

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

NATANAEL DE SOUSA SOUSA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO CATALISADA POR
COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS COM DIFERENTES CENTROS
METÁLICOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

**São Luís
2013**

NATANAEL DE SOUSA SOUSA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO CATALISADA POR
COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS COM DIFERENTES CENTROS
METÁLICOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

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

São Luís

2013

NATANAEL DE SOUSA SOUSA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO CATALISADA POR
COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS COM DIFERENTES CENTROS
METÁLICOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

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

Aprovado em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Roberto Batista de Lima (Orientador)

Doutor em Físico-Química

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Co-orientador)

Doutor em Físico-Química

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

Doutor em Físico-Química

Universidade de São Paulo - USP

DEDICATÓRIA

A Deus, que por sua infinita benevolência, dar-me forças para alcançar meus objetivos.

À minha mãe Maria Bernadete, que me trouxe ao mundo, me ensinou a viver com sabedoria e me propiciou educação para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

À Luciane Soares, minha companheira, que me ajudou em minhas dificuldades, me deu força e incentivos para que eu terminasse este trabalho.

A meu pai, Pedro Linhares, que tem sido meu amigo, meu companheiro e me dado força para enfrentar os desafios da vida.

E a meu filho Davi William, que há um ano trouxe um novo sentido à minha vida e mostrou-me novos meios de ser feliz.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e suas maravilhas.

Ao Prof. Dr. Roberto Batista de Lima, 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 minha aprendizagem, ter sido amigo, além de ser um exemplo de garra e dedicação, buscando sempre ajudar quem precisa.

Aos colegas e amigos, fora da universidade, que me apoiaram e ensinaram muito sobre a vida e como proceder, durante minha formação.

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

A todos os meus amigos do programa de pós-graduação em química que contribuíram diretamente e indiretamente para a realização deste trabalho.

A UFMA pelo espaço concedido.

A CAPES 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

No presente trabalho fez-se um estudo quântico teórico em nível DFT, utilizando-se o programa Gaussian 09, para verificar parâmetros como: distâncias e ângulos de ligação, configuração eletrônica, energia de interação e frequências vibracionais para os complexos dibenzotetraaza[14]anuleno de metais da primeira fila de transição $M^{II}(\text{DBTAA})$, e seus diferentes estados de spin, para verificar seu potencial catalítico frente a reação de redução de oxigênio. Utilizou-se B3LYP, com os conjuntos de base Lanl2DZ, utilizado para os metais de transição e 6-31G*, para os demais átomos. Os cálculos mostraram que os complexos dos metais Ti, V e Cr apresentam-se mais estáveis em spin alto, enquanto o Mn e Fe em spin intermediário e Co, Ni, Cu e Zn em spin baixo. A energia de interação e o gap HOMO-LUMO dos complexos foram calculados, para estimar a estabilidade e reatividade dos complexos, em que se pode observar que a estabilidade aumenta com o número atômico do centro metálico, de acordo com a série proposta por Irving-Williams, apresentando o Ni(DBTAA) como mais estável e o Ti(DBTAA) como o mais reativo do grupo estudado.

Palavras-chave: DFT, dibenzotetraaza[14]anuleno, complexos macrocíclos de metais de transição, reação de redução de oxigênio.

ABSTRACT

In the present work it was made a theoretical quantum study in level DFT, being used the program Gaussian 09, to verify parameters as: distances and bond angles, electronic configuration, interaction energy and vibrational frequencies for the compounds dibenzotetraaza[14]anulele of first transition line metals $M^{II}(\text{DBTAA})$, and their different spin states, to verify their catalytic potential front the oxygen reduction reaction. Used the basis sets B3LYP with Lanl2DZ, used for transition metals and 6-31G*, for others atoms. Calculations showed that compounds of Ti, V and Cr come stable in high-spin, while Mn and Fe in Spin middleman and Co, Ni, Cu and Zn in low-spin. Interaction energy and gap HOMO-LUMO were performed, which show that stability increases with atomic number of the metal, in agreement with the Irving-Williams's series, presenting Ni(DBTAA) as stableer and Ti(DBTAA) as the more reagent of the group.

Key words:DFT, dibenzotetraaza [14]anulene, macrocyclic complexes of transition metals oxygen reaction reduction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Modelos de adsorção de oxigênio molecular na superfície do metal.....	17
Figura 2	Estrutura implementadas na formação do complexo dibenzotetraaza[14]anuleno de Níquel (II), Ni(DBTAA).....	21
Figura 3	Orbitais 3d dispostos sob um campo octaédrico.....	22
Figura 4	Níveis de energia dos orbitais d em um arranjo ctaédrico.....	23
Figura 5	Distorção tetragonal num complexo quadrado planar.....	23
Figura 6	Possibilidades de (a) spin alto e (b) spin baixo para os complexos octaédricos de $d^4 - d^7$ elétrons.....	25
Figura 7	Esquema representativo do ciclo de autoconsistência.....	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.....	36
Figura 9	Estrutura do ligante dibenzotetraaza[14]anuleno H_2DBTAA	37
Figura 10	Estrutura do dibenzotetraaza[14]anuleno de Cobre (II), Cu(DBTAA).....	37
Figura 11	Estrutura do Fe(DBTAA) (a) mostrando as ligações Fe-N orientadas entre os eixos x e y e extrutura da FeP extraída do artigo de Groenhof (b).....	42
Figura 12	Diagrama quantitativo de orbitaisatômicosdos centros metálicos dos complexos M(DBTAA).....	46
Figura 13	Distância entre metal-nitrogênio em função do número atômico para os complexos M(DBTAA).....	49
Figura 14	Energia de interação entre metal-ligante em função do número atômico para os complexos M (DBTAA).....	52
Figura 15	Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos complexosM(DBTAA).....	60
Figura 16	Diagrama energético para os elétrons alpha (α) dos cinco primeiros orbitais para os complexos M (DBTAA).....	61
Figura 17	Diagrama energético para os elétrons beta (β) dos cinco primeiros orbitais para os complexos M (DBTAA).....	61
Figura 18	Estrutura doTiDBTAA (a) (modelo Griffith), FeDBTAA (b) (modelo Pauling) e MnDBTAA (c) (modelo Griffith) com oxigênio adsorvido.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para o complexo [Ni(II)(DBTAA)].	38
Tabela 2	Multiplicidades ($2S + 1$), energia total (E_T) e energia relativa (ΔE) para os complexos [M(DBTAA)].	41
Tabela 3	Configuração eletrônica para a multiplicidade mais estável dos complexos [M(DBTAA)].	43
Tabela 4	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 M(DBTAA).	47
Tabela 5	Estrutura otimizada e distância entre nitrogênios do ligante livre, calculado com a metodologia B3LYP/6-31G* .	50
Tabela 6	Cálculo da Energia de Interação (E_{int}) dos complexos [M(DBTAA)] em todas suas multiplicidades com teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* .	51
Tabela 7	Multiplicidade mais estável, simetria e momento dipolo calculado em teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para os complexos M (DBTAA).	53
Tabela 8	Frequências vibracionais (cm^{-1}) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para os complexos [MTAA].	54
Tabela 9	Multiplicidade e parâmetros estruturais, de Ti(II)DBTAA-O _{2(ads)} , 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* .	64
Tabela 10	Frequências vibracionais e energia de ligação E_{lig} deTi(II)TAA-O ₂ , 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* .	66
Tabela 11	Cargas atômicas de Mulliken para os complexos Ti(II)DBTAA, Fe(II)DBTAA, Mn(II)DBTAA, Ti(II)DBTAA-O ₂ Fe(II)DBTAA-O ₂ e Mn(II)DBTAA-O ₂ .	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Célula a Combustível e da Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	13
1.2 O uso de complexos macrociclos para a RRO	18
1.3 Os tetraazamacrociclos	19
1.4 A teoria do campo ligante	22
1.5 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	25
1.5.1 Os Teorema de Hohenberg e Kohn	27
1.5.2 O método de Kohn–Sham	28
1.5.3 Aproximação de Densidade Local (LDA)	31
1.5.4 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)	32
2 OBJETIVO	34
2.1 Objetivo Geral	34
2.2 Objetivos Específicos	34
3 DETALHES COMPUTACIONAIS	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Estabilidade e parâmetros geométricos	39
4.2. Estrutura do ligante e energia de interação (E_{int})	49
4.3 Análise da Estrutura, Momento Dipolo e Simetria	52
4.4 Análise dos modos vibracionais de infravermelho (M-N)	54
4.5 Análise dos orbitais moleculares de fronteira	55
4.6 Interação com Oxigênio Molecular	62
5 CONCLUSÃO	68
REFÊRENCIAS	70
APÊNDICE	77

1 INTRODUÇÃO

Os compostos macrociclos têm despertado grande interesse, pois o ligante, quando coordenado a centros metálicos, confere a espécie formada características específicas diferentes de sistemas similares (de cadeia aberta) com maior força de campo ligante, elevada constante termodinâmica destes complexos (efeito macrocíclico), aliados a maior estabilidade cinética. Essas propriedades estão relacionadas principalmente à rigidez do ciclo, tamanho da cavidade do ligante, tamanho do metal, bem como da existências de substituintes ligados aos átomos doadores (WEATHERB, 1970; HINZ, 1974a; HINZ, 1974b; CASTRO-SOTO, 2004).

Um fator decisivo para aumentar o interesse pela química dos complexos macrocíclicos foi a descoberta da ocorrência de ligantes macrocíclicos nas estruturas de um grande número de complexos naturais de importância biológica, indicando que há significativas vantagens na estrutura com ligantes macrocíclicos. Assim, muitas atividades biológicas no organismo têm a participação de complexos macrocíclicos, tais como, transporte de oxigênio e catálise enzimática. Por isso, atualmente, diversas ramificações no estudo do comportamento dessas espécies no organismo são abordadas na literatura (BERNHARDT, 1990; ROCA-SABIO, 1974; CHRISTEN, 2011).

Neste sentido, a maior aplicação dos ligantes macrocíclicos está associada à sua habilidade em complexar íons metálicos, tornando-se fundamental o desenho e a síntese de ligantes macrocíclicos que sejam capazes de discriminar os diferentes íons. Esta habilidade de seleção de metais por ligantes é influenciada pelo tamanho da cavidade disponível para o íon metálico, pela natureza e arranjo dos átomos doadores. Assim, existe uma contínua necessidade de investigação das propriedades de coordenação de novos agentes ligantes macrocíclicos (HANCOCK, 1972; HANCOCK, 1986; HUNG, 1977).

A estabilidade termodinâmica de um complexo entre um ligante macrocíclico e um cátion metálico é determinada por dois fatores preponderantes às interações eletrônicas (HUHEEY, 1993; PEARSON, 1990) e estéricas (KUKSA, 2000; ARCHIBALD, 2011). Do ponto de vista das interações eletrônicas podem ser essencialmente de dois tipos: eletrostáticas e sobreposição de orbitais.

A primeira é observada principalmente entre espécies duras, ligantes contendo átomos muito eletronegativos, como o oxigênio, e cátions com orbitais *d* com alta energia, tais como os cátions de metais dos grupos 1 e 2. Já a sobreposição de orbitais envolve principalmente ligantes básicos, contendo átomos de nitrogênio, e metais de transição com orbitais *d* disponíveis de baixa energia (HUHEEY, 1993; PEARSON, 1990).

Quanto aos requerimentos estéricos, são relevantes os seguintes aspectos: i) tamanho do cátion, ii) tamanho da cavidade do anel macrocíclico e iii) a densidade de carga sobre os ligantes. Assim, cátions menores são complexados preferencialmente por ligantes contendo um pequeno número de coordenação. Por sua vez, os cátions maiores são complexados de forma mais intensa por agentes que possuam vários átomos para a coordenação (KUKSA, 2000; ARCHIBALD, 2011). Com relação ao tamanho da cavidade do macrociclo, os anéis menores têm dificuldade em complexar íons metálicos maiores, já os anéis maiores, por sua vez, tem baixa capacidade em coordenar cátions pequenos que formam complexos com número de coordenação baixo (KUKSA, 2000; ARCHIBALD, 2011).

1.1 Célula 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. O combustível que tem apresentado maior interesse prático é o hidrogênio, porém células a combustível que utilizam diretamente metanol e etanol têm sido estudadas, 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.

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

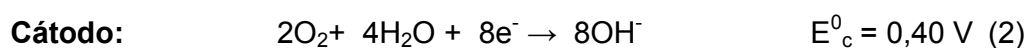
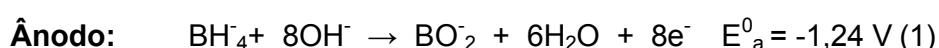
- I. **Células Alcalinas (AFC):** operam em temperaturas desde a ambiente até cerca de 120 °C, sendo adequadas para aplicações onde se dispõe de hidrogênio puro ou purificado onde se requer alta densidade de potência, como em veículos elétricos.
- II. **Eletrólito Polimérico (PEMFC):** as características são similares às da célula alcalina, com vantagem de não exigirem combustível puro e com desvantagem de serem menos eficientes e de exigirem metais nobres nos eletrodos.
- III. **Ácido Fosfórico (PAFC):** operam em temperaturas da ordem de 200 °C e são mais adequadas para aplicações estacionárias em centros integrados (200 kW).
- IV. **Carbonato Fundido (MCFC):** operam em temperaturas da ordem de 600 °C, sendo mais adequadas para aplicações estacionárias em larga escala (MW).
- V. **Óxidos Sólidos (SOFC):** operam em temperaturas da ordem de 1000 °C e também se destinam a aplicações estacionárias.

Com a tecnologia atual, o hidrogênio apresenta alguns inconvenientes operacionais e de 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).

Recentemente, pesquisas realizadas por diversos grupos tem mostrado a possibilidade de utilização do ânion boroidreto como combustível para serem aplicados diretamente em células a combustível alcalinas (AMEDOLA, 1999; LI, 2003; LI, 2005; PONCE, 2006; DEMERICI, 2007) . Sendo assim, a célula a combustível de boroidreto direto (Direct Borohydride Fuel Cell - DBFC) apresenta-se como alternativa, com diversas vantagens para aplicações diretas: alta voltagem teórica de 1.64V, cinética de reação mais rápida comparando com células a combustível ácidas, por ser sólido, o boroidreto de sódio NaBH_4 tem facilidade de armazenamento e distribuição do combustível, e estabilidade química na presença de ar. Como pode ser visto, a célula a combustível de boroidreto direto apresenta diversos requisitos para sua utilização em aparelhos portáteis.

A DBFC apresenta reações eletroquímicas complexas, devido a alta reatividade do boroidreto principalmente em meio aquoso e ácido, por esse motivo, as soluções alcalinas são utilizadas como eletrólitos evitando a reação de hidrólise do combustível. Abaixo são descritas as reações da célula:



Onde E_a^0 é o potencial do anodo, E_c^0 o potencial do catodo e E^0 a força eletromotriz da célula. Pode-se observar de forma impressionante que apenas um íon de boroidreto, BH_4^- , possa gerar oito elétrons e que a força eletromotriz de 1,64 V,

enquanto que a PEMFC e a DMFC é 1.33 V e 1.35 V maior que ambas, respectivamente.

A reação de redução de oxigênio (RRO), reação 2, 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):

1 Mecanismo Direto:



2 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, como visto na Figura 1 (DEMERICI, 2007 ; YEAGER, 1984; YEAGER, 1986; ASZIC, 1998; TICIANELLI, 1998).

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

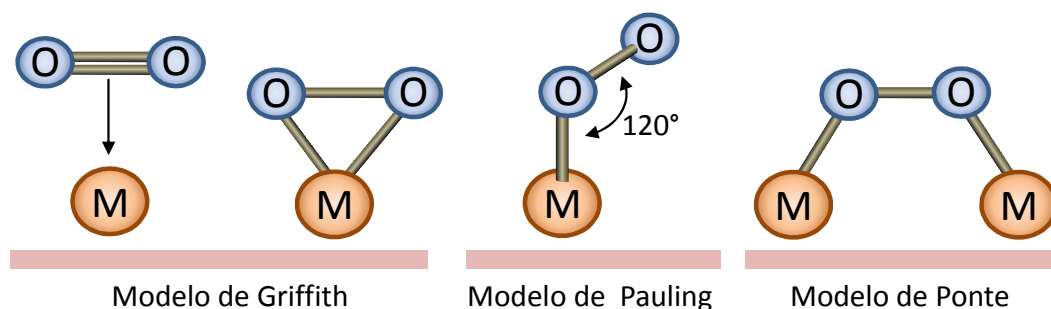


Figura 1: Modelos de adsorção de oxigênio molecular na superfície do metal.

Estas formas de adsorção poderão estar ocorrendo simultaneamente e a preponderância de uma forma sobre a outra 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:

A primeira, onde ocorre a adsorção do O_2 na superfície:



e a segunda, uma etapa eletroquímica dada por:



Em eletrólitos ácidos e alcalinos, platina é considerada o melhor catalisador para a redução de oxigênio, tanto em termos de menores sobrepotenciais desejados quanto em relação à estabilidade requerida em 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. 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 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 macrocíclos para a RRO

O estudo de ligantes macrocíclos 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 macrocíclos (DELGADO, 2007; BUSCH, 1993; WAINWRIGHT, 1997; LUCKAY, 1991; CHANDRA, 2010).

Estudos envolvendo macrocíclos de metais de transição, particularmente, metaloftalcianinas 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 aplicando métodos semi-empíricos 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:

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

onde $\varepsilon_{LUMO/R}$ é a energia do LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) do receptor e $\varepsilon_{HOMO/D}$ 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), têm sido alvo de muitos estudos no campo experimental e teórico.

1.3 Os tetraazamacrociclos

Diversos trabalhos têm sido publicados nos últimos anos, com estudos experimentais e teóricos de compostos macrocíclico como as porfirinas, ftalocianinas e outros (HAY, P. J.; WADT, W. R, 1985a; HAY, P. J.; WADT, W. R, 1985b; HAY, P. J.; WADT, W. R, 1985c). Dentre os macrociclos, sistemas que contêm o dibenzotetraaza[14]anuleno (DBTAA), têm sido largamente estudados, desde que este foi sintetizado e pela primeira vez caracterizado cristalograficamente via Raio-X, em 1969 por Jager e Anorg (EILMES, 2001). E assim, nos últimos 40 anos, trabalhos inovadores têm sido publicados nesta área (GLOLIK, 2011; VAN DER PUTTEN, 1987), como a síntese de derivados de TAA com metais de transição, devido à sua vasta aplicabilidade química e a facilidade de síntese.

Assim, o dibenzotetraaza[14]anuleno parece ser especialmente atraente, já que é conhecido por ser altamente reativa nas posições meso do anel macrocíclico (AZUMA, 1995) e, portanto, bem adequado para a 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, et al, 1977).

Recentemente, o estudo teórico do (DBTAA) e ligantes semelhantes coordenados a metais da primeira e segunda fila de transição tem adquirido espaço na literatura, tais com: a) o estudo de oxa-azamacrocíclis com os metais Fe, Ni, Co, Ru, Rh e Pd, mostrado por Lima e colaboradores em 2012 (2012), em que observa que a energia de ligação (metal-ligante) cresce com o número atômico do metal e que os complexos estudados apresentaram conformação octaédrica, exceto para o Pd e Rh; b) o estudo das metaloporfirinas de toda a primeira fila de metais de transição como apresenta Charkin *et al* (2008), estudando o equilíbrio geométrico, a energia relativa e frequências vibracionais das porfirinas tetra, penta e hexa-coordenadas à metais de transição; c) das tetrafenilporfirinas, em que Liao e colaboradores (2002) elucidam os estados fundamentais destas com vários estados de oxidação, ligadas aos metais de d^6 a d^{10} ; o estudo teórico da bacterioclorina com os íons de Mn ao Zn em que Petit (2005) e colaboradores estudam a atividade destas moléculas em aplicações fototerápicas. Além dos estudos com DBTAA, como publicou Whyte *et al* (2012) ao tratar das propriedades magnéticas e aplicação em transistores do DBTAA.

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, como ilustrado no esquema da Figura 2, com a reação de complexação do Níquel ao DBTAA, sabe-se que os tetraazamacrocíclis 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), que relacionado à conjugação do sistema no que diz respeito à expansão e contração

radial dos doadores do N₄, juntamente com as exigências estéricas dos variados raios dos metais, como Ferro (SUSTMANN, 2007), Cobalto (MIRY, 2000), Cobre (KIM, 2004) e Níquel (SHEN, 2008; NIASARI, 2008), pode levar a coordenação com alta reatividade.

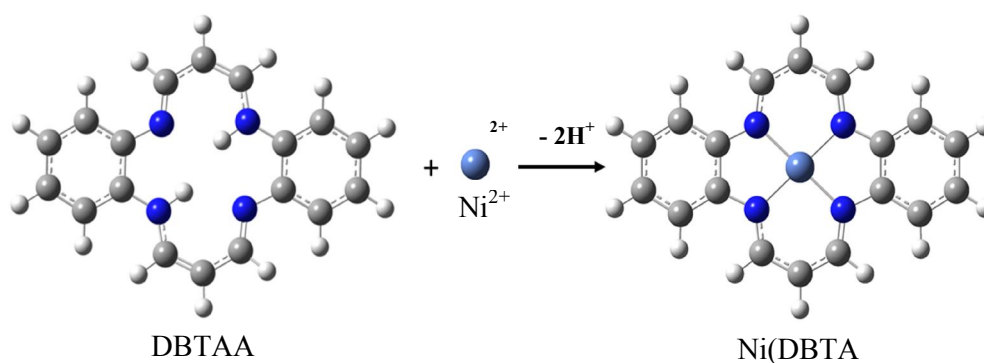


Figura 2 – Estrutura implementadas na formação do complexo dibenzotetraaza[14]anuleno de Níquel (II), Ni(DBTAA).

Sendo assim, o interesse em complexos de metal de transição tem-se centrado tetraaza[14]anuleno (DBTAA) 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} (DBTAA)] é um complexo mais ativo para redução de oxigênio molecular (O₂), comparado com complexos de porfirimina e ftalocianina de cobalto, catalisando a redução de O₂ para H₂O₂ 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 complexos que utilizam o ligante DBTAA, como os metais bivalentes da primeira fila de transição, considerando o

arranjo quadrado planar. E portanto, um breve comentário sobre a teoria do campo ligante aplicada aos complexos será apresentada a seguir.

1.4 A Teoria do Campo Ligante

Os metais de transição apresentam, além dos orbitais s e p internos, os orbitais d degenerados (de mesma energia) na camada mais externa, os quais estão orientados sobre os eixos ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) ou entre os eixos (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), conforme mostra a Figura 3, onde temos o centro metálico rodeado de 6 ligantes dispostos em um campo octaédrico.

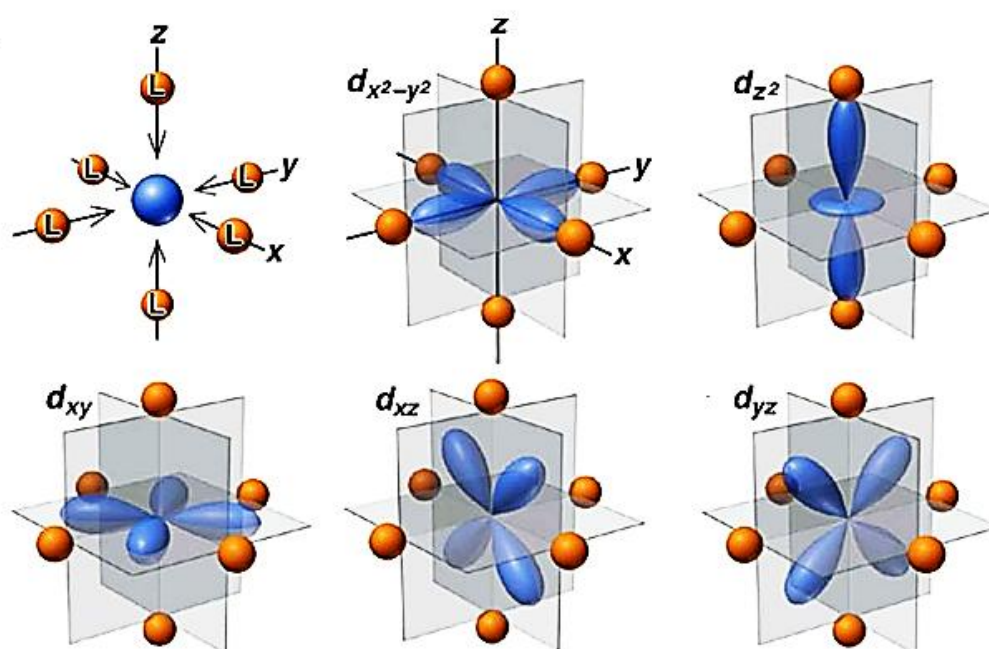


Figura 3 – Orbitais 3d dispostos sob um campo octaédrico

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 .

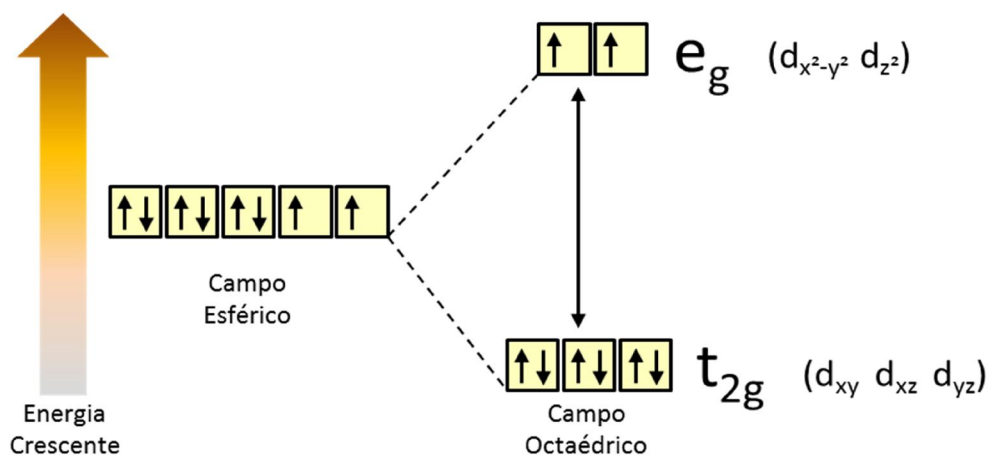


Figura 4—Níveis de energia dos orbitais de um arranjo octaédrico.

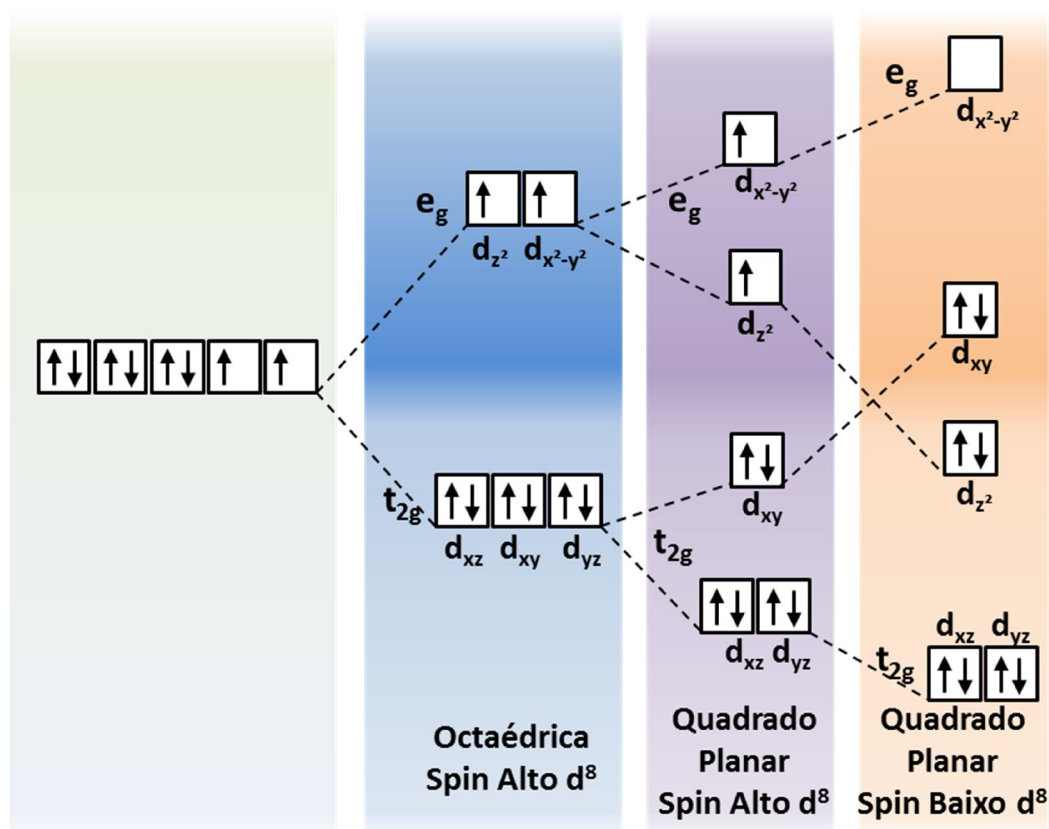
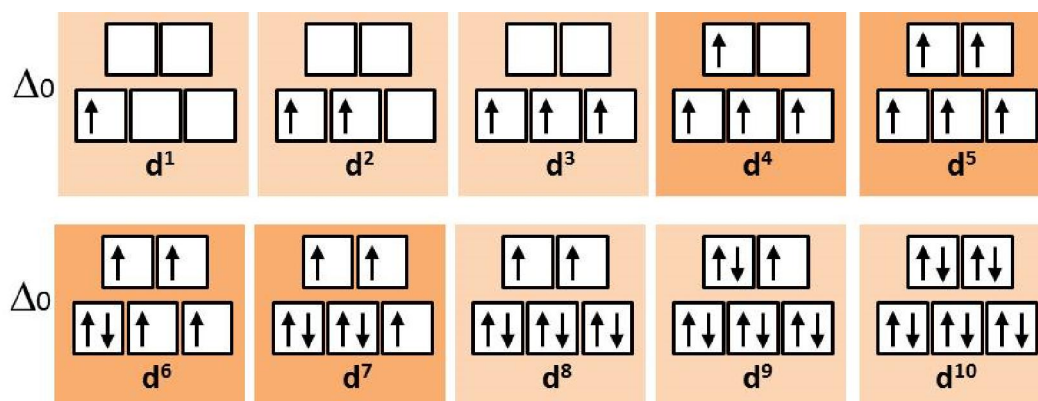


Figura 5 – Distorção tetragonal num complexo quadrado planar com íons de configuração d^8 : a) orbitais e_g com quebra de degenerescência entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , b) orbitais d_{xy} com quebra de degenerescência entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} , c) forte distorção tetragonal provocada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

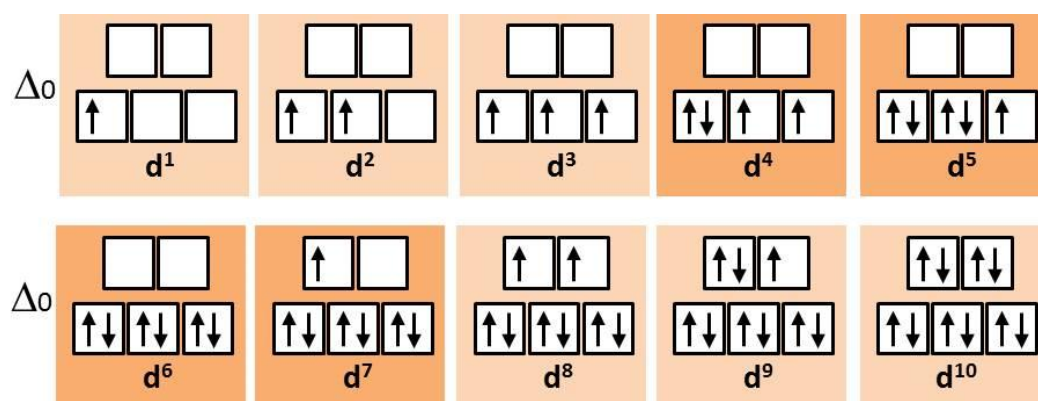
Num complexo octaédrico, os elétrons do ligante podem ser considerados para preencher todos os seis orbitais moleculares ligantes e qualquer elétron do íon metálico ocupa os orbitais ligantes t_{2g} e antiligante e_g . Causam uma grande divisão dos orbitais t_{2g} e e_g . Os ligantes cujos orbitais interajam fortemente com os orbitais do metal e são chamados ligantes de campo forte. 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 2) (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 inter eletrônica entre os elétrons d é pequena. Neste sentido, os elétrons estão espacialmente menos concentrados e a estabilização da troca inter eletrônica 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 3, 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 singleto (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.

1.5 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Muitos estudos têm sido feitos para se determinar de forma precisa as propriedades de sistemas atômicos e moleculares, e estas são obtidas através da solução da equação de Schrodinger. No entanto, sua resolução só é possível para sistemas monoelétrônicos, ou seja, os átomos hidrogenóides. Sendo assim, para sistemas poli-elétrônicos, 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,1977) propuseram um método para resolver problemas de muitos elétrons, sendo este baseado no modelo de Fermi-Dirac (UEHLING, 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, 1964). 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, GAUSSIAN -, dentre outros.

Por outro lado, em 1965, Kohn e Sham (KOHN, 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-Fock, o DFT relaciona-se com a solução exata do problema de muitos elétrons.

1.5.1 Os Teorema de Hohenberg e Kohn

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

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

Onde $v(r)$ 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, 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, 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:

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle \quad (2)$$

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:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (3)$$

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.

1.5.2 O método de Kohn–Sham

O método de Hohenberg e Kohn não desenvolve um procedimento prático para a construção do funcional $F[\rho]$. Nesta vertente, Kohn – Sham resolvem este problema (KOHN, 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, 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:

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (4)$$

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

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5)$$

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 sistemas interagente com

densidade $\rho(r)$. Sendo assim, o funcional de energia do estado de um sistema multieletrônico pode ser escrito

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(r) E_{xc}[\rho] d^3r \quad (6)$$

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

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0 \quad (7)$$

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.

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (8)$$

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

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (9)$$

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

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (10)$$

Com

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (11)$$

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

$$v^{KS}[\rho] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] \quad (12)$$

Dessa forma, v^{KS} depende de ρ e, portanto, as 3 equações acima 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 7.

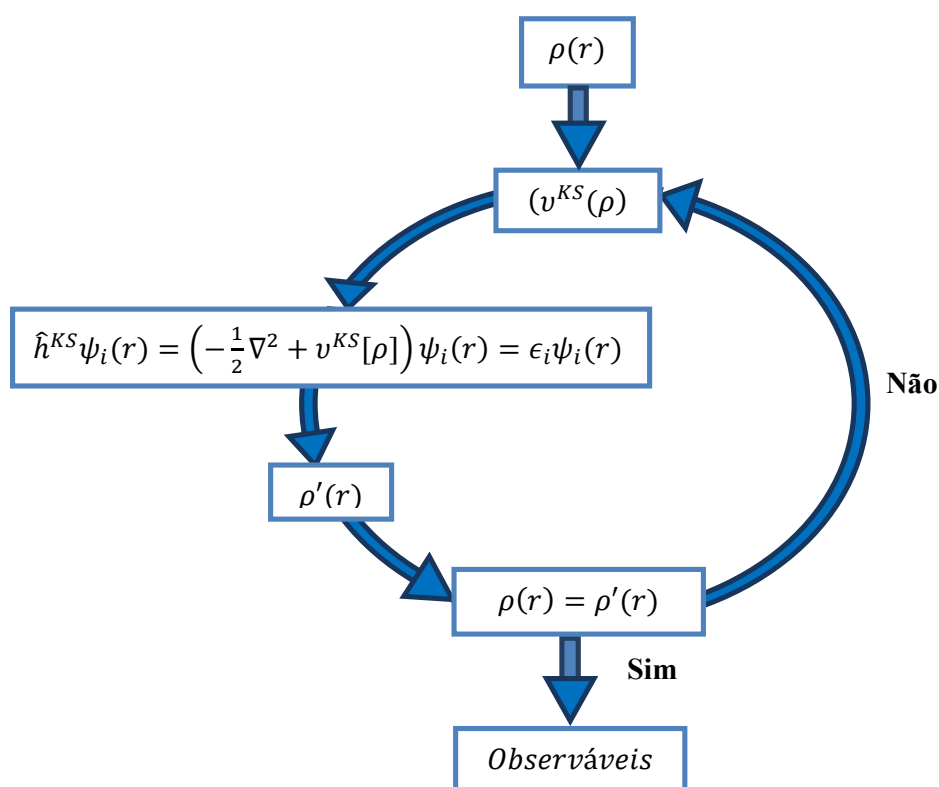


Figura 7– Esquema representativo do ciclo de autoconsistência.

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, e a um termo chamado de potencial de troca-correlação que contém todas as interações de muitos corpos. Essa decomposição é um formalismo exato, mas as expressões exatas 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).

1.5.3 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 $\vec{r}$, $\nu_{xc}(\vec{r})$, 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 $\nu_{xc}(\vec{r})$ depende localmente da densidade no ponto $\vec{r}$. Então:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \nu_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (13)$$

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 e Alder (CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. 1980) e, parametrizado por Perdew e Zunger (PERDEW, J. P.; 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.

1.5.4 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

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 ν_{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 foi usada a versão de Perdew *et al.* (PERDEW, 1996). Nela E_{xc}^{GGA} é escrito assim,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\vec{r}) \nu_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \quad (14)$$

Esta aproximação depende da escolha de $\nu_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais distintos, 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. É importante lembrar que a GGA corrige alguns problemas em relação à LDA, mas isso não é necessariamente válido para todos os sistemas (FUCHS, 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 *et al.* (1988), no mesmo ano.

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x E_X^{B88} + (1 - a_c) E_C^{VWN} + a_c E_C^{LYP} \quad (15)$$

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(1998), E_C^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair(CHEVARY, 1992) no procedimento LSDA e E_C^{LYP} utiliza o funcional de correlação de LYP (LEE, 1988). Os valores das constantes obtidas pelos ajustes com valores experimentais das energias de atomizações moleculares são: $a_0 = 0,20$; $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ (BECKE,1993). 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 deste estudo teórico.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo químico-quântico dos complexos M(DBTAA) formados pelo ligante dibenzotetraaza(14)anuleno (DBTAA), com os metais bivalentes da primeira série de transição: $M^{2+} = Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+} , em nível de teoria do funcional da densidade (DFT), com o auxílio do programa Gaussian 03, com o intuito de verificar as características dos complexos formados, a estrutura mais estável, sua reatividade para adsorção de oxigênio.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar cálculos computacionais para verificar a estabilidade das estruturas dos complexos M(DBTAA) formados com os metais de transição da primeira fila;
- estudar as características estruturais, energéticas e os parâmetros geométricos dos complexos M(DBTAA) e compará-los aos dados experimentais disponíveis na literatura;
- desenvolver cálculos de frequências vibracionais, a fim de caracterizar as atribuições dos modos vibracionais dos sistemas estudados;
- calcular propriedades termodinâmicas, como a energia de interação, com o intuito de estabelecer uma ordem de estabilidade entre os complexos formados pelos íons metálicos ($Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+}).
- Verificar as características químicas da interação dos complexos mais estáveis da série com oxigênio molecular.
- Realizar também estudos sobre os fatores que governam a atividade catalítica dos complexos de tetraazamacrociclos com diferentes centros metálicos frente à reação de redução de oxigênio.

3 DETALHES COMPUTACIONAIS

A metodologia DFT (*Density Functional Theory*) foi empregada nos cálculos baseando-se no funcional híbrido de troca e correlação de três parâmetros de Becke, com as correções de gradiente dadas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP)(BECKE, 1988; BECKE, 1993; LEE, 1988). As funções de bases Lanl2DZ(HAY, P. J.; WADT, W. R. 1985(a); 1985(b); 1985(c)), foi usada para os íons metálicos (Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) e 6-31G*, para os demais átomos (C, N e H), com polarização na camada d para uma possível transferência de carga metal-ligante. Os cálculos de otimização da geometria e frequências vibracionais foram realizados utilizando o programa GAUSSIAN 03 (FRISCH, M. J. *et al*, 2003).

Para verificar diferenças energéticas, e assim determinar a forma mais estável para cada complexo, foram estudadas todas as multiplicidades de spin possíveis. E os estados de spins intermediários, como o estado tripleto que aparece nos complexos Cr(DBTAA) e Fe(DBTAA) e quarteto no Mn(DBTAA).

As otimizações das geometrias foram caracterizadas por cálculos de frequências vibracionais, os quais apresentaram valores reais, ou seja, estruturas com o mínimo de energia. E as frequências vibracionais das estruturas otimizadas foram usados para gerar as correções de ZPVE (energia vibracional do ponto zero).

A avaliação das estruturas eletrônicas e das transferências de carga foi realizada através do método NBO (Natural Bond Orbitals), implementado pelo GAUSSIAN 03. A análise dos orbitais naturais das estruturas mais estáveis, permitiu verificar suas propriedades eletrônicas. Entretanto, sabe-se que, dependendo do método de cálculo e do conjunto de base utilizados, os valores das frequências vibracionais podem ser superestimados. E, portanto, várias estratégias de escalonamento têm sido empregadas para aproximar as frequências harmônicas das frequências medidas experimentalmente (PANCHENKO, 1996), Neste trabalho utilizou-se uma estratégia simples de escalonamento homogêneo das frequências harmônicas determinada por Scott e Radom (SCOTT, A. P.; RADOM, L., 1986). No caso, para a metodologia com funcional B3LYP e para o conjunto de base

LanI2DZ/6-31G*, o fator utilizado foi de 0,9614, segundo Li e colaboradores (LI, W. *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.

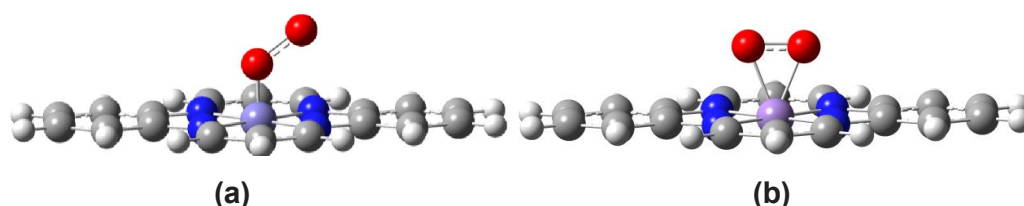


Figura 8 - Formas de adsorção usadas como arquivos de entrada (input) para os cálculos da interação entre oxigênio molecular e a estrutura Fe(TAA). (a) Modelo Pauling, (b) Modelo Griffith.

A habilidade do macrociclo em coordenar os diferentes cátions de metais de transição, pode ser vista em uma aproximação inicial pela energia de interação do complexo (metal - ligante) E_{int} , Dada pela equação (Eq. 16):

$$E_{int} = E_{M(DBTAA)} - E_{M^{2+}} - E_{(DBTAA)^{2-}} \quad (16)$$

Em que, E_{int} é a energia de interação, $E_{M(DBTAA)}$ é a energia dos complexos, $E_{M^{2+}}$ é a energia dos íons metálicos e $E_{(DBTAA)^{2-}}$ é a energia do ligante.

Nas Figuras 9 e 10 estão apresentadas as estruturas usadas como entrada (input) para os cálculos do ligante e do complexo M(DBTAA), representado pelo Cu (DBTAA). Todas as possíveis multiplicidades de spin para estas estruturas foram analisadas, no intuito de encontrar a forma mais estável.

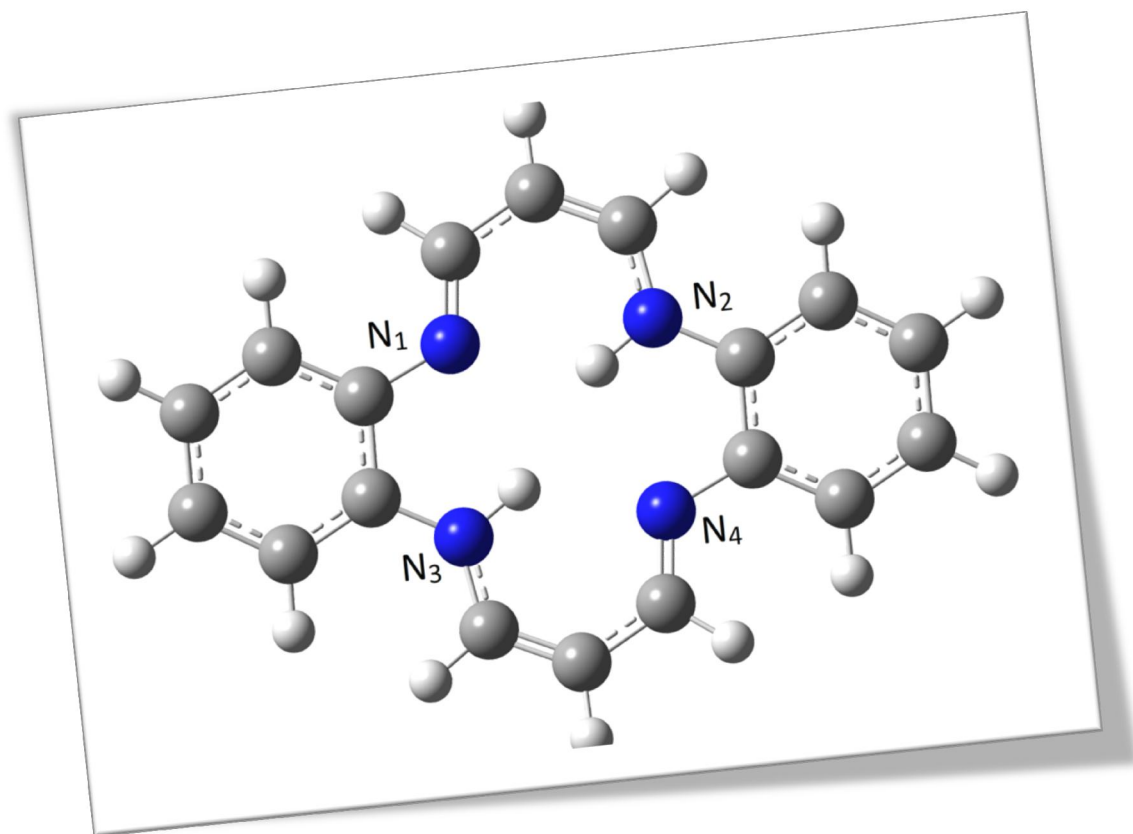


Figura 9—Estrutura do ligante dibenzotetraaza[14]anuleno H₂DBTAA.

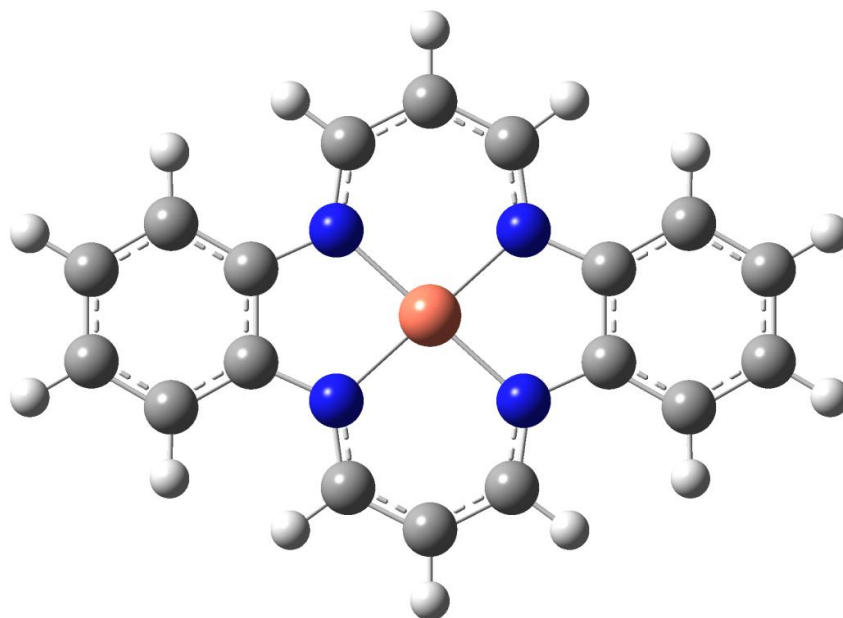


Figura 10 – Estrutura do dibenzotetraaza[14]anuleno de Cobre (II), Cu(DBTAA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando a metodologia DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* calculou-se parâmetros geométricos, como distâncias e ângulos de ligação, para os complexos M(DBTAA) de Co(II), Ni(II) e Cu(II) e comparou-se aos dados experimentais disponíveis na literatura (WHYTE et al. 2012, WEISS et al. 1977), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para o complexo [Ni(II)(DBTAA)].

M(DBTAA)			
Parâmetros	Calculado	Experimental	$\Delta_{\text{DFT-Exp.}}^c$
d(Co-N) (Å)	1,913	1,896(11) ^a	0,017
N ₁ -Co-N ₂ (°)	94,93	95,40(7) ^a	-0,47
N ₁ -Co-N ₄ (°)	85,07	84,70(7) ^a	0,37
d(Ni-N) (Å)	1,897	(1,872(2)) ^b	0,025
N ₁ -Ni-N ₂ (°)	95,25	(94,84(9)) ^b	0,41
N ₁ -Ni-N ₄ (°)	84,75	(85,16(9)) ^b	-0,41
d(Cu-N) (Å)	1,962	1,927(2) ^a	0,035
N ₁ -Cu-N ₂ (°)	96,07	95,50(7) ^a	0,57
N ₁ -Cu-N ₄ (°)	83,93	84,50(7) ^a	-0,57

^aWhyte, 2012

^bWeiss, 1977

^c Diferença entre os resultados DFT e experimentais

Os parâmetros geométricos dos complexos M(DBTAA), comparados aos resultados experimentais disponíveis [7, 27] os superestimam em até 0,035 Å para a distância calculada M-N. Todavia, os ângulos apresentaram uma variação, em módulo, não superior a 0,57° em relação aos dados experimentais. Com o conjunto de base utilizado os complexos mostraram-se quadrado planar e com simetria D_{2h}. Portanto, as distâncias e ângulos de ligação, calculados, estão de bom acordo com os dados medidos experimentalmente por Weiss e colaboradores (1977) e Whyte et

al (2012). Vale destacar ainda que, as diferenças entre os resultados DFT e experimentais, mostram-se inferiores as obtidas por Lima *et al*, em seu trabalho com oxa-azamacrocícos (2011), o qual encontrou 0,036 e -7,119 para a distância M-N e ângulo N1-M-N2, respectivamente. Assim observamos que o conjunto de base Lanl2DZ/631-G* mostrou-se adequado para os cálculos executados neste trabalho.

4.1 Configurações eletrônicas, estabilidade e parâmetros geométricos.

Foram realizados os cálculos de otimizaçãodos complexos com suas diversas multiplicidades de spin e estados intermediários, após a etapa de determinação do conjunto de bases que melhor descreveu os parâmetros geométricos para os complexos M(DBTAA).

O Scândio (Sc), metal de transição de número atômico 21, é o primeiro metal da primeira série, mas não foi incluso no estudo aqui realizado por não se apresentar como cátion bivalente Sc^{2+} , o que torna impróprias as análises de comparação de seus parâmetros como o demais metais (M^{2+}) do período de transição.

Em complexos de metais de transição pode se observar uma grande distorção tetragonal, resultando no emparelhamento dos elétrons e_g no orbital d_z^2 , o que proporciona a perda de ligantes no eixo z da molécula, resultando em uma geometria quadrado-planar (ATKINS, 1999). Segundo Lee (1999), o estado de spin baixo é prodominante esperado nestes complexos. No entanto, para a série estudada, observou-se três estados de spins:

a) Spin alto, observado para os complexos dos metrais: Titânio, Vanadio e Cromo com configurações: d^2 , d^3 e d^4 , respectivamente.

b) Spin Intemediario, para o Manganês d^5 e Ferro d^6 .

E Spin baixo, mais estável para os complexos dos íons $\text{Co}^{2+}(d^7)$, $\text{Ni}^{2+}(d^8)$, $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ e $\text{Zn}^{2+}(d^{10})$ (vide Tabela 2).

Os estados fundamentais calculados estão de acordo com a literatura, quando comparados a dados teóricos e experimentais com DBTAA, quando disponível ou porfirinas e ligantes similares, que apresentam maior número de referências publicadas e assemelham-se ao ligante utilizado no que se refere à presença do anel macrociclo (N_4), à forma planar e ao estado de oxidação (-2).

Assim, o Ti(DBTAA) mostrou-se mais estável como tripleto, V quarteto e Cr quinteto, como também foi encontrado por Charkin et al(2008) em seus cálculos com complexos de porfirina (ver Tabela 2). O Mn(DBTAA) mostrou-se mais estável como quarteto, concordando com dados teóricos de DBTAA observados por Tsuda *et al*(2005). O Fe(DBTAA), apresentou o estado tripleto como fundamental, tal como observado nos estudos experimentais com TMDBTAA realizados por Goedken, *et al*(1976) e para as porfirinas, observado por Rovira e colaboradores (1997, 1998) em um estudo teórico utilizando DFT. Assim como confirmado por Groenhof e seus pares (2005), que comparou o estado fundamental da Porfirina de Ferro II com método DFT.

O estado mais estável para o complexo do íon Co^{2+} , número atômico ($Z = 27$) é o duplete como também publicou Tisuda (2007) em seu trabalho com DFT para metaloporfirinas e Cu^{2+} ($Z = 29$), calculados neste trabalho foi o duplete, enquanto para os íons Ni^{2+} ($Z = 28$) e Zn^{2+} ($Z = 30$), singleto foi a multiplicidade de spin mais estável para o Ni(DBTAA) e a única para o Zn(DBTAA). As multiplicidades observadas, estão acordo com a literatura, quando comparadas ao estudo teórico desenvolvido por Charkin e colaboradores (2008) para metaloporfirinas de metais da primeira fila de transição.

Entretanto, em relação as diferenças energéticas observadas entre as multiplicidades, expressa na Tabela 2 como energia relativa, podemos destacar que: as diferenças entre os estados esperado e mais estável para os complexos de Ti e V são respectivamente $6,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $91,02 \text{ kJ mol}^{-1}$.

O complexo de cromo, que por sua vez, apresenta o estado de spin alto, quinteto, como o mais estável mostra diferenças de energia entre este estado e os estados esperado (singleto) de $239,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ e estado intermediário tripleto de $203,68 \text{ kJ mol}^{-1}$.

O estado de menor energia encontrado para o Mn(DBTAA) foi o estado quarteto, cujas diferenças de energia em relação ao estado sexteto (mais energético) e ao estado esperado duplete são respectivamente de $114,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $118,75 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Já a diferença energética entre o estado tripleto (mais estável), e o quinteto para o complexo Fe(DBTAA) é de $166,97 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto a diferença entre o estado esperado singleto e o estado observado tripleto é de $137,57 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para os complexos Co(DBTAA) e Ni(DBTAA) o estado de spin baixo foi observado, sendo que a diferença energética entre o estado mais estável e o de maior energia não excedeu os 68,31 kJ mol⁻¹ para o Co(DBTAA), e 87,87 kJ mol⁻¹ para o Ni(DBTAA).

Tabela 2 – Multiplicidades (2S + 1), energia total (E_T) e energia relativa (ΔE) para os complexos [M(DBTAA)].

Complexo	(2S + 1)	E _T (Hartree) ^a	ΔE (kJ mol ⁻¹) ^b
Ti(DBTAA)	Singlete	-971,195257	6,06491
	Triplete	-971,197566	0,00
V(DBTAA)	Dupleto	-984,435938	91,02609
	Quarteto	-984,470601	0,00
Cr(DBTAA)	Singlete	-999,374272	239,94445
	Triplete	-999,388084	203,68629
	Quinteto	-999,465668	0,00
Mn(DBTAA)	Dupleto	-1016,91626	118,75137
	Quarteto	-1016,96149	0,00
	Sexteto	-1016,917726	114,91814
Fe(DBTAA)	Singlete	-1036,432535	137,5762
	Triplete	-1036,484934	0,00
	Quinteto	-1036,421401	166,97802
Co(DBTAA)	Dupleto	-1058,118101	0,00
	Quarteto	-1058,092085	68,31551
Ni(DBTAA)	Singlete	-1082,348938	0,00
	Triplete	-1082,315463	87,87549
Cu(DBTAA)	Dupleto	-1109,255424	0,00
Zn(DBTAA)	Singlete	-978,698371	0,00

^a Energia total absoluta corrigida com a ZPVE.

^b Energia relativa calculada tendo como referência o estado de spin mais para os complexos.

Nos complexos com o dibenzotetraaza[14]anuleno, com geometria quadrado-planar, os orbitais que possuem componentes no eixo z (d_{xz}, d_z² e d_{yz}), apresentam menor energia, devido a ausência de ligantes neste eixo. E como o anel N₄

aproxima-se do centro metálico com os nitrogênios orientados entre os eixos x e y , (ver Figura 11 (a)), observa-se a redução da energia do orbital $d_{x^2-y^2}$ e aumento da energia do d_{xy} , provocando um dedobrimento dos orbitais d do metal diferente do que se observa nas porfirinas, em que o orbital $d_{x^2-y^2}$ é o de maior energia (CHARKIN, 2008; LEE, 1999; ATKINS, 1999), visto que, os nitrogênios estão orientados sobre os eixos x e y como mostra a Figura 11 (b), extraída do artigo publicado por Groenhof e colaboradores (2005).

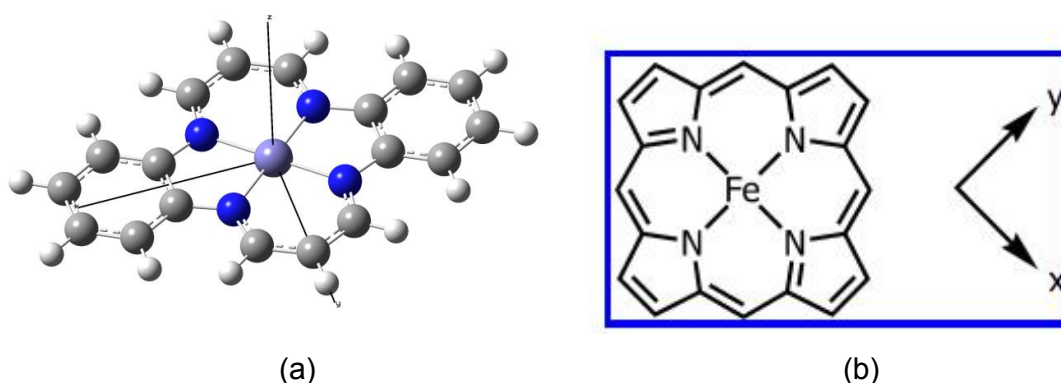


Figura 11 – Estrutura do Fe(DBTAA) (a) mostrando as ligações Fe-N orientadas entre os eixos x e y e estrutura da FeP extraída do artigo de Groenhof (b).

Na Tabela 3, temos a configuração eletrônica dos centros metálicos para a multiplicidade mais estável dos complexos $M(\text{DBTAA})$ estudados, obtida pelo método NBO implantado no Gaussian 09.

Deste modo, na Tabela 3, temos a distribuição dos elétrons nos orbitais d (d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 e d_{xy}) para o centro metálico dos complexos $M(\text{DBTAA})$ estudados. Onde observa-se que o orbital d_{xy} , mostra-se como de maior energia sendo o último a ser preenchido na série, ou seja, somente para os complexos dos metais Cu e Zn , que apresentam configuração d^9 e d^{10} respectivamente. Observa-se também que o orbital d_{xz} é o de menor energia da série, sendo portanto o primeiro a ser preenchido, tanto para os elétrons alfa quanto beta.

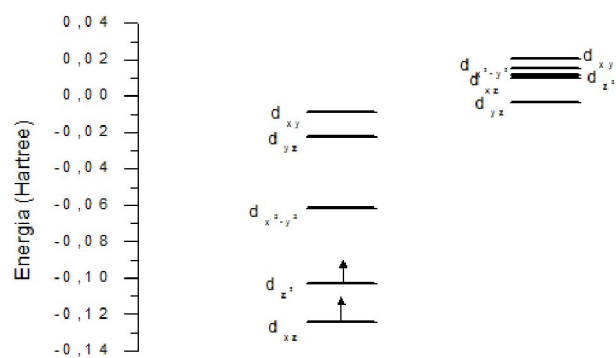
Os orbitais $3d$, alfa e beta, dos íons metálicos dos complexos $M(\text{DBTAA})$, encontram-se organizados em escala crescente de energia com seus respectivos elétrons e dispostos para cada complexo na Figura 12.

Tabela 3 – Multiplicidades ($2S + 1$) e configuração eletrônica para os complexos M(DBTAA).

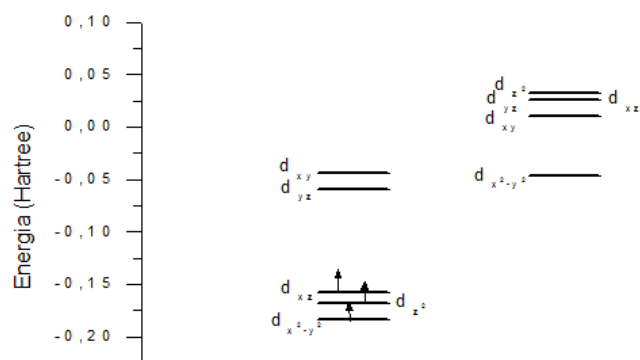
Complexo	(2s + 1)	Configuração Eletrônica					Representação
		d_{xz}	$d_{x^2-y^2}$	d_z^2	d_{yz}	d_{xy}	
Ti(DBTAA)	Tripleto	1	0	1	0	0	
V(DBTAA)	Quarteto	1	1	1	0	0	
Cr(DBTAA)	Quinteto	1	1	1	1	0	
Mn(DBTAA)	Quarteto	2	1	1	1	0	
Fe(DBTAA))	Tripleto	2	2	1	1	0	
Co(DBTAA)	Duplete	2	2	2	1	0	
Ni(DBTAA)	Singleto	2	2	2	2	0	
Cu(DBTAA)	Duplete	2	2	2	2	1	
Zn(DBTAA)	Singleto	2	2	2	2	2	

O complexo de Ti apresenta 2 elétrons distribuídos nos orbitais alfa d_{xz} e d_z^2 eo composto de V (d^3) possui seus elétrons distribuídos nos orbitais com a seguinte sequencia energética $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 e d_{xz} . Já no Cr(DBTAA) os 4 elétrons preenchem sequencialmente os orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{xz} e d_z^2 .

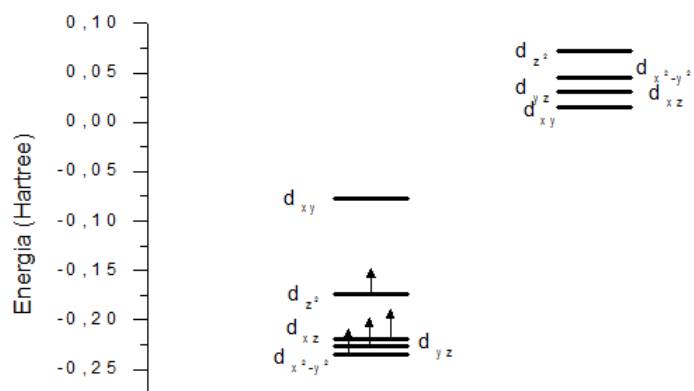
Para o complexo de Mn (d^5), destaca-se que o orbital d_{xz} é totalmente preenchido antes mesmo que o d_{xy} recebesse seu primeiro elétron. Semelhantemente para o complexo de Fe (d^6), o orbital beta $d_{x^2-y^2}$ apresenta energia inferior a do orbital alfa d_{xy} e é portanto, totalmente preenchido antes que este ultimo seja semi preenchido, diferentemente do que se observa para a porfirina de ferro II FeP no trabalho experimental de Groenhof (2005), no qual o orbital d_{xy} apresenta menor energia e é primeiramente preenchido que o orbital $d_{x^2-y^2}$. como podemos verificar no diagrama da Figura 12, onde temos os orbitais atômicos dos íons metálicos em ordem crescente de energia para cada complexo, preenchidos com seus respectivos elétrons alfa e beta.



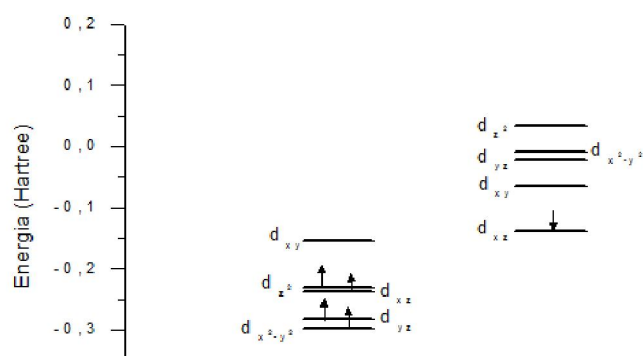
Orbitais do Ti no complexo Ti(DBTAA)



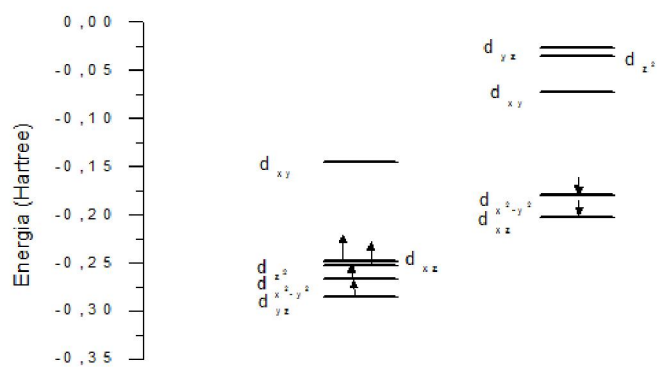
Orbitais do V no complexo V(DBTAA)



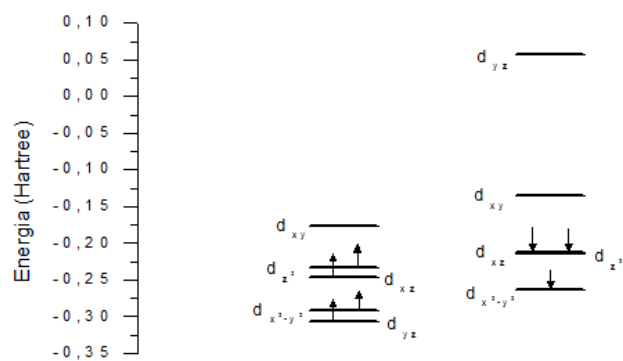
Orbitais do Cr no complexo Cr(DBTAA)



Orbitais do Mn no complexo Mn(DBTAA)



Orbitais do Fe no complexo (DBTAA)



Orbitais do Co no complexo Co(DBTAA)

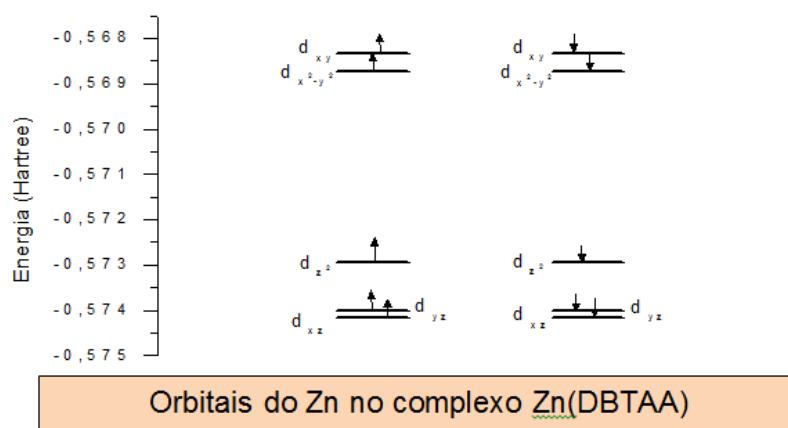
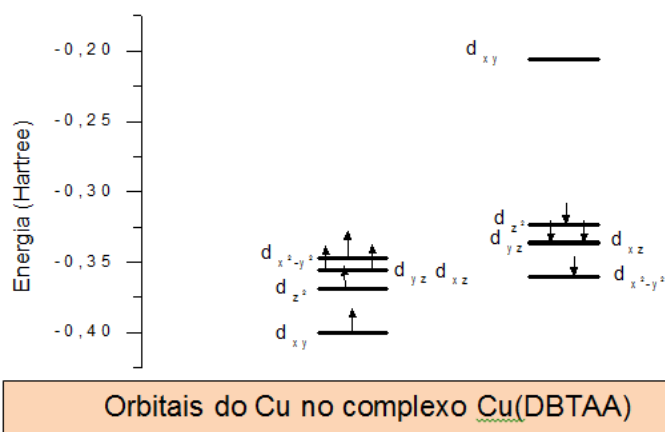
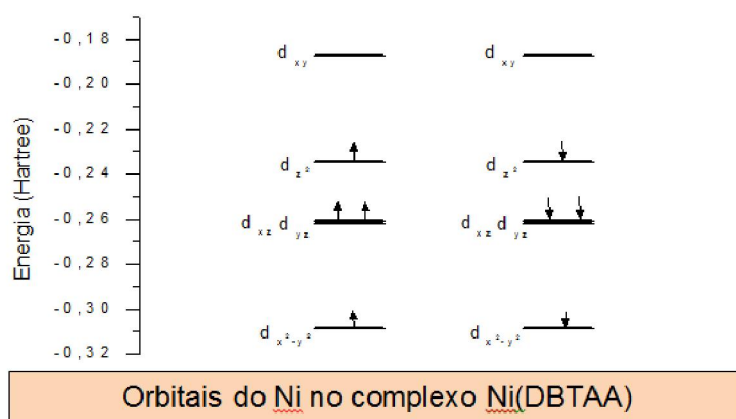


Figura 12– Diagrama quantitativo dos orbitais atômicos dos centros metálicos dos complexos [MDBTAA].

Uma vez determinados os estados de multiplicidade mais estáveis, então, estes foram analisados em termos de parâmetros geométricos, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4– 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 M(DBTAA).

Parâmetros				
Metais	N ₁ -M(Å)	N ₄ -M(Å)	N ₁ -M-N ₂ (°)	N ₁ -M-N ₄ (°)
Ti	2,05853	2,05853	93,486	49,659
V	2,01227	2,01227	94,432	82,657
Cr	2,00073	2,00073	97,008	48,504
Mn	1,943	1,943	95,5	84,4
Fe	1,926	1,926	95,8	84,2
	(1,915(3)) ^a	(1,922(3)) ^a	(95,9(1)) ^a	(84,7(1)) ^a
	Erro 0,57 %	Erro 0,21 %	Erro 0,10 %	Erro 0,59 %
Co	1,913	1,913	94,93	85,07
	1,896(11) ^c	1,896(11) ^c	95,40(7) ^c	84,70(7) ^c
	Erro 0,88 %	Erro 0,88 %	Erro 0,49 %	Erro 0,43 %
Ni	1,897	1,897	95,25	84,75
	(1,869(2)) ^b	(1,872(2)) ^b	(94,84 (9)) ^b	(85,16(9)) ^b
	Erro 1,50 %	Erro 1,34 %	Erro 0,43 %	Erro 0,48 %
Cu	1,962	1,962	96,07	83,92
	1,927(2) ^c	1,927(2) ^c	95,50(7) ^c	84,50(7) ^c
	Erro 1,81 %	Erro 1,81 %	Erro 0,59 %	Erro 0,68 %
Zn	2,02024	2,02025	96,776	83,224

^aGOEDKEN, 1976

^bWEISS, 1977

^cWHYTE, 2012

Erro relativo calculado, assumindo como valor verdadeiro os valores experimentais obtidos por Goedken *et al*(1976), para o Fe(DBTAA) e Weiss *et al*(1977), para o Ni(DBTAA) e Whyte *et al* (2012), para Co(DBTAA) e Cu(DBTAA).

Os parâmetros geométricos do estado tripleto, calculados em nível de teoria DFT, do complexo de Fe(DBTAA), foram comparados com resultados experimentais obtidos por difração de raios-X (GOEDKEN, 1976). Deste modo, nossos resultados estão em 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 0,5°, resultando em um erro relativo de 0,59 %. 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 Ni(DBTAA), no seu estado de menor energia (singlete), foram comparados aos resultados experimentais (WEISS, 1977), vide Tabela 3. Dessa forma, as distâncias calculadas N₁-Ni e N₄-Ni superestimam a experimental em 0,028 Å (1,50 %) e 0,025 Å (1,34 %), respectivamente. Todavia, os ângulos apresentaram uma variação não superior a 0,41°, resultando em um erro relativo de 0,48 %, em comparação ao experimental. Enquanto para os complexos de Co e Cu, as distâncias Metal-Nitrogênio mostraram um erro de 0,88% e 1,81% respectivamente, quando comparado aos resultados de Whyte (2012) e erros entre os ângulos calculados e experimentais não superior a 0,69% (ver Tabela 4).

Na Tabela 4 e Figura 13, as distâncias calculadas d(M-N) mostram-se iguais para qualquer nitrogênio do anel, o que indica que o metal está posicionado centro do N₄. Constata-se também que, o valor d(M-N) diminui a medida que o número atômico (Z) dos metais aumenta do Ti (z = 22) ao Ni (z = 28), que se deve ao fato que os raios iônicos tenderem a diminuir com o aumento do número atômico do metal, mas que a distância aumenta para os complexos de Cu e Zn. Esta tendência também foi encontrada nos trabalhos de Sharkin (2008), Lima (2012) e Whyte (2012) com seus colaboradores. Além de mostrar uma relação de proporcionalidade inversa com a energia de interação, que será discutida mais adiante.

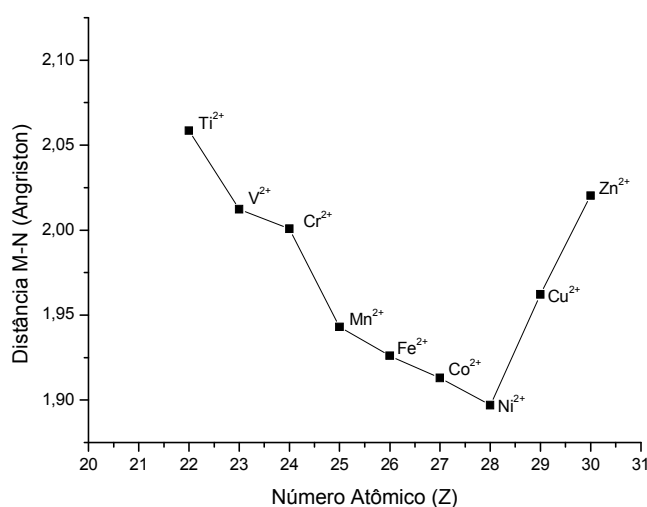


Figura 13 –Distância entre metal-nitrogênio em função do número atômico para os complexos M (DBTAA).

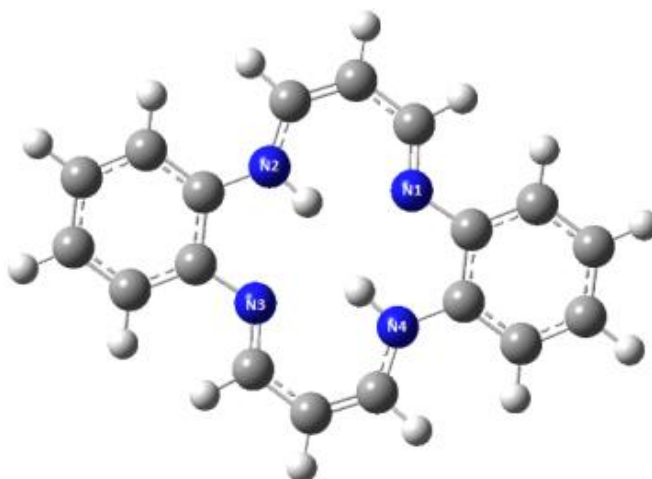
4.2.Estrutura do ligante e energia de interação (E_{int})

É possível inferir sobre a facilidade ou não de complexar íons metálicos e sobre os respectivos custos energéticos dos ligantes macrociclos (HANCOCK, 1987; THOM, 1985) através do estudo detalhado de suas estruturas. Sabe-se que existe uma relação direta entre o tamanho da cavidade do ligante antes da complexação e a estabilidade do complexo formado (CASTRO-SOTO, 2004) e que dentre os ligantes TAA's (12, 13, 14, 15 e 16) o [14]anuleno é mais estável (THOM, 1985). Deste modo, podemos observar as distâncias cruzadas entre os nitrogênios, que nos dá previsão do espaço interno da cavidade do ligante e da simetria, relativa às distâncias e cargas de Mulliken sobre os nitrogênios, tal que, para o ligante em questão, são de -0,72, sobre os nitrogênios ligados a hidrogênio e -0,61 sobre os não ligados a hidrogênio.

Para fim de análise e comparação, a estrutura mais estável pela análise conformacional com as respectivas distâncias calculadas entre nitrogênios para o ligante macrociclo (DBTAA), com simetria C_i , é mostrada na Tabela 5. Paralelamente aos valores teóricos observados por Gawinkowski e equipe (2010) e experimentais obtidos por Sister e colaboradores (1988). Onde podemos notar que, os valores calculados concordam com os dados da literatura, superestimando todos os valores teóricos com base em DFT, reportados por Gawinkowski, mas com diferença não superior a 0,061 Å. E quando comparados aos dados experimentais

cristalográficos obtidos por Raio-X, tem-se uma correlação de 0,9737, o que indica uma boa concordância entre os valores, com 0,21 Å para a maior diferença observada entre eles.

Tabela 5 – Estrutura otimizada e distância entre nitrogênios do ligante livre, calculado com a metodologia B3LYP/6-31G*.



Distancias (Å)

Parâmetros	Calculada	Gawinkowski	Sister
N ₁ -N ₂	2,848	2,790	2,795
N ₁ -N ₄	2,697	2,684	2,474
N ₁ -N ₃	4,042	3,981	3,791
N ₂ -N ₃	2,697	2,684	2,670
N ₂ -N ₄	3,799	3,758	3,936
N ₃ -N ₄	2,848	2,790	2,788

O estudo aprimorado das propriedades do ligante macrociclo pode mostrar a facilidade ou não de complexar metais, além de seus custos energéticos (HANCOCK, 1987; THOM, 1985). Sabe-se que existe uma relação direta entre o tamanho da cavidade do ligante antes da complexação e a estabilidade do complexo formado (CASTRO-SOTO, 2004). Como podemos observar as distâncias cruzadas entre os nitrogênios nos dá uma boa previsão do espaço interno da cavidade do ligante além da simetria relativa às distâncias e as cargas de Mulliken sobre os nitrogênios que corresponde a -0,72, sobre os nitrogênios ligados ao hidrogênio e -0,61 sobre os nitrogênios não ligados ao hidrogênio, para o (DBTAA).

Com base nisso, calculamos a energia de interação (E_{int}), com intuito de verificar a capacidade do ligante em selecionar diferentes cátions metálicos (vide item 3) e disposto na Tabela 6

Tabela 6– Cálculo da Energia de Interação (E_{int}) dos complexos $[M(DBTAA)]$ em todas suas multiplicidades com teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G*.

M	(2S + 1)	M^{2+} (Hartree)	$(DBTAA)^{2-}$ (Hartree)	$M(DBTAA)$ (Hartree)	E_{int} (kcal.mol ⁻¹)
Ti	singleto	-57,137059	-912,95098	-971,195257	-694,8
	tripleto	-57,214658	-912,95098	-971,197566	-647,5
V	duplete	-70,352970	-912,95098	-984,435938	-710,3
	quarteto	-70,429675	-912,95098	-984,470601	-683,9
Cr	singleto	-85,256664	-912,95098	-999,374272	-732,1
	tripleto	-85,297990	-912,95098	-999,388084	-714,8
	quinteto	-85,382396	-912,95098	-999,465668	-710,5
Mn	duplete	-102,84367	-912,95098	-1016,91626	-703,8
	quarteto	-102,91938	-912,95098	-1016,96149	-684,7
	sexteto	-103,03668	-912,95098	-1016,917726	-583,6
Fe	singleto	-122,34003	-912,95098	-1036,432535	-716,3
	tripleto	-122,38917	-912,95098	-1036,484934	-718,4
	quinteto	-122,48098	-912,95098	-1036,421401	-620,9
Co	duplete	-143,99114	-912,95098	-1058,118101	-738
	quarteto	-144,07463	-912,95098	-1058,092085	-669,2
Ni	singleto	-168,16089	-912,95098	-1082,348938	-776,3
	tripleto	-168,27851	-912,95098	-1082,315463	-681,5
Cu	duplete	-195,06568	-912,95098	-1109,255424	-777,4
Zn	Simplete	-64,626311	-912,95098	-978,698371	-703,5

A Figura 14, mostra que, de modo geral a energia de interação fica mais negativa (maior) com o aumento do número atômico (Z) do íon metálico do complexo, isto é, a energia de interação para os complexos aumenta do Sc (DBTAA) para o Ni (DBTAA). Assim, a Figura 9, indica que existe uma maior interação entre o ligante e os íons metálicos de maior número atômico. Entretanto, a E_{int} diminui para os dois últimos elementos do período, o Cu^{2+} e Zn^{2+} , isto é, somente para os

complexos cuja distribuição do metal termina em d^9 e d^{10} a interação metal-ligante sofre uma redução brusca de energia, o que indica uma diminuição da estabilidade do complexo. Estes resultados estão de acordo com resultados disponíveis de outros ligantes semelhantes já discutidos na literatura (CASTRO-SOTO, 2004; ARCHIBALD, 2011; CUKROWSKI, 1995). E este fato pode ser caracterizado por uma relação de proporcionalidade inversa entre a distância M-N e a E_{int} . Ou seja, quanto menor $d(M-N)$, maior será a energia de interação.

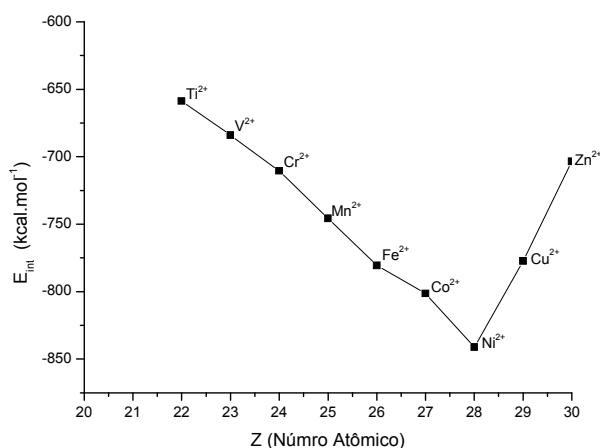


Figura 14 – Energia de interação entre metal-ligante em função do número atômico para os complexos M (DBTAA).

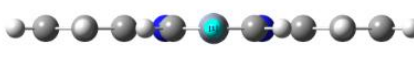
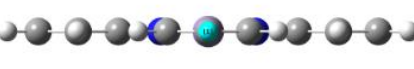
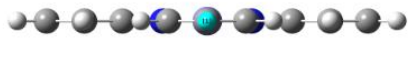
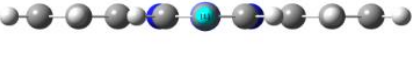
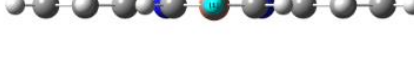
4.3 Análise da Estrutura, Momento Dipolo e Simetria

Dependendo do tamanho do anel macrociclo e do raio do íon metálico, o íon pode ser acomodado no mesmo plano do ligante, atribuindo ao complexo uma simetria D_{2h} ou empurrado para fora do plano assumindo uma simetria C_{2v} , como é o caso do Ti(DBTAA) e V(DBTAA), nos quais o centro metálico é transversalmente deslocado do plano N_4 em 0,462 Å e -0,319 Å, respectivamente, como visto na Tabela 7.

O momento dipolo calculado mostrou uma forte correlação com a simetria da molécula, de modo que, quanto mais o metal se afasta do plano do ligante, maior o momento dipolo do complexo, assim observamos os momentos dipolo para o Ti (0,2830) e V (0,2618). Os demais complexos apresentam valor nulo, pois o metal não se afasta do plano do anel (N_4) dando à molécula uma geometria plana, com

exceção dos complexos de Co e Ni com dipolo 0,003, que pode ser relacionado ao pequeno desvio na planaridade do Ni(DBTAA) observado por Weiss *et al* ().

Tabela 7– Multiplicidade mais estável, simetria e momento dipolo calculado em teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para os complexos M (DBTAA).

Metal	Estrutura	Simetria	Momento Dipolo
Ti		C _{2v}	0,2830
V		C _{2v}	0,2618
Cr		D _{2h}	0,00
Mn		D _{2h}	0,00
Fe		D _{2h}	0,00
Co		D _{2h}	0,03
Ni		D _{2h}	0,03
Cu		D _{2h}	0,00
Zn		D _{2h}	0,00

A simetria e geometria do complexo pode influenciar em sua reatividade e seletividade iônica, pois sua simetria pode lhe atribuir características estéricas que facilitam ou não reações de redução como interações com oxigênio molecular, monóxido de carbono, monóxido de nitrogênio ou outras.

4.4 Análise dos modos vibracionais de infravermelho (M-N)

Os sistemas M(DBTAA) estudados possuem simetria, com uma representação irreduzível (Γ_{vib}) de 105 modos vibracionais ($3N-6$), para moléculas lineares ou não-lineares, em que N é o número de átomos na molécula, na região de 100 a 4000 cm^{-1} , em que quase todos os modos vibracionais são ativos no infravermelho.

A Tabela 8 mostra os quatro modos vibracionais referentes aos estiramentos metal-nitrogênio (simétricos e assimétricos), bem como as deformações metal-nitrogênio no plano e fora do plano, pois estes modos estão diretamente ligados à formação dos complexos, conforme proposto na literatura (DIAS et al. 1997; CAMPOS-VALENTE et al 2000; DIAS et al. 2002, NAKAMOTO, 1970).

Tabela 8—Frequências vibracionais (cm^{-1}) calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de bases Lanl2DZ/6-31G* para os complexos [MTAA].

Complexos	Frequências (cm^{-1})			
	ν_s (M-N)	ν_{as} (M-N)	δ_s (M-N)	δ_d (M-N)
Ti(DBTAA)	624,39	636,69	328,33	166,69
V(DBTAA)	736,61	643,20	367,39	217,24
Cr(DBTAA)	627,10	649,53	368,37	192,00
Mn(DBTAA)	603,38	619,64	406,11	298,03
Fe(DBTAA)	602,68	622,90	408,96	289,67
Co(DBTAA)	603,49	624,57	410,14	296,51
Ni(DBTAA)	603,37	626,35	410,76	289,98
Cu(DBTAA)	624,93	636,85	337,60	206,44
Zn(DBTAA)	625,18	631,68	309,39	157,84

ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_s = deformação no plano; δ_d = deformação fora do plano.

^a Ref. [31].

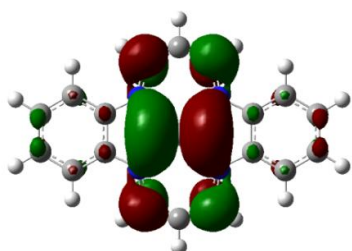
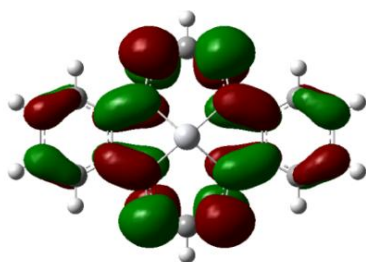
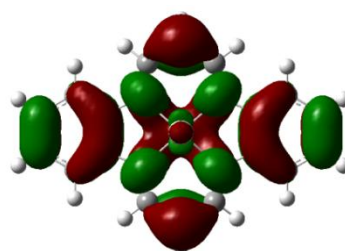
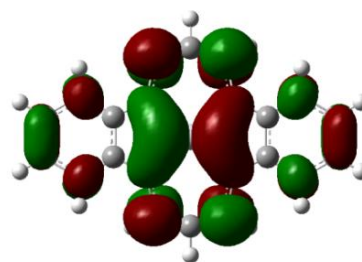
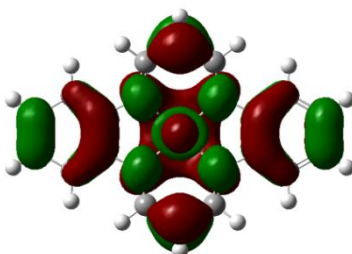
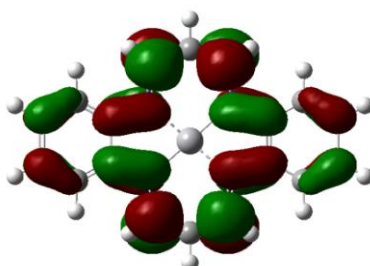
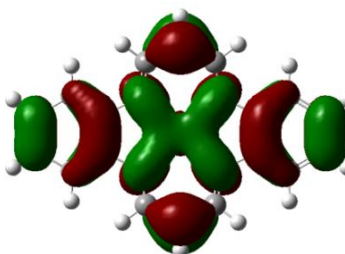
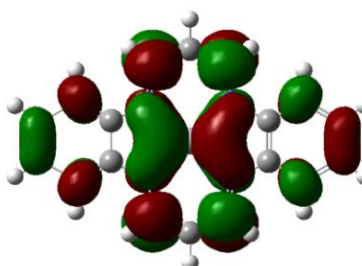
A partir da análise da Tabela 8, constatamos que a formação dos complexos está relacionada com os modos vibracionais (metal-nitrogênio), como já reportado na literatura para outros complexos (DIAS et al. 1997; CAMPOS-VALENTE et al 2000; DIAS et al. 2002). Além disso, observamos também que o estiramento

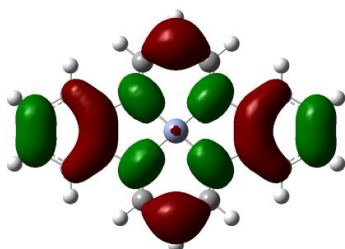
simétrico (Ni-N) para o complexo Ni(DBTAA) está de acordo com o já reportado, em um trabalho teórico, por Bell *et al* (1996), resultando em uma diferença de 1,41 %.

Outro ponto importante a ser discutido é que, o estiramento assimétrico aumenta nos complexos dos metais de números atômicos de 21 a 24 e de 26 a 29, ocorrendo entretanto, uma redução do estiramento para os complexos dos metais Mn (619,64) e Zn (631,68), os quais apresetam orbitais d, semi-preenchido (d^5) e preenchido (d^{10}) respectivamente. Ainda, tendência aproximada já foi observada através da energia de interação (vide Figura 9), ou seja, o estiramento assimétrico aparenta relacionar-se à estabilidade do complexo formado.

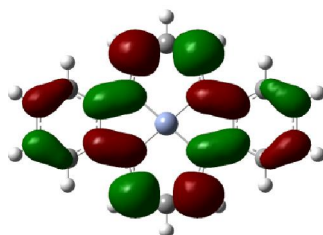
4.5 Análise dos orbitais moleculares de fronteira

A Figura de 15 mostra a representação esquemática do orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) e do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) dos elétrons α e β dos complexos M(DBTAA) em suas multiplicidades mais estaveis. Na literatura alguns trabalhos (SUN, 2011; ROVIRA 1997; LIAO, 2002; LU, 2005) reportam que em complexos do tipo metaloporfirinas observa-se que a contribuição dos metais de transição, dá-se basicamente pelos elétrons d. Tsuda *et al*(2005), afirma que metaloporfirinas com centro metálico que contribuem para os níveis de LUMO-HOMO tem melhor comportamento catalítico.

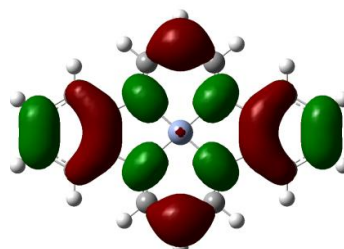
Ti (DBTAA)**Alfa – α** **HOMO-4,000 eV****LUMO-1,823eV****Beta – β** **HOMO-4,734eV****LUMO-1,741eV****V (DBTAA)****Alfa – α** **HOMO-1,795eV****LUMO-1,795eV****Beta – β** **HOMO-4,734eV****LUMO-1,741eV**

Cr (DBTAA)Alfa – α 

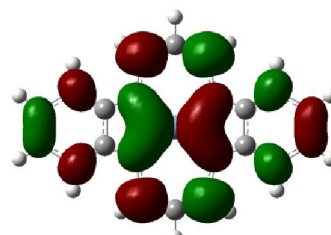
HOMO-4,598 eV



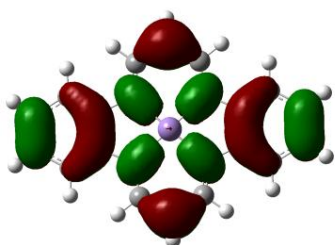
LUMO-1,823eV

Beta – β 

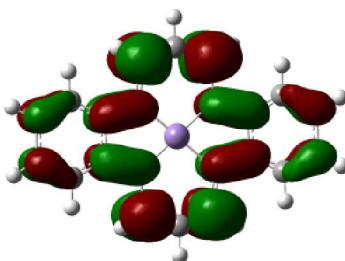
HOMO-4,625eV



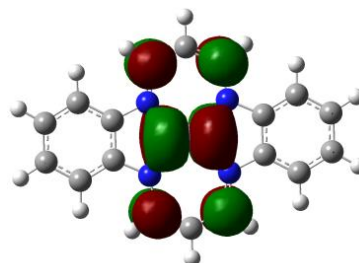
LUMO-1,768eV

Mn(DBTAA)Alfa – α 

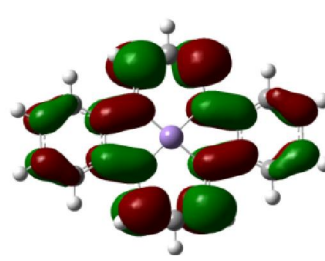
HOMO-4,764 eV



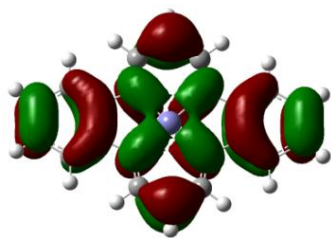
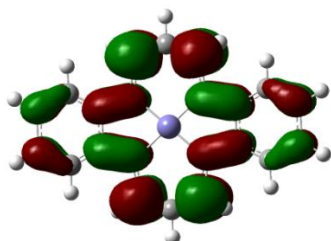
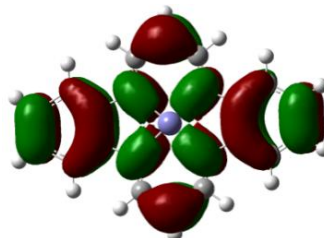
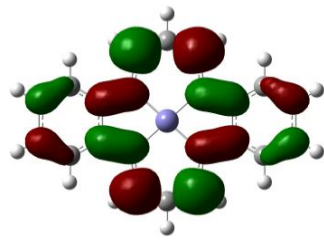
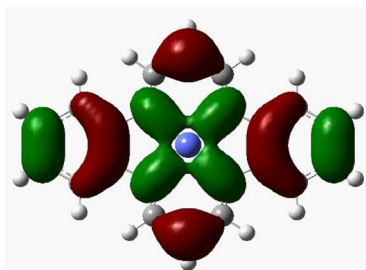
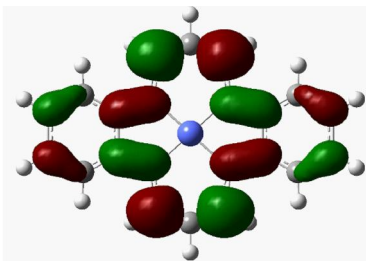
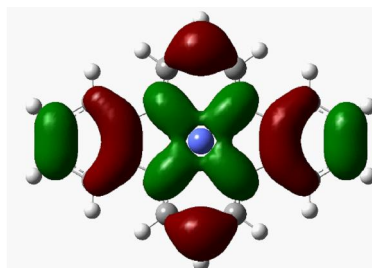
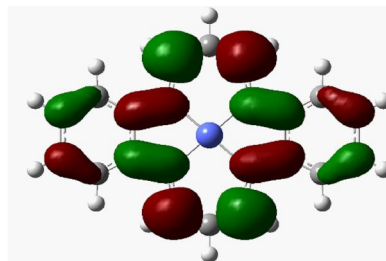
LUMO-1,694 eV

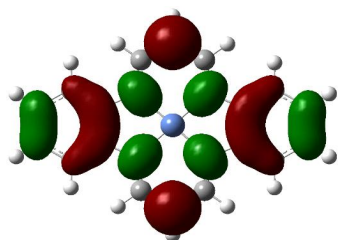
Beta – β 

HOMO-4,327 eV

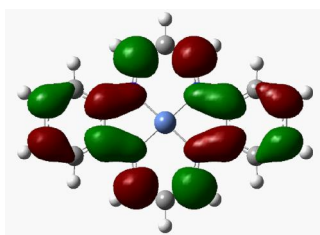


LUMO-1,820 eV

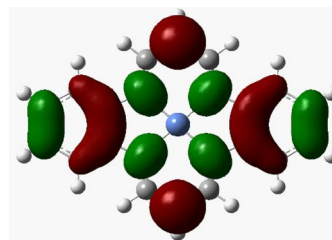
Fe (DBTAA)**Alfa – α** **HOMO-4,742 eV****LUMO-1,680 eV****Beta – β** **HOMO-4,712 eV****LUMO-1,706 eV****Co (DBTAA)****Alfa – α** **HOMO-4,789 eV****LUMO-1,682 eV****Beta – β** **HOMO-4,758 eV****LUMO-1,699 eV**

Ni (DBTAA)Alfa – α 

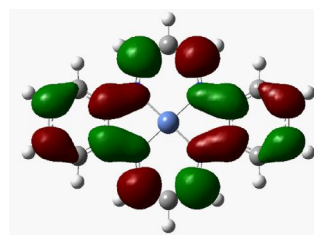
HOMO-4,760 eV



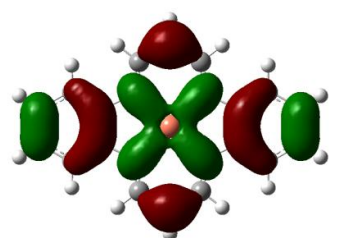
LUMO-1,694 eV

Beta – β 

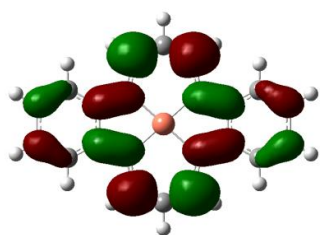
HOMO-4,760 eV



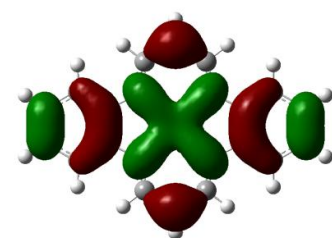
LUMO-1,694 eV

Cu (DBTAA)Alfa – α 

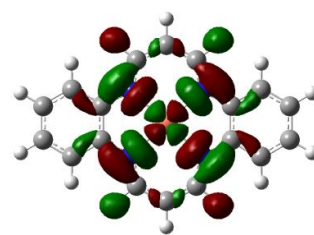
HOMO-4,680 eV



LUMO-1,714eV

Beta – β 

HOMO-4,625eV



LUMO-2,013eV

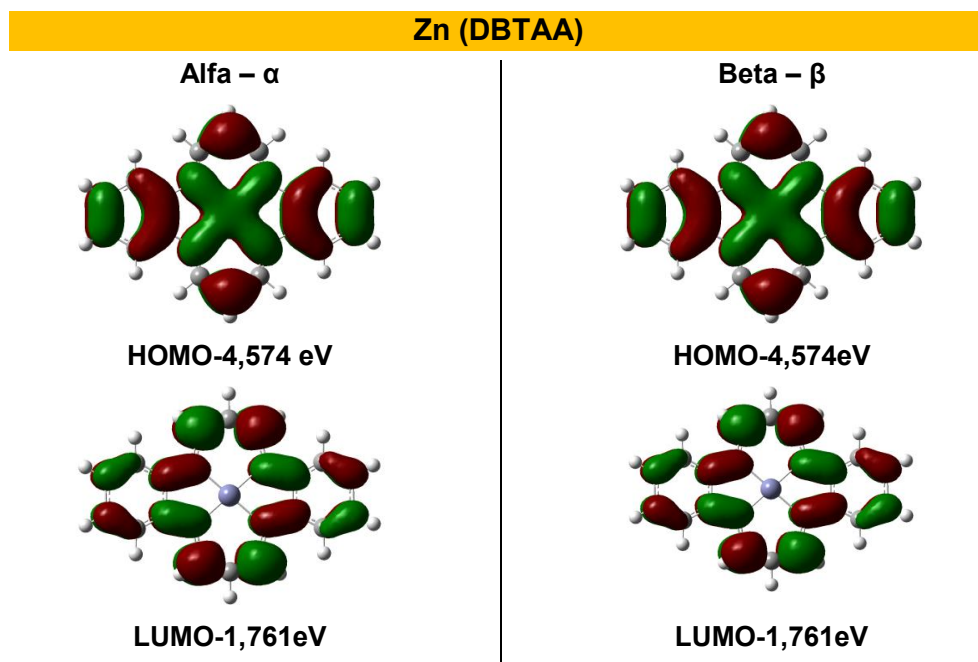


Figura 15– Representação esquemática dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) para os elétrons α e β dos complexos M(DBTAA).

A partir da análise dos orbitais moleculares dos complexos M(DBTAA), constatamos que a contribuição dos átomos para a formação do HOMO e do LUMO se dá de forma bem distribuída sobre os complexos, com exceção do complexo HOMO- α do Ti(DBTAA) e do HOMO- β do complexo Mn(DBTAA), em que a maior contribuição se dá sobre o centro metálico. Este comportamento diferenciado, para o Ti(DBTAA) e Mn(DBTAA), está relacionado com o maior caráter nucleofílico destes, podendo conferir-lhes maior reatividade. De outra forma, podemos dizer que a reatividade dos complexos M(DBTAA) da primeira fila dos metais de transição relacionada à contribuição do metal para a formação dos orbitais HOMO.

Outro ponto de suma importância a ser analisado é o gap de energia entre o HOMO e o LUMO, pois o gap (HOMO-LUMO) 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 evocado por Zagal e Cardenas-Jiron (2000), para explicar a atividade catalítica de ftalocianinas substituídas para a redução de oxigênio.

Sendo assim, com o intuito de mostrar a diferença no gap de energia nos orbitais moleculares (LUMO-HOMO), foram construídos gráficos com os cinco últimos orbitais ocupados (HOMO) e os cinco primeiros orbitais virtuais (LUMO), dos elétrons alpha (α) e beta (β), para os complexos de M(DBTAA), como pode ser visto nas Figuras 16 e 17.

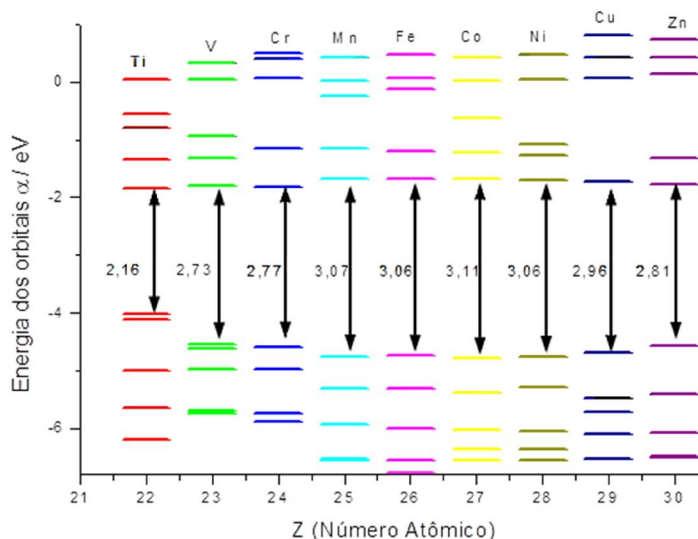


Figura 16 – Diagrama energético para os elétrons alpha (α) dos cinco primeiros orbitais para os complexos M (DBTAA).

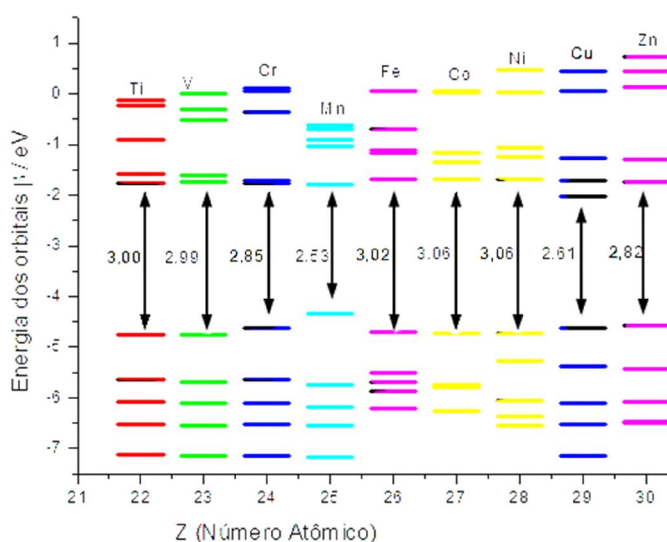


Figura 17 – Diagrama energético para os elétrons beta (β) dos cinco primeiros orbitais para os complexos M (DBTAA).

Na Figura 6, os cinco últimos orbitais ocupados (HOMO) e os cinco primeiros orbitais virtuais (LUMO), dos elétrons α e β , para os complexos de M(DBTAA), foram relacionados para mostrar as diferenças do gap de energia dos orbitais destas moléculas e relacionar à maior ou menor estabilidade do complexo.

Assim, observou-se que para os elétrons α dos complexos estudados o Ti(DBTAA), apresentou o menor gap (2,16 eV) e portanto. Enquanto, para os elétrons β , o Mn(DBTAA) apresentou o menor valor 2,53 eV. De modo geral, a tendência nos valores de gap estão de bom acordo com o trabalho de Tsuda *et al* (2005) para metaloporfirinas com os íons Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} . As diferenças encontradas podem ser atribuídas à diferença de ligante, indicando que a formação dos orbitais moleculares de fronteira dependem não somente de um parâmetro, mas de todo o complexo, ou seja, do centro metálico e do ligante macrociclo.

Visto que, para o estudo da reatividade baseado na contribuição dos metais na formação dos orbitais HOMO os complexos de Ti e Mn se destacam, enquanto para o estudo do gap o complexo Mn(DBTAA) chama mais atenção, destacamos a necessidade de acrescentar ao trabalho até então realizado um estudo posterior da reatividade destes complexos com grupos eletrofílicos como O_2 , CO ou NO (THOMAS, 2001). Portanto segue-se o estudo da interação do complexo de Ti e Mn, porque mostraram-se os mais reativos da série e o complexo de Fe por mostrar grande aplicabilidade e muitos estudos relacionados com a molécula de oxigênio (O_2).

4.6 Interação com Oxigênio Molecular.

Como já foi abordado neste trabalho, os modelos de Griffith, Pauling e Ponte (YEAGER, 1986; TICIANELLI, 1998) são os três modelos em que a molécula de oxigênio pode se adsorver na superfície do eletrodo. 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 do complexo (TICIANELLI, 1998; ADZIC, 1998). Sendo assim, para complexos com macrociclos do tipo Porfirinas, Ftalocianinas e Dibenzotetraaza[14]anuleno, os modelos de Griffith (*side-on*) ou Pauling (*end-on*) são as formas de adsorção mais prováveis como foi reportado na

literatura (TSUDA, 2005; ROVIRA, 1997; SHI, 2007). Ainda, outros estudos como de Zagal (2000) Urban (1982) e Sun (2011), mostraram que a preferência de adsorção em estados *side-on* e *end-on* depende do tipo de centro metálico e da estrutura do macrociclo.

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 Ti(II)DBTAA, Fe(II)DBTAA e Mn(II)DBTAA, como mostra a Figura 18.

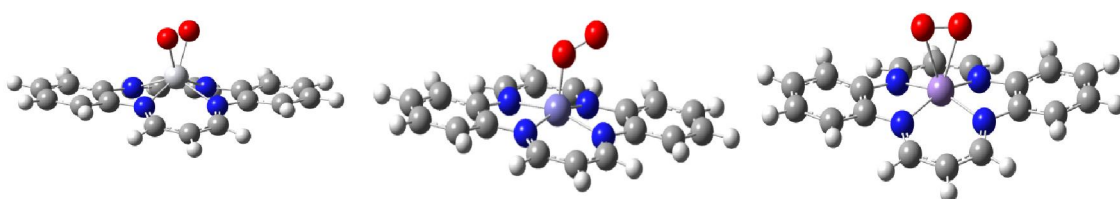


Figura 18 – Estrutura do TiDBTAA (a) (modelo Griffith), FeDBTAA (b) (modelo Pauling) e MnDBTAA (c) (modelo Griffith) com oxigênio adsorvido.

O modelo de adsorção de oxigênio molecular mais estável sobre o complexo de Ti(DBTAA) foi o modelo *side-on*. Enquanto para o complexo de Fe(DBTAA), o modelo de adsorção, *end-on*, mostra-se mais favorável, assim como para outros complexos de ferro, tais como, as porfirinas, ftalocianinas e derivados, de acordo com o que se observa em outros trabalhos (ROVIRA, 1997; SUN, 2011; TSUDA, 2005; SHI, 2007). Além disso, em um trabalho experimental (PRONIEWICZ, 1991), encontramos os dois tipos de adsorção de oxigênio em um complexo de Tetrafenilporfirina de Ferro (FeTPP), onde o estado *side-on* apresenta uma frequência vibracional mais baixa do que o estado *end-on*, respectivamente, 1105 cm^{-1} e 1195 cm^{-1} , indicando que a ligação do oxigênio com o centro metálico em *side-on* é menos estável, e este se converte para *end-on* à 100 K. Por outro lado, o estado *side-on* encontrado para Mn(DBTAA), 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.

Os resultados aqui apresentados com Ti(II)DBTAA, Fe(II)DBTAA e Mn(II)DBTAA foram comparados com os resultados disponíveis na literatura para Porfirinas, Ftalocianinas e derivados, devido ao fato das propriedades redox dos complexos de DBTAA serem similares a estes, ainda que o DBTAA apresente uma

maior tendência para reações de redução do que para reações de oxidação (LUKES, 1992). A estabilização do centro metálico depende do diâmetro da cavidade do macrociclo e a isto está relacionada a maior tendência para reações de redução dos complexo de DBTAA (FENG, 2009).

A Tabela 9, mostra as multiplicidades mais estáveis e os parâmetros estruturais para as molécula de oxigênio e para os complexos de Ti(II)DBTAA, Fe(II)DBTAA e Mn(II)DBTAA, antes da interação, bem como, para os complexos *adutos* (Ti(II)DBTAA-O_{2(ads)}, Fe(II)DBTAA-O_{2(ads)} e Mn(II)DBTAA-O_{2(ads)}).

Tabela 9: Multiplicidade e parâmetros estruturais, de Ti(II)DBTAA-O_{2(ads)}, Fe(II)TAA-O₂ e Mn(II)TAA-O₂ em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ e 6-31G*.

Estruturas	(2S + 1)	d(M-O ₂) (Å)	d(O-O) (Å)	M-O-O (°)	d(M-Ct) (Å)
Ti(II)DBTAA	3	-	-	-	0,46
Fe(II)DBTAA	3	-	-	-	0,00
Mn(II)DBTAA	4	-	-	-	0,00
O ₂	3	-	1.214	-	-
Ti(II)DBTAA – O ₂	1	1,835	1,453	46,466	0,79
Fe(II)DBTAA – O ₂	1	1.716	1.275	120.781	0,28
Mn(II)DBTAA – O ₂	6	2.223	1.302	34.054	0,38

Os resultados obtidos mostraram que o estado de menor energia para os *adutos* calculados foram singleto para o Ti(II)TAA-O₂, singleto para o Fe(II)DBTAA-O₂ e sexteto para a interação Mn(II)DBTAA-O₂. 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)DBTAA, de multiplicidade 3, interage com o oxigênio, também de multiplicidade 3, obtemos um *aduto* singleto, confirmando a configuração mais estável de Fe(II)DBTAA-O₂, assim como para o Ti(DBTAA) de mesma multiplicidade, como mostrado na Tabela 8. 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 dupletto, assim como encontrado por Tsuda (2005) para a adsorção de oxigênio molecular sobre Metaloporfirina de Manganês (II).

A distância O-O do complexo Ti(II)TAA-O₂ é a maior (0,178 Å) em comparação ao Fe e 0,151 Å para o complexo de Mn, fator que pode ser relacionado à maior transferência de carga do Ti para o O₂, como veremos adiante. Quanto a distância M-O, observa-se que o complexo de Mn apresenta maior valor, seguido pelo Ti e a menor distância atribuída ao *aduto* de Fe. Estes dados foram ratificados pela ordem de ligação, pois quanto maior a distância M-O, menor a ordem de ligação, que para o Fe-O é 1,031, enquanto para o Mn-O é 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 DBTAA, após a interação com o oxigênio, onde o Ti, Fe e o Mn apresentaram uma distância de 0,79, 0,28 e 0,38 Å para fora do plano, respectivamente, e estão de acordo com o encontrado por Rovira (1997) em porfirina de Ferro (~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 FeDBTAA-O₂, onde a variação foi menor, seguido do TiDBTAA-O₂ e do MnDBTAA-O₂ que apresentou maior variação entre o *adutos* o complexo no que diz respeito a projeção do metal em relação ao plano do ligante.

Foram calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base Lanl2DZ e 6-31G* e estão apresentados na Tabela 10, as frequências vibracionais, cargas atômicas dos metais, Q_M, (Fe e Mn), carga atômica do oxigênio Q_{O2} e a energia de ligação, E_{lig}, dos complexos de Ti(II)DBTAA-O_{2(ads)}, Fe(II)TAA-O_{2(ads)} e Mn(II)TAA-O_{2(ads)}. 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-O₂ (PRONIEWICZ, 1991) e MnTPP-O₂ (URBAN *et al*, 1982), diante da falta de dados experimentais para os complexos FeTAA-O₂ e MnTAA-O₂, visto que, esses derivados de porfirina (tetrafenilporfirinas) apresentarem propriedades redox semelhantes aos complexos formados por DBTAA (LUKES, 1992), como foi reportado acima.

Tabela 10: Frequências vibracionais e energia de ligação E_{lig} 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	ν (M-O ₂) cm ⁻¹	ν (O-O) cm ⁻¹	E_{lig} (eV)
Ti(II)DBTAA – O ₂	597,59	964,06	-4,4601 eV
Exp ^a .	431	1879	-
Fe(II)DBTAA – O ₂	676,36	1247,97	-0,4189 eV
Exp ^b .	508	1195	-
Mn(II)TAA – O ₂	267,18	1197,81	-0,3718 eV
Exp ^c .	-	983	-

^aCharkin (2005) para a interação de TiP com CO.

^bProniewicz, 1991

^cUrban, 1982

Conforme a Tabela 10, pode-se visualizar que a frequência vibracional ν (O-O) do complexo de Fe(II)DBTAA-O₂ é maior 50,16 cm⁻¹ do que a frequência ν (O-O) do Mn(II)TAA-O₂ e maior 283,91 cm⁻¹ que a frequência do Ti(II)DBTAA-O₂, caracterizando, assim, a maior força de ligação O-O para o complexo de ferro, seguido do composto de Mn e menor força o-o para o Ti(II)DBTAA-O₂. Dessa forma, através destes dados se infere que o complexo de Fe(II)DBTAA-O₂ apresenta o estado superóxido 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 e os complexos de Ti(II)DBTAA-O₂ e Mn(II)TAA-O₂ deveriam apresentar o estado peróxido como intermediário de reação, já que 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-O₂ apresenta Q_{O_2} assimétricas de -0,154/-0,171 e os complexos de Ti(II)DBTAA-O₂ e Mn(II)TAA-O₂ são assimétricas de -0,190 e -0,365 respectivamente, como ve-se na Tabela 11, ou seja, caracterizando, desse modo, a formação de superóxidos para Fe(II)DBTAA-O₂ e a possível formação de peróxido para Ti(II)DBTAA-O₂ e Mn(II)DBTAA-O₂, como intermediários de reação, assim como reportam Li e Balbuena (2011).

A energia de ligação com o oxigênio molecular confere ao Ti(II)DBTAA maior atividade catalítica, comparado ao Mn(II)DBTAA e Fe(II)DBTAA-O₂ para a reação de redução de oxigênio, como já proposto por Shi e Zhang (2007) em estudos com porfirinas e ftalocianinas.

Cabe ressaltar, que o estado sexteto para o *aduto*Mn(II)DBTAA-O₂, não esperado como mais estável, está de acordo com o trabalho publicado por Tsuda (2005) para porfirina de manganês. Entretanto, pode se recorrer à metodologias, como, espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (espectroscopia de EPR), para desvendar, qual a multiplicidade mais estável para o Mn(II)DBTAA-O₂.

As cargas de Mulliken dos complexos, antes e depois da interação com o oxigênio, também foram analisadas com o objetivo de verificarmos se houve transferência de cargas, como mostrado na Tabela 11. Nesta vertente, se analisa que existe transferência de carga dos centros metálicos de Ti, Mn e Fe para o oxigênio adsorvido. Visto que, houve aumento nas cargas de Ti (0,417), Fe (0,13) e Mn (0,25), significando que estes transfeririam cargas para o oxigênio adsorvido, uma vez que, as cargas de O diminuíram. Observa-se ainda, que a maior transferência de carga ocorreu no complexo de Ti, também se pode notar que o maior acréscimo de carga do Mn em relação ao Fe, advém de sua forma de ligação com o oxigênio (side-on).

Tabela 11: Cargas atômicas de Mulliken para os complexos Ti(II)DBTAA, Fe(II)DBTAA, Mn(II)DBTAA, Ti(II)DBTAA-O₂ Fe(II)DBTAA-O₂ e Mn(II)DBTAA-O₂.

Extrutura	Carga do M	Carga do O 1	Carga do O 2
Ti(DBTAA)	1,042	-	-
Fe(DBTAA)	0,530	--	-
Mn(DBTAA)	0,733	--	--
O _{2(g)}	-	0,000	0,000
Ti(DBTAA)-O ₂	1,459	-0,365	-0,365
Fe(DBTAA)-O ₂	0,662	-0,154	-0,171
Mn(DBTAA)-O ₂	0,982	-0,190	-0,190

5 CONCLUSÃO

A metodologia empregada nos cálculos, B3LYP/Lanl2DZ/6-31G* em nível de DFT, descreveu satisfatoriamente o comportamento dos complexos [M(DBTAA)] de metais da primeira fila de transição M^{2+} e a interação dos mesmos com oxigênio molecular. De maneira que os parâmetros calculados estão de acordo com os resultados obtidos experimentalmente e disponíveis na literatura.

A distância Metal-Nitrogênio $d(M-N)$, de modo geral, variou de forma inversamente proporcional ao número atômico (Z) dos centros metálicos, com a menor distância calculada atribuída ao Ti(DBTAA). A estabilidade termodinâmica, expressa em função da energia de interação, que indicou o Ti(DBTAA) como mais reativo da série, mostrou uma relação direta com o número atômico do metal central. Com exceção dos resultados dos complexos de Cu e Zn, que seguem de modo inverso ao comportamento observado para o restante da série. Contudo, concordando com a série de estabilidade para complexos de metais de transição proposta por Irving-Williams.

Os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) apontam para o Ti(DBTAA) e o Mn(DBTAA), como tendo maior contribuição do centro metálico para formação desses orbitais. Também, o estudo do gap mostra os mesmos complexos como mais reativos do grupo estudado, destacando-se o dibenzotetraaza[14]anuleno de Titânio II como o complexo mais reativo frente aos compostos macrocíclicos de metais de transição da primeira fila. Assim, como a necessidade de estudos posteriores, a fim de conhecer melhor os complexos M(DBTAA) em sua reatividade, seletividade e aplicação.

Quanto ao estudo da atividade e catalítica dos complexos frente a reação de redução de oxigênio, realizado através da interação dos complexos de Ti, Mn e Fe com oxigênio molecular, foram analisados fatores como: parâmetros geométricos, frequências vibracionais e energias de interação, além de suas formas adsorção, onde observamos o modelo Griffith (end-on) como mais estável para os complexos de Ti e Mn e o modelo Pauling (side-on) para o complexo de Fe. Dentre estes complexos, o Ti(II)DBTAA apresentou a maior distância e a menor frequência vibracional para a ligação O-O, indicando uma ligação de menor força e mais fácil de ser rompida.

Em relação à ligação M-O, o complexo de Fe mostrou menor distância e maior frequência vibracional, fatores que indicam que a ligação M-O mais forte ocorre para o Fe(II)DBTAA-O₂, seguido do Ti(DBTAA)-O₂. Contudo, a maior Energia de Interação foi encontrada para a interação do complexo de Ti com O₂ e menor para o Mn(II)DBTAA-O₂. Tais parâmetros sugerem que, dentre os três complexos estudados, a melhor interação com oxigênio molecular ocorre para o complexo de Ti(DBTAA), o qual também apresenta maior transferência de carga do centro metálico para o oxigênio adsorvido.

Dessa forma, é necessário salientar que, não basta a análise dos orbitais de fronteira para determinar o caráter catalítico dos complexos de metais de transição, deve-se levar em consideração dentre outros fatores, as distâncias de ligação, frequências vibracionais e energia de ligação, pois a reatividade de um complexo macrocíclico não depende somente do metal ou do ligante isoladamente, mas de todo o conjunto inclusive das características da molécula interagente para a formação do *aduto*.

REFERÊNCIAS

- (a) 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.
- (b) HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. **J. Chem. Phys.** v. 82, p. 284-298, 1985.
- (c) HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **J. Chem. Phys.** v. 82, p. 299-310, 1985.
- a) LIMA, F. C. A.; VIANA, R. B.; DA SILVA, T. T.; WARDELL, S. M. S. V.; DO FILHO, A. P. N.; CARNEIRO, J. W. M.; COMAR JR., M.; DA SILVA, A. B. F. First- and second-row transition metal oxa-aza macrocyclic complexes: a DFT study of an octahedral conformation. **J. Mol. Model.** v.18, p.3243-3252, 2012.
- ADZIC, R. in: J. Lipkouski, P. N. Ross (Eds.), **Electrocatalysis**, Wiley-VCH, New York, p.209,1998.
- ARCHIBALD, S. J. Macrocyclic coordination chemistry. **Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A.** v. 107, p. 274-296, 2011.
- AZUMA, N. TANI, H; OZAWA, T.; NIIDA, H.; TAJIMA, K.; SAKATA, K. A crystal modification of dibenzo[1.4,8,11]tetraaza[14]annulene - X-ray molecular-structure and proton tautomerism of the highly pi-conjugated form. **J. Chem. Soc.** v. 1, p. 343-348, 1995.
- b) LIMA, F. C. A.; VIANA, R. B.; CARNEIRO, J. W. M.; COMAR JR, M.; DA SILVA, A. B. F. Metal binding selectivity of oxa-aza macrocyclic ligand: a DFT study of first- and second-row transition metal for four coordination systems. **Struct Chem.** v.23, p.1539-1545. 2012.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev.** v. 38, p. A3098-A3100, 1988.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. **J. Chem Phys.** v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- BELANZONI, P.; ROSI, M.; SGAMELLOTTI, A. A theoretical analysis of [M(tmtaa)] and [M(acacen)] fragments employed in the organometallic chemistry of early transition metals. **J. Organomet. Chem.** 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. **J. Phys. Chem.** v. 100, p. 5252-5260, 1996.

BERNHARDT, P. V.; LAWRENCE, G. A. Complexes of polyaza macrocycles bearing pendent coordinating groups. **Coord.Chem. Rev.** v. 104, p. 297-343, 1990.

CAMPOS-VALENTE, M. M.; CLAVIJO, C. R.; COSTAMAGNA, J.; CANALES, J. C.; DIAZ, G. F.; MENDIZABAL, F. E.; RAMIREZ, J.M.; SAAVEDRA, M. S.; Vibrational and theoretical study of azabipiridyl macrocycle and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes deposited onto a smooth copper surface. **Vibrat.Spect.** v. 23, p. 39-49, 2000.

CASTRO-SOTO, D. GUADARRAMA, P. Macrocyclic vs. dendrimeric effect. A DFT study. **J. Comp. Chem.** v. 25, p. 1212-1226, 2004.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev.** v. 45, p. 566-569, 1980.

CHARKIN, O. P.; MAKAROV, A. V.; KLIMENKO, N. M. Theoretical Study of First-Row Transition Metal Porphyrins and Their Carbonyl Complexes. **Theo. Inorg. Chem.** v.718, p.730, 2008.

CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERDON, M. R.; SINGH, D. J. Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Phys. Rev.** v. 46, p. B6671-B6687, 1992.

CHRISTEN, J. J.; EATOUGH, D. J.; IZATT, R. M. Syntheses and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic-compounds. **Chem. Rev.** v. 74, p. 351-384, 1974.

CUKROWSKI, I.; CUKROWSKA, E.; HANCOCK, R. D.; ANDEREGG, G. The effect of chelate ring size on metal ion size-based selectivity in polyamine ligands containing pyridyl and saturated nitrogen donor groups. **Anal.Chim.Acta.** v. 312, p. 307-321, 1995.

DIAZ, G. F.; CLAVIJO, C. R.; CAMPOS-VALENTE, M. M.; SAAVEDRA, M. S.; DIEZ, S.; MUNOZ, R. Specular reflectance infrared spectra of the macrocycles cyclam and cyclam-dione and their Cu(II) complexes deposited onto a smooth copper surface. **Vibrat.Spect.** v. 15, p. 201-209, 1997.

DIAZ, G. F.; CLAVIJO, C. R.; CAMPOS-VALENTE, M. M.; SAAVEDRA, M. S.; DIEZ, S.; MUNOZ, R.; CANALES, J. C. Surface vibrational study of macrocycle complexes: Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) bis(phenylhydrazine)-1,10-phenanthroline. **Vibrat.Spect.** v. 28, p. 223-234, 2002.

EILMES, J.; MICHALSKI, O.; WOZNIAK, K. New chiral receptors based on dibenzotetraaza[14]annulenes, **Inorg. Chim. 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. **J. Molec. Struc.(Theochem)**. v. 539, p. 127-133, 2001.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03, Revision C.02**; Wallingford: Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003. Programa de computador.

FUCHS, M.; BOCKSTEDTE, M.; PEHLKE, E.; SCHEFFLER, M. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: the role of core-valence exchange correlation. **Phys. Rev.** v. 57, p. B2134-B2145, 1998.

GAWINKOWSKI, S.; EILMES, J. Structure, vibrations, and hydrogen bond parameters of dibenzotetraaza[14]annulene. **J. Molec. Struc.(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. 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, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4$. **J. Am. Chem. Soc.** v. 98, p. 8014-8021, 1976.

GROENHOF, A. R.; SWART, M.; EHLERS, A. W.; LAMMERTSMA, K. J. Electronic Ground States of Iron Porphyrin and of the First Species in the Catalytic Reaction Cycle of Cytochrome P450s. **Phys. Chem.** v.109, p.3411. 2005.

HANCOCK, R. D. Chelate ring size and metal ion selection: the basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles. **J. Chem. Educ.** v. 69, p. 615-619, 1992.

HANCOCK, R. D. Macrocycles and their selectivity for metal ions on the basis of size. **Pure Appl. Chem.** v. 58, p. 1445-1452, 1986.

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. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** v. 12, p. 2911-2915, 1987.

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.

HINZ, F. P.; MARGERUM, D. W. Effect of ligand solvation on stability of metal-complexes in solution – explanation of macrocyclic effect. **J. Am. Chem. Soc.** v. 96, p. 4993-4994, 1974.

HINZ, F. P.; MARGERUM, D. W. Ligand solvation and macrocyclic effect – study of nickel (II)-tetramine complexes. **Inorg. Chem.** v. 13, p. 2941-2949, 1974.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.** v. 136, p. B864-B871, 1964.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles structure and reactivity.** 4. ed. New York: Haper Collins, 1993.

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. **J. Am. Chem. Soc.** v. 99, p. 4029-4039, 1977.

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

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

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. **J. Incl. Phenom. Macro.Chem.** 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.

KUKSA, V.; WARDIEL, S. M. S. V.; LIN, P. K. T. Synthesis and X-ray structures of Ni and Zn complexes of a novel oxa-azamacrocyclic system. **Inorg. Chem. Commun.** v. 3, p. 267-270, 2000.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev.** v. 37, p. B785-B789, 1988.

LEE, J. D. **Química inorgânica: não tão concisa.** 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

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 atudies on self-assembly complexes of bis(pyrrol-2-ylmethyleneamine) ligands linked by alkyl spcers with Cu(II). **J. Raman Spetros.** v.38, p. 438-495, 2007.

LIAO, M-S.; SCHEINER, S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn. **J. Chem. Phys.** v.17, p. 205-218, 2002.

LIEB, E. H.; SIMON, B. The Thomas-Fermi Theory of Atoms, Molecules and Solids. **Adv. Math.** v. 23, n. 1, p. 22-116, 1977.

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

LUKES, P.J.; MCGREGOR, A. C.; CRAYSTON, J. A. Electrochemistry of planar cobalt(II) and nickel(II) tetraaza[14]annulene complexes, **Inorg. Chem.** 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. **J. Electroanal. Chem.** v. 494, p. 53-59, 2000.

MOUNTFORD, P. Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry. **Chem. Soc. Rev.** v. 27, p. 105-115, 1998.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1970.

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. **J. Incl. Phenom. Macro.Chem.** 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.; YANG, W. **Density functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1989.

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.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept. **Coord.Chem. Rev.** v. 100, p. 403-425, 1990.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.** v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev.** v. 23, p. B5048-B5079, 1981.

PETIT, L.; ADAMO, A.; RUSSO, N. Absorption Spectra of First-Row Transition Metal Complexes of Bacteriochlorins: A Theoretical Analysis. **J. Phys. Chem.** v.109, p.12214,2005.

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.

ROCA-SABIO, A.; MATO-IGLESIAS, M.; ESTEBAN-GÓMEZ, D.; BLAS, A.; RODRÍGUEZ-BLAS, T.; PLATAS-IGLESIAS, C. The effect of ring size variation on the structure and stability of lanthanide(III) complexes with crown ethers containing picolinate pendants. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** v. 40, p. 384-392, 2011.

ROVIRA, C.; KUNK, K.; HUTTER, J.; BALLONE, P.; PARRINELLO, M. *Int. J. Quantum Chem.* v.69, p.31,1998.

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

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,i][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.

SHRINER, D. F.; ATKINS, P.W. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press: Oxford, 1999, 3^o ed., P 1-763.

SISTER, E.; GOTTFRIED, V.; KAPON, M.; KAFTORY, M.; DORI, Z.; GRAY, H. B. Structural Characterization of the Product of Oxidation of a Macrocyclic Cobalt (II) Complex in Pyridine Solution. **Inorg. Chem.** V.27, p.600, 1988.

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

SUSTMANN, R. KORTH, H-G.; KOBUS, D.; BAUTE, J.; SEIFFERT, K-H.; VERHEGGEN, E.; BILL, E.; KIRSCH, M.; GROOT, H. Fe^{III} Complexes of 1,4,8,11-Tetraaza[14]annulenes as Catalase Mimics. **Inorg. Chem.** v. 46, p. 11416-11430, 2007.

THOM, V. J.; HANCOCK, R. D. The stability of nickel(II) complexes of tetra-aza macrocycles. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** v. 9, p. 1877-1880, 1985.

THOMAS, G.; MAREK, G.; PAWEL, M. Stereoelectronic factors in CO, NO and O₂ binding to heme from vibrational spectroscopy and DFT analysis. *Coordination Chem. Reviews.* p. 923-936, 2001.

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

TSUDA, M.; EBEN, S. D.; HIDEAKI, K. Comparative study of O₂ dissociation on various metalloporphyrins. **J. Chem. Phys.** v. 122, p.244719-7, 2005.

TSUDA, M.; KASAI, H. Imidazole ligand effect on O₂ interaction with metalloporphyrins. **Surf. Science.** v. 601, p.5200-5206, 2007.

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

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. **J. Electroanal. Chem.** 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.

WEATHERB, D. C.; BILLO, E. J.; JONES, J. P.; MARGERUM, D. W. Effect of ring size on stability of polyamine complexes containing linked consecutive rings. **Inorg. Chem.** v. 9, p. 1557-1559, 1970.

WEISS, M. C.; GORDON, G.; GOEDKEN, V. L. Crystal and molecular structure of the macrocyclic nickel(II) complex Ni(C₁₈H₁₄N₄): dibenzo[1,4,8,11]tetraaza[14]annulene nickel(II). **Inorg. Chem.** v. 16, p. 305-310, 1977.

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

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

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

APÊNDICE

Energia dos cinco últimos orbitais ocupados (HOMO) e os cinco primeiros orbitais virtuais (LUMO), dos elétrons α (α) e β (β), para o M(DBTAA).

ENERGIA DOS ORBITAIS ALFA

TERMOS	22	23	24	25	26	27	28	29	30
L + 4	0,037008	0,336877	0,489805	0,435382	0,471846	0,435382	0,47756	0,816342	0,734708
L + 3	-0,55457	0,035375	0,408171	0,027211	0,066668	0,027211	0,042994	0,435382	0,435382
L + 2	-0,78206	-0,92519	0,054423	-0,2449	-0,11701	-0,62586	-1,06914	0,054423	0,136057
L + 1	-1,34234	-1,31622	-1,14288	-1,14288	-1,19839	-1,22451	-1,27485	-13,0615	-1,30615
LUMO	-1,83541	-1,80276	-1,82316	-1,68711	-1,68003	-1,68248	-1,69364	-1,71432	-1,76139
HOMO	-4,00525	-4,53668	-4,59873	-4,762	-4,7424	-4,78948	-4,75982	-4,68036	-4,57424
H - 1	-4,11491	-4,60852	-4,97969	-5,30622	-5,31112	-5,38786	-5,27901	-5,46949	-5,41507
H - 2	-4,98594	-4,96826	-4,96826	-5,93209	-5,99875	-6,01372	-6,04093	-5,71439	-6,06814
H - 3	-5,63548	-5,68963	-5,74161	-6,53074	-6,54652	-6,36747	-6,36747	-6,09535	-6,47631
H - 4	-6,18053	-5,74133	-5,87766	-6,55795	-6,75795	-6,55795	-6,55795	-6,53074	-6,50352
GAP	2,169837	2,733929	2,775563	3,074888	3,062371	3,106998	3,066181	2,966043	2,812842

ENERGIA DOS ORBITAIS BETA

TERMOS	22	23	24	25	26	27	28	29	30
L + 4	-0,1298	-0,00027	0,108846	-0,62586	0,054423	0,054423	0,462594	0,435382	0,734708
L + 3	-0,22749	-0,32218	0,054423	-0,7075	-0,7075	0,027211	0,027211	0,054423	0,435382
L + 2	-0,91022	-0,51348	-0,35375	-0,89798	-1,11567	-1,17009	-1,06124	-1,27894	0,136057
L + 1	-1,58234	-1,61989	-1,71432	-1,03403	-1,17009	-1,36057	-1,25172	-1,71432	-1,30615
LUMOL	-1,7535	-1,74724	-1,76874	-1,79595	-1,68711	-1,69935	-1,68711	-2,01364	-1,74153
HOMO	-4,76118	-4,73995	-4,62594	-4,32661	-4,70757	-4,75846	-4,73478	-4,62594	-4,57152
H - 1	-5,64691	-5,68092	-5,63276	-5,74161	-5,4967	-5,74161	-5,27901	-5,38786	-5,41507
H - 2	-6,08229	-6,09998	-6,09535	-6,17699	-5,68718	-5,76882	-6,04093	-6,09535	-6,06814
H - 3	-6,52992	-6,5574	-6,53074	-6,55795	-5,87766	-5,79603	-6,36747	-6,53074	-6,47631
H - 4	-7,10408	-7,13265	-7,12939	-7,1566	-6,2042	-6,25862	-6,55795	-7,12939	-6,50352
GAP	3,007676	2,99271	2,857197	2,53066	3,020465	3,059106	3,047677	2,612294	2,829986

Sousa, Natanael de Sousa

Estudo da reação de redução de oxigênio catalisada por complexos tetraazamacrociclos com diferentes centros metálicos: uma abordagem teórica / Natanael de Sousa Sousa. --- São Luís, 2013.

77 f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientador: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

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

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Redução oxigênio catalisada. 2 Teoria funcional densidade. I. Título.

CDU: 544.653.3