



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS**  
**UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**MESTRADO EM CIÊNCIAS MOLECULARES**

**VALTER HENRIQUE CARVALHO SILVA**

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DO GLICEROL E DOS GASES  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  E  $\text{H}_2$   
COM A FITALOCIANINA DE ALUMÍNIO E DE MAGNÉSIO COM POSSÍVEIS  
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS**

**ORIENTADOR: DR. ADEMIR JOÃO CAMARGO**

**ANÁPOLIS - 2009**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS**  
**UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

VALTER HENRIQUE CARVALHO SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DO GLICEROL E DOS GASES  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  E  $\text{H}_2$   
COM A FITALOCIANINA DE ALUMÍNIO E DE MAGNÉSIO COM POSSÍVEIS  
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS**

ORIENTADOR: DR. ADEMIR JOÃO CAMARGO

MESTRADO  
CIÊNCIAS MOLECULARES  
ANÁPOLIS - 2009



*Não critique! Procure antes colaborar com todos, sem fazer críticas.  
A crítica fere e ninguém gosta de ser ferido.  
E a criatura que gosta de criticar, aos poucos, se vê isolada de todos.  
Se vir alguma coisa errada, fale com amor e carinho, procurando ajudar.  
Mas, sobretudo, procure corrigir os outros, através de seu próprio exemplo.*

**(MINUTOS DE SABEDORIA – CARLOS TORRES PASTORINO)**

**Dedico este trabalho a minha família pelo apoio incansável, propiciando as condições necessárias para a sua realização e também aos professores, Dr. Ademir João Camargo e Dr. Hamilton Barbosa Napolitano pela paciência dedicada e a confiança depositada.**

## AGRADECIMENTOS

À minha família representada pelas pessoas da minha mãe e do meu pai, Maria de Fátima Carvalho Silva e Olegário Soares da Silva que forneceu todo o tipo de suporte possível, culminando no desenvolvimento deste trabalho, bem como minha tia, Maria Alvarenga Pereira e minha prima Aquiria Alvarenga Pereira (e sua família), que sempre acreditou nas minhas competências.

Em especial ao prof. Dr. Ademir João Camargo, orientador e amigo, pelo estímulo, paciência, confiança, suporte material e à competente orientação durante a pesquisa.

Ao prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano, professor e amigo, pela confiança, paciência, estímulo e conselhos.

Ao grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis pelo apoio, representado pela professora Lilian Tatiana e pelo meu primo Paulo Carvalho Júnior.

À Universidade Estadual de Goiás pelo apoio institucional e às facilidades concedidas, representada pelo corpo docente. Também aos técnicos administrativos, principalmente os técnicos do Departamento de química (Tia Valéria, Talita Policena, Valerinha, Kátia, senhor Fernando, Dayane e o Tiago Dias).

## RESUMO

A procura por novos materiais com potenciais aplicações tecnológicas e farmacológicas vem tomando cada vez mais espaço no cenário científico. Devido às suas propriedades químicas e físicas, as fitalocianinas constituem um grupo de moléculas com grandes potencialidades para aplicações tecnológicas e farmacológicas. Neste contexto, um dos objetivos da presente dissertação foi explorar, do ponto de vista teórico, a possibilidade de se usar a fitalocianina de Alumínio (AlPc) como catalisador na conversão do glicerol a monoálcoois. Esta reação tem grande importância industrial, pois na reação de transesterificação para a síntese do biodiesel há a produção de grande quantidade de glicerol sem mercado de consumo imediato. A transformação do glicerol em monoálcoois facilita o processo de purificação do biodiesel e, além disso, pode ser reutilizado na reação de transesterificação. A segunda parte da presente dissertação estuda, teoricamente, a interação dos gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  com as fitalocianinas de alumínio e magnésio (MgPc). O  $\text{NO}$  é uma molécula que apresenta grande atividade biológica. No entanto, ela é muito reativa e necessita de uma substância que a transporte através do organismo. Os resultados obtidos mostram que as AlPc e MgPc apresentam potencial para serem usadas como transportador de  $\text{NO}$  em organismos vivos. Os resultados mostram, ainda, que as fitalocianinas de alumínio e magnésio podem ser usadas no desenvolvimento de sensores químicos para os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_2$ , além da possibilidade de se produzir oxigênio singlete que pode ser usado no tratamento de certos tipos de cânceres. Todos os cálculos realizados neste trabalho foram feitos a nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G(d) usando o pacote de programas Gaussian 03.

## ABSTRACT

The search for new materials with potential technological and pharmacological applications is taking more space on the scientific scenario. Due to its chemical and physical properties, the phthalocyanines form a group of molecules with great potential for technological and pharmacological applications. In this context, one of the aims of this dissertation was to explore, from the theoretical point of view, the possibility to use the aluminum phthalocyanine (AlPc) as catalyst in the conversion of glycerol into monohydric alcohols. This reaction has great industrial meaning, because the reaction of transesterification for the biodiesel synthesis produces large quantities of glycerol without market for immediate consumption. The conversion of the glycerol into monohydric alcohols makes easy the process of biodiesel purification and, additionally, the alcohols produced can be used in the transesterification reaction. The second part of this dissertation studies, theoretically, the interaction of the gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  with the aluminum and magnesium phthalocyanines. The  $\text{NO}$  is a molecule that has great biological activity. However, it is very reactive and needs a substance that carries it through the organism. The calculation results show that AlPc and MgPc have potential to be used as  $\text{NO}$  carrier in living organisms. The results show also that the aluminum and magnesium phthalocyanines can be used in the developing chemical sensors for the gases  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_2$ , and there is possibility to produce singlet oxygen that can be used to treat some types of cancers. In this work, all calculations were performed at DFT/B3LYP/6-31G level of theory using the Gaussian 03 suite of programs.



## CONTEÚDO

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I – O GLICEROL .....	3
I.1 INTRODUÇÃO.....	3
I.2 GLICERINA OU GLICEROL .....	4
CAPITULO II – OS GASES NO <sub>2</sub> , NO, O <sub>2</sub> E H <sub>2</sub> E AS FITALOCIANINAS.....	8
II.1 INTRODUÇÃO.....	8
II.2 APLICAÇÕES PARA OS GASES NO <sub>2</sub> , NO, O <sub>2</sub> E H <sub>2</sub> .....	8
II.2.1 Sensores Químicos .....	8
II.2.2 Terapia Fotodinâmica.....	9
I.2.3 Óxidos de Nitrogênio - NO <sub>x</sub> .....	12
I.2.3.1 Monóxido de Nitrogênio.....	12
I.2.3.2 Dióxido de Nitrogênio .....	13
II.3 FITALOCIANINAS.....	14
CAPÍTULO III - FUNDAMENTOS DA QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	16
III.1 INTRODUÇÃO.....	16
III.2 EQUAÇÕES DA MECÂNICA QUÂNTICA.....	17
III.2.1 A Função de Onda .....	19
III.2.2 Aproximação de Hartree-Fock.....	20
III.2.3 Equações de Hartree – Fock – Roothaan.....	21
III.2.4 BSSE – Erro devido a Sobreposição das funções de base .....	22
III.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE .....	24
III.3.1 Os Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	24
III.3.2 Aproximação de Kohn e Sham.....	26
III.4 METODOLOGIAS DE CÁLCULOS .....	29
III.4.1 Otimização das Estruturas com Glicerol Adsorvido .....	30
III.4.2 Otimização das Estruturas com os Gases (NO <sub>2</sub> , NO, O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> ) Adsorvidos.....	32
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO COM GLICEROL ADSORVIDO .....	34
IV.1 PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS .....	34
IV.2 CARGAS ATÔMICAS.....	42
IV.3 ORDEM DE LIGAÇÃO.....	48
IV.4 ENERGIA DE LIGAÇÃO.....	50
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO COM OS GASES (NO <sub>2</sub> , NO, O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> ) ADSORVIDOS.....	52
V.1 PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS .....	52
V.2 CARGAS ATÔMICAS.....	55
V.3 ORDEM DE LIGAÇÃO .....	57
V.4 ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA.....	58
V.5 ENERGIA DE LIGAÇÃO.....	61
CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS .....	63
VI.1 CONCLUSÕES .....	63
VI.2 PERSPECTIVAS .....	63
APÊNDICE – PUBLICAÇÃO.....	65
BIBLIOGRAFIA.....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Glicerol com nomenclatura adotada. ....	4
Figura I.2. Cadeia de aplicações do glicerol. [6 – modificado] .....	6
Figura I.3. Produção de biodiesel através esterificação de óleos vegetais. ....	7
Figura II.1. Reações de fotossensitização por transferência de elétrons (acima) e por transferência de energia (abaixo), onde S é o fotossensitizador e A a molécula que será oxidada. O primeiro processo ocorre pela excitação do fotossensitizador $S_0$ que interage com uma molécula específica, A, se transformando em um complexo ativado que por sua vez interage com a molécula $O_2$ produzindo oxigênio reativo. O segundo processo acontece através da excitação luminosa do fotossensitizador que interage diretamente com a molécula de $O_2$ e produz oxigênio reativo. ....	10
Figura II.2. Fitalocianina base livre (esquerda) e a metalfitalocianina (direita). ....	14
Figura III.1. Entes moleculares: (a) reagentes calculados somente com suas funções de base específicas; e o produto com ambas as funções de base. (b) reagentes já otimizados devido a interação molecular somente com suas funções de base específicas. (c) reagentes já otimizados, levando em consideração as funções de bases do outro ente molecular. ....	23
Figura III.2. A densidade eletrônica determina de forma unívoca o potencial externo, que leva a obtenção das propriedades do sistema. ....	25
Figura III.3. Uma idéia pictórica da idéia de Kohn e Sham. ....	26
Figura III.4. Fluxograma comparando os algoritmos de cálculos entre os métodos Hartree – Fock e Teoria do Funcional da Densidade. ....	28
Figura III.5. Metalfitalocianina (M=Al, Mg) com nomenclatura adotada para a interação com o glicerol. ....	29
Figura III.6. Fitalocianina de Alumínio com nomenclatura adotada para a interação com os gases $NO_2$ , $NO$ , $O_2$ e $H_2$ . ....	30
Figura III.5. Estruturas construídas através do software <i>HyperChem</i> e visualizadas através do <i>GaussView</i> . O termo $\alpha$ significa interação do oxigênio da extremidade do glicerol e o termo $\beta$ significa interação do oxigênio central do glicerol. ....	31
Figura III.6. Estruturas construídas através do software <i>HyperChem</i> e visualizadas através do <i>GaussView</i> . ....	33
Figura IV.1. Estruturas mostrando que não há interação entre os hidrogênios com o metal da fitalocianina e sim um deslocamento para tentativa de ligação com um oxigênio da vizinhança. Estes cálculos foram realizados somente para fitalocianina de alumínio nos dois estados de oxidação. ....	34
Figura IV.2. Geometrias dos complexos fitalocianínicos otimizados com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	39

Figura IV.3. Superfícies de potencial eletrostático derivado da análise populacional de Merz-Singh-Kollman com nível de teoria B3LYP/6-31G(d). A coloração vermelha representa concentração de carga negativa e a coloração azul concentração de carga positiva; coloração intermediária representa carga intermediária entre os dois limites. .... 44

Figura V.1. Geometrias dos complexos fitalocianínicos otimizados com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ..... 54

Figura V.2. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para os vários complexos. .... 60

## ÍNDICES DE TABELAS

Tabela II.1. Energia dos orbitais moleculares do O <sub>2</sub> calculados através do HyperChem Release 7.5 [19] com Teoria do Funcional de Densidade com o funcional híbrido B3LYP e com a função de base 6-31G(d). .....	11
Tabela III.1. Comparação entre os parâmetros de cálculos entre os métodos de Hartree – Fock e a Teoria do Funcional da Densidade. ....	27
Tabela IV.1. Comprimento de ligação (Å) e ângulos diedrais (graus) para o glicerol sem adsorção e com adsorção com fitalocianina de alumínio e de magnésio ligado na posição $\alpha$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	36
Tabela IV.2. Comprimento de ligação (Å) e ângulos (graus) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio sem adsorção e com adsorção de glicerol na posição $\alpha$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	38
Tabela IV.3. Comprimento de ligação (Å) e ângulos diedrais (graus) para o glicerol com adsorção com fitalocianina de alumínio e de magnésio ligado na posição $\beta$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	41
Tabela IV.4. Comprimento de ligação (Å) e ângulos (graus) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio com adsorção de glicerol na posição $\beta$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	42
Tabela IV.5. Cargas atômicas ( <i>em unidades e</i> ) para estruturas de glicerol na posição $\alpha$ e para o glicerol livre, derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	43
Tabela IV.6. Cargas atômicas ( <i>em unidades e</i> ) para estruturas de glicerol na posição $\beta$ e glicerol livre, derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	44
Tabela IV.7. Cargas atômicas ( <i>em unidades e</i> ) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio com adsorção de glicerol na posição $\alpha$ derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	47
Tabela IV.8. Cargas atômicas ( <i>em unidades e</i> ) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio com adsorção de glicerol na posição $\beta$ derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). ....	47
Tabela IV.9. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) para o glicerol livre e adsorvido as fitalocianinas na posição $\alpha$ , usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1. ....	48
Tabela IV.10. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) para o glicerol livre e adsorvido as fitalocianinas na posição $\beta$ , usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1. ....	50
Tabela IV.11. Energias de interação (em Kcal/mol) calculadas a nível B3LYP/6-31G(d), com correções do ponto zero de vibração, de BSSE e de deformação dos reagentes. ....	51

Tabela V.1. Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) calculados para os complexos $[AIPc]^{+1}$ , $[AIPc]^0$ , $[(NO)AIPc]^{+1}$ e $[(NO)AIPc]^0$ com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). .....	52
Tabela V.2. Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) calculados para os complexos $[(NO_2)AIPc]^{+1}$ , $[(NO_2)AIPc]^0$ , $[(O_2)AIPc]^{+1}$ , $[(O_2)AIPc]^{+0}$ , $[(H_2)AIPc]^{+1}$ e $[(H_2)AIPc]^{+0}$ a nível de teoria B3LYP/6-31G(d). .....	53
Tabela V.3. Cargas atômicas (unidades de e) derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d) para os complexos $[AIPc]^{+1}$ , $[AIPc]^0$ , $[(NO)AIPc]^{+1}$ , $[(NO)AIPc]^0$ , $[(NO_2)AIPc]^{+1}$ e $[(NO_2)AIPc]^0$ . .....	56
Tabela V.4. Cargas atômicas (unidades de e) derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d) para os complexos $[(O_2)AIPc]^{+1}$ , $[(O_2)AIPc]^{+0}$ , $[(H_2)AIPc]^{+1}$ e $[(H_2)AIPc]^{+0}$ . .....	56
Tabela V.5. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1. ....	57
Tabela V.6. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1. ....	58
Tabela V.7. Energias de interação (em Kcal/mol) calculadas a nível B3LYP/6-31G(d), com correções do ponto zero de vibração, de BSSE e de deformação dos reagentes. ....	62

## INTRODUÇÃO

A busca de novos materiais que apresentem potencialidades para aplicações tecnológicas e/ou farmacológicas vem tomando cada vez mais espaço para o desenvolvimento da sociedade atual, tendo em vista a grande demanda por novas tecnologias que venham suprir a necessidade da demanda humana. Tal como novas fontes de combustíveis, a busca de novos materiais com propriedades diferenciadas (eletrônicas, magnéticas, fotoelétricas e outras) no tratamento de doenças e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

Baseado nestas necessidades desponta atualmente o biodiesel como uma fonte promissora de combustível. Entretanto, seu processo de produção ainda carece da otimização em vários pontos. Sendo o glicerol como subproduto de sua produção, um dos principais pontos a ser otimizado, pois este material é gerado em largas quantidades durante o processo de produção do biodiesel, não possuindo valor agregado não sendo absorvido em sua totalidade pelo mercado. No capítulo I será explanado sobre o mercado do biodiesel e conseqüentemente sobre a produção e destinação do glicerol, bem como as pesquisas que vem sendo desenvolvidas para sua inserção no mercado, além da proposta deste trabalho na tentativa de resolver este problema.

Outra vertente de pesquisa no desenvolvimento de materiais é entender o processo de adsorção de gases atmosféricos em suportes moleculares. Tendo em vista aplicações como sensores químicos, ou seja, baseado na mudança de alguma propriedade física ou química, poder avaliar que tipo de gás se encontra em algum ambiente específico; bem como o desenvolvimento de fotosensibilizadores para a aplicação em Terapia Fotodinâmica, técnica empregada na destruição de células cancerígenas. Outra aplicação que parece ser bem plausível é o desenvolvimento de transportadores moleculares de monóxido nítrico no organismo, devido seu importante papel em processos biológicos. O capítulo II estará preocupado em dar uma visão geral sobre estes processos.

Os suportes moleculares pretendidos para as aplicações anteriores serão as metalfitalocianinas devido suas propriedades diferenciadas, tal como, adsorção molecular; planariedade, elevada conjugação de elétrons  $\pi$ ; estabilidade física, química, fotoquímica; e elevado potencial redox. No capítulo II terá também uma breve visão geral dos compostos fitalocianínicos.

O desenvolvimento de novos materiais ganhou um poderosa ferramenta nos últimos anos, a química computacional. Metodologia que alicerçada em cálculos

teóricos computacionais, baseado em conceitos clássicos e quânticos, conseguem prever propriedades moleculares, antes impensáveis se obter a partir de metodologias empíricas. Este trabalho se utiliza destas ferramentas para a análise de interações químicas que venham a ter aplicações tecnológicas e farmacológicas. O capítulo III dará uma descrição dos principais métodos atuais de cálculos de mecânica quântica: Hartree - Fock - Roothaan e Teoria do Funcional da Densidade.

Os dois últimos capítulos estarão preocupados em apresentar e discutir os resultados obtidos da interação das metalfitalocianinas com o glicerol bem como com os gases atmosféricos:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ .

## CAPÍTULO I – O GLICEROL

### I.1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas que perturba a sociedade moderna é a busca por combustíveis que sejam compatíveis com um modelo de desenvolvimento auto-sustentável, baseando-se em compostos com baixo custo de produção, renováveis e que não afetem significativamente o polêmico tema do aquecimento global, além de por fim com a constante dependência do petróleo, base da demanda energética atual, levando a uma autosuficiência energética. O biodiesel é um combustível promissor neste sentido, produto obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais com um álcool específico. No Brasil, o biodiesel vem tomando espaço aos poucos, sendo que o governo federal definiu que a partir de 2008, o biodiesel fosse adicionado ao diesel de petróleo na proporção de 2% e em 2013 este valor passaria para 5%, sendo que na metade do ano de 2009 esta porcentagem já é de 4%. Em 2008 a produção de biodiesel foi 1.16 bilhões de litros superando a demanda de 1.12 bilhões de litros[1,2]

Goiás apresenta grandes expectativas para a implantação de usinas de biodiesel, atualmente contando com quatro usinas e um planejamento de aumentar este número em mais quatro usinas até o fim de 2009. Esta expectativa é compreensível devido às potencialidades do estado, que possui grande extensão territorial, rica bacia hidrográfica e condições climáticas favoráveis para a produção de matéria-prima do biodiesel, com altos níveis produtivos de oleaginosas. Somando-se ainda o fato de Goiás possuir parque agroindustrial de excelência, sendo o Distrito Agroindustrial de Anápolis (DAIA) o expoente do estado [3, 4].

Entretanto, a síntese do biodiesel a partir de óleos vegetais gera como subproduto o glicerol bruto, produto de pouco valor agregado e que demanda altos custos no seu processo de purificação, além do fato de gerar em larga escala um produto que não é absorvido pela cadeia produtiva (somente 50% do total produzido é absorvido pelo mercado); sabendo-se que de cada 100 partes (volume) de biodiesel produz-se 10 partes (volume) de glicerol, estima-se que em 2008 tenha sido produzido cerca de 116 milhões de litros de glicerina; devido a esses fatores a otimização da produção de biodiesel vem sofrendo um forte<sup>1</sup> entrave. Então, o que fazer com este excedente de glicerol, já que o depósito deste material em aterros é inviável, pois cria um problema ambiental, já que o glicerol possui uma alta demanda por oxigênio (DBO)<sup>1</sup> [5]?

---

<sup>1</sup> DBO – Demanda Bioquímica por Oxigênio



Tendo em vista este contexto, torna-se interessante desenvolver novas funcionalidades para o consumo do glicerol excedente, e o desenvolvimento de catalisadores que possam transformar glicerol (possui três grupos hidroxilas) em mono ou dialcoóis (possuem um ou dois grupos hidroxilas), passa a ser uma opção interessante, visto que são compostos orgânicos com baixo ponto de ebulição, quando comparado com o glicerol, ou seja, de fácil purificação, além do fato de poderem ser reabsorvidos no processo de transesterificação [6].

Como opção para catalisador pode-se propor as metalfitalocianinas, em virtude de sua estrutura planar e cíclica; grande estabilidade química, fotoquímica e física; além da presença do metal na região central lhe conferir uma capacidade de interação com vários compostos. Então passa a ser interessante entender a forma como o glicerol pode interagir com as metalfitalocianinas. Para esta finalidade, cálculos teóricos de mecânica quântica molecular passa a ser um ótima ferramenta para este estudo, podendo levar à compreensão da possibilidade de interação do glicerol com as metalfitalocianinas e se houver, quais as implicações desta interação na estrutura do glicerol. Este estudo passará a ser um norte para se poder propor mecanismos de catálise via metalfitalocianinas.

## I.2 GLICERINA OU GLICEROL

Também conhecido como 1,2,3 propanotriol, o glicerol foi descoberto em 1741 por Geoffrey, mas somente isolado por Scheele em 1779, através do aquecimento de uma mistura de litargírio (PbO) com óleo de oliva, formalizando verdadeiramente a descoberta do glicerol. Em 1858, outra forma de obtenção de glicerol foi observada por Pasteur como subproduto da fermentação alcoólica. [6]

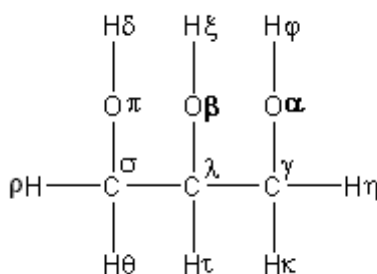


Figura I.1. Glicerol com nomenclatura adotada.

O glicerol é um triálcool (Figura I.1) que pode ser encontrado em diferentes tipos de espécies, mas dificilmente são encontrados em sua forma livre, mas sim na

forma de ácidos graxos (oléicos, palmíticos e esteáricos), sendo encontrados em óleos ou azeites, bem como em gorduras animais. É um líquido a temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, incolor, viscoso e de sabor adocicado, solúvel em água e álcool e pouco solúvel em éter, acetato de etila, dioxiano e insolúvel em hidrocarbonetos, possui peso molecular de 92,09g/mol, densidade a temperatura ambiente de  $1,262\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , ponto de fusão e de ebulição em torno de  $18^{\circ}\text{C}$  e  $290^{\circ}\text{C}$ , respectivamente e condutividade térmica de  $0,28\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . O termo glicerol é utilizado principalmente para o composto em sua forma pura e glicerina para produtos comerciais que possuem concentração igual ou superior a 95%. [6]

O glicerol possui uma gama de aplicação que vai desde a indústria farmacêutica devido a sua forte capacidade metabólica no organismo humano, indústria de alimentos, na indústria têxtil, cosméticos, sabões, além de poder ser empregado na síntese de resinas e poliésteres devido a sua reatividade polifuncional e na medicina [6,7]. Entre as suas atividades farmacêuticas pode-se destacar a sua utilização em xaropes, devido sua alta viscosidade; também pode ser utilizado como agente crioprotetor para manter a estabilidade de células no seu processo de conservação. Pode ser utilizado no tratamento de dores intestinais e constipações por facilitar a absorção de água. Já, na indústria alimentícia é utilizado como aditivo alimentar, por possuir propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, umectantes e emulsificantes, além de outras funcionalidades apresentadas na Figura 1.2 [7].

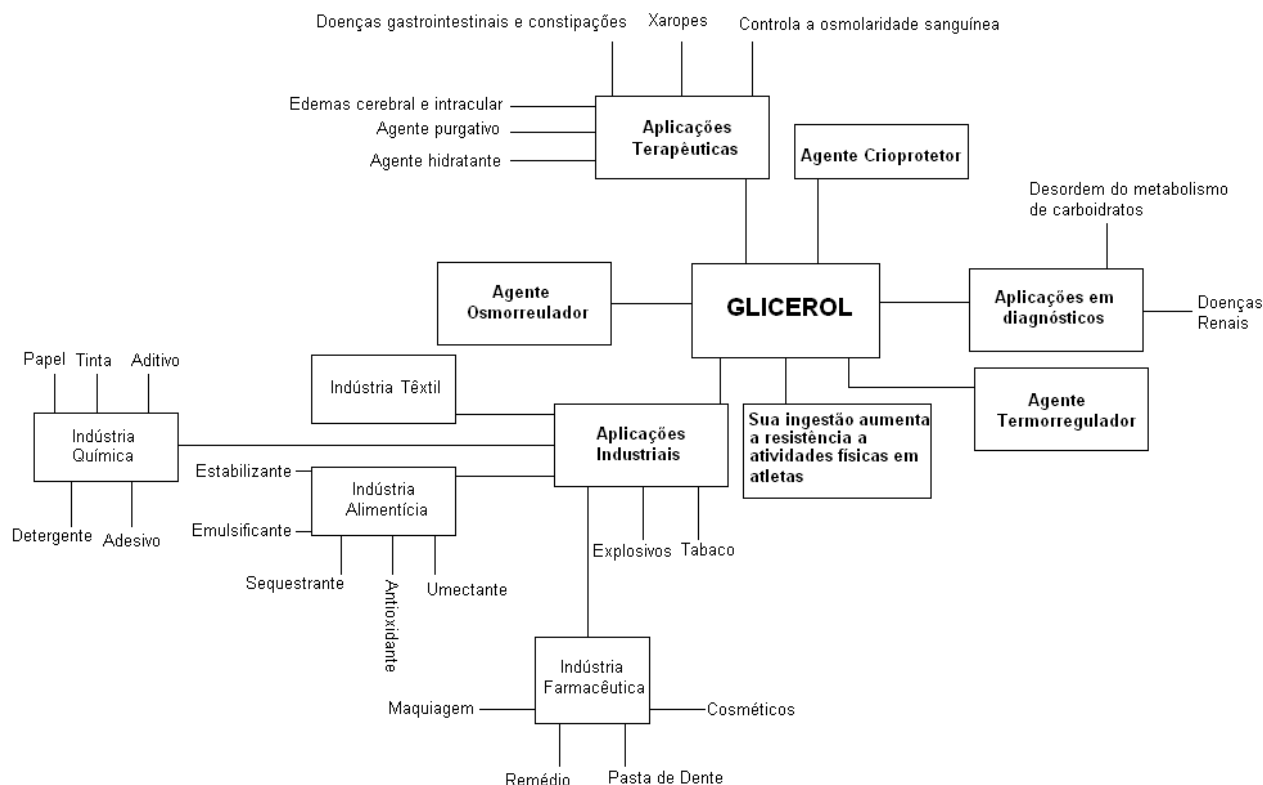


Figura I.2. Cadeia de aplicações do glicerol. [6 – modificado]

O glicerol também é um subproduto da produção de biodiesel (Figura I.3), “a menina dos olhos verdes” na produção de combustíveis renováveis na atualidade, devido a sua reposição por fontes biológicas, tal como óleos vegetais e gordura animal. De cada 100 partes de biodiesel produzido da transesterificação de óleos vegetais produz-se 10 partes de glicerol. Houve uma de produção de glicerol, somente no Brasil no ano de 2008 em torno 116 milhões de litros e perspectiva de aproximadamente 370 milhões de litros para 2009. Sendo que somente em Goiás no ano 2008, foi gerado cerca de 24 milhões de litros de glicerina, ou seja, em torno de 20% da glicerina produzida no Brasil, entretanto o mercado só possui a capacidade de absorver 50% do total produzido, somando-se ainda o problema de o processo de transesterificação gerar uma glicerina bruta que demanda processos onerosos e complexos para alcançar o grau de pureza necessário para uso comercial, abre assim as portas para procura de novas aplicações para o glicerol. [1,3,7]

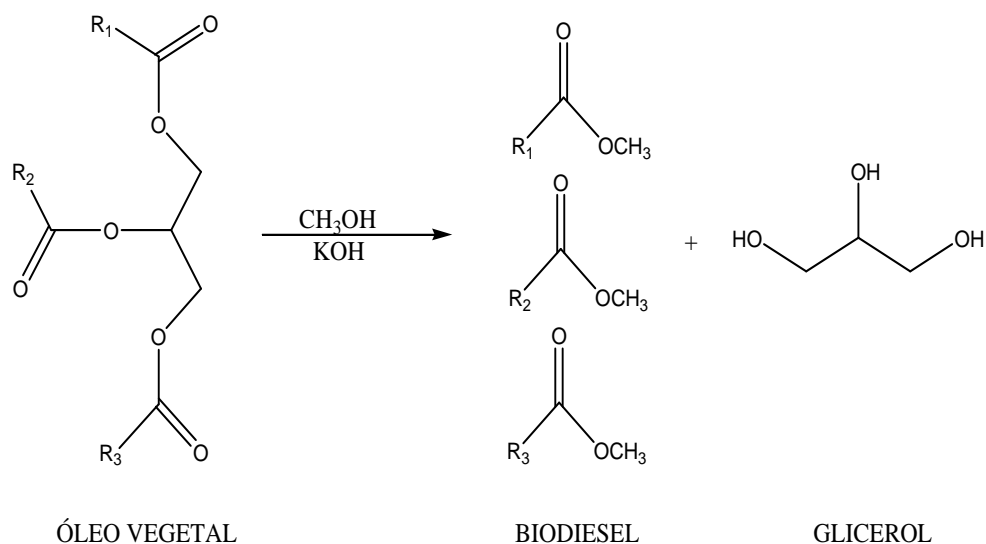


Figura I.3. Produção de biodiesel através esterificação de óleos vegetais.

Dentre as várias aplicações que estão sendo estudadas para o aproveitamento do glicerol tem-se a utilização como compostagem com outros produtos orgânicos, para a produção de adubos [3]. A utilização do glicerina na produção de biogás a partir de microorganismos, produção de resinas de plásticos; substituindo o petróleo, além do desenvolvimento de aditivos para aumentar a qualidade da gasolina. [8,9,10] Uma outra funcionalidade muito interessante é a transformação estrutural do glicerol a compostos que tenham funcionalidades requeridas na cadeia produtiva. A exemplo disto pode-se citar a transformação de glicerol a monoéster, utilizado como emulsificantes na industria de alimentos, bebidas e de cosméticos. Esta reação só é viabilizada a partir da utilização de óxido de nióbio como catalizador. Também pode-se citar a esterificação de glicerol catalizada por ácidos sólidos, como resinas Amberlyst 35 e zeólita  $\beta$ . [11,12]

Destas aplicações citadas acima, torna-se claro a importância de catalizadores para viabilizar as reações. Assim no presente trabalho testamos a capacidade das metalfitalocianinas de atuar como possível catalizador de glicerol a mono e diálcool.

## **CAPITULO II – OS GASES NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> E H<sub>2</sub> E AS FITALOCIANINAS**

### **II.1 INTRODUÇÃO**

A necessidade pelo desenvolvimento de novos materiais que possam atuar como sensores químicos, transportadores de óxido nítrico no organismo e fotossensibilizadores em Terapia Fotodinâmica, as fitalocianinas, devido as suas potencialidades, se tornam fortes candidatas para a construção de dispositivos com tais funcionalidades [13].

Sensores químicos são dispositivos que fornecem uma resposta baseada em alguma transformação química, sendo um equipamento de extrema importância na detecção de vazamentos de gases e de início de incêndios [14,15]. Transportar óxido nítrico no organismo se tornou um tema de grande relevância devido seu importante papel nos processos biológicos do ser humano, como controle da musculatura cardíaca, atuação como neurotransmissor, controle da pressão sanguínea, destruição de bactérias invasivas, além do controle da ereção masculina. E por último, estudos em Terapia Fotodinâmica também vêm despertando forte interesse, por ser uma nova modalidade no tratamento contra o câncer, se baseando na interação de fotossensibilizadores que são absorvidas pelos tecidos e posteriormente são excitadas, gerando radicais livres citotóxicos e/ou oxigênio singlete (O<sub>2</sub>) eliminando seletivamente as células cancerosas [13,16].

Como o trabalho se propõe ao estudo das estruturas das fitalocianinas de alumínio visando as suas aplicações, principalmente como sensores químicos, transporte de óxido nítrico no organismo e Terapia Fotodinâmica, torna-se interessante entrar em detalhes sobre estes processos.

### **II.2 APLICAÇÕES PARA OS GASES NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>**

#### **II.2.1 Sensores Químicos**

A observação das propriedades semicondutoras das fitalocianinas devido à adsorção e dessorção de gases têm levado a sua incorporação em sensores químicos bem como na utilização de dispositivos microeletrônico compatíveis com filmes finos, possuindo bom potencial para o desenvolvimento de especificadores de gás [13, 14,15].

De uma forma bem simples, um sensor de fitalocianina é composto por um eletrodo interdigital (substrato microeletrônico) revestido com uma camada bem fina de filme de fitalocianina (camada química sensitiva). Quando um gás é adsorvido este afeta a condutividade da fitalocianina, promovendo uma mudança visível no valor da sua condutividade. A camada de revestimento da fitalocianina terá a função de absorver ou formar uma ligação fraca com o gás de interesse na cavidade central da fitalocianina, onde se encontra um metal específico, levando a uma grande variação na condutividade como resultado desta interação. Tem sido observado que gases como  $O_2$ ,  $NO$  e  $NO_2$  causam um aumento na condutividade das fitalocianinas [13].

Os substratos eletrônicos são dispositivos elétricos que dão sustentação às camadas de fitalocianina monitorando mudanças devido alguma transformação química. Existem dois tipos de substratos: os quimioresistores, que monitoram diretamente qualquer mudança na condutividade na camada de filme, e o dispositivo de ondas acústicas superficiais (SAW), que dão respostas a mudança na massa e condutividade da camada analisada.

Depois de escolhido um dos sensores específicos para a análise, vem a deposição do filme de fitalocianina sobre o substrato eletrônico, sendo uma das etapas críticas para a construção de sensores. O processo de deposição deve fornecer filmes que consigam boa reprodutibilidade eletrônica, bem como fornecer resposta ao vapor ou gás analisado. Há duas técnicas que são mais comumente utilizadas para a deposição de filmes de fitalocianinas: a sublimação a vácuo (utilizadas para fitalocianinas não-substituídas) e a transferência de filmes Langmuir-Blodgett (utilizadas para compostos de fitalocianinas substituídas axial e periféricamente) [13].

Estas são as principais vias de construção de sensores, mas existem outras que podem ser desenvolvidas a partir da necessidade de análise, como é caso de sensores ópticos que podem ser construídos a partir de matrizes de nanoporos formadas por óxido de alumínio/hidróxido onde se utiliza revestimento de fitalocianina de ferro II para a detecção de dióxido nítrico, sendo muito mais eficientes que os sensores eletroquímicos, uma alternativa elegante em relação aos instrumentos de detecção tradicionais [14].

## **II.2.2 Terapia Fotodinâmica**

Esta técnica se baseia no princípio da interação da luz com comprimento de onda específico com um agente não-tóxico (fotosensibilizador), que pode levar estes a fluorescerem possibilitando a localização e o delineamento de tumores, ou ainda

interagindo com oxigênio levando à produção de espécies reativas que são capazes de inviabilizar células e conseqüentemente microorganismos [17,18].

Este processo pode ocorrer via dois mecanismos: excitação do fotosensitizador que transfere elétrons para componentes do sistema, levando a formação de radicais que reagem com oxigênio triplete (estado fundamental) resultando em produtos que ataquem as células alvo. O outro mecanismo se baseia na excitação do fotosensitizador que atua no oxigênio triplete resultando em oxigênio singlete (Figura II.1).

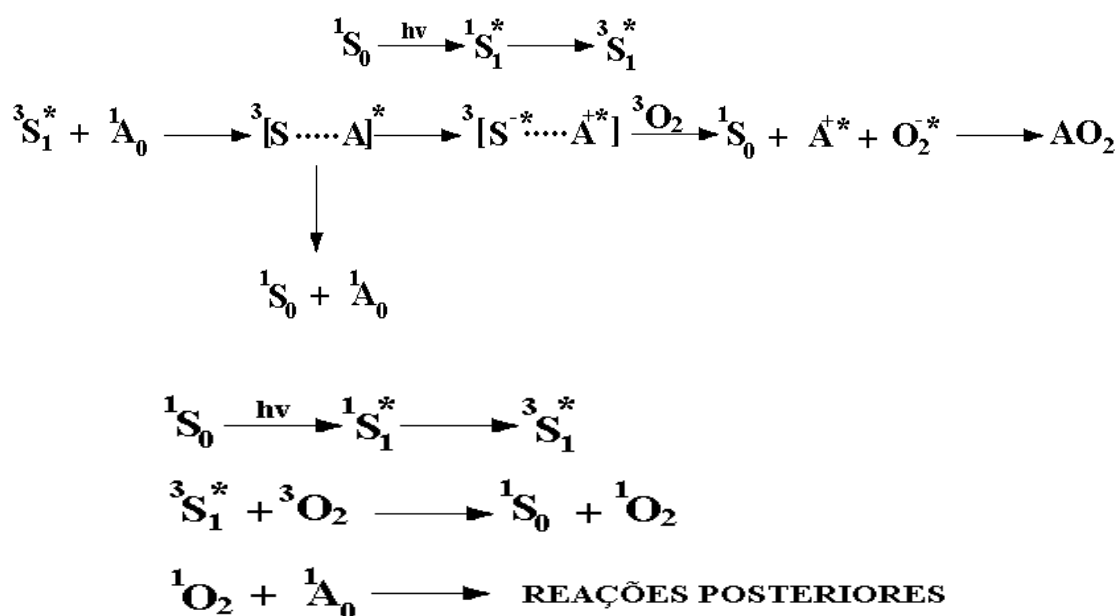


Figura II.1. Reações de fotossensitização por transferência de elétrons (acima) e por transferência de energia (abaixo), onde S é o fotosensitizador e A a molécula que será oxidada. O primeiro processo ocorre pela excitação do fotosensitizador  $S_0$  que interage com uma molécula específica, A, se transformando em um complexo ativado que por sua vez interage com a molécula  $O_2$  produzindo oxigênio reativo. O segundo processo acontece através da excitação luminosa do fotosensitizador que interage diretamente com a molécula de  $O_2$  e produz oxigênio reativo.

Para entender os estados quânticos do  $O_2$ , a Teoria do Orbital Molecular apresenta uma explicação bem clara, propondo que o estado de maior multiplicidade (Triplete) seja o fundamental e instável qualquer outro estado de multiplicidade mínima (singlete). A Tabela II.1 apresenta as energias dos orbitais moleculares no estado singlete e triplete para a molécula de  $O_2$ .

Tabela II.1. Energia dos orbitais moleculares do O<sub>2</sub> calculados através do HyperChem Release 7.5 [19] com Teoria do Funcional de Densidade com o funcional híbrido B3LYP e com a função de base 6-31G(d).

Estado	Energia, Kcal.mol <sup>-1</sup>
Triplete	-94287,71
Singlete	-94248,14

Para a produção de oxigênio singlete há a necessidade de um fotosensibilizador, possuindo como principais representantes os compostos porfirínicos e seus derivados. Eles têm a tendência de se alojarem nos tecidos lesados, esta tendência até hoje não foi bem elucidada, mas se baseia provavelmente no fato dos fotosensibilizadores se ligarem as lipoproteínas do plasma e as células tumorais possuem um alto número de receptores lipoprotéicos.

Os fotosensibilizadores devem possuir uma alta estabilidade para poder reagir com moléculas que levem a produção de oxigênio singlete ou reagir diretamente com o oxigênio triplete. Além disso, deve possuir bandas de absorção bem definidas na região de 600nm a 1000nm, esta região espectral é conhecida como “janela fototerapêutica”, a membrana celular possui considerável transparência nesta região, facilitando a penetração das ondas eletromagnéticas [17].

Em 1908, Hausmann, através da utilização de hematoporfirinas registrou a destruição de paramécios e células vermelhas em ratos quando estes eram expostos a luz. Em 1913, Meyer-Betz veio a corroborar este fato quando sensibilizou a si próprio e apresentou sintomas semelhantes aqueles observados nos ratos. Nos anos subsequentes Policard, Auler e Banzer verificaram o acúmulo de hematoporfirinas em tumores malignos. Estes resultados levaram a um intenso interesse das clínicas médicas na utilização deste processo como um método de identificação de certos tipos de câncer. Já em 1960, Linpson [18] já havia refinado o processo, sintetizando derivados de hematoporfirinas (HpD) mais eficientes e concomitantemente percebendo que estes fotosensibilizadores tinham grande potencial para a destruição seletiva de tumores devido as suas propriedades fotodinâmicas, não se restringindo somente a detecção e delineamento de tumores.

Em 1975, Dougherty registrou que a HpD quando aplicado e ativado por luz vermelha de xenônio poderia levar a completa destruição de tumores malignos em camundongos e no ano seguinte Weishaupt conseguiu identificar o oxigênio singlete como provável radical citotóxico aos tumores malignos e especialmente desde 1980,



incessantes estudos vêm sendo desenvolvidos na aplicação de HpD nesta terapia, além da procura de novos fotosensibilizadores com tais aplicabilidades [18].

Uma dessas novas janelas de fotosensibilizadores são as fitalocianinas, incluindo as metalfitalocianinas, que possuem as características que viabilizaria sua utilização na terapia fotodíâmica, como a sensibilização a comprimentos de onda específicas. Sorokin e Lankard demonstraram a sensibilidade de fitalocianinas quando expostas a ação de laser de rubi. A sensibilização das fitalocianinas depende da natureza do metal central, podendo aumentar o efeito do rendimento quântico da fosforescência e fluorescência. Além disso, a literatura tem relatado que a maioria das metalfitalocianinas tem a capacidade de gerar oxigênio singlete. Entretanto seu curto tempo de vida tem imposto algumas limitações na sua utilização como sensibilizadores [13].

### **I.2.3 Óxidos de Nitrogênio - NO<sub>x</sub>**

A classe dos óxidos nítricos (NO<sub>x</sub>) são compostos que possuem propriedades benéficas (controle de processos biológicos importantes no organismo humano) e malélicas (os maiores poluentes atmosféricos ) dependendo da sua área de atuação, sendo que o monóxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) possuem maior representatividade para este grupo [20,21].

O monóxido de nitrogênio é um gás incolor a temperatura ambiente, com massa molecular em torno de 30g/mol e pontos de fusão e ebulição em torno de -164°C e -152°C, respectivamente. É pouco solúvel em água, possuindo maior solubilidade em compostos apolares, lhe conferindo maior difusão em membranas e fases lipídicas das células, além de possuir funções fundamentais no organismo humano. Já, o dióxido de nitrogênio é um gás marron-avermelhado, de odor irritante, com massa molecular em torno de 46g/mol, possuindo pontos de fusão e de ebulição em torno de -9.5°C e -21.1°C, respectivamente. Não sofre combustão, mas dá sustentação a combustão do carbono, do fosfato e do enxofre [20,22].

#### **I.2.3.1 Monóxido de Nitrogênio**

No organismo humano o monóxido de nitrogênio possui importantes funcionalidades e sua formação está diretamente ligada ao caminho da oxidação da L-arginina catalizada pela enzima NO sintetase, que pode assumir duas formas dependo

do locus de atuação do monóxido de nitrogênio, a NO sintetase constitutiva e a induzida.[20]

Dentre suas principais funcionalidades no organismo podem-se citar a regulação da pressão sanguínea, atuação como neurotransmissor, além de se comportar como agente citotóxico, sendo que em cada um desses processos há a atuação de uma das enzimas isomórficas específicas [20]. Atuando como o neurotransmissor, o monóxido nítrico possui características diferente dos neurotransmissores convencionais, tal como ser produzido em vesículas específicas nas zonas sinápticas, além de não necessitar de receptores específicos para desempenhar sua funcionalidade [23,24]. Já como regulador da pressão sanguínea, Furchpott e Zawadzki descobriram no início da década de 80 sua atuação como mensageiros químicos que levam a dilatação dos vasos sanguíneos [25]. E por último, a surpreendente descoberta das suas atividades no sistema imunológico como ativador dos macrófagos [26,27]. Além de outras funcionalidades secundárias que vem sendo descobertas atualmente, como comportamento obsessivo compulsivo em ratos, aplicações terapêuticas contra o câncer, regulação do fluxo sanguíneo ocular, entre outras [28,29,30].

Funcionalidades como estas tem levado a estudos para o entendimento dos carreadores de NO no organismo , além do desenvolvimento de novos carreadores moleculares de monóxido nítrico para suprir deficiências e otimizar processos biológicos em organismos vivos [16,31,32,33].

### **I.2.3.2 Dióxido de Nitrogênio**

O dióxido de nitrogênio encontra-se entre um dos maiores poluentes da atmosfera. É derivado da oxidação do monóxido de nitrogênio, ozônio ou de qualquer reação de combustão, podendo reagir com fuligem e levando a formação de  $\text{HNO}_2$  que é considerado responsável por vários problemas ambientais. É muito mais reativo que o monóxido de nitrogênio e por isso em altas concentrações pode ser perigoso a saúde humana, causando inflamações no tecido pulmonar e até podendo levar a morte. Adicionalmente, devido o fato do dióxido de nitrogênio ser encontrado em qualquer tipo de combustão, podendo ser utilizado como um eficiente indicador de incêndio quando em altas concentrações. Pensando-se nestes fatos torna-se essencial a construção de sensores para identificação e quantificação de  $\text{NO}_2$ . Estudos de detectores SAW com camadas de revestimentos de fitalocianinas de

Cobre e Ferro, já foram desenvolvidos levando em consideração a interação que dióxido de nitrogênio possui com as fitalocianinas [4,15,21 ].

### II.3 FITALOCIANINAS

A primeira síntese de fitalocianina data de 1907 a partir do aquecimento de o-cianobenzamida a altas temperaturas por Braun e Tcherniac. No ano de 1927, Diesbach e Von der Weid conseguiram obter fitalocianina de cobre a partir de o-dibromo-benzeno e cianeto de cobre em piridina como solvente [34]. Depois de um quarto de século, nos laboratórios de Reginald P. Linstead no Imperial College London as fitalocianinas ganharam seu nome, além de se iniciar as investigações de sua estrutura, propriedades, síntese e caracterização, o que levou, juntamente, com seus colaboradores a determinação da estrutura molecular da fitalocianina em base livre (Figura II.2). Desde então, tem sido feito vários estudos com as fitalocianinas e seus derivados [13,35].

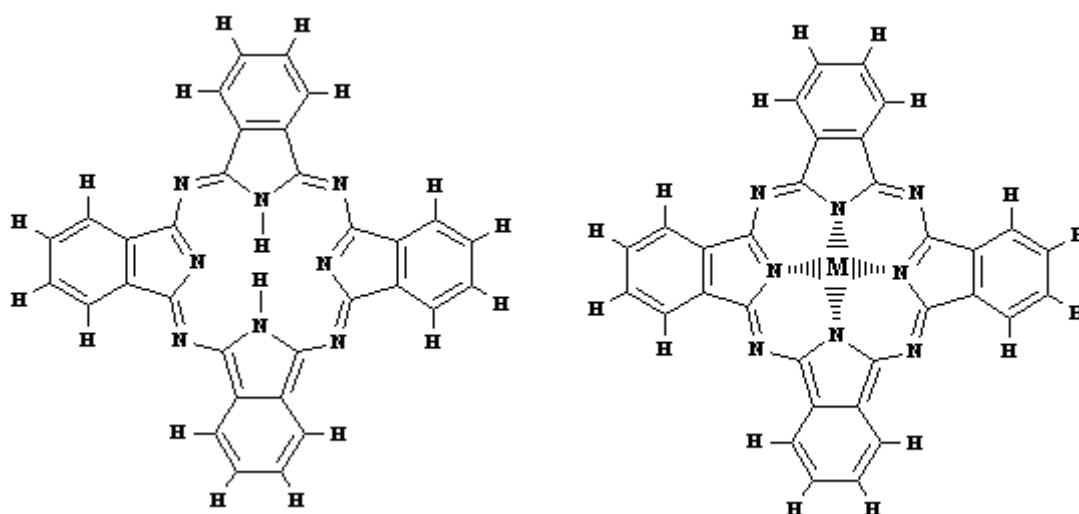


Figura II.2. Fitalocianina base livre (esquerda) e a metalfitalocianina (direita).

Um dos derivados das fitalocianinas surge a partir do acréscimo de um metal qualquer em sua parte central, são as chamadas metalfitalocianinas (Figura II.2). Estas possuem uma alta estabilidade térmica e química o que os levaram a produzir cristais que foram enviados a Monteath Robertson do laboratório de pesquisa Davy Faraday do Royal Institution que resolveu a estrutura de três desses complexos [36].

Dentre as principais propriedades das fitalocianinas estão a alta absorção na região próxima do infravermelho, sistema  $\pi$  de elétrons altamente conjugados o que lhes conferem uma alta estabilidade térmica e química [37,38]. Estas propriedades vêm despertando interesse na sua aplicação em várias áreas tecnológicas e farmacológicas. As fitalocianinas e seus análogos substituídos podem ser usados como semicondutores, fotocondutores, mostrador eletrocromico, materiais de gravação ótica e sensores de gases. Uma de suas principais aplicações em ciências de materiais é seu alto potencial no tratamento de uma série de cânceres, doenças infecciosas, visual e neurodegenerativas [37]. Também há estudos teóricos e experimentais que vêm mostrando o seu comportamento em formar ligações com o metal central de sua estrutura, levando a modificações estruturais tanto na estrutura porfirínica como nos ligantes adsorvidos [39,40,41] o que abre perspectivas em sua utilização como possível mediador em reações catalíticas [42,43,44].

Alguns exemplos dessas aplicações são as cloro-gálio-fitalocianina (ClGaPc), cloro-índio-fitalocianina (ClInPc), vanidil fitalocianina (VOPc) e a titanil fitalocianina (TiOPc) que podem ser usadas como fotorreceptores sendo parte integrante de uma camada geradora de carga dispersa em uma faixa polimérica [45,46]. As cobre-fitalocianina (CuPc) e as cobalto-fitalocianina (CoPc) são utilizados em tratamentos fotodinâmicos como sensibilizadores [13]. Ferro-fitalocianinas (FePc) podem ser utilizadas na construção de sensores químicos para a detecção de  $\text{NO}_2$  [14]. Modificação de eletrodos de carbono com metalfitalocianinas facilitam a eletrólise de água [44]. Oxigenação de alcanos através de peróxido de hidrogênio, catalisada por porfirinas de manganês [47].

## CAPÍTULO III - FUNDAMENTOS DA QUÍMICA COMPUTACIONAL

### III.1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade o homem vem tentando entender o que se passa ao seu redor, observando o meio e a partir daí fazendo inferências futuras, tanto qualitativas como quantitativas. Mas, somente a partir do século XVII os fenômenos da natureza começaram a ser entendidos com maior rigor a partir dos trabalhos de Galileu Galilei, que sistematizou as análises dos fenômenos naturais através da experimentação e de Isaac Newton construindo as bases da mecânica clássica e todo um aparato matemático para sua análise. A partir deste momento, a ciência exata, em especial a física, conseguiu um desenvolvimento assustador nunca visto antes pela humanidade, com contribuições posteriores como as de Joseph Lagrange, Simon Laplace, Lord Kelvin, James Maxwell entre outros. No final século XIX, o cenário das ciências naturais parecia tão claro que Lord Kelvin afirmou em uma conferência proferida na Royal Society e intitulada *Nuvens do século 19 sobre a Teoria Dinâmica do Calor e da Luz*, “agora não há nada novo por ser descoberto em física. Tudo o que resta são medidas cada vez mais precisas. (...) a não ser duas pequenas nuvens no horizonte da física.”[48]. Estas nuvens seriam os resultados negativos dos experimentos de Michelson-Morley e a não explicação das propriedades radiantes do “corpo negro”. Ele nem imaginaria que estes dois problemas, chamado por ele de pequenas nuvens em um céu azul viriam a modificar radicalmente as bases das ciências naturais, como uma tempestade avassaladora. Sendo que o primeiro problema iria levar a Teoria da Relatividade proposta por Albert Einstein em 1905 e concluída em 1915 e o segundo ao desenvolvimento da Mecânica – Quântica tendo suas principais bases nos trabalhos de Erwin Schrödinger e de Max Born na década de 1920 [49].

A partir destas duas teorias e principalmente da Mecânica Quântica o mundo molecular começou a ser desbravado, fornecendo propriedades quânticas-clássicas a partir de metodologias teóricas e apresentado propriedades nunca antes imaginadas a nível macroscópico.

Alguns estudos começaram a surgir para aprimorar a quântica e possibilitar sua aplicação a sistemas químicos. Uma das vertentes desses estudos foi a química quântica molecular que a partir da resolução das equações mecânico – quânticas forneceria as propriedades de qualquer sistema químico, porém, logo de início percebeu-se que aplicação desta teoria a sistemas de muitas partículas apresentaria problemas inerentes a matemática da mecânica quântica. Neste momento percebeu-

se a necessidade de desenvolver aproximações que levassem a resolução de tais equações. Os principais métodos desenvolvidos para solucionar estes problemas foram os semi-empíricos, que se utilizavam de parâmetros nas equações para se ajustar aos dados experimentais, e os *ab initio*, [50] que são baseados nos alicerces da mecânica quântica e tem como principais representantes os métodos de Hartree – Fock (HF) [5,52,53] e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [54,55]. Logo abaixo, será apresentada uma breve discussão desses métodos.

### III.2 EQUAÇÕES DA MECÂNICA QUÂNTICA

Para se obter as propriedades de sistemas químicos polieletrônicos é necessário a resolução da equação de Schrödinger não – relativística, independente do tempo, dada por

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (\text{III.1})$$

onde,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano para um sistema poli-eletrônico de M núcleos atômicos e N elétrons, sistemas em qualquer outro campo externo atuando no sistema e E é a energia total do sistema. O Hamiltoniano é um operador diferencial que depende do sistema estudado e fornece a energia total para este sistema e genericamente é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|}. \quad (\text{III.2})$$

Nesta equação os M núcleos representados por A e B e os N elétrons representados por i e j, o operador Laplaciano representado por  $\nabla^2$  e o Hamiltoniano está escrito em unidades atômicas para facilitar sua notação. O primeiro e o segundo termo do Hamiltoniano descrevem a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os três termos restantes representam os potenciais eletrostáticos entre núcleo – elétron, elétron – elétron e núcleo – núcleo, respectivamente. Adicionalmente  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo A e massa de um elétron, entretanto como o Hamiltoniano se encontra em coordenadas atômicas, a massa do elétron é unitária e  $M_A$  será exatamente a massa do núcleo.

Para facilitar a resolução da Equação III.1 faz-se uma aproximação inerente à enorme diferença de massa dos núcleos e dos elétrons. Sendo os núcleos cerca de 1800 vezes mais pesado que os elétrons, este fato leva a considerar que a movimentação do núcleo é muito mais lenta que a dos elétrons e que estes movimentam-se num campo central fixo, já que os núcleos estão quase parados em relação ao referencial elétron. Esta é a famosa aproximação de **Born-Oppenheimer**. [56]

A partir desta aproximação o segundo termo da Equação III.2, as energias cinéticas dos núcleos podem ser negligenciadas e o último termo da Equação III.2, a repulsão eletrostática entre os núcleos podem ser consideradas constantes, restando os termos que dão origem ao Hamiltoniano eletrônico (Equação III.3), expresso por

$$\hat{H}_{elet} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}. \quad (III.3)$$

A solução da equação de Schrödinger tomando o Hamiltoniano eletrônico fornece a função de onda eletrônica (Equação III.4) e a energia eletrônica (Equação III.5) que dependem explicitamente das posições dos elétrons e parametricamente das posições nucleares.

$$\Psi_{elet} = \Psi_{elet}(\vec{r}_e, \{\vec{R}_A\}). \quad (III.4)$$

$$E_{elet} = E_{elet}\{\vec{R}_A\}. \quad (III.5)$$

A energia total pode ser obtida como a energia eletrônica somada ao potencial eletrostático núcleo – núcleo, este pode ser acrescentado à solução inicial por ser uma constante localizada no Hamiltoniano, obtendo-se assim a Equação III.6.

$$E_{total} = E_{elet}\{\vec{R}_i\} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|}. \quad (III.6)$$

Como o estudo envolve interações químicas, não há necessidade de se preocupar com o Hamiltoniano nuclear, pois este só necessita ser considerado quando se deseja análise vibracional – rotacional. [57]

### III.2.1 A Função de Onda

Até agora, a descrição da função de onda só levou em consideração as coordenadas espaciais. Para melhor descrever as propriedades dos elétrons se torna necessário especificar a propriedade de *spin*, introduzindo as duas funções  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , correspondendo aos estados spin up e spin down, que depende de uma variável sem especificação  $\omega$ , mas que não interfere nos cálculos. É necessário que as duas funções de spin formem um conjunto completo e ortonormal, ou seja:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (\text{III.7})$$

Agora, pode-se construir uma nova coordenada que depende de três coordenadas espaciais e uma de spin,  $\vec{x}$ ,

$$\vec{x} = \vec{x}(\vec{r}, \omega). \quad (\text{III.8})$$

Decorrente de análises experimentais, sabe-se que os elétrons não podem possuir os quatro números quânticos semelhantes, é o chamado princípio da exclusão de Pauli, este fato exige que a função de onda seja anti-simétrica, ou seja, trocar de sinal quando há a troca das coordenadas dos elétrons,

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N). \quad (\text{III.9})$$

Uma das primeiras tentativas de construção de uma função de onda foi a partir do produto de Hartree (Equação III.10) que se baseava no produto de funções spin orbital (Equação III.11), que continham uma parte com coordenadas espaciais e outra de spin para descrever cada elétron, porém, esta equação violava um dos requerimentos básicos para a função de onda, a anti-simetria.

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N). \quad (\text{III.10})$$

Uma das soluções encontradas para resolver o problema da anti-simetria da função de onda foi através da aplicação do determinante de Slater (Equação III.12), uma função escrita em forma de determinante e normalizada, que satisfazer o princípio da exclusão de Pauli.



$$\chi(\vec{\mathbf{x}}) = \psi(\vec{\mathbf{x}})\alpha(\omega) \quad \text{ou} \quad \chi(\vec{\mathbf{x}}) = \psi(\vec{\mathbf{x}})\beta(\omega). \quad (\text{III.11})$$

$$\Psi_S(\vec{\mathbf{x}}_1, \vec{\mathbf{x}}_2, \dots, \vec{\mathbf{x}}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{\mathbf{x}}_1) & \chi_j(\vec{\mathbf{x}}_1) & \dots & \chi_k(\vec{\mathbf{x}}_1) \\ \chi_i(\vec{\mathbf{x}}_2) & \chi_j(\vec{\mathbf{x}}_2) & \dots & \chi_k(\vec{\mathbf{x}}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\vec{\mathbf{x}}_N) & \chi_j(\vec{\mathbf{x}}_N) & \dots & \chi_k(\vec{\mathbf{x}}_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{III.12})$$

### III.2.2 Aproximação de Hartree-Fock

Resolver sistemas químicos através da equação de Schrödinger tem sido uma das principais preocupações dos pesquisadores em química quântica, entretanto sua resolução se torna inviável matematicamente, devido ao terceiro termo do Hamiltoniano na Equação III.3, o termo de repulsão eletrostática elétron – elétron. Dessa forma Hartree [51] substituiu este termo por uma função densidade eletrônica que fornece um potencial médio experimentado por um elétron devido a presença dos outros elétrons e a contribuição de Fock [52] que aplica o determinante de Slater no Hamiltoniano eletrônico que já leva em conta a interação do elétron com um campo médio central dos elétrons restantes, produzindo o operador de HF,  $v_{\text{HF}}$ .

$$\hat{H}_{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{\mathbf{r}}_{iA}|} + v_{\text{HF}} \quad (\text{III.13})$$

A aplicação do determinante de Slater no Hamiltoniano de Hartree leva a dois novos termos, as chamadas integrais de Coulomb e de Troca.

$$v_{\text{HF}} = \sum_i^N (\hat{J}_i(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_i(\mathbf{x}_1)) \quad (\text{III.14})$$

O operador  $\hat{J}_i(\mathbf{x}_1)$  representa o potencial coulombiano médio que o elétron  $\chi_i$  na posição  $\mathbf{x}_1$  experimenta devido a distribuição média de carga de um outro elétron no spin orbital  $\chi_j$ . O segundo termo,  $\hat{K}_i(\mathbf{x}_1)$ , não possui nenhuma interpretação clássica e surge somente devido a utilização do determinante de Slater. [56]

As equações de HF são obtidas a partir da minimização de energia (via Teorema Variacional [57]) sujeito ao vínculo da ortonormalidade da função *spin – orbital*,  $\chi(\vec{x})$ , obtendo-se a energia do estado fundamental de HF e as equações de HF, como mostrado nas Equações III.15 e III.16 respectivamente, segundo a notação de *Bra-Ket* de Dirac [57], onde  $\Psi_S$  é função determinantal de Slater.

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_S | \hat{H}_{HF} | \Psi_S \rangle = \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} \right| \chi_i \right\rangle + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \left[ \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle - \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle \right]. \quad (III.15)$$

$$\hat{H}_{HF} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (III.16)$$

### III.2.3 Equações de Hartree – Fock – Roothaan

A aproximação de HF para a análise de átomos isolados ou moléculas com poucos elétrons é viável, entretanto, sua resolução se torna inviável para moléculas com muitos elétrons ou sólidos. Roothaan [53] tentando contornar este problema propôs a utilização de N funções de base,  $\theta_i$ , para expandir a parte espacial da função spin orbital,  $\chi_i$ .

$$\chi_i = \sum_i^N c_{iv} \theta_i(\vec{r}), \quad (III.17)$$

sendo os  $c_{iv}$  os coeficientes da expansão a serem determinados.

Esta proposição veio a facilitar a praticidade dos cálculos computacionalmente, entretanto, havia outro problema: qual seria o melhor conjunto de bases? Houveram tentativas desde de funções hidrogenóides [57] até funções de Slater [58], mas as que forneciam melhor custo – benefício foram as famosas gaussianas [59], viabilizando os cálculos das integrais envolvidas no Hamiltoniano do sistema e conseguindo descrever bem os sistemas químicos [60].

As implementações de Roothaan contornariam o problema de resolver complicadas equações diferenciais, para a resolução das bem conhecidas e estabelecidas equações algébricas. Ao se substituir a Equação III.17 na Equação III.16,

gera-se uma equação algébrica de pseudo-autovalor que depende dos coeficientes,  $c_{iv}$ , como mostra a Equação III.18

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (\text{III.18})$$

Onde  $\mathbf{F}$  é a matrix de Fock onde os elementos é dado por  $F_{\mu\nu} = \langle \theta_\mu | \hat{H}_{HF} | \theta_\nu \rangle$ ,  $\mathbf{S}$  é a matrix de sobreposição  $S_{\mu\nu} = \langle \theta_\mu | \theta_\nu \rangle$ ,  $\mathbf{C}$  é a matriz de coeficientes,  $c_{iv}$  e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é a matrix diagonal formada pelas energias dos orbitais,  $\chi_i$ .

Entretanto, nesta equação reside um problema para determinar os orbitais de HF e a energias dos orbitais. Esta equação é não-linear, pois a matriz de Fock depende dos coeficientes e as funções de bases são não – ortogonais, levando a matrix de Superposição  $\mathbf{S}$  a não ser identidade. Entretanto estes problemas são resolvidos através da ortogonalização das funções de bases, reduzindo a Equação III.18 a um problema de autovalor usual resolvido pelo método do Campo Auto - Consistente [61].

#### III.2.4 BSSE – Erro devido a Sobreposição das funções de base

Ao se fazer cálculos tendo em vista o estudo da energia de interações moleculares, surge um erro de natureza técnica relacionada à sobreposição de funções de base para supermoléculas e os seus entes formadores (Figura III.1), chamado erro devido a sobreposição das funções de base (em inglês, *Basis Set Superposition Error* – BSSE). O “\*” na Figura III.1 significa a entidade molecular depois de otimizada, junto ao complexo. O problema reside no fato do cálculo de energia de uma supermolécula AB levar em consideração os conjuntos de bases da entidade A e B, ou seja “ab”, e as energias das entidades moleculares tomadas como reagentes, só levam em consideração seus próprios conjuntos de base, “a” ou “b”, assim haverá uma maior estabilidade da supermolécula quando comparada com a energia de ligação real levando a energia de ligação calculada pela Equação III.19 a ser superestimada [62].

$$\Delta E_{\text{ligação}} = E(AB)_{ab}^* - [E(A)_a + E(B)_b] \quad (\text{III.19})$$

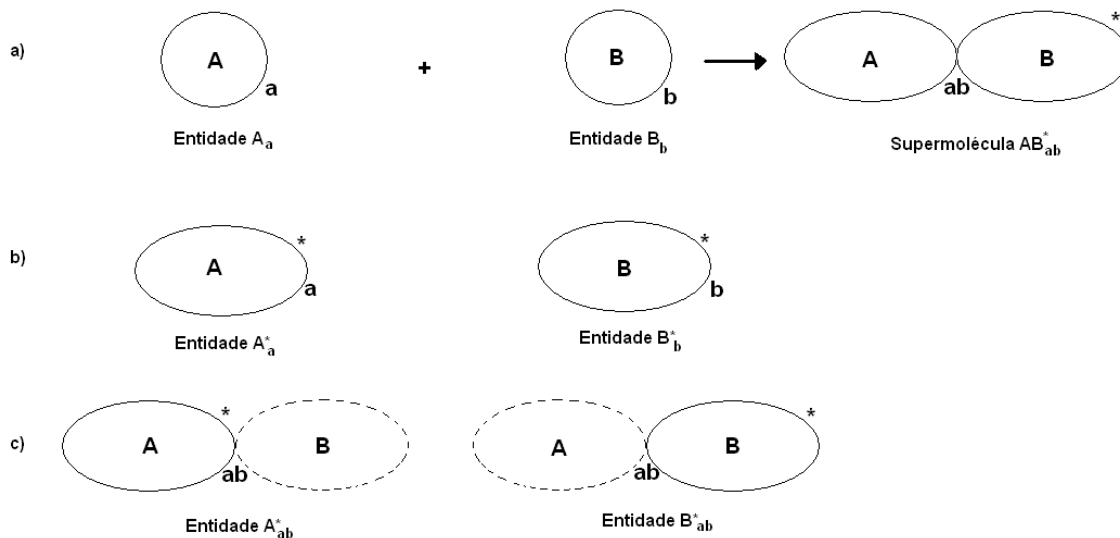


Figura III.1. Entes moleculares: (a) reagentes calculados somente com suas funções de base específicas; e o produto com ambas as funções de base. (b) reagentes já otimizados devido a interação molecular somente com suas funções de base específicas. (c) reagentes já otimizados, levando em consideração as funções de bases do outro ente molecular.

Na tentativa de resolver este problema vários métodos vêm sendo adotados, desde a utilização de robustas funções de base [63], procedimento que aproximaria a função de Slater utilizada a verdadeira função de onda do sistema, até o método de counterpoise [64,65]. Este último método calcula a energia de um fragmento molecular levando em consideração o conjunto de base da outra estrutura e *vice-versa* (Figura III.1c), além de levar em consideração a energia de deformação dos reagentes devido a interação (Figura III.1b), que pode ser contabilizada a partir da Equação III.20. As energias devido ao BSSE são dadas pela diferença dos fragmentos moleculares otimizados, somente com seu conjunto de base (Figura III.1b) e com ambos conjuntos de bases (Figura III.1c) como mostra a Equação II.21. Depois de incluir estes dois termos na equação II.1.3.1 e fazendo-se algumas manipulações algébricas, chega-se a equação real da energia de ligação derivada do método de counterpoise, Equação III.22 [63].

$$\Delta E(A)_{\text{deformação}} = [E(A)_a^* - E(A)_a] \text{ e } \Delta E(B)_{\text{deformação}} = [E(B)_b^* - E(B)_b], \quad (\text{III.20})$$

$$\Delta E(A)_{\text{BSSE}} = [E(A)_{ab}^* - E(A)_a^*] \text{ e } \Delta E(B)_{\text{BSSE}} = [E(B)_{ab}^* - E(B)_b^*], \quad (\text{III.21})$$

$$\Delta E_{\text{ligação}}^{\text{CP}} = E(AB)_{ab}^* - [E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^*]. \quad (\text{III.22})$$

### III.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A metodologia de HF produziu resultados tão consistentes que não se imaginava outros tipos de aproximações que não estivessem relacionadas a ela. Entretanto, em 1964, Hohenberg e Kohn [54], demonstraram teoremas importantes, que vieram a mudar este quadro. Estas idéias estavam baseadas na teoria proposta por Thomas e Enrico Fermi [66] em 1927, na qual era possível obter propriedades eletrônicas, principalmente a energia do estado fundamental (Equação II.23), a partir da função densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , sem a necessidade da função de onda do sistema, vindo a facilitar substancialmente os cálculos, pois, a equação para um sistema de  $n$  partículas, e portanto com  $3n$  coordenadas independentes foi reduzida a um problema de apenas três dimensões. [66,67]

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dr_1 dr_2. \quad (\text{III.23})$$

Na Equação II.23, o primeiro termo representa a energia cinética do sistema, o segundo a atração clássica elétron – núcleo e o último termo representa atração clássica elétron – elétron.

Mas a teoria de Thomas e Enrico Fermi apresentava alguns problemas, tal como a consideração de que os elétrons no sistema se comportavam como um gás de elétrons não interagentes. Sua formulação não produzia bons resultados quando se tratava de moléculas, devido à negligência das interações elétron – elétron, além do fato de que eles não dispunham de uma justificativa plausível para considerar a densidade eletrônica como variável fundamental [66,68].

#### III.3.1 Os Teoremas de Hohenberg – Kohn

Hohenberg e Kohn (1964) provaram que a densidade eletrônica podia ser considerada como uma variável fundamental, mostrando que o potencial externo,  $v$ , e o número de elétrons,  $n$ , de um sistema podem ser determinados univocamente pela densidade eletrônica, o que levaria a obter a energia do estado fundamental de qualquer sistema molecular, além de todas as suas propriedades eletrônicas. Numa linguagem mais formal, a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, podendo ser escrito como  $E_0 = E_0[\rho]$ , onde os colchetes indicam a relação

de funcionalidade. Assim como uma função é uma regra que associa um número a cada valor da variável independente, o funcional é uma regra que associa um número a uma função, ou seja, para cada função densidade eletrônica de um sistema eletrônico qualquer existe um valor numérico para a energia no estado fundamental [27,66].

A densidade eletrônica determina o número de elétrons através da normalização da densidade eletrônica, integrando-a sobre todo espaço como mostra a Equação II.24,

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (\text{III.24})$$

A densidade eletrônica também determina o potencial externo, teorema provado através de uma suposição por absurdo, tendo como premissa o fato de que dois potenciais externos que diferem por apenas uma constante aditiva, podem levar a mesma densidade eletrônica. Conhecendo-se o número de elétrons e o potencial externo, via densidade eletrônica, pode-se construir o Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , que leva a função de onda,  $\Psi$ , viabilizando o cálculo dos observáveis do sistema (Figura III.2) [66].

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \begin{pmatrix} n \\ v \end{pmatrix} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow \text{observáveis}$$

Figura III.2. A densidade eletrônica determina de forma unívoca o potencial externo, que leva a obtenção das propriedades do sistema.

A partir desta idéia não se podia saber com certeza se certa função densidade seria realmente a função densidade do estado fundamental que se procura. Somente provando que esta possibilidade existia, o que levou ao segundo teorema de Hohenberg e Konh onde provaram que para qualquer função tentativa de densidade,  $\rho_{tent}(r)$ , que satisfaça as condições de contorno,  $\int \rho_{tent}(r) dr = n$  e  $\rho_{tent}(r) \geq 0$ , leva a desigualdade,  $E_V[\rho_{tent}] \geq E_0$ , onde,  $E_V[\rho_{tent}]$  é a energia fornecida por  $\rho_{tent}$  e  $E_0$  é a energia do estado fundamental com a densidade verdadeira do sistema,  $\rho$  [66,68].

Hohenberg e Konh desenvolveram todo um arcabolo teórico para a DFT, dando os alicerces para a construção de uma teoria inovadora, independente da função de onda. Entretanto, os teoremas de Hohenberg e Konh não mostravam qual a

sistematização para se obter a densidade eletrônica e conseqüentemente a energia do estado fundamental.

### III.3.2 Aproximação de Kohn e Sham

Kohn e Sham [55] resolveram o problema prático para se obter  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  sem ter de recorrer à função de onda eletrônica. Eles reescreveram as equações de Hohenberg e Konh chegando a equação da energia do estado fundamental dada pela equação III.28, considerando um sistema de referência não – interagente, que fornecia um potencial externo fictício,  $v_{NI}$ . Neste sistema de referência não – interagente pode-se definir uma energia cinética,  $T_{NI}[\rho]$  (Equação III.25), e uma função densidade eletrônica,  $\rho_{NI}$  (Equação III.26). Estes dois entes podem ser escritos em função, das autofunções,  $\psi_i$ , associado aos autovalores do Hamiltoniano monoelétrônico não – interagente, como mostrado a seguir.

$$T_{NI}[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (III.25)$$

$$\rho_{NI}(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (III.26)$$

$$\hat{H}_{NI} \psi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{NI}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (III.27)$$

Kohn e Sham supuseram que este sistema não – interagente produziria um potencial externo, que em alguma conformação específica dos seus entes, produziria uma densidade eletrônica fictícia que seria exatamente igual à densidade eletrônica do sistema real, e se utilizando dos teoremas de Hohenberg e Konh pode-se calcular as propriedades do sistema, a Figura III.3 mostra este fato de forma pictórica.

$$v_{NI}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}_{NI} \rightarrow \Psi_{NI} \rightarrow \rho_{NI}(\vec{r}) \xrightarrow{KS} \rho_{Real}(\vec{r}) \xrightarrow{HK} \begin{pmatrix} n \\ v_{Real}(\vec{r}) \end{pmatrix} \rightarrow \hat{H}_{Real} \rightarrow \Psi_{Real}$$

Figura III.3. Uma idéia pictórica da idéia de Kohn e Sham.

Esta idéia permitiu Kohn e Sham reescreverem a energia do estado fundamental dependendo da energia cinética não – interagente e do potencial repulsivo clássico elétron-elétron,  $U_{NI}[\rho]$ . Estes termos são subtraídos da energia cinética e do potencial elétron-elétron real, respectivamente, levando aos desvios da energia cinética e do potencial elétron-elétron, estes desvios somados a energia cinética e o potencial elétron – elétron real, são tomados como a parte não-clássica e é denominado como o termo de troca e correlação, último termo da Equação III.28. [59,66].

Posteriormente, para a construção da função densidade eletrônica do sistema não - interagente eles introduziram a idéia de orbitais monoelétrônicos, construindo os orbitais de Kohn Sham, os quais não possuem a princípio, nenhuma interpretação física pois, são construídos com o único propósito de obter a função densidade,  $\rho$  [60].

$$E_{KS}[\rho] = V_{NI}[\rho] + U_{NI}[\rho] + T_{NI}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (III.28)$$

$$\text{onde, } V_{NI}[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r})v_{NI}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad U_{NI}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$T_{NI}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle \text{ e } E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{NI}[\rho] + U[\rho] - U_{NI}[\rho].$$

Seguindo estas idéias, a energia do estado fundamental é obtida de forma muito similar a metodologia de HF. A Tabela III.1 e a Figura III.4 mostram um paralelo entre a metodologia HF e DFT [69 - modificado].

Tabela III.1. Comparação entre os parâmetros de cálculos entre os métodos de Hartree – Fock e a Teoria do Funcional da Densidade.

Hartree – Fock	Teoria do Funcional da Densidade
$E = E[\Psi]$	$E = E[\rho]$
$E = \int \Psi^* \hat{H}_{HF} \Psi d\tau$	$E = V_{NI}[\rho] + U_{NI}[\rho] + T_{NI}[\rho] + E_{xc}[\rho]$
$\Psi = \det [\chi_0(\mathbf{r}_1)\chi_1(\mathbf{r}_2) \dots \chi_n(\mathbf{r}_n)]$	$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N  \psi_i(\vec{r}) ^2$
$\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0$	$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0$
$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_i^N (\hat{J}_i(\vec{r}_1) - \hat{K}_i(\vec{r}_1)) \right] \chi_i = \epsilon_i \chi_i$	$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{ \vec{r}' } d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$



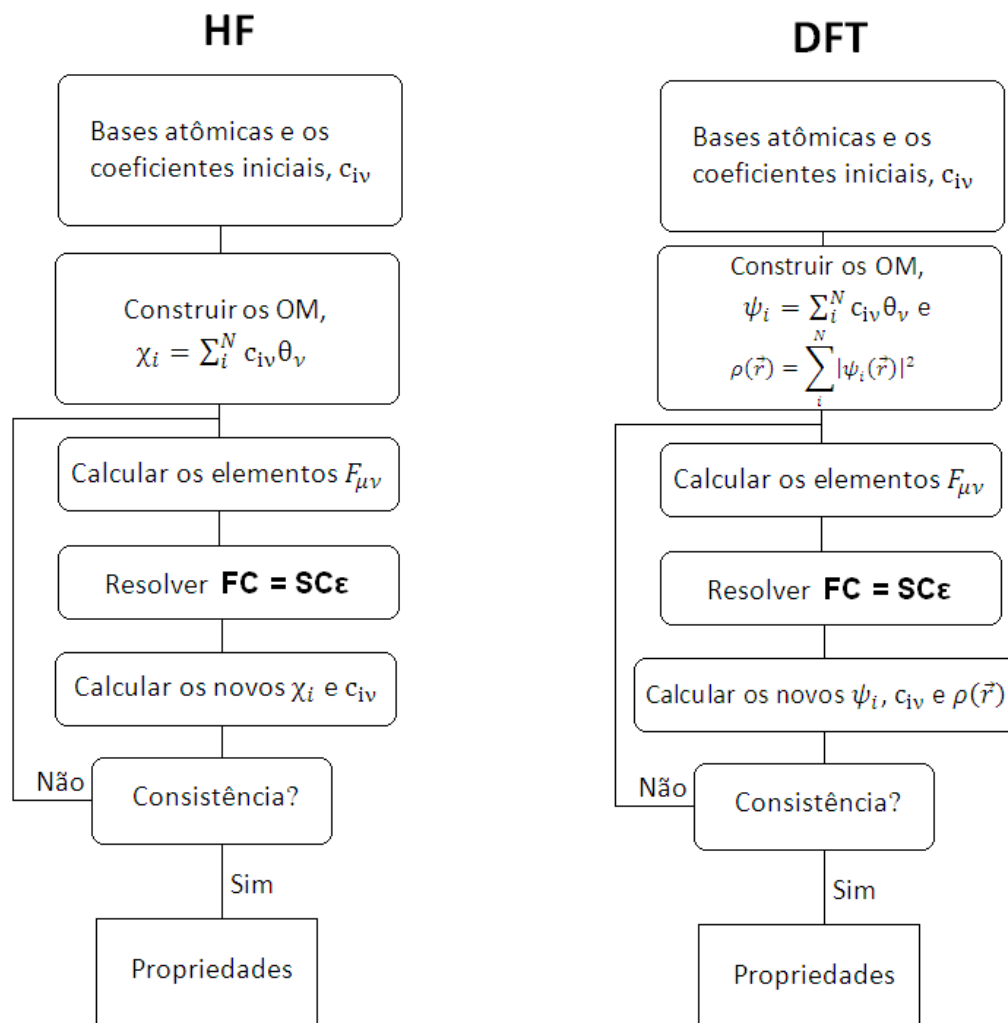


Figura III.4. Fluxograma comparando os algoritmos de cálculos entre os métodos Hartree – Fock e Teoria do Funcional da Densidade.

O último termo da Equação III.28,  $E_{xc}[\rho]$ , não é conhecido. Nele está toda a informação da energia não – clássica, e torna necessário a sua aproximação por métodos empíricos que é a chave para cálculos bem acurados, pois leva em consideração os efeitos de muitos corpos. Uma das aproximações mais simples é chamada *Local Density Approximation* (LDA) que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local, ou seja, toma a densidade eletrônica como um ente que possui pouca dependência com a posição. Porém outros métodos surgiram para tentar corrigir o problema com a dependência da posição no sistema, são os chamados *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Entretanto, estes métodos não foram suficientes para descrever sistemas moleculares com uma precisão química quantitativa. Para contornar estes problemas foram desenvolvidos os funcionais híbridos que combinam as aproximações GGA para a parte de correlação e

termos de HF e DFT para os termos de troca, entretanto, tal procedimento implica na adoção de parâmetros para cada termo, cuja determinação carrega certo grau de empirismo, como é o caso do B3LYP, um dos funcionais mais bem sucedidos da atualidade [69,70].

### III.4 METODOLOGIAS DE CÁLCULOS

No estudo com adsorção de glicerol, os átomos de alumínio e de magnésio possuem estado de oxidação +3. A fitalocianina é considerada como um diânion ( $Pc^{2-}$ ) e o glicerol terá carga neutra, formando um complexo de carga +1 inicialmente e que posteriormente é reduzido a carga a zero. Estes estados de oxidação foram escolhidos devido serem aqueles mais comuns para estes átomos. A estrutura geométrica e a nomenclatura adotada para as fitalocianinas encontram-se ilustradas na Figura III.5.

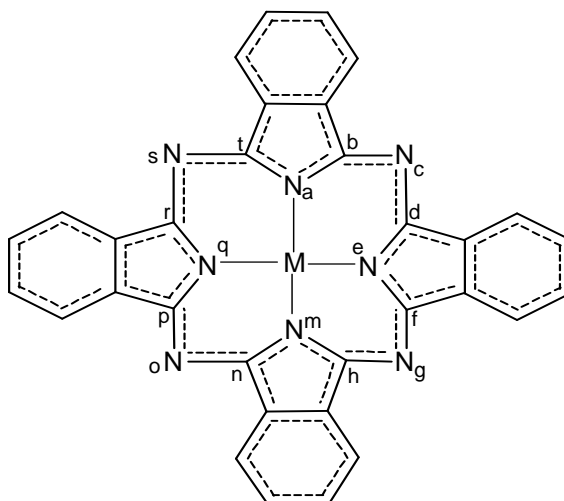


Figura III.5. Metalfitalocianina (M=Al, Mg) com nomenclatura adotada para a interação com o glicerol.

Já no estudo com adsorção com os gases ( $NO_2$ ,  $NO$ ,  $O_2$  e  $H_2$ ) ter-se-á somente o átomo de alumínio com estado de oxidação +3. A fitalocianina é considerada como um diânion ( $Pc^{2-}$ ) e todos os gases terão carga neutra, formando um complexo de carga +1 inicialmente e que posteriormente é reduzido a carga a zero. Estes estados de oxidação foram escolhidos devido serem aqueles mais comuns para este átomo. A estrutura geométrica e a nomenclatura adotada para a fitalocianina de alumínio encontram-se ilustradas na Figura II.6.

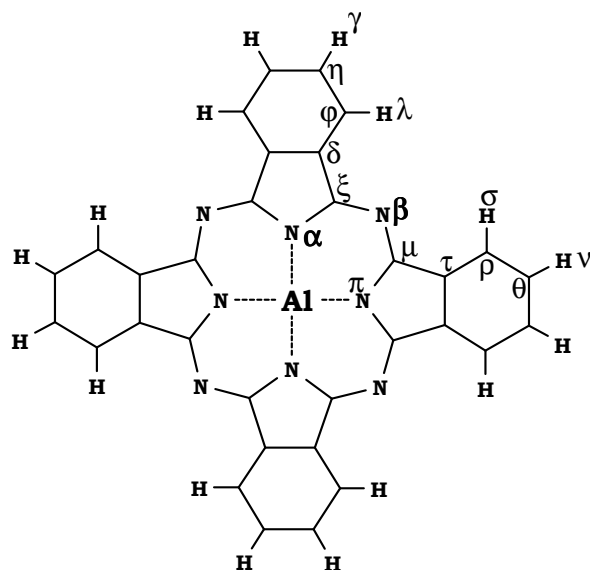


Figura III.6. Fitalocianina de Alumínio com nomenclatura adotada para a interação com os gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ .

#### III.4.1 Otimização das Estruturas com Glicerol Adsorvido

As estruturas básicas das fitalocianinas de alumínio e de magnésio (Figura III.5) foram construídas através do software *HyperChem Release 7.5* [19], por ser mais simples a metodologia de construção molecular, e a construção dos inputs (arquivo com linhas de comando especificando quais os cálculos devem ser executados) foram feitas através do *GaussView 3.07* [71], além de fornecer a visualização para as estruturas estudadas. Logo após a construção dessas estruturas, foi adicionado o glicerol (Figura III.5) de forma que este interagisse com metal central (Al ou Mg), por várias vias de adsorção. As vias de adsorção foram os oxigênios ligados ao carbono central e da extremidade do glicerol, aos hidrogênios ligados aos oxigênios ligados ao carbono central e da extremidade do glicerol e aos hidrogênios ligados aos carbonos na parte central e da extremidade do glicerol. Logo após, foi realizado um cálculo de procura conformacional da melhor posição do glicerol em relação a metalfitalocianina, utilizando o método de mecânica molecular, MM+.[61]

Depois realizou-se os cálculos de otimização de estruturas e frequência vibracional, utilizando a DFT com o funcional de troca e correlação, B3LYP [70], e como conjunto de base, 6-31G(d). Todos estes cálculos foram realizados através do software *Gaussian 03* [73], bem como todos os cálculos posteriores.

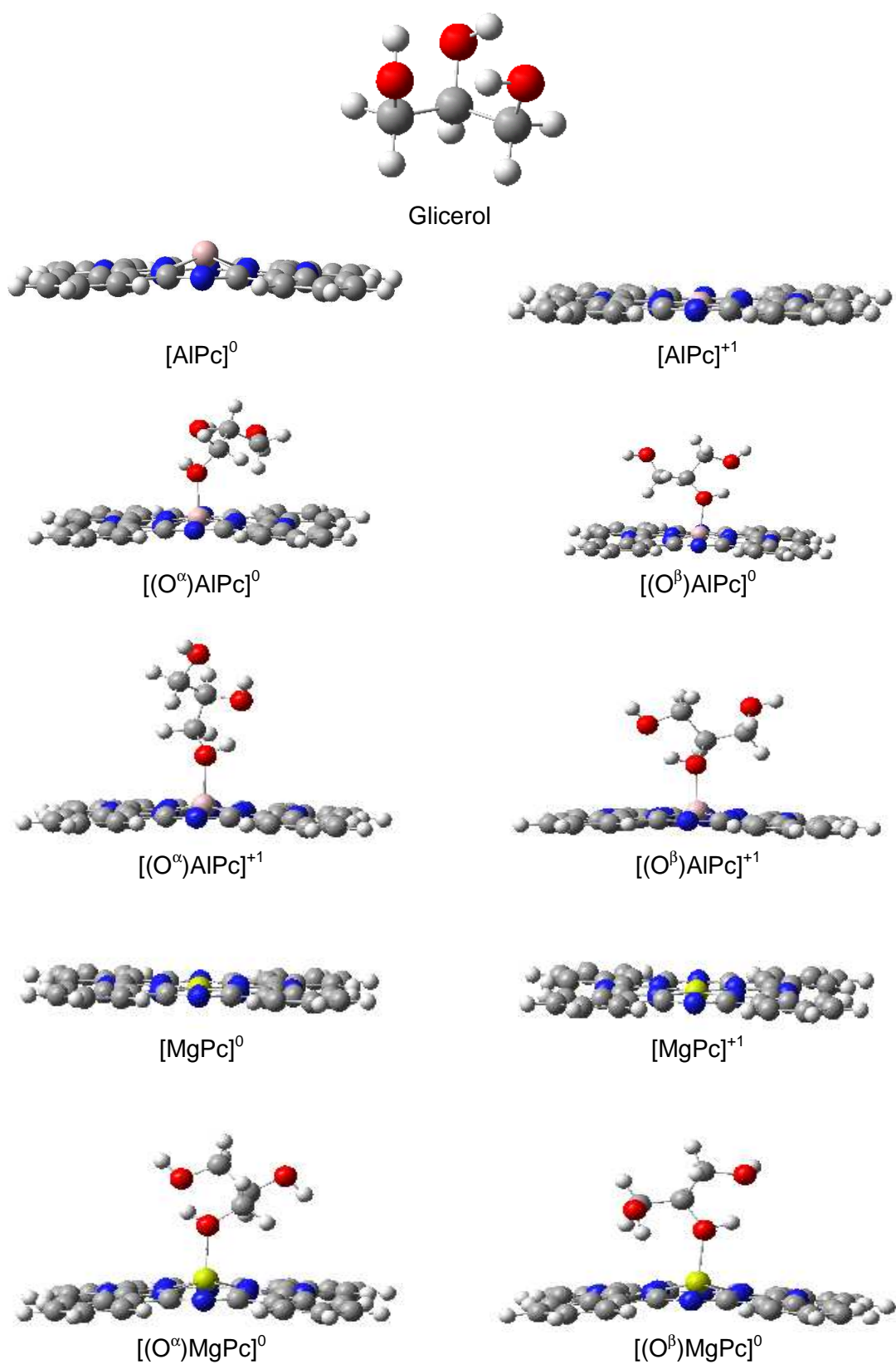


Figura III.5. Estruturas construídas através do software *HyperChem* e visualizadas através do *GaussView*. O termo  $\alpha$  significa interação do oxigênio da extremidade do glicerol e o termo  $\beta$  significa interação do oxigênio central do glicerol.

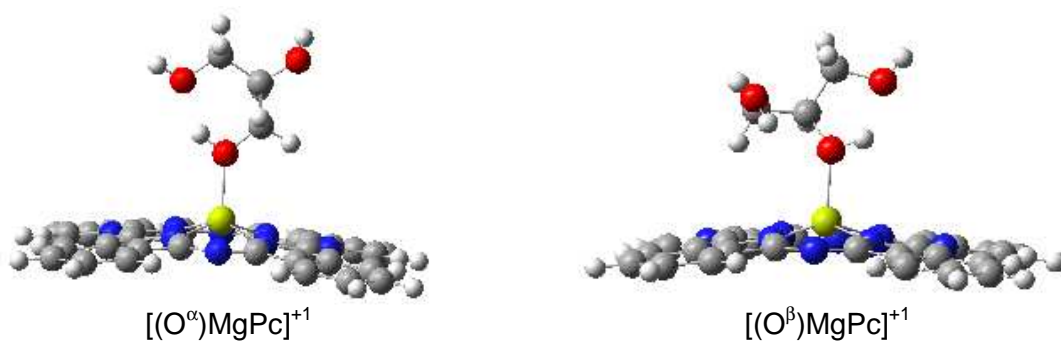


Figura III.5. (Continuação) Estruturas construídas através do software *HyperChem* e visualizadas através do *GaussView*. O termo  $\alpha$  significa interação do oxigênio da extremidade do glicerol e o termo  $\beta$  significa interação do oxigênio central do glicerol.

Posteriormente, foram feitos cálculos de ordem de ligação, utilizando o programa de NBO 3.1 (*Natural Bond Orbital*) [74], implementado junto ao *Gaussian 03*, realizando-se a análise natural da população com o mesmo método, funcional e conjunto de base utilizado na otimização, obtendo assim as ordens de ligação da estrutura. Também foi calculado a energia de interação entre a fitalocianina e o glicerol. Foram utilizados os métodos de Mulliken [75] e de Merz-Singh-Kollman [76,77] para o cálculo de cargas atômicas.

#### III.4.2 Otimização das Estruturas com os Gases ( $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ , $\text{O}_2$ e $\text{H}_2$ ) Adsorvido

As estruturas básicas da fitalocianinas de alumínio (Figura III.6) foram construídas de forma similar as fitalocianinas com glicerol adsorvido. Realizou-se inicialmente os cálculos de otimização de estruturas e frequência vibracional, utilizando o método DFT//B3LYP/6-31G(d). Todos estes cálculos foram realizados utilizando o software *Gaussian 03*, bem como todos os cálculos posteriores.

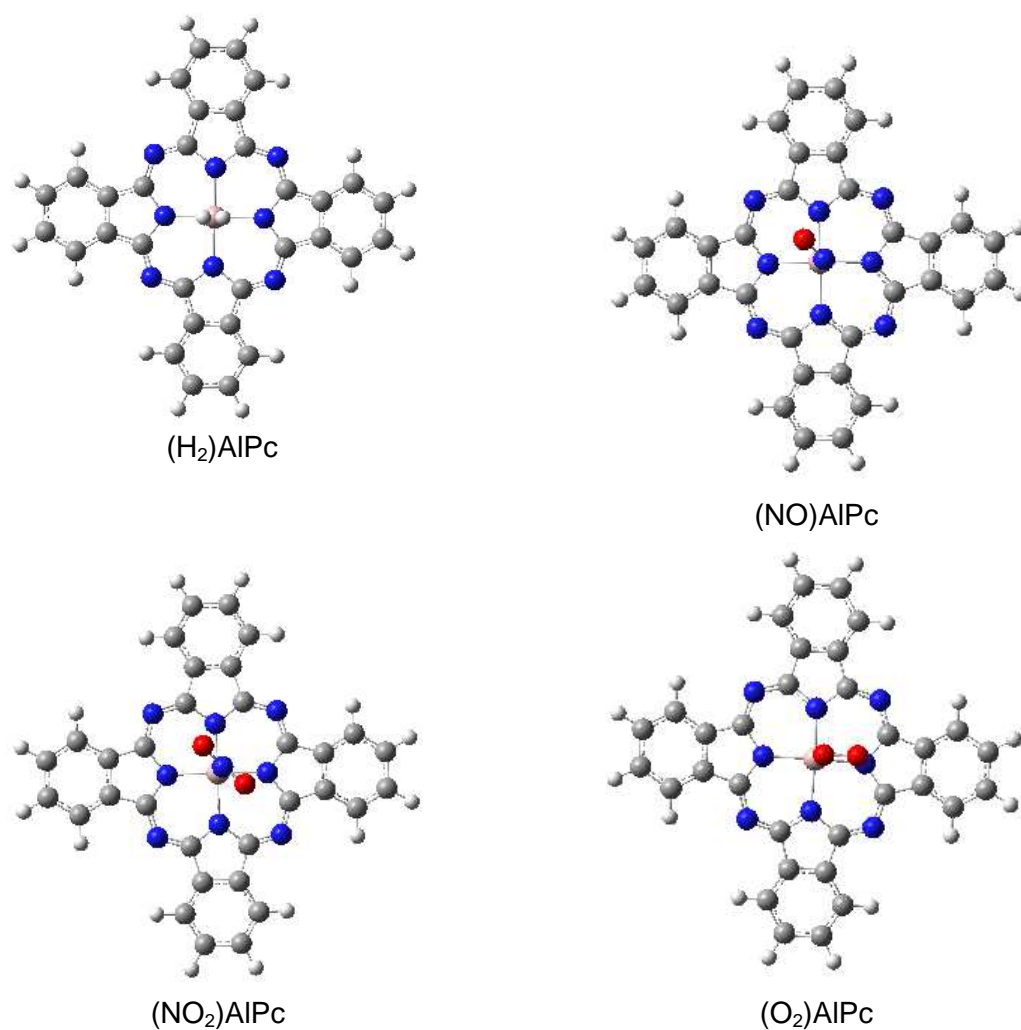


Figura III.6. Estruturas construídas através do software *HyperChem* e visualizadas através do *GaussView*.

Posteriormente, foram realizados cálculos de ordem de ligação, outro passo foi o cálculo das propriedades específicas dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. Também foi calculada a energia de interação entre as fitalocianina e os gases adsorvidos. Para o cálculo das cargas atômicas utilizou-se o método de Mulliken.

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO COM GLICEROL ADSORVIDO

### IV.1 PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS

Foram realizados cálculos onde só havia a preocupação da interação do metal com o oxigênio do glicerol, sem se preocupar com outras vias de adsorção no glicerol. Ao passo que se tentou fazer a interação através dos hidrogênios do glicerol percebeu-se um deslocamento para o átomo de oxigênio na vizinhança. A Figura IV.1a mostra a estrutura inicial da fitalocianina de alumínio interagindo com o hidrogênio ligado ao oxigênio (A) da extremidade, também mostra a estrutura depois de iniciado o processo de otimização, onde percebe-se um deslocamento da interação para o oxigênio (B) vizinho. Fato semelhante também ocorre quando se tenta interagir com o hidrogênio ligado ao oxigênio (A) central, ocorrendo um deslocamento para a interação com o oxigênio (B) vizinho, como mostra a Figura IV.1b. A tentativa de interação com o hidrogênio ligado ao carbono (A) levou ao mesmo resultado, interação com o oxigênio (B) vizinho, como mostra a Figura IV.1c.

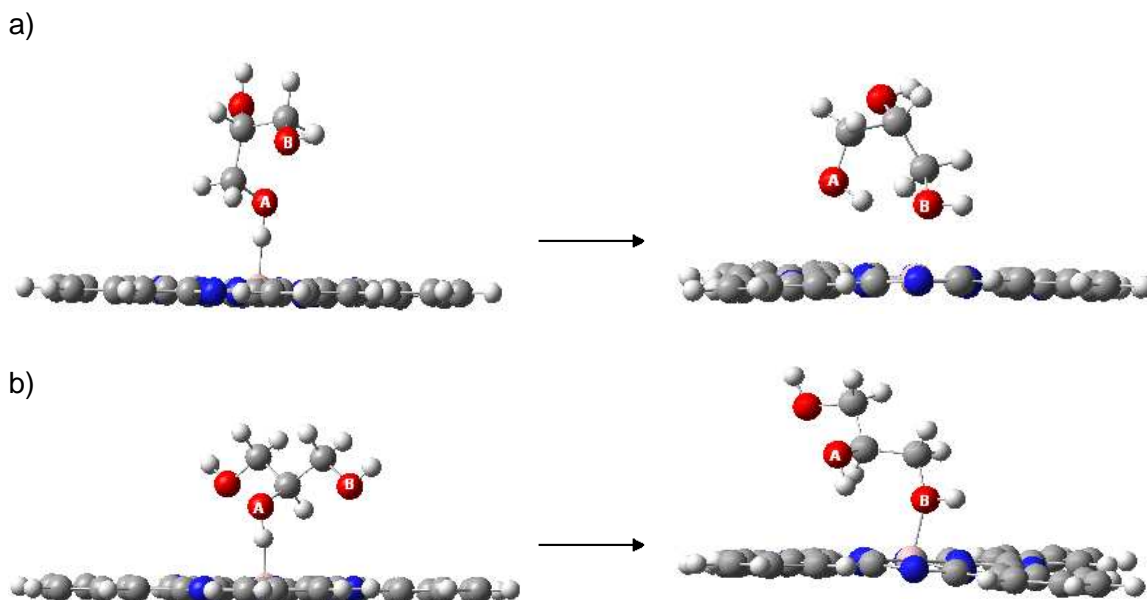


Figura IV.1. Estruturas mostrando que não há interação entre os hidrogênios com o metal da fitalocianina e sim um deslocamento para tentativa de ligação com um oxigênio da vizinhança. Estes cálculos foram realizados somente para fitalocianina de alumínio nos dois estados de oxidação.

lc)

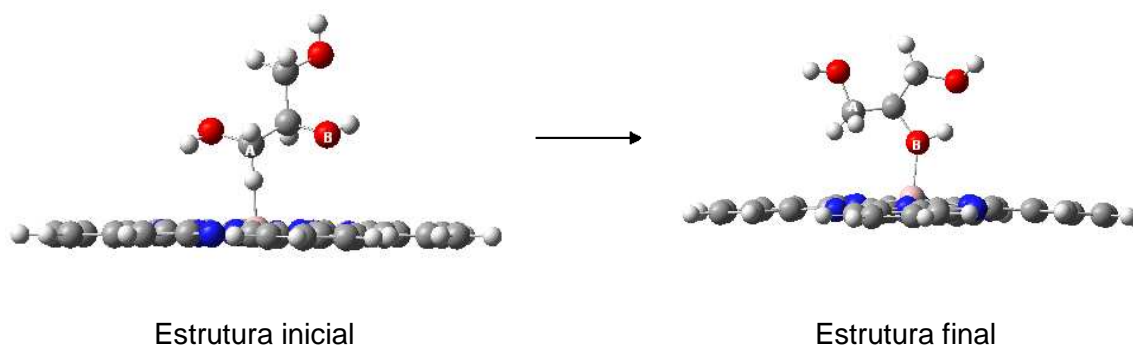


Figura IV.1. (Continuação) Estruturas mostrando que não há interação entre os hidrogênios com o metal da fitalocianina e sim um deslocamento para tentativa de ligação com um oxigênio da vizinhança.

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando a DFT/B3LYP/6-31G(d) para o glicerol sem e com interação da fitalocianina pela via de adsorção  $\alpha$  com os metais Al e Mg estão mostrados na Tabela IV.1. Nesta tabela também são apresentados os dados teóricos obtidos por Raman[78] com nível de teoria B3LYP/6-31+G\* que apresenta um desvio médio absoluto em torno de 0.005Å dos dados experimentais [79], também apresentados na Tabela V.1, os dados deste trabalho apresentou um desvio médio absoluto em torno de 0.017Å. As estruturas completamente otimizadas estão apresentadas nas Figuras IV.2b, c, d, f, h, i, j e m. Os resultados dos cálculos mostram que o glicerol interage preferencialmente na posição  $\alpha$ , com a fitalocianina de alumínio, pois o comprimento de ligação Me – X<sup>2</sup> em torno de 1,959Å e 1,938Å, enquanto que a interação em torno com o magnésio está em torno de 2,096Å e 2,060Å. Percebe-se também que o estado de oxidação influencia significativamente a interação entre o glicerol e a fitalocianina com variações em torno 1,07% e 1,72% para o alumínio e para o magnésio, respectivamente. Os demais parâmetros sofrem alterações significativas quando há interação entre glicerol e a fitalocianina de alumínio e de magnésio para a ligação O <sup>$\alpha$</sup>  - C <sup>$\gamma$</sup> , em torno de 2,24%. Os dois penúltimos ângulos diedrais não sofrem grandes alterações na sua conformação básica para as fitalocianinas de alumínio, diferentemente das fitalocianinas de magnésio onde o ângulo conformacional é completamente invertido. Já para o último ângulo diedral esta situação se inverte, este devido a interação da fitalocianina de alumínio ser maior e conseqüentemente o oxigênio da outra extremidade não ter disponibilidade de interação do tipo ligação de hidrogênio com o hidrogênio ligado ao oxigênio  $\alpha$  (Figura IV.2d e Figura IV.2f). Este fato se inverte para a fitalocianina de

<sup>2</sup> X – Vias de adsorção do glicerol ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), Me – átomos de Al ou Mg



magnésio, onde a interação com o metal é muito menor e a interação do tipo ponte de hidrogênio é viabilizada (Figura IV.2j e Figura IV.2m).

Tabela IV.1. Comprimento de ligação (Å) e ângulos diedrais (graus) para o glicerol sem adsorção e com adsorção com fitalcianina de alumínio e de magnésio ligado na posição  $\alpha$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	Glicerol	Glycerol *	Experimental**	[(O <sup>α</sup> )AlPc] <sup>0</sup>	[(O <sup>α</sup> )AlPc] <sup>+1</sup>	[(O <sup>α</sup> )MgPc] <sup>0</sup>	[(O <sup>α</sup> )MgPc] <sup>+1</sup>
Me - X	.....	.....	.....	1,959	1,938	2,096	2,060
H <sup>ρ</sup> - O <sup>α</sup>	0,978	0.968	.....	0,992	0,994	0,982	0,987
O <sup>α</sup> - C <sup>γ</sup>	1,426	1.432	1.401	1,449	1,458	1,442	1,444
H <sup>ξ</sup> - O <sup>β</sup>	0,976	0.973	.....	0,981	0,977	0,970	0,969
O <sup>β</sup> - C <sup>λ</sup>	1,429	1.425	1.435	1,427	1,430	1,422	1,417
H <sup>δ</sup> - O <sup>π</sup>	0,973	0.968	.....	0,971	0,969	0,968	0,969
O <sup>π</sup> - C <sup>σ</sup>	1,433	1.438	1.437	1,428	1,421	1,435	1,438
C <sup>λ</sup> - C <sup>γ</sup>	1,537	1.532	1.509	1,541	1,532	1,537	1,532
C <sup>σ</sup> - C <sup>λ</sup>	1,533	1.526	1.509	1,542	1,531	1,528	1,534
H <sup>η</sup> - C <sup>γ</sup>	1,094	1.098	.....	1,093	1,093	1,097	1,097
H <sup>κ</sup> - C <sup>γ</sup>	1,100	1.099	.....	1,092	1,091	1,092	1,091
H <sup>τ</sup> - C <sup>λ</sup>	1,100	1.096	.....	1,098	1,098	1,099	1,100
H <sup>θ</sup> - C <sup>σ</sup>	1,095	1.097	.....	1,091	1,100	1,099	1,098
H <sup>ρ</sup> - C <sup>σ</sup>	1,100	1.099	.....	1,098	1,099	1,097	1,098
O <sup>π</sup> - C <sup>σ</sup> - C <sup>λ</sup> - O <sup>β</sup>	-57,29	.....	66.56	35,81	49,44	-174,90	-176,52
O <sup>β</sup> - C <sup>λ</sup> - C <sup>γ</sup> - O <sup>α</sup>	47,02	.....	-59.57	36,60	40,96	-173,81	-176,67
O <sup>α</sup> - C <sup>γ</sup> - C <sup>σ</sup> - O <sup>π</sup>	-8,28	.....	.....	66,33	88,68	9,29	1,787

\*De ref. [78]

\*\*De ref. [79]

Os parâmetros geométricos do anel porfirínico das fitalcianinas de alumínio e magnésio adsorvida e não adsorvida com o glicerol são apresentados na Tabela IV.2. Os resultados mostram que há uma discrepância entre os dados experimentais [80] da fitalcianina de alumínio e os cálculos realizados neste trabalho, entretanto este fato se deve alto valor do índice de refinamento obtido por Wynne [80]. Os desvio absoluto médio dos valores calculados com os dados experimentais está em torno de 0.060Å para fitalcianina de alumínio. Os resultados teóricos mostram que no estado reduzido a geometria da fitalcianina de alumínio livre sofre alterações significativas. A principal alteração é a projeção do átomo de Al para fora do plano molecular. A distância calculada do átomo de alumínio ao plano molecular é de 0,559Å para o estado reduzido. No próximo capítulo será dada uma explicação plausível para esta projeção do átomo de alumínio no estado reduzido. Os cálculos ainda revelam um aumento de

0,1 Å no comprimento da ligação Al---N<sub>a</sub>, sugerindo um enfraquecimento desta ligação no estado reduzido, tais modificações estruturais não são observados para a fitalocianina de magnésio se mantendo no plano independente do estado de oxidação. Os demais parâmetros não sofrem variações significativas, principalmente no caso da fitalocianina de magnésio. Os dados experimentais da fitalocianina de magnésio apresentam um desvio absoluto médio de 0.006Å quando comparado com os dados deste trabalho. Contudo, nossos cálculos no vácuo predizem uma estrutura planar para fitalocianina de magnésio em ambos os estados de oxidação e os dados experimentais apresentam uma projeção do átomo de magnésio para fora do plano em torno 0.461Å. Este fato se explica devido as dados de raio-X serem obtidas no estado sólido e não no vácuo como supões nossos cálculos, sendo formado monômeros de fitalocianinas de magnésio. Estes monômeros levam o Mg formar um ligação fraca com o nitrogênio *azamethine* (N<sub>c</sub>, N<sub>g</sub>, N<sub>o</sub> e N<sub>s</sub>) da fitalocianina.

A estrutura de fitalocianina de alumínio adsorvida com o glicerol na posição  $\alpha$  (oxigênio da extremidade) no estado reduzido apresenta um decréscimo da distância Al – plano para 0,286Å, enquanto no estado oxidado há um aumento para 0,301Å, já para os complexos análogos de magnésio há um acréscimo tanto para o estado reduzido como para o estado oxidado de 0,457Å e 0,532Å, respectivamente. Percebe-se que para o complexo [(O <sup>$\alpha$</sup> )AlPc]<sup>0</sup> há uma diminuição das ligações do tipo Me – N, juntamente com a diminuição da projeção do átomo de alumínio decorrente da presença do glicerol, sugerindo que a presença do glicerol no estado reduzido ajuda a estabilizar o complexo.

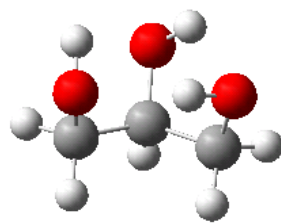
Todos estes resultados sugerem que para a posição  $\alpha$  a melhor interação será com a fitalocianina de alumínio em ambos estados de oxidação com uma leve vantagem para o NO<sub>x</sub>+1.

Tabela IV.2. Comprimento de ligação (Å) e ângulos (graus) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio sem adsorção e com adsorção de glicerol na posição  $\alpha$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

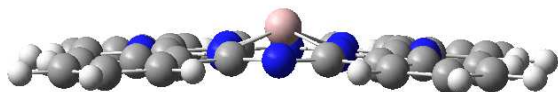
	[AlPc] <sup>0</sup>	[AlPc] <sup>+1</sup>	[AlPc]C*	[MgPc] <sup>0</sup>	[MgPc] <sup>+1</sup>	[MgPc]**	[(O $\alpha$ )AlPc] <sup>0</sup>	[(O $\alpha$ )AlPc] <sup>+1</sup>	[(O $\alpha$ )MgPc] <sup>0</sup>	[(O $\alpha$ )MgPc] <sup>+1</sup>
Me – N <sub>a</sub>	2,020	1,923	1,961	2,008	2,002	2,021	1,964	1,954	2,057	2,062
Me – N <sub>e</sub>	2,020	1,923	1,957	2,008	2,002	2,021	1,942	1,949	2,053	2,062
Me – N <sub>m</sub>	2,020	1,923	1,963	2,008	2,002	2,021	1,955	1,956	2,050	2,063
Me – N <sub>q</sub>	2,020	1,923	2,022	2,008	2,002	2,021	1,950	1,952	2,053	2,061
Me-Plano	0,559	0,000	0,399	0,000	0,000	0,461	0,286	0,301	0,457	0,532
N <sub>a</sub> - C <sub>b</sub>	1,380	1,401	1,337	1,372	1,373	1,375	1,391	1,389	1,369	1,370
C <sub>b</sub> – N <sub>c</sub>	1,324	1,318	1,402	1,333	1,333	1,327	1,344	1,321	1,336	1,333
N <sub>c</sub> – C <sub>d</sub>	1,324	1,318	1,286	1,333	1,333	1,327	1,305	1,321	1,334	1,333
C <sub>d</sub> – N <sub>e</sub>	1,380	1,401	1,459	1,372	1,373	1,375	1,403	1,392	1,371	1,370
N <sub>e</sub> – C <sub>f</sub>	1,380	1,401	1,465	1,372	1,373	1,375	1,401	1,392	1,368	1,371
C <sub>f</sub> – N <sub>g</sub>	1,324	1,318	1,334	1,333	1,333	1,327	1,306	1,321	1,334	1,333
N <sub>g</sub> – C <sub>h</sub>	1,324	1,318	1,341	1,333	1,333	1,327	1,340	1,321	1,332	1,333
C <sub>h</sub> – N <sub>m</sub>	1,380	1,401	1,452	1,372	1,373	1,375	1,389	1,391	1,370	1,370
N <sub>m</sub> – C <sub>n</sub>	1,380	1,401	1,501	1,372	1,373	1,375	1,389	1,390	1,369	1,370
C <sub>n</sub> – N <sub>o</sub>	1,324	1,318	1,529	1,333	1,333	1,327	1,340	1,321	1,333	1,333
N <sub>o</sub> – C <sub>p</sub>	1,324	1,318	1,263	1,333	1,333	1,327	1,306	1,320	1,335	1,333
C <sub>p</sub> – N <sub>q</sub>	1,380	1,401	1,417	1,372	1,373	1,375	1,400	1,392	1,368	1,370
N <sub>q</sub> – C <sub>r</sub>	1,380	1,401	1,431	1,372	1,373	1,375	1,401	1,392	1,371	1,371
C <sub>r</sub> – N <sub>s</sub>	1,324	1,318	1,330	1,333	1,333	1,327	1,305	1,320	1,332	1,333
N <sub>s</sub> – C <sub>t</sub>	1,324	1,318	1,375	1,333	1,333	1,327	1,344	1,321	1,335	1,333
C <sub>t</sub> – N <sub>a</sub>	1,380	1,401	1,473	1,372	1,373	1,375	1,391	1,389	1,370	1,370
N <sub>a</sub> -M <sub>e</sub> -N <sub>m</sub>	147,86	179,99	154,94	179,77	179,84	153,63	163,16	162,27	154,28	150,09
N <sub>e</sub> -M <sub>e</sub> -N <sub>q</sub>	147,86	179,99	157,24	179,77	179,84	153,63	166,39	164,98	154,94	150,82

\*De ref. [80]

\*\*De ref. [81]



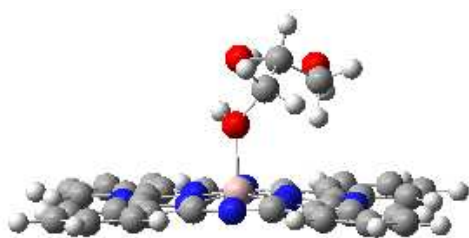
a) Glicerol



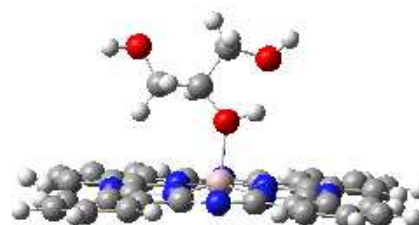
b) [AlPc]<sup>0</sup>



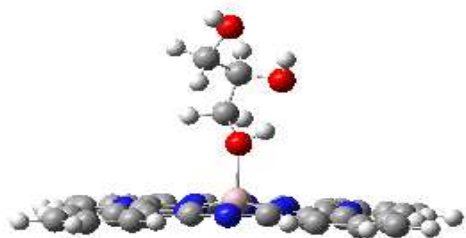
c) [AlPc]<sup>+1</sup>



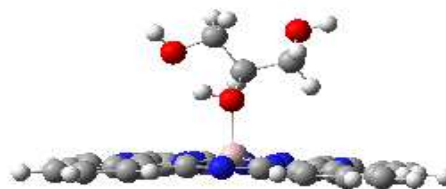
d) [(O<sup>α</sup>)AlPc]<sup>0</sup>



e) [(O<sup>β</sup>)AlPc]<sup>0</sup>



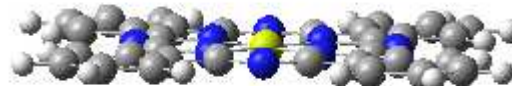
f) [(O<sup>α</sup>)AlPc]<sup>+1</sup>



g) [(O<sup>β</sup>)AlPc]<sup>+1</sup>



h) [MgPc]<sup>0</sup>



i) [MgPc]<sup>+1</sup>

Figura IV.2. Geometrias dos complexos fitalocianínicos otimizados com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

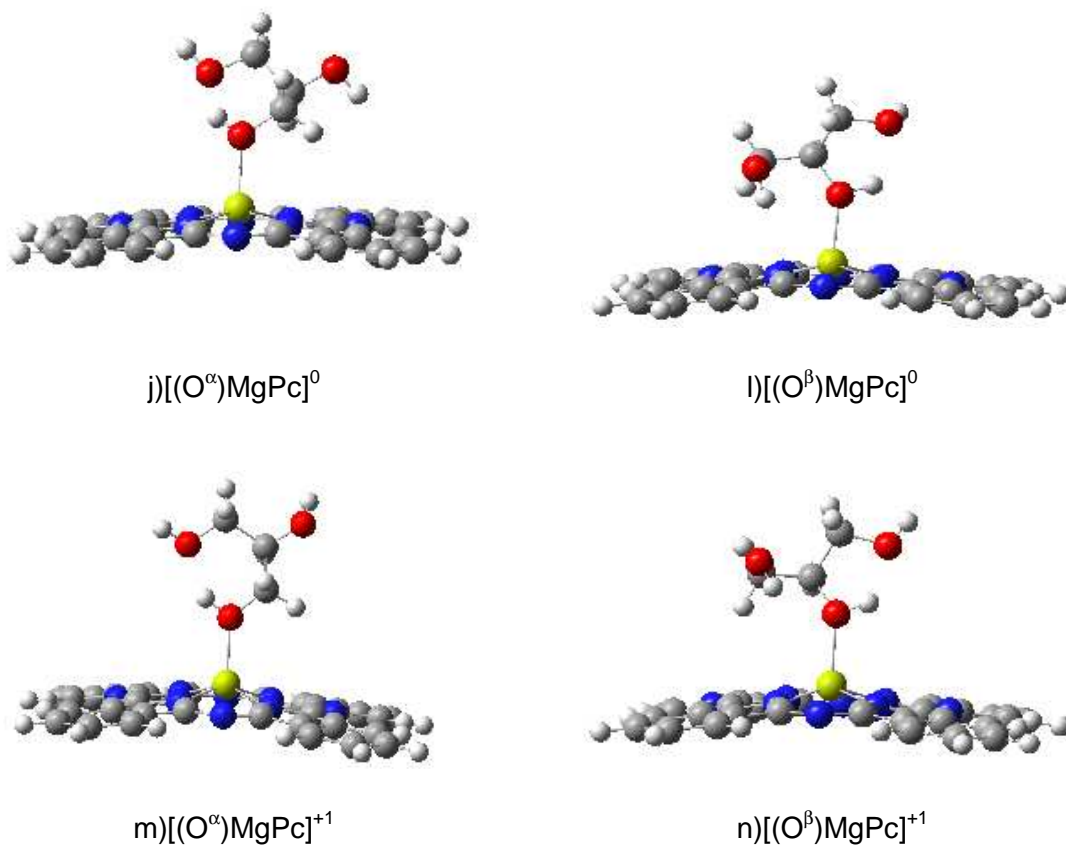


Figura IV.2. (Continuação) Geometrias dos complexos fitalocianínicos otimizados com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando a DFT/B3LYP/6-31G(d) para o glicerol com interação da fitalocianina pela via de adsorção  $\beta$  com os metais Al e Mg estão mostrados na Tabela IV.3 e suas estruturas completamente otimizadas estão apresentadas nas Figuras IV.2e, g, l e n. Os resultados dos cálculos mostram que o glicerol interage preferencialmente na posição  $\beta$ , com a fitalocianina de alumínio. Este fato é visualizado através do comprimento de ligação Me - X\* em torno de 1,98Å e 1,95Å, enquanto que a interação em torno com o magnésio está em torno de 2,104Å e 2,091Å. Percebe-se que do mesmo modo da via adsorção  $\alpha$  o estado de oxidação não influencia significativamente a interação entre o glicerol e fitalocianina. Para os demais parâmetros há uma significativa alteração para a ligação O <sup>$\beta$</sup>  - C <sup>$\lambda$</sup> , em torno de 3%, quando há interação entre glicerol e a fitalocianina de alumínio e de magnésio

Tabela IV.3. Comprimento de ligação (Å) e ângulos diedrais (graus) para o glicerol com adsorção com fitalocianina de alumínio e de magnésio ligado na posição  $\beta$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	Glicerol	$[(O^\beta)AlPc]^0$	$[(O^\beta)AlPc]^{+1}$	$[(O^\beta)MgPc]^0$	$[(O^\beta)MgPc]^{+1}$
Me – X	.....	1,980	1,950	2,104	2,091
H $^\phi$ - O $^\alpha$	0,978	0,968	0,969	0,971	0,969
O $^\alpha$ - C $^\gamma$	1,426	1,432	1,433	1,432	1,433
H $^\xi$ - O $^\beta$	0,976	0,988	0,994	0,981	0,985
O $^\beta$ - C $^\lambda$	1,429	1,460	1,469	1,445	1,459
H $^\delta$ - O $^\pi$	0,973	0,968	0,969	0,971	0,970
O $^\pi$ - C $^\sigma$	1,433	1,422	1,416	1,413	1,413
C $^\lambda$ - C $^\gamma$	1,537	1,528	1,533	1,529	1,529
C $^\sigma$ - C $^\lambda$	1,533	1,523	1,524	1,532	1,527
H $^\eta$ - C $^\gamma$	1,094	1,099	1,093	1,097	1,096
H $^\kappa$ - C $^\gamma$	1,100	1,094	1,098	1,092	1,097
H $^\tau$ - C $^\lambda$	1,100	1,094	1,093	1,101	1,097
H $^\theta$ - C $^\sigma$	1,095	1,101	1,098	1,097	1,100
H $^\rho$ - C $^\sigma$	1,100	1,095	1,101	1,098	1,095
O $^\pi$ - C $^\sigma$ - C $^\lambda$ - O $^\beta$	-57,29	173,35	-174,90	42,76	62,56
O $^\beta$ - C $^\lambda$ - C $^\gamma$ - O $^\alpha$	47,02	45,92	-40,08	62,422	43,74
O $^\alpha$ - C $^\gamma$ - C $^\sigma$ - O $^\pi$	-8,28	-148,06	153,99	104,08	106,16

Os parâmetros geométricos do anel porfirínico das fitalocianinas de alumínio e magnésio adsorvida com o glicerol na posição  $\beta$  são apresentados na Tabela IV.4. Semelhante a adsorção na posição  $\alpha$ , a estrutura fitalocianínica de alumínio adsorvida com o glicerol na posição  $\beta$  no estado reduzido apresenta um decréscimo da distância Al – plano para 0,250Å, enquanto no estado oxidado há um aumento para 0,266Å. Já para os complexos análogos de magnésio há um acréscimo tanto para o estado reduzido como para o estado oxidado de 0,425Å e 0,509Å, respectivamente. Percebe-se que para o complexo  $[(O^\beta)AlPc]^0$  há uma diminuição das ligações do tipo Me – N, juntamente com a diminuição da projeção do átomo de alumínio decorrente da presença do glicerol, isto sugere que a presença do glicerol no estado reduzido também ajuda a estabilizar o complexo.

Tabela IV.4. Comprimento de ligação (Å) e ângulos (graus) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio com adsorção de glicerol na posição  $\beta$ , com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	$[(O^\beta)AlPc]^0$	$[(O^\beta)AlPc]^{+1}$	$[(O^\beta)MgPc]^0$	$[(O^\beta)MgPc]^{+1}$
Me – N <sub>a</sub>	1,962	1,955	2,055	2,058
Me – N <sub>e</sub>	1,947	1,957	2,050	2,058
Me – N <sub>m</sub>	1,952	1,947	2,052	2,060
Me – N <sub>q</sub>	1,943	1,952	2,051	2,058
Me - Plano	0,250	0,266	0,425	0,509
N <sub>a</sub> - C <sub>b</sub>	1,390	1,392	1,374	1,371
C <sub>b</sub> – N <sub>c</sub>	1,342	1,320	1,333	1,333
N <sub>c</sub> – C <sub>d</sub>	1,306	1,321	1,334	1,333
C <sub>d</sub> – N <sub>e</sub>	1,399	1,390	1,371	1,371
N <sub>e</sub> – C <sub>f</sub>	1,401	1,390	1,371	1,372
C <sub>f</sub> – N <sub>g</sub>	1,305	1,321	1,334	1,332
N <sub>g</sub> – C <sub>h</sub>	1,341	1,321	1,333	1,333
C <sub>h</sub> – N <sub>m</sub>	1,391	1,392	1,370	1,371
N <sub>m</sub> – C <sub>n</sub>	1,391	1,392	1,369	1,371
C <sub>n</sub> – N <sub>o</sub>	1,343	1,321	1,334	1,333
N <sub>o</sub> – C <sub>p</sub>	1,307	1,321	1,334	1,333
C <sub>p</sub> – N <sub>q</sub>	1,400	1,390	1,370	1,371
N <sub>q</sub> – C <sub>r</sub>	1,403	1,390	1,371	1,371
C <sub>r</sub> – N <sub>s</sub>	1,305	1,321	1,333	1,333
N <sub>s</sub> – C <sub>t</sub>	1,340	1,320	1,333	1,333
C <sub>t</sub> – N <sub>a</sub>	1,392	1,392	1,374	1,372
N <sub>a</sub> – Me – N <sub>m</sub>	165,22	164,36	156,06	151,36
N <sub>e</sub> – Me – N <sub>q</sub>	165,42	162,46	155,44	151,89

Todos estes resultados sugerem que para a posição  $\beta$  a melhor interação será com a fitalocianina de alumínio em ambos os estados de oxidação com uma leve vantagem para o NO<sub>x</sub>+1.

## IV.2 CARGAS ATÔMICAS

Cargas atômicas parciais não são observáveis da função de onda, isto é, não existe um operador para a obtenção das cargas. Portanto, as cargas atômicas têm uma natureza altamente arbitrária, existindo vários métodos para sua obtenção. Os resultados entre estes métodos são geralmente diferentes. No entanto, o conceito de cargas atômicas é parte integrante do pensamento químico e são usadas para explicar vários fenômenos químicos, como por exemplo, a reatividade química. Normalmente, é utilizado o método de Mulliken para a obtenção das cargas. Este método baseia-se no compartilhamento igualitário dos elétrons entre os átomos ligados. Porém, este método é altamente dependente do conjunto de base escolhido, além do fato da sua

essência não ser quimicamente correta. Para compensar estes problemas escolheu-se o método Merz-Singh-Kollman. Este método baseia-se na distribuição de camadas de Van der Waals sobre o átomo.

Os resultados dos cálculos apresentados na Tabela IV.5 mostram que o átomo de alumínio apresenta carga bastante positiva, com valores variando de 1,38e a 1,48e. O valor mais positivo é observado para o complexo  $[(O^\beta)AlPc]^0$  e o menos positivo é observado no complexo  $[(O^\alpha)AlPc]^0$ . O mesmo ocorre para o átomo de magnésio, com cargas variando entre 0,93e a 1,01e. Percebe-se que no  $H^\rho$  dos complexos de magnésio na posição  $\alpha$  há uma variação positiva significativa de carga. Já para o  $O^\alpha$  há uma diminuição de carga de quase 0,1e para os complexos de alumínio e um aumento de quase 0,1e para os complexos de magnésio. Estes resultados mostram que os  $O^\alpha$  ficam mais susceptíveis a interações nucleofílicas.

Ao se analisar os complexos de alumínio que tem o glicerol adsorvidos pela via de adsorção  $\beta$  percebe-se que  $O^\beta$  sofre uma variação de carga negativa e os complexos de magnésio não sofrem alterações significativas neste oxigênio, conforme observado na Tabela IV.6.

Tabela IV.5. Cargas atômicas (*em unidades e*)<sup>3</sup> para estruturas de glicerol na posição  $\alpha$  e para o glicerol livre, derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	Glicerol	$[(O^\alpha)AlPc]^0$	$[(O^\alpha)AlPc]^{+1}$	$[(O^\alpha)MgPc]^0$	$[(O^\alpha)MgPc]^{+1}$
Me	.....	1,385	1,455	0,997	0,970
$H^\phi$	0,388	0,323	0,366	0,426	0,411
$H^\xi$	0,364	0,379	0,426	0,405	0,420
$H^\delta$	0,365	0,375	0,448	0,443	0,447
$H^\rho$	0,049	-0,076	0,013	0,033	0,022
$H^\theta$	0,058	-0,010	0,040	0,038	0,024
$H^\tau$	0,018	0,004	0,048	0,032	0,036
$H^\kappa$	0,037	0,025	0,120	0,003	0,057
$H^\eta$	0,084	0,092	0,153	0,041	0,077
$O^\alpha$	-0,570	-0,463	-0,480	-0,640	-0,636
$O^\beta$	-0,555	-0,562	-0,595	-0,630	-0,637
$O^\pi$	-0,553	-0,604	-0,642	-0,685	-0,663
$C^\gamma$	0,057	0,052	0,208	0,229	0,149
$C^\lambda$	0,164	0,270	0,352	0,183	0,235
$C^\sigma$	0,094	0,302	0,137	0,204	0,193

<sup>3</sup> e – carga de um elétron



Tabela IV.6. Cargas atômicas (*em unidades e*) para estruturas de glicerol na posição  $\beta$  e glicerol livre, derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	Glicerol	$[(O^\beta)AlPc]^0$	$[(O^\beta)AlPc]^{+1}$	$[(O^\beta)MgPc]^0$	$[(O^\beta)MgPc]^{+1}$
Me	.....	1,482	1,429	0,938	1,011
H <sup>φ</sup>	0,388	0,449	0,465	0,408	0,368
H <sup>ξ</sup>	0,364	0,416	0,429	0,377	0,375
H <sup>δ</sup>	0,365	0,474	0,471	0,371	0,430
H <sup>ρ</sup>	0,049	0,054	0,040	-0,006	0,091
H <sup>θ</sup>	0,058	0,075	0,020	0,047	0,002
H <sup>τ</sup>	0,018	0,032	-0,024	0,020	0,070
H <sup>κ</sup>	0,037	0,063	0,049	0,062	0,020
H <sup>η</sup>	0,084	0,033	0,091	-0,008	0,012
O <sup>α</sup>	-0,570	-0,666	-0,663	-0,622	-0,632
O <sup>β</sup>	-0,555	-0,757	-0,764	-0,543	-0,533
O <sup>π</sup>	-0,553	-0,685	-0,691	-0,589	-0,535
C <sup>γ</sup>	0,057	0,101	0,060	0,274	0,136
C <sup>λ</sup>	0,164	0,662	0,593	0,066	0,028
C <sup>σ</sup>	0,094	-0,068	0,081	0,215	0,280

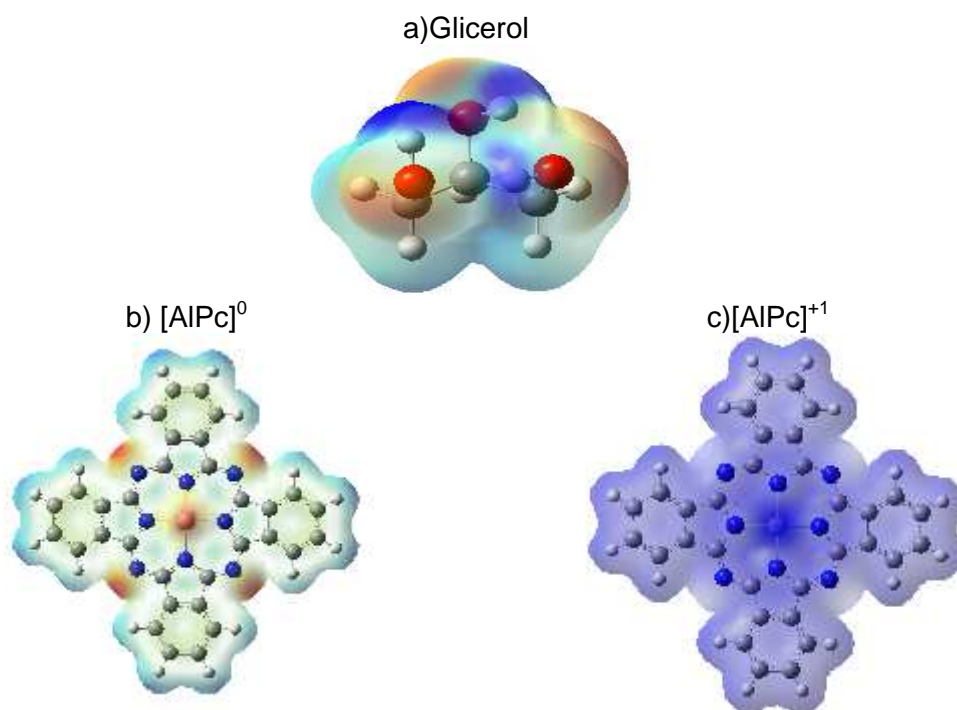


Figura IV.3. Superfícies de potencial eletrostático derivado da análise populacional de Merz-Singh-Kollman com nível de teoria B3LYP/6-31G(d). A coloração vermelha representa concentração de carga negativa e a coloração azul concentração de carga positiva; coloração intermediária representa carga intermediária entre os dois limites.

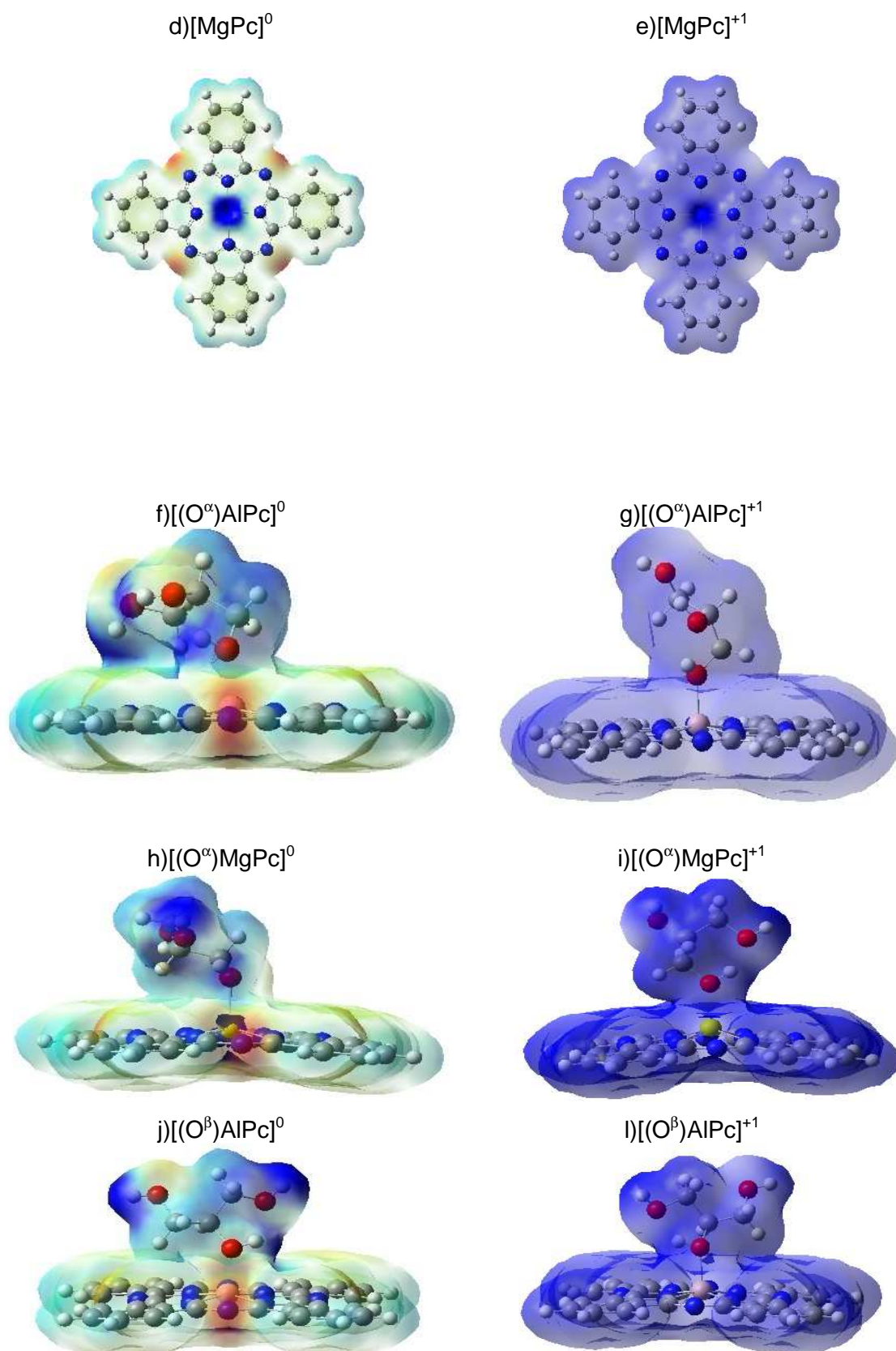


Figura IV.3. (Continuação) Superfícies de potencial eletrostático derivado da análise populacional de Merz-Singh-Kollman com nível de teoria B3LYP/6-31G(d). A coloração vermelha representa concentração de carga negativa e a coloração azul concentração de carga positiva; coloração intermediária representa carga intermediária entre os dois limites.

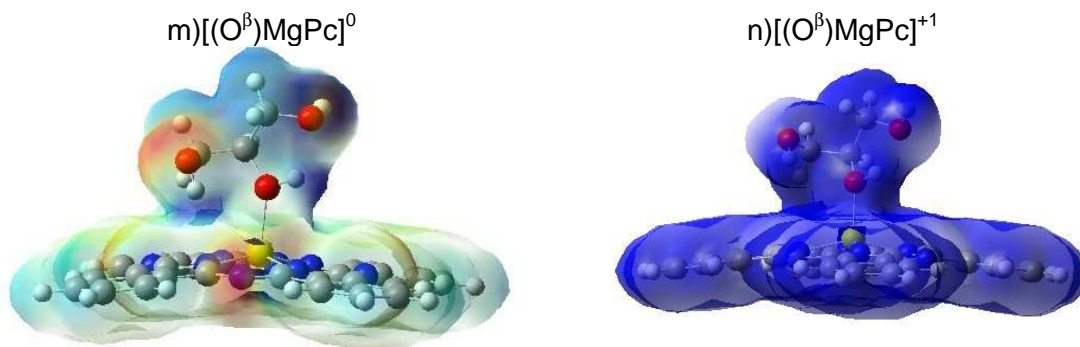


Figura IV.3. (Continuação) Superfícies de potencial eletrostático derivado da análise populacional de Merz-Singh-Kollman com nível de teoria B3LYP/6-31G(d). A coloração vermelha representa concentração de carga negativa e a coloração azul concentração de carga positiva; coloração intermediária representa carga intermediária entre os dois limites.

A Figura IV.3 apresenta a superfície de potencial eletrostático derivado do método de Merz-Singh-Kollman. Os resultados dos cálculos mostram que há uma distribuição de carga muito mais uniforme e positiva para as estruturas com estado de oxidação +1, enquanto nas estruturas com estados de oxidação 0, há formações e pólos muito mais perceptíveis, tanto para o anel porfirínico quanto para o glicerol. Observando-se as superfícies de potencial eletrostático e os dados da Tabela IV.7 e Tabela IV.8 percebe-se um aumento de carga negativa quando da presença do glicerol sobre os nitrogênios na posição *meso* ( $N_c$ ,  $N_g$ ,  $N_o$  e  $N_s$ ). Os dados também mostram um aumento de carga positiva sobre os átomos de carbono tanto quando há adsorção na posição  $\alpha$  como na posição  $\beta$ . Além do fato de que a presença do glicerol aumenta substancialmente a densidade de carga sobre os átomos do anel porfirínico.

Pode-se perceber que a distribuição eletrostática para o glicerol depois de interagido com as fitalocianinas sofre uma variação de carga considerável, principalmente sobre os átomos de oxigênio adsorvidos e sobre os hidrogênios ligados a eles. Há um aumento da carga positiva para os  $H^\alpha$  quando há interação na posição  $\alpha$  com a fitalocianina de magnésio, como pode ser visualizado nas superfície de potencial eletrostático (Figuras IV.3 h, i). Este tipo de modificação viabiliza interações nucleofílicas. Para os  $H^\alpha$  quando há interação na posição  $\alpha$  com a fitalocianina de alumínio acontece o processo inverso, facilitando interações eletrofílicas (Figuras IV.3 f,g). Quando a interação é do tipo  $\beta$  acontece o processo inverso daquele observado para a interação do tipo  $\alpha$ , mostrado nas Figuras IV.j, l, m, n.

Tabela IV.7. Cargas atômicas (*em unidades e*) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio com adsorção de glicerol na posição  $\alpha$  derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	[AlPc] <sup>0</sup>	[AlPc] <sup>+1</sup>	[MgPc] <sup>0</sup>	[MgPc] <sup>+1</sup>	[(O <sup><math>\alpha</math></sup> )AlPc] <sup>0</sup>	[(O <sup><math>\alpha</math></sup> )AlPc] <sup>+1</sup>	[(O <sup><math>\alpha</math></sup> )MgPc] <sup>0</sup>	[(O <sup><math>\alpha</math></sup> )MgPc] <sup>+1</sup>
N <sub>a</sub>	0,199	-0,784	-0,930	-0,735	-0,704	-0,660	-0,707	-0,598
C <sub>b</sub>	-0,034	0,615	0,760	0,554	0,571	0,587	0,608	0,683
N <sub>c</sub>	-0,273	-0,616	-0,735	-0,705	-0,674	-0,728	-0,658	-0,690
C <sub>d</sub>	0,017	0,587	0,653	0,861	0,554	0,889	0,527	0,703
N <sub>e</sub>	-0,232	-0,761	-0,864	-0,959	-0,712	-0,927	-0,550	-0,708
C <sub>f</sub>	0,017	0,587	0,742	0,922	0,635	0,766	0,514	0,692
N <sub>g</sub>	-0,273	-0,616	-0,772	-0,744	-0,685	-0,653	-0,665	-0,646
C <sub>h</sub>	-0,034	0,615	0,860	0,682	0,536	0,441	0,660	0,539
N <sub>m</sub>	0,199	-0,784	-0,943	-0,737	-0,762	-0,560	-0,770	-0,602
C <sub>n</sub>	-0,029	0,615	0,752	0,556	0,598	0,479	0,801	0,636
N <sub>o</sub>	-0,290	-0,616	-0,748	-0,708	-0,642	-0,647	-0,732	-0,694
C <sub>p</sub>	0,045	0,587	0,699	0,863	0,532	0,765	0,602	0,726
N <sub>q</sub>	0,220	-0,761	-0,883	-0,959	-0,607	-0,869	-0,618	-0,602
C <sub>r</sub>	0,045	0,587	0,766	0,926	0,457	0,758	0,561	0,559
N <sub>s</sub>	-0,290	-0,616	-0,773	-0,752	-0,649	-0,647	-0,685	-0,599
C <sub>t</sub>	-0,029	0,615	0,837	0,686	0,496	0,489	0,698	0,538

Tabela IV.8. Cargas atômicas (*em unidades e*) para estruturas de fitalocianina de alumínio e de magnésio com adsorção de glicerol na posição  $\beta$  derivadas da análise populacional de Merz-Singh-Kollman usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	[(O <sup><math>\beta</math></sup> )AlPc] <sup>0</sup>	[(O <sup><math>\beta</math></sup> )AlPc] <sup>+1</sup>	[(O <sup><math>\beta</math></sup> )MgPc] <sup>0</sup>	[(O <sup><math>\beta</math></sup> )MgPc] <sup>+1</sup>
N <sub>a</sub>	-0,691	-0,757	-0,602	-0,669
C <sub>b</sub>	0,521	0,600	0,531	0,495
N <sub>c</sub>	-0,720	-0,621	-0,620	-0,557
C <sub>d</sub>	0,809	0,567	0,556	0,493
N <sub>e</sub>	-0,859	-0,711	-0,636	-0,669
C <sub>f</sub>	0,702	0,632	0,713	0,495
N <sub>g</sub>	-0,675	-0,665	-0,661	-0,554
C <sub>h</sub>	0,468	0,633	0,459	0,504
N <sub>m</sub>	-0,712	-0,736	-0,539	-0,667
C <sub>n</sub>	0,535	0,628	0,444	0,500
N <sub>o</sub>	-0,674	-0,612	-0,652	-0,554
C <sub>p</sub>	0,657	0,467	0,677	0,498
N <sub>q</sub>	-0,792	-0,675	-0,675	-0,670
C <sub>r</sub>	0,605	0,634	0,632	0,505
N <sub>s</sub>	-0,641	-0,672	-0,690	-0,554
C <sub>t</sub>	0,476	0,732	0,582	0,493

### IV.3 ORDEM DE LIGAÇÃO

As ordens de ligação nos dão uma idéia da densidade eletrônica entre átomos adjacentes. Quanto maior for a ordem de ligação mais fortemente os átomos estão conectados. As ordens de ligação também pode ajudar a interpretar a acidez de sistemas químicos, fornecendo uma interpretação para a possibilidade de liberação de hidrogênios ionizáveis no sistema. A Tabela IV.9 mostra os valores das ordens de ligação obtidas para os vários complexos. Note que a ordem de ligação calculada para a ligação  $O^{\alpha}$ ---AlPc está em torno de 0,24 caracterizando uma ligação do tipo covalente simples fraca e corroborando os dados geométricos, ainda percebe-se que não há dependência das ordens de ligação com estado de oxidação. Note também que a ordem de ligação calculada para a ligação  $O^{\alpha}$ ---MgPc está em torno de 0,090, estando de acordo com os dados geométricos que mostrava uma interação menor desta ligação quando comparada com fitalocianina de alumínio. Estes valores indicam que a ordem de ligação é cerca de 2,7 vezes maior para a fitalocianina de alumínio. Estas informações justificam os comprimentos de ligação observados obtidos anteriormente. Para o restante da estrutura há alterações significativas em torno de 15%, para a ligação  $H^{\phi}$  -  $O^{\alpha}$  e 10% para as ligações  $O^{\alpha}$  -  $C^{\gamma}$  quando comparado ao glicerol isolado. A diminuição da ligação  $H^{\phi}$  -  $O^{\alpha}$  pode levar a estrutura a uma maior reatividade ácida, pois, o hidrogênio estará mais susceptível a ser ionizado.

Tabela IV.9. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) para o glicerol livre e adsorvido as fitalocianinas na posição  $\alpha$ , usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1.

	Glicerol	$[(O^\alpha)AlPc]^0$	$[(O^\alpha)AlPc]^{+1}$	$[(O^\alpha)MgPc]^0$	$[(O^\alpha)MgPc]^{+1}$
Me – X	.....	0,230	0,240	0,086	0,094
H $^\phi$ - O $^\alpha$	0,710	0,611	0,610	0,649	0,629
O $^\alpha$ - C $^\gamma$	0,939	0,860	0,847	0,889	0,882
H $^\xi$ - O $^\beta$	0,719	0,676	0,688	0,747	0,745
O $^\beta$ - C $^\lambda$	0,927	0,926	0,918	0,931	0,938
H $^\delta$ - O $^\pi$	0,739	0,727	0,735	0,736	0,729
O $^\pi$ - C $^\sigma$	0,923	0,928	0,933	0,906	0,901
C $^\lambda$ - C $^\gamma$	0,992	0,992	0,998	0,987	0,991
C $^\sigma$ - C $^\lambda$	0,989	0,986	0,993	0,990	0,987
H $^\eta$ - C $^\gamma$	0,917	0,912	0,910	0,917	0,914
H $^\kappa$ - C $^\gamma$	0,919	0,914	0,912	0,915	0,913
H $^\tau$ - C $^\lambda$	0,894	0,895	0,885	0,897	0,898
H $^\theta$ - C $^\sigma$	0,917	0,920	0,917	0,916	0,917
H $^\rho$ - C $^\sigma$	0,917	0,912	0,909	0,919	0,917

Ao se analisar os complexos de fitalocianina ligados na posição  $\beta$  como mostra a Tabela IV.10, observa-se a mesma tendência para aquelas observadas na posição  $\alpha$ , ou seja, a posição de adsorção do glicerol não varia significativamente as ordens de ligação entre o glicerol e as fitalocianinas de alumínio e de magnésio. Além do fato de que a interação na posição  $\beta$  também varia significativamente as ordens de ligações para as ligações H $^\xi$  - O $^\beta$  e O $^\beta$  - C $^\lambda$  em 12,5 e 8,3%, respectivamente, quando comparado com o glicerol isolado. De forma análoga a interação do  $\alpha$ , a interação do tipo  $\beta$  leva a um enfraquecimento da ligação H $^\xi$  - O $^\beta$  levando a uma maior atividade ácida.

Tabela IV.10. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) para o glicerol livre e adsorvido as fitalocianinas na posição  $\beta$ , usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1.

	Glicerol	$[(O^\beta)AlPc]^0$	$[(O^\beta)AlPc]^{+1}$	$[(O^\beta)MgPc]^0$	$[(O^\beta)MgPc]^{+1}$
Me – X	.....	0,222	0,239	0,083	0,091
H $^\phi$ - O $^\alpha$	0,710	0,737	0,725	0,751	0,732
O $^\alpha$ - C $^\gamma$	0,939	0,917	0,913	0,923	0,917
H $^\xi$ - O $^\beta$	0,719	0,631	0,611	0,664	0,651
O $^\beta$ - C $^\lambda$	0,927	0,842	0,833	0,866	0,854
H $^\delta$ - O $^\pi$	0,739	0,748	0,741	0,734	0,750
O $^\pi$ - C $^\sigma$	0,923	0,936	0,944	0,955	0,954
C $^\lambda$ - C $^\gamma$	0,992	0,997	0,996	0,993	0,997
C $^\sigma$ - C $^\lambda$	0,989	0,994	0,994	0,990	0,996
H $^\eta$ - C $^\gamma$	0,917	0,920	0,900	0,919	0,908
H $^\kappa$ - C $^\gamma$	0,919	0,903	0,918	0,900	0,909
H $^\tau$ - C $^\lambda$	0,894	0,890	0,892	0,900	0,896
H $^\theta$ - C $^\sigma$	0,917	0,913	0,914	0,908	0,903
H $^\rho$ - C $^\sigma$	0,917	0,911	0,913	0,911	0,913

#### IV.4 ENERGIA DE LIGAÇÃO

Nesta seção são analisadas as forças das interações entre o glicerol nas posições  $\alpha$  e  $\beta$  e as fitalocianinas de alumínio e de magnésio para os estados de oxidação 0 e +1. A energia de interação leva em consideração a energia de vibração do ponto zero (ZPVE do inglês *Zero Point Vibrational Energy*), a energia devido ao problema de sobreposição de funções de base (BSSE) e a energia de deformação dos reagentes, conforme mostra a Tabela IV.11. O efeito da correção de ZPVE sobre as energia de interação de interação são grandes quando comparadas suas ordens de grandeza, até cerca de 10 vezes maiores, por isso devem ser levadas em consideração. Para todos os complexos estudados as energias do ponto zero variam em torno de 338Kcal/mol. Como pode-se ver a correção da energia devido ao efeito de BSSE é, para todos os complexos, inferior a 0,12Kcal/mol. A maior correção é calculada para o reagente AlPc no complexo  $[(O^\beta)AlPc]^0$ , com uma correção de -0,11739Kcal/mol.

Um outro parâmetro de energia analisado foi a energia de deformação dos reagentes que levam a viabilização da interação. Os complexos de  $[(O^\alpha)AlPc]^0$  e  $[(O^\beta)AlPc]^0$  apresentam energia de -14,76018Kcal/mol e -14,41022Kcal/mol, respectivamente, ou seja são os únicos processos de deformação exotérmicos. As

energias de deformação para os complexos restantes são todas positivas e caracterizam processos endotérmicos.

Tabela IV.11. Energias de interação (em Kcal/mol) calculadas a nível B3LYP/6-31G(d), com correções do ponto zero de vibração, de BSSE e de deformação dos reagentes.

	ZPVE	BSSE (Glicerol)	BSSE (MePc)	E. Deformação	E. Interação
$[(O^\alpha)AlPc]^0$	337,21894	0,03692	-0,14608	-14,76018	-38,94651
$[(O^\alpha)AlPc]^{+1}$	338,45325	0,01012	0,00956	12,69040	-43,01595
$[(O^\alpha)MgPc]^0$	336,19987	-0,02136	-0,02307	11,29354	-27,07825
$[(O^\alpha)MgPc]^{+1}$	335,96957	-0,01295	-0,00013	13,11233	-36,07924
$[(O^\beta)AlPc]^0$	336,43393	0,00203	-0,11739	-14,41022	-34,78607
$[(O^\beta)AlPc]^{+1}$	338,19660	0,03243	0,03646	16,19126	-44,97137
$[(O^\beta)MgPc]^0$	336,16849	0,00429	-0,03138	8,48924	-23,91687
$[(O^\beta)MgPc]^{+1}$	336,02479	0,00031	-0,05163	9,29804	-29,93138

Ao analisar as energias de interação na Tabela IV.11 percebe-se que as maiores energias são para os complexos de alumínio com estado de oxidação +1, com energias de interação em torno -44Kcal/mol. Os complexos que apresentaram menores energias de interação foram aqueles com magnésio no estado de oxidação 0, sendo estas energias de interação de -27,07825Kcal/mol para a posição  $\alpha$  e -23,91687Kcal/mol para a posição  $\beta$ . Os resultados dos cálculos das energias de ligação mostram que, independente do tipo de metal e do estado de oxidação ou posição de interação utilizados, há viabilização da interação entre as fitalocianinas e o glicerol, com energias de ligações, podendo ser caracterizadas como ligações de hidrogênio moderada a ligações químicas. [82]



## CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO COM OS GASES (NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) ADSORVIDOS

### V.1 PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS

Os parâmetros geométricos completamente otimizados usando DFT/B3LYP/6-31G(d) para os vários complexos fitalocianínicos são mostrados nas Tabelas V.1 e V.2. Os resultados dos cálculos mostram que a fitalocianina de alumínio no estado oxidado tem uma geometria planar, com simetria pertencente ao grupo de simetria pontual D<sub>4H</sub> [60]. Os demais parâmetros não sofrem alterações significativas quando se reduz o complexo AIPc<sup>+</sup>.

Tabela V.1. Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) calculados para os complexos [AIPc]<sup>+1</sup>, [AIPc]<sup>0</sup>, [(NO)AIPc]<sup>+1</sup> e [(NO)AIPc]<sup>0</sup> com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	[AIPc] <sup>+1</sup>	[AIPc] <sup>0</sup>	[(NO)AIPc] <sup>+1</sup>	[(NO)AIPc] <sup>0</sup>
X <sup>4</sup> - A I	.....	.....	2,327	1,954
Al - Plano	0,000	0,559	0,103	0,409
Al - N <sup>α</sup>	1,922	2,020	1,928	1,978
N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup>	1,398	1,380	1,396	1,382
C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup>	1,318	1,324	1,319	1,325
C <sup>ξ</sup> - C <sup>δ</sup>	1,444	1,454	1,445	1,451
C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup>	1,398	1,396	1,398	1,397
C <sup>φ</sup> - C <sup>η</sup>	1,392	1,393	1,392	1,392
C <sup>η</sup> - H <sup>γ</sup>	1,086	1,086	1,086	1,086
C <sup>φ</sup> - H <sup>λ</sup>	1,085	1,085	1,085	1,085
Al - N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup>	126,68	125,33	126,44	126,00
Al - N - O	179,82	120,42	.....	.....
N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup>	126,96	127,55	127,07	127,33
C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup> - C <sup>μ</sup>	122,72	122,50	122,78	122,57
C <sup>ξ</sup> - C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup>	131,82	132,33	131,86	132,29
C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup> - C <sup>η</sup>	117,29	117,53	117,30	117,52

Como já mencionado, o NO é uma molécula de grande interesse farmacológico. No entanto, o NO é muito reativo e precisa de um agente que seja capaz de transportá-lo até o sítio de atividade. Logicamente, este transportador não pode ser tóxico e, além disso, deve apresentar labilidade diferente para o NO em diferentes estados de oxidação ou excitação. Como as fitalocianinas de alumínio são de fácil síntese e baixa toxicidade, elas poderiam, em princípio, serem usadas para tal

<sup>4</sup> X – Vias de adsorção do gás

propósito. A questão é se fitalocianina de alumínio apresenta labilidade diferente em diferentes estados de oxidação. Como podem ser vistos na Tabela V.1, os resultados dos cálculos mostram que o comprimento da ligação Al---NO é 0,27Å maior no estado oxidado do que no estado reduzido. Isto sugere claramente que o NO é mais lábil no estado oxidado do que no estado reduzido, o que é uma informação útil, tendo em vista os propósitos apresentados. Note que a projeção do átomo de alumínio para fora do plano no complexo  $[(NO)AlPc]^0$  é 0,15Å menor do que o calculado no complexo  $[AlPc]^0$ . Isto sugere que a presença do NO no estado reduzido ajuda a estabilizar o complexo.

Tabela V.2. Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) calculados para os complexos  $[(NO_2)AlPc]^{+1}$ ,  $[(NO_2)AlPc]^0$ ,  $[(O_2)AlPc]^{+1}$ ,  $[(O_2)AlPc]^{+0}$ ,  $[(H_2)AlPc]^{+1}$  e  $[(H_2)AlPc]^{+0}$  a nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

	$[(NO_2)AlPc]^{+1}$	$[(NO_2)AlPc]^0$	$[(O_2)AlPc]^{+1}$	$[(O_2)AlPc]^0$	$[(H_2)AlPc]^{+1}$	$[(H_2)AlPc]^0$
X - Al	1,929	1,967	1,893	1,832	3,202	3,544
Al - Plano	0,433	0,380	0,327	0,430	0,000	0,000
Al - N <sup>α</sup>	1,976	1,971	1,954	1,977	1,922	1,929
N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup>	1,386	1,384	1,388	1,383	1,398	1,398
C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup>	1,323	1,322	1,321	1,321	1,318	1,338
C <sup>ξ</sup> - C <sup>δ</sup>	1,461	1,451	1,453	1,452	1,444	1,427
C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup>	1,392	1,397	1,394	1,396	1,398	1,406
C <sup>φ</sup> - C <sup>η</sup>	1,401	1,392	1,397	1,393	1,391	1,384
C <sup>η</sup> - H <sup>γ</sup>	1,087	1,086	1,086	1,086	1,086	1,087
C <sup>φ</sup> - H <sup>λ</sup>	1,086	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085
Al - N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup>	125,83	125,85	126,12	125,69	126,71	126,61
Al - O - O	.....	.....	111,83	109,14	.....	.....
Al - H - H	.....	.....	.....	.....	88,44	68,93
Al - N - O	118,04	118,95	.....	.....	.....	.....
N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup>	127,80	127,47	127,40	127,62	126,94	126,90
C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup> - C <sup>μ</sup>	121,69	122,44	122,32	122,34	122,68	122,23
C <sup>ξ</sup> - C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup>	131,97	132,20	131,97	132,23	131,83	132,23
C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup> - C <sup>η</sup>	117,14	117,46	117,24	117,47	117,28	117,79

A explicação para este fato, como veremos, se encontra na natureza dos orbitais de fronteira. Observa-se também que, no estado oxidado, a influência do NO na fitalocianina de alumínio é significativamente menor.

Os resultados da Tabela V.2 mostram que o comprimento da ligação Al---NO<sub>2</sub> é ligeiramente menor para o complexo oxidado  $[(NO_2)AlPc]^+$  do que para o complexo reduzido  $[(NO_2)AlPc]^0$ . Um fato interessante é que a distância do Al---plano é

praticamente a mesma para os dois estados de oxidação. Os demais parâmetros não são alterados quando a AlPc complexa com o  $\text{NO}_2$ .

Os dados da Tabela V.2 mostram que a diferença no comprimento da ligação Al--- $\text{O}_2$  nos complexos  $[(\text{O}_2)\text{AlPc}]^+$  e  $[(\text{O}_2)\text{AlPc}]^0$  é de  $0,061\text{\AA}$ , sendo que o comprimento é maior no estado oxidado do que no estado reduzido. Esta pequena diferença sugere que o estado de oxidação não interfere de forma significativa na interação do  $\text{O}_2$  com o complexo AlPc. Observa-se também que a projeção do átomo de alumínio para fora do plano no complexo  $[(\text{O}_2)\text{AlPc}]^0$  é  $0,129\text{\AA}$  menor do que o calculado no complexo  $[\text{AlPc}]^0$ , sugerindo que a presença do  $\text{O}_2$  no estado reduzido ajuda a estabilizar o complexo. Os demais parâmetros não sofrem alterações significativas quando a AlPc complexa com o  $\text{O}_2$ . Outro fato interessante é uma leve distorção na estrutura da fitalocianina no estado oxidado quando complexado com  $\text{O}_2$ , fato que não é observado no estado reduzido, como pode ser visto na Figura V.1.

A distância Al--- $\text{H}_2$  calculada com o nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G(d) é de  $3,202\text{\AA}$  para o complexo  $[(\text{H}_2)\text{AlPc}]^+$  e  $3,544\text{\AA}$  para o complexo reduzido  $[(\text{H}_2)\text{AlPc}]^0$ . Observa-se que a distância Al--- $\text{H}_2$  é  $0,342\text{\AA}$  maior no complexo reduzido do que no complexo oxidado. Estes resultados sugerem que a adsorção do gás hidrogênio na AlPc é de natureza física, pois a distância é muito grande para caracterizar uma adsorção química. Além disso, a adsorção física é mais forte no estado oxidado do que no estado reduzido. A adsorção do  $\text{H}_2$  não modifica os parâmetros geométricos da AlPc, tanto no estado oxidado quanto no estado reduzido (Tabela V.2 e Figura V.1)

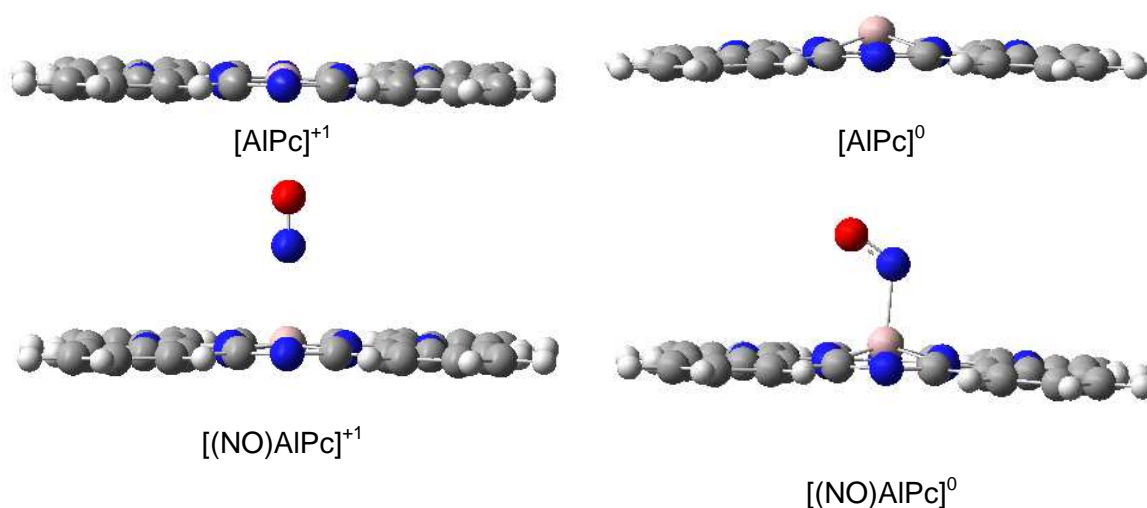


Figura V.1. Geometrias dos complexos fitalocianínicos otimizados com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

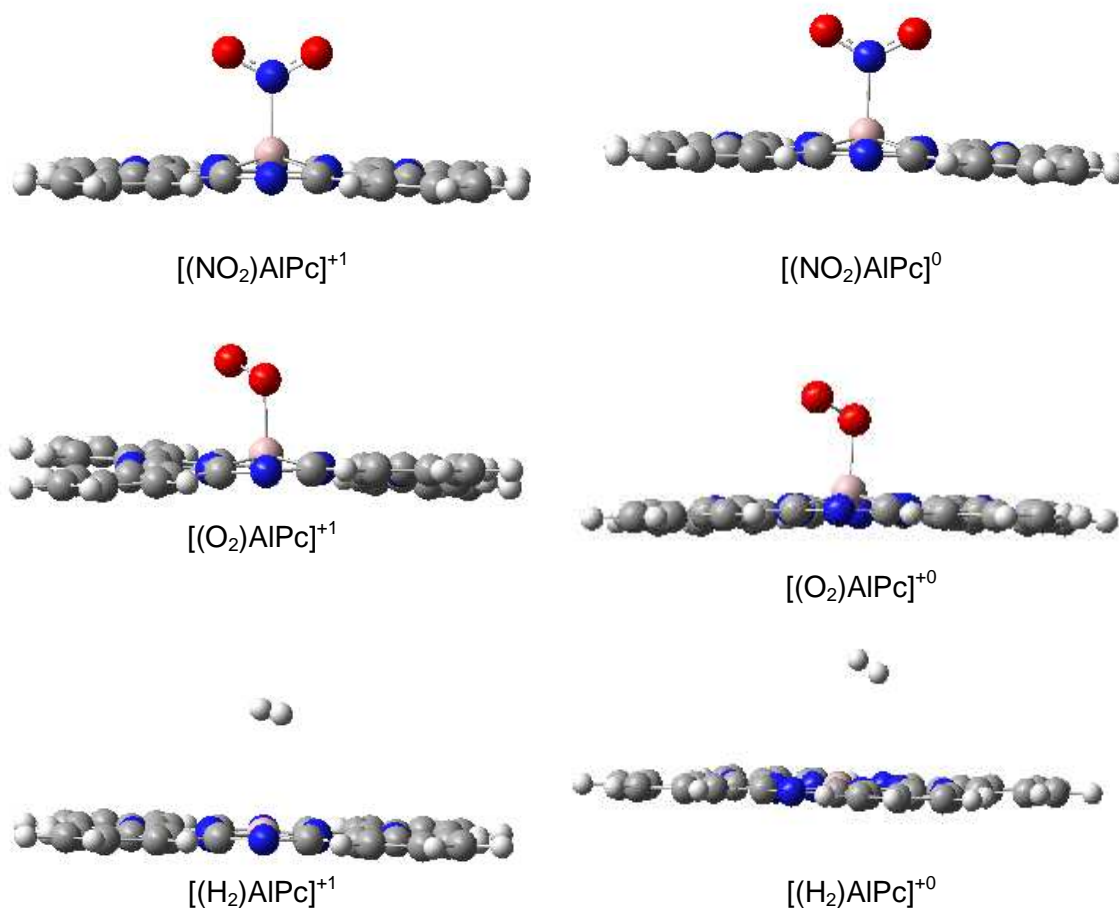


Figura V.1. (Continuação) Geometrias dos complexos fitalocianínicos otimizados com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

## V.2 CARGAS ATÔMICAS

Os resultados dos cálculos apresentados na Tabela V.3 mostram que o átomo de alumínio apresenta carga bastante positiva, com valores variando de 0,58 a 0,98. Para a  $[\text{AlPc}]^0$  a carga calculada para o alumínio é de 0,58, indicando que boa parte da carga adquirida fica nas imediações do Al. As cargas parciais nos demais átomos da fitalocianina não se alteram significativamente com os diferentes ligantes gasosos.

Tabela V.3. Cargas atômicas (unidades de  $e$ ) derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d) para os complexos  $[\text{AlPc}]^{+1}$ ,  $[\text{AlPc}]^0$ ,  $[(\text{NO})\text{AlPc}]^{+1}$ ,  $[(\text{NO})\text{AlPc}]^0$ ,  $[(\text{NO}_2)\text{AlPc}]^{+1}$  e  $[(\text{NO}_2)\text{AlPc}]^0$ .

	$[\text{AlPc}]^{+1}$	$[\text{AlPc}]^0$	$[(\text{NO})\text{AlPc}]^{+1}$	$[(\text{NO})\text{AlPc}]^0$	$[(\text{NO}_2)\text{AlPc}]^{+1}$	$[(\text{NO}_2)\text{AlPc}]^0$
N	.....	.....	0,17	-0,09	0,46	0,26
O	.....	.....	-0,09	-0,25	-0,40	-0,37
Al	0,94	0,58	0,97	0,89	0,80	0,90
$\text{N}^\alpha$	-0,67	-0,66	-0,67	-0,66	-0,64	-0,66
$\text{C}^\xi$	0,49	0,49	0,48	0,49	0,56	0,48
$\text{N}^\beta$	-0,53	-0,56	-0,53	-0,55	-0,55	0,55
$\text{C}^\delta$	0,08	0,08	0,08	0,07	0,04	0,07
$\text{C}^\phi$	-0,17	-0,18	-0,17	-0,18	-0,22	-0,18
$\text{C}^\eta$	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,15	-0,13
$\text{H}^\gamma$	0,17	0,14	0,17	0,14	0,22	0,14
$\text{H}^\lambda$	0,17	0,15	0,17	0,16	0,21	0,16

Os resultados dos cálculos apresentados na Tabela V.4 mostra que o valor mais positivo é observado quando a AlPc está coordenada com a molécula de oxigênio (0,98). Isto está de acordo com nossa intuição química, pois o oxigênio é o segundo elemento mais eletronegativo. Nota-se que a carga do alumínio no complexo  $[\text{H}_2\text{AlPc}]^0$  é 0,91 e para o complexo  $[\text{H}_2\text{AlPc}]^{+1}$  este valor é valor é 0,93. Estes resultados corroboram com a intuição química, pois são valores muito próximos, sendo o esperado para uma interação do  $\text{H}_2$  com a fitalocianina do tipo física.

Tabela V.4. Cargas atômicas (unidades de  $e$ ) derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d) para os complexos  $[(\text{O}_2)\text{AlPc}]^{+1}$ ,  $[(\text{O}_2)\text{AlPc}]^{+0}$ ,  $[(\text{H}_2)\text{AlPc}]^{+1}$  e  $[(\text{H}_2)\text{AlPc}]^{+0}$ .

	$[(\text{O}_2)\text{AlPc}]^{+1}$	$[(\text{O}_2)\text{AlPc}]^{+0}$	$[(\text{H}_2)\text{AlPc}]^{+1}$	$[(\text{H}_2)\text{AlPc}]^{+0}$
H	.....	.....	0,02	0,00
H(lig)	.....	.....	0,01	0,01
O	-0,12	-0,19	.....	.....
O(lig)	-0,20	-0,29	.....	.....
Al	0,98	0,97	0,93	0,91
$\text{N}^\alpha$	-0,66	-0,65	-0,67	-0,67
$\text{C}^\xi$	0,51	0,50	0,48	0,48
$\text{N}^\beta$	-0,54	-0,55	-0,53	-0,53
$\text{C}^\delta$	0,07	0,07	0,08	0,07
$\text{C}^\phi$	-0,16	-0,18	-0,17	-0,17
$\text{C}^\eta$	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13
$\text{H}^\gamma$	0,17	0,14	0,17	0,17
$\text{H}^\lambda$	0,17	0,16	0,17	0,17

### V.3 ORDEM DE LIGAÇÃO

A Tabela V.5 mostra os valores das ordens de ligação obtidas para os vários complexos sob estudo usando o programa NBO 3.1. Note que a ordem de ligação calculada para a ligação ON---AlPc no complexo [(NO)AlPc] é de 0,50 para o estado reduzido e 0,22 para o estado oxidado. Estes valores indicam que a ordem de ligação é cerca de 2,3 vezes maior no estado reduzido. Estas informações justificam os comprimentos de ligação observados obtidos anteriormente.

Já ao se analisar o complexo de fitolocianina ligado ao NO<sub>2</sub>, observa-se um aumento muito pequeno da ordem de ligação Al---NO<sub>2</sub> do estado reduzido para o estado oxidado, cerca 1,1 vezes menor, apresentando um comportamento inverso ao monóxido de nitrogênio.

Tabela V.5. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1.

	[AlPc] <sup>+1</sup>	[AlPc] <sup>0</sup>	[(NO)AlPc] <sup>+1</sup>	[(NO)AlPc] <sup>0</sup>	[(NO <sub>2</sub> )AlPc] <sup>+1</sup>	[(NO <sub>2</sub> )AlPc] <sup>0</sup>
N--Al	.....	.....	0,22	0,50	0,43	0,38
Al--N <sup>α</sup>	0,40	0,29	0,37	0,32	0,36	0,32
N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup>	1,14	1,20	1,15	1,19	1,19	1,19
C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup>	1,39	1,37	1,39	1,36	1,39	1,38
C <sup>ξ</sup> - C <sup>δ</sup>	1,12	1,10	1,12	1,11	1,10	1,10
C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup>	1,33	1,35	1,33	1,34	1,37	1,34
C <sup>φ</sup> - C <sup>η</sup>	1,48	1,47	1,48	1,48	1,43	1,48
C <sup>η</sup> - H <sup>γ</sup>	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
C <sup>φ</sup> - H <sup>λ</sup>	0,90	0,91	0,90	0,91	0,90	0,91

Como mostra a Tabela V.6, as ordens de ligação calculadas entre Al--N<sup>α</sup> são 0,40 (estado oxidado) e 0,29 (estado reduzido), o que representa uma diminuição de 27,5% na ordem de ligação ao reduzir o complexo AlPc. Isto mostra que esta ligação é mais polarizada no estado reduzido. As ordens de ligação nos complexos (H<sub>2</sub>)AlPc, entre o hidrogênio e o alumínio, reforça a hipótese da adsorção física, pois apresentam valores insignificante (~0,01).

As ordens de ligação (Tabela V.6) calculadas entre o alumínio e oxigênio no complexo [(O<sub>2</sub>)AlPc] no estado oxidado e reduzido são 0,34 e 0,39, respectivamente. Estes valores mostram que em ambos os estados de oxidação há a formação de uma ligação simples entre o átomo de oxigênio do O<sub>2</sub> e o átomo de alumínio do complexo

AIPc. As ordens de ligação das ligações Al--N<sup>α</sup> são de 0,33 ([O<sub>2</sub>AIPc]<sup>+1</sup>) e 0,32 ([O<sub>2</sub>AIPc]<sup>0</sup>), valores que sugerem uma forte polarização da ligação. As demais ordens de ligações entre os átomos no complexo de [O<sub>2</sub>AIPc] não sofrem alterações significativas com a mudança do estado de oxidação.

Tabela V.6. Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – Natural Population Analise) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1.

	[O <sub>2</sub> AIPc] <sup>+</sup>	[O <sub>2</sub> AIPc] <sup>0</sup>	[H <sub>2</sub> AIPc] <sup>+</sup>	[H <sub>2</sub> AIPc] <sup>0</sup>
H--Al	.....	.....	0,01	0,01
O--Al	0,34	0,39	.....	.....
Al--N <sup>α</sup>	0,33	0,32	0,39	0,39
N <sup>α</sup> - C <sup>ξ</sup>	1,15	1,19	1,14	1,15
C <sup>ξ</sup> - N <sup>β</sup>	1,41	1,38	1,39	1,28
C <sup>ξ</sup> - C <sup>δ</sup>	1,11	1,10	1,13	1,19
C <sup>δ</sup> - C <sup>φ</sup>	1,35	1,35	1,33	1,29
C <sup>φ</sup> - C <sup>η</sup>	1,45	1,47	1,48	1,53
C <sup>η</sup> - H <sup>γ</sup>	0,91	0,91	0,91	0,92
C <sup>φ</sup> - H <sup>λ</sup>	0,90	0,91	0,90	0,91

#### V.4 ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA

Como já comentado anteriormente, quando a fitalocianina de alumínio se reduz, o átomo de alumínio se projeta para fora do plano molecular. A análise dos orbitais moleculares de fronteira deixa clara a causa deste comportamento. No estado oxidado, a AIPc é um complexo de camada fechada, isto é, apresenta todos os seus elétrons emparelhados com multiplicidade um. Como pode ser visto na Figura V.2, o HOMO do complexo [AIPc]<sup>+</sup> é um orbital de caráter π ligante (Figura V.2a). Entretanto, este orbital não tem nenhuma contribuição na região central da molécula onde se encontra o átomo de alumínio. Ao se adicionar um elétron, o sistema passa a ser de camada aberta, com multiplicidade dois. O cálculo recomendado para estes casos é tratar separadamente os elétrons α e β. Neste caso calculamos dois HOMO's: HOMO-α e HOMO-β.

As figuras IV.2b e IV.2c mostram os gráficos obtidos a nível de teoria B3LYP/6-31G(d) para o complexo [AIPc]<sup>0</sup>. O orbital HOMO-β não contribui para a ligação do

átomo de alumínio. Entretanto, o orbital HOMO- $\alpha$  está centrado na região de complexação do Al (ver Figura IV.2b). Este orbital tem um forte caráter antiligante entre o átomo de Al e os átomos de nitrogênios coordenados. Assim, colocar um elétron neste orbital significa diminuir a ordem de ligação e, conseqüentemente, diminuir a força de ligação entre o Al e os nitrogênios. Esta é a principal razão que leva a projeção do Al para fora do plano molecular no estado reduzido. Na análise dos parâmetros geométricos, notamos que a ligação ON---Al era bem mais forte no complexo [(NO)AlPc]<sup>0</sup> do que no complexo [(NO)AlPc]<sup>+</sup>. A análise dos gráficos dos orbitais de fronteira nos fornece uma explicação razoável para este fato.



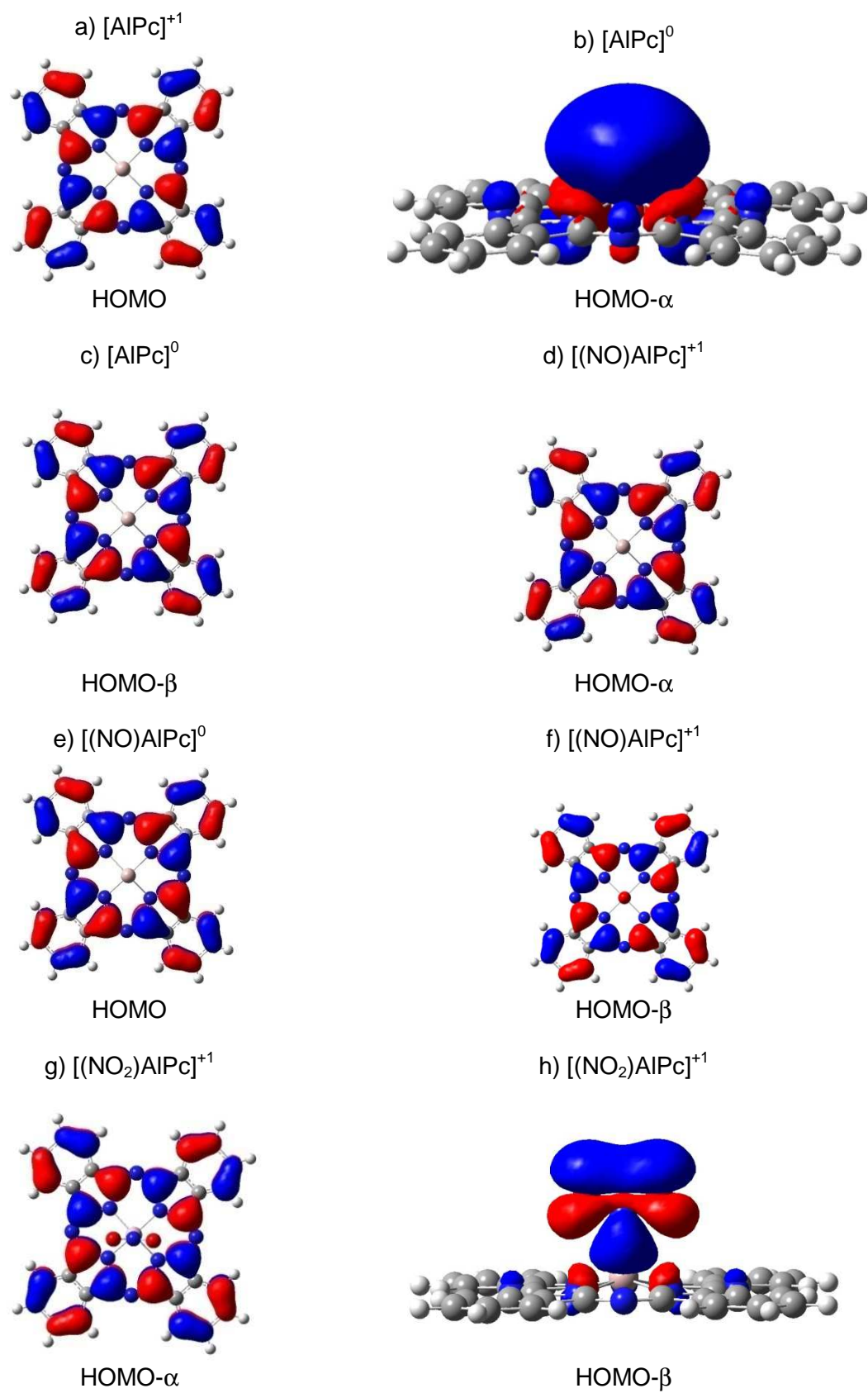


Figura V.2. Orbitais moleculares de fronteira obtidos para os vários complexos.

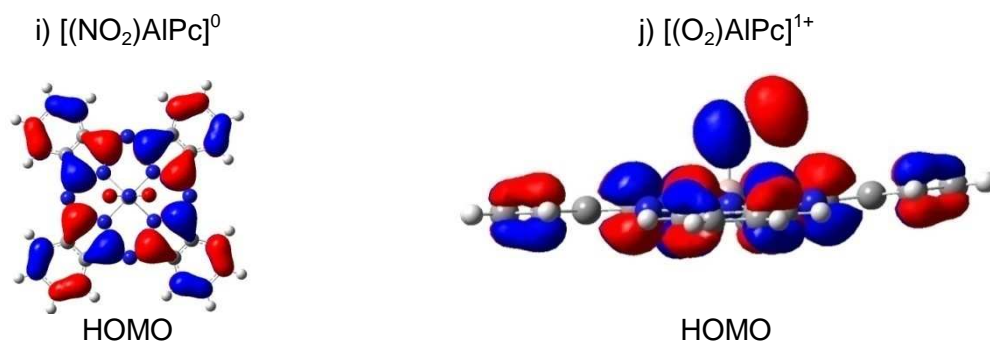


Figura V.2. (Continuação) Orbitais moleculares de fronteira obtidos para os vários complexos.

O complexo  $[(\text{NO})\text{AlPc}]^+$  é de camada aberta e os gráficos dos orbitais HOMO- $\alpha$  e HOMO- $\beta$  podem ser vistos nas Figuras V.2d e V.2f. Observe que estes orbitais não apresentam nenhuma contribuição para a complexação do NO. No estado reduzido, o sistema é de camada fechada e o gráfico calculado para o HOMO pode ser visto na Figura V.2e. Observe que este orbital tem um caráter sigma fortemente ligante entre os átomos de nitrogênio do NO e o átomo de Al. Portanto, a adição de um elétron ao sistema levou a formação de um orbital que contribui fortemente para a complexação do NO. Esta é uma informação útil, pois os resultados dos cálculos demonstram que a fitalocianina de alumínio tem potencial para ser utilizada como transportador de NO, pois no estado reduzido a ligação é forte e no estado oxidado a ligação é fraca. Desta maneira, podemos usar os oxidantes biológicos para enfraquecer a ligação ON---Al e liberar o NO nos sítios ativos.

No caso da complexação do  $\text{NO}_2$  os cálculos mostram um efeito oposto ao observado para o NO. A ligação  $\text{O}_2\text{N---Al}$  é mais forte para o estado oxidado do que para o estado reduzido. Novamente, as estruturas geométricas dos orbitais moleculares de fronteira explicam tal comportamento (ver figuras V.2g, V.2h e V.2i). O orbital HOMO- $\beta$  do estado oxidado tem caráter sigma ligante para a ligação  $\text{O}_2\text{N---Al}$ , enquanto que o HOMO do estado reduzido não contribui para a complexação do  $\text{NO}_2$ .

## V.5 ENERGIA DE LIGAÇÃO

Os resultados apresentados na Tabela V.7 mostram que o efeito da correção de ZPVE sobre as energia de interação de interação são grandes quando comparadas suas ordens de grandeza, por isso devem ser levadas em consideração. Para todos os complexos estudados as energias do ponto zero giram em torno de 267Kcal/mol. Como pode-se ver a correção da energia devido ao efeito de BSSE é, para todos os

complexos, com excessão do  $(\text{H}_2)\text{AIPc}]^{+1}$ , muito pequena, mas devem ser levadas em consideração já que para alguns complexos são da ordem de grandeza das energias de ligação. A maior correção é calculada para o reagente AIPc no complexo  $(\text{H}_2)\text{AIPc}]^{+1}$ , com uma correção de -11,55242Kcal/mol.

Tabela V.7. Energias de interação (em Kcal/mol) calculadas a nível B3LYP/6-31G(d), com correções do ponto zero de vibração, de BSSE e de deformação dos reagentes.

	ZPVE	BSSE (Gás)	BSSE (AIPc)	E. Deformação	E. Interação
$[(\text{NO}_2)\text{AIPc}]^{+1}$	268,8550	0,00454	-0,01472	22,8730	-46,6266
$[(\text{NO}_2)\text{AIPc}]^{+0}$	269,0495	0,00126	-0,54273	-6,3968	-73,6251
$[(\text{NO})\text{AIPc}]^{+1}$	265,9954	0,00001	-0,00046	-1,3577	-4,9625
$[(\text{NO})\text{AIPc}]^{+0}$	265,1188	0,00149	-0,26360	-5,9215	-33,7717
$[(\text{O}_2)\text{AIPc}]^{+1}$	265,2455	0,31579	-0,03264	16,7945	-5,6009
$[(\text{O}_2)\text{AIPc}]^{+0}$	265,0943	0,33496	0,00744	0,3424	-69,8659
$[(\text{H}_2)\text{AIPc}]^{+1}$	269,3407	0,53465	-11,55242	11,5654	-0,2468
$[(\text{H}_2)\text{AIPc}]^{+0}$	267,7838	0,36013	-0,00769	-28,2316	-0,6412

As análises da energia de interação corroboram as propriedades geométricas para os complexos estudados. No complexo  $[(\text{NO}_2)\text{AIPc}]$  percebe-se que a interação  $\text{NO}_2\text{---AIPc}$  no estado reduzido é cerca 58% maior que o estado oxidado. Fato interessante ocorre para os complexos de  $[(\text{NO})\text{AIPc}]$  e  $[(\text{O}_2)\text{AIPc}]$ , onde ocorre uma variação brusca na energia de ligação baseado somente na variação do número de oxidação, sendo os estados reduzidos cerca de 7 e 12 vezes maiores que os estados oxidados, respectivamente. Resultados que tornam os complexos com NO fortes candidatos a transportador dessa espécie no organismo e colocam os complexos com  $\text{O}_2$  como fortes candidatos para construção de sensores e garantem maiores estudos na atuação como agentes fotosensibilizadores.

Os valores energéticos obtidos nos cálculos para a complexação do  $\text{H}_2$  com a AIPc nos estados oxidado e reduzido são, respectivamente, -0,25 kcal/mol e -0,64Kcal/mol. Esses valores mostram que a adsorção do  $\text{H}_2$  não ocorre com a formação de ligação química, i.e., ocorre uma ligação do tipo física. Essa interação é ligeiramente mais favorável no estado reduzido. Embora a força de interação seja fraca nos dois estados, ela é possível.

## CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

### VI.1 CONCLUSÕES

Os cálculos mostram que há uma acentuada projeção do átomo de Al para fora do plano do complexo [AlPc] em sua forma reduzida devido ao forte caráter antiligante do HOMO centrado no Al, já o complexo de magnésio não sofre alterações significativas com a mudança do estado de oxidação. Os cálculos mostram também que há interação do glicerol com as fitalocianinas de alumínio e de magnésio tanto quando ligado com o oxigênio da extremidade e com aquele da parte central do glicerol. Percebe-se também que a interação do glicerol com a fitalocianina de alumínio e de magnésio leva a alterações significativas na estrutura do glicerol nas ligações entre os oxigênios interagentes e os hidrogênios e carbonos ligados a eles. A análise energética dos complexos mostra que independente do metal, do estado de oxidação e da posição de interação sempre leva a interação entre os complexos e o glicerol. Estes resultados são interessantes pois viabilizam estudos que possam levar a catálise do glicerol a alcoóis com menor número de grupos hidroxilas.

Na adsorção com gases os resultados mostram que a ligação NO---AlPc no complexo [(NO)AlPc] é bastante diferente nas formas oxidadas e reduzidas. Portanto, a fitalocianina é forte candidata a transportadora de NO em sistemas biológicos. Os cálculos também mostraram que a complexação (adsorção) com os gases NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> é bastante forte alterando a geometria e a estrutura dos orbitais moleculares de fronteira, ou seja, a estrutura eletrônica. Desta maneira a AlPc pode ser usada na construção de sensores químicos seletivos para a detecção destes gases. A interação com H<sub>2</sub> se mostrou bastante fraca quando comparado com os outros complexos. Para todos os complexos com gases adsorvidos há uma acentuada diferença energética entre os estados de oxidação para a interação entre o gás e a fitalocianina de alumínio.

### VI.2 PERSPECTIVAS

- Para interação destes complexos pode-se fazer um estudo dos estados de transição que leva a formação do complexo. Estes dados levariam a entender qual processo de adsorção é mais viável.

- A partir dos dados da interação entre o glicerol e as metalfitalocianinas pretende-se propor mecanismos de catálises para retirada dos alcoóis do glicerol, a partir de reações ácidas e básicas.
- Pretende-se também fazer estudos de dinâmica quântica (Carr – Parinello) para avaliar melhor o comportamento da interação do glicerol com as metalfitalocianinas.
- Avaliar experimentalmente a viabilidade da interação do glicerol com a fitalocianina de alumínio.
- Para os complexos formados com gases pretende-se estudar os estados excitados para a interação com oxigênio, tendo – se em vista a utilização como fotoensetizadores em terapia fotodinâmica.
- Utilizar outras metalfitalocianinas para interação com estes gases, além de propor o estudo com outros gases.
- Avaliar experimentalmente a possibilidade de construção de um sensor químico de NO e NO<sub>2</sub>.

# Estudo Químico Quântico da Adsorção dos Gases $O_2$ e $H_2$ sobre a Ftalocianina de Alumínio

Valter H. C. Silva, Ademir J. Camargo, Hamilton B. Napolitano e Anselmo E. de Oliveira

Visando o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados na construção de sensores químicos seletivos para o oxigênio e dispositivos armazenadores de hidrogênio, cálculos teóricos DFT/B3LYP/6-31G(d) foram realizados nos complexos  $[AlPc]^-$ ,  $[AlPc]^0$ ,  $[(O_2)AlPc]^+$ ,  $[(O_2)AlPc]^0$ ,  $[(H_2)AlPc]^+$  e  $[(H_2)AlPc]^0$  com o programa Gaussian03. Os resultados mostram que há uma forte adsorção do  $O_2$  na AlPc, tanto no estado oxidado (-44,62 Kcal/mol) quanto no estado reduzido (-108,71 Kcal/mol). Essa adsorção química leva a alterações estruturais e eletrônicas da AlPc que possibilita a sua utilização na construção de um sensor químico seletivo para a detecção de  $O_2$ . A adsorção física do  $H_2$  mostra que a AlPc pode ainda ser usada no desenvolvimento de dispositivos armazenadores de  $H_2$ .

**Palavras Chaves:** ftalocianina de alumínio; oxigênio; hidrogênio; adsorção; DFT.

Aiming a development of new materials suitable to building a selective chemistry sensors for oxygen and storing devices of the hydrogen, the theoretical calculations DFT/B3LYP/6-31G(d) were carried out on complexes  $[AlPc]^-$ ,  $[AlPc]^0$ ,  $[(O_2)AlPc]^+$ ,  $[(O_2)AlPc]^0$ ,  $[(H_2)AlPc]^+$  and  $[(H_2)AlPc]^0$  through Gaussian03. The results show a strong adsorption of  $O_2$  by AlPc in both oxidated state (-44,62 Kcal/mol) and reduced state (-108,71 Kcal/mol). The chemistry adsorption takes a structural and electronic changes of AlPc which makes possible its utilization to building the selective chemistry sensors for detection of  $O_2$ . Also the physical adsorption of  $H_2$  shows AlPc suitable for development of the storing devices of  $H_2$ .

**Keyword:** aluminum phthalocyanines; oxygen; hydrogen; adsorption; DFT.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Biocombustíveis – Biodiesel. [Acessado em: 8 de julho de 2009]. <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>
- [2] KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. [Tradução: RAMOS, L.P.]. Manual do Biodiesel. Editora BLUCHER. São Paulo. 2006.
- [3] ALVES, J.M. Análise econômica do potencial produtivo do biodiesel no Estado de Goiás. Federação das Indústrias do Estado de Goiás. 2006.
- [4] Por que Goiás deve investir na produção de biodiesel. [Acessado em: 18 de julho de 2009]. [http://www.assembleia.go.gov.br/index.php?p=pg\\_noticia&id=20894](http://www.assembleia.go.gov.br/index.php?p=pg_noticia&id=20894).
- [5] ROBRA, S., NETO, J.A.A. e CRUZ, R.S. [Acessado em: 20 de Outubro de 2008.] [www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/UsosAlternativos11.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/UsosAlternativos11.pdf).
- [6] ARRUDA, P.V., RODRIGUES, R. C. L. B. e FELIPE, M. G. A.. *REVISTA ANALYTICA*. 2007, 26, 56.
- [7] GONÇALVES, V.L.C.; PINTO, B.P.; SILVA, J.C.; MOTA, C.J.A. *CATALYSIS TODAY*. 2008, 133, 673.
- [8] NASCIMENTO, R. Subproduto do biodiesel pode virar biogás. *Biodieselbr*. [Acesado em: 20 de outubro de 2008.] <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/subproduto-biodiesel-energia-eletrica-01-04-08.htm>.
- [9] JUAN, V. Nova Petroquímica vai fabricar plástico com glicerina de soja. *biodieselbr*. [Acesado em: 20 de outubro de 2008.] <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/nova-petroquimica-fabricar-plastico-glicerina-soja-07-03-08.htm>.
- [10] FONTES, F. Pesquisador português quer transformar glicerina em aditivos para gasolina. Disponível. *biodieselbr*. [Acessado em: 20 de Outubro de 2008.] <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/pesquisador-portugues-transformar-glicerina-aditivos-gasolina-14-10-07.htm>.
- [11] PEREIRA-SOARES, V.L. e SILVA, S.S. Aproveitamento de Sub-produtos de Biodiesel: Preparação de Monoéster de Glicerina e Ácido Dodecanóico na Presença de Derivados de Nióbio. *Universidade Federal da Rio de Janeiro*. [Acesado em: 10 de Abril de 2009.] <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/coproduto/2.pdf>.
- [12] GUIMARÃES, D.H., et al. *Material Research*. 2007, 10, 257.
- [13] LEZNOFF, C.C. e LEVER, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. New York : VCH, 1989. Vols. 1,2,3.
- [14] FERNANDEZ-SANCHEZ, J.F., et al. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL.B*. 2006, 113, 630.
- [15] NIEUWENHUIZEN, M.S., NEDERLOF, A. J. *Analytical Chemistry*. 1988, 60, 236.

- [16] SIRI, O.; TABARD, A.; PULLUMBI, P.; GUILARD, R. *Inorganica Chimica Acta*. **2002**, 350, 633.
- [17] MACHADO, A.E.H. *QUÍMICA NOVA*. **1999**, 23(2), 237.
- [18] ZECELL, D.M. Dissertação de Mestrado. Unicamp, Campinas. Brasil, **1987**.
- [19] HyperCube™, Inc. HyperChem® Release 7.5 for Windows®. Copyright by HyperCube™, Inc. **2002**.
- [20] QUEIROZ, S.L.. *QUÍMICA NOVA*. **1999**, 22, 4.
- [21] MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Michigan. LEWIS PUBLISHERS. **1993**. p.596.
- [22] THE MERCK INDEX. *An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. MERCK & CO.INC. WHITEHOUSE STATION, NJ. Ed. 12°. **1996**.
- [23] CHOI, D. W.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 9741.
- [24] RAJFER, J.; ARONSON, W. J.; BUSH, P. A.; DOREY, F. J.; IGNARRO, L. J. N. *Engl. J. Med.* **1992**, 90, 326.
- [25] FURCHGOTT, R. F.; ZAWADZKI, J. V. *Nature*. **1980**, 288, 373.
- [26] FELDMAN, P. L.; GRIFFITH, O. W.; STUEHR, D. J.; *Chem. Eng. News*. **1993**, 71, 26.
- [27] LANCASTER JR, J. R.; *American Scientist*. **1992**, 80, 248.
- [28] UMATHE, S. N.; BHUTADA, P. S.; JAIN, N. S.; *et al.* *Nitric Oxide: Biology and Chemistry*. **2009**.
- [29] BONAVIDA, B.; BARITAKI, S.; HUERTA-YEPEZ, S.; *et al.* *Nitric Oxide*. **2008**, 19, 152.
- [30] KOSS, M.C. *E. J. of Pharm.* **1999**, 374, 161.
- [31] GÉRCZEI, T.; Á FAZEKAS; KESERU. G.M. *Theochem*. **2000**, 503, 51.
- [32] UENO, T.; SUZUKI, Y.; FUJII, S.; *et al.* *Biochemical Pharmacology*. **2002**, 63, 485.
- [33] SAKAI, H.; SATO, A.; SOBOLEWSKI, P.; *et al.* *Biochimica et Biophysica Acta*. **2008**, 1784, 1441.
- [34] DIESBACH, H.E. e WEID, E. *Phthalocyanines: An X-Ray study*. *Helv. Chim. Acta*. **1927**, 10, 886.
- [35] DENT, C.E., LINSTEAD, R.P. e LOWE, A.R.J. *J. Chem. Soc.* **1934**, 2, 1033.



- [36] ROBERTSON, J.M. *J. Chem. Soc.* **1935**, 1, 615.
- [37] KANTEKIN, H., et al. *Dyes and Pigments.* **2007**, 74, 21.
- [38] MAKAROV, S.G., et al. *Russian Chemical Bulletin.* **2006**, 55, 1748.
- [39] SILVA, V. H. C., et al. *Processos Químicos.* **2008**, 3, 23.
- [40] CAMARGO, A.J. Tese de doutorado. USP, São Carlos, Brasil, **2001**.
- [41] GALEZOWSKI, W., KUTA, J. e KOZLOWSKI, P.M. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, 112, 3177.
- [42] HALMA, M., et al. *Journal of Catalysis.* **2008**, 257, 233.
- [43] ZBIK, D.R. e WITKO, M. *Jornal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2007**, 275, 113.
- [44] CHEBOTAREVA, N.; NYOKONG, T. *Electrochimica Acta.* **1997**, 42, 3519.
- [45] RIEKE, P.C. e ARMSTRONG, N.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 47.
- [46] LOUTFY, R.O., HOR, A.M. e RUCKLIDGE, A. *J. Imag. Sci.* **1987**, 31, 31.
- [47] BANFI, S., et al. *J. CHEM. SOC.* **1990**, CHEM. COMMUM., 1794.
- [48] PIZA, A.F.R.T. *Revista Ciência Hoje.* **2005**, 213,.
- [49] ROSMORDUC, J. *Uma História da Física e da Química: De Tales a Einstein.* Tradução: Leila Velho Castro Faria. Jorge Zahar Editor. Rio de Janeiro. **1985**.
- [50] FORESMAN, J.B., FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Eletronic Structure Methods.* Ed. Gaussian Inc. Pittsburgh, PA. 2<sup>o</sup>ed. **1996**.
- [51] HARTREE, D.R. *Proc. Cambridge Phill. Soc.* **1928**, 24, 111 e **1929**, 25, 225.
- [52] FOCK, V. Z. *Physik.* **1930**, 61, 126.
- [53] ROOTHAAN, C.C.J. *Ver. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [54] HOHENBERG, P.; KOHN, W.; *Phys. Rev. B,* **1964**, 136, 864.
- [55] KOHN, W.; SHAM, L. *J. Phys. Rev. A.* **1965**, 140, 1133.
- [56] KOCH, W. HOLTHAUSEN, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory.* Weinheim. : WILEY – VCH., **2001**.
- [57] SZABO, A. e OSTLUND, N.S. *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.* . New York : Dover, **1996**.
- [58] SLATER, J.C. *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293.

- [59] BOYS, S.F. Proc. Roy. Soc. (London). **1950**, A200, 542.
- [60] LEVINE, I.N. *Quantum Chemistry*. New Jersey. : Prentice-Hall, Inc. Vol. 5. **2000**.
- [61] LEWAR, E. *Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. New York : Kluwer, **2004**.
- [62] CRAMER, C.J. *Essentials of Computational Chemistry*. 2. s.l. : John Wiley & Sons, **2004**.
- [63] SEDANO, P.S. Dissertation of Doctor Philosophy. Universidade de Girona, Girona, Catalúnia. **2001**.
- [64] SIMON, S., DURAN, M. e DANNENBERG, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 11024.
- [65] BOYS, S.F. e BERNARDI, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [66] PARR, R.G.; YANG, W. DENSITY FUNCTIONAL THEORY OF ATOMS AND MOLECULES. Editora OXFORD. New York. **1989**.
- [67] FREITAS, L.C.G. QUÍMICA NOVA. **1999**, 22, 2.
- [68] CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B.; OLIVEIRA, S. S. ESTUDOS. **2005**, 32, 57.
- [69] MORGON, N.H.; CUSTÓDIO, R. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE. QUÍMICA NOVA – REVISÃO. **1995**, 18(1), 44.
- [70] ORESTES, E. Dissertação de Doutorado. USP, São Carlos, Brasil. **2007**.
- [71] FRISCH, M.J., et al. GaussView 3.07. Pittsburgh : s.n., **2003**.
- [72] BECKE, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(2), 1372.
- [73] FRISCH, M.J., et al.. Gaussian Inc. Pittsburgh : s.n., **2003**.
- [74] GLENDENING, E.D., BADENHOOP, J.K. REED, A.E. e al, et. NBO 3.1. *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin*. Madison : s.n.
- [75] MULLIKEN, R.S. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [76] BESLER, B.H., MERZ JR, K.M e KOLLMAN, P.A. *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 431.
- [77] SINGH, U.C. e KOLLMAN, P.A. *J. Comp. Chem.* **1984**, 5, 129.
- [78] RAMAN, S. M.; PONNUSWAMY, V.; KOLANDAIVEL, P.; PERUMAL, K. *Journal of Molecular Liquids*. **2008**, 142, 10.
- [79] KONINGSVELD, H. V. *Recueil*. **1968**, 87, 243.
- [80] WYNNE, K. J. *Inorganic Chemistry*. **1984**, 23, 4658.
- [81] JANCZAK, J.; KUBIAK, R. *Polyhedron*. **2001**, 20, 2901.

[82] ROCHA, W.R. CADERNOS TEMÁTICOS DA QUÍMICA NOVA NA ESCOLA.  
2001, 4, 31.