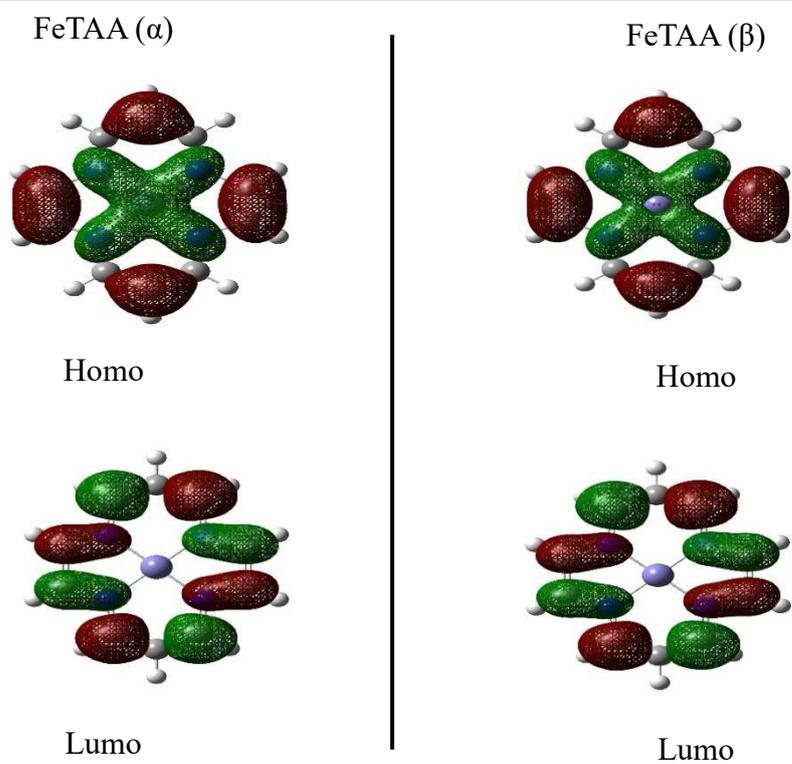
Figura 9 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos complexos de ferro.



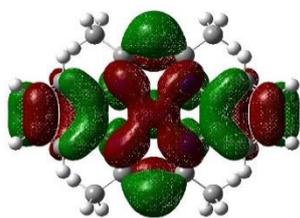
FeP



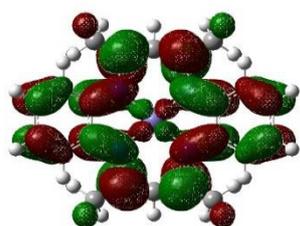
FeTAA



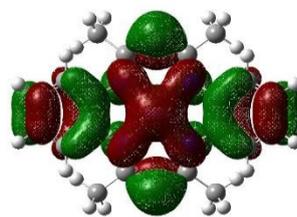
FeTMDBTAA1

FeTMDBTAA1 (α)

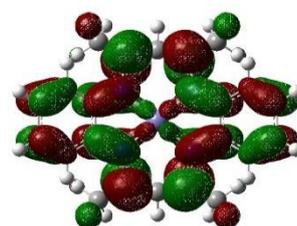
Homo



Lumo

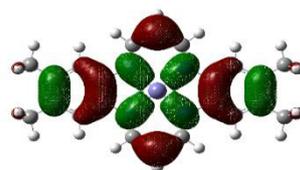
FeTMDBTAA1 (β)

Homo

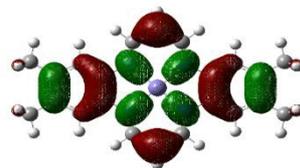


Lumo

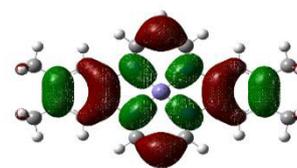
FeTMDBTAA2

FeTMDBTAA2 (α)

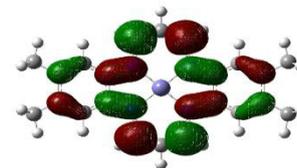
Homo



Lumo

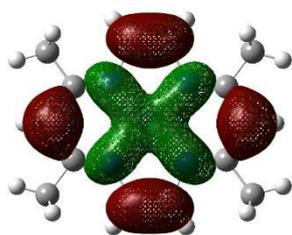
FeTMDBTAA2 (β)

Homo

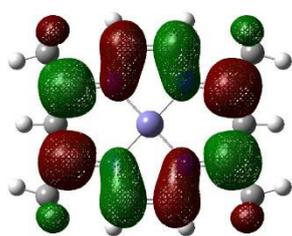


Lumo

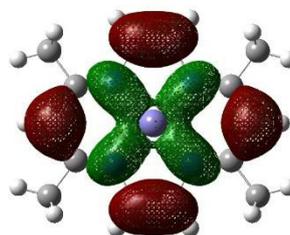
FeTMTAA

FeTMTAA (α)

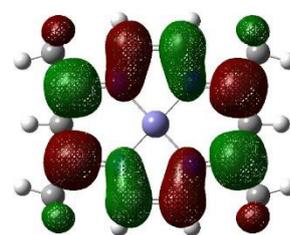
Homo



Lumo

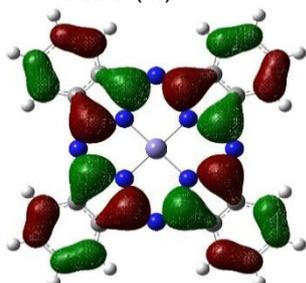
FeTMTAA (β)

Homo

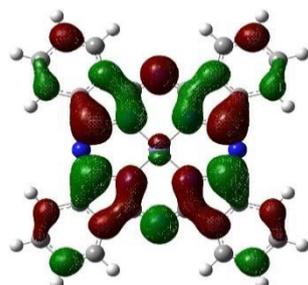


Lumo

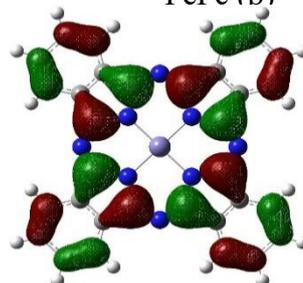
FePc

FePc (α)

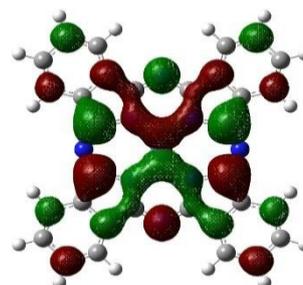
Homo



Lumo

FePc (β)

Homo



Lumo

A Tabela 6 apresenta os valores de $\text{gap}[\text{HOMO-LUMO}]$ para os adutos de ferro. Observou-se, que o aduto $\text{FeTMTAA-N}_2\text{H}_3^-$ apresentou o menor gap tanto para elétrons $\alpha = 1,7466$ eV como para elétrons $\beta = 2,0595$ eV, dentre os adutos FeTAA 's. Entretanto, o $\text{FePc-N}_2\text{H}_3^-$ apresentou o menor gap para os elétrons $\alpha = 1,1045$ eV entre todos os adutos.

Para continuação do processo redox, a hidrazina deve transferir os elétrons para o complexo do sistema formado através do orbital LUMO de menor energia. Para isso, o sistema que melhor representa a próxima transferência de elétrons seria $\text{MnPc-N}_2\text{H}_3^-$, pois apresentou a menor energia dos orbitais $\text{LUMO-}\beta = 0,3750$ eV, facilitando o recebimento de elétrons do orbital HOMO da hidrazina. Logo, o aduto de ftalocianina seria o mais promissor para a continuação do processo de oxidação da hidrazina, apresentando a melhor atividade catalítica segundo o conjunto de funções de base estudado. De forma semelhante, a porfirina deve ter ocupação dos orbitais $\text{LUMO-}\beta = 1,5317$ eV, pois apresenta menor energia que aos orbitais $\text{LUMO-}\alpha = 1,5820$ eV.

Tabela 6 – Diferenças de energias HOMO-LUMO para os adutos. Energia em eV

Aduto	Elétrons α (eV)			Elétrons β (eV)		
	HOMO	LUMO	Gap	Homo	Lumo	Gap
$\text{FeTAA-N}_2\text{H}_3^-$	0,1741	2,1553	1,9812	-0,1303	2,1327	2,2631
$\text{FeTMTAA-N}_2\text{H}_3^-$	0,3926	2,1393	1,7466	0,0441	2,1036	2,0595
$\text{FeDBTAA-N}_2\text{H}_3^-$	-0,7246	1,9126	2,6372	-0,5330	1,9150	2,4481
$\text{FeTMDBTAA1-N}_2\text{H}_3^-$	-0,5935	2,2582	2,8516	-0,3864	2,2353	2,6217
$\text{FeTMDBTAA2-N}_2\text{H}_3^-$	-0,5464	2,0233	2,5697	-0,4574	2,0266	2,4840
$\text{FeP-N}_2\text{H}_3^-$	0,4754	1,5820	1,1066	-1,2016	1,5317	2,7332
$\text{FePc-N}_2\text{H}_3^-$	-0,5306	0,5739	1,1045	-1,7096	0,3750	2,0846

Fonte: O autor.

Uma análise importante para o entendimento do processo de oxidação da hidrazina é a verificação da população de elétrons nos átomos após a interação metal-hidrazina. Esta confirma o sentido de transferência de elétrons, após formação dos orbitais moleculares nos adutos. Segundo este parâmetro, em nosso sistema, deve acontecer uma interação σ envolvendo o orbital p_z do N_1 com o orbital d_z^2 do Fe. Por conseguinte, deve acontecer uma diminuição da população de elétrons nos orbitais p_z , do nitrogênio N_1 . O que confirmaria a análise de cargas de Mulliken e NBO, uma vez que, os elétrons devem ser transferidos para o complexo.

A Tabela 7 apresenta a população total dos elétrons p dos nitrogênios (N_1 e N_2) nos *adutos* e hidrazina não complexada. Podemos observar que houve uma diminuição da população de elétrons nos orbitais p_z dos nitrogênios N_1 em todos os *adutos* estudados. Estes resultados favorecem a oxidação. Os cálculos mostram que os *adutos* com as menores densidades de elétrons dos orbitais p_z , no nitrogênio N_1 , foram os $\text{FeP-N}_2\text{H}_3^-$ e $\text{FeTMDBTAA1-N}_2\text{H}_3^-$. Entretanto, no átomo de nitrogênio N_2 , os *adutos* que apresentaram menores valores foram o $\text{FeTMTAA-N}_2\text{H}_3^-$ e $\text{FePc-N}_2\text{H}_3^-$.

Tabela 7 – Análise da ocupação dos orbitais p (p_x , p_y e p_z) dos átomos de nitrogênios N_1 e N_2 da hidrazina complexada na formação dos *adutos* e da hidrazina isolada.

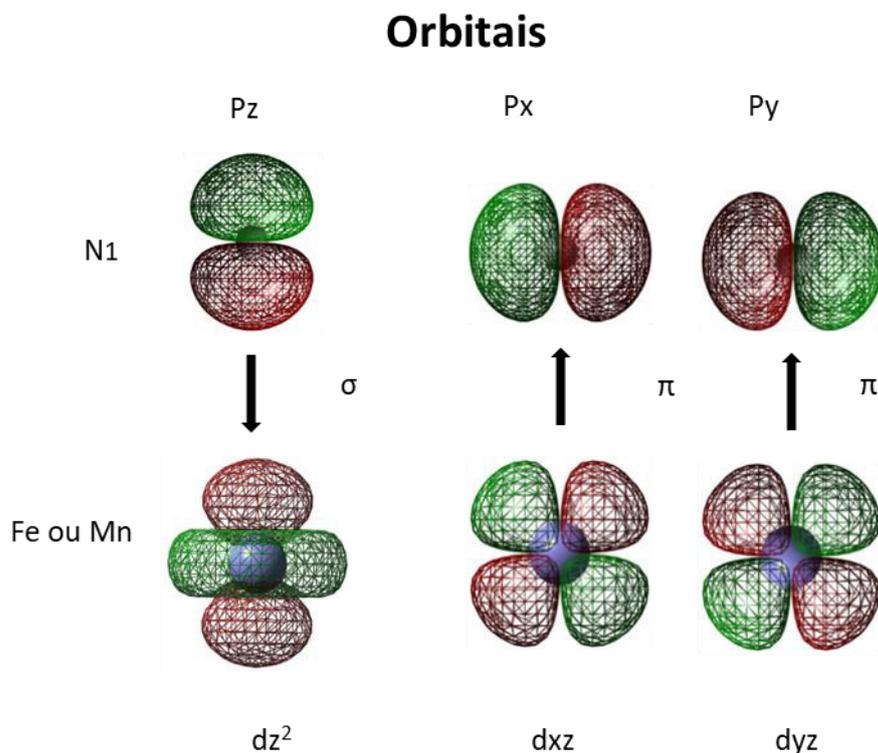
Composto	N_1				N_2			
	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$2p_x+2p_y$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$2p_x+2p_y$
$\text{FeDBTAA-N}_2\text{H}_3^-$	0,863	0,734	0,746	1,597	0,798	0,663	0,959	1,460
$\text{FeP-N}_2\text{H}_3^-$	0,760	0,931	0,699	1,692	0,740	0,883	0,869	1,623
$\text{FePc-N}_2\text{H}_3^-$	0,736	0,914	0,744	1,650	0,745	0,960	0,801	1,705
$\text{FeTAA-N}_2\text{H}_3^-$	0,709	0,872	0,758	1,581	0,655	0,819	0,940	1,474
$\text{FeTMDBTAA1-N}_2\text{H}_3^-$	0,870	0,742	0,722	1,612	0,794	0,836	0,806	1,629
$\text{FeTMDBTAA2-N}_2\text{H}_3^-$	0,868	0,748	0,725	1,616	0,793	0,837	0,806	1,630
$\text{FeTMTAA-N}_2\text{H}_3^-$	0,810	0,806	0,723	1,616	0,927	0,728	0,778	1,655
N_2H_4	0,956	0,684	0,779	1,640	0,956	0,684	0,779	1,640

Fonte: O autor.

A Figura 10 apresenta os orbitais envolvidos na interação entre a hidrazina e complexo de ferro. Observa-se que a doação sigma acontece de forma frontal, envolvendo o orbital d_z^2 do Fe e orbital p_z do N_1 do fragmento N_2H_3^- , pois, conforme literatura, os ligantes macrociclos TAA's fazem ligações com o ferro, através dos orbitais $d_{x^2-y^2}$. Logo, ficam disponíveis os orbitais d_z^2 , d_{xz} e d_{yz} do Fe desses complexos (TAA's) para interação. Dado que pode ser confirmado, analisando a simetria dos orbitais d do ferro.

Os resultados mostram também uma doação de elétrons no sentido $\text{Fe} \rightarrow \text{N}_1$, pois a população de elétrons dos orbitais p dos átomos de nitrogênio aumentam após interação, o que pode caracterizar doação π entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} disponíveis do Fe e os orbitais p_y e p_z dos átomos de nitrogênio, como pode ser visto no esquema da Figura 10.

Figura 10 – Fluxo de densidade eletrônica e Ocupação do orbital p_z , p_x , p_y do nitrogênio com orbitais d_z^2 , d_{xz} e d_{yz} do Metal (Fe ou Mn) dos complexos.



Fonte: O autor.

5. 2. Estudo dos complexos de manganês e interação com hidrazina

Para o estudo dos macrociclos de manganês, os cálculos mostram que os complexos (MnTAA, MnTMTAA, MnDBTAA, MnTMDBTAA1, MnTMDBTAA2, MnPc) apresentaram como estado fundamental intermediário, como já demonstrado por nosso grupo de pesquisa (DE SOUSA SOUSA, LIMA, *et al.*, 2015; COSTA, SILVA, *et al.*, 2016). Resultados semelhantes foram encontrados para os complexos de ferro e concordam com a literatura, que diz que o estado de spin mais estável é o intermediário, independentemente do metal. Entretanto, o complexo MnP apresentou estado sexteto como multiplicidade de spin mais estável, concordando com dados experimentais (URBAN, NAKAMOTO e BASOLO, 1982) e teóricos (CHARKIN, MAKAROV e KLIMENKO, 2008).

Na Tabela 8 são apresentados a energia total, em Hartree, a simetria e o deslocamento do metal para fora do “plano de nitrogênios” N_4 , para os complexos estudados. Pode-se observar que o MnTMDBTAA1, foi o único complexo que apresentou o Mn ligeiramente fora do plano N_4 , com deslocamento 0,0873 Å e simetria C_{2v} . Esta característica

do 5,7,12,14-tetrametil-dibenzo[b,i]-[1,4,8,11]-tetraaza[14]anuleno de manganês (MnTMDBTAA1) foi observada por Silva e colaboradores (SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014; SILVA, ALMEIDA, *et al.*, 2014), utilizando outros conjuntos de funções de bases. Nos demais complexos MnTAA's estudados, o manganês, apresentou-se coplanar ao plano N₄. O complexo tetraaza que apresentou maior energia foi o MnTAA e o que apresentou a menor energia foi MnTMDBTAA2. Estes resultados mostram tendências semelhantes aos encontrados para os cálculos de complexos de ferro deste trabalho.

Tabela 8 – Energia total (em Hartree), simetria e estado mais estável para os complexos de Mn calculados pelo conjunto B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.

Complexo	(2S+1)	E _T (Hartree)	Simetria	h _{ct} (Å)
MnTAA	Quarteto	-710,036596	D2h	0,0000
MnTMTAA	Quarteto	-867,303313	D2h	0,0000
MnDBTAA	Quarteto	-1017,344034	D2h	0,0000
MnTMDBTAA1	Quarteto	-1174,580624	C2v	0,0873
MnTMDBTAA2	Quarteto	-1174,611140	D2h	0,0000
MnP	Sexteto	-1092,375423	D2h	0,0000
MnPc	Quarteto	-1771,142347	D2h	0,0000

Fonte: O autor.

Na Figura 5, tem-se os adutos otimizados na multiplicidade de spin mais estável para o ferro. De forma semelhante foram gerados os adutos de MnTAA–N₂H₃⁻, MnDBTAA–N₂H₃⁻, MnTMTAA–N₂H₃⁻, MnTMDBTAA1–N₂H₃⁻, MnTMDBTAA2–N₂H₃⁻ e MnP–N₂H₃⁻, sendo que a multiplicidade mais estável foi o sexteto. Entretanto para o aduto de MnPc–N₂H₃, a mais estável foi duplete, conforme cálculos de energia relativa apresentado na Tabela 9. Podemos observar que, após as interações com a hidrazina, os adutos MnTAA's–N₂H₃⁻ alteraram seu estado de spin de quarteto para sexteto e o aduto de MnPc–N₂H₃⁻ alterou o estado de quarteto para duplete. No entanto, o aduto de porfirina manteve multiplicidade sexteto.

Tabela 9 – Energia relativa (em kJ/mol) comparada ao estado fundamental e energia de ligação (E_b) dos adutos (em eV) calculados pelo conjunto de funções de base B3LYP/LANL2DZ/6-31G*

Aduto	(2S+1 = 0)	(2S+1 = 1)	(2S+1 = 2)	E_b -N ₂ H ₃ ⁻ (eV)
MnTAA–N ₂ H ₃ ⁻	60,291588	55,671496	0,000000	1,904155
MnTMATAA–N ₂ H ₃ ⁻	71,819056	8,720283	0,000000	2,034375
MnDBTAA–N ₂ H ₃ ⁻	-	46,580623	0,000000	1,667011
MnTMDBTAA1–N ₂ H ₃ ⁻	89,181199	-	0,000000	1,605259
MnTMDBTAA2–N ₂ H ₃ ⁻	-	82,800840	0,000000	1,605259
MnP–N ₂ H ₃ ⁻	51,456046	63,598405	0,000000	1,662241
MnPc–N ₂ H ₃ ⁻	0,000000	3,059128	23,697002	0,995897

Fonte: O autor.

Outro ponto importante observado após a interação foi que todos os *adutos* MnTAA's–N₂H₃⁻ apresentaram um deslocamento para fora do plano N₄, como podem ser encontrados na Tabela 10, e que já havia acontecido no estudo para o ferro. Com exceção do complexo MnTMDBTAA1, que apresentou $h_{ct} = 0,0873 \text{ \AA}$, os demais complexos de manganês apresentaram $h_{ct} = 0,0 \text{ \AA}$. Porém, após a interação, o manganês apresentou afastamento do plano N₄ em todos os adutos. Inclusive, o aduto MnTMDBTAA1–N₂H₃⁻ ($h_{ct} = 0,9506 \text{ \AA}$) foi deslocado mais $0,8633 \text{ \AA}$. O menor $h_{ct} = 0,2108 \text{ \AA}$ foi encontrado no aduto de ftalocianina. Já entre os adutos tetraaza[14]anulenos, o MnTAA–N₂H₃⁻ apresentou maior $h_{ct} = 1,0031 \text{ \AA}$ e MnTMDBTAA1–N₂H₃⁻ apresentou o menor $h_{ct} = 0,8633 \text{ \AA}$ deslocamento.

Tabela 10 – Parâmetros geométricos para o estado de spin mais estável dos *adutos* (conjunto de funções de base B3LYP/LANL2DZ/6-31G*).

Aduto	(2S+1)	$d(\text{Mn}-\text{N}_1)(\text{\AA})$	$d(\text{N}_1-\text{N}_2)(\text{\AA})$	$\theta(\text{Mn}-\text{N}_1-\text{N}_2)(^\circ)$	$h_{ct}(\text{\AA})^{(a)}$
MnTAA–N ₂ H ₃ ⁻	Sexteto	2,0088	1,4407	123,5224	1,0031
MnTMATAA–N ₂ H ₃ ⁻	Sexteto	2,0158	1,4423	124,0261	0,9606
MnDBTAA–N ₂ H ₃ ⁻	Sexteto	1,9970	1,4388	122,6582	0,9825
MnTMDBTAA1–N ₂ H ₃ ⁻	Sexteto	1,9897	1,4586	124,1136	0,9506
MnTMDBTAA2–N ₂ H ₃ ⁻	Sexteto	1,9918	1,4586	124,3318	0,9667
MnP–N ₂ H ₃ ⁻	Sexteto	2,0048	1,4586	123,1372	0,7873
MnPc–N ₂ H ₃ ⁻	Dupleto	2,2651	1,3583	116,7757	0,2108
FePc–N ₂ H ₃ ⁻	Tripleto	-	1,436 ^(b)	-	-
H ₂ N–NH ₂	-	-	1,489 ^(c)	-	-
H ₂ N–NH ₂	-	-	1,446 ^(d)	-	-

Fonte: O autor. ^(a) h_{ct} : corresponde a altura que o átomo de **Fe** está para fora do plano **N₄**; ^(b)Este trabalho ^(c) Este trabalho; ^(d) Experimental.

O comprimento de ligação é um outro singular parâmetro geométrico para entender o sistema proposto para a oxidação da hidrazina. Na Tabela 10 foi verificado que após a interação, a hidrazina sofreu uma variação do comprimento de ligação entre seus átomos de nitrogênios.

Conforme apresentado neste trabalho Figura 4 e na literatura, para interação Fe–hidrazina, foi realizada uma ligação direta do Mn dos complexos com o fragmento (N_2H_3^-) para formação dos adutos de manganês. Os resultados mostraram que o aduto $\text{MnPC-N}_2\text{H}_3^-$ apresentou o maior comprimento de ligação $d(\text{Mn-N}_1) = 2,2651 \text{ \AA}$ e $\text{MnTMDBTAA1-N}_2\text{H}_3^-$ apresentou o menor $d(\text{Mn-N}_1) = 1,9897 \text{ \AA}$.

Também, foram calculados os comprimentos de ligação $d(\text{N}_1-\text{N}_2)$, ou seja, a distância entre os nitrogênios N_1 e N_2 da hidrazina adsorvida. Constatou-se, que ocorreu uma diminuição do comprimento de ligação dos nitrogênios N_1-N_2 do fragmento N_2H_3^- nos adutos. Resultado semelhante foi encontrado em nosso estudo para os adutos de ferro e na literatura. Também podemos observar que o comprimento de ligação $d(\text{N}_1-\text{N}_2)$ foi menor no *aduto* de ftalocianina $1,3583 \text{ \AA}$. Entretanto, três adutos apresentaram o maior comprimento de ligação $d(\text{N}_1-\text{N}_2) = 1,4586 \text{ \AA}$ ($\text{MnTMDBTAA1-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{MnTMDBTAA2-N}_2\text{H}_3^-$, $\text{MnP-N}_2\text{H}_3^-$). Mesmo assim, estes valores foram menores que os do comprimento de ligação da hidrazina não complexada, que correspondeu a $d(\text{N}_1-\text{N}_2) = 1,489 \text{ \AA}$, para o conjunto de funções de base estudado. Portanto, segundo este parâmetro, a diminuição de comprimento de ligação $d(\text{N}_1-\text{N}_2)$, indicaria que os cálculos corroboram para a tendência da oxidação de hidrazina a nitrogênio molecular.

A Tabela 11 apresenta as cargas atômicas de Mulliken e NBO para os átomos de manganês dos complexos (QMn) e dos adutos (qMn). Também apresenta, as cargas atômicas dos nitrogênios ($q\text{N}_1$ e $q\text{N}_2$), bem como, a soma dessas cargas ($q\text{N}_1 + q\text{N}_2$) dos átomos de nitrogênios da hidrazina não complexada e do fragmento N_2H_3^- dos adutos. Estes dados contribuem com a discussão da transferência de elétrons entre o Mn dos complexos e os nitrogênios da hidrazina.

Inicialmente, observou-se que tanto o manganês quanto os nitrogênios apresentam cargas de Mulliken e NBO diferentes, após interação complexo–hidrazina. Os adutos $\text{MnTAA's-N}_2\text{H}_3^-$ apresentaram aumento da carga do manganês em relação aos complexos correspondentes, o que desfavorece o processo de oxidação da hidrazina. Entretanto, os sistemas adutos de porfirina e ftalocianina, apresentaram diminuição das cargas atômicas de Mulliken e NBO para o manganês.

Também foi observado que a soma das cargas ($qN_1 + qN_2$) dos átomos de nitrogênio dos adutos $MnTAA's-N_2H_3^-$ e $MnP-N_2H_3^-$ tiveram uma diminuição quando comparadas com a hidrazina isolada, o que não favorece a oxidação da hidrazina. Entretanto, o aduto $MnPc-N_2H_3^-$ apresentou um aumento da soma das cargas ($qN_1 + qN_2$) de Mulliken e NBO em relação a molécula isolada de hidrazina. Este processo favorece a oxidação da hidrazina a nitrogênio molecular, através da doação eletrônica sigma no sentido $N_1 \rightarrow Mn$, ou seja, doação de elétrons da hidrazina para o complexo ftalocianina de manganês ($MnPc$).

Tabela 11 – Cargas de Mulliken e NBO para o estado fundamental dos adutos e complexos. Cálculos por B3LYP/LANL2DZ/6-31G*.

Composto	Carga	^(a) QMn	^(b) qMn	qN ₁	qN ₂	qN ₁ +qN ₂
MnTAA	Mulliken	0,681	0,781	-0,719	-0,569	-1,288
	NBO	0,828	1,030	-0,893	-0,705	-1,598
MnTMTAA	Mulliken	0,668	0,777	-0,716	-0,570	-1,286
	NBO	0,837	1,039	-0,891	-0,706	-1,597
MnDBTAA	Mulliken	0,773	0,803	-0,719	-0,569	-1,288
	NBO	0,865	1,040	-0,889	-0,705	-1,594
MnTMDBTAA1	Mulliken	0,693	0,745	-0,717	-0,621	-1,338
	NBO	0,856	1,022	-0,903	-0,729	-1,632
MnTMDBTAA2	Mulliken	0,727	0,758	-0,720	-0,620	-1,340
	NBO	0,861	1,006	-0,902	-0,730	-1,632
MnP	Mulliken	0,888	0,763	-0,718	-0,624	-1,342
	NBO	-	1,019	-0,899	-0,733	-1,632
MnPc	Mulliken	0,801	0,779	-0,398	-0,514	-0,912
	NBO	-	0,783	-0,431	-0,589	-1,020
H ₂ N-NH ₂	Mulliken	-	-	-0,614	-0,614	-1,228
	NBO	-	-	-0,731	-0,731	-1,462

Fonte: O autor. ^(a)QFe – Carga do Fe no complexo; ^(b)qFe – Carga do Fe no aduto.

A Tabela 12 mostra as frequências de estiramento entre os átomos de Mn–nitrogênio (ν_{Mn-N_1}) e nitrogênio-nitrogênio ($\nu_{N_1-N_2}$) dos adutos e da hidrazina, além das ordens de ligação (OL_{Mn-N_1}) e ($OL_{N_1-N_2}$) correspondentes. O aduto de ftalocianina de manganês apresentou a menor frequência de estiramento $\nu_{Mn-N_1} = 181,990 \text{ cm}^{-1}$ e maior $\nu_{N_1-N_2} = 1126,660 \text{ cm}^{-1}$. Neste aduto também foi encontrado o menor comprimento de ligação $d(N_1-N_2) = 1,3583 \text{ \AA}$. Verificou-se também que a ordem de ligação aumentou de $OL_{(N_1-N_2)} = 0,970$ na hidrazina não complexada para $OL_{(N_1-N_2)} = 0,984$ no aduto de ftalocianina de manganês. Desta forma, podemos indicar que ocorreu doação $\sigma N_1 \rightarrow Mn$,

diminuindo a densidade eletrônica do orbital σ^* da hidrazina e aumentando a força da ligação N_1-N_2 .

Tabela 12 – Frequências vibracionais Mn–N₁ e N₁–N₂ (em cm⁻¹) e ordem de ligação Mn–N₁ e N₁–N₂ para o estado fundamental dos adutos de manganês.

Aduto	Frequências (cm ⁻¹)		OL	
	Mn–N ₁		N ₁ –N ₂	
MnTAA-N ₂ H ₃ ⁻	465,030	0,830	938,100	0,892
MnTMTAA-N ₂ H ₃ ⁻	452,670	0,839	937,120	0,901
MnDBTAA-N ₂ H ₃ ⁻	479,090	0,897	940,430	0,875
MnTMDBTAA1-N ₂ H ₃ ⁻	488,910	0,992	946,570	0,890
MnTMDBTAA2-N ₂ H ₃ ⁻	486,300	0,900	946,280	0,894
MnP-N ₂ H ₃ ⁻	472,690	0,983	944,870	0,899
MnPc-N ₂ H ₃ ⁻	181,990	0,944	1126,660	0,984
N ₂ H ₄			947,210	0,970

Fonte: O autor.

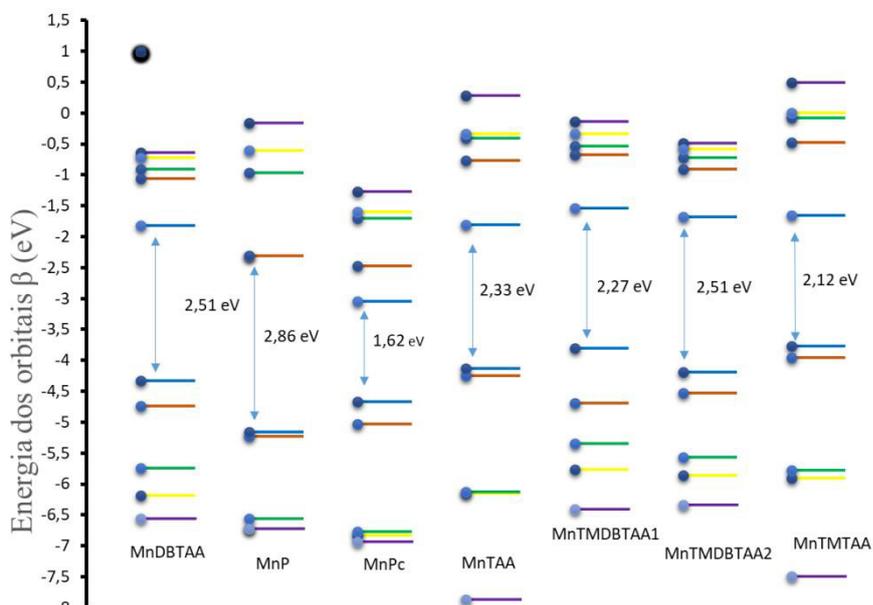
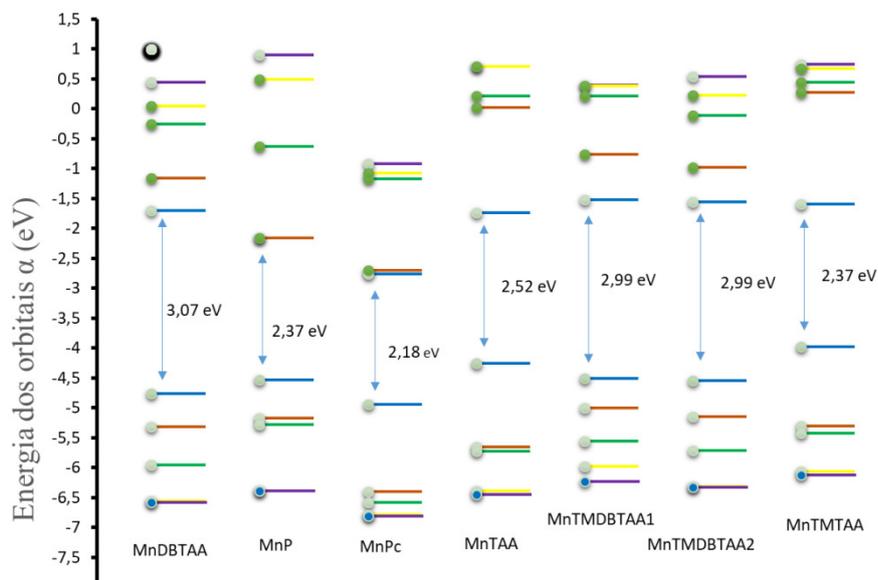
Na Figura 11 são apresentadas as energias dos dez orbitais de fronteira, para os complexos de manganês, sendo cinco HOMO (α e β) e cinco LUMO (α e β). A análise das energias desses orbitais foi fundamental para se avaliar quais os orbitais preferencialmente envolvidos nas interações e verificar o complexo que apresenta melhor atividade catalítica.

Dentre os complexos de manganês estudados, observamos que o MnTMTAA apresentou os menores *gap* (elétrons $\alpha = 2,37$ eV; elétrons $\beta = 2,12$ eV). Já os *gap* maiores, foram encontrados nos complexos MnDBTAA (elétrons $\alpha = 3,07$; $\beta = 2,51$ eV). Todavia, o MnPc apresentou os menores *gap* (elétrons $\alpha = 2,18$ eV; $\beta = 1,62$ eV). Resultados semelhantes foram encontrados para os complexos de ferro.

Como discutido para os complexos de ferro, utilizando-se o conceito de Pearson, que mostra que atividade catalítica pode ser prevista analisando os orbitais LUMO de menor energia, verificamos que dentre os complexos estudados, os de ftalocianinas ($\alpha = -2,74$ eV; $\beta = -3,05$ eV) e de porfirinas ($\alpha = -2,16$ eV; $\beta = -2,30$ eV) apresentam os menores valores de energia para os orbitais desocupados. Já para os complexos MnTAA's, o MnTAA apresentou a menor energia para o LUMO- $\alpha = -1,73$ eV. No entanto, as menores energias LUMO foram para os orbitais β dos complexos MnTAA (-1,81 eV) e MnDBTAA (-1,82 eV) que apresentam energias muito próximas e menores que dos orbitais α , sendo que a diferença entre elas é de apenas 0,01 eV. Como para o sistema de oxidação proposto deve ocorrer a transferência de elétrons dos orbitais HOMO da hidrazina para os orbitais LUMO de menor

energia dos complexos, podemos concluir que doação de elétrons deve acontecer, preferencialmente através dos orbital β , nestes casos, já que apresentaram os menores valores.

Figura 11 – Representação das energias dos cinco últimos orbitais moleculares de fronteira ocupados (HOMO) e dos cinco primeiros orbitais moleculares de fronteira desocupados (LUMO) dos elétrons alfa (α) e beta (β) para os complexos de manganês.



Fonte: O autor.

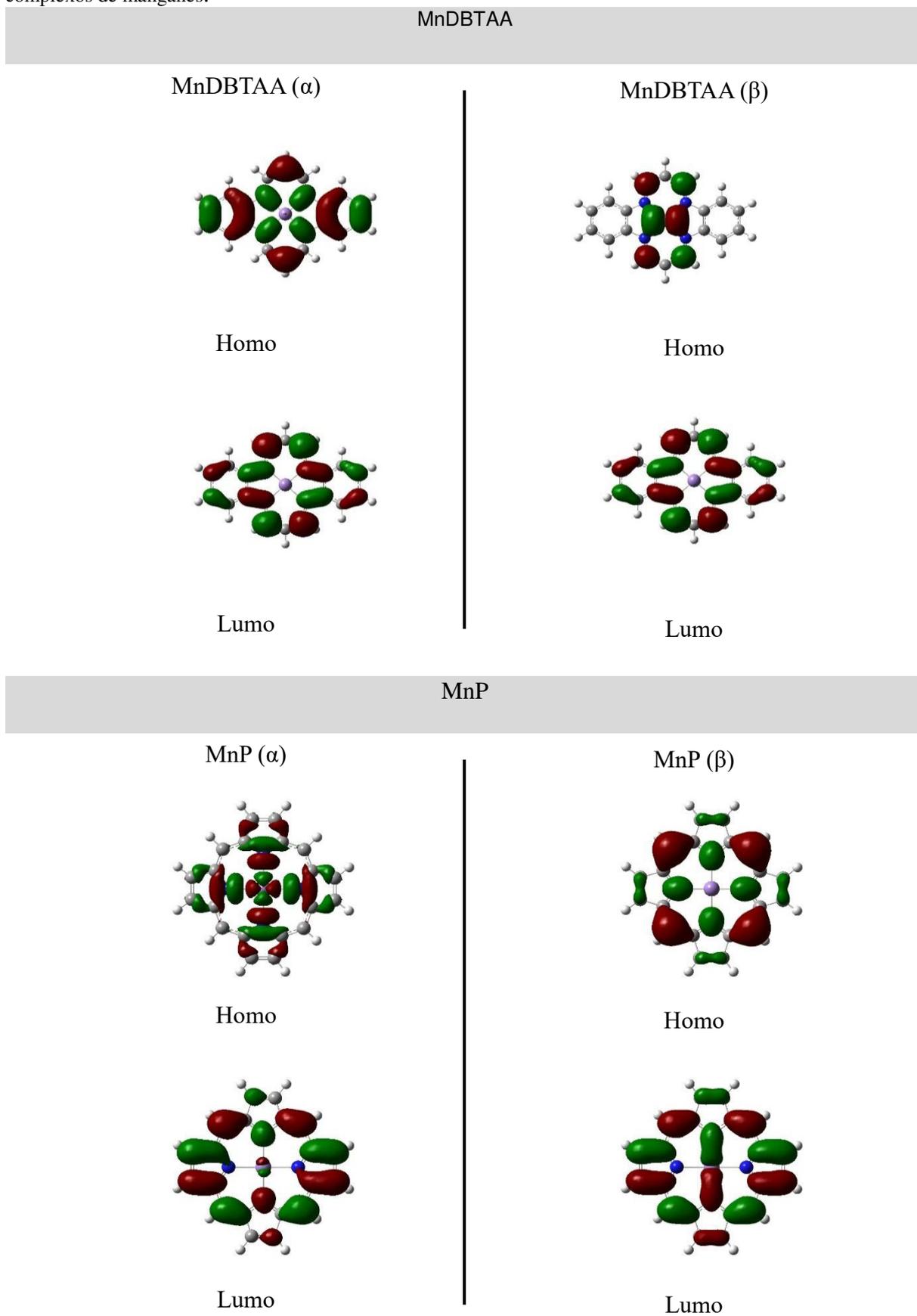
Ainda analisando os complexos MnTAA's, observamos que dentre os de anéis benzênicos (MnDBTAA, MnTMDBTAA1 e MnTMDBTAA2), o mais ativo foi o MnDBTAA ($\alpha = -1,69$ eV; $\beta = -1,82$ eV).

Desta forma, na avaliação da atividade catalítica dos complexos de manganês, a ordem da reatividade melhor representada para os elétrons β seria: MnPc > MnP > MnDBTAA > MnTAA > MnTMDBTAA2 > MnTMTAA > MnTMDBTAA1 e para os elétrons α seria: MnPc > MnP > MnTAA > MnDBTAA > MnTMTAA > MnTMDBTAA2 > MnTMDBTAA1. Segundo a sequência o complexo tetraaza[14]anuleno mais ativo seria o MnDBTAA que apresentou menor energia para os orbitais β , seguido de complexo MnTAA. No entanto, a diferença de energia LUMO entre estes complexos é de apenas 0,01 eV.

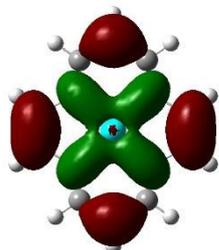
Por outro lado, uma observação importante seria quanto aos 3 grupos de complexos estudados. Os cálculos mostram que a ordem de atividade catalítica seria metalofteralocianina > metaloporfirina > metalotetraaza[14]anuleno, tanto para o ferro como manganês. Verificou-se também que as interações acontecem preferencialmente através dos orbitais LUMO- β para o conjunto de funções base estudado.

A representação esquemática dos orbitais moleculares LUMO e HOMO dos elétrons α e β dos complexos MnN₄, em suas multiplicidades mais estáveis podem ser vistos na Figura 12. Nesta, pode-se observar que na formação dos orbitais HOMO e LUMO, a contribuição dos átomos de manganês é maior nos orbitais HOMO- β dos complexos (MnTAA, MnTMTAA, MnDBTAA, MnTMDBTAA1, MnTMDBTAA2). Entretanto, os orbitais LUMO formados foram bem distribuídos entre os átomos dos macrociclos tetraaza[14]anulenos. Porém, o complexo MnTMDBTAA1, apesar de ter a maior parte dos seus orbitais no ligante macrociclo, mostrou uma pequena contribuição através do centro metálico para o orbital LUMO- α . Já para o complexo de porfirina de manganês a maior contribuição para formação de orbitais moleculares ocorreu através do centro metálico, por meio dos orbitais LUMO- β , favorecendo a interação Mn-N₁, como foi observado neste trabalho também para a porfirina de ferro.

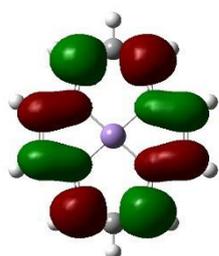
Figura 12 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos complexos de manganês.



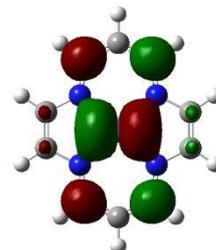
MnTAA

MnTAA (α)

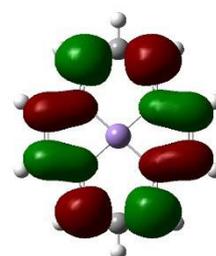
Homo



Lumo

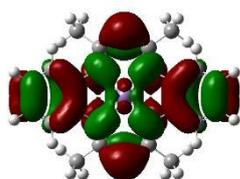
MnTAA (β)

Homo

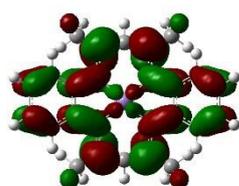


Lumo

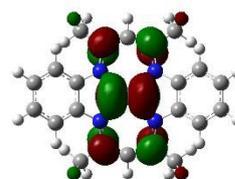
MnTMDBTAA1

MnTMDBTAA1 (α)

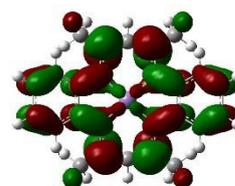
Homo



Lumo

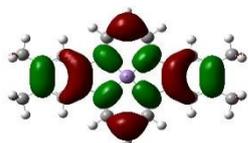
MnTMDBTAA1 (β)

Homo

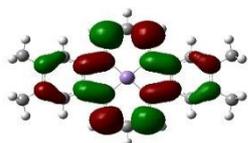


Lumo

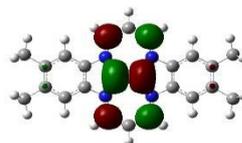
MnTMDBTAA2

MnTMDBTAA2 (α)

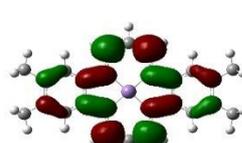
Homo



Lumo

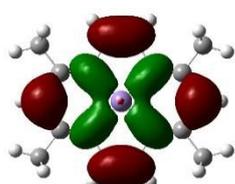
MnTMDBTAA2 (β)

Homo

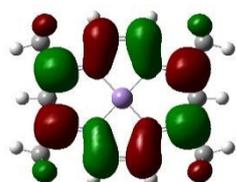


Lumo

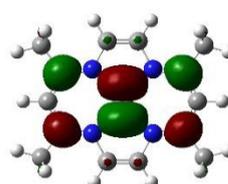
MnTMTAA

MnTMTAA (α)

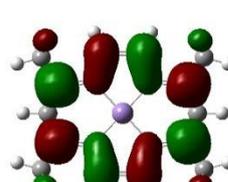
Homo



Lumo

MnTMTAA (β)

Homo



Lumo

A Tabela 13 apresenta os valores de gap[HOMO-LUMO] para os *adutos de manganês*. Observou-se que o aduto MnP–N₂H₃⁻ apresentou o menor gap (elétrons α = 1,3570 eV; elétrons β = 1,6103 eV) e seria o sistema mais ativo. Dentre os adutos MnTAA's–N₂H₃, o MnTMTAA–N₂H₃⁻ apresentou os menores gap (elétrons α = 1,6897 eV; elétrons β = 2,0614 eV). Já a MnPc–N₂H₃⁻ apresenta gap (elétrons α = 2,1801 eV; elétrons β = 2,0062 eV). Segundo este critério, o processo de oxidação deveria acontecer segundo a ordem, para os elétrons α : MnP > MnTMTAA > MnTAA > MnPc > MnTMDBTAA2 > MnDBTAA > MnTMDBTAA1. Entretanto, o sistema que melhor representa a próxima interação deve ser a MnPc–N₂H₃⁻, pois apresentou a menor energia do orbitais LUMO- α = 0,4280 eV, facilitando o recebimento de elétrons do orbital HOMO da hidrazina. Logo, o aduto de ftalocianina seria o mais promissor para a continuação do processo de oxidação da hidrazina, apresentando a melhor atividade catalítica segundo o conjunto de funções de base estudados.

Tabela 13 – Diferenças de energias HOMO-LUMO para os adutos. Energia em eV.

Aduto	Elétrons α (eV)			Elétrons β (eV)		
	HOMO	LUMO	Gap	HOMO	LUMO	Gap
MnTAA-N ₂ H ₃ ⁻	0,2887	2,2704	1,9817	-0,1129	2,2560	2,3689
MnTMTAA-N ₂ H ₃ ⁻	0,4125	2,1022	1,6897	0,0182	2,0797	2,0614
MnDBTAA-N ₂ H ₃ ⁻	-0,4375	2,0198	2,4573	-0,8680	2,0266	2,8946
MnTMDBTAA1-N ₂ H ₃ ⁻	-0,3227	2,1651	2,4878	-0,7031	2,1450	2,8481
MnTMDBTAA2-N ₂ H ₃ ⁻	-0,3799	1,9099	2,2897	-0,7635	1,9169	2,6805
MnP-N ₂ H ₃ ⁻	-0,2582	1,0987	1,3570	-0,5080	1,1023	1,6103
MnPc-N ₂ H ₃ ⁻	-1,7521	0,4280	2,1801	-0,9319	1,0743	2,0062

Fonte: O autor.

6. CONCLUSÃO

O método DFT, utilizando-se o conjunto de base B3LYP/LANL2dZ/6-31G*, forneceu evidências complementares na descrição de quanto os ligantes macrociclos influenciam na capacidade de interação entre a hidrazina e os complexos de ferro e manganês.

Os cálculos foram satisfatórios para a interação entre hidrazina e os complexos, de forma que os resultados obtidos estão de acordo com trabalhos teóricos disponíveis na literatura, que evidenciam uma tendência para o processo redox.

O comportamento dos complexos metalotetraaza[14]anulenos foram menos eficientes que as porfirina e ftalocianina no tocante a alguns parâmetros estudados.

O estado fundamental dos adutos $\text{FeTAA}'\text{s}-\text{N}_2\text{H}_3^-$ e $\text{MnTAA}'\text{s}-\text{N}_2\text{H}_3^-$ foram quinteto e sexteto, respectivamente. Para o aduto $\text{FeP}-\text{N}_2\text{H}_3^-$ sua multiplicidade foi quinteto e aduto $\text{MnP}-\text{N}_2\text{H}_3^-$ sexteto. Já o aduto de ftalocianina apresentou multiplicidade tripleto para o ferro e duplete para o manganês.

Com base na análise das propriedades estudadas que influenciaram o processo de interação da hidrazina aos complexos, os parâmetros analisados mostram uma tendência para oxidação pois, foi verificado que entre os nitrogênios N_1-N_2 da hidrazina complexada ocorreu diminuição no comprimento de ligação N_1-N_2 , aumento das cargas (Mulliken e NBO) e diminuição da população de elétrons após formação dos adutos $\text{FeP}-\text{N}_2\text{H}_3^-$, $\text{FePc}-\text{N}_2\text{H}_3^-$ e $\text{MnPc}-\text{N}_2\text{H}_3^-$. Entretanto, os adutos metalotetraaza[14]anulenos não foram satisfatórios para o cálculo de cargas.

A interação entre a hidrazina e os metais (Fe e Mn) dos complexos, aconteceu de forma frontal entre o orbital p_z do átomo de nitrogênio N_1 da hidrazina com o orbital d_z^2 do metal devido a simetria dos orbitais d .

Como o baixo gap (HOMO-LUMO) indica uma maior reatividade da molécula, o processo de ativação relacionado com as energias dos orbitais HOMO da hidrazina com os orbitais LUMO dos complexos, mostra que a ordem da reatividade para os complexos de ferro e manganês seria melhor representada, para transferência de elétrons através dos orbitais β , segundo a sequencias para o Fe: $\text{FePc} > \text{FeP} > \text{FeTAA} > \text{FeDBTAA} > \text{FeTMTAA} > \text{FeTMDBTAA2} > \text{FeTMDBTAA1}$ e para o Mn: $\text{MnPc} > \text{MnP} > \text{MnDBTAA} > \text{MnTAA} > \text{MnTMDBTAA2} > \text{MnTMTAA} > \text{MnTMDBTAA1}$.

Dentre os 3 grupos de complexos estudados, os cálculos mostram que a ordem de atividade catalítica seria metaloftalocianina $>$ metaloporfirina $>$ metalotetraaza[14]anuleno, independentemente do metal (Fe ou Mn) e as interações acontecem preferencialmente através dos orbitais LUMO- β para o conjunto de funções base estudado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver estudos posteriores para se demonstrar todo o processo redox através de um mecanismo de oxidação da hidrazina a nitrogênio molecular para os complexos que apresentaram melhores parâmetros (FePc, FeP e MnPc).

Realizar um trabalho para redução da hidrazina a amônia através dos complexos tetraaza[14]anulenos estudados.

Utilizar outras funções de bases para maximizar as aproximações dos parâmetros, tornando o sistema ideal ou mais próximo do real-experimental.

REFERÊNCIAS

- ABBASPOUR, A.; ALIKAMYABI, M. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 576, p. 73-83, 2005.
- ALI, M. E.; SANYAL, B.; OPPENEER, P. M. Electronic Structure, Spin-States, and Spin-Crossover Reaction of Heme-Related Fe-Porphyrins: A Theoretical Perspective. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 5849–5859, 2012.
- AMLATHE, S.; GUPTA, V. K. Spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in polluted water. **Analyst**, v. 113, p. 1481-1483, 1988.
- BADER, R. F. W. **Atoms in molecules – a quantum theory**. Ontario: McMaster University, 1994. 458 p.
- BAGHEL, A.; AMLATHE, A. Development of papptodes for determination of hydrazine in water and its application in biological samples and pharmaceutical tablet. **Journal of chemical and pharmaceutical research**, v. 4, p. 1546-1552, 2012.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- BECKE, A. D. Perspective on "Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 361-363, 1993.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 8554-8560, 1997.
- BRUGNERA, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Modified electrode with polyaminoacid film for determination of hydrazine in industrial kettle. **Eclética química**, v. 31, p. 63-68, 2006.
- BURGUETE, M. I. et al. Azonia spiro polyaza macrocycles containing biphenyl subunits as anion and cation receptors. **Tetrahedron**, v. 67, p. 4655-4663, 2011.
- BUSCH, D. H. The complete coordination chemistry - one practioner's perspective. **Chemical reviews**, v. 93, p. 847-860, 1993.
- CÁRDENAS-JIRON, G. I. et al. Theoretical Modeling of the Oxidation of Hydrazine by Iron(II) Phthalocyanine in the Gas Phase. Influence of the Metal Character. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, p. 11870-11875, 2006.
- CÁRDENAS-JIRÓN, 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.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett**, v. 45, p. 566-569, 1980.

- CHANDRA, S.; TYAGI, M.; AGRAWAL, S. Synthesis and characterization of a tetraaza macrocyclic ligand. **Journal of the serbian chemical society**, v. 75, p. 935-941, 2010.
- CHARKIN, O. P.; MAKAROV, A. V.; KLIMENKO, N. M. Theoretical Study of First-Row Transition Metal Porphyrins and Their Carbonyl Complexes. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 718-730, 2008.
- CHEN, H. et al. Dioxygen Activation by a Non-Heme Iron(II) Complex: Theoretical Study toward Understanding Ferric-Superoxo Complexes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, p. 915-926, 2012.
- CHOUDHARY, G.; HANSEN, H. Human health perspective of environmental exposure to hydrazines: a review. **Chemosphere**, v. 37, p. 801-843, 1998.
- COSTA, A. et al. Theoretical study of the interaction between molecular oxygen and tetraaza macrocyclic manganese complexes. **Journal of Molecular Modeling**, v. 22, p. 1-10, 2016.
- DE SOUSA SOUSA, N. et al. Theoretical study of dibenzotetraaza[14]annulene complexes with first. **Computational and theoretical chemistry**, v. 1054, p. 93-99, 2015.
- DELGADO, R. et al. 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.
- DENISOV, A. A.; SMOLENKOV, A. D.; SHPIGUN, O. A. Determination of 1,1-Dimethylhydrazine by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography with Spectrophotometric Detection as a Derivative with 4-Nitrobenzaldehyde. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 59, p. 452-456, 2004.
- DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: formalismo e perspectivas. **Química Nova**, v. 24, p. 501-508, 2001.
- EBADI, M. Electrocatalytic oxidation and flow amperometric detection of hydrazine on a dinuclear ruthenium phthalocyanine-modified electrode. **Canadian journal of Chemistry**, v. 81, p. 161-168, 2003.
- ENSAFI, A. A.; MIRMOMTAZ, E. Electrocatalytic oxidation of hydrazine with pyrogallol red as a mediator on glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, p. 176-183, 2005.
- FENG, X. T. et al. Toward Understanding Metal-Binding Specificity of Porphyrin: A Conceptual Density Functional Theory Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 13381-13389, 2009.
- FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. **Journal of the american chemical society**, v. 102, p. 7211-7218, 1980.
- FRISCH, M. J. et al. GAUSSIAN, 2009.
- GEORGE, M.; NAGARAJA, K. S.; BALASUBRAMANIAN, N. Spectrophotometric Determination of Hydrazine. **Asian Journal Chemistry**, v. 75, p. 27-31, 2008.

GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital methods. **Computational Molecular Science**, v. 2, p. 1-42, 2012.

GOLABI, S. M.; ZARE, H. R. Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine at Glassy Carbon Electrode Modified with Electrodeposited Film Derived from Caeic Acid. **Electroanalysis**, v. 11, p. 1293 - 1300, 1999.

HaiduKE, R. L. A.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Axial ligand influence on geometries, charge distributions and electronic structures of iron tetraazamacrocyclic [Fe(II)TIM(X)(Y)]²⁺ complexes assessed by Density Functional Theory. **Polyhedron**, v. 30, p. 1396-1403, 2011.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864-B871, 1964.

JANCY SOPHIA, S.; DEVI, S.; PANDIAN, K. Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine Based on NiHCF@TiO₂ Core- Shell Nanoparticles Modified GCE. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 6580–6598, 2012.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.

LEE, J. Y. et al. Electrochemical Detection of Hydrazine Using Poly(dopamine)-Modified Electrodes. **Sensors**, v. 16, p. 647, 2016.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. New Delhi: Prentice Hall of India, 2006.

LI, X.; ZHANG, S.; SUN, C. Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 553, p. 139-145, 2003.

LIAO, M. S.; SCHEINER, S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, p. 205-219, 2002.

LINARES-FLORES, C. J.; ZAGAL, J. H. Reactivity trends of Fe phthalocyanines confined on graphite electrodes in terms of donor-acceptor intermolecular hardness: Linear versus volcano correlations. **Chemical Physics Letters**, v. 614, p. 176–180, 2014.

LU, Q.; LU, Y.; WANG, J. DFT Study of Iron Tetraphenylporphyrin Chloride and Iron. **J. Chem. Phys.**, v. 19, p. 227-232, 2005.

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.

MITIC, V. D.; NIKOLIC, S. D.; STANKOV-JOVANOVIC, V. P. Kinetic spectrophotometric determination of hydrazine. **Central European Journal of Chemistry**, v. 8, p. 559–565, 2010.

- MORI, M. et al. Highly sensitive determination of hydrazine ion by ion-exclusion chromatography with ion-exchange enhancement of conductivity detection. **J. Chromatography**, p. 1-2, 2004.
- MOURÃO NETO, I. D. M.; VARELA JUNIOR, J. D. J. G. **Estudo teórico da interação entre monóxido de carbono e complexos tetraazamacrociclos (FeTXTAA, com X= OH, Cl, OCH₃, NH₂ e NO₂)**. São Luís: [s.n.], 2015. 65 p.
- MULLIKEN, R. S. Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding. **Science**, v. 157, p. 13-24, 1967.
- MUTHUKUMAR, P.; JOHN, S. A. J. Efficient oxidation of hydrazine using amine-functionalized cobalt and nickel porphyrin-modified electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, p. 2393–2400, 2014.
- OLIVERIA, V. G.; OLIVEIRA, P. H. R.; TOLENTINO, N. M. C. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Revista Virtual Química**, v. 7, p. 1570-1578, 2015.
- OZOEMENA, K. I.; NYOKONG, T. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyridine self-assembled monolayer. **Talanta**, v. 67, p. 162-168, 2005.
- PAIER, J.; MARSMAN, M.; KRESSE, G. Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals? **The journal of chemical physics**, v. 127, p. 024103, 2007.
- PAREDES-GARCÍA, V. et al. Through-Space and Through-Bond Mixed Charge Transfer Mechanisms on the Hydrazine Oxidation by Cobalt(II) Phthalocyanine in the Gas Phase. **The Journal of Physical Chemistry A**, p. 1196-1204, 2005.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, p. 8800-8802, 1986.
- PINTER, J. S. et al. Amperometric detection of hydrazine by cyclic voltammetry and flow injection analysis using ruthenium modified glassy carbon electrodes. **Talanta**, v. 71, p. 1219-1225, 2007.
- RECIO, F. J. et al. Tuning the Fe(II)/(I) formal potential of the FeN₄ catalysts adsorbed on graphite electrodes to the reversible potential of the reaction for maximum activity: Hydrazine oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 30, p. 34-37, 2013.
- REIS, S. D. R. **Tratamento oxidativo de efluentes contendo hidrazina**. Rio de Janeiro: PUC, 2003. 61 p.
- RINO, J. P.; STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. **Química nova**, v. 6, p. 838-845, 2001.

ROVIRA, C.; BALLONE, P.; PARRINELLO, M. A density-functional study of iron-porphyrin complexes. **Chemical physics letters**, v. 271, p. 247-250, 1997.

SAFAVI, A. Flow injection chemiluminescence determination of hydrazine by oxidation with chlorinated isocyanurates. **Talanta**, v. 58, p. 785-792, 2002.

SALIMI, A.; ABDI, K. Enhancement of the analytical properties and catalytic activity of a nickel hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode prepared by two-step sol-gel technique: application to amperometric detection of hydrazine and hydroxyl amine. **Talanta**, v. 63, p. 475-483, 2004.

SALIMI, A.; HALLAJ, R. Adsorption and Reactivity of Chlorogenic Acid at a Hydrophobic Carbon Ceramic Composite Electrode: Application for the Amperometric Detection of Hydrazine. **Electroanalysis**, v. 16, p. 1964–1971, 2004.

SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, p. 1049-1070, 1926.

SHANKARAN, D. R.; NARAYANAN, S. S. Amperometric Sensor for Hydrazine Determination Based on Mechanically Immobilized Nickel Hexacyanoferrate Modified Electrode. **Russian J. Electrochemistry**, v. 37, p. 1149-1153, 2001.

SHANKARAN, D. R.; NARAYANAN, S. S. Cobalt hexacyanoferrate-modified electrode for amperometric assay of hydrazine. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, p. 987–991, 2002.

SIANGPROH, W. et al. Microchip capillary electrophoresis/electrochemical detection of hydrazine compounds at a cobalt phthalocyanine modified electrochemical detector. **Talanta**, v. 67, p. 903-907, 2005.

SILVA, A. et al. 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, p. 1-10, 2014.

SILVA, A. L. P. et al. CO bonding in FeN₄ complexes and the effect of the macrocycle ligand: A DFT study. **Polyhedron**, v. 67, p. 36-43, 2014.

SUN, Y. et al. Toward understanding macrocycle specificity of iron on the dioxygen-binding ability: a theoretical study. **Physical chemistry chemical physics**, v. 13, p. 13800-13808, 2011.

TAFRESHI, S. S. et al. Adsorption of hydrazine on the perfect and defective copper (111) surface: A dispersion-corrected DFT study. **Surface Science**, v. 622, p. 1-8, 2014.

TAFRESHI, S. S.; ROLDAN, A.; LEEUW, N. H. Density Functional Theory Study of the Adsorption of Hydrazine on the Perfect and Defective Copper (100), (110), and (111) Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 26103–26114, 2014.

TSUDA, M.; EBEN, S. D.; HIDEAKI, K. Comparative study of O₂ dissociation on various metalloporphyrins. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, p. 244719-7, 2005.

URBAN, M. W.; NAKAMOTO, K.; BASOLO, F. Infrared spectra of molecular oxygen adducts of (tetraphenylporphyrinato)manganese(II) in argon matrixes. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 3406-3408, 1982.

VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

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.

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

WANG, Y.; PERDEW, J. P. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. **Physical Review B**, v. 44, p. 13298-13307, 1991.

ZAGAL, J. H. et al. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 2755-2791, 2010.

ZARE, H. R.; NASIRIZADEH, N. Electrochemistry and electrocatalytic activity of catechin film on a glassy carbon electrode toward the oxidation of hydrazine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 10, p. 348-359, 2006.

ZHANG, G.; MUSGRAVE, C. B. C. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. **J. Phys. Chem. A.**, v. 111, p. 1554-1561, 2007.