

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

HAWBERTT ROCHA COSTA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR COM OS
COMPLEXOS DE DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENO DE FERRO (II) E
MANGANÊS (II)**

São Luís
2012

HAWBERTT ROCHA COSTA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR COM OS
COMPLEXOS DE DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENO DE FERRO (II) E
MANGANÊS (II)**

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

Orientador: Prof.Dr. Auro Atisush Tanaka

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

São Luís

2012

HAWBERTT ROCHA COSTA

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR COM OS
COMPLEXOS DE DIBENZOTETRAAZA[14]ALUNENO DE FERRO (II) E
MANGANÊS (II)**

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

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Auro Atisushi Tanaka (Orientador)
Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Co-orientador)
Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Albérico Borges Ferreira da Silva
Doutor em Físico - Química
DFQM – IQSC - USP

DEDICATÓRIA

A Deus, por dar-me forças para alcançar meus objetivos.

A uma pessoa muito especial, que sempre esteve amando-me de forma incondicional, confiando na minha capacidade e no meu potencial, minha mãe, Francisca Soares da Rocha.

Aos meus irmãos Hawllyson e Hawdenny, por terem apoiado-me e acreditado na minha vitória.

Ao meu pai Arão G. de O. Costa, pela preocupação e incentivo ao meu futuro.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e suas maravilhas.

Ao Prof. Dr. Auro Atisushi Tanaka , pelos ensinamentos e amparo para pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jaldyr Jesus Gomes Varela Júnior, pela contribuição com meus conhecimentos para realização deste trabalho e pela amizade construída durante toda minha vida acadêmica.

Ao Prof. Msc. Adilson Luís Pereira Silva, por ter contribuído bastante com meus conhecimentos, além de ser um exemplo de amigo, buscando sempre ajudar quem precisa.

Ao Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva, por ter aceitado o convite para participar da banca examinadora.

A Clayane Carvalho dos Santos, pelo carinho, apoio e companheirismo, pois foi muito importante para eu conseguir vencer mais está etapa.

A todos os amigos do Laboratório de Eletroquímica da UFMA pelo companheirismo.

A todos os meus amigos do curso de química que contribuíram diretamente e indiretamente para a realização deste trabalho.

A UFMA pelo espaço concedido.

A FAPEMA pela bolsa e o apoio financeiro concedido para realização do projeto de pesquisa.

Muito obrigado a todos!

*“A força não provém da capacidade física
e sim de uma vontade indomável.”*

Mahatma Gandhi

RESUMO

Este trabalho apresenta estudos computacionais dos complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA usando cálculos com base na teoria funcional da densidade (DFT). Sendo assim, Fe(II)TAA e Mn(II)TAA, com várias multiplicidades, foram otimizadas e um estudo comparativo com dados experimentais foi realizado, a fim de investigar as distâncias e ângulos de ligação, bem como outros parâmetros, como, a energia total e os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO). Além disso, também foram realizados cálculos destes complexos com oxigênio molecular adsorvido, a fim de se analisar o comportamento catalítico para a reação de redução de oxigênio. Desse modo, a menor energia de ligação e frequências vibracionais do complexo de Fe(II)TAA lhe conferiu uma maior atividade catalítica para este propósito.

Palavras - chave: dibenzotetraaza[14]anuleno, teoria funcional da densidade, redução de oxigênio.

ABSTRACT

This work presents computational studies of complexes of Fe (II) TAA and Mn (II) TAA using calculations based on density functional theory (DFT). Thus, Fe (II) TAA and Mn (II) TAA, with various multiplicities, were optimized and a comparative study with experimental data was conducted to investigate the distances and bond angles as well as other parameters such as the total energy and the frontier orbitals (HOMO-LUMO). In addition, we also carried out calculations of these complexes with molecular oxygen adsorbed in order to analyze the catalytic behavior for the oxygen reduction reaction. Thus, the lower binding energy and vibrational frequencies of the complex of Fe (II) TAA gave it a higher catalytic activity for this purpose.

Key words: dibenzotetraaza [14]anuleno, density function theory, reduction of oxygen

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelos de adsorção de oxigênio molecular na superfície do eletrodo.....	14
Figura 2: Possíveis rotas reacionais para a RRO em soluções ácidas.....	14
Figura 3: Esquema representativo do ciclo de autoconsistência.....	23
Figura 4 - Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num arranjo octaédrico.....	26
Figura 5 – Distorção tetragonal num complexo quadrado planar com íons de configuração d^8 : a) orbitais e_g com quebra de degenerescência entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , b) orbitais d_{xy} com quebra de degenerescência entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} , c) forte distorção tetragonal provocada nos orbitais d_{z^2} e d_{xy}	27
Figura 6 – Possibilidades de (a) spin alto e (b) spin baixo para os complexos octaédricos de $d^4 - d^7$ elétrons.....	28
Figura 7 – Arquivos de entrada (input) para os cálculos de otimização dos complexos de Fe(II)TAA e de Mn(II)TAA.....	30
Figura 8 - Formas de adsorção usadas como arquivos de entrada (input) para os cálculos da interação entre oxigênio molecular e a estrutura Fe(TAA). (a) Modelo Pauling, (b) Modelo Griffith.....	32
Figura 9 – multiplicidades de spin para o Fe^{2+}	34
Figura 10 – multiplicidades de spin para o Mn^{2+}	34
Figura 11 – Complexos de Fe(II)TAA e de Mn(II)TAA otimizados.....	35
Figura 12 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) do complexo Fe(II)TAA.....	39
Figura 13 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) do complexo Mn(II)TAA.....	40
Figura 14 – Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA.....	43
Figura 15 – Estrutura otimizada de Fe(II)TAA (a) (modelo Pauling) e Mn(II)TAA (b) (modelo Griffith) com oxigênio adsorvido.....	44
Figura 16 - Curva de superfície de energia potencial em função da distância Fe-O.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP para o complexo [Fe(II)TAA].....	33
Tabela 2 – Multiplicidades (2S + 1), configuração eletrônica, energia total (E_T) e energia relativa (ΔE) para os complexos [Fe(II)TAA] e [Mn(II)TAA].....	35
Tabela 3: Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para os complexos [Fe(II)TAA] e [Mn(II)TAA].....	37
Tabela 4 – coeficientes dos orbitais 3d, elétrons α e (elétrons β), do Fe no orbital molecular mais desocupado [(LUMO) , LUMO+1 e LUMO+2] e no orbital molecular mais alto ocupado [(HOMO), HOMO-1 e HOMO-2] do Fe(II)TAA.....	41
Tabela 5 – coeficientes dos orbitais 3d elétrons α e (elétrons β) do Mn no orbital molecular mais desocupado [(LUMO) , LUMO+1 e LUMO+2] e no orbital molecular mais alto ocupado [(HOMO), HOMO-1 e HOMO-2] do Mn(II)TAA.....	41
Tabela 6: Multiplicidade e parâmetros estruturais, de Fe(II)TAA-O ₂ e Mn(II)TAA-O ₂ em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ e 6-31G*.....	46
Tabela 7: Frequências vibracionais, cargas atômicas Q_M e Q_{O_2} , e energia de ligação E_{lig} de Fe(II)TAA-O ₂ e Mn(II)TAA-O ₂ em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ e 6-31G*.....	47
Tabela 8: Cargas atômicas de Mulliken para os complexos Fe(II)TAA, Mn(II)TAA, Fe(II)TAA-O ₂ e Mn(II)TAA-O ₂	49

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	12
1.1 Breve Histórico das Células a Combustível e da Reação de Redução de Oxigênio (RRO).....	12
1.2 O uso de complexos macrociclos para a RRO.....	15
1.3 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	18
1.3.1 Os Teorema de Hohenberg e Kohn	19
1.3.2 O método de Kohn – Sham	21
1.3.3 Aproximação de Densidade Local (LDA)	24
1.3.4 Aproximação de Gradiente Generalizado	24
1.4 A Teoria do campo ligante	27
2.0 OBJETIVO	29
3.0 DETALHES COMPUTACIONAIS.....	30
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Otimização e Propriedades Eletrônicas dos complexos Fe(II)TAA e Mn(II)TAA	33
4.2 Análise dos Orbitais de Fronteira (HOMO – LUMO) dos Complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA.	38
4.3 Interação do Oxigênio Molecular com os complexos Fe(II)TAA e Mn(II)TAA. .	44
4.3.1 Parâmetros estruturais, frequências vibracionais e cargas atômicas dos complexos de Fe(II)TAA-O_{2(ads)} e Mn(II)TAA-O_{2(ads)}.	45
5.0 CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS	52

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Breve Histórico das Células a Combustível e da Reação de Redução de Oxigênio (RRO).

Ao longo do último século, a humanidade vivenciou provavelmente a mais importante das revoluções, uma nova revolução industrial. A industrialização propiciou mudanças radicais nos mais variados setores da atividade humana, de forma que hoje vivemos numa sociedade quase que completamente automatizada, que tem na eletricidade a sua base de funcionamento. Esta demanda crescente de energia, aliada ao eminente esgotamento das fontes energéticas não renováveis e os problemas ambientais ocasionados pela queima dos combustíveis fósseis, fez com que, nas últimas décadas, se intensificasse a busca por fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental, que estejam de acordo com a necessidade de manutenção dos recursos naturais (GONZALEZ, 2000 ; HAILE, 2001).

Neste âmbito, uma das alternativas mais promissoras que tem aparecido para aplicações como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários, portáteis e móveis (veículos) são as células a combustível. Na célula, o combustível é oxidado no ânodo, enquanto o oxigênio (por exemplo, do ar) é reduzido no cátodo. A reação se completa com a circulação de íons no eletrólito e de elétrons no circuito externo, estes últimos responsáveis pela realização de trabalho elétrico. Atualmente, o combustível que tem apresentado maior interesse prático é o hidrogênio, porém células a combustível que utilizam diretamente metanol e etanol já existem, embora as correntes obtidas ainda sejam relativamente baixas. Assim, quando se dispõe de outros combustíveis como gás natural, metanol, etanol, biogás, etc., o procedimento usual é submetê-los a uma reforma catalítica a vapor para se obter o hidrogênio que então é introduzido na célula.

Com a tecnologia atual, o hidrogênio apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, a manipulação, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio além de requerer tecnologias relativamente sofisticadas, são de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a

utilização em veículos. Devido a esta situação, surgem esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos. Assim, a utilização de outros combustíveis, como o metanol (DMFC), etanol (DEFC) e mesmo de outras moléculas orgânicas pequenas (ácido fórmico, formaldeído, etilenoglicol etc.), vem revolucionando o interesse dos grandes centros de pesquisa por serem sistemas capazes de gerar energia com mais eficiência e menos poluição (BEDEN, 1992; GASTEIGER, 1994).

A reação de redução de oxigênio (RRO) é uma reação multieletrônica que inclui várias etapas elementares (cinética completa) no mecanismo reacional. Em eletrólitos alcalinos, a RRO ocorre segundo dois mecanismos globais já conhecidos (YEAGER, 1984; YEAGER, 1986):

Mecanismo Direto:



Mecanismo Peróxido:



seguido pela redução do íon peróxido



ou por uma reação de decomposição química



A distinção entre os dois mecanismos é dificultada, pois a redução direta também pode envolver a formação de peróxido de hidrogênio, sendo que este não sofre dessorção ou decomposição, e sua redução ocorre posteriormente. Em potenciais mais catódicos, juntamente com a redução direta ocorre paralelamente à formação de peróxido. A técnica de eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE – Rotating Ring-Disk Electrode) é a mais utilizada para verificar e diferenciar os dois

mecanismos, sendo que o eletrodo anel é utilizado somente como um sensor para monitoramento de produção de peróxido produzido no eletrodo de disco (YEAGER, 1984; YEAGER, 1986).

Existem três modelos pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo então conhecidas como modelos de Griffith, Pauling e Ponte (DEMERICI, 2007 ; YEAGER, 1984; YEAGER, 1986; ASZIC, 1998; TICIANELLI, 1998).

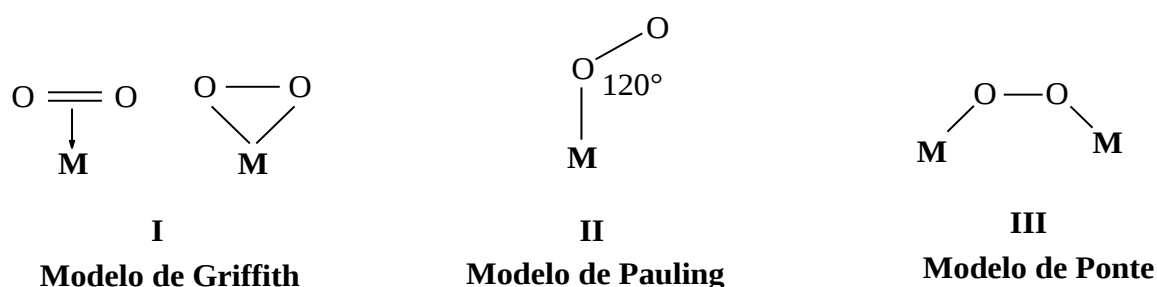


Figura 1: Modelos de adsorção de oxigênio molecular na superfície do eletrodo.

Os modelos de Griffith e Ponte favorecem a redução diretamente à água (mecanismo 4 e⁻), enquanto que o modelo de Pauling favorece o mecanismo 2 e⁻, formando peróxido de hidrogênio, vide Figura 2.

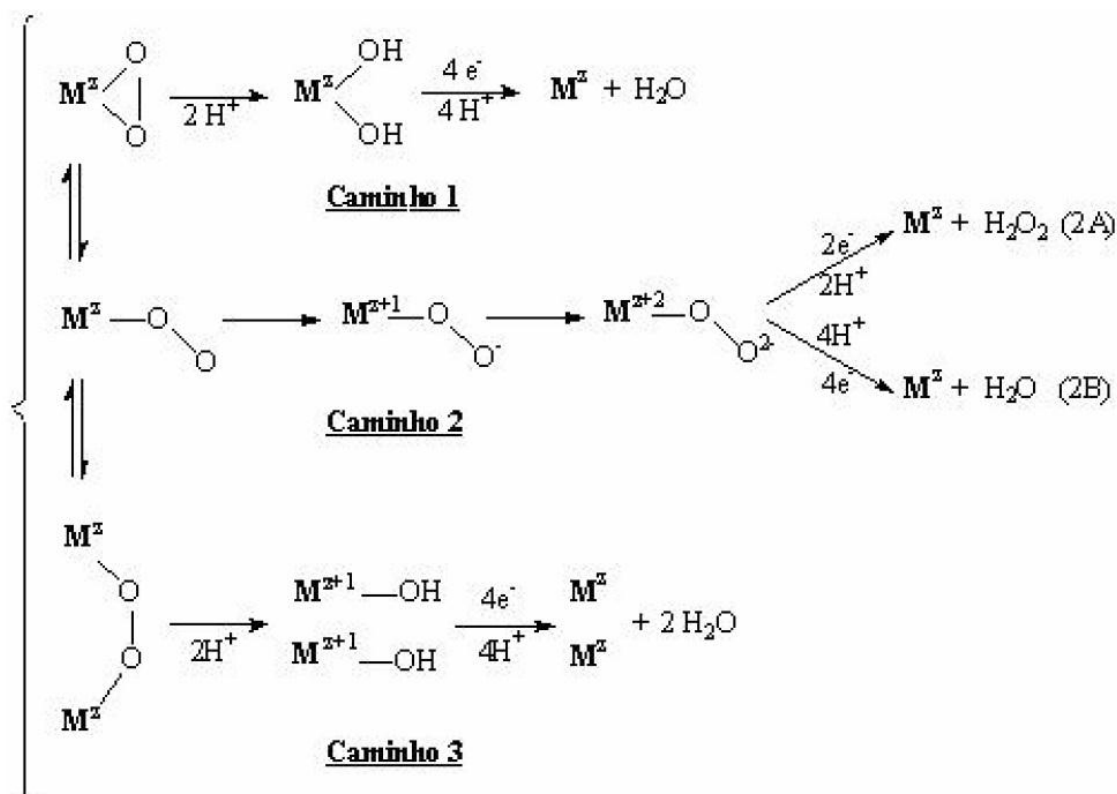


Figura 2 : Possíveis rotas reacionais para a RRO em soluções ácidas

Estas formas de adsorção poderão estar ocorrendo simultaneamente e a preponderância de uma forma sobre o outro dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos do material e das condições experimentais empregadas (ADZIC, 1998; TICIANELLI, 1998). Sobre a platina, em meio ácido, a reação ocorre em várias etapas, e a primeira, onde ocorre a adsorção do O₂ na superfície:



e a segunda, uma etapa eletroquímica dada por:



Em eletrólitos ácidos e alcalinos, platina e ligas de platina são considerados os melhores catalisadores para a redução de oxigênio, tanto em termos de menores sobrepotenciais desejados quanto em relação à estabilidade requerida em condições operacionais de uma célula a combustível. Sobre platina e metais da família da platina ocorre o mecanismo paralelo, mas a predominância é do mecanismo de redução direta à água (4 elétrons). Existem duas propostas para a primeira etapa reacional sobre estes metais. A primeira foi feita por Damjanovic *et al.* (1967), que propõe uma transferência de prótons ocorrendo simultaneamente com uma transferência de carga. A segunda proposta é de Adzic (1998), onde a redução direta à água envolve primeiramente adsorção dissociativa da molécula de oxigênio sobre a superfície de platina que, provavelmente, ocorre simultaneamente com a transferência de carga.

1.2 O uso de complexos macrocíclicos para a RRO

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

macrocíclicos também podem apresentar cinética reacional favorável e estabilidade termodinâmica em comparação com os ligantes monodentados. Estes efeitos relacionam-se aos fatores estéricos e as interações eletrônicas nos macrociclos (DELGADO, 2007; BUSCH, 1993; WAINWRIGHT, 1997; LUCKAY, 1991; CHANDRA, 2010).

Estudos envolvendo macrociclos de metais de transição, particularmente, metaloftalocianinas e metaloporfirinas, para a redução de oxigênio em soluções aquosas têm sido realizados (CHAVES, 2003; ZAGAL, 1992; TANAKA, 1989; TANAKA, 1987). Estes compostos pertencem a uma classe que fornecem oportunidades singulares para se examinar em detalhes os fatores envolvidos na ativação e posterior redução da molécula de oxigênio. Tais fatores envolvem os efeitos associados com substituições nas posições axiais e periféricas do anel macrocíclico, a natureza do centro metálico e o grau de conjugação do anel. Estudos da reatividade destes compostos com a molécula de oxigênio também são importantes para esclarecimentos de processos biológicos, de fotossíntese e de catálise. Adicionalmente, aspectos teóricos relacionados com este tema também despertam muita atenção, uma vez que permitem revelar o papel de efeitos localizado e coletivo, bem como estabelecer relações entre estrutura química e atividade catalítica. Zagal *et al.* (ZAGAL, 2000; CARDENAS^a, 2001; CARDENAS^b, 2001; ZAGAL, 1998) publicaram uma série de estudos aplicado métodos PM3 (Parametric Method 3) e HF (Hartree-Fock) para compreender a reatividade de ftalocianinas de cobalto substituídas (CoPcs). Os autores calcularam parâmetros intermoleculares relacionados (doador-receptor) e concluíram que:

$$\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})$$

onde ϵ_{LUMO} é a energia do LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) do receptor e ϵ_{HOMO} é a energia do HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) do doador de elétrons. Quando a diferença de energia decresce, a interação entre os orbitais (doador e receptor) é mais forte e a reação torna-se mais rápida.

Neste contexto, o contínuo interesse na química dos complexos tetraazamacrocíclicos é, também, em grande parte devido à sua semelhança estrutural com sítios ativos das porfirinas e metaloporfirinas, e sua relevância em

sistemas supramoleculares e ciência dos materiais (MOUNTFORD, 1998). Entre os macrociclos sintéticos, os sistemas que contêm a dibenzotetraaza[14]anuleno (DBTAA), tem sido estudado extensivamente nos últimos 40 anos, desde a primeira síntese e caracterização cristalográfica por Raio-X em 1969 por Jager e Anorg (EILMES, 2001), e foram apreciados tanto por sua acessibilidade sintética e química muito rica. Conquistas importantes nesta área têm sido publicado recentemente (GLOLIK, 2011), incluindo a síntese e estrutura de derivados de DBTAA com metais de transição.

Assim, o dibenzotetraaza[14]anuleno parece ser especialmente atraente, já que é conhecido por ser altamente reativo nas posições meso do anel macrocíclico (AZUMA, 1995) e, portanto, bem adequado para o modificação da estrutura. Além disso, eles adotam a forma não-planar, fornecendo assim a base de uma cavidade molecular para uma inclusão do metal. Portanto, parece razoável esperar, que a introdução de metais selecionados na arquitetura molecular do ligante permitiria induzir uma forma de seletividade para a complexação de metais, e, conseqüentemente, qualquer reação axial dos complexos de metal correspondente (GAWINKOWSKI, 2010; WEISS, 1977).

O estudo das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos de metais de transição, especialmente os sintéticos com ligantes macrocíclicos, torna-se necessária à compreensão de suas propriedades físicas e químicas. Neste contexto, os tetraazamacrociclos ao se coordenarem a íons metálicos conferem a estes centros de coordenação uma estabilização, devido ao chamado "efeito macrocíclico" (HANCOCK, 1987; THOM, 1985; HUNG, 1977), relacionado à conjugação do sistema no que diz respeito à expansão e contração radial dos doadores do N₄, juntamente com as exigências estéricas do centro metálico com raios variados, como Ferro (SUSTMANN, 2007), Cobalto (MIRY, 200), Cobre (KIM, 2004) e Níquel (SHEN, 2008; NIASARI, 2008), pode levar a coordenação com alta reatividade.

Sendo assim, o interesse em complexos de metal de transição tem-se centrado no tetraaza[14]anuleno (TAA) devido as suas propriedades redox (LUKES, 1992) semelhantes as porfirinas. Na verdade a oxidação do ligante é um pouco mais facilitada nos sistemas TAA, em comparação com as porfirinas, habilitando os complexos de TAA em reações eletroquímicas. O [Co^{II}(TAA)] é um complexo mais ativo para redução de oxigênio molecular (O₂), comparado com complexos de

porfirina e ftalocianina de cobalto, catalisando a redução de O_2 para H_2O_2 em potenciais 400 mV mais positivo do que $[Co^{II}(Pc)]$, ftalocianina de cobalto II (VAN, 1987). Revelando, o potencial dos complexos TAA em serem usados em sistemas eletroquímicos.

No entanto, mesmo com todo esse potencial, poucos estudos químico-quânticos têm sido realizados com os tetraazamacrociclos (BELL, 1996; FREDERMANN, 2001; BELANZONI, 2002; GAWINKOWSKI, 2010) para elucidação dos fatores energéticos e eletrônicos que lhe conferem uma aparente atividade catalítica superior comparada às porfirinas. Desta forma, o presente trabalho fez o estudo das propriedades físico-químicas de alguns sistemas que utilizam o ligante TAA.

1.3 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Muitos estudos tem sido feito para se determinar de forma precisa as propriedades de sistemas atômicos e moleculares, e estas são obtidas através da solução da equação de Schrodinger. No entanto, sua resolução só é possível para sistemas monoelétrônicos, ou seja, hidrogenóides. Sendo assim, para sistemas polielétrônicos, a solução dessa equação torna-se impossível sem fazer aproximações, como por exemplo a aproximação de Born e Oppenheimer (MCWEENY, 1969). Desse modo, essas aproximações permitem resolver a equação de Schrodinger desacoplando o movimento eletrônico do movimento nuclear, reduzindo, assim, o problema de muitos corpos a um problema de partículas independentes. Porém, essa solução ainda só é possível e exata para sistemas pequenos de átomos e moléculas e torna-se inviável para sistemas grandes.

Neste sentido, Thomas-Fermi (LIEB e SIMON, 1977) propuseram um método para resolver problemas de muitos elétrons, sendo este baseado no modelo de Fermi-Dirac (UEHLING e UHLENBECK, 1933) para um gás de elétrons livres. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que pela primeira vez a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica, porém não obteve sucesso porque não leva em conta o uso da autoconsistência no cálculo de energia total.

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

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

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

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

1.3.1 Os Teorema de Hohenberg e Kohn

Antes de se frisar os teoremas desses cientistas, é necessário uma breve descrição do sistema eletrônico dado pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + v(r_i)_i^2 \quad (7)$$

Onde $v(\mathbf{r})$ representa algum potencial externo, tanto a energia do estado fundamental como a função de onda do estado fundamental podem ser determinadas minimizando o funcional da energia. A partir da forma do operador do Hamiltoniano total, fica óbvio que duas quantidades fixam completamente o referido Hamiltoniano. Essas quantidades dizem respeito ao número N de elétrons do

sistema e o potencial externo, v , que determina todas as propriedades do sistema no estado fundamental.

Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) mostraram que pode-se usar a densidade eletrônica ρ como variável básica ao invés de N e v . Deste modo, propuseram dois teoremas (VIANNA *et al*, 2004) que podem ser definidos da seguinte forma:

Primeiro teorema: *O potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$;*

Essa afirmação possui consequências de grande alcance. Desde que $\rho(r)$ determina v , e trivialmente N , consequentemente $\rho(r)$ determina o Hamiltoniano $\hat{H}$, daí, implicitamente, todas as propriedades deriváveis do $\hat{H}$.

Segundo teorema: Estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de modo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.

Pode-se, então, definir um funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle \quad (8)$$

Pois T e V_e aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos.

Dessa forma, é necessário observar que $\tilde{\rho}(r)$ define seu próprio $\tilde{v}(r)$ e, consequentemente, o Hamiltoniano $\hat{H}$ e $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. A função $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$, por sua vez, pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(r)$. De acordo com o princípio variacional, tem-se

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) v(r) dr \quad (9)$$

Os dois teoremas de Hohenberg-Kohn mostram como se pode determinar um estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando-se a densidade eletrônica tridimensional como variável básica, em vez de se utilizar a função de onda de N -elétrons, que é muito mais complexa.

1.3.2 O método de Kohn – Sham

O método de Hohenberg e Kohn não desenvolve um procedimento prático para a construção do funcional $E[\rho]$. Nesta vertente, Kohn – Sham resolvem este problema (KOHN; SHAM, 1965). Eles introduziram a ideia dos orbitais monoelétrônicos, os quais podem ser construídos de modo rigoroso. Com essa ideia, a descrição da contribuição da energia cinética pode ser representada mais apropriadamente.

Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965; PARR, 1989) apresentaram uma estratégia para calcular a estrutura eletrônica de sistemas de muitas partículas em que a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com um potencial externo estático $v(r)$ é escrito como:

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (10)$$

onde $G[\rho]$ também é um funcional universal, podendo ser escrito na forma

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

sendo $T_0[\rho]$ a energia cinética dos elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$. Sendo assim, o funcional de energia do estado de um sistema multieletrônico pode ser escrito

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(r) E_{xc}[\rho] d^3r \quad (12)$$

De acordo com o teorema variacional, tomando a variação de $E[\rho(r)]$, com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa e aplicando a condição de extremo incluindo o vínculo obtemos

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0 \quad (13)$$

que é a equação de Euler-Lagrange para um sistema de partículas não interagentes movendo-se sob um potencial efetivo, sendo $v_{xc}[\rho]$ o potencial de troca-correlação

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (14)$$

e a energia cinética dos elétrons não interagentes pode ser escrito como:

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (15)$$

A solução da equação acima pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger com Hamiltoniano monoelétrônico para um sistema auxiliar de partículas não interagentes

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (16)$$

Com

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (17)$$

onde $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS}[\rho] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] \quad (18)$$

Dessa forma, v^{KS} depende de ρ e, portanto, as equações 16, 17 e 18 devem ser resolvidas autoconsistentemente e são conhecidas como equações Kohn-Sham (PARR,1989). O processo iterativo começa com uma aproximação para a densidade $\rho(r)$, 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, sendo necessário fazer uma escolha *a priori* do funcional de troca-correlação, $E_{xc}[\rho]$. O esquema, para o processo de cálculo autoconsistente, pode ser observado na Figura 3.

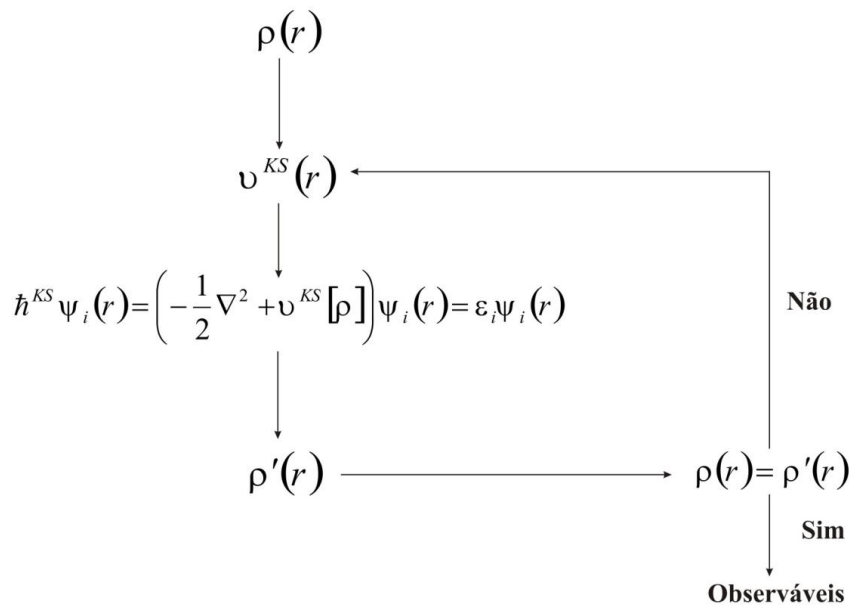


Figura 3: Esquema representativo do ciclo de autoconsistência.

Podemos notar que a transformação da densidade eletrônica acontece passando-se pelas considerações de Kohn-Sham (v^{KS}) que, se não forem observadas experimentalmente, retornam de maneira cíclica a um novo cálculo. Mesmo com estas simplificações, as equações ainda mostram-se complexas para a investigação das propriedades de sistema moleculares.

Na DFT, a energia total do sistema é decomposta em três composições, energia cinética, energia Coulombiana devido às interações eletrostáticas entre todas as partículas carregadas no sistema, e a um termo chamado de potencial de troca-correlação que contém todas as interações de muitos corpos. A decomposição nesses três termos é um formalismo exato, no entanto, as expressões para as interações de troca e correlação de muitos corpos são ainda desconhecidas. Ou seja, a DFT é, em princípio, exata, mas quando aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser usadas para o potencial de troca-correlação, uma vez que esse não é conhecido, apesar de sabermos que é simplesmente um funcional da densidade.

Para contornar essa dificuldade dois tipos principais de aproximações são feitas para o potencial de troca e correlação, assim denominadas: aproximação da densidade local (do inglês: “*Local Density Approximation*” – LDA) e aproximação de gradiente generalizado (do inglês: “*Generalized Gradient Approximation*” – GGA).

1.3.3 Aproximação de Densidade Local (LDA)

Historicamente a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca e correlação é a LDA. Nesta aproximação, a densidade de energia de troca e correlação por elétron em um ponto $\vec{r}$, $v_{xc}(\vec{r})$, é considerada como sendo igual a densidade de energia de troca e correlação por elétrons de um gás de elétrons homogêneo, isto é, para cada ponto $\vec{r}$ é considerado que o sistema possui a densidade daquele ponto. A $v_{xc}(\vec{r})$ depende localmente da densidade no ponto $\vec{r}$. Então:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (19)$$

De acordo com a LDA, cada elemento de volume contribui com a energia total de troca e correlação como se fosse um sistema com a mesma densidade. Quando adotamos a LDA usamos o esquema proposto por CEPERLEY, D. M. e ALDER, B. J.(1980) e, parametrizado por PERDEW, J. P. e ZUNGER, A. (1981), que atualmente é a mais utilizada para cálculos de energia total via LDA. Essa aproximação é exata para sistemas com densidade eletrônica uniforme e, portanto, espera-se que ela possa descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica varie suavemente. Na maioria dos sistemas a densidade não varia suavemente, e temos que ter certa cautela ao fazer uso desta aproximação. Entretanto, a LDA é capaz de descrever, de maneira satisfatória, as propriedades do estado fundamental de diversos sistemas sólidos, especialmente sistemas metálicos ou covalentes.

1.3.4 Aproximação de Gradiente Generalizado

Se a densidade do sistema está longe de ser uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de um gás de elétrons não-uniforme pode não ser uma boa escolha. Uma forma de melhorar a LDA é fazendo com que a contribuição de v_{xc} de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da densidade de células vizinhas. Esta aproximação é chamada de

aproximação de gradiente generalizado e para esta aproximação foi usada a versão de PERDEW, J. P.; BURKE, K. e ERNZERHOF, M. (1996). Nela E_{xc}^{GGA} é escrito na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla_{\rho}] = \int d\mathbf{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho(\vec{r})}] \quad (20)$$

Esta aproximação depende da escolha de $v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho(\vec{r})}]$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário da LDA. Portanto, a GGA, em comparação com a LDA, descreve melhor energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais alcalinos e de transição. É importante lembrar que a GGA corrige alguns problemas em relação à LDA, mas isso não é necessariamente válido para todos os sistemas (FUCHS *et al.*, 1998).

Por outro lado, para estudos químicos é comum o ajuste de parâmetros usando conjuntos selecionados de moléculas, como é o caso do funcional B3LYP, no qual a parte de troca é a aproximação estabelecida por BECKE (1988) e a parte de correlação foi dada por LEE, YANG E PARR (1988).

Os funcionais de correlação devem combinar-se com os funcionais de troca, sendo estes largamente utilizados. O funcional híbrido B3LYP (ou Becke3LYP – o número 3 indica que este funcional possui três parâmetros), que é definido por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (21)$$

Onde o termo E_X^{LSDA} denota o funcional de troca baseado no método do gás uniforme de elétrons, E_X^{HF} é o termo de troca nas equações Hartree-Fock, o termo E_X^{B88} é o funcional de Becke de 1988, E_c^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair no procedimento LSDA e E_c^{LYP} utiliza o funcional de correlação de LYP. 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, 1991). O B3LYP tem sido o funcional de maior uso em cálculos de química quântica nos últimos anos devido à sua parametrização;

portanto, ele foi o funcional escolhido para realização do estudo teórico abordado nesta dissertação.

1.4 A Teoria do campo ligante

Um breve comentário sobre a teoria do campo ligante aplicado a complexos será apresentado a seguir, a fim de explicar a multiplicidade de spin testada como entrada nos cálculos de DFT das moléculas estudadas. Sendo assim, na teoria do campo ligante, um complexo é definido como um cátion metálico central cercado por íons ou ligantes dipolares que são atraídos eletrostaticamente pelo cátion (KETTLE, 1998). A ligação dentro do complexo é devido à atração eletrostática entre o núcleo do cátion metálico e os elétrons dos ligantes. As interações entre os elétrons do cátion e dos ligantes são inteiramente repulsivas (KETTLE, 1998). Nos metais de transição, essa repulsão entre os elétrons causa o desdobramento do orbital d em t_{2g} e e_g , como mostra o diagrama da Figura 4. Já a Figura 5, mostra a distorção tetragonal num complexo quadrado planar com íons de configuração d^8 .

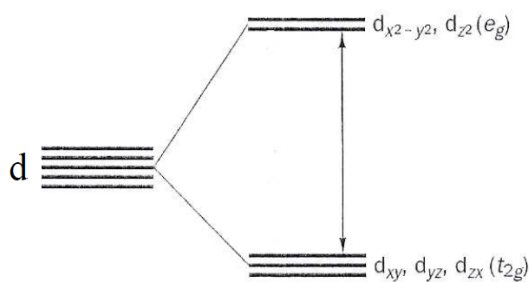


Figura 4 – Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num arranjo octaédrico.

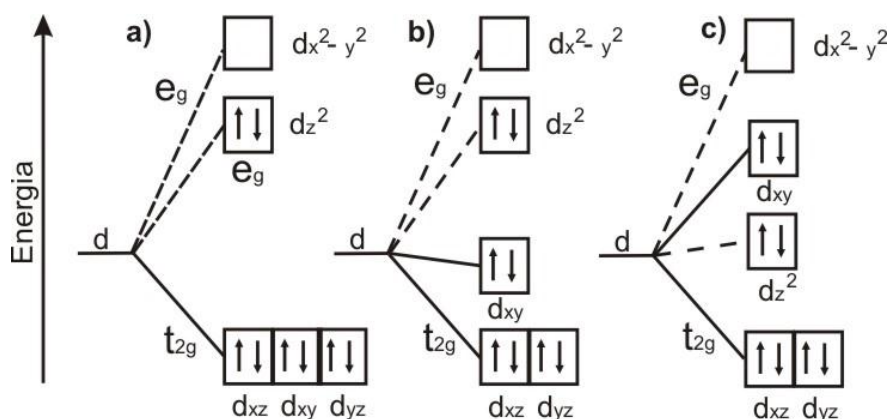


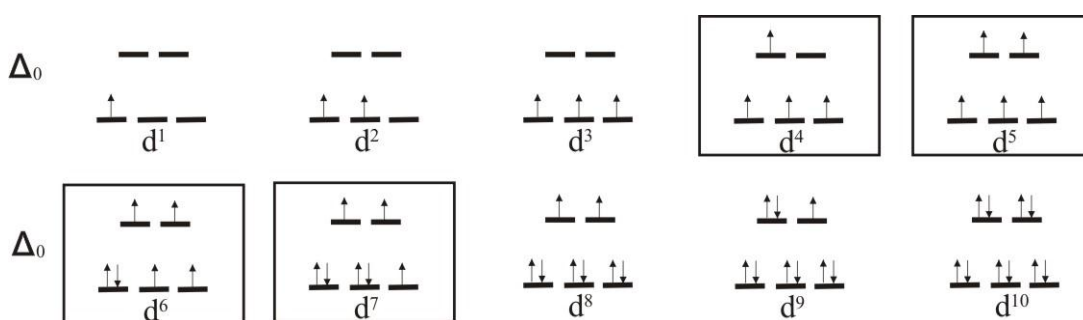
Figura 5 – Distorção tetragonal num complexo quadrado planar com íons de configuração d^8 : a) orbitais e_g com quebra de degenerescência entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , b) orbitais d_{xy} com quebra de degenerescência entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} , c) forte distorção tetragonal provocada nos orbitais d_{z^2} e d_{xy} .

Num complexo octaédrico, os elétrons do ligante podem ser considerados para preencher todos os seis orbitais moleculares ligantes e qualquer elétron do íon metálico ocupa os orbitais ligantes t_{2g} e antiligante e_g . Ligantes cujos orbitais interajam fortemente com os orbitais do metal são chamados ligantes de campo forte. Esses ligantes causam uma grande divisão dos orbitais t_{2g} e e_g . Ligantes com uma pequena interação entre seus orbitais e os orbitais do metal são chamados de ligante de campo fraco e a divisão dos orbitais t_{2g} e e_g é pequena. Também é conveniente considerar o octaedro regular como um ponto de partida para compostos hexacoordenados com geometrias que são distorcidas para o quadrado-planar. A distorção tetragonal, correspondendo à extensão ao longo do eixo z , e a compressão dos eixos x e y reduz a energia do orbital e_g (d_{z^2}) e aumenta a energia do orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$) (Figura 5) (LEE, J., 1999). Deste modo, se um, dois ou três elétrons ocuparem os orbitais e_g uma distorção tetragonal pode ser energeticamente vantajosa.

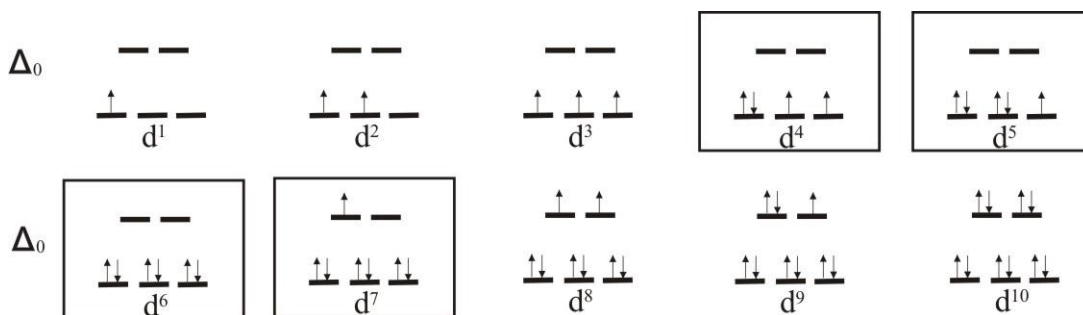
Nos complexos de coordenação, a multiplicidade do estado fundamental depende do tipo de campo do ligante, isto é, ligantes de campo forte apresentam estados espectroscópicos de spin baixo e ligantes de campo fraco exibem estados espectroscópicos de spin alto. No arranjo de spin alto, a repulsão intereletrônica entre os elétrons d é pequena. Neste sentido, os elétrons estão espacialmente menos concentrados e a estabilização da troca intereletrônica é maior, tendo como consequência o desemparelhamento de spin como estado de energia mais baixo. Já o arranjo de spin baixo, difere do spin alto porque um ou mais elétrons são

transferidos do orbital menos estável e_g para o orbital mais estável t_{2g} , causando assim um emparelhamento de spin como estado de energia mais baixo.

Como se pode observar na Figura 6, para os íons com d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 e d^{10} elétrons no orbital d, existem somente uma possível configuração eletrônica, portanto não há diferença de spin alto e spin baixo dos elétrons para os casos de campo forte ou fraco. No entanto, para os íons de d^4 a d^7 , os elétrons possuem ambos os estados de spin alto e spin baixo. Por exemplo, o íon d^6 pode ter estado de multiplicidade quinteto (spin alto) e singlete (spin baixo), como mostrado na Figura 6.



a) Complexos com ligantes do campo fraco (spin alto)



b) Complexos com ligantes do campo forte (spin baixo)

Figura 6 – Possibilidades de (a) spin alto e (b) spin baixo para os complexos octaédricos de d^4 – d^7 elétrons.

2.0 OBJETIVO

Estudar a estrutura eletrônica e parâmetros geométricos dos complexos de dibenzotetraaza[14]aluneno de Ferro (II) e Manganês (II), além da interação destes com o oxigênio molecular, com o intuito de investigar a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio. Para este fim, foi aplicado a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP).

3.0 DETALHES COMPUTACIONAIS

No presente trabalho, foi escolhido os metais Ferro e Manganês, como centro metálicos para o macrocíclico de TAA, por apresentarem características que possam levar a uma reação de redução de oxigênio via $4e^-$, ou seja, uma reação direta (TICIANELLI, 1998; JONES *et al*, 1979). Sendo assim, as estruturas iniciais dos complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA, foram desenhadas no programa GAUSSVIEW 5.0, como mostra a Figura 7. Já os cálculos de otimização da geometria e frequências vibracionais dos complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA, bem como dos *adutos* Fe(II)TAA-O₂ e Mn(II)TAA-O₂ foram realizados utilizando o programa GAUSSIAN 09.

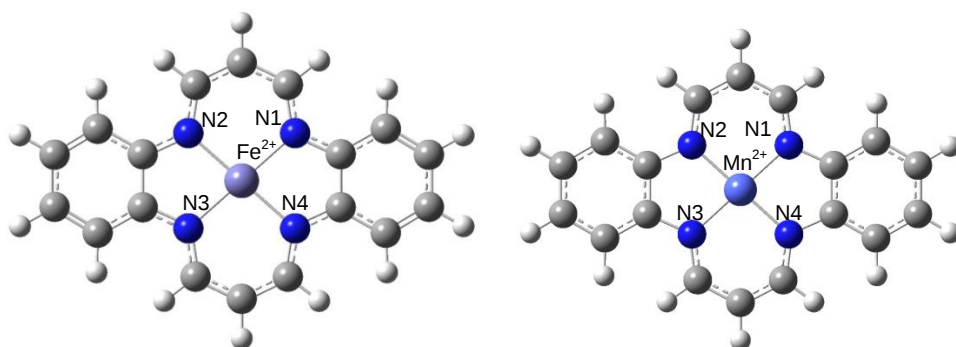


Figura 7 – Arquivos de entrada (input) para os cálculos de otimização dos complexos de Fe(II)TAA e de Mn(II)TAA.

A metodologia DFT (*Density Functional Theory*) aplicada nos cálculos baseou-se no funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP) (BECKE, 1988; 1993; Lee, Yang, Parr, (1988). As funções de bases Lanl2DZ (*Los Alamos National Laboratory 2-double-z*) (Hay, Wadt, 1985a; 1985b; 1985c), usada para os átomos de Fe e Mn e 6-31G* (usada para os demais átomos), a presença de funções de polarização da base 6-31G* na camada d pode, assegurar uma possível transferência de carga do substrato para o adsorbato.

A verificação das possíveis multiplicidades de spin para os complexos e para os *adutos* foram todas testadas, com intuito de verificar diferenças energéticas

a fim de se determinar a multiplicidade mais estável. Também foram considerados os estados intermediários, como o estado tripleto para o íon Fe^{2+} , e quarteto para o íon Mn^{2+} , já no caso do oxigênio molecular, testou-se singleto e tripleto. Os cálculos de frequências vibracionais foram realizados para verificar se todas as estruturas otimizadas estavam no mínimo de energia, ou seja, todas as frequências vibracionais calculadas como valores reais. Os cálculos de frequências vibracionais das estruturas otimizadas foram usados para gerar as correções de ZPVE (energia vibracional do ponto zero).

As avaliações das estruturas eletrônicas foram realizadas através do método NBO (Natural Bond Orbitals), implementado pelo GAUSSIAN 09, que localiza os orbitais canônicos e os transforma em orbitais de centro, orbitais de ligação, orbitais de caroço e de pares isolados, de acordo com a visão de estrutura química de Lewis. O estudo das transferências de carga nos complexos e nos *adutos* foram obtidas pela análise do NBO. A análise dos orbitais naturais foi conduzida de maneira a encontrar as propriedades eletrônicas das estruturas mais estáveis e relevantes.

Os resultados das frequências calculadas, bem como os espectros vibracionais de infravermelho para os sistemas estudados, foram obtidos pelo programa GAUSSIAN 09. Dependendo do modelo químico usado nos cálculos, isto é, o método de cálculo escolhido e o conjunto de base utilizado, os valores das frequências vibracionais podem ser superestimados. Assim, várias estratégias de escalonamento têm sido empregadas para tornar as frequências harmônicas em melhor concordância com as frequências fundamentais medidas experimentalmente (Panchenko, 1996). Logo, nesta dissertação utilizou-se uma estratégia simples de escalonamento homogêneo das frequências harmônicas determinada por Scott e Radom (1996). Neste caso, para a metodologia com funcional B3LYP, para o conjunto de base Lanl2DZ/6-31G*, o fator utilizado foi de 0,9614, segundo Li et al (2007).

Na Figura 8 estão apresentadas as estruturas usadas como entrada (input) para os cálculos da interação entre oxigênio molecular e a estrutura Fe(II)TAA e Mn(II)TAA . Todas as possíveis multiplicidades de spin para estas estruturas foram analisadas, no intuito de encontrar a forma mais estável de adsorção.

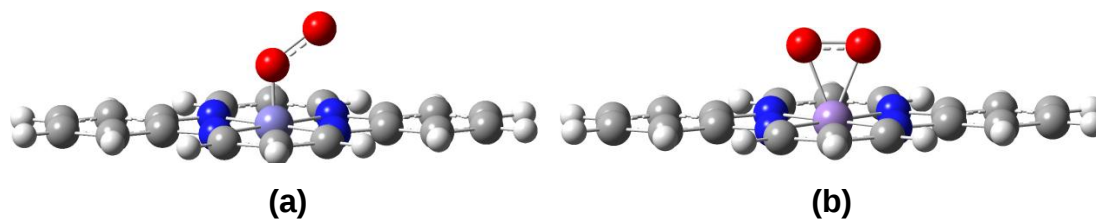


Figura 8 - Formas de adsorção usadas como arquivos de entrada (input) para os cálculos da interação entre oxigênio molecular e a estrutura Fe(TAA). (a) Modelo Pauling, (b) Modelo Griffith.

O valor da energia de ligação (ou de adsorção) entre oxigênio molecular e os complexos Fe(TAA) e Mn(TAA) foi calculado segundo a equação:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{M(TAA)-(O}_2\text{)}} - E_{\text{M(TAA)}} - E_{\text{O}_2} \quad (22)$$

Já para a análise das ligações, e ordem de ligação formadas nos complexos e nos *adutos*, utilizou-se o programa Chemissian[®].

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, primeiramente variou-se a metodologia em função do conjunto de base, com o mesmo funcional B3LYP para o complexo Fe(TAA), de acordo com a Tabela 1, com o intuito de constatar o melhor conjunto de base que descreva o sistema a ser estudado, pode-se observar que independente do conjunto de base o complexo mostrou-se planar com ângulo N2-Fe-N3 igual a 180 °. Além disso, o conjunto de base utilizado nesta dissertação foi o Lanl2DZ/6-31G*, pois esta metodologia apresentou menores erros relativos em comparação com valores experimentais determinados por Difração de Raio-X (XRD).

Tabela 1 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP para o complexo [Fe(II)TAA].

Conjunto de base		M-N (Å)	N-M-N (°)	Erro relativo ^b
6-31G*	N1-Fe	1,876 (1,915) ^a	-	2,04 %
	N4-Fe	1,876 (1,922) ^a	-	2,39 %
	N1-Fe-N2	-	94,5 (95,9) ^a	1,46 %
	N2-Fe-N3	-	180 (174,0) ^a	3,45 %
	N1-Fe-N4	-	85,5 (84,7) ^a	0,94 %
Lanl2DZ/ 6-31G*	N1-Fe	1,926 (1,915) ^a	-	0,57 %
	N4-Fe	1,926 (1,922) ^a	-	0,21 %
	N1-Fe-N2	-	95,8 (95,9) ^a	0,10 %
	N2-Fe-N3	-	180 (174,0) ^a	3,45 %
	N1-Fe-N4	-	84,2 (84,7) ^a	0,59 %
Lanl2DZ/ 6-311G**	N1-Fe	1,891 (1,915) ^a	-	1,25 %
	N4-Fe	1,891 (1,922) ^a	-	1,61 %
	N1-Fe-N2	-	94,4 (95,9) ^a	1,56 %
	N2-Fe-N3	-	180 (174,0) ^a	3,45 %
	N1-Fe-N4	-	85,6 (84,7) ^a	1,06 %

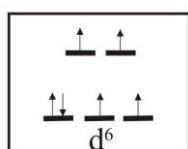
^a Goedken *et al* (1976).

^b Erro relativo calculado, assumindo como valor verdadeiro os valores obtidos por Goedken *et al* (1976).

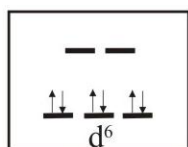
4.1 Otimização e Propriedades Eletrônicas dos complexos Fe(II)TAA e Mn(II)TAA

Após a determinação do conjunto de bases a serem utilizadas, os cálculos de otimização foram realizados com as diversas multiplicidades de cada complexo.

A configuração do cátion bivalente Fe^{2+} , que encerra no orbital mais energético $3d^6$, observa-se os estados de multiplicidades quinteto (spin alto) e singlete (spin baixo), como mostrado na Figura 9.



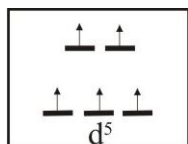
$$2S + 1 = 2\left(\frac{4}{2}\right) + 1 = 5 \text{ (quinteto – spin alto)}$$



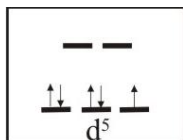
$$2S + 1 = 2 \cdot (0) + 1 = 1 \text{ (singlete – spin baixo)}$$

Figura 9 – multiplicidades de spin para o Fe^{2+} .

Por outro lado, a configuração do Mn^{2+} , que termina em $3d^5$, pode-se observar os estados de multiplicidades sexteto (spin alto) e duplete (spin baixo), como pode ser visto na Figura 10.



$$2S + 1 = 2\left(\frac{5}{2}\right) + 1 = 6 \text{ (sexteto – spin alto)}$$



$$2S + 1 = 2\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2 \text{ (duplete – spin baixo)}$$

Figura 10 – multiplicidades de spin para o Mn^{2+} .

A distribuição dos elétrons de complexos quadrado-planares para íons d^5 e d^6 seguem o mesmo raciocínio de complexos octaédricos (LEE, 1999).

Portanto, a fim de se confirmar qual a configuração eletrônica mais estável em complexos de Dibenzotetraaza[14]anuleno de Ferro (II), o Fe(II)TAA, e de Manganês (II), Mn(II)TAA, mostrados na Figura 11, fez-se os cálculos de otimização com três multiplicidades de spin para cada complexo, como mostrado na Tabela 2 e observou-se que os estados de menor energia para os complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA foram de multiplicidade intermediárias 3 e 4, respectivamente. Desta maneira, como esperado em complexos quadrado-planares se observa uma grande distorção tetragonal devido à ausência de ligantes no eixo z da molécula (LEE, 1999), ou seja, espera-se que nesses complexos o estado de spin baixo fosse predominante. No entanto, este fato não foi confirmado tanto para o complexo de Fe(II)TAA, quanto para o de Mn(II)TAA, como visto na Tabela 2.

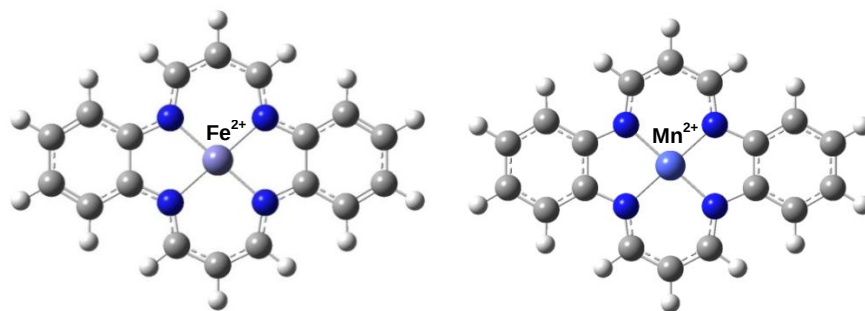


Figura 11 – Complexos de Fe(II)TAA e de Mn(II)TAA otimizados.

Tabela 2 – Multiplicidades ($2S + 1$), configuração eletrônica, energia total (E_T) e energia relativa (ΔE) para os complexos [Fe(II)TAA] e [Mn(II)TAA].

Complexo	($2S + 1$)	Configuração Eletrônica	E_T (eV) ^a	ΔE (kcal mol ⁻¹) ^b
Fe ²⁺ -(TAA)	singleto	$3(d_{xz})^2 3(d_{yz})^2 3(d_{xy})^2$ $3(d_z^2)^0 3(d_{x^2-y^2})^0$	-28205,475	32,884
Fe ²⁺ -(TAA)	tripleto	$3(d_{xz})^2 3(d_{yz})^2 3(d_{xy})^1$ $3(d_z^2)^1 3(d_{x^2-y^2})^0$	-28206,901	0,000
Fe ²⁺ -(TAA)	quinteto	$3(d_{xz})^2 3(d_{yz})^1 3(d_{xy})^1$ $3(d_z^2)^1 3(d_{x^2-y^2})^1$	-28205,172	39,871
Mn ²⁺ -(TAA)	duplete	$3(d_{xz})^2 3(d_{yz})^2 3(d_{xy})^1$ $3(d_z^2)^0 3(d_{x^2-y^2})^0$	-27674,359	28,387
Mn ²⁺ -(TAA)	quarteto	$3(d_{xz})^2 3(d_{yz})^1 3(d_{xy})^1$ $3(d_z^2)^1 3(d_{x^2-y^2})^0$	-27675,590	0,000
Mn ²⁺ -(TAA)	sexteto	$3(d_{xz})^1 3(d_{yz})^1 3(d_{xy})^1$ $3(d_z^2)^1 3(d_{x^2-y^2})^1$	-27674,399	13,859

^a Energia total absoluta corrigida com a ZPVE.

^b Energia relativa calculada tendo como referência o estado de spin mais estável do ferro e do manganês.

Deste modo, a diferença de energia entre o estado tripleto (mais estável), e quinteto do Fe(II)TAA é de 39,871 kcal mol⁻¹. Já a diferença de energia entre o estado esperado singlete e o estado observado tripleto é de 32,884 kcal mol⁻¹. Já o estado de menor energia encontrado para o Mn(II)TAA foi o estado quarteto em que sua diferença de energia entre o estado sexteto é de 13,859 kcal mol⁻¹. Já a diferença de energia entre o estado esperado duplete e o estado observado quarteto é de 28,387 kcal mol⁻¹.

Destarte, os estados observados, tripleto, para o Fe(II)TAA e quarteto para o Mn(II)TAA podem ser explicados pela análise da população dos orbitais naturais (Natural Population Analysis) obtida pelo método NBO, implementado pelo Gaussian 09 (FRISCH *et al*, 2009), onde pode ser observado, apenas uma pequena distorção dos orbitais d_z^2 e d_{xy} , favorecendo assim uma relativa degenerescência a favor destes estados.

Em outro contexto, como mostra a Figura 5 e a Tabela 2, a configuração eletrônica para íons d^5 é $t_{2g}^4 e_g^1$, e d^6 é $t_{2g}^5 e_g^1$, respectivamente. Ou seja, existem elétrons emparelhados nos orbitais d_{xz} e d_{yz} , e elétrons desemparelhados nos orbitais d_{xy} e d_z^2 , para o íon Fe^{2+} , d^6 , configurando dessa forma, um estado tripleto para o Fe(II)TAA, como mais estável. Já, para o íon Mn^{2+} , d^5 , existe elétrons emparelhados no orbital d_{xz} e elétrons desemparelhados nos orbitais d_{yz} , d_{xy} e d_z^2 , configurando dessa forma, um estado quarteto para o Mn(II)TAA, como o mais estável.

Uma vez determinados os estados de multiplicidade mais estáveis, então, estes foram analisados em termos de distâncias de ligação e ângulos de ligação, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para os complexos [Fe(II)TAA] e [Mn(II)TAA].

	M-N (Å)	N-M-N (°)	Erro relativo
N1-Fe	1,926 (1,915) ^a	-	0,57 %
N4-Fe	1,926 (1,922) ^a	-	0,21 %
N1-Fe-N2	-	95,8 (95,9) ^a	0,10 %
N2-Fe-N3	-	180 (174,0) ^a	3,45 %
N1-Fe-N4	-	84,2 (84,7) ^a	0,59 %
N1-Mn	1,943 (1,952) ^b	-	0,46 %
N4-Mn	1,943 (1,965) ^b	-	1,12 %
N1-Mn-N2	-	95,5 (97,02) ^b	1,57 %
N2-Mn-N3	-	180	-
N1-Mn-N4	-	84,4 (82,98) ^b	1,71 %

^a Goedken *et al* (1976).

^b Weiss; Goedken, 1978.

Os parâmetros geométricos do estado tripleto, calculados em nível de teoria DFT, do complexo de Fe(II)TAA, foram comparados com resultados experimentais obtidos por difração de raios-X (GOEDKEN *et al*, 1976). Deste modo, nossos resultados estão em bom acordo com os resultados experimentais, vide a Tabela 3. As distâncias de ligação entre N1-Fe e N4-Fe calculadas teoricamente, superestimam a experimental em 0,011 Å e 0,004 Å, respectivamente, que correspondem a erros relativos (calculados com o valor experimental como o “valor verdadeiro”), de 0,57 % e 0,21 %. Foi observado também, que a variação dos ângulos entre o calculado e o experimental, não foi superior a 6 °, resultando em um erro relativo de 3,45 %. Tais diferenças de ângulos podem ser explicadas por efeitos eletrostáticos dos grupos substituintes presentes no complexo em nível experimental sintetizados por Goedken *et al* (1976).

Já os parâmetros geométricos, calculados em nível de DFT para o complexo de Mn(II)TAA, no seu estado de menor energia (quarteto), foram comparados aos resultados experimentais (WEISS; GOEDKEN, 1979), vide Tabela 3. Dessa forma, as distâncias calculadas N1-Mn e N4-Mn são inferiores a experimental em 0,009 Å (0,46 %) e 0,022 Å (1,12 %), respectivamente. Todavia, os ângulos apresentaram uma variação não superior a 1,52 ° em comparação ao experimental. Tais diferenças foram encontradas porque o complexo de

tetrametildibenzotetraaza[14]anulenoisotiocianato de manganês (III), Mn(III)TMTAA(NCS) , medido experimentalmente, apresente um grupo substituinte ligado ao metal, causando dessa forma, um deslocamento mais acentuado do metal para fora do plano e uma posterior variação de ângulos.

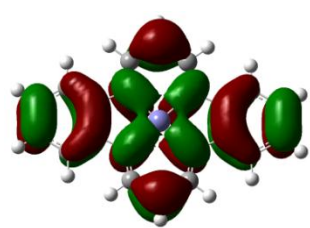
Portanto, as distâncias e ângulos de ligação, calculados em nível de DFT, estão de bom acordo com os dados medidos experimentalmente, existindo dessa forma, pouca variação, provavelmente devido a efeitos eletrostáticos dos grupos substituintes presentes no complexo medido em nível experimental.

4.2 Análise dos Orbitais de Fronteira (HOMO – LUMO) dos Complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA .

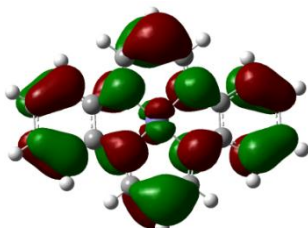
Em um complexo metálico as ligações químicas são descritas em termos de interações iônicas e covalentes entre o metal e os ligantes. Geralmente nos complexos formados por metais de transição da primeira fila, a contribuição iônica é dominante (TABSUSHI, 1985).

As Figuras 11 e 12 mostram a representação esquemática do orbital molecular mais baixo não-ocupado (LUMO), LUMO+1 e LUMO+2 e o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), HOMO-1 e HOMO-2 dos elétrons α e β do Fe(II)TAA no estado tripleto e Mn(II)TAA no estado quarteto, respectivamente. Vários autores (SUN, 2011; ROVIRA, 1997; LU, 2005; LIAO, 2002), que também realizaram o estudo dos orbitais de fronteiras, reportam que em complexos do tipo metaloporfirinas observa-se que a contribuição dos metais de transição, dá-se basicamente pelos elétrons d. Tsuda (2005), afirma que metaloporfirinas com centro metálico que contribuem para os níveis de HOMO-LUMO tem melhor comportamento catalítico.

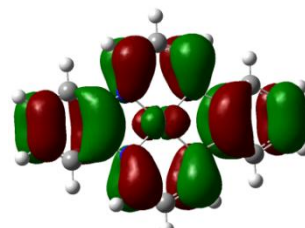
Para se analisar a contribuição dos orbitais d do centro metálico dos complexos de TAA para os níveis de orbitais de fronteira HOMO-LUMO, coletou-se os dados dos coeficientes dos orbitais 3d do metal, através do arquivo de saída dado pelo Gaussian 09 (FRISCH *et al*, 2009), em que são mostrados na Tabela 4 e 5, para o Fe e para o Mn, respectivamente.

Alfa – α 

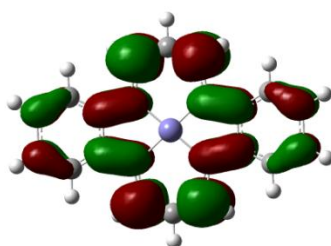
HOMO
-4,742 eV



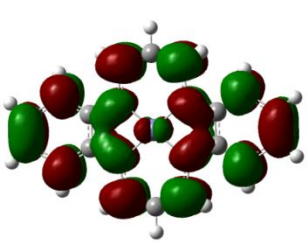
HOMO -1
-5,311 eV



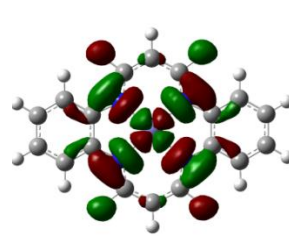
HOMO -2
-5,999 eV



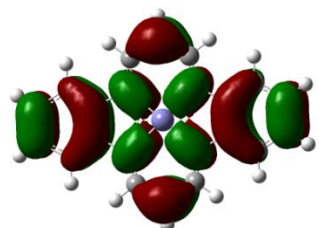
LUMO
-1,680 eV



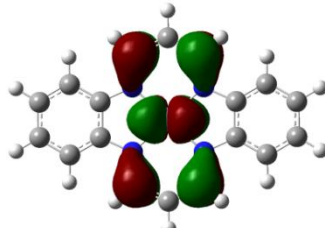
LUMO + 1
-1,198 eV



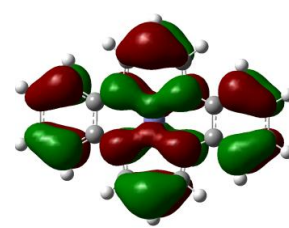
LUMO + 2
-0,117 eV

Beta – β 

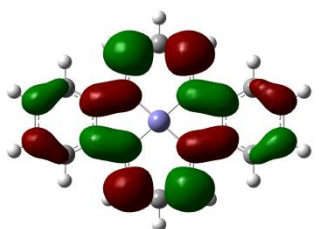
HOMO
-4,712 eV



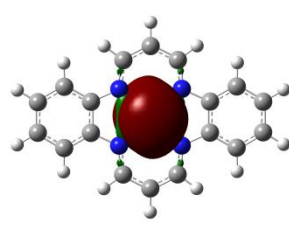
HOMO -1
-5,502 eV



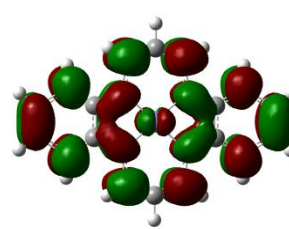
HOMO -2
-5,711 eV



LUMO
-1,706 eV

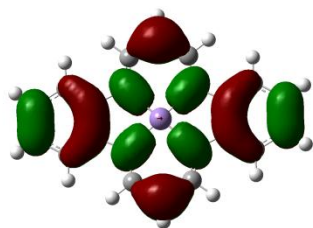


LUMO + 1
-1,190 eV

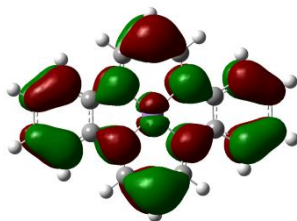


LUMO + 2
-1,125 eV

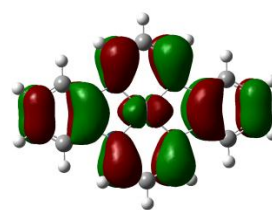
Figura 12 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) do complexo Fe(II)TAA.

Alfa – α 

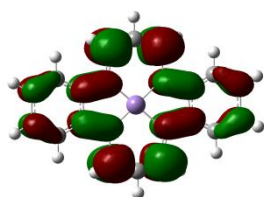
HOMO
-4,764 eV



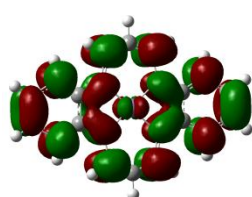
HOMO -1
-5,309 eV



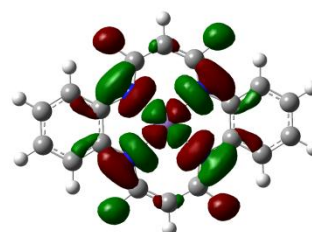
HOMO -2
-5,950 eV



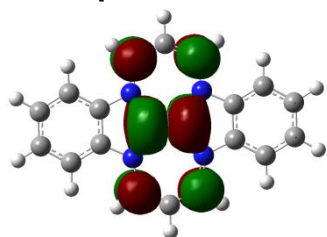
LUMO
-1,694 eV



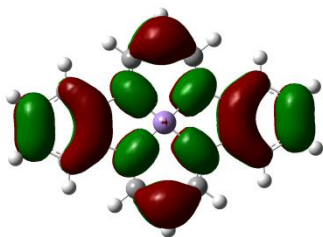
LUMO + 1
-1,162 eV



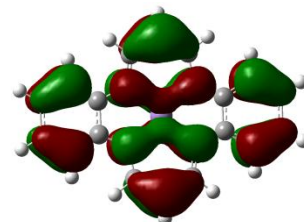
LUMO + 2
-0,251 eV

Beta – β 

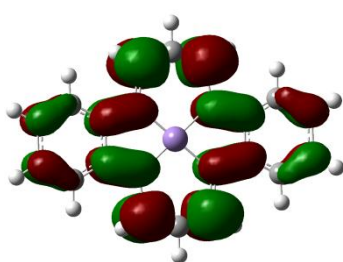
HOMO
-4,327 eV



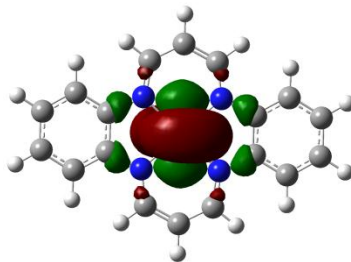
HOMO - 1
-4,743 eV



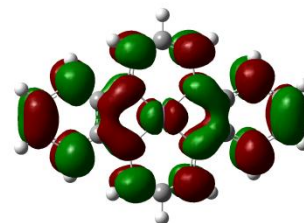
HOMO - 2
-5,745 eV



LUMO
-1,820 eV



LUMO + 1
-1,054 eV



LUMO + 2
-0,720 eV

Figura 13 – Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) do complexo Mn(II)TAA.

Tabela 4 – coeficientes dos orbitais 3d, elétrons α e (elétrons β), do Fe no orbital molecular mais baixo desocupado [(LUMO) , LUMO+1 e LUMO+2] e no orbital molecular mais alto ocupado [(HOMO), HOMO-1 e HOMO-2] do Fe(II)TAA

	LUMO+2	LUMO+1	LUMO	HOMO	HOMO-1	HOMO-2
$3d_z^2$	0.000 (0.000)	0.000 (0.610)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$3d_{xz}$	0.000 (0.270)	-0.212 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.737)	0.301 (0.000)
$3d_{yz}$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.290 (0.000)	0.000 (-0.143)
$3d_x^2 - y^2$	0.000 (0.000)	0.000 (-0.285)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$3d_{xy}$	0.795 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)

Tabela 5 – coeficientes dos orbitais 3d elétrons α e (elétrons β) do Mn no orbital molecular mais desocupado [(LUMO) , LUMO+1 e LUMO+2] e no orbital molecular mais alto ocupado [(HOMO), HOMO-1 e HOMO-2] do Mn(II)TAA

	LUMO+2	LUMO+1	LUMO	HOMO	HOMO-1	HOMO-2
$3d_z^2$	0.000 (0.000)	0.000 (0.431)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$3d_{xz}$	0.000 (0.399)	0.228 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.704)	0.000 (0.000)	0.409 (0.000)
$3d_{yz}$	0.795 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.304 (0.000)	0.000 (0.141)
$3d_x^2 - y^2$	0.000 (0.000)	0.000 (0.607)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$3d_{xy}$	0.797 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)

No caso do complexo de Fe(II)TAA, pode-se observar na Tabela 4, que os elétrons do orbital 3d do centro metálico apresentam uma maior contribuição para os níveis de HOMO-1, HOMO-2 e LUMO+1, LUMO+2 dos elétrons α e β , uma vez que, apresentaram valores diferentes de zero. Tais aumentos da densidade de carga, também podem ser visto através da Figura 12, onde se observa um aumento de volume dessas densidades. Para o complexo de Mn(II)TAA, foi feito o mesmo procedimento de análise e também se observa, na Tabela 5, que os elétrons do orbital 3d do centro metálico contribuem para os níveis de HOMO-1, HOMO-2 e LUMO+1 e LUMO+2 dos elétrons α e β , além de uma acentuada contribuição no orbital 3d_{xz} do HOMO β , indicando que seu caráter nucleófilico é mais acentuado neste orbital, podendo ocorrer uma maior força de atração do mesmo, para ligações com o oxigênio, por exemplo. As densidades de cargas formadas nesses orbitais podem ser visualizadas na Figura 13. Portanto, estes dados indicam que a atividade catalítica do Fe(II)TAA e Mn(II)TAA acontece preferencialmente no centro metálico.

Outro ponto de suma importância a ser analisado é o gap de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital mais baixo não-ocupado (LUMO), pois o gap pode ser interpretado como um indicativo de reatividade e/ou estabilidade, sendo relacionado com o conceito de dureza de Pearson (1983, 1988), assim quanto maior o gap, mais dura será a espécie, ou seja, mais estável, em contrapartida, quanto menor a dureza, mais reativa será a espécie. Este conceito foi utilizado por Zagal e Cardenas-Jiron (2000), para explicar a atividade catalítica de ftalocianinas substituídas para a redução de oxigênio, em função da energia de ligação.

Sendo assim, com o intuito de mostrar a diferença no gap de energia nos orbitais moleculares (HOMO-LUMO), foi construído gráficos com os cinco últimos orbitais ocupados (HOMO) e os cinco primeiros orbitais desocupados (LUMO), para os complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA, tanto para os elétrons α e β como para a soma destes elétrons (Total), como pode ser visto na Figura 14.

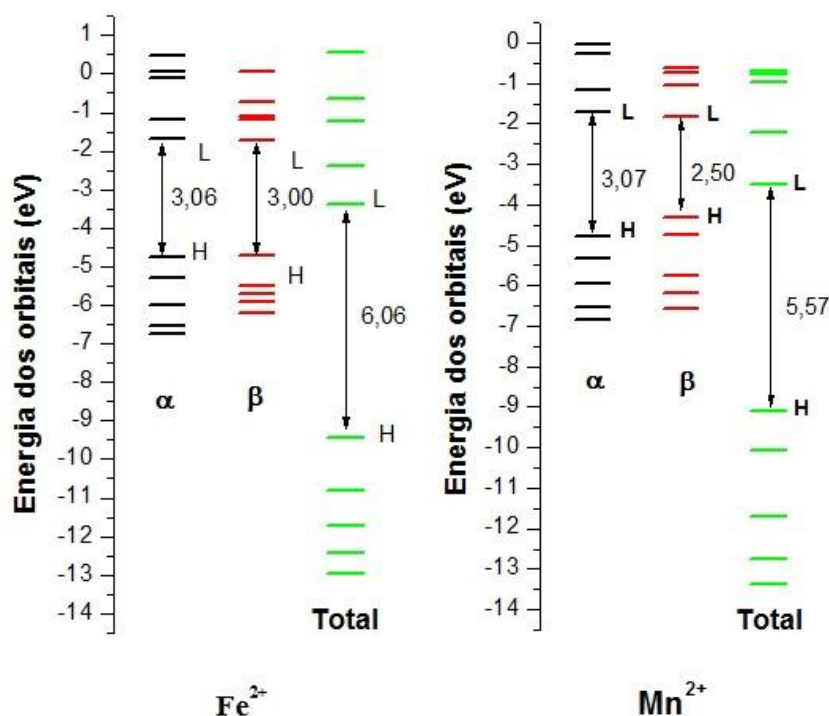


Figura 14 – Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA.

Neste contexto, pode-se observar o valor do gap de 3,06 e 3,00 eV para os elétrons α e β do complexo de Fe(II)TAA, respectivamente. Já, para o complexo de Mn(II)TAA, observou-se gap de 3,07 e 2,50 eV para os elétrons α e β , respectivamente. Como pode ser analisado, o valor do gap para o complexo de Fe(II)TAA foi aproximadamente igual nos elétrons α e maior nos elétrons β em comparação ao complexo de Mn(II)TAA, ou seja, provavelmente a diferença entre a atividade catalítica do Fe(II)TAA e do Mn(II)TAA estará relacionada com os elétrons β dos orbitais de fronteira. Assim, espera-se que o Mn(II)TAA possua maior atividade catalítica para a redução de oxigênio, por apresentar menor gap nos elétrons β em comparação com Fe(II)TAA, bem como, um menor gap-total de 5,57 eV contra um gap-total de 6,06 eV do Fe(II)TAA. Os resultados estão de bom acordo com Tsuda (2005), apresentando a mesma tendência observada para os elétrons α e β da porfirina de Ferro (Fe(II)P) e da porfirina de Manganês (Mn(II)P).

Além disso, a maior energia do HOMO observada para o Mn(II)TAA, poderia lhe conferir uma maior atividade para a reação de redução de oxigênio, pois como reportado por Shi e Zhang (2007) o maior potencial de ionização, neste caso, a energia do HOMO para o complexo confere maior habilidade para a ligação com oxigênio molecular (O₂). No entanto, outros fatores também devem ser analisados, como será visto adiante.

4.3 Interação do Oxigênio Molecular com os complexos Fe(II)TAA e Mn(II)TAA.

Como já foi abordado, existem três modelos em que a molécula de oxigênio pode se adsorver na superfície do eletrodo, sendo estes o modelo de Griffith, Pauling e Ponte (YEAGER, 1986; TICIANELLI, 1998). Todavia, as formas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos, das propriedades eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos (TICIANELLI, 1998; ADZIC, 1998). Sendo assim, para complexos com macrociclos do tipo Porfirinas, Ftalocianinas e Dibenzotetraaza[14]anuleno as formas de adsorção mais prováveis podem ocorrer pelos modelos de Griffith (*side-on*) ou Pauling (*end-on*), como foi reportado na literatura (TSUDA, 2005; ROVIRA, 1997; SHI, 2007). Ademais, outros estudos mostraram que a preferência de adsorção em estados *side-on* e *end-on* depende do tipo de centro metálico e da estrutura do macrociclo (ZAGAL, 1992; URBAN, 1982; SUN, 2011).

Deste modo, foram testadas tais possibilidades de adsorção como entrada para os cálculos que envolvem a interação de oxigênio molecular com a estrutura otimizada do complexo de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA. Destarte, o estado de adsorção mais estável encontrado para tais complexos foi o de Pauling (*end-on*) e Griffith (*side-on*), respectivamente, como mostra a Figura 15.

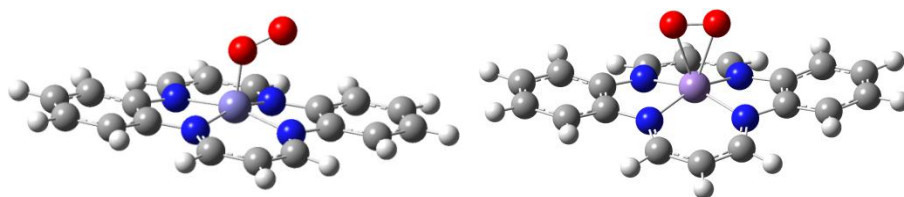


Figura 15 – Estrutura otimizada de Fe(II)TAA (a) (modelo Pauling) e Mn(II)TAA (b) (modelo Griffith) com oxigênio adsorvido.

O estado de adsorção, *end-on*, parece ser bem favorável para Fe(II)TAA e outros tipos de complexos de ferro, como por exemplo, as porfirinas, ftalocianinas e derivados, visto que, foi encontrado uma similaridade com outros trabalhos (ROVIRA, 1997; SUN, Y., 2011; SUN, S., 2011; TSUDA, 2005; SHI, 2007). Além disso, em um trabalho experimental (PRONIEWICZ, 1991), foi observado que os

dois tipos de adsorção de oxigênio são formados com um complexo de Tetrafenilporfirina de Ferro (FeTPP), onde o estado *side-on* apresenta uma frequência vibracional mais baixa do que o estado *end-on*, ou seja, 1105 cm^{-1} e 1195 cm^{-1} , respectivamente, salientando que a ligação do oxigênio com o centro metálico em *side-on* não é estável, e este se converte para *end-on* à 100 K. Por outro lado, o estado *side-on* encontrado para Mn(II)TAA, estão em bom acordo com os dados experimentais de Urban *et al* (1982), usando espectroscopia de Infravermelho em um complexo de Tetrafenilporfirina de Manganês (MnTPP) com oxigênio adsorvido. Neste trabalho, as ligações do centro metálico e deste com o oxigênio, como mostrado na Figura 15, foram analisadas através da ordem de ligação, como será abordado em tópicos posteriores.

Os resultados aqui apresentados com Fe(II)TAA e Mn(II)TAA foram comparados com Porfirinas, Ftalocianinas e derivados, devido ao fato das propriedades redox de complexos de TAA serem similares a aqueles, ainda que o TAA apresente uma maior tendência para reações de redução do que para reações de oxidação (LUKES, 1992). A maior tendência para reações de redução está relacionada com a cavidade interna do macrociclo deste complexo de TAA, pois isto é crucial para a estabilização do centro metálico (FENG *et al*, 2009).

4.3.1 Parâmetros estruturais, frequências vibracionais e cargas atômicas dos complexos de Fe(II)TAA-O_{2(ads)} e Mn(II)TAA-O_{2(ads)}.

A Tabela 6 mostra as multiplicidades mais estáveis e os parâmetros estruturais para os complexos *adutos* (Fe(II)TAA-O_{2(ads)}, Mn(II)TAA-O_{2(ads)}), bem como, as multiplicidades mais estáveis para a molécula de oxigênio e para os complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA, antes da interação, apenas para efeito de comparação.

Tabela 6: Multiplicidade e parâmetros estruturais, de Fe(II)TAA-O₂ e Mn(II)TAA-O₂ em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ e 6-31G*.

Complexo	Multiplicidade	M-O ₂ (Å)	O-O (Å)	M-O-O (deg)	M-Ct (Å)
Fe(II)TAA – O ₂	1	1.716	1.275	120.781	0,28
Mn(II)TAA – O ₂	6	2.223	1.302	34.054	0,38
Fe(II)TAA	3	-	-	-	0,00
Mn(II)TAA	4	-	-	-	0,00
Molécula isolada	3	-	1.214	-	-
O ₂					

Os resultados obtidos mostraram que o estado de menor energia para Fe(II)TAA-O₂ e Mn(II)TAA-O₂, foram singlete e sexteto, respectivamente. Então, analisando as multiplicidades dos complexos antes da interação com o oxigênio, pode-se observar, pela sobreposição de orbitais, o estado de multiplicidade que seria mais provável, ou seja, quando Fe(II)TAA, de multiplicidade 3, interage com o oxigênio, também de multiplicidade 3, obtemos um *aduto* singlete, confirmando a configuração mais estável de Fe(II)TAA-O₂, mostrado na Tabela 6. Porém, quando Mn(II)TAA, de multiplicidade 4, interage com o oxigênio, de multiplicidade 3, obtemos um *aduto* sexteto, como mais estável, em vez de duplete, assim como encontrado por Tsuda (2005) para a adsorção de oxigênio molecular sobre Metaloporfirina de Manganês (II).

Ademais, a distância de Fe-O₂ e O-O do complexo de Fe(II)TAA-O₂ em comparação com a distância Mn-O₂ e O-O do complexo de Mn(II)TAA-O₂ é inferior em 0,948 e 0,027 Å, respectivamente. Estes dados foram corroborados pela ordem de ligação, pois quanto maior a distância entre os átomos de Mn-O e Fe-O, menor será a ordem de ligação, enquanto para o Fe-O a ordem de ligação calculada foi de 1,031, para o Mn-O foi de apenas 0,387. Os resultados, também revelaram que a distância O-O nos *adutos* é superior àquelas encontradas para a molécula isolada, provavelmente caracterizada pela transferência de carga dos elétrons d do metal para os elétrons π^* do oxigênio.

Outro ponto analisado foi o deslocamento do centro metálico para fora do plano do macrociclo (N₄) do TAA, após a interação com o oxigênio, onde o Fe e o Mn apresentaram uma distância de 0,28 e 0,38 Å para fora do plano, respectivamente, e estão em bom acordo com o encontrado por Rovira (1997) em

porfirina de Ferro ($\sim 0,30$ Å). Portanto, a pequena variação das distâncias dos centros metálicos para fora do plano, após a interação com o $O_{2(g)}$, mostra que este está fortemente ligado ao metal, principalmente em $Fe(II)TAA-O_2$, em que a variação foi menor.

As frequências vibracionais, cargas atômicas dos metais, Q_M , (Fe e Mn), carga atômica, Q_{O_2} , do O_2 e a energia de ligação, E_{lig} , dos complexos de $Fe(II)TAA-O_{2(ads)}$ e $Mn(II)TAA-O_{2(ads)}$, foram calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ e 6-31G* e estão apresentados na Tabela 7. Posteriormente, foi utilizado um fator de escalonamento homogêneo das frequências harmônicas de 0,9614 para o conjunto de base LANL2DZ e 6-31G* (LI, 2007). As frequências vibracionais, calculadas teoricamente, foram comparadas com os dados experimentais de complexos de $FeTPP-O_2$ (PRONIEWICZ, 1991) e $MnTPP-O_2$ (URBAN *et al*, 1982), diante da falta de dados experimentais para os complexos $FeTAA-O_2$ e $MnTAA-O_2$, visto que, esses derivados de porfirina (tetrafenilporfirinas) apresentarem propriedades redox semelhantes aos complexos formados por TAA (LUKES, 1992), como foi reportado acima.

Tabela 7: Frequências vibracionais, cargas atômicas Q_M e Q_{O_2} , e energia de ligação E_{lig} de $Fe(II)TAA-O_2$ e $Mn(II)TAA-O_2$ em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ e 6-31G*.

Complexo	ν (M-O ₂) cm ⁻¹	ν (O-O) cm ⁻¹	Q_M	Q_{O_2}	E_{lig} (eV)
$Fe(II)TAA - O_2$	676,36	1247,97	0,662	-0,154/-0,171	-0,4189 eV
Exp ^a .	508	1195	-	-	-
$Mn(II)TAA - O_2$	267,18	1197,81	0,982	-0,190/-0,190	-0,3718 eV
Exp ^b .	-	983	-	-	-

^a Proniewicz, 1991

^b Urban *et al*, 1982

Conforme a Tabela 7, pode-se visualizar que a frequência vibracional ν (O-O) do complexo de $Fe(II)TAA-O_2$ é maior $50,16$ cm⁻¹ do que a frequência ν (O-O) do $Mn(II)TAA-O_2$, caracterizando, assim, a maior força de ligação O-O para o complexo de ferro. Dessa forma, através destes dados se infere que o complexo de $Fe(II)TAA-O_2$ apresenta o estado superóxido como intermediário de reação e o complexo de $Mn(II)TAA-O_2$ deveria apresentar o estado peróxido como intermediário

de reação, visto que, as regiões de frequências para o estado superóxido estão entre 1130 e 1195 cm^{-1} em configurações end-on, já para o estado peróxido, em configurações side-on, as regiões de frequências estão entre 800 e 932 cm^{-1} (JONES *et al*, 1979). Por outro lado, isto é parcialmente evidenciado pelas cargas do oxigênio, Q_{O_2} , destes complexos, pois Fe(II)TAA- O_2 apresenta Q_{O_2} assimétricas de -0,154/-0,171 e Mn(II)TAA- O_2 uma Q_{O_2} simétrica de -0,190, ou seja, caracterizando, desse modo, a formação de superóxidos para Fe(II)TAA- O_2 e a possível formação de peróxido para Mn(II)TAA- O_2 , como intermediários de reação, assim como reportam Li e Balbuena (2011). Aqui, cabe ressaltar, que o aparente não esperado estado sexteto para o *aduto* Mn(II)TAA- O_2 , como mais estável, está de acordo com o reportado por Tsuda (2005) para porfirina de manganês. Entretanto, neste ponto cabe recorrer a outras metodologias, como por exemplo, espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (espectroscopia de EPR), para de fato desvendar, qual é o estado para o *aduto* Mn(II)TAA- O_2 .

Ademais, através do valor experimental da frequência vibracional da molécula $O_{2(g)}$ de 1556 cm^{-1} (JONES *et al*, 1979; RAMOS, 1999), pode-se visualizar que, ao se adsorver nos complexos de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA, ocorre uma diminuição de ν (O-O) em 308,03 cm^{-1} e 358,19 cm^{-1} , respectivamente, caracterizando uma menor força da ligação O-O, para o *aduto* Mn(II)TAA- O_2 . Por outro lado, a energia de ligação com o oxigênio molecular confere ao Fe(II)TAA maior atividade catalítica, comparado ao Mn(II)TAA para a reação de redução de oxigênio, como já proposto por Shi e Zhang (2007) em estudos com porfirinas e ftalocianinas.

As cargas de Mulliken dos complexos, antes e depois da interação com o oxigênio, também foram analisadas com o objetivo de verificar se houve transferência de cargas, como mostrado na Tabela 8. Nesta vertente, se analisa que existe transferência de carga dos centros metálicos de Mn e Fe para o oxigênio adsorvido. Visto que, houve aumento nas cargas de Fe e Mn de 0,13 e 0,25, respectivamente, significando que estes transfeririam cargas para o oxigênio adsorvido, uma vez que, as cargas de O diminuiriam. Também se pode notar que o maior aumento de carga de Mn em relação ao Fe, advém de sua forma de ligação com o oxigênio (side-on).

Tabela 8: Cargas atômicas de Mulliken para os complexos Fe(II)TAA, Mn(II)TAA, Fe(II)TAA-O₂ e Mn(II)TAA-O₂.

Fe(II)TAA		Fe(II)TAA-O ₂	
Fe 37	0.530	Fe 37	0.662
O _{2(g)}		O 38	-0.171
O 1	0.000	O 39	-0.154
O 2	0.000		
Mn(II)TAA		Mn(II)TAA-O ₂	
Mn 37	0.732	Mn 37	0.982
O _{2(g)}		O 38	-0.190
O 1	0.000	O 39	-0.190
O 2	0.000		

Para entender como a adsorção do O₂ molecular ocorre sobre o complexo de Fe(II)TAA, curvas de superfície de energia potencial foram calculadas, fixando-se a distância O-O e variando a distância Fe-O, onde são apresentadas na Figura 16.

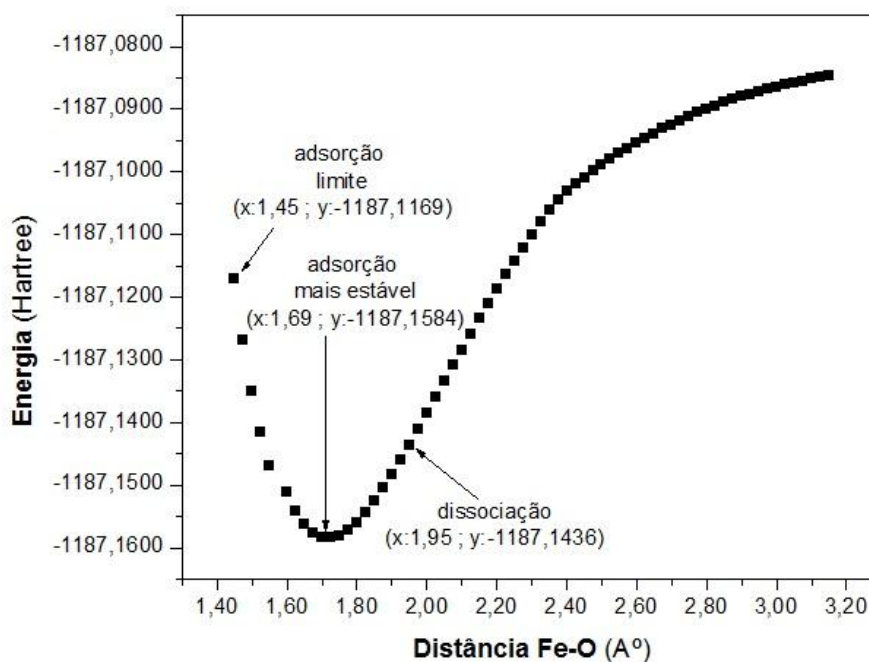


Figura 16 - Curva de superfície de energia potencial em função da distância Fe-O.

Foram selecionados 68 pontos em intervalos de 0,025 Å para a ligação Fe-O. Sendo assim, o *aduto*, Fe(II)TAA-O₂, apresentou-se mais estável em um mínimo de energia de -1187,1584 hartree, como pode ser visto na Figura 16,

indicando que o oxigênio molecular se adsorve e entra em equilíbrio com o complexo de Fe(II)TAA nesta energia. E a medida que o oxigênio molecular se aproxima do complexo de FeTAA o centro metálico de Fe^{2+} se afasta para fora do plano N_4 , ou seja, mais forte se torna a ligação Fe-O, no entanto, a mesma é instável, devido sua alta energia (-1187,1169 hartree). Além disso, o máximo de aproximação (adsorção limite) do oxigênio molecular com o complexo de Fe(II)TAA foi estabelecida neste ponto devido as tentativas de uma aproximação mais acentuada terem causado erros nos cálculos teóricos.

Por outro lado, com o afastamento do oxigênio molecular do complexo de Fe(II)TAA, observou-se que houve a quebra da ligação Fe-O em um ponto que a energia era de -1187,1436 hartree, vide Figura 16. Em outro contexto, a medida que o oxigênio se afastava, o centro metálico voltava para o plano N_4 .

A mesma análise não foi realizada para o *aduto* de Mn(II)TAA- O_2 , pois a forma de adsorção do oxigênio molecular adotada para este complexo, não permite realizar o mesmo procedimento de cálculo como foi feito para o complexo de Fe(II)TAA- O_2 .

5.0 CONCLUSÕES

Os resultados dos cálculos através de DFT, mostraram ser satisfatórios para estudar as propriedades geométricas e energéticas do complexo de Fe(II)TAA e Mn(II)TAA, visto que, se obteve uma boa aproximação das distâncias e ângulos de ligação em comparação com dados experimentais. Neste sentido, também foi possível relacionar, através dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO), um indicativo de reatividade e/ou estabilidade, relacionado com o conceito de dureza de Person, ou seja, quanto maior o gap desses orbitais, mais dura é a espécie, isto é, mais estável e quanto menor a dureza, mais instável será a espécie.

Apesar de termos encontrado uma maior energia do HOMO para o complexo de Mn(II)TAA, que poderia lhe conferir uma maior atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio, após a interação dos complexos com o oxigênio observamos que o Fe(II)TAA apresentou uma maior energia de ligação e uma menor frequência vibracional na ligação O-O, caracterizando a este uma maior atividade catalítica em comparação ao Mn(II)TAA. Dessa forma, não basta apenas calcular a diferença de energia dos orbitais de fronteira para determinar o caráter catalítico, deve-se levar em conta outros fatores, como: ordem de ligação, frequências vibracionais, energia de ligação, etc... assim como foi observado nos resultados deste trabalho.

A análise das cargas de Mulliken também revelou que existe transferência de carga dos centros metálicos de Mn e Fe para o oxigênio adsorvido, mostrando assim, que de fato ocorre a ligação.

A curva de superfície de energia potencial, construída para o complexo de Fe(II)TAA-O₂, permitiu a observação da existência de um ponto de equilíbrio para a adsorção de oxigênio, além de um ponto para adsorção limite e outro onde ocorre a quebra da ligação Fe-O.

REFERÊNCIAS

ADZIC, R. in: J. Lipkouski, P. N. Ross (Eds.), **Electrocatalysis**, Wiley-VCH, New York, p.209,1998.

AZUMA, N. TANI, H; OZAWA, T.; NIIDA, H.; TAJIMA, K.; SAKATA, K., a crystal modification of dibenzo[bi][1.4,8,11]tetraaza[14]annulene - x-ray molecular-structure and proton tautomerism of the highly pi-conjugated form, **Journal of the Chemical Society**, v. 1, p. 343-348, 1995.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**. v. 38, p. 3098-3100, 1988.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry 3: the role of exact exchange. **J. Chem. Phys.** v. 98, p. 5648-5652, 1993.

BEDEN, B., LAMY, C. Electro-oxidation of small organic molecules. **New York, Plenum**, v. 22, p. 97, 1992 (Modern Aspects of Electrochemistry).

BELANZONI, P.; ROSI, M.; SGAMELLOTTI, A. A theoretical analysis of [M(tm₄aa)] and [M(acacen)] fragments employed in the organometallic chemistry of early transition metals, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 648, p. 14-26, 2002.

BELL, S.; CRAYSTON, J. A.; DINES, T. J.; AND ELLAHI, S. B., Resonance Raman, Surface-Enhanced Resonance Raman, Infrared, and *ab Initio* Vibrational Spectroscopic Study of Tetraazaannulenes, **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 5252-5260, 1996.

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

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

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

CEPERLEY, D. M. e ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review**, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.

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

CHAVES, J. A. P; ARAÚJO, M. F. A.; VARELA JÚNIOR, J. de J. G.; TANAKA, A. A. Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro, **Eclética Química**, v.28, p.9-20, 2003.

COEDKEN, V. L.; PLUTH, J. J.; PENG, S.M.; BURSTEN, B. Structure Relationships between the Four-Coordinate, $S = 1$, Macrocyclic Complex, $[\text{Fe}(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4)]$, and the Neutral Ligand, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$. **Journal of the American Chemical Society**. Dez. 1976.
DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V.; BOCKRIS, J. O. M. Mechanism of Oxygen Reduction Related to Electronic Structure of Gold-Palladium Alloy, **Journal of Physical Chemistry**, v.71, p.2471-2472, 1967.

DELGADO, R. FÉLIX, V; LIMA, L. M.; PRICE, D. W. Metal complexes of cyclen and cyclam derivatives useful for medical applications: a discussion based on thermodynamic stability constants and structural data, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 26, p. 2734-2745, 2007.

DEMERICI, U.B., Direct borohydride fuel cell: Main issues met by the membrane-electrodes-assembly and potential solutions. **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 676-687, 2007.

EILMES, J.; MICHALSKI, O.; WOZNIAK, K.. New chiral receptors based on dibenzotetraaza[14]annulenes, **Inorganica Chimica Acta**, v. 317, p. 103-113, 2001.
FENG,X.T; YU, J.G;LEI, M. FANG, W.H; LIU, S. Toward Understanding Metal-Binding Specificity of Porphyrin: A Conceptual Density Functional Theory Study. v.113, p. 13381-13389, 2009.

FREDERMANN, G. R.; NAKAGAKI, S.; MOTTA NETO, J. D. Semiempirical calculations on the redox potentials and electronic absorption spectrum of tetraazaannulenes, **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 539, p. 127-133, 2001.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A., JR.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.;

MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P.M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. **Gaussian 09, Revision A.1**; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2009.

FUCHS, M.; BOCKSTEDTE, M.; PEHLKE, E. e SCHEFFLER, M. Pseudopotential study of Binding Properties of Solids within Generalized Gradient Approximations: The Role of Core-Valence Exchange Correlation. **Physical Review B**, v. 57, n. 4, p. 2134-2145, 1998.

GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS, P.N. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1825-1832, 1994.

GAWINKOWSKI, S.; EILMES, J.; WALUK, J. Structure, vibrations, and hydrogen bond parameters of dibenzotetraaza[14]annulene, **Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)**, v. 976, p. 215-225, 2010.

GLOLIK, J.; ZWOLIŃSKI, J.; SIEROŃ, L; EILMES, J. Lacunar derivatives of dibenzotetraaza[14]annulene: synthesis and crystal structure of new receptors produced via bis-alkylation of the macrocyclic precursor, **Tetrahedron**, v. 67, p. 2623-2632, 2011.

GOEDKEN, V.L.; PLUTH, J.J.; PENG, S-M; BURSTEN, B. Struture Relationships between the Four-Coordinate, S = 1, Maacrocyclic Complex, [Fe(C₂₂H₂₂N₄)], and the Neutral Ligand, C₂₂H₂₄N₄. **Journal of the A.Chemical Society**, v.98, p. 8014-8021, 1976.

GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis and Environmental Pollution. **Química Nova**, v.23, p. 262-265, 2000.

HAILE, S. M.; BOYSEN, D. A.; CHISTOLM, C. R. I.; MERIE, R. B., Solid acids as fuel cell electrolytes. **Nature**, v.410, p.910-912, 2001.

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

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **J. Chem. Phys.** v. 82, p. 270-283, 1985.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Physical Review B**, 1964, 136, B864.

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

JONES, D. R.; SUMMERVILLE, D.A.; BASOLO, F. Synthetic Oxygen carriers Related to Biological Systems. **Chemical Reviews**, v.79, p. 139-180, 1979.

KETTLE, S.F.A.A. **Physical inorganic chemistry: a coordination chemistry approach**. 2.ed. New York: Oxford, 1998. p.123-129.

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

KOHN, W. ;SHAM, L.J. Self-consistent equations including Exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, 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.D. **Química inorgânica: não tão concisa**. 5.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p.110-111.

LI T.; BALBUENA, B.P. Computational Studies of the Interactions of Oxygen with Platinum Clusters. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 9943-9952, 2001.

LI, W.; WANG, Y.; YANG, L.; SZEGHALMI, A.; YE, Y.; MA, J.; LUO, M.; HU, J.; KIELFER, W. Spectroscopic and computational studies on self-assembly complexes of bis(pyrrol-2-ylmethyleneamine) ligands linked by alkyl spacers with Cu(II). **J. Raman Spectrosc.** v. 38, p. 438-495, 2007.

LIAO, M-S.; SCHEINER, S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn. **Journal of Chemical Physics**. v.17, n.1, p. 205-218, 2002.

LIEB, E. H. e SIMON, B. The Thomas-Fermi Theory of Atoms, Molecules and Solids. **Advances in Mathematics**, v. 23, n. 1, p. 22-116, 1977.

LU, Q.; LU, Y; WANG, J. DFT Study of Iron Tetraphenylporphyrin Chloride and Iron Pentafluorophenylporphyrin Chloride. **Chinese Physical Society**. 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.

LUKES, P.J.; MCGREGOR, A. C.; CRAYSTON, J. A., Electrochemistry of planar cobalt(II) and nickel(II) tetraaza[14]annulene complexes, **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 4697-4699, 1992.

MCWEENY, R.; SUTCLIFFE, B.T. **Methods of molecular quantum mechanics**. p. 690, London: Academic Press, 1969

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

MOUNTFORD, P. **Chemical Society Reviews**, v. 27, p. 105-115, 1998.

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

PANCHENKO, Y. N. Scaling of quantum-mechanical molecular force fields. **Russ. Chem. Bull.** v. 45, p. 753-760, 1996.

PARR, R.G. e YANG, W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1989. 352 p.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry. **Inorg. Chem.**, v. 27, p.734-740, 1988.

PEARSON, R. G. Absolute hardness: Comparison parameter to absolute electronegativity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, p. 7512-7516, 1983.

PERDEW, J. P. e ZUNGER, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P.; BURKE, K. e ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

PRONIEWICZ, L. M.; PAENG, I. R.; NAKAMOTO, K. Resonance Raman Spectra of Two Isomeric Dioxygen Adducts of Iron(II) Porphyrins and .pi.- Cation Radical and Nonradical Oxoferryl Porphyrins Produced in Dioxygen Matrixes: Simultaneous Observation of More than Seven Oxygen Isotope Sensitive Bands. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, p. 3294 – 3303, 1991.

RAMOS, S.C.J.; HOLLAUER, E. **O modelo AM1 na previsão de frequências vibracionais**. v.5, p. 684-691, 1999.

ROVIRA, C; KUNC, K; HUTTLER, J.; BALLONE, P.; PARRINELLO, M. Equilibrium Geometries and Electronic Structure of Iron-Porphyrin Complexes: A Density Functional Study. **American Chemical Society**. v.101, p. 8914-8925, 1997.

SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semiempirical scale factors. **J. Chem. Phys.** v. 100, p. 16502-16513, 1996.

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

SHI, Z.; ZHANG, J. Density Functional Theory Study of Transitional Metal Macrocyclic Complexes Dioxygen-Binding Abilities and Their Catalytic Activities toward Oxygen Reduction Reaction. **J. Phys. Chem.** v.111, p.7084-7090, 2007.

SUN, S.; JIANG, N. XIA, D. Density Functional Theory Study of the Oxygen Reduction Reaction on Metalloporphyrins and Metallophthalocyanines. **The Journal Physical Chemistry**. 2011.

SUN, Y.; CHEN, K.; JIA, L.; LI, H. Toward understanding macrocycle specificity of iron on the dioxygen-binding ability: a theoretical study. **Phys. Chem.** v. 13. p. 13800-13808, 2011.

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

TABSUSHI, I.; KUGIMIYA, S.; KINNAIRD, M.G.; SASAKI, T.J. Artificial allosteric system. 2. Cooperative 1-methylimidazole binding to an artificial allosteric system, zinc-gable porphyrin-dipyridylmethane complex. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, p. 4192 – 4199, 1985.

TANAKA, A. A.; FIERRO, C.; SCHERSON, D. A.; YEAGER, E. Oxygen reduction on adsorbed iron tetrapyrrolineporphyrine, **Material Chemistry and Physics**, V.22 (3-4), P.431-456, 1989.

TANAKA, A. A.; FIERRO, C.; SCHERSON, D.; YEAGER, E., Electrocatalytic aspects of iron phthalocyanine and its mu-oxo derivatives dispersed on high surface area carbon, **Journal of Physical Chemistry**, v. 91 (14), P. 3799 - 3807, 1987.

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

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, EDUSP, São Paulo, 1998.

UEHLING, E. A. e UHLENBECK, G. E. Transport Phenomena in Einstein-Bose and Fermi-Dirac Gases. **Physical Review**, v. 43, n. 7, p. 552-561, 1933.

URBAN, M. W.; NAKAMOTO, K.; BASOLO, F. Infrared Spectra of Molecular Oxygen Adducts of (Tetraphenylporphyrinato) manganese(II) in Argon Matrices. **Inorg. Chem.** v.21, p. 3406-3408, 1982.

URBAN, M.W.; NAKAMOTO, K.; BASOLO, F. Infrared Spectra of Molecular Oxygen Adducts of (Tetraphenylporphyrinato)manganese(II) in Argon Matrices. **Inorg. Chem.** v.21, p. 3406-3408, 1982.

VAN DER PUTTEN, A.; ELZING, A. ;VISSCHER, W.; BARENDRECHT, E. Redox potential and electrocatalysis of O₂ reduction on transition metal chelates, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 221, p. 95-104, 1987.

VIANA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. Livraria da Física: São Paulo, 2004.

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

WEISS, M. C.; GORDON, G.; GOEDKEN, V. L. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 305-310, 1977.

WEISS, M.C; GOEDKEN, V.L. Crystal and Molecular Structure of the Five-Coordinate Mn(III) Macrocyclic Complex (7,16-Dihydro-6,8,15,17-tetramethyldibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato) - (isothiocyanato) manganese (III). *Inorganic Chemistry, Vol. 18, No. 2*, p. 274-279, 1979.

YEAGER, E. B. Dioxygen electrocatalysis – mechanisms in relation to catalyst structure, **Journal of Molecular Catalysis**, v. 38, p. 5-25, 1986.

YEAGER, E. B. Electrocatalysts for O₂ reduction, **Electrochimica Acta**, v. 29, p.1527-1537, 1984.

ZAGAL, J. H., GULPI, M., ISAACAS, M., CARDENAS, G. AGUIRRE, M. J., Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic

properties of metallophthalocyanines, **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1349-1357, 1998.

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

ZAGAL, J. H.; CARDENAS-JIRON, G. I. Reactivity of immobilized cobalt phthlocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness. **J. Electroanal. Chem.**, v. 489, p. 96-100, 2000.

ZAGAL, J.H. Metallophthalocyanines as Catalyts in Elecgtrochemical Reactions. **Coor. Chem. Rev.** v.119, 89-136, 1992.