

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO DE CATALISADORES À BASE DE  
MACROCILOS PORFÍRINICOS PARA APLICAÇÃO EM  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**



**CLEUTON DE SOUZA SILVA**

**MANAUS-AM**

**2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO DE CATALISADORES À BASE DE  
MACROCICLOS PORFÍRINICOS PARA APLICAÇÃO EM  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

CLEUTON DE SOUZA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química.

MANAUS-AM

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA

CLEUTON DE SOUZA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DE CATALISADORES À BASE DE  
MACROCICLOS PORFÍRINICOS PARA APLICAÇÃO EM  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Orientador: Dr. Raimundo Ribeiro Passos  
Co-Orientador: Dr. Kelson Mota Teixeira de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química.

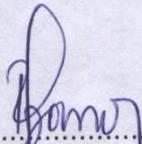
MANAUS-AM

2009

**CLEUTON DE SOUZA SILVA**

**“Estudo teórico de catalisadores à base de macrociclos porfirínicos  
para aplicação em células a combustível”**

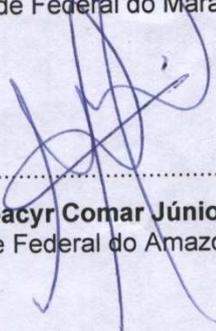
**BANCA EXAMINADORA**



.....  
**Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos - Orientador**  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



.....  
**Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka – Membro**  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA



.....  
**Prof. Dr. Moacyr Comar Júnior - Membro**  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Manaus-Am., 15 de janeiro de 2009

SILVA, Cleuton de Souza

**ESTUDO TEÓRICO DE CATALISADORES À BASE DE MACROCICLOS  
PORFÍRINICOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Cleuton de Souza Silva

Manaus, UFAM, 2009

Dissertação de mestrado, 95p

- |                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| 1. Química Teórica | 2. Células Combustíveis |
| 3. DFT             | 4. R.R.O                |
| 5. Metaloporfirina | 6. Cátalise             |

## **Agradecimentos**

A Deus e a minha Família

Aos amigos da pós-graduação, Elson, Diego, Renilto, Jaqueline, Dorian, Radamés, Marcondes, Ercila, Aline Pareense, Lyege, Madson e a todos da pós, pela ajuda e pela convivência.

Aos amigos do grupo de Química Teórica, Antonio José, Alexandre, Ariovaldo, Júlio e a todos do grupo pela ajuda e paciência.

Ao Prof. Raimundo e ao Prof. Kelson pela orientação e pela oportunidade da realização do mestrado.

A Loretta Ennes por ter ajudado nas correções da qualificação e dissertação.

A Capes e o CNPq pela bolsa e pelos recursos financeiros.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estruturas da Clorofila (a) e do Heme (b)	14
FIGURA 2 - Estrutura básica da porfirina base livre e Numeração como determina a IUPAC.	15
FIGURA 3– Modelo porfirinico de Simpson, Kuhn e platt, utilizado na teoria do elétron livre. Um anel benzoidal de 18 membros, como uma superposição de polienos ciclos, no qual os elétrons giravam ao redor do anel. O mesmo modelo foi utilizado na teoria dos polienos cíclicos.	19
FIGURA 4. Desenho esquemático do conjunto membrana – eletrodos (MEA): Camada Difusora: estrutura da camada difusora; partícula de carbono/Teflon sinterizado; Camada Catalisadora: zona trifásica de reação; esquema reacional. Os elétrons são transportados pelo circuito externo e os prótons através da membrana em direção ao cátodo, onde reagem com o oxigênio para formar água.	24
FIGURA 5 – Porfirina de base livre	39
FIGURA 6 – $\text{Co}^{+2}$ -porfirina	40
FIGURA 7 – $\text{Co}^{+2}$ -porfirina + $\text{O}_2$ + 4 moléculas de $\text{H}_3\text{O}^+$	40
FIGURA 8- Organograma dos procedimentos para os cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas da molécula de porfirina.	41
FIGURA 9 – Interação entre a molécula de $\text{O}_2$ , 4 $\text{H}_3\text{O}^+$ e 4 elétrons.	46
FIGURA 10 – ângulo de ligação entre N-M-N das metaloporfirinas.	52
Figura 11 : Orbitais HOMO-LUMO do $\text{Co}^{+2}$ -porfirina	67
Figura 12 : Orbitais HOMO-LUMO do $\text{Co}^{+3}$ -porfirina	69
Figura 13: Orbitais HOMO-LUMO do $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina	71
Figura 14: Orbitais HOMO-LUMO do $\text{Ge}^{+2}$ -porfirina	73
Figura 15: Orbitais HOMO-LUMO do $\text{Mo}^{+6}$ -porfirina	75
Figura 16: Orbitais HOMO-LUMO do $\text{Ni}^{+2}$ -porfirina	77
Figura 17: orbitais HOMO-LUMO do $\text{Si}^{+2}$ -porfirina	79

Figura 18: orbitais HOMO-LUMO do $\text{Si}^{+2}$ -porfirina	81
Figura 19: Orbitais HOMO-LUMO do $\text{Fe}^{+2}$ -porfirina	83

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Metais utilizados nos cálculos na rotina de porfirinas.	42
Tabela 2 - Distancias médias entre nitrogênio-metal (N-M) e nitrogênio - carbono (N-C) das metaloporfirinas em angstrom (Å) e valores experimentais do nitrogênio-metal (N-M) e nitrogênio - carbono (N-C) das metaloporfirinas em angstrom (Å)	44
Tabela 3 – Distâncias médias entre metal–nitrogênio (M-N) e nitrogênio – carbono (N-C) e entre metal–nitrogênio (N-M + O <sub>2</sub> ) e nitrogênio–carbono (N-C + O <sub>2</sub> ) das metaloporfirinas interagindo com O <sub>2</sub> (em angstrom Å)	47
Tabela 4 - Distâncias Interatômicas em Å entre o metal-oxigenio (M-O) e oxigênio-oxigenio (O-O), após a inserção da molécula de O <sub>2</sub> com as metaloporfirinas interagindo com O <sub>2</sub> (em angstrom Å)	48
Tabela 5 – Ângulos de ligação entre nitrogênio-metal-nitrogênio (N-M-N) e entre nitrogênio-metal-nitrogênio com a inserção do O <sub>2</sub> (N-M-N + O <sub>2</sub> ) e o ângulo N-M-N experimental.	50
Tabela 6 – Ângulos de ligação do nitrogênio-metal-oxigenio (N-M-O) e metal-oxigênio-oxigenio.	51
Tabela 7 – Cargas atômicas em NBO dos diferentes metais, onde M (metal), N (as médias dos átomos de nitrogênio), C (a média dos carbonos ligados aos átomos nitrogênio).	53
Tabela 8 – Cargas atômicas em NBO dos diferentes metais, onde M (metal), O <sub>I</sub> (primeiro oxigênio) e O <sub>II</sub> (segundo oxigênio) N + O <sub>2</sub> (as médias dos nitrogênios) C + O <sub>2</sub> (as médias dos carbonos ligados aos átomos de nitrogênios).	54
Tabela 9- Efeito doador-receptor das metaloporfirinas com suas transições eletrônicas.	56
Tabela 10- efeito doador-receptor das metaloporfirinas com inserção da molécula de O <sub>2</sub> e os valores das energias em Kcal/mol.	57
Tabela 11 – Configuração eletrônica dos metais das metaloporfirinas.	59
Tabela 12 – Configuração eletrônica dos metais das metaloporfirinas e do primeiro átomo de oxigênio( O <sub>I</sub> ) e do segundo átomo de oxigênio (O <sub>II</sub> ) .	60
Tabela 13 – Distribuição dos elétrons nos orbitais dos metais das metaloporfirinas e do primeiro átomo de oxigênio O <sub>I</sub> e do segundo átomo de oxigênio O <sub>II</sub> .	61

Tabela 14 – Hibridização das ligações entre os metais e o primeiro átomo de oxigênio e entre os dois átomos da molécula de O <sub>2</sub> .	62
Tabela 15 – Energias dos orbitais HOMOs e LUMOs das metaloporfirinas em a.u.	63
Tabela 16 – Energias dos orbitais HOMOs e LUMOs das metaloporfirinas com O <sub>2</sub> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> em a.u.	63

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – diferença dos orbitais HOMO-LUMO das metaloporfirinas em a.u.	64
Gráfico 2 – diferença dos orbitais HOMO-LUMO das metaloporfirinas com $O_2 + 4H_3O^+$ em a.u.	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

DFT – Teoria Funcional da Densidade

NBO – Nature Bond Orbitals

HOMO – Orbital Ocupado de Alta Energia

LUMO – Orbital Desocupado de Menor Energia

PCM- Polarizable Continuum Model

PAFC- Célula de Ácido Fosfórico

AFC – Células Alcalinas

SOFC- Células de Óxidos Sólidos

PEMFC- Células de Membrana de Troca Protônica

MCFC – Células de Carbonato Fundidos

ERH- Eletrodo Reversível de Hidrogênio

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

FTSSs – Funções do Tipo Slater

FTGSs – Funções do Tipo Gaussianas

LDA – Aproximação da Densidade Local

LSDA- Aproximação da Densidade de Spin Local

GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado

H – Hamiltoniano

E – Energia

$\Psi$  – Função de Onda

$E[r]$  – Energia da Densidade Eletrônica

$\rho(r)$  – Densidade eletrônica

r- Coordenadas

$\pi$  – Ligação Pi

$\sigma$  – Ligação Sigma

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE GRÁFICOS	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMO	9
ABSTRACT	10
1.0 INTRODUÇÃO	11
2.0 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 PORFIRINAS	14
3.2 GEOMETRIA E ESTRUTURA	15
3.3 TEORIAS E ESPECTROS DAS PORFIRINAS	18
3.4 APLICAÇÕES	21
3.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS	21
3.6 TIPOS DE CÉLULAS	23
3.7 ELETROCATÁLISE DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL	26
3.8 QUÍMICA COMPUTACIONAL	28
3.9 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	29
3.10 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	32
3.11 TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE	33
3.12 CONJUNTO DE BASES	34
3.12.1 Funções de Bases Adicionais	35
3.12.2 Representação do conjunto de Bases	36
3.13 POLARIZABLE CONTINUUM MODEL (PCM)	37
4.0 METODOLOGIA	38
4.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	38
4.2 MODELO UTILIZADO	39
4.3 PROCEDIMENTO ADOTADO	41
4.4 JUSTIFICATIVA DO MODELO ADOTADO	41
4.5 CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO E ENERGIA	43
5.0 RESULTADOS	44
5.1 DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS DAS METALOPORFIRINAS	44
5.2 DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS DAS METALOPORFIRINAS COM O <sub>2</sub> , 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> E 4 ELETRONS	46
5.3 ANGULOS DE LIGAÇÃO	49
5.4 CARGAS ATÔMICAS	52
5.5 EFEITO DOADOR-RECEPETOR	55

5.6 CONFIGURACAO ELETRONICA	58
5.7 ENERGIA DOS ORBITAIS	63
5.8 ORBITAIS HOMO-LUMO	65
6.0 CONCLUSÃO	84
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	86

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma modelagem teórica de monômeros de metaloporfirinas e a busca de metais para o núcleo porfirínico que apresentem o melhor potencial como catalisadores para a quebra da ligação O-O para aplicação em células a combustível. Os cálculos foram realizados em plataforma de Windows, através do pacote Gaussian<sup>TM</sup> 2003, utilizando abordagem da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e o uso do funcional b3lyp com bases de 3-21G, 6-31G e *lanl2dz*. As porfirinas estudadas foram Si<sup>+4</sup>-porfirina, Si<sup>+2</sup>-porfirina, Ni<sup>+2</sup>-porfirina, Ge<sup>+2</sup>-porfirina, Co<sup>+2</sup>-porfirina, Co<sup>+3</sup>-porfirina, Fe<sup>+2</sup>-porfirina, Mo<sup>+6</sup>-porfirina e Sn<sup>+2</sup>-porfirina. O modelo químico-quântico adotado mostrou-se satisfatório para descrição da atuação das metaloporfirinas na catálise do O<sub>2</sub>, mostrando que as metaloporfirinas podem auxiliar no processo eletroquímico, uma vez que os resultados mostram que todas podem ser capazes de agregar as moléculas de O<sub>2</sub>, enfraquecendo a ligação O-O para posterior redução num catalisador. No geral, embora não atuando como catalisador da r.r.o., pôde-se observar a importância do macrociclo porfirínico para uma possível atuação em células a combustível do tipo PEM, ou seja, facilitando a catálise numa etapa posterior do processo reacional.

## ABSTRACT

This work presents a theoretical study and modeling of the metal-porphyrins monomers and the search of the porphyrin-metal complexes that can act as a potential catalyst to make the cleavage of the O<sub>2</sub> bond for use in fuel cell. All calculations were made by the Gaussian package on the Windows OS, using the DFT, by the B3LYP functional, and the 6-31G and LANL2DZ basis set. The studied porphyrin-metal complexes were those formed by the porphyrin ring and the Si, Ni, Ge, Co, Fe, Mo and Sn metals in the different oxidation states. The obtained theoretical model was satisfactory for the description of role played by the metal-porphyrins complexes in the catalysis of the O<sub>2</sub> molecule. In the obtained model, the porphyrin-metal- complexes showed the capability of aggregate the O<sub>2</sub> molecules and weaken the strength of this chemical bond facilitating the final reduction process in the catalyst. In general, although not acting as a catalyst in the oxygen reduction reaction (o.r.r.), can be observed the importance of the porphyrin ring to a possible use in PEM fuel cell, that is, facilitating the catalysis process in the latter step of the reaction process.

## 1.0 INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações que aflige a sociedade é o aquecimento global, que se deve, principalmente, à queima de combustíveis fósseis [1]. Como alternativa para a diminuição do problema propõe-se a substituição das atuais fontes de energia. A partir de combustíveis fósseis por novas alternativas energéticas. Entre estas, as células a combustível destacam-se por serem menos poluentes e mais eficientes que as fontes de energia tradicionais.

Uma célula a combustível que se utiliza de hidrogênio e oxigênio pode gerar eletricidade com alta eficiência e produzir apenas vapor d'água quente, como resultado do processo químico que ocorre na célula. Assim, a grande importância deste tipo de tecnologia está na sua alta eficiência e na ausência de emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio puro como combustível [2,3].

No entanto, alguns problemas precisam ainda ser solucionados. Entre eles estão o alto custo da platina e o fato dos eletrodos que utilizam este metal como catalisador terem certa dificuldade para romper as ligações químicas das moléculas de  $O_2$ , o que dificulta o processo eletroquímico [4].

Neste sentido, as metaloporfirinas têm se mostrado, através de estudos [5], viáveis para o uso em células a combustíveis como catalisadores, pois podem atuar diretamente na quebra da ligação de  $O_2$ , aumentando, assim, a eficiência da célula a combustível e diminuindo os custos do processo eletroquímico. Entretanto a seleção de metais usados no centro porfirínico e a síntese destes compostos mostram-se como um processo experimentalmente caro para teste de possíveis catalisadores.

Neste sentido, a química teórica vem se tornando uma grande ferramenta de apoio aos químicos para o entendimento de vários processos em diversas áreas da química [6].

A mecânica quântica molecular surge como uma alternativa para estudos eletroquímicos, especialmente devido ao seu baixo custo e à facilidade de testar compostos em situações virtuais, além de prever suas propriedades experimentais [6,7,8].

Assim, o estudo de metaloporfirinas como catalisadores no processo da eletrocatalise do  $O_2$  pode ser feito utilizando os recursos disponíveis em química teórica e computacional, o que permite realizar previsões sobre quais metaloporfirinas podem atuar como catalisadores em células combustíveis .

## **2.0 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Simular quantum-mecanicamente monômeros e dímeros de macrociclos porfirínicos para uso como catalisadores em células combustíveis.

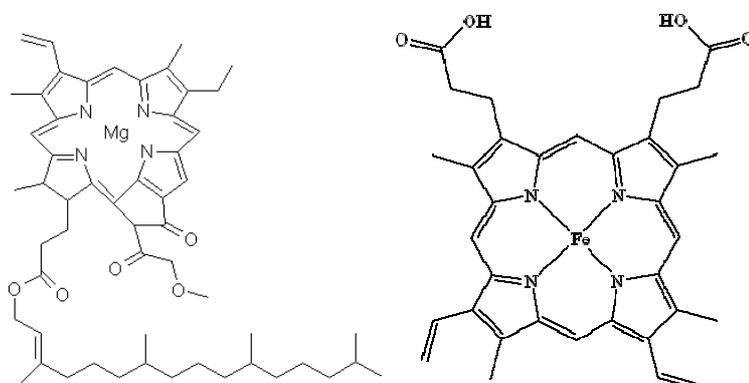
### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Calcular as estruturas via mecânica quântica, por meio de metodologia DFT (Density Functional Theory), de macrociclos porfirínicos com diversos metais, tais como Co, Si e Ni, entre outros.
- Descobrir as conformações geométricas mais estáveis e de menor energia destes compostos.
- Analisar os resultados obtidos e observar a viabilidade das novas estruturas calculadas como possíveis catalisadores para células a combustíveis.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 PORFIRINAS

O termo porfirina começou a ser usado historicamente para descrever pigmentos de cor púrpura e de origem natural. As porfirinas são formadas por um macrociclo contendo quatro anéis pirrólicos que estão ligados por átomos de carbono que possuem uma ligação coordenada de caráter  $\pi$ , podendo ser estabilizada por um metal central ou dois hidrogênios, estes ligados aos átomos de nitrogênio no anel. Duas porfirinas são muito conhecidas e de grande importância, a Heme e a Clorofila (Figuras 1a e 1b) [9]. Estas duas porfirinas são consideradas como as moléculas vitais para a vida na terra, tendo grande participação nos processos metabólicos animal e vegetal [9].



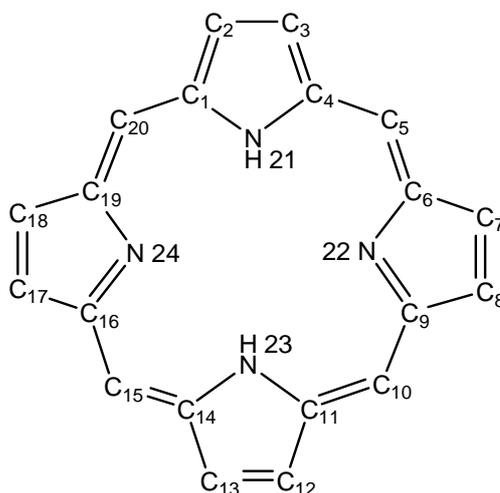
(a) (b)  
**Figura 8** – Estruturas da Clorofila (a) e do Heme (b)

A estrutura da porfirina atualmente aceita foi proposta por Kuster em 1912, porém seu trabalho não foi muito aceito na época e somente em 1929 Hans Fischer (laureado com o Nobel de química em 1930) confirmou a estrutura proposta por Kuster.

O trabalho científico de Fischer consistiu, na maior parte, na investigação dos pigmentos no sangue, no bile, da clorofila nas folhas, e na química dos pirrólicos de seus derivados [9].

### 3.2 GEOMETRIA E ESTRUTURA

A Figura 2 mostra a estrutura básica das porfirinas e a recomendação da IUPAC (1979) para a sua numeração (1 a 24) . De 1 a 20 são numerados os carbonos e do 21 a 24 os nitrogênios [10].



**Figura 9** - Estrutura básica da porfirina base livre e numeração como determina a IUPAC [10].

A porfirina de base livre tem como simetria o grupo  $D_{2h}$ , o que só ocorre quando os átomos de H estão ligados aos nitrogênios opostos. Uma molécula que pertence a esse grupo de simetria possui um eixo-principal n-ário e n eixos binários  $C_n$  e um plano de simetria horizontal. Caso os hidrogênios estejam ligados a nitrogênios adjacentes, a porfirina terá uma simetria mais baixa  $C_{2v}$ , essa simetria que a molécula possui têm os elementos de simetria E (identidade),  $C_2$  (duas rotações n-ária) e  $2\sigma_v$  (dois planos

paralelo ao eixo principal). Sabe-se que as duas simetrias  $D_{2h}$  e  $C_{2v}$  contribuem para a estabilização da estrutura, porém indícios experimentais indicam que a estrutura mais provável seja a  $D_{2h}$ . Além disso, foi observado que quando um metal é colocado no anel macrociclo há um aumento da simetria de  $D_{2h}$  para  $D_{4h}$  [11].

As porfirinas possuem um anel macrociclo que contém um extenso sistema de elétrons  $\pi$ , no centro do qual encontra-se um íon de metal de transição fracamente acoplado, sensível ao meio. Por causa desse tipo de sistema  $\pi$ -conjugado, as transições eletrônicas ocorrem na faixa do visível e ultravioleta próximo, o que explica a forte coloração que ocorre nesses tipos de compostos [11].

As porfirinas possuem duas bandas no espectro de absorção eletrônica bem características, uma próxima à região dos 500-650 nm ( $15000\text{ cm}^{-1}$  a  $17000\text{ cm}^{-1}$ ) conhecida como banda Q e outra bastante intensa ( $\epsilon > 10^5$ ) na região dos 390-425 nm ( $23000\text{ cm}^{-1}$  a  $26000\text{ cm}^{-1}$ ), que depende se a porfirina possui ou não substituição nas posições  $\beta$  ou *meso*, chamada de banda B ou banda Soret, de uma ou duas ordens de grandeza mais forte que a banda Q, sendo a característica mais marcante desta classe de composto [12].

Quando um metal é adicionado ao anel, essa adição promove um deslocamento das bandas para vermelho ou azul, pois o espectro possui fraca dependência com o metal central. Entretanto, outras propriedades como dimerização, ligações axiais, afinidade por diferentes estruturas, diferem fortemente na dependência deste metal. Como forma de neutralização de carga, porfirinas com íons metálicos tri ou tetravalentes carregam adicionalmente ânions ligantes L (contra-íons) quelatos no plano perpendicular ao plano porfirínico do tipo  $M^{III}PL$  ou  $M^{IV}PL_2$ . Outra característica

muito importante notada no macrociclo das porfirinas é a estabilização de quelatos de íons metálicos com altas cargas positivas [11].

Na porfirina base livre existem quatro bandas Q na região de 480 a 700 nm, sendo duas associadas a dois ramos vibracionais, denominadas pelo aumento do comprimento de onda de IV, III, II e I, com intensidades relativas tal que  $IV > III > II > I$ . Com a substituição nos carbonos pirrólicos  $\beta$ , a porfirina de base livre sofre uma grande mudança de coloração, passando do vermelho vinho para o magenta. Com adição de meso-substituintes, em solução, sua cor varia até o profundo verde esmeralda, acompanhado de um deslocamento para o vermelho da banda de Soret de até 40 nm [12].

Com a inclusão do metal no macrociclo, uma maior simetria é adquirida, e as quatro bandas Q se reduzem a duas somente, todavia a banda B permanece a mesma, salvo pequenos deslocamentos para o vermelho. A banda de menor energia (banda  $\alpha$ ) corresponde à transição eletrônica  $Q(0,0)$  para o menor estado singlete excitado ( $S_1$ ). A segunda banda Q é seu sobretom vibracional e é designado como  $Q(1,0)$ . A banda mais intensa no espectro, a banda de Soret, é originária do segundo estado singlete excitado  $S_2$ ,  $B(0,0)$ .

A energia e a força de oscilador da banda de absorção de menor energia dependem em pequeno grau do íon metálico central, e podem ser usadas como uma medida simples do grau de interação entre o íon metálico e o macrociclo de caráter  $\pi$  da porfirina. Quanto maior a energia desta interação, menor será a magnitude da força do oscilador. A banda Q tem caráter proibitivo, mas pode obter, por “empréstimo”, intensidade por um acoplamento vibrônico a partir da banda B, que é permitida. As

mais baixas configurações singlete excitada  $\pi$ - $\pi^*$  são  $^1(a_{1g}e_g)$  e  $^1(a_{2u}e_g)$  dentro de uma degenerescência acidental. O caráter proibitivo da banda Q resulta de um estado excitado descrito por uma mistura de 50:50 dessas duas configurações excitadas com dipolos aproximadamente iguais. Quando os substituintes removem a degenerescência acidental, a intensidade da banda Q(0,0) é aumentada. A intensidade e posição dessas bandas dependem da natureza dos substituintes periféricos. Outras bandas características de maior energia são conhecidas, e recebem o nome de N, L e M [12].

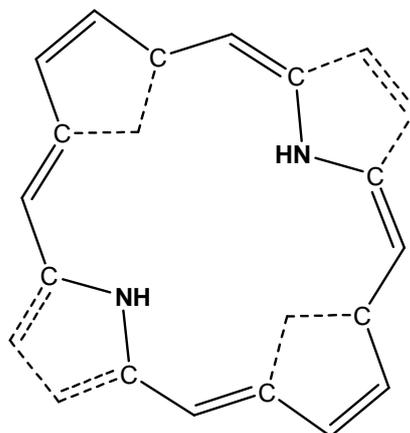
### 3.3 TEORIAS E ESPECTROS DAS PORFIRINAS

O espectro eletrônico das porfirinas na forma base livre apresenta, usualmente, cinco bandas características. A mais intensa, a banda Soret, possui máximo de absorção entre de 410 a 450 nm. Essa banda é também designada como banda B(0,0) e apresenta, no caso das porfirinas piridínicas substituídas, absortividades por mol ( $\epsilon$ ) na ordem de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ . As demais bandas são denominadas, genericamente, bandas Q e são, na ordem decrescente de energia, Qy(1,0), Qy(0,0), Qx(1,0), Qx(0,0) [13,14]

As cinco bandas têm origem na transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  com simetria das bases livres ( $D_{2h}$ ). As metaloporfirinas e porfirinas diprotonadas possuem maior simetria ( $D_{4h}$ ), e um número menor de bandas Q: Q(1,0) e Q(0,0), na ordem decrescente de energia [13].

A primeira teoria que tentou explicar as propriedades eletrônicas das porfirinas ficou conhecida como “Teoria do elétron livre”. Esta é uma extensão do modelo de partícula na caixa, no qual a porfirina é tratada como um anel benzenoidal de raio  $r$  (Figura 3), com elétrons movendo-se ao seu redor. Um macrociclo, neste modelo, tem dezoito membros, sendo dois anéis pirrólicos a menos e não se tem uma estrutura

equivalente simétrica. Nessa teoria são consideradas apenas dezoito elétrons  $\pi$ , movendo-se somente em uma direção (sentido horário ou anti-horário), e é desconsiderada a diferença existente entre carbono e nitrogênio.



**Figura 10** – Modelo porfirínico de Simpson, Kuhn e Platt, utilizado na teoria do elétron livre. Um anel benzoidal de 18 membros, como uma superposição de polienos cíclicos, no qual os elétrons giravam ao redor do anel. O mesmo modelo foi utilizado na teoria dos polienos cíclicos.

Esse modelo foi capaz de prever a banda B e a primeira banda Q, mas não foi capaz de prever seu desdobramento. Outra dificuldade desta teoria consistiu em não conseguir prever como a mudança na estrutura do macrociclo afetaria o espectro.

A Equação 1 apresenta os níveis de energia da caixa, calculados a partir de soluções da equação de Schrödinger. Nesta equação,  $h$  é a constante de Planck,  $n$  é o estado de energia do elétron,  $m$  é a massa do elétron e  $L$  é região delimitada da caixa. O termo  $E(n,N)$  trata da perturbação ocasionada, nos níveis de energia, e decorrente das interações elétron-elétron. Por fim,  $N$  representa o número de partículas (elétrons) na caixa [15].

$$E = \frac{h^2(n+1)^2}{8mL^2} + E(n,N) \quad (1)$$

$n=0,1,2,3\dots$  e  $N=1,2,3\dots$

O termo de perturbação  $E(n,N)$  é igual a zero, caso haja somente um elétron na caixa, no entanto ele aumenta quando este número aumenta. A equação é muito simplificada, mas mesmo assim, pode ser utilizada para ilustrar este princípio.

Após a “Teoria do elétron livre”, surgiram novas teorias, como a “Teoria do polieno cíclico”, a “Teoria do orbital molecular de Huckel”, que foi desenvolvida por Longuet-Higgins e colaboradores e foi a primeira teoria que utilizou conceitos quânticos. Neste tratamento quântico, usou-se o modelo de Huckel simples (hmo), levando-se em consideração a simetria completa do macrociclo e não mais aproximações.

O modelo dos quatros orbitais de fronteira de Gouterman [16] atribui à banda Soret a transição do orbital molecular ocupado de alta energia (HOMO),  $a_{1u}$ , para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO),  $e_g$ ; enquanto que as bandas Q para a simetria  $D_{4h}$  são atribuída às transições do orbital  $a_{2u}$  para os níveis vibracionais 0 e 1 do orbital excitado  $e_g$ , resultando em duas bandas Q. Com a perda de simetria observada nas bases livres, passando para  $D_{2h}$ , há o desdobramento de transição  $a_{2u} \rightarrow e_g$ , formando as transições  $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$ , referente ao eixo y e  $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$  referente ao eixo X.

### **3.4 APLICAÇÕES**

Uma das aplicações está relacionada à terapia fotodinâmica do câncer (PDT) [17-22], sendo utilizadas também no tratamento de câncer de pele e ocular, infecções virais e bacterianas [23], e ainda no combate à malária [24].

Além destas aplicações, têm-se aplicações em células a combustíveis [25-30], que constitui o objeto deste trabalho e como eletrodos modificados em pesquisas eletroquímicas [31,32].

As porfirinas sintéticas têm grande emprego como filmes de Langmuir-Blodgett [33-36], fotorredução de gases [37,38], desenvolvimento de sistemas fotoquímicos para conversão de energia solar [39,40], sensores [41], biossensores [42,43] e na busca de novos materiais [44,45,46].

Apesar desta vasta aplicabilidade, são poucos os trabalhos teóricos que visam uma melhor compreensão dos processos que as utilizam [47-51], pois a grande maioria dos trabalhos é de cunho experimental.

### **3.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS**

As células a combustível, apesar da alta tecnologia empregada, já são conhecidas há mais de 150 anos. Foram consideradas como uma grande curiosidade do século XIX, sendo alvo de intensa pesquisa, principalmente a partir da segunda guerra mundial [52].

William Grove é considerado o precursor das células a combustível. A “Célula de Grove”, como era conhecida, utilizava um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e alguns eletrodos de zinco imersos em sulfato de zinco para gerar uma corrente de 12 amperes e uma tensão de 1,8 volts [52].

Grove descobriu que ao se colocar dois eletrodos de platina imersos em tubos separados contendo ácido sulfúrico diluído e outros dois conectados a eles separadamente, em tubos fechados com oxigênio e hidrogênio, uma corrente contínua circulava entre os eletrodos. Os tubos isolados e fechados produziam água e gases, e foi observado que o nível de água aumentava em ambos os tubos onde a corrente elétrica passava [52].

Grove criou uma fonte de energia usando vinte e seis células em série e foi o primeiro a notar e explicitar a dificuldade de produzir altas densidades de corrente elétrica em uma pilha a combustível (várias células a combustível conectadas em série), que utiliza gases como reagentes [52].

Em 1889, Mond e Langer descreveram uma célula a combustível de hidrogênio e oxigênio que produziu densidade de corrente de 2,8 a 3,5 mA/cm<sup>2</sup> e tensão de 0,73 volts. Esta célula usava finos eletrodos de platina porosos e um eletrólito de ácido sulfúrico. Eles perceberam as dificuldades de se utilizar eletrólitos líquidos, uma vez que somente obtinham sucesso utilizando eletrólitos na forma sólida.

Ostwald, em 1893, determinou experimentalmente as funções dos vários componentes de uma célula: eletrodos, eletrólito, agentes de oxidação e redução, ânions e cátions; e resolveu a incógnita do funcionamento da “célula de gás” de William Grove. Nos anos seguintes, a pesquisa de Ostwald sobre o funcionamento químico das células foi a base dos trabalhos para outros pesquisadores [53].

Na Segunda Guerra Mundial, Bacon trabalhou no aprimoramento de células que poderiam ser usadas nos submarinos da marinha inglesa e em 1958 apresentou uma

célula a combustível alcalina (AFC- Alkaline Fuel Cell) de alta pressão, usando um dispositivo com eletrodo de níquel, que operava a uma pressão de até 220 atm e temperatura de 100 °C [53].

Apesar de possuir um custo elevado, as células a combustível de Francis Bacon provaram ser suficientemente confiáveis, levando ao uso nas missões espaciais Apollo da Nasa [53], tendo um sistema constituído basicamente por três unidades de pilhas a combustível alcalinas que operavam a pressões de 3,5 atm. Com o decorrer do desenvolvimento tecnológico, a temperatura das células foi aumentada para 200 °C, com potência de 1,4 kW cada. A tensão desenvolvida variava entre 27 e 31 volts, com vida útil limitada em 400 horas de operação, devido principalmente à corrosão do eletrodo catódico [53].

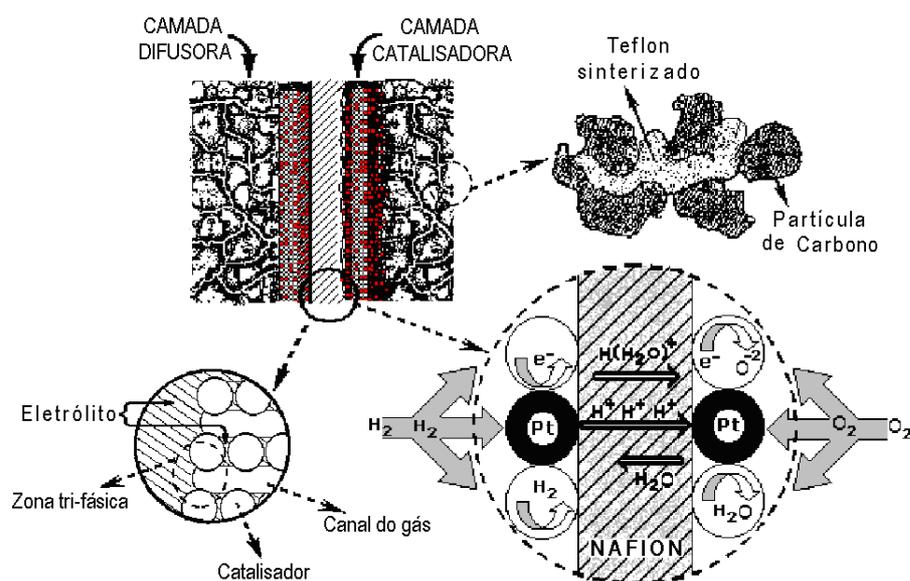
### 3.6 TIPOS DE CÉLULAS

Uma análise do desenvolvimento já alcançado, verifica-se que os diferentes tipos de células a combustível podem ser normalmente classificados de acordo com o tipo de eletrólito utilizado: Células de Ácido Fosfórico (PAFC,  $H_3PO_4$  98%), Células Alcalinas (AFC, KOH 6,0 mol/L), Células de Carbonatos Fundidos (MCFC, mistura de carbonatos de metais alcalinos), Células de Óxidos Sólidos (SOFC, dióxido de zircônio dopado com ítria  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ), Células de Membrana de Troca Protônica/Eletrólito Polimérico (PEMFC, polímero perfluorsulfonado) [54,55]. Além do eletrólito, que no caso das células alcalinas ou ácidas pode ser líquido (solução aquosa), as diferenças concentram-se também na temperatura de operação e no combustível utilizado. Dentre estes tipos de células, as PEMFC apresentam-se como as mais promissoras e constituem o objeto de estudo deste trabalho [56, 57,58].

A eletrocatalise desempenha um papel importante para o desenvolvimento das células a combustível, especialmente em relação à reação de redução de oxigênio, permitindo, assim, o estudo e desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.

### 3.7 ELETROCATÁLISE DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A Figura 4 mostra o coração de uma célula a combustível do tipo PEM (PEMFC) que é formado pelo conjunto membrana – eletrodo (MEA – membrane – electrode assembly), onde ocorre a transformação de energia química em energia elétrica através das reações de oxidação do combustível e redução do comburente, promovidas pelo catalisador.



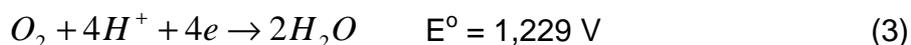
**Figura 11.** Desenho esquemático do conjunto membrana – eletrodos (MEA) de uma Célula a Combustível do tipo PEM: Camada Difusora: estrutura da camada difusora; partícula de carbono/Teflon sinterizado; Camada Catalisadora: zona trifásica de reação; esquema reacional. Os elétrons são transportados pelo circuito externo e os prótons através da membrana em direção ao cátodo, onde reagem com o oxigênio para formar água.

Neste tipo de célula, o combustível mais utilizado é o gás hidrogênio, que atravessa o eletrodo de difusão de gás (ânodo) e encontra sítios ativos de platina na camada catalisadora onde é oxidado a  $H^+$ , conforme mostrado pela equação (2) abaixo:

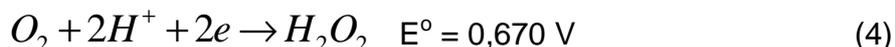


Entretanto, o desempenho global da célula é governado pela reação de redução de oxigênio (r.r.o.), que é uma reação que ocorre com vários estágios de transferência eletrônica que usualmente inclui etapas elementares no mecanismo reacional. A r.r.o. em soluções aquosas ácidas pode ocorrer segundo dois mecanismos bem estabelecidos [59,60]:

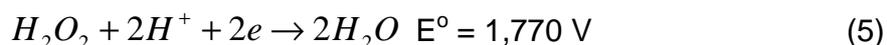
I) Mecanismo direto ou mecanismo 4-elétrons:



II) Mecanismo peróxido ou mecanismo 2-elétrons:



sendo que o peróxido de hidrogênio pode ser reduzido em uma etapa posterior:



ou sofrer decomposição química segundo:



O potencial  $E^{\circ}$  nestas equações corresponde ao valor padrão da reação em função do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a 25 °C. A distinção entre estes dois mecanismos é dificultada pelo fato de que a redução direta também pode envolver a formação de peróxido, desde que este permaneça adsorvido na superfície do eletrodo

sem sofrer decomposição, e a sua redução ocorra subsequente. Sendo este processo também de 4 elétrons, porém, chamado de mecanismo em série. Em potenciais mais catódicos juntamente com o mecanismo via 4 elétrons ocorre o mecanismo via 2 elétrons, sendo chamado de mecanismo paralelo.

A redução de oxigênio procede quantitativamente através do mecanismo peróxido em um grande número de superfícies eletródicas, particularmente em meio alcalino. Em eletrólitos ácidos, platina e ligas de platina ainda são consideradas as melhores opções para a redução de oxigênio, tanto em termos dos mais baixos sobrepotenciais desejáveis para promover a reação, quanto da estabilidade requerida. Assim, os eletrocatalisadores baseados em platina são necessários para prover estabilidade no ambiente corrosivo da PEMFC e, neste sentido, as ligas de platina favorecem a atividade catalítica desejada ao mesmo tempo em que permitem a diminuição do teor de Pt, com conseqüente ganho econômico [3].

Sobre platina e metais da família da platina ocorre o mecanismo paralelo, mas a predominância é do mecanismo direto via 4 elétrons. Para estes metais há duas propostas para a primeira etapa reacional. A primeira proposta é de Damjanovic e colaboradores [61], em que a transferência de prótons ocorre simultaneamente com a transferência de carga. A segunda visão é de que o mecanismo mais comum, a redução via 4 elétrons sobre Pt, envolve adsorção química seguida de dissociação da molécula de  $O_2$  sobre a superfície de platina que, provavelmente, ocorre simultaneamente com a transferência de carga [62].

Esforços para a redução da carga de platina ou a maximização do uso novos eletrocatalisadores são necessários para a construção de sistemas de PEMFC mais

eficientes. Assim é que vários estudos, em meio aquoso ácido ou básico, com ligas de platina com metais de transição tais como Co, Cr, V, Ti, etc., têm sido feitos, observando-se um aumento da atividade catalítica destas ligas em relação à platina pura [63,64]

Portanto, observa-se que encontrar novos catalisadores merece uma atenção. E neste sentido é que catalisadores a base de macrociclos orgânicos podem ser estudados, em especial as porfirinas [59,60].

Como a reação de redução de oxigênio (r.r.o.) governa o desempenho da célula, esta reação tem sido amplamente estudada, de onde resultaram modelos e mecanismos para esta reação [59,60]. Com o uso de modelo de ponte, que envolve interações laterais do  $O_2$  e sítios geométricos específicos da superfície do catalisador, Collman e colaboradores propuseram um mecanismo com dímeros metaloporfirínicos cofaciais ( $Co_2(FTF_4)$ ) [5]. Neste mecanismo as porfirinas estão conectadas por pontes de amida substituídas transversalmente contendo quatro átomos. Os dois anéis porfirínicos estão empilhados paralelamente um ao outro com átomos de cobalto separados por 0,4 nm, que formam uma cavidade de dimensão apropriada para acomodar e adsorver moléculas de oxigênio [65].

Neste caso, o comportamento redox dos átomos de cobalto, alternando entre 2+ e 3+, desempenha um papel importante no caminho da reação. Uma molécula de oxigênio liga-se ao  $Co(2+)$ , enquanto o  $Co(3+)$  é adsorvido na superfície do grafite. Com este arranjo, a adsorção de oxigênio sobre o ligante contendo  $Co(3+)$  é bloqueada. O oxigênio que está nesta cavidade é cataliticamente ativo, pois os átomos de cobalto enfraquecem a forte ligação O-O e facilitam sua rápida dissociação nas

etapas seguintes. O caminho reacional e a eletroquímica destes compostos mostraram-se extremamente interessantes para serem estudados.

### **3.8 QUÍMICA COMPUTACIONAL**

A aplicação da ciência da computação para resolver problemas de interesse químico é conhecida comumente como química computacional [66]. A química computacional, com o uso de modelos teóricos, tem se mostrado de grande importância para o entendimento da química através do uso de modelagem matemática, com possíveis aplicações práticas [67].

A utilização de métodos de cálculos para a química computacional deve ser considerada uma aplicação direta de algoritmos e técnicas computacionais com foco em problemas científicos.

O avanço tecnológico dos computadores, nos últimos tempos, levou a um grande desenvolvimento principalmente nos avanços de processamento e armazenamento de informações, junto com uma boa contribuição na melhoria de acessórios de hardware que, aliada a novos algoritmos de resolução, favoreceu o grande avanço da química computacional [67]. Concomitantemente, o surgimento de vários pacotes de mecânica quântica, tais como Hyperchem [68], ZINDO [69] e MOPAC [70], entre outros, aumentaram em muito a abrangência e precisão da química teórica [68].

Nas suas próprias características, a química computacional tem como foco a simulação baseada em algoritmos de resolução de estruturas e reações químicas [68], considerando as leis fundamentais da física. Estas simulações levam ao entendimento de fenômenos químicos através de cálculos por computador em vez de se usar

reações ou composto de modo experimental. Pode-se fazer uso de métodos computacionais para uma variedade de moléculas e reações, de moléculas estáveis, moléculas instáveis e moléculas de variados estados de transição. Com isso pode-se afirmar que a química computacional pode ser chamada de uma área independente das outras áreas de pesquisa e de vital importância para as áreas experimentais .

A representação e modelagem das estruturas de moléculas necessitavam que se criasse uma nova área de pesquisa dentro da química e da física através de cálculos quânticos [68]. A manipulação da modelagem molecular para representação de estrutura molecular, estudo das reações químicas e estabelecimento das relações entre a estrutura e propriedades da matéria constituem o domínio de atuação da modelagem molecular, que forma o que é conhecido como química computacional ou química teórica computacional [69].

Os cálculos básicos envolvidos são realizados a partir da otimização da geometria molecular, da qual se pode obter a estrutura molecular em seu estado de mais baixa energia. Basicamente as estruturas de otimizações geométricas levam em conta a primeira derivada da energia em relação às coordenadas atômicas [71].

Cálculos de mecânica quântica molecular podem modelar sistemas com dezenas de átomos, com um custo computacional satisfatório. Porém, ela se torna insuficiente, computacionalmente, quando é levada em conta a descrição de problemas de configuração eletrônica de átomos muito pesados de sistemas moleculares muito grandes [71].

### **3.9 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER**

A equação de Schrödinger, proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em

1925 [72], descreve a evolução temporal de sistemas físicos descritos em termos quânticos. Essa equação tem uma importância capital e central na teoria quântica, esta equação é escrita como:

$$H \psi = E \psi \quad (7)$$

Em certo ponto pode-se ter a falsa impressão de que equação de Schrödinger parece ter uma resolução fácil, mas isso vem abaixo quanto se busca aplicá-la a um átomo ou molécula. A representação da equação 7 corresponde a uma abreviação de diversos termos [73]. O termo  $H$  corresponde a um operador diferencial de segunda ordem que permite obter informações sobre a energia do sistema. Este operador é conhecido como operador hamiltoniano.

A resolução dessa equação poderia ser muito simples caso não existisse acoplamentos entre diversas variáveis e diferentes potenciais envolvidos. Para um sistema molecular arbitrário constituído por  $N$  núcleos (representados por letras maiúsculas) e  $n$  elétrons (representados por letras minúsculas), sendo  $H$  o operador hamiltoniano para o sistema, têm-se:

$$H = T_N + T_E + V_{NE} + V_{EE} + V_{EE} \quad (8)$$

onde:

$$T_N = \sum_{A=1}^N \frac{P_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (9)$$

$$T_E = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (10)$$

$$V_{EE} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j<1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

$$V_{NE} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (12)$$

$$V_{NN} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (13)$$

Sendo  $T_N$  o operador de energia cinética dos núcleos,  $T_E$  o operador de energia cinética dos elétrons,  $V_{NE}$ ,  $V_{EE}$  e  $V_{NN}$  os operadores de energia potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente. Além disso  $P_A$  e  $P$  são operadores diferenciais de momento dos núcleos e elétrons, respectivamente,  $Z_A$  é a carga nuclear do núcleo A,  $R_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo A,  $R_{AB}$  é distância entre o núcleo A e o núcleo B e  $R_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

A equação de Schrödinger só pode ser resolvida completamente para o átomo de hidrogênio [72,73,74]. Para os demais átomos é necessário que se adote algumas simplificações, entre as quais a aproximação de Born-Oppenheimer, que aceita que os núcleos, muito mais pesados que os elétrons, têm movimentos relativamente lentos e podem ser tratados como estacionários ou congelados. Sendo assim, os elétrons se movem uns em relação aos outros na presença de um núcleo fixo [75].

Tal aproximação permite que se fixe uma separação entre núcleos, já que os mesmos se movem lentamente e como conseqüência a distribuição eletrônica tem o tempo necessário para se reajustar a cada nova posição dos núcleos. Logo, pode-se resolver a equação de Schrödinger com os elétrons correspondentes a esta separação [76].

### 3.10 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

A partir da aplicação da mecânica quântica é possível prever quais as propriedades que uma dada molécula possui pela resolução da equação de Schrödinger. Como esta resolução não é exata para nenhuma outra molécula além da de hidrogênio, os métodos de estrutura eletrônica possuem como característica básica várias aproximações para a obtenção dos melhores resultados possíveis ao método.

Existem duas classes gerais de métodos, descritas a seguir, chamados de autoconsistentes para resolução da equação de Schrödinger [78] e um terceiro método, o DFT, que será tratado com mais detalhes em tópico separado:

- Métodos Semi-Empíricos – são descrições matemáticas que utilizam vários graus de aproximação, a partir de dados obtidos experimentalmente (empíricos) e que usam apenas elétrons de valência na resolução das equações [79]. Ou seja, são métodos que usam parâmetros derivados de dados experimentais para simplificar os cálculos computacionais. A simplificação pode ocorrer em vários níveis: simplificação do hamiltoniano (por exemplo, como no método de Hückel estendido), avaliação aproximada de certas integrais moleculares (recobrimento diferencial zero), simplificação da função de onda (por exemplo, o uso da aproximação do elétron  $\pi$  como no método Pariser-Parr-Pople) [80,81].

- Métodos ab initio – são cálculos quantum-mecânicos que usam descrições matemáticas mais exatas, sem fazer uso de aproximações, que envolvem a população eletrônica total da molécula [79]. São métodos de cálculos independentes da inserção de dados de qualquer experimento que não sejam apenas as constantes fundamentais. Os métodos são baseados no uso e resolução da equação de Schrödinger completa,

para tratar todos os elétrons de um sistema. Na prática, aproximações são necessárias para restringir a complexidade da função de onda eletrônica e tornar seu cálculo matemático possível. Contudo, esta abordagem requer um alto custo computacional, quando comparado aos métodos semi-empíricos. Dentre os métodos ab initio está o Hartree-Fock [82,83,84,85].

### 3.11 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Em 1964, com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn [86], aconteceu o que muitos autores chamam de a segunda revolução da química quântica, com o uso da densidade eletrônica como variável básica. Foi então estabelecido os fundamentos da teoria do funcional da densidade moderna (DFT, do Inglês Density Functional Theory) onde foi mostrado que os modelos baseados no funcional de energia DFT devem ser vistos como uma aproximação de uma teoria exata [86]. Estes autores provaram a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata. Em trabalho posterior, Kohn e Sham [87], deduziram as equações necessárias para calcular a densidade eletrônica  $\rho(r)$  utilizando o procedimento do método variacional [87].

Os dois teoremas mostram que existe um funcional de energia exato da densidade eletrônica  $E[r]$  e um princípio variacional exato para este funcional [88,89]. Kohn e Sham propuseram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional de energia exato. Desde então o DFT tem atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica e, atualmente, ela é largamente usada para se estudar sistemas cada vez mais complexos [87].

Os funcionais na sua nomenclatura são utilizados com aglutinação de acrônimos que designam os funcionais de troca e de correlação, respectivamente nessa ordem. O b3lyp é um funcional de troca Becke com funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [88,89]. O b3lyp introduzido inicialmente no programa Gaussian, é uma modificação do método híbrido b3pw91 [89].

O funcional b3lyp é atualmente o funcional mais popular usado nos trabalhos de química teórica. Em comparação aos métodos ab initio padrões, há um ganho significativo em velocidade computacional e espaço em memória, com custo computacional mais baixo e de bons resultados. Por exemplo, Para um sistema qualquer com  $N$  elétrons sendo cada elétron descrito por  $n$  funções de base, o esforço computacional para DFT é da ordem de  $n^3$ , enquanto para Hartree-Fock aumenta em  $n^4$  ou  $n^5$  [90,91,92].

### **3.12 CONJUNTO DE BASES**

Um conjunto de base na química teórica é um conjunto das funções usadas para criar os orbitais moleculares, que são expandidos numa combinação linear de tais funções com os pesos ou os coeficientes a serem determinados. Geralmente estas funções são orbitais atômicos que estão centradas em átomos [92].

Na química computacional, os cálculos químicos quânticos são executados tipicamente dentro de um conjunto finito de funções de base. Nestes casos, as funções são representadas como se fossem vetores e os componentes correspondem aos coeficientes em uma combinação linear das funções da base. Os operadores são representados então como matrizes, como uma base finita. A função de base e o

orbital atômico são usados, às vezes, permutavelmente, embora se deva notar que estas funções de base não são geralmente os orbitais atômicos exatos, mesmo que se use para corresponder ao hidrogênio como átomos, devido às aproximações e às simplificações de suas fórmulas analíticas [92].

Os conjuntos de base são funções que possuam algumas propriedades, a fim de serem comportadas no intervalo utilizado e serem contínuas. Assim, qualquer função que obedeça, entre outras, estas condições, pode servir como uma função de base. E entre as funções de base mais conhecidas estão as Funções do Tipo Slater (FTSSs) e as Funções Tipo Gaussianas (FTGSs) [93,94,95]

### **3.12.1 Funções de Base Adicionais**

As funções de base adicionais são duas, adicionais de polarização e difusas. As funções de base difusa ( $^+$ ) são muito usadas em cálculos que envolvam ânions. As funções de base são desenvolvidas para sistemas atômicos neutros. Quando são utilizados em sistemas aniônicos, a nuvem eletrônica desses sistemas apresenta uma tendência à expansão, além do que, a descrição do comportamento deste elétron adicional não foi contemplada na obtenção do conjunto de base atômica. Uma vez que a facilidade com que a distribuição eletrônica tem de se expandir está diretamente relacionada ao conjunto de base utilizado, pode-se verificar que o conjunto de base original deve ser aumentado na região de valência, ou seja, devem ser incluídas funções de base de mesmo tipo das funções já existentes, mas com expoentes que descrevam melhor a região de valência [96,97,98].

### 3.12.2 Representação de conjunto de bases

#### 3-21G

Uma alternativa sugerida por Pople [94,95] foi a de representar os diferentes grupos de funções pelo número de primitivas. Desta forma, segundo a notação sugerida por Pople, um conjunto contraído 3-21G seria a representação de um conjunto de base descontraído (6s3p) onde 3 primitivas formariam um primeiro grupo, 2 primitivas um segundo grupo e 1 primitiva um terceiro grupo. O hífen indica uma separação entre a região de valência da região mais interna. Segundo Pople, os grupos a esquerda do hífen representariam aqueles pertencentes aos orbitais próximos dos núcleos, enquanto que os grupos a direita do hífen a região de valência. A letra G colocada no final da representação da base contraída indica que esta é uma contração de funções gaussianas. [96,97,98].

#### LANL2DZ

Essa base foi desenvolvida em Los Alamos National Laboratory (LANL). O termo DZ indica que a base é duplo-Zeta. Essa base é usada extensamente nos cálculos teóricos, particularmente no estudo dos compostos ou dos conjuntos que contêm elementos pesados [99,100,101], como no caso das Ge<sup>+2</sup>-porfirina e Sn<sup>+2</sup>-porfirina. Estas funções de base foram obtidas pelo procedimento do pseudo-potencial.

Os Pseudo-Potenciais (PP), são conhecidos como os potenciais eficazes do núcleo (ECP) e são essenciais a descrever átomos com um grande número elétrons em um custo razoável. Enquanto os átomos começam maiores os elétrons do núcleo

começam mais afastados dos elétrons ativos de valência, e sua participação na ligação pode tornar-se mínima. Os elétrons do núcleo requerem um grande número de funções gaussianas porque uma função gaussiana é um modelo pobre para o orbital atômico na região do núcleo e uma descrição boa dos orbitais do núcleo é requerida para recuperar a correlação do elétron nesta região [99,100,101].

### 3.13 POLARIZABLE CONTINUUM MODEL (PCM)

O Polarizable Continuum Model (PCM) é um dos métodos de solvatação mais freqüentemente usados [102,103,104], tendo tido inúmeras variações ao longo dos anos. Tal modelo propõe tratar o soluto nas leis da mecânica quântica, enquanto o solvente é descrito como um contínuo de propriedades particulares. Nesta formulação, o soluto vem imerso neste contínuo através de uma cavidade nele aberta, construída pela interligação de esferas centradas em átomos ou grupos de átomos selecionados do soluto.

Neste modelo a energia do sistema, auto-valor do operador hamiltoniano que contém o potencial de interação soluto-solvente, tem *status* de energia livre, e se denomina energia livre em solução ( $G_{\text{sol}}$ ) [102,103]. Esta grandeza se decompõe em várias componentes, como indicado na Equação 14.

$$G_{\text{sol}} = G_{\text{eletr}} + G_{\text{cav}} + G_{\text{cav}} + G_{\text{rep-dis}} + G_{\text{MM}} \quad (14)$$

onde  $G_{\text{eletr}}$ ,  $G_{\text{cav}}$ ,  $G_{\text{rep-dis}}$  e  $G_{\text{MM}}$  são, respectivamente, as componentes eletrostática, de cavitação, de repulsão-dispersão e de movimento molecular da energia livre em solução [102,103,104].

## 4.0 METODOLOGIA

### 4.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Neste projeto foi utilizado microcomputador Quadcore, com 8Gb RAM. Como *software*, foi utilizado o pacote de cálculo de mecânica quântica *Gaussian 03W<sup>TM</sup>* e o visualizador GaussView 03.

O software *Gaussian 2003<sup>TM</sup>* [105] é um pacote de cálculo de mecânica quântica que oferece muitas possibilidades quanto à modelagem de sistemas moleculares, possuindo abordagens de cálculos como semi-empíricos, dinâmica molecular, mecânica molecular, DFT, *ab initio*, etc, sendo considerado o mais completo do mercado. Com ele é possível a simulação de diversas propriedades eletrônicas e estruturais dos mais variados sistemas moleculares em variadas estruturas e estados de transições. Entre algumas pode-se citar:

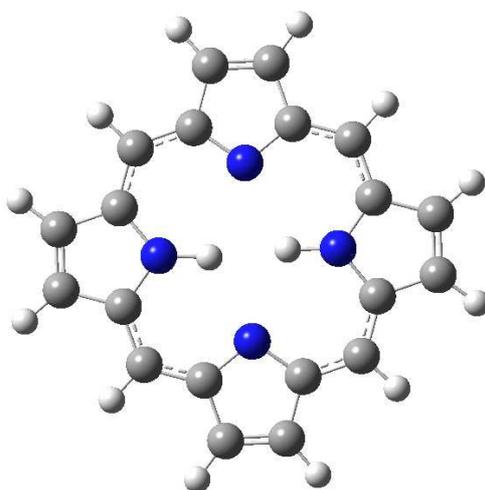
- Cargas atômicas e potenciais eletrostáticos;
- Densidade eletrônica;
- Energia molecular;
- Distâncias interatômicas;
- Freqüências vibracionais;
- Momentos de dipolo;
- Orbitais Moleculares HOMO e LUMO;
- Propriedades de RMN;
- Propriedades termoquímicas;

A simulação de sistemas moleculares pelo programa *Gaussian 03W<sup>TM</sup>* pode ser executada em estado sólido, gasoso e em solução, e em diversos estados de multiplicidade.

## 4.2 MODELO UTILIZADO

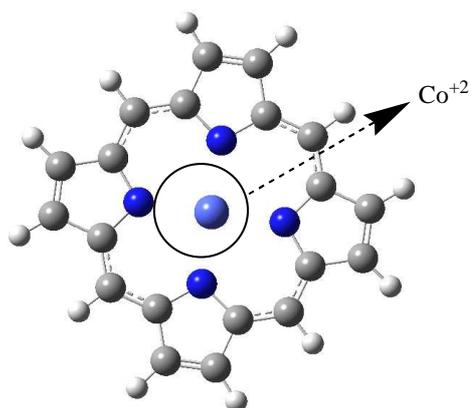
Para execução desse projeto foram utilizados três modelos para as porfirinas.

O primeiro modelo consistiu em adotar uma molécula de porfirina na sua forma reduzida, como mostra a Figura 5. Essa molécula foi desenhada na interface do programa Gaussview, depois foram feitos cálculos de otimização da molécula, na busca da conformação de mais baixa energia molecular, seguido do cálculo de energia de ponto estacionário da molécula.



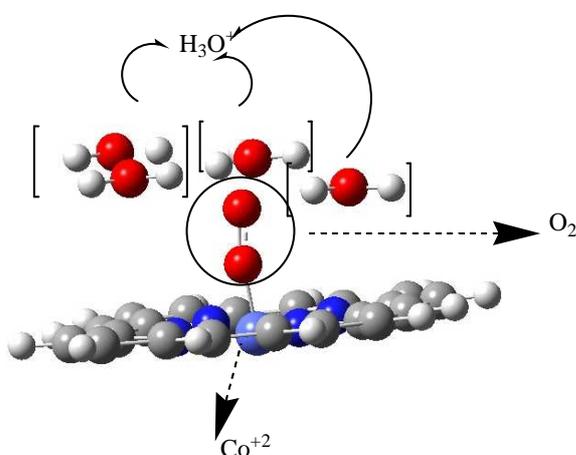
**Figura 12** – Porphirina de base livre

O segundo modelo consistiu em, após os cálculos da primeira etapa, adotar um modelo sem os dois átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios, e incluir diferentes metais de transição com seus estados de transição mais comuns, além do Si, Ge e Sn com estado de oxidação II e IV, como mostra a Figura 6. Deste modelo foram feitos os cálculos da otimização da molécula.



**Figura 13** –  $\text{Co}^{+2}$ -porfirina

O Terceiro modelo consistiu em adicionar uma molécula de  $\text{O}_2$ , 4 moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e 4 elétrons, como mostra a Figura 7. A interação do  $\text{O}_2$  de forma frontal, porque alguns trabalhos mostram que o modelo de Pauling é mais adequado para esse estudo [106,107].



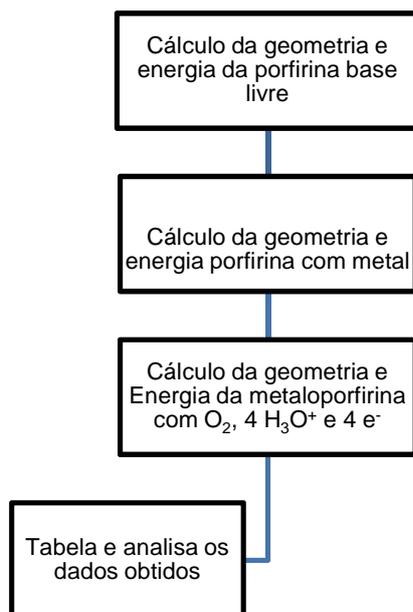
**Figura 14** –  $\text{Co}^{+2}$ -porfirina +  $\text{O}_2$  + 4 moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$

Legenda:

- Átomo de Nitrogênio
- Átomo de Oxigênio
- Átomo de Carbono
- Átomo de Hidrogênio

### 4.3 PROCEDIMENTO ADOTADO

O organograma mostrado na Figura 8, descreve de forma resumida, os passos que são utilizados no pacote de cálculo *Gaussian 2003<sup>TM</sup>* [105] da modelagem dos modelos de porfirina descritos acima.



**Figura 8** - Organograma dos procedimentos para os cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas da molécula de porfirina.

### 4.4 JUSTIFICATIVA DO MODELO ADOTADO

Utilizou-se a base *lan12dz* para descrever os metais, pois alguns átomos são considerados átomos grandes. Essa base mostrou-se adequada na descrição das porfirinas com átomos como Ge e Sn, quando comparadas a resultados experimentais.

Para os átomos de H utilizou-se a base 3-21G+ e para os átomos de O a base 6-31G+. Para os demais átomos da porfirina como C e N utilizou-se a base 3-21G. A polarização da base 3-21G<sup>+</sup> se deve ao fato de descrever melhor a interação das forças de Van der Waals.

O cálculo dos monômeros de porfirina, na utilização da eletrocatalise pode ser justificada por alguns trabalhos experimentais que apontam que é viável a utilização de metaloporfirinas e dímeros [106-113], porém não há trabalhos teóricos para o entendimento e para melhoria do processo de eletrocatalise.

Desta forma, um trabalho teórico sobre eletrocatalise com porfirinas, pode ajudar no entendimento do processo reacional eletrocatalítico, além da possibilidade de se achar metais que possam ser usados em macrociclos porfíricos para a reação de redução de oxigênio. A Tabela 1 mostra os metais utilizados neste trabalho. Foram utilizadas as multiplicidades mais baixas e os estados de oxidação mais comuns de cada elemento [114,115].

Tabela 1 - Metais utilizados nos cálculos na rotina de porfirinas.

ELEMENTO	ESTADO DE OXIDAÇÃO	MULTIPLICIDADE
Co	+2 +3	Dubleto, Singleto
Fe	+2	Singleto
Mo	+6	Singleto
Ni	+2	Singleto
Si	+2, +4	Singleto, Singleto
Ge	+2	Singleto
Sn	+2	Singleto

Dentre os metais escolhidos o Si e Ge [116] foram pouco estudados assim como Sn. Outros foram bastante estudados com porfirinas tanto do ponto de vista teórico como experimental, como é o caso do Fe [117,118], Ni [119,120] e Co [121,122].

#### 4.5 CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO E ENERGIA

O programa *Gaussian 03W<sup>TM</sup>* [105] possui várias técnicas de cálculo. No desenvolvimento desse projeto optou-se por fazer o cálculo de otimização e energia pela teoria funcional da densidade (DFT), com base *lanl2dz* para os metais.

Para simular a solvatação, foi usado modelo de polarização contínua (Polarizable continuum model – PCM), adotado a temperatura de 350 K ou 77 °C e pressão de 1 atm, condições que uma célula do tipo PEMFC pode atuar com boa umidificação do conjunto membrana-eletrodos (MEA).

O cálculo de otimização revela qual a estrutura mais estável da molécula, com menor energia e, portanto, com os melhores comprimentos de ligações, ângulos diedrais e ângulos de ligação em um mínimo local. O cálculo de energia, por sua vez, dá os dados de energia total da molécula, em um ponto estacionário, estendido às diversas propriedades eletrônicas como energia molecular, momento dipolar, distribuição de carga, mapa eletrostático, energia dos orbitais moleculares, etc.

## 5.0 RESULTADOS

### 5.1 DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS DAS METALOPORFIRINAS

As distâncias interatômicas mostram as menores distâncias do ponto estacionário da molécula. A Tabela 2 mostra que as ligações entre os átomos de nitrogênio e o metal que se encontra no anel do macrociclo não apresentam muita variação. Ao comparar as ligações entre N-M, verifica-se que a do Si<sup>+4</sup>-porfirina apresentou a menor distância e Sn<sup>+2</sup>-porfirina, com 2,296 Å, a maior. Nota-se, ainda, que existe uma variação, que corresponde a um valor de 0,458 Å, o que indica que os diferentes íons causam variações nos comprimentos das ligações entre o N-M, em torno de 20%.

Tabela 2 - Distancias médias entre nitrogênio-metal (N-M) e nitrogênio - carbono (N-C) das metaloporfirinas em angstrom (Å) e valores experimentais do nitrogênio-metal (N-M) e nitrogênio - carbono (N-C) das metaloporfirinas em angstrom (Å)

M	N-M	N-C	Experimental	Experimental
			N-M	N-C
Si <sup>+4</sup>	1,838	1,432	--	--
Si <sup>+2</sup>	2,158	1,394	--	--
Co <sup>+2</sup>	1,936	1,403	1,970	1,371 [122]
Co <sup>+3</sup>	1,916	1,415	--	--
Fe <sup>+2</sup>	1,933	1,410	--	--
Ge <sup>+2</sup>	2,211	1,392	--	--
Mo <sup>+6</sup>	2,048	1,424	--	--
Sn <sup>+2</sup>	2,296	1,392	2,276 e 2,286	1,367 e 1,378 [124]
Ni <sup>+2</sup>	1,913	1,404	1,951	1,379 [123]

No caso das ligações entre átomos de nitrogênio e carbono, observa-se uma variação muito pequena, de apenas 0,04 Å, quando se compara a maior distância (1,432 Å para Si<sup>+4</sup>-porfirina) com a menor (1,392 Å para Ge<sup>+2</sup>-porfirina e Sn<sup>+2</sup>-porfirina).

Pode-se dizer que o comprimento das ligações entre C-N são afetadas pelos diferentes íons utilizados.

Para o  $\text{Co}^{+2}$ -porfirina, obteve-se, por meio dos cálculos, uma distância de 1,936 Å entre N-M. O valor experimental, obtido por difração de raio-X, foi de 1,970 Å [122]. O valor da ligação entre N-C apresentado pelos cálculos foi de 1,403 Å, enquanto que o resultado experimental, encontrado por difração de raio-X, foi de 1,371 Å [122].

Os cálculos realizados para  $\text{Ni}^{+2}$ -porfirina forneceram o valor de 1,913 Å na distância entre M-N. Por difração de raio-X, obteve-se 1,951 Å [123]. De acordo com os cálculos, a ligação N-C apresentou um valor de 1,404 Å. Experimentalmente, o valor encontrado para esta ligação foi de 1,379 Å [123].

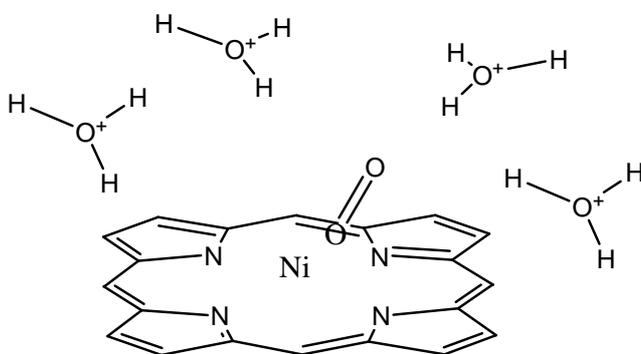
Os cálculos de  $\text{Co}^{+2}$ -porfirina e  $\text{Ni}^{+2}$ -porfirina apresentaram resultados muito próximos dos resultados experimentais, indicando que a metodologia de cálculo utilizada é satisfatória.

Em  $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina, a distância entre M-N calculada foi de 2,296 Å e seu valor experimental foi de 2,276 e 2,286 Å [124]. O valor da ligação entre N-C apresentado pelos cálculos foi de 1,392 Å, enquanto que o resultado experimental (difração de raio-X) mostrou 1,367 e 1,378 Å [124].

Os cálculos realizados com a base *lanl2dz* e com funcional *b3lyp*, mostraram-se satisfatórios, o que indica que essa base é adequada para descrever as metaloporfirinas, e estão de acordo com os resultados experimentais.

## 5.2 DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS DAS METALOPORFIRINAS COM O<sub>2</sub>, 4 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> E 4 ELÉTRONS

Nos resultados obtidos, pode-se notar que a inserção da molécula de O<sub>2</sub>, como mostra a Figura 9, não causa grandes variações entre os comprimentos de ligações entre nitrogênio-metal (N-M), quando comparados com os comprimentos sem a presença destas moléculas (Tabela 3).



**Figura 9** – Interação entre a molécula de O<sub>2</sub>, 4 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e 4 elétrons

Os valores de ligação do N-M das Ge<sup>+2</sup>-porfirina, Si<sup>+2</sup>-porfirina e Sn<sup>+2</sup>-porfirina apresentaram os maiores comprimentos de ligações, 2,211; 2,158 e 2,295 respectivamente. Esses valores mostram que os metais dessas porfirinas não estão fortemente ligados ao centro porfirínico, o que pode indicar que esses metais tenha mais facilidade para interagir com a molécula de O<sub>2</sub>.

Após a inserção da molécula de O<sub>2</sub>, a variação mais expressiva aconteceu na porfirina com Si<sup>+2</sup>-porfirina, onde a inserção do O<sub>2</sub> provocou uma diminuição do comprimento de ligação de N-M de 2,158 Å para 1,885 Å, uma diminuição de 12,65% (0,273 Å), o que indica uma maior interação entre metal e os átomos de nitrogênio,

mostrando que a interação com O<sub>2</sub> faz com que o metal fique mais ligado ao centro do macrociclo.

Tabela 3 – Distâncias médias entre metal–nitrogênio (M-N) e nitrogênio – carbono (N-C) e entre metal–nitrogênio (N-M + O<sub>2</sub>) e nitrogênio–carbono (N-C + O<sub>2</sub>) das metaloporfirinas interagindo com O<sub>2</sub> (em angstrom Å)

M	N-M	N-C	N-M + O <sub>2</sub>	N-C + O <sub>2</sub>
Co <sup>+2</sup>	1,936	1,403	1,972	1,393
Co <sup>+3</sup>	1,916	1,415	1,919	1,399
Fe <sup>+2</sup>	1,933	1,410	1,980	1,398
Ge <sup>+2</sup>	2,211	1,392	2,017	1,407
Mo <sup>+6</sup>	2,048	1,424	2,090	1,409
Sn <sup>+2</sup>	2,295	1,391	2,167	1,397
Ni <sup>+2</sup>	1,913	1,404	1,873	1,388
Si <sup>+4</sup>	1,838	1,432	1,841	1,413
Si <sup>+2</sup>	2,158	1,394	1,885	1,406

Já os comprimentos de ligações entre N-M do Ge<sup>+2</sup>-porfirina, Ni<sup>+2</sup>-porfirina, Si<sup>+2</sup>-porfirina e Sn<sup>+2</sup>-porfirina apresentaram uma diminuição dos seus comprimentos de ligações, quando comparados com as metaloporfirinas sem a molécula de O<sub>2</sub>, o que pode indicar uma maior interação entre metal e os átomos de nitrogênio. Os comprimentos de ligações entre N-M da Si<sup>+2</sup>-porfirina indicam que a interação com os átomos de oxigênio faz com os metais dessas porfirina fiquem mais presos ao centro do macrociclo (Tabela 4).

Nos comprimentos das ligações entre N-M do Co<sup>+2</sup>-poririna, Co<sup>+3</sup>-poririna, Fe<sup>+2</sup>-poririna, Mo<sup>+6</sup>-poririna, Si<sup>+4</sup>-poririna, pôde-se verificar um aumento nos comprimentos médios das ligações entre N-M, quando comparados com as metaloporfirinas sem O<sub>2</sub>. Esse aumento pode indicar que esse metais podem apresentar maior dificuldade de interagir com os átomos de oxigênio, pois este aumento é pouco significativo.

Um aumento da ligação N-M indica que o metal não está ligando fortemente ao macrociclo, indicando pouca interação com o macroclico que estabiliza o metal.

A inserção da molécula de O<sub>2</sub> nas metaloporfirinas não causou grandes variações nos comprimentos nitrogênio-carbono (N-C) quando comparados com as metaloporfirinas sem a molécula de O<sub>2</sub>, como mostra a Tabela 3.

A distância de uma ligação dupla do O<sub>2</sub> é próxima de 1,21 Å. Nos resultados obtidos, a interação do O<sub>2</sub> com as metaloporfirinas mostram valores superiores e inferiores a 1,21 Å, como mostra a tabela 4.

Os metais da Sn<sup>+2</sup>-porfirina, Co<sup>+3</sup>-porfirina, Fe<sup>+2</sup>-porfirina, Co<sup>+2</sup>-porfirina e Mo<sup>+6</sup>-porfirina usados nas metaloporfirinas para interagir com a molécula de O<sub>2</sub> fortaleceram a dupla ligação do O<sub>2</sub>, como mostra a Tabela 4. Já para Co<sup>+2</sup>-porfirina e Mo<sup>+6</sup>-porfirina os valores da ligação da molécula de O<sub>2</sub>, após a interação alteraram de forma insignificante, apresentando os valores de 1,201 e 1,200, respectivamente.

Tabela 4 - Distâncias Interatômicas em Å entre o metal-oxigenio (M-O) e oxigênio-oxigenio (O-O), após a inserção da molécula de O<sub>2</sub> com as metaloporfirinas interagindo com O<sub>2</sub> (em angstrom Å)

M	M-O	O-O
Co <sup>+2</sup>	1,532	1,201
Co <sup>+3</sup>	1,503	1,160
Fe <sup>+2</sup>	1,508	1,163
Ge <sup>+2</sup>	1,511	1,258
Mo <sup>+6</sup>	1,649	1,200
Sn <sup>+2</sup>	1,488	1,135
Ni <sup>+2</sup>	1,511	1,258
Si <sup>+2</sup>	1,377	1,223
Si <sup>+4</sup>	1,606	1,362

Os resultados obtidos da interação das metaloporfirinas com  $O_2$ , mostraram que os metais  $Si^{+2}$ -porfirina,  $Ni^{+2}$ -porfirina,  $Si^{+4}$ -porfirina,  $Ge^{+2}$ -porfirina podem enfraquecer a ligação de  $O_2$ .

O maior valor foi da metaloporfina de  $Si^{+4}$ -porfirina, que apresentou o valor de 1,362 Å. Isso pode indicar que para a reação redução de oxigênio (r.r.o.), as moléculas de  $O_2$  podem mais facilmente serem quebradas, pois suas ligações estarão mais enfraquecidas ao entrar em contato com o catalisador de platina. Este efeito pode aumentar a eficiência em PEMFC, já que um dos pontos críticos é a catálise da redução do oxigênio.

O resultado para  $Fe^{+2}$ -porfirina mostra que não há a tendência para quebra a ligação de  $O_2$ . Esses resultados estão de acordo com os resultados de C. Rovira e colaboradores [107] que mostram que monômeros de porfirina de  $Fe^{+2}$  não são tão eficazes na catálise de  $O_2$ .

Os resultados mostram que os comprimentos de ligação entre os metais da porfirina e a molécula de  $O_2$  possuem um comprimento de ligação relativamente alto (Tabela 4). A maior interação entre o metal e o  $O_2$  ocorreu com  $Si^{+2}$ -porfirina com valor do comprimento de ligação de 1,377 Å. A interação mais fraca de um metal com a molécula de  $O_2$ , ocorreu com  $Mo^{+6}$ -porfirina com comprimento de ligação no valor de 1,649 Å.

### 5.3 ANGULOS DE LIGAÇÃO

Os resultados mostram que os ângulos de ligação entre o N-M-N das metaloporfirinas, estão quase todos em torno de  $179,0^\circ$ , como mostra a Tabela 5. Isso evidencia uma grande estabilidade do ponto de vista estrutural, As exceções

encontradas são para  $\text{Ge}^{+2}$ -porfirina,  $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina,  $\text{Si}^{+4}$ -porfirina e  $\text{Si}^{+2}$ -porfirina que apresentaram ângulos ,respectivamente, de  $135,16^\circ$ ,  $128,45^\circ$ ,  $158,08^\circ$  e  $137,95^\circ$ , mostrando que esse metais estão fora do plano do centro do macrociclo.

Tabela 5 – Ângulos de ligação entre nitrogênio-metal-nitrogênio (N-M-N) e entre nitrogênio-metal-nitrogênio com a inserção do  $\text{O}_2$  (N-M-N +  $\text{O}_2$ ) e o ângulo N-M-N experimental.

M	N-M-N	N-M-N + $\text{O}_2$	N-M-N (experimental)
$\text{Co}^{+2}$	179,75	170,36	-
$\text{Co}^{+3}$	179,54	175,42	-
$\text{Fe}^{+2}$	179,54	172,78	-
$\text{Ge}^{+2}$	135,16	169,24	-
$\text{Mo}^{+6}$	179,50	175,00	-
$\text{Sn}^{+2}$	128,45	175,44	127,3
$\text{Ni}^{+2}$	179,66	169,24	179,57
$\text{Si}^{+4}$	158,08	173,03	-
$\text{Si}^{+2}$	137,95	179,19	-

Estar fora do plano pode indicar que esses metais tenham uma maior facilidade para interagir com a molécula de  $\text{O}_2$ , pois fora do centro macrociclo os metais têm mais liberdade. Neste aspecto, pode ser observado que  $\text{Ge}^{+2}$ -porfirina,  $\text{Si}^{+2}$ -porfirina e  $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina apresentaram os maiores valores de comprimentos de ligações de N-M, sendo respectivamente 2,211 Å, 2,158 Å e 2,295 Å.

As  $\text{Ge}^{+2}$ -porfirina,  $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina,  $\text{Si}^{+4}$ -porfirina e  $\text{Si}^{+2}$ -porfirina apresentaram, após a inserção da molécula de  $\text{O}_2$ , uma forte diminuição do ângulo de N-M-N, com valores de  $169,24^\circ$ ,  $175,44^\circ$ ,  $173,03^\circ$  e  $179,19^\circ$ , respectivamente. Isso pode ser um indicativo de interação do metal com a molécula de  $\text{O}_2$ , com os metais tendendo a irem para o

plano no centro do macroclico afim de se estabilizarem e adquirirem uma estrutura mais estável que se aproxime de  $180^{\circ}$ .

O resultado para o ângulo N-M-N da  $Ni^{+2}$ -porfirina mostra uma boa concordância com o resultado experimental de 179,57 [123], descrevendo de forma satisfatória as propriedades estruturais dessa metaloporfirina. O resultado para  $Sn^{+2}$ -porfirina do ângulo entre N-M-N, como mostra a Figura 10, apresentou o valor de 128,45. O valor experimental por difração de raio-X apresenta valor de 127,3 [124]. Os resultados do valor do ângulo da porfirina de  $Sn^{+2}$ -porfirina utilizando descreve de forma satisfatória as propriedades estruturais dessa metaloporfirina.

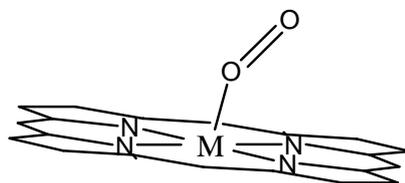
Considerando o ângulo formado entre nitrogênio-metal-oxigênio, como mostra Figura 10, os dados da Tabela 6 mostram uma variação de 84,13 a 97,17 com os oxigênios inclinados acima do metal.

Tabela 6 – Ângulos de ligação do nitrogênio-metal-oxigenio (N-M-O) e metal-oxigênio-oxigenio.

M	N-M-O	M-O-O
$Co^{+2}$	84,13	169,1
$Co^{+3}$	89,11	172,42
$Fe^{+2}$	94,11	178,04
$Ge^{+2}$	85,97	171,41
$Mo^{+6}$	89,26	173,33
$Sn^{+2}$	95,48	172,562
$Ni^{+2}$	96,0	171,41
$Si^{+4}$	87,88	170,39
$Si^{+2}$	97,17	172,26

Na Tabela 6 também são mostrados os resultados dos ângulos M-O-O. A ligação O-O é enfraquecida com um aumento no seu comprimento pela forte interação

com o metal. Segundo Yeager [61], os  $O_2$  interagem seus orbitais  $\pi$  com os orbitais  $d_z^2$  do metal. Esta interação promove uma transferência de carga em direção ao oxigênio.



**Figura 10** – Estrutura do ângulo entre N-M-N das metaloporfirinas.

Os menores ângulos de M-O-O foram das  $Si^{+4}$ -porfirina,  $Ge^{+2}$ -porfirina e  $Ni^{+2}$ -porfirina, sendo que essas metaloporfirinas apresentaram aumento nos comprimentos de ligação da molécula de  $O_2$ , com valores de 1,362, 1,258 e 1,223, respectivamente, o que mostra que quanto mais o ângulo do M-O-O estiver distante de  $180^\circ$  maior a tendência de haver um enfraquecimento da ligação da molécula de  $O_2$ .

#### 5.4 CARGAS ATÔMICAS

As cargas atômicas foram avaliadas pelo método do NBO (Nature Bond Orbitals), considerado mais eficiente que o método das cargas de Mülliken na descrição de átomos com eletronegatividades diferentes. Os resultados das cargas do NBO mostraram uma distribuição de carga homogênea, apontando para uma possível estabilidade da molécula. Essa estabilização ocorre devido ao fato dos metais retirarem elétrons do macrociclo. Isso pode ser visto, pelos resultados da Tabela 7.

A  $Si^{+2}$ -porfirina apresentou o metal com carga negativa, resultado esse que não é muito comum, pois a característica da metaloporfirinas é apresentar metais com cargas positivas.

Tabela 7 – Cargas atômicas em NBO dos diferentes metais, onde M (metal), N (as médias dos átomos de nitrogênio), C (a média dos carbonos ligados aos átomos nitrogênio).

	M	N	C
Co <sup>+3</sup>	2,263	-0,543	0,122
Co <sup>+2</sup>	0,244	-0,279	0,055
Ni <sup>+2</sup>	1,115	-0,629	0,159
Sn <sup>+2</sup>	0,213	0,209	0,135
Ge <sup>+2</sup>	0,873	-0,316	0,075
Mo <sup>+6</sup>	1,332	-0,434	0,084
Fe <sup>+2</sup>	1,311	-0,556	0,155
Si <sup>+4</sup>	2,105	-0,725	0,195
Si <sup>+2</sup>	-0,084	-0,104	-0,063

Os cálculos sugerem que os átomos de nitrogênio retiram elétrons dos átomos de carbono, como é de se esperar, devido a sua maior eletronegatividade. Os resultados mostram que os átomos de nitrogênio apresentaram distribuição de cargas bem próximas, com exceção das Co<sup>+2</sup>-porfirina e Mo<sup>+6</sup>-porfirina. As cargas nos átomos de nitrogênio nos demais metais apresentaram-se variando de -0,104 a -0,725, como pode-se ver na Tabela 7.

Os resultados mostram que os átomos de C ligados aos átomos de nitrogênio todos apresentam cargas positivas, exceto para Sn<sup>+2</sup>-porfirina, pois os átomos de nitrogênio retiram parte da carga dos carbono.

Ao se comparar os resultados da Tabela 7 com os da Tabela 8, observa-se que todos os metais tiveram suas cargas alteradas após a interação com a molécula de O<sub>2</sub>.

Tabela 8 – cargas atômicas em NBO dos diferentes metais, onde M (metal), O<sub>I</sub> (primeiro oxigênio) e O<sub>II</sub> (segundo oxigênio) N + O<sub>2</sub> (as médias dos nitrogênios) C + O<sub>2</sub> (as médias dos carbonos ligados aos átomos de nitrogênios).

	M	O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	N + O <sub>2</sub>	C + O <sub>2</sub>
Co <sup>+2</sup>	1,656	-0,294	-0,095	-0,166	0,031
Co <sup>+3</sup>	0,019	-0,406	-0,498	-0,470	0,150
Ni <sup>+2</sup>	-0,227	0,260	0,442	-0,676	0,051
Sn <sup>+2</sup>	2,307	-0,578	-0,553	-1,383	0,156
Ge <sup>+2</sup>	0,799	0,450	0,957	-0,810	0,139
Mo <sup>+6</sup>	1,398	-0,130	-0,516	-0,530	0,108
Fe <sup>+2</sup>	-1,063	-1,096	-0,842	-0,689	0,173
Si <sup>+2</sup>	1,397	-0,443	-0,295	-0,380	0,014
Si <sup>+4</sup>	2,134	-0,588	-0,359	-0,622	0,085

Co<sup>+2</sup>-porfirina e Si<sup>+2</sup>-porfirina foram as porfirinas em que os metais sofreram maior oxidação após a interação com a molécula de O<sub>2</sub>. Na Co<sup>+2</sup>-porfirina o metal sofreu oxidação de 0,244 para 1,656, enquanto a Si<sup>+2</sup>-porfirina o metal foi de -0,084 para 1,397. Como já foi mencionado, isto indica a interação entre o metal e a molécula de O<sub>2</sub>, Com a molécula de O<sub>2</sub> tendo sua ligação enfraquecida após a interação com metal.

Em todas as porfirinas existe variação nos valores das cargas dos átomos de carbono e nitrogênio devido a interação da molécula de O<sub>2</sub> (Tabela 8), mostrado que o enfraquecimento da ligação depende não só da interação com metal, mas de todo macrociclo, e que as posições dos carbonos substituintes podem participar de forma decisiva no processo de eletrocatalise.

Os resultados mostram que após a interação com as metaloporfirinas, a molécula de O<sub>2</sub> apresentou alteração de carga quando se compara as Tabelas 8 e 9, indicando que há interação efetiva entre as metaloporfirinas e a molécula de O<sub>2</sub>.

A molécula de O<sub>2</sub> apresentou maior enfraquecimento de ligação para a molécula de O<sub>2</sub> após a interação com Si<sup>+4</sup>-porfirina, sendo que os átomos de oxigênio passaram de carga 0.0497 (O<sub>I</sub>) e -0.0960 (O<sub>II</sub>) para -0,588 e -0,359, respectivamente, o que pode indicar maior facilidade no processo de eletrocatalise.

O mesmo fato pode ser observado para Co<sup>+2</sup>-porfirina, Co<sup>+3</sup>-porfirina, Mo<sup>+6</sup>-porfirina, Fe<sup>+2</sup>-porfirina e Si<sup>+2</sup>-porfirina, após a interação com a molécula de O<sub>2</sub>, os átomos de O<sub>2</sub> apresentaram um acréscimo na carga negativa.

### 5.5 EFEITO DOADOR-RECEPETOR

Esta análise foi realizada examinando todas as interações possíveis entre orbitais doadores receptores de elétrons, sendo feito o cálculo de sua importância energética pela teoria de perturbação de 2-ordem.

Para cada doador NBO (i) e receptor NBO (j), a energia de estabilização  $E(2)$  associada com a deslocalização  $i \rightarrow j$ , onde  $q_i$  é a ocupação orbital doador,  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  são energias dos orbitais e  $F(i, j)$  é o elemento de matriz diagonal de NBO Fock.

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i, j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (15)$$

Nas metaloporfirinas estudadas, os cálculos mostram que as ligações que estabilizam as porfirinas envolvem ligações  $\pi$  ligante e antiligante, exceto na Si<sup>+4</sup>-porfirina. Nesta porfirina foi observado que a interação mais forte que ocorre é a interação  $\eta_N \rightarrow \eta_{Si}^*$  (Tabela 9), o que mostra que o íon Si<sup>+4</sup> tem grande efeito nessa porfirina. Essa forte interação existente  $\eta_N \rightarrow \eta_{Si}^*$  pode ser um dos fatores que faz com que o comprimento da ligação entre o N-M seja o menor comprimento de 1,838 Å.

Tabela 9 - Efeito doador-receptor das metaloporfirinas com suas transições eletrônicas.

M	Doador-Receptor
Co <sup>+2</sup>	$\Pi_{C-C} \rightarrow \Pi^*_{C-C}$
Co <sup>+3</sup>	$\Pi^*_{C-N} \rightarrow \Pi^*_{C-C}$
Sn <sup>+2</sup>	$\Pi^*_{C-N} \rightarrow \Pi^*_{C-C}$
Mo <sup>+6</sup>	$\eta_C \rightarrow \Pi^*_{C-C}$
Ni <sup>+2</sup>	$\Pi^*_{C-N} \rightarrow \Pi^*_{C-C}$
Ge <sup>+2</sup>	$\Pi_{C-C} \rightarrow \eta_N$
Fe <sup>+2</sup>	$\eta_C \rightarrow \Pi^*_{C-C}$
Si <sup>+2</sup>	$\Pi^*_{C-N} \rightarrow \Pi^*_{C-C}$
Si <sup>+4</sup>	$\eta_N \rightarrow \eta^*_{Si}$

Após a inserção da molécula de O<sub>2</sub> pode-se notar que as transições mais fortes que estabilizam as metaloporfirinas continuam aquelas que envolvem principalmente os carbonos do macrociclo porfirínico, ou seja, mesmo após a inserção da molécula de O<sub>2</sub>, a estabilização do macrociclo continua fortemente dependente dos carbonos e nitrogênios (Tabela 10).

No efeito doador-receptor envolvendo o metal e a molécula de O<sub>2</sub> observa-se interações relativamente fortes pelos valores encontrados nessa interação, variando 17,34 a 90,12 Kcal. O mesmo pode ser observado para Co<sup>+2</sup>-porfirina, Co<sup>+3</sup>-porfirina, Sn<sup>+2</sup>-porfirina, Mo<sup>+6</sup>-porfirina, Ni<sup>+2</sup>-porfirina.

Nessas porfirinas os orbitais doadores são  $\eta_O$  do oxigênio ligado ao metal e os orbitais receptores  $\eta^*$  dos metais, onde se pode afirmar que na interação existente entre os átomos de oxigênios e os metais das porfirinas há estabilização por uma transição  $\eta_O \rightarrow \eta^*_M$ , que é mais forte entre M-O.

Tabela 10- efeito doador-receptor das metaloporfirinas com inserção da molécula de O<sub>2</sub> e os valores das energias em Kcal/mol.

M	Porfina	M-O <sub>2</sub>	O-H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Co <sup>+2</sup>	$\eta_{\text{C}} \rightarrow \eta_{\text{C}}^*$ 562,31	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \eta_{\text{Co}}^*(r)$ 17,34	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 17,34
Co <sup>+3</sup>	$\eta_{\text{C}} \rightarrow \eta_{\text{C}}^*$ 530,31	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \eta_{\text{Co}}^*(r)$ 22,03	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 15,20
Sn <sup>+2</sup>	$\eta_{\text{C-C}}^* \rightarrow \eta_{\text{C-C}}^*$ 217,55	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \eta_{\text{Sn}}^*(r)$ 25,68	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 18,12
Mo <sup>+6</sup>	$\eta_{\text{C}} \rightarrow \eta_{\text{C}}^*$ 667,61	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \eta_{\text{Mo}}^*(r)$ 16,63	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 15,32
Ni <sup>+2</sup>	$\eta_{\text{C-N}} \rightarrow \Pi_{\text{C-C}}^*$ 152,92	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \eta_{\text{Ni}}^*(r)$ 45,90	$\Pi_{\text{O-O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 15,81
Ge <sup>+2</sup>	$\eta_{\text{C}} \rightarrow \eta_{\text{C}}$ 754,23	$\Pi_{\text{Ge-O}}^* \rightarrow \eta_{\text{Ge}}^*(r)$ 74,08	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 12,52
Fe <sup>+2</sup>	$\eta_{\text{C}} \rightarrow \Pi_{\text{C-N}}^*$ 255,29	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{N-Fe}}^*(r)$ 19,61	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 18,19
Si <sup>+2</sup>	$\eta_{\text{C}} \rightarrow \Pi_{\text{C-N}}^*$ 250,84	$\Pi_{\text{Si-O}}^* \rightarrow \eta_{\text{Si}}^*(r)$ 40,30	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 44,06
Si <sup>+4</sup>	$\Pi_{\text{C-C}} \rightarrow \Pi_{\text{C-C}}^*$ 113,75	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{N-Si}}^*(r)$ 90,12	$\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{H-O}}^*$ 24,32

(r)= remota ou pouco provável que ocorra

O fato do átomo de oxigênio atuar como doador e o metal atuar como receptor pode ser explicado pelo fato de que quando existe uma ligação química entre o M-O, como no caso da Sn<sup>+2</sup>-porfina e Mo<sup>+6</sup>-porfina, a maior participação para formação da ligação vem do átomo de oxigênio (Tabela 10).

Na Ge<sup>+2</sup>-porfina e Si<sup>+2</sup>-porfina a transição ocorre entre  $\Pi_{\text{M-O}}^* \rightarrow \eta_{\text{M}}^*$ , sendo que nessas porfirinas houve uma ligação entre M-O, onde  $\Pi_{\text{M-O}}^*$  tende a atuar com doador e  $\eta_{\text{M}}^*$  como receptor para estabilizar a ligação existente entre o M-O. Na Si<sup>+4</sup>-porfina a transição ocorre entre  $\eta_{\text{O}} \rightarrow \Pi_{\text{N-Si}}^*$ , onde  $\eta_{\text{O}}$  atua como doador e o  $\Pi_{\text{N-Si}}^*$  como receptor. O fato do orbital  $\Pi_{\text{N-Si}}^*$  estar presente, envolvendo uma interação tão forte, pode explicar o comprimento de ligação de 1,838, o menor envolvendo N-M (Tabela 3).

Em todas as metaloporfirinas os átomos de oxigênios atuam como doadores de elétrons, o que pode ser explicado pelo fato das moléculas de  $O_2$  possuírem carga negativa (exceto  $Ge^{+2}$ -porfirina e  $Ni^{+2}$ -porfirina), com uma tendência a doar essa carga para estabilizar a molécula de  $O_2$ . Os orbitais que atuam como doadores são  $\eta$ , ou seja orbitais que não estão participando de ligações químicas (exceto  $Ge^{+2}$ -porfirina). Esses orbitais mantêm a estabilidade entre a molécula de  $O_2$  e o metais das porfirinas através da transição eletrônica entre M-O.

Os resultados observados para interação M-O, que são bem menores comparados à interação na porfirina, podem indicar que não há ligação química entre M-O, mas que os  $O_2$  estão próximos a metaloporfirina e sofrem a interação com o metal, o que pode facilitar a quebra da ligação O-O, pela ação de um outro catalisador e melhorar a cinética da reação.

No caso do efeito doador-receptor envolvendo a molécula de  $O_2$  e as moléculas de  $H_3O^+$ , foi observado que os efeitos mais fortes são os envolvendo o átomo de oxigênio que não está ligado ao metal. Com exceção na  $Ni^{+2}$ -porfirina, o átomo de oxigênio atua do doador com orbital  $\eta_O$  para  $\Pi^*_{H-O}$  do  $H_3O^+$ . Na  $Ni^{+2}$ -porfirina é observado o seguinte efeito  $\Pi_{O-O} \rightarrow \Pi^*_{H-O}$ , que revela que existe uma interação entre a molécula de  $O_2$  e as moléculas de  $H_3O^+$ .

## 5.6 CONFIGURACAO ELETRONICA

De acordo com os resultados da Tabela 11, todos os metais apresentaram deficiência de elétrons no orbital "s". A mesma tendência é observada quando se adiciona  $O_2$  ao sistema (Tabela 12). Entretanto, deve-se ressaltar que nas possíveis

ligações a participação será mais efetiva para os orbitais “p” e “d” dos metais e “p” do oxigênio, como pode ser observado na Tabela 12 para a maior variação na configuração destes orbitais.

Os metais  $\text{Sn}^{+2}$  e  $\text{Si}^{+2}$  apresentaram deficiência de elétrons nos orbitais, mas não tão acentuada como nos outros metais apresentados. Os orbitais s do  $\text{Sn}^{+2}$  e  $\text{Si}^{+2}$  apresentaram configuração de 1,74 e 1,73, respectivamente. A deficiência mais acentuada ocorreu na metaloporfirina de  $\text{Co}^{+3}$  onde o orbital s apresenta a configuração de 0,23.

Tabela 11 – Configuração eletrônica dos metais das metaloporfirinas.

M	Configuração
$\text{Co}^{+3}$	$[\text{core}]4\text{S}^{(0.23)}3\text{d}^{(6.46)}4\text{d}^{(0.01)}5\text{p}^{(0.04)}$
$\text{Co}^{+2}$	$[\text{core}]4\text{S}^{(0.32)}3\text{d}^{(7.18)}4\text{p}^{(0.04)}4\text{d}^{(0.01)}$
$\text{Sn}^{+2}$	$[\text{core}]5\text{S}^{(1.74)}5\text{p}^{(2.02)}6\text{p}^{(0.02)}$
$\text{Fe}^{+2}$	$[\text{core}]4\text{S}^{(0.25)}3\text{d}^{(6.37)}4\text{d}^{(0.01)}5\text{p}^{(0.05)}$
$\text{Ni}^{+2}$	$[\text{core}]4\text{S}^{(0.39)}3\text{d}^{(8.44)}5\text{p}^{(0.04)}$
$\text{Ge}^{+2}$	$[\text{core}]4\text{S}^{(1.09)}4\text{p}^{(2.02)}5\text{p}^{(0.02)}$
$\text{Mo}^{+6}$	$[\text{core}]5\text{S}^{(0.25)}4\text{d}^{(4.26)}5\text{p}^{(0.01)}5\text{d}^{(0.02)}6\text{p}^{(0.12)}$
$\text{Si}^{+2}$	$[\text{core}]3\text{S}^{(1.73)}3\text{p}^{(2.34)}4\text{p}^{(0.02)}$
$\text{Si}^{+4}$	$[\text{core}]3\text{S}^{(0.70)}3\text{p}^{(1.19)}$

\*Core- camada mais interna

Os resultados mostram que após inserção da molécula de  $\text{O}_2$ , os orbitais s de valência dos metais praticamente não alteraram suas configurações eletrônicas, como pode-se ver nas Tabelas 11 e 12. Isso pode indicar que numa possível ligação química entre o metal e o átomo de oxigênio esse orbital não participe de forma efetiva na interação.

Nos metais após a inserção da molécula de  $\text{O}_2$ , notou-se que tanto o aumento de carga, como diminuição de cargas, acontece quase que exclusivamente nos orbitais

$p$  e  $d$  dos metais, mostrando que numa possível ligação são esses orbitais que serão usados.

Analisando a configuração eletrônica das moléculas de  $O_2$  nota-se, que os orbitais  $2s$  de todos os átomos oxigênio apresentaram configuração eletrônica variando 1,51 a 1,97, enquanto os orbitais  $2p$  dos átomos de oxigênio apresentaram uma maior variação na sua configuração eletrônica, variando 2,76 a 5,91, demonstrando que uma possível ligação química acontece quase que exclusivamente nesses orbitais.

Tabela 12 – Configuração eletrônica dos metais das metaloporfirinas e do primeiro átomo de oxigênio ( $O_I$ ) e do segundo átomo de oxigênio ( $O_{II}$ ).

	M	$O_I$	$O_{II}$
$Co^{+3}$	[core]4S <sup>(0.38)</sup> 3d <sup>(8.49)</sup>	[core]2S <sup>(1.74)</sup> 2p <sup>(4.97)</sup>	[core]2S <sup>(1.74)</sup> 2p <sup>(4.97)</sup>
$Co^{+2}$	[core]4S <sup>(0.85)</sup> 3d <sup>(9.88)</sup> 4p <sup>(0.49)</sup>	[core]2S <sup>(1.81)</sup> 2p <sup>(5.19)</sup>	[core]2S <sup>(1.85)</sup> 2p <sup>(4.97)</sup>
$Sn^{+2}$	5S <sup>(0.62)</sup> 5p <sup>(1.06)</sup>	[core] 2S <sup>(1.52)</sup> 2p <sup>(5.02)</sup>	2S <sup>(1.69)</sup> 2p <sup>(4.83)</sup>
$Fe^{+2}$	[core]4S <sup>(0.36)</sup> 3d <sup>(8.62)</sup>	[core]2S <sup>(1.79)</sup> 2p <sup>(5.24)</sup>	[core]2S <sup>(1.78)</sup> 2p <sup>(5.03)</sup>
$Ni^{+2}$	[core]4S <sup>(0.40)</sup> 3d <sup>(9.72)</sup>	[core]2S <sup>(1.76)</sup> 2p <sup>(2.76)</sup>	[core]2S <sup>(1.76)</sup> 2p <sup>(3.78)</sup>
$Ge^{+2}$	[core]4S <sup>(1.37)</sup> 4p <sup>(1.83)</sup>	[core]2S <sup>(1.44)</sup> 2p <sup>(4.08)</sup>	[core]2S <sup>(1.65)</sup> 2p <sup>(3.33)</sup>
$Mo^{+6}$	[core]5S <sup>(0.25)</sup> 4d <sup>(4.32)</sup>	[core]2S <sup>(1.54)</sup> 2p <sup>(4.58)</sup>	[core]2S <sup>(1.76)</sup> 2p <sup>(4.74)</sup>
$Si^{+2}$	[core]3S <sup>(1.02)</sup> 3p <sup>(1.58)</sup>	[core]2S <sup>(1.58)</sup> 2p <sup>(4.87)</sup>	[core]2S <sup>(1.83)</sup> 2p <sup>(4.46)</sup>
$Si^{+4}$	[core]3S <sup>(0.73)</sup> 3p <sup>(1.13)</sup>	[core]2S <sup>(1.63)</sup> 2p <sup>(4.95)</sup>	[core]2S <sup>(1.82)</sup> 2p <sup>(4.52)</sup>

Na  $Co^{+2}$ -porfirina, a molécula de  $O_2$  apresentou configuração eletrônica para o primeiro átomo de oxigênio como  $2S^{(1.81)}2p^{(5.19)}$  e para segundo átomo de oxigênio como  $2S^{(1.85)}2p^{(4.97)}$ .

Quanto mais se aproximar da configuração eletrônica para o oxigênio ( $s^2p^6$ ), deve ser mais efetiva a interação M-O. Essa interação, como já observado anteriormente, deve levar a uma melhor redução do oxigênio, como pode ser observado para  $Co^{+2}$ -porfirina (Tabela 12), já que neste metal o primeiro átomo de

oxigênio, que sofre a maior interação, apresenta a configuração eletrônica mais próxima de  $s^2p^6$ .

Nota-se que nas metaloporfirinas, após a inserção da molécula de  $O_2$ , a configuração eletrônica se mostra bastante homogênea. No caso dos metais de transição, os orbitais  $d$  são os orbitais que participam em uma possível ligação. Os orbitais  $d$  do átomo molibdênio têm uma leve diferença, onde se pode observar que o orbital  $d_z$  é levemente mais preenchido que os demais. Isso é importante, pois em uma possível interação do metal e a molécula de  $O_2$  o orbital  $d_z$  é o orbital que tem forma e posição mais propicias para interagir com orbitas  $p$  dos átomos de oxigênio. Esses orbitais são os que interagem de forma direta com os orbitais do átomo de oxigênio.

Os cálculos de NBO apresentados na Tabela 14, mostram que para a inserção de  $O_2$ , não há formação de ligação química entre o  $O_2$  e os metais da  $Co^{+2}$ -porfirina,  $Co^{+3}$ -porfirina,  $Fe^{+2}$ -porfirina,  $Si^{+4}$ -porfirina e  $Ni^{+2}$ -porfirina, pois não se observa a hibridização dos orbitais do metal e da molécula de  $O_2$ . Observa –se, entretanto, que há interação e esta provoca alteração de carga e enfraquecimento da ligação do O-O.

Tabela 13 – Distribuição dos elétrons nos orbitais dos metais das metaloporfirinas e do primeiro átomo de oxigênio ( $O_I$ ) e do segundo átomo de oxigênio ( $O_{II}$ ).

	M	$O_I$	$O_{II}$
$Co^{+2}$	$(d_{xy})^{1.21} (d_{xz})^{1.96} (d_{yz})^{1.93} (d_{x^2-y^2})^{1.64} (d_z^2)^{1.72}$	$(P_x)^{1.83} (P_y)^{1.92} (P_z)^{1.20}$	$(P_x)^{1.80} (P_y)^{1.91} (P_z)^{1.24}$
$Co^{+3}$	$(d_{xy})^{0.99} (d_{xz})^{0.98} (d_{yz})^{0.99} (d_{x^2-y^2})^{0.99} (d_z^2)^{0.96}$	$(P_x)^{0.98} (P_y)^{0.99} (P_z)^{0.68}$	$(P_x)^{0.97} (P_y)^{0.96} (P_z)^{0.54}$
$Fe^{+2}$	$(d_{xy})^{1.32} (d_{xz})^{1.93} (d_{yz})^{1.94} (d_{x^2-y^2})^{1.54} (d_z^2)^{1.86}$	$(P_x)^{1.93} (P_y)^{1.98} (P_z)^{1.32}$	$(P_x)^{1.89} (P_y)^{1.95} (P_z)^{1.18}$
$Ge^{+2}$	$(P_x)^{0.43} (P_y)^{0.39} (P_z)^{0.97}$	$(P_x)^{1.31} (P_y)^{1.10} (P_z)^{1.23}$	$(P_x)^{1.35} (P_y)^{1.21} (P_z)^{1.14}$
$Mo^{+6}$	$(d_{xy})^{1.08} (d_{xz})^{0.63} (d_{yz})^{0.66} (d_{x^2-y^2})^{1.39} (d_z^2)^{0.53}$	$(P_x)^{1.64} (P_y)^{1.65} (P_z)^{1.27}$	$(P_x)^{1.79} (P_y)^{1.82} (P_z)^{1.11}$
$Sn^{+2}$	$(P_x)^{0.31} (P_y)^{0.32} (P_z)^{0.42}$	$(P_x)^{1.82} (P_y)^{1.91} (P_z)^{1.28}$	$(P_x)^{1.73} (P_y)^{1.86} (P_z)^{1.22}$
$Ni^{+2}$	$(d_{xy})^{1.98} (d_{xz})^{1.95} (d_{yz})^{1.91} (d_{x^2-y^2})^{1.98} (d_z^2)^{1.87}$	$(P_x)^{0.82} (P_y)^{0.83} (P_z)^{1.09}$	$(P_x)^{1.28} (P_y)^{1.27} (P_z)^{1.22}$
$Si^{+2}$	$(P_x)^{0.54} (P_y)^{0.55} (P_z)^{0.49}$	$(P_x)^{1.79} (P_y)^{1.86} (P_z)^{1.21}$	$(P_x)^{1.67} (P_y)^{1.77} (P_z)^{1.01}$
$Si^{+4}$	$(P_x)^{0.37} (P_y)^{0.37} (P_z)^{0.38}$	$(P_x)^{1.83} (P_y)^{1.80} (P_z)^{1.30}$	$(P_x)^{1.75} (P_y)^{1.77} (P_z)^{0.99}$

Tabela 14 – hibridização das ligações entre os metais e o primeiro átomo de oxigênio e entre os dois átomos da molécula de O<sub>2</sub>.

	M-O	O-O
Co <sup>+2</sup>	-	O <sub>I</sub> = sp <sup>4.81</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>7.03</sup> (σ) O <sub>I</sub> = (53,14%) e O <sub>II</sub> = (46,96%)
Co <sup>+3</sup>	-	O <sub>I</sub> = sp <sup>3.61</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>3.15</sup> (σ) O <sub>I</sub> = (49,64%) e O <sub>II</sub> = (50,36%)
Sn <sup>+2</sup>	M = sp <sup>3.59</sup> e O = sp <sup>0.43</sup> M = (5,86%) e O = (94,14%)	O <sub>I</sub> = sp <sup>1.91</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>2.79</sup> (σ) O <sub>I</sub> = (51,02%) e O <sub>II</sub> = (48,98%)
Fe <sup>+2</sup>	-	O <sub>I</sub> = sp <sup>3.77</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>4.19</sup> (σ) O <sub>I</sub> = (54,48%) e O <sub>II</sub> = (45,52%)
Ge <sup>+2</sup>	M = sp <sup>1.88</sup> e O = sp <sup>0.60</sup> M = (14,84%) e O = (85,16%)	O <sub>I</sub> = sp <sup>57.65</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>99.99</sup> (π) O <sub>I</sub> = (45,66%) e O <sub>II</sub> = (54,34%)
Mo <sup>+6</sup>	M = sp <sup>0.01</sup> e O = sp <sup>64.67</sup> M = (17,73%) e O = (82,27%)	O <sub>I</sub> = sp <sup>2.54</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>4.19</sup> (σ) O <sub>I</sub> = (54,81%) e O <sub>II</sub> = (45,89%)
Ni <sup>+2</sup>	-	O <sub>I</sub> = sp <sup>17.09</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>17.78</sup> (π) O <sub>I</sub> = (40,97%) e O <sub>II</sub> = (59,03%)
Si <sup>+2</sup>	M = sp <sup>3.63</sup> e O = sp <sup>0.62</sup> M = (17,96%) e O = (82,04%)	O <sub>I</sub> = sp <sup>1.98</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>6.36</sup> (σ) O <sub>I</sub> = (55,64%) e O <sub>II</sub> = (44,46%)
Si <sup>+4</sup>	-	O <sub>I</sub> = sp <sup>3.09</sup> e O <sub>II</sub> = sp <sup>7.03</sup> (σ) O <sub>I</sub> = (57,17%) e O <sub>II</sub> = (42,83%)

Na Si<sup>+2</sup>-porfirina, Sn<sup>+2</sup>-porfirina, Ge<sup>+2</sup>-porfirina e Mo<sup>+6</sup>-porfirina, observa-se que há uma ligação formada entre o M-O. A hibridização revela que a maior contribuição é do átomo de oxigênio. Isto significa que os oxigênios estão mais presos ao metal.

Portanto, o uso de metaloporfirinas em conjunto com outros catalisadores deve favorecer a redução de oxigênio, visto que as metaloporfirinas podem aglutinar moléculas de O<sub>2</sub> e enfraquecerem suas ligações. Isto deve levar a dois resultados, facilitar a reação no catalisador com a diminuição dos efeitos causados por transporte de massa e facilitar a reação em si, devido ao enfraquecimento da ligação O-O na metaloporfirina.

## 5.7 ENERGIA DOS ORBITAIS

As diferenças de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, a 350K e tendo como água como solvente, podem ser vistas nas Tabelas 15 e 16, e nos Gráficos 1 e 2.

Os valores de energia para os orbitais HOMO, quanto para os orbitais LUMO, são próximas entre si, que é uma das características das metaloporfirinas.

Tabela 15– Energias dos orbitais HOMOs e LUMOs das metaloporfirinas em a.u.

	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
Fe <sup>+2</sup>	-0,1873	-0,1873	-0,1862	-0,0897	-0,0897	-0,0524
CO <sup>+2</sup>	-0,2060	-0,1928	-0,1927	-0,1116	-0,1065	-0,0803
Ge <sup>+2</sup>	-0,1584	-0,1503	-0,0685	-0,0118	-0,0033	0,0190
Ni <sup>+2</sup>	-0,2174	-0,2173	-0,2094	-0,1033	-0,1032	-0,0532
Si <sup>+2</sup>	-0,1677	-0,1379	-0,0982	-0,0167	-0,0166	0,0428
Si <sup>+4</sup>	-0,3131	-0,2659	-0,2557	-0,1424	-0,1424	-0,1051
Sn <sup>+2</sup>	-0,1855	-0,1416	-0,1161	-0,0313	-0,0313	0,0181
Mo <sup>+6</sup>	-0,3544	-0,3530	-0,2530	-0,2311	-0,2013	-0,1961
CO <sup>+3</sup>	-0,2345	-0,2341	-0,2283	-0,1780	-0,1314	-0,1268

Tabela 16 – Energias dos orbitais HOMOs e LUMOs das metaloporfirinas com O<sub>2</sub> + 4H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> em a.u.

	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
Si <sup>+2</sup>	-0,1557	-0,0652	-0,0630	-0,0406	-0,0356	0,0030
Si <sup>+4</sup>	-0,1794	-0,1696	-0,0903	-0,0803	-0,0726	-0,0706
Fe <sup>+2</sup>	-0,1708	-0,1677	-0,1480	-0,0875	-0,0719	-0,0584
Ge <sup>+2</sup>	-0,1110	-0,0648	-0,0591	-0,0439	-0,0394	0,0051
Ni <sup>+2</sup>	-0,0855	-0,0730	-0,0454	-0,0357	-0,0287	-0,0138
Sn <sup>+2</sup>	-0,0190	-0,0080	-0,0020	0,0150	0,0360	0,0410
Mo <sup>+6</sup>	-0,2190	-0,2130	-0,1890	-0,1190	-0,1170	-0,1090
CO <sup>+3</sup>	-0,1680	-0,1540	-0,0940	-0,0790	-0,0720	-0,0720
CO <sup>+2</sup>	-0,0883	-0,0685	-0,0472	0,0055	0,0530	0,0563

Nos gráficos 1 e 2 pode-se ver as diferenças de energia entre os HOMO-LUMO das metaloporfirinas, sem e com  $O_2$ , respectivamente. Esta distância entre estes orbitais indica a possibilidade de transição eletrônica entre os orbitais, que com a adição de  $O_2$  ao sistema é diminuída, devido a interação M-O.

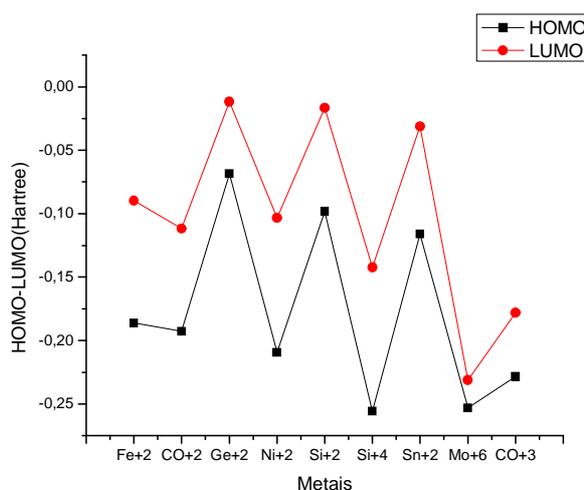


Gráfico 1 – diferença dos orbitais HOMO-LUMO das metaloporfirinas em a.u.

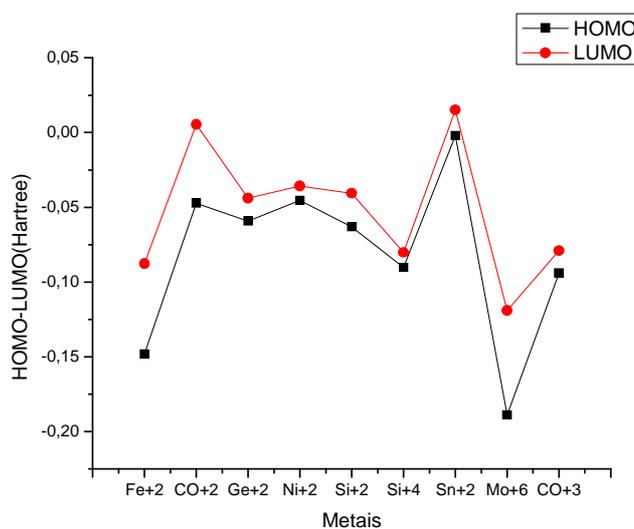


Gráfico 2 – diferença dos orbitais HOMO-LUMO das metaloporfirinas com  $O_2 + 4H_3O^+$  em a.u.

Quanto maior esta interação, mais a ligação O-O é enfraquecida para uma dissociação mais rápida na superfície do catalisador, pois o oxigênio está cataliticamente ativo. Portanto, observa-se que Ge<sup>+2</sup>-porfirina, Ni<sup>+2</sup>-porfirina, Si<sup>+2</sup>-porfirina, Sn<sup>+2</sup>-porfirina, Co<sup>+2</sup>-porfirina e Co<sup>+3</sup>-porfirina apresentaram uma diminuição do “gap” (diferença de energia entre HOMO-LUMO).

Apesar da Ge<sup>+2</sup>-porfirina, Sn<sup>+2</sup>-porfirina, Si<sup>+4</sup>-porfirina e Ni<sup>+2</sup>-porfirina terem apresentado menores diferenças entre os orbitais HOMO-LUMO, observa-se que as interações entre os metais e O<sub>2</sub> não são energeticamente favoráveis, podendo estas interações serem rompidas com facilidade por fatores que favoreçam o sistema energeticamente. Deste modo, a molécula de oxigênio terá enfraquecimento da ligação do O-O, devido ao aumento do comprimento desta ligação, e poderá reduzir-se com mais facilidade numa etapa posterior de reação.

## 5.8 ORBITAIS HOMO-LUMO

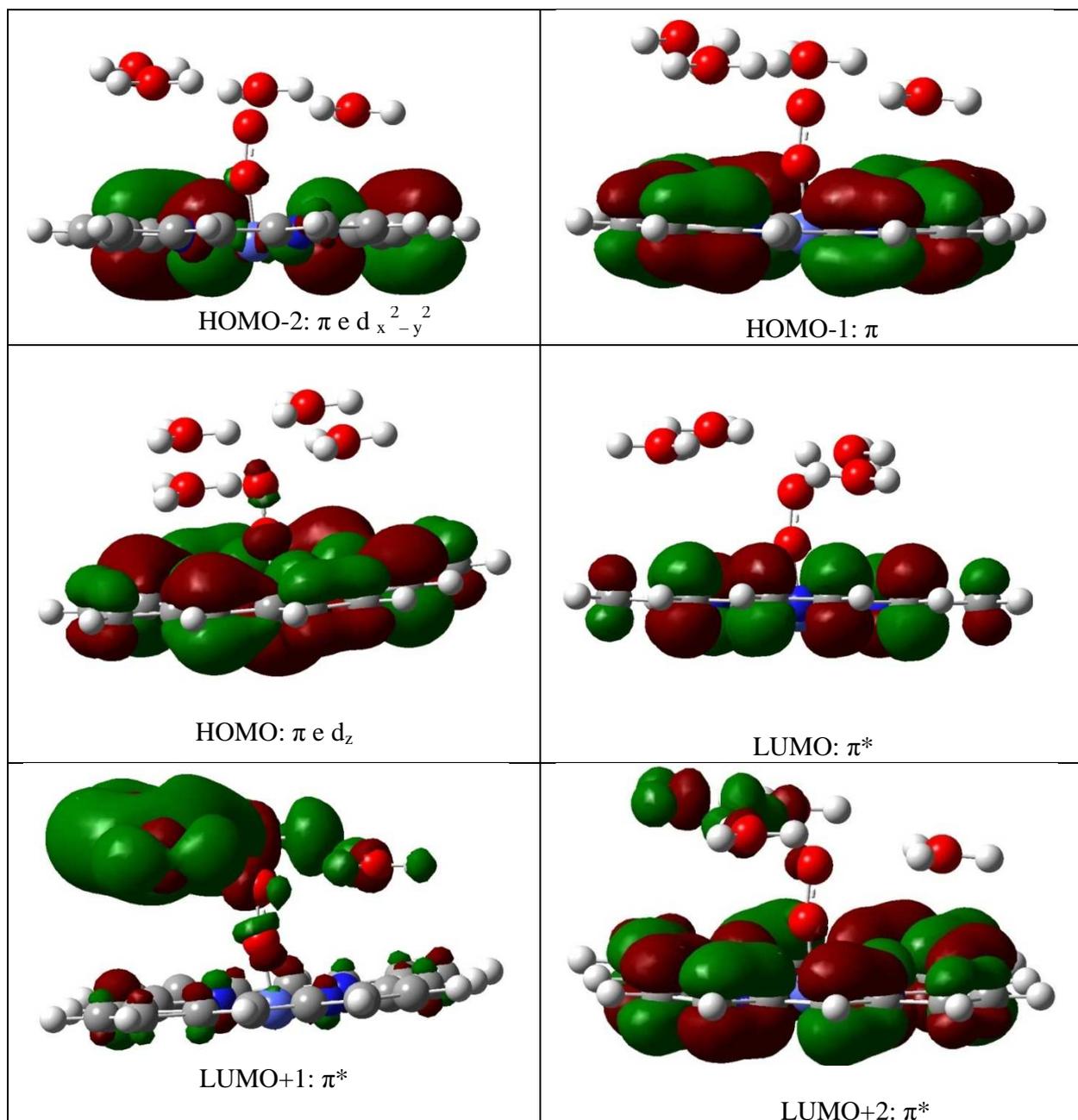
Os orbitais HOMOs (Figura 11) da Co<sup>+2</sup>-porfirina comprovam que há pouca interação entre o átomo de cobalto e os átomos da molécula de O<sub>2</sub>. Onde não se observa nesses orbitais nenhuma contribuição do átomo de cobalto e nenhuma contribuição vinda da molécula de O<sub>2</sub>.

Os orbitais LUMOs (Figura 11) apresentaram características parecidas às dos HOMOs. Onde não se observa nesses orbitais nenhuma contribuição do átomo de cobalto e nenhuma contribuição vinda da molécula de O<sub>2</sub>.

Esses orbitais comprovam que não interação entre os orbitais do átomo de cobalto e da molécula de  $O_2$ , o que explica o fato da molécula de  $O_2$  não ter apresentado uma ligação química com metal (Tabela 14) e do comprimento da molécula de  $O_2$  ter sido pouco afetado (Tabela 4).

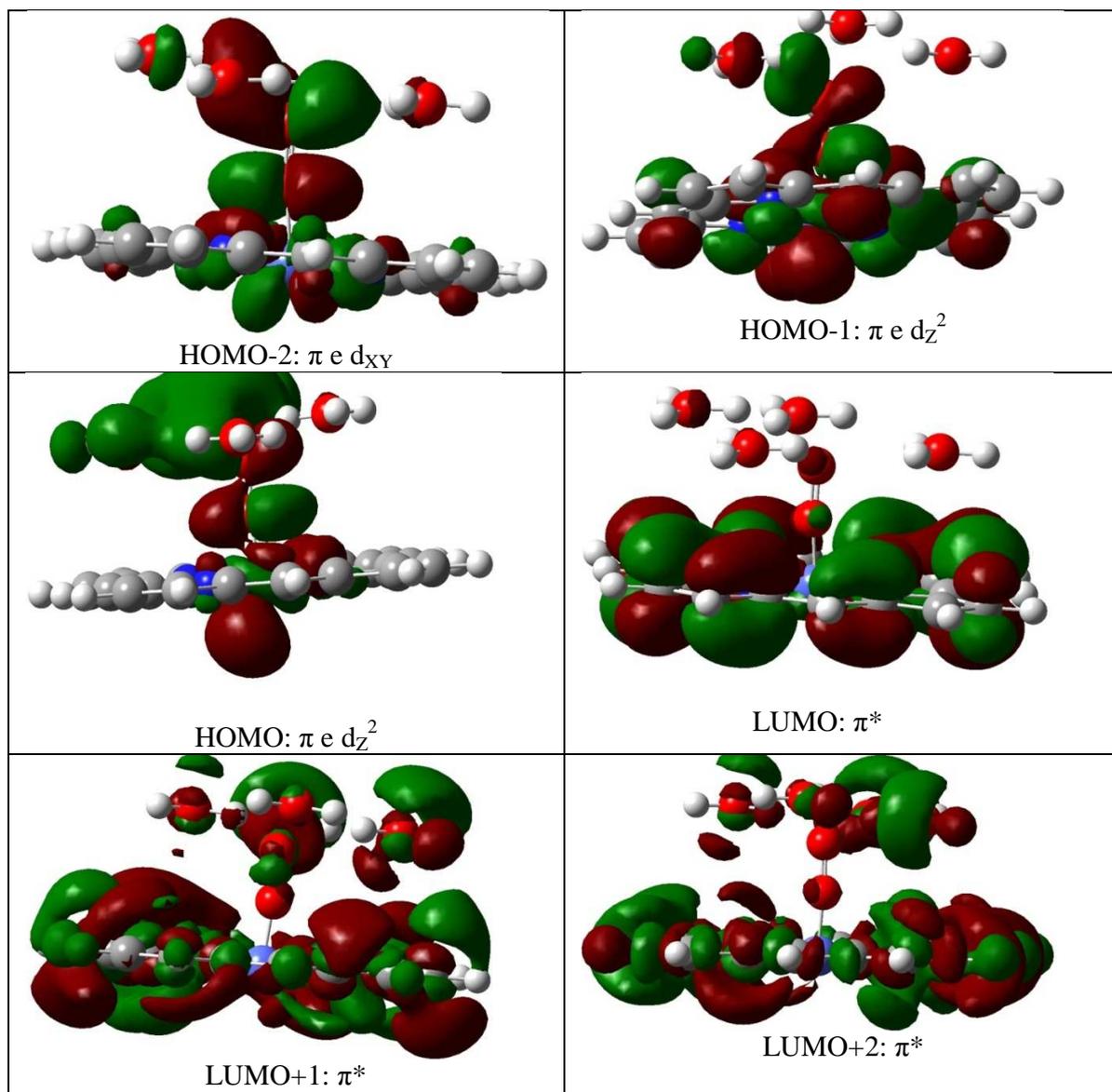
Para as figuras seguintes, a legenda abaixo foi adotada:

-  Átomo de Nitrogênio
-  Átomo de Oxigênio
-  Átomo de Carbono
-  Átomo de Hidrogênio
-  Sinal da Fase da Função de Onda
-  Sinal da Fase da Função de Onda

Figura 11 - Orbitais HOMO-LUMO da  $\text{Co}^{+2}$ -porfirina

O orbital HOMO da  $\text{Co}^{+3}$ -porfirina (Figura 12) apresentou características  $\pi$  e  $d_z^2$ , com interação entre o orbital  $d_z^2$  do átomo de cobalto e  $\pi^*P_x$  com os átomos da molécula de  $\text{O}_2$ . Isto se deve ao fato da geometria do orbital  $d_z^2$  propiciar uma interação com um orbital  $\pi^*P_x$ . O orbital HOMO-1 do  $\text{Co}^{+3}$ -porfirina apresentou características  $\pi$  e  $d_z^2$  e interações semelhantes às do orbital HOMO, enquanto que o orbital HOMO-2 apresentou características de orbital  $\pi$  e  $d_{xy}$ , onde pôde-se observar que os orbitais  $d_{xy}$  do cobalto e o orbital  $\pi^*P_x$  contribuem para sua formação, porém não houve nenhuma interação entre os mesmos. Observa-se uma grande contribuição vinda das ligações carbono-carbono.

Nos orbitais LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 (Figura 12) observou-se uma grande contribuição dos átomos de carbono e dos átomos de oxigênio da molécula de  $\text{O}_2$  e nenhuma interação entre o metal e a molécula de  $\text{O}_2$ .

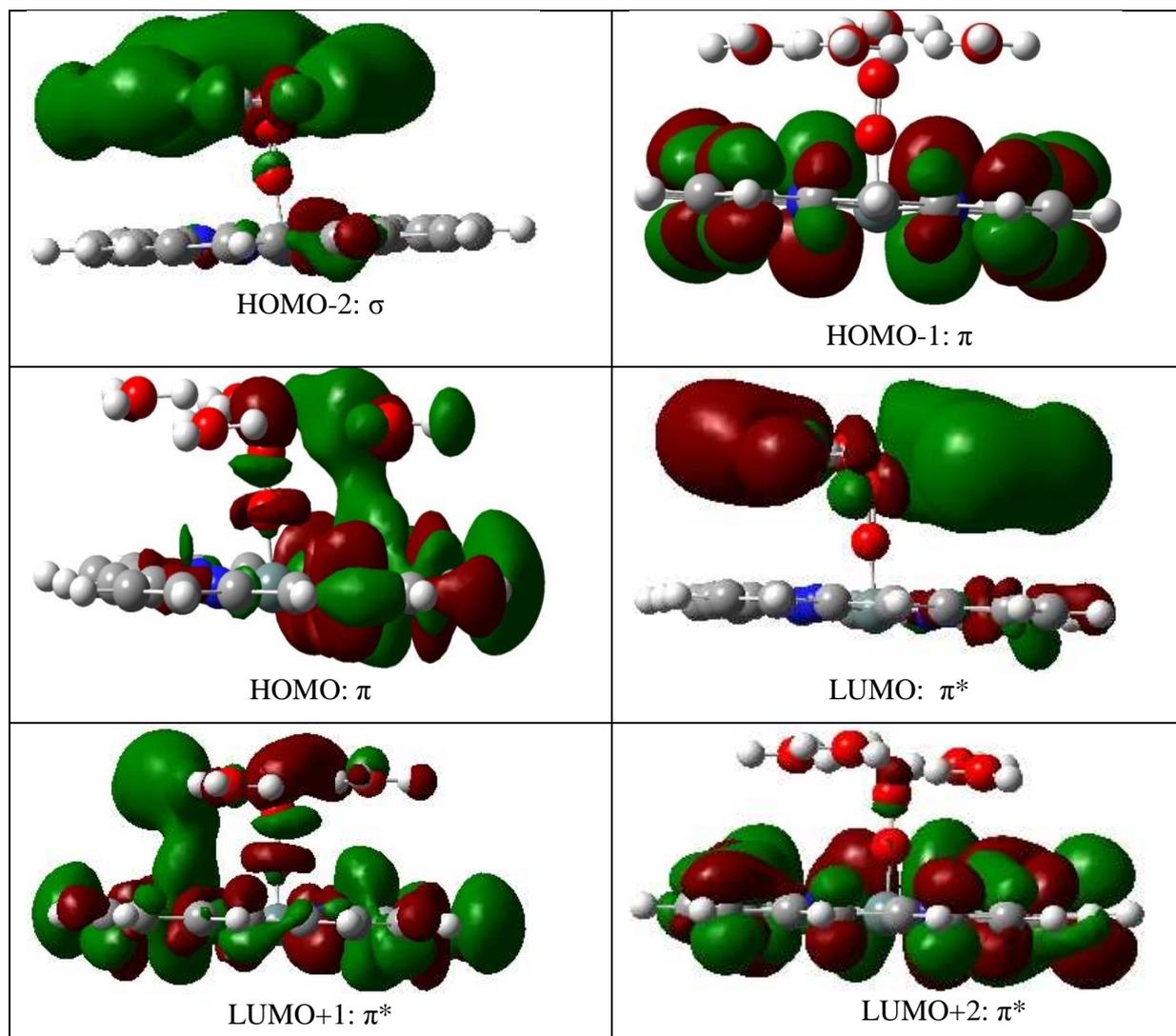


**Figura 12** - Orbitais HOMO-LUMO do Co<sup>3+</sup>-porfirina

Os orbitais HOMOs e LUMOs da  $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina (Figura 13) mostraram pouca interação entre o metal e a molécula de  $\text{O}_2$ , sendo que a maior contribuição para formação desses orbitais é oriunda das ligações carbono-carbono.

Essa pequena interação entre os orbitais dos metais e a molécula de  $\text{O}_2$  pode ajudar no processo de r.r.o, pois interação existente entre metal e a molécula de  $\text{O}_2$  facilitaria a catálise numa etapa posterior.

O efeito-doador e a hibridização confirmam a interação entre o  $\text{O}_2$  e o metal. Observou-se também que as moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  interagem com as de  $\text{O}_2$  confirmado no efeito doador-receptor. Portanto, observa-se a capacidade da  $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina em se comportar como agregador de  $\text{O}_2$ .



**Figura 13** - Orbitais HOMO-LUMO do  $\text{Sn}^{+2}$ -porfirina

O orbital HOMO da metaloporfirina (Figura 14) formada pelo  $\text{Ge}^{+2}$ -porfirina apresentou características de orbital  $\pi$ . Houve interação dos orbitais  $P_x\pi^*$  da molécula de  $\text{O}_2$  com a ligação  $\sigma$  da molécula de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Para o orbital HOMO-1, observou-se características de orbital  $\pi$  e  $\sigma$  e pôde-se notar que as moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  contribuem efetivamente para a formação do mesmo. Contudo, as moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  não interagem efetivamente com os átomos da molécula de  $\text{O}_2$ . O orbital HOMO-2 (Figura 14) apresentou características de orbital  $\pi$  e a molécula de oxigênio contribui com orbital  $P_x\pi^*$ , o qual não interage com as moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e com o átomo de germânio.

Já no orbital LUMO (Figura 14), as características observadas foram de  $\pi^*$ , com uma grande contribuição do orbital  $\eta$  vazio do germânio. No LUMO+1 (Figura 15), notou-se que sua formação vem da contribuição de  $P_y^*$  da molécula de  $\text{O}_2$ , sendo que esse orbital se apresenta como  $\pi^*$  devido às altas contribuições  $\pi^*$  adquiridas das ligações entre os átomos de carbono e nitrogênio. No orbital LUMO+2 (Figura 14), pôde-se verificar que o orbital  $P_z^*$  da molécula de  $\text{O}_2$  interage com o orbital  $\sigma$  proveniente da molécula de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , o orbital tem caráter  $\sigma$  devida à alta contribuição das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Os orbitais HOMOs mostraram interação entre o metal e a molécula de  $\text{O}_2$ , o que explica a ligação química formada entre o metal e a molécula de  $\text{O}_2$ . Observou-se ainda a interação entre  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ambos as interações devem enfraquecer a ligação O-O e ajudar a redução numa etapa posterior.

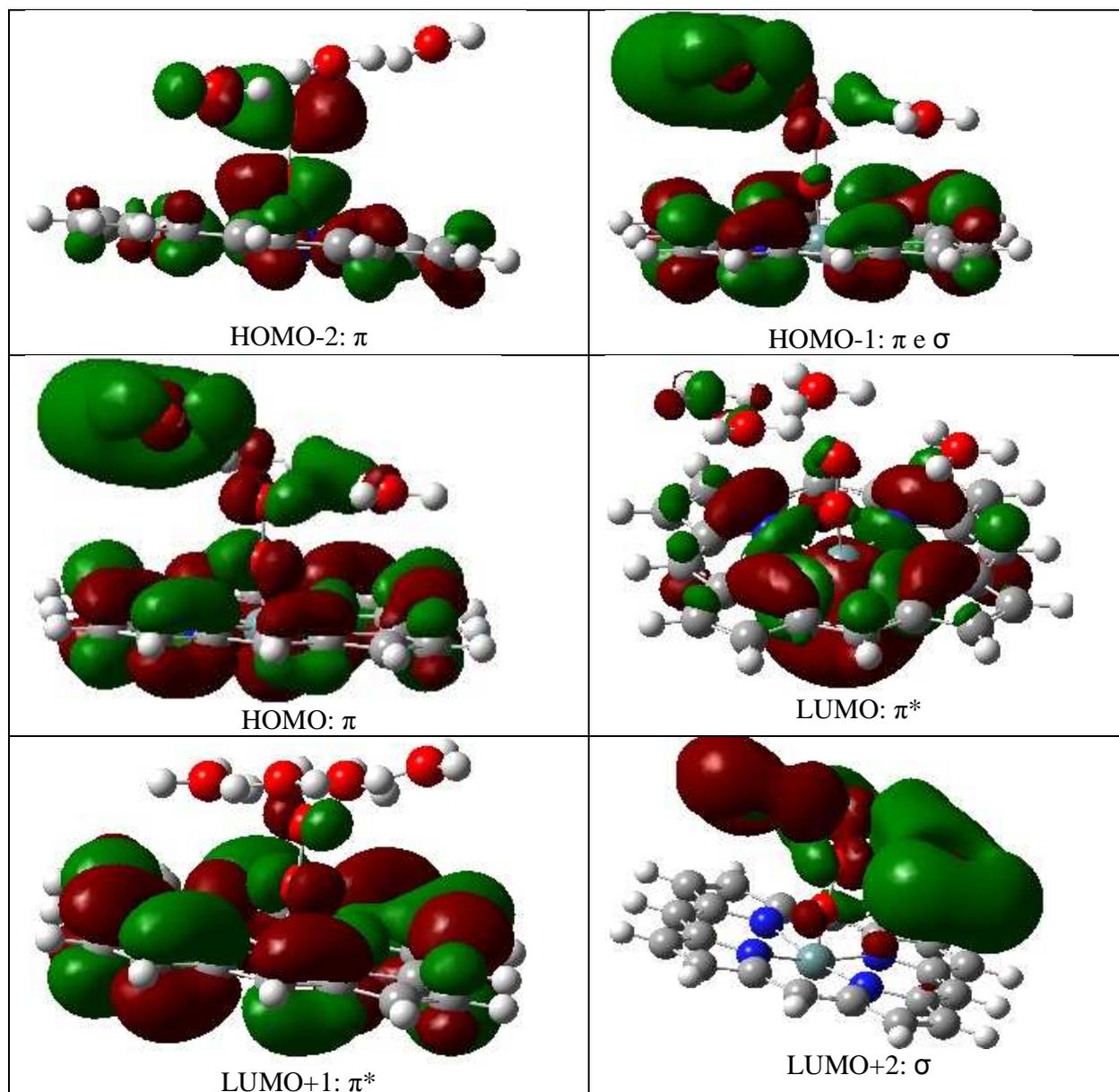
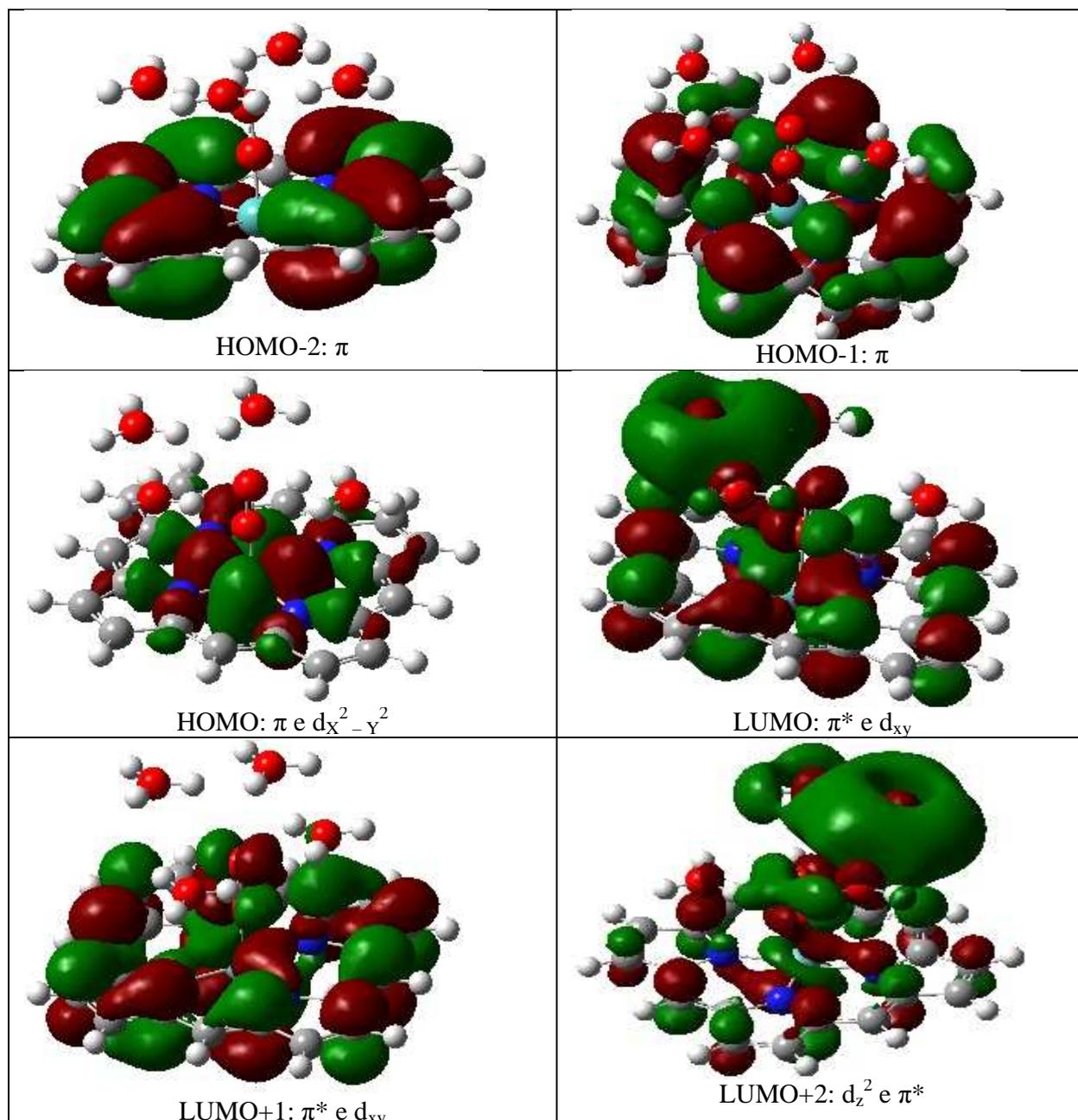


Figura 14: Orbitais HOMO-LUMO do  $\text{Ge}^{+2}$ -porfirina

No orbital HOMO da metaloporfirina de  $\text{MO}^{+6}$ -porfirina (Figura 15) verificou-se características de  $\pi$  e  $d_{x^2-y^2}$ , houve contribuição do átomo de molibdênio com o orbital  $d_{x^2-y^2}$  e nenhuma interação deste átomo com a molécula de  $\text{O}_2$ . Ambos os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 (Figura 15) apresentaram forte contribuição vindas das ligações  $\pi$  do átomo de carbono.

O orbital LUMO (Figura 15) apresentou características de orbital  $\pi^*$  e  $d_{xy}$ , o átomo de Mo contribui com o  $d_{xy}$  e a molécula de  $\text{O}_2$  com uma  $P_y^*$ , e também há uma forte contribuição das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  com ligações  $\sigma$ . No LUMO+1 (Figura 15), observou-se uma contribuição do  $d_{xy}$ , decorrente do átomo de molibdênio, e uma contribuição de  $P_z^*$  vinda da molécula de  $\text{O}_2$ . O orbital LUMO+2 (Figura 15) apresentou contribuição adquirida  $d_{xy}$  e  $P_z^*$  e esses orbitais interagem de forma ligante.

O efeito doador-receptor e a hibridização retifica a existência de uma interação forte entre o metal e a molécula de  $\text{O}_2$ , e o efeito doador-receptor confirma a interação do  $\text{O}_2$  com moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , o que poderia fazer o processo eletroquímico mais eficaz.

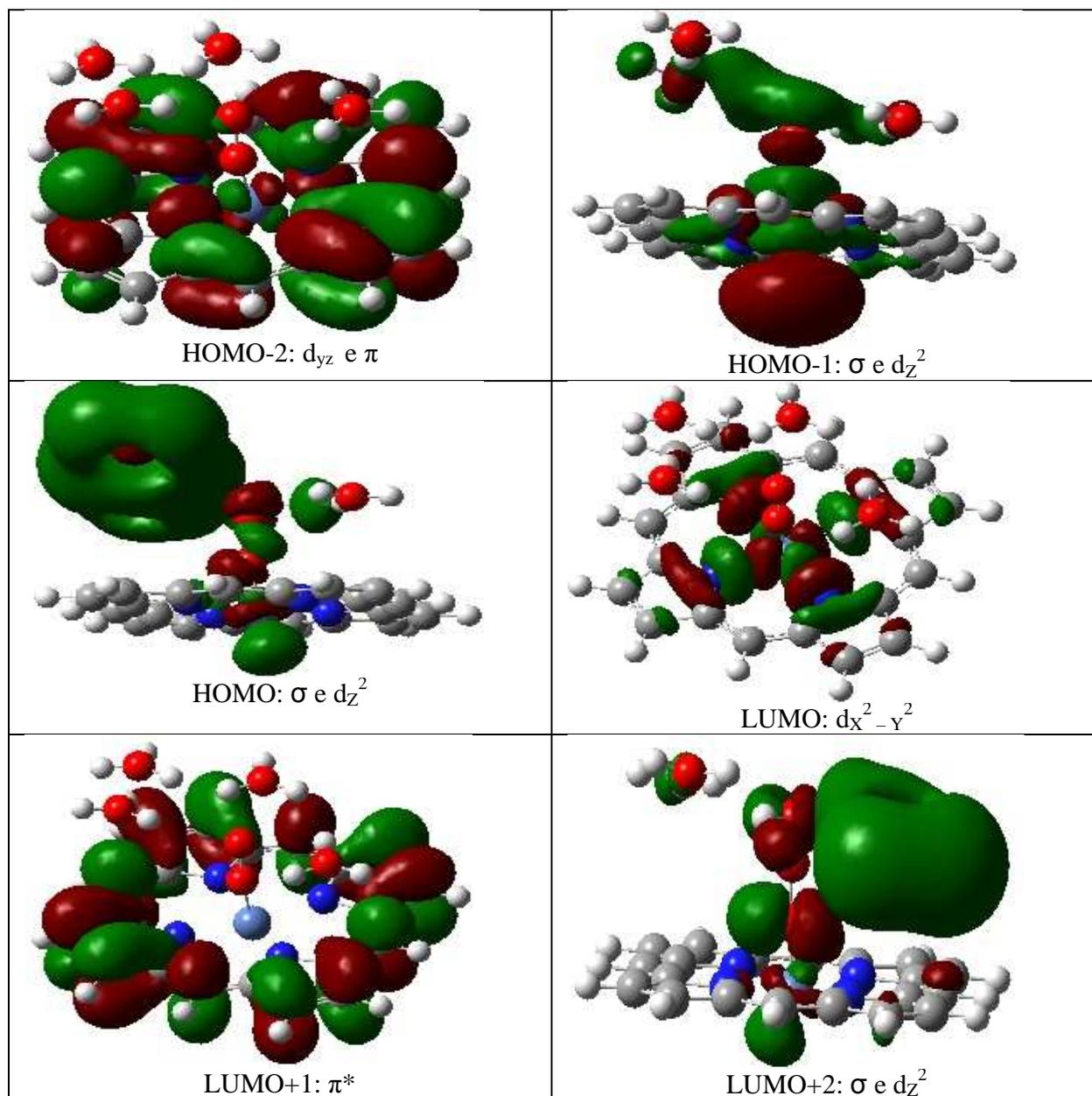


**Figura 15:** Orbitais HOMO-LUMO do  $\text{Mo}^{+6}$ -porfirina

No orbital HOMO da metaloporfirina formada de  $\text{Ni}^{+2}$ -porfirina (Figura 16), observou-se uma interação antiligante entre o átomo de níquel e a molécula de  $\text{O}_2$ . Nesse orbital, o níquel contribui com o orbital  $d_z^2$ , enquanto que a molécula de  $\text{O}_2$  contribui com orbital  $p_x^*$ . Pôde-se observar também a forte influência do  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que contribui com fortes ligações  $\sigma$  para a formação do orbital HOMO. No orbital HOMO-1 (Figura 16), verificou-se uma contribuição do níquel com o orbital  $d_z$  e  $P_x^*$  da molécula de  $\text{O}_2$  e ainda fortes contribuições das ligações  $\sigma$  vindas do  $\text{H}_3\text{O}^+$ . O orbital HOMO-2 (Figura 16) apresentou características  $\pi$ , recebendo contribuição de  $d_{yz}$  vindas do átomo de níquel e ausência de contribuição dos átomos de oxigênio da molécula de  $\text{O}_2$ .

Para o orbital LUMO (Figura 17), notou-se uma contribuição mais efetiva oriunda do átomo de níquel com  $d_x^2 - y^2$ . Não houve contribuição dos átomos de oxigênio da molécula de  $\text{O}_2$  e das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . O orbital LUMO+1 (Figura 17) é predominantemente  $\pi^*$  devido às ligações entre os átomos do carbono e nitrogênio, não havendo contribuição dos átomos de níquel e dos oxigênios do  $\text{O}_2$ . No LUMO+2 (Figura 17), observou-se uma interação antiligante entre os orbitais  $d_z^2$  do átomo de níquel e os orbitais  $p_y^*$  da molécula de  $\text{O}_2$  e também a forte contribuição  $\sigma$  das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Pode-se notar forte interação entre o  $\text{O}_2$  e a molécula de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que corrobora com resultados do efeito doador-receptor e mostra essa porfirina com possível aplicação em células a combustíveis.



**Figura 16:** Orbitais HOMO-LUMO do  $\text{Ni}^{2+}$ -porfirina

O orbital HOMO da metaloporfirina de  $\text{Si}^{+2}$ -porfirina (Figura 17) apresentou características  $\pi$ . Neste, as moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  contribuem com ligações  $\sigma$  e há uma pequena contribuição das moléculas de  $\text{O}_2$  com  $P_y^*$ . No HOMO-1 (Figura 17), verificou-se características  $\pi$ , sendo que não foi observada uma contribuição do átomo de silício. As moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  participam desse orbital com ligações  $\sigma$ , uma participação de forma efetiva interagindo com a porfirina. No HOMO-2 (Figura 17), notou-se características de  $\pi$ , com o  $\text{O}_2$  fornecendo grande participação com o orbital  $P_z^*$ . Não foi observada nenhuma interação com o átomo silício.

No orbital LUMO (Figura 17), observou-se características  $\pi^*$ , com a molécula de  $\text{O}_2$  participando desse orbital com  $P_y^*$ , onde se observa uma participação das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  com ligações  $\sigma$ . O LUMO+1 (Figura 17) apresentou características de um orbital  $\pi^*$  e uma participação antiligante do átomo de silício. O LUMO+2 (Figura 17) caracterizou-se como orbital  $\sigma$ , devido à grande influência das ligações  $\sigma$  das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , as quais possuem interação antiligante com o  $P_y^*$  da molécula de  $\text{O}_2$ .

Os orbitais HOMO-LUMO confirmam a interação forte entre o metal e a molécula de  $\text{O}_2$ , que foi mostrada no efeito doador-receptor, e que comprova a existência de uma ligação devido a hibridização dos orbitais HOMO-LUMO. Essa interação relativamente forte entre M-O pode ser muito útil para aumentar a eficiência em células a combustível, pois pode enfraquecer a ligação O-O para posterior redução e diminuir os efeitos do transporte de massa.

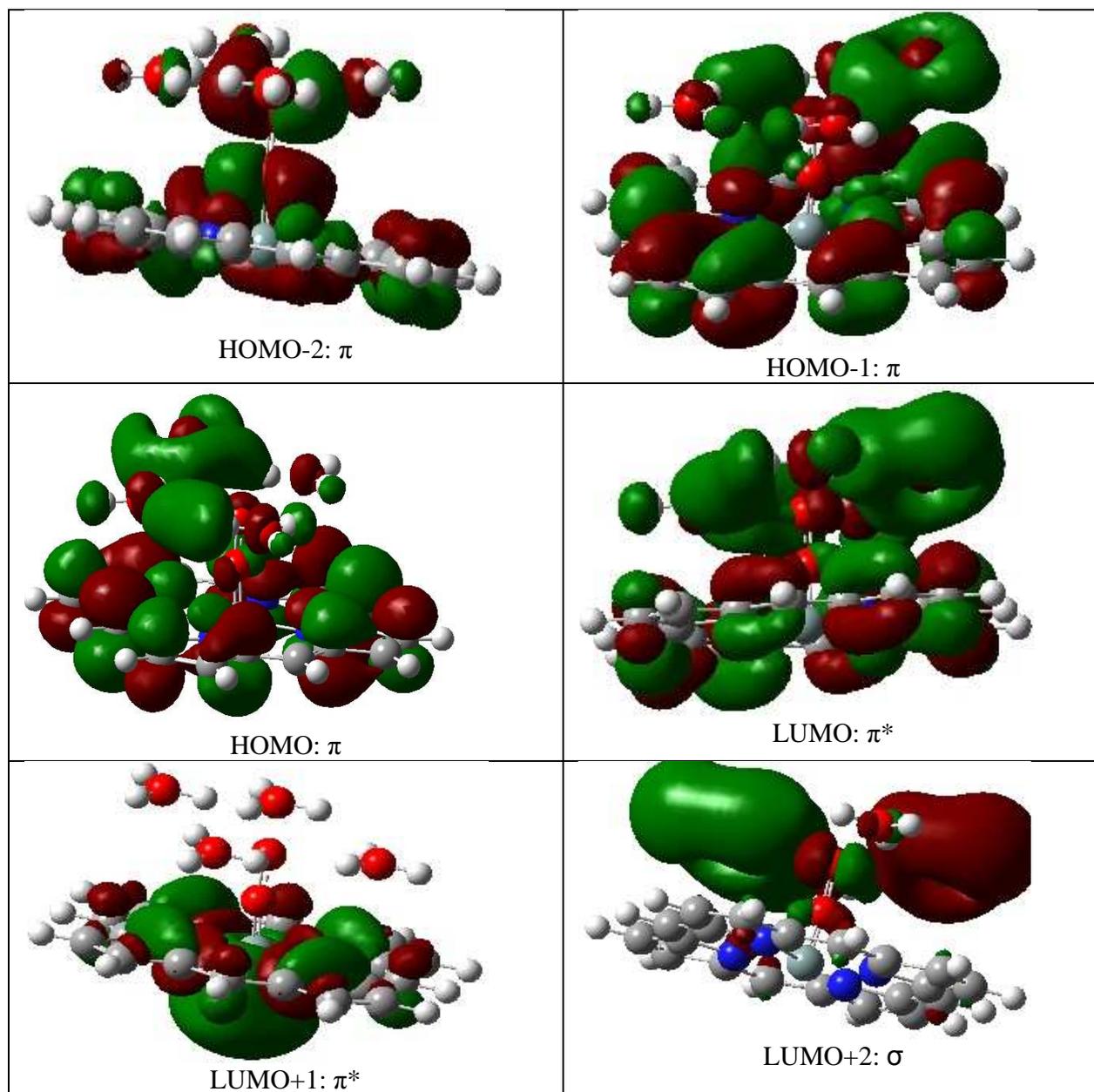


Figura 17: orbitais HOMO-LUMO do  $\text{Si}^{+2}$ -porfirina

Para a  $\text{Si}^{+4}$ -porfirina, observou-se características de  $\pi$  para o orbital HOMO (Figura 18), com influência dos orbitais  $\sigma$  das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  na sua formação.

No HOMO-1 (Figura 18), verificou-se características de  $\pi$  adquiridas das ligações entre carbono e nitrogênio, onde foi observado que a molécula de  $\text{O}_2$  contribui com os  $P_z^*$ , não havendo, no entanto, interação com os orbitais oriundos da átomo de silício. O HOMO-2 (Figura 18) apresentou as mesmas características do orbital HOMO-1 (Figura 19). Entretanto, houve uma interação antiligante com as moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

O orbital LUMO (Figura 18) apresentou características de orbital  $\pi^*$ , onde se notou que o orbital  $\eta$  do átomo de silício interage de forma antiligante com os  $p$ , decorrentes da ligação dos átomos de carbono e nitrogênio. O LUMO+1 (Figura 18) também apresentou características de  $\pi^*$ , mas pôde-se observar uma contribuição decorrente da molécula de  $\text{O}_2$  do orbital  $P_y^*$  e influência da ligação  $\sigma$  oriunda das moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . No LUMO+2 (Figura 18), observou-se características semelhantes às do LUMO+1 (Figura 18), havendo uma interação ligante com as moléculas  $\text{H}_3\text{O}^+$  e uma interação ligante com o orbital  $P_y^*$  do átomo de silício.

Os orbitais HOMO-LUMO não mostram uma forte interação entre o metal e a molécula de  $\text{O}_2$ , o que confirma a não existência de uma ligação química como mostrado na hibridização, apesar do efeito doador-receptor mostrar interação entre M-O. Isso demonstra que a molécula de  $\text{O}_2$  pode chegar ao catalisador com certa facilidade e com uma ligação enfraquecida, o que pode facilitar a quebra dessa ligação ao chegar na superfície do catalisador.

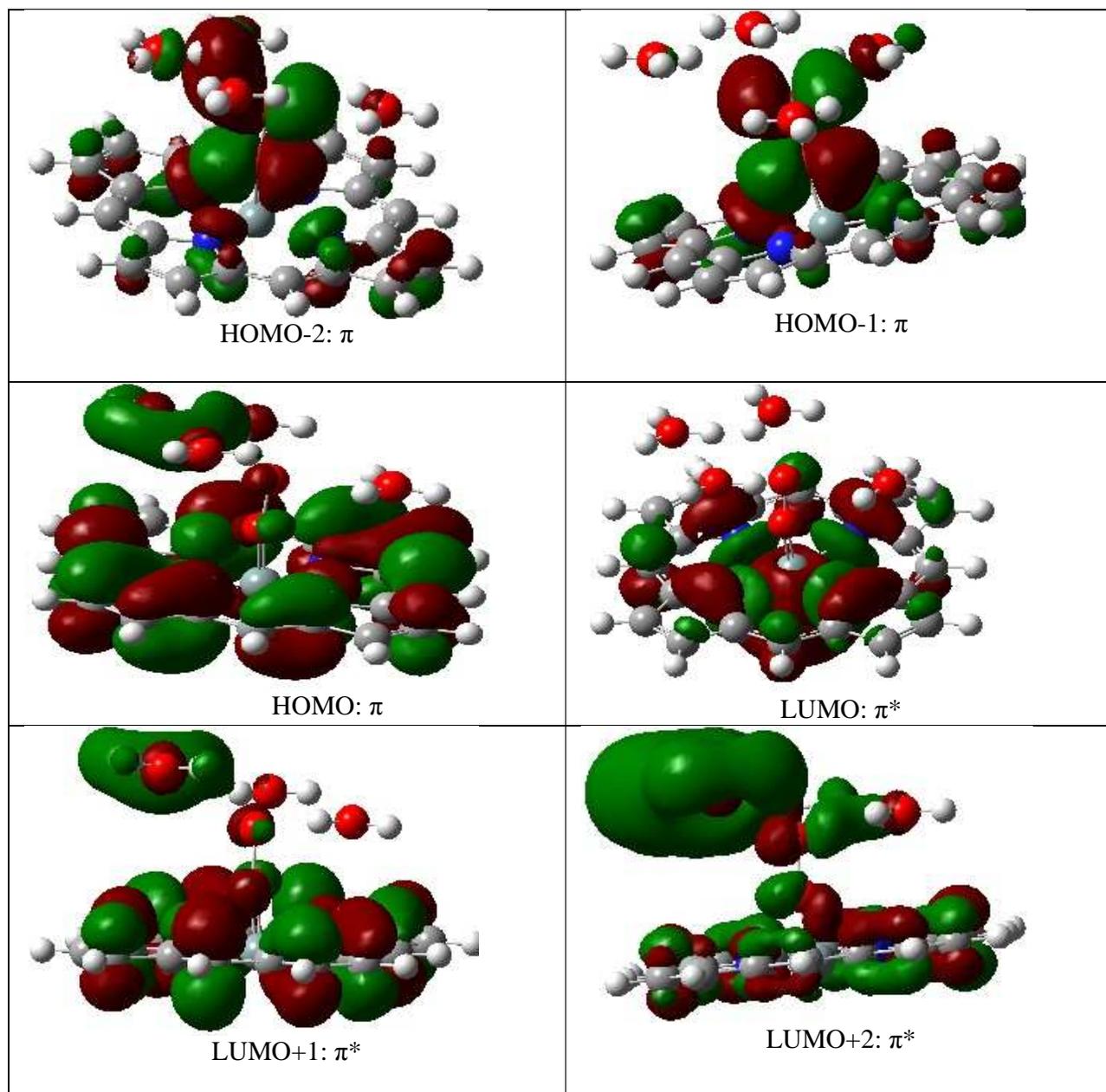


Figura 18: Orbitais HOMO-LUMO do  $\text{Si}^{+4}$ -porfirina

No orbital HOMO da metaloporfirina formada pelo átomo de ferro (Figura 19) verificou-se características  $\pi$ , com interação ligante entre o orbital  $d_z$  do átomo de ferro e  $P_x^*$  da molécula de  $O_2$ . No HOMO-1(Figura 19) as características apresentadas também foram de  $\pi$ , decorrentes das ligações dos átomos de carbono e nitrogênio. Já no orbital HOMO-2 (Figura 19), pôde-se notar uma interação antiligante com contribuição  $d_z$  do átomo de ferro e  $P_y^*$  da molécula de  $O_2$ .

Observou-se no orbital LUMO (Figura 19) características  $\pi^*$  e contribuição  $d_x^2 - d_y^2$  oriundas do átomo de ferro, não havendo contribuição da molécula de  $O_2$ . No LUMO+1(Figura 19) houve grande contribuição  $\sigma$  adquirida das moléculas de  $H_3O^+$  e a participação do orbital  $d_z$  do átomo de ferro. Fortes características de orbital  $\pi^*$  foram observadas no LUMO+2 (Figura 19) e estas são decorrentes dos átomos de carbono e dos átomos de nitrogênio.

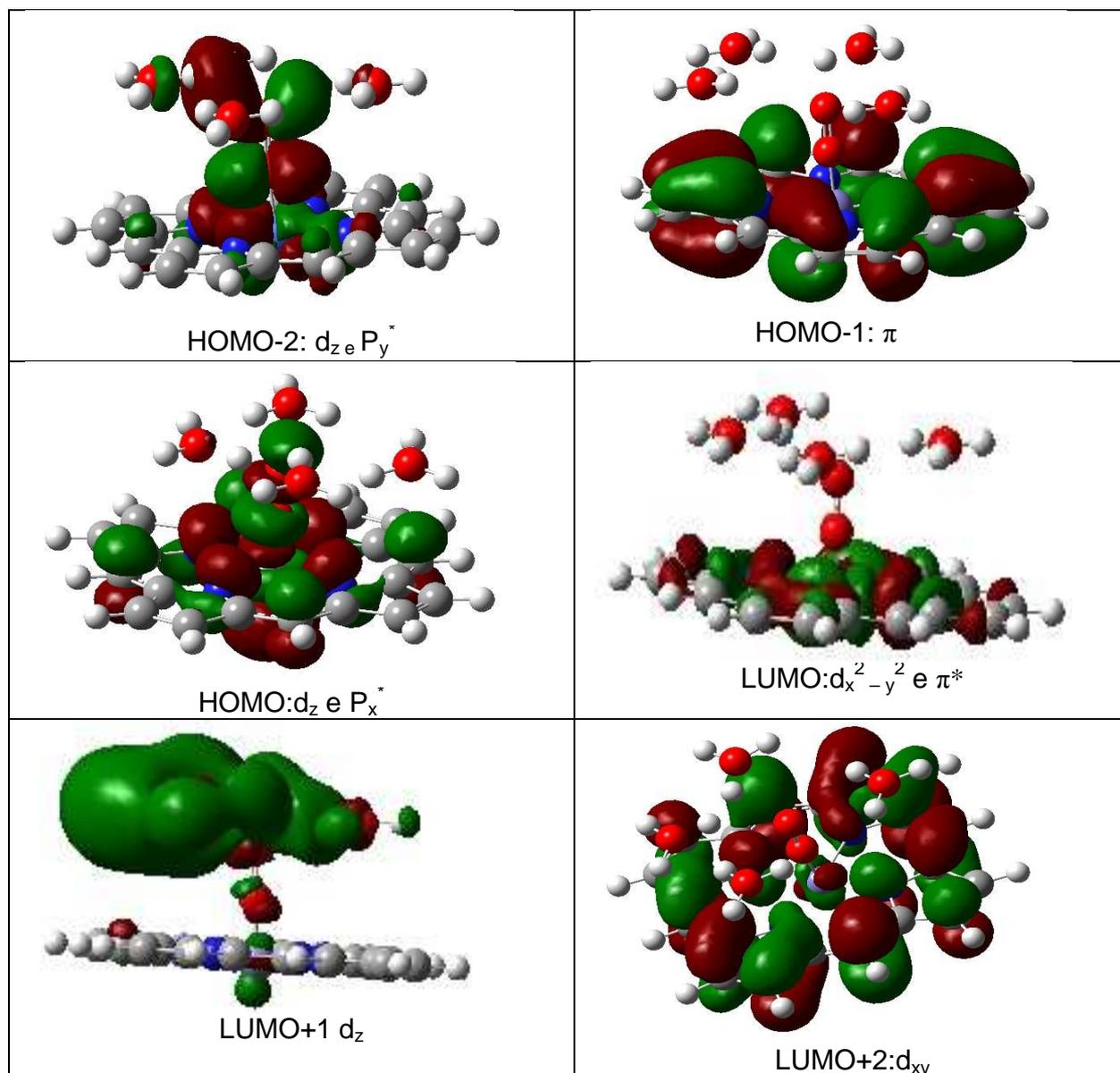


Figura 19: Orbitais HOMO-LUMO do  $Fe^{+2}$ -porfirina

## 6.0 CONCLUSÃO

O modelo químico-quântico adotado mostrou-se satisfatório para descrição da atuação das metaloporfirinas na catálise do  $O_2$ . Os resultados mostram que a  $Co^{+2}$ -porfirina,  $Co^{+3}$ -porfirina,  $Sn^{+2}$ -porfirina,  $Fe^{+2}$ -porfirina,  $Mo^{+6}$ -porfirina,  $Ni^{+2}$ -porfirina,  $Ge^{+2}$ -porfirina,  $Si^{+2}$ -porfirina e  $Si^{+4}$ -porfirina podem auxiliar no processo eletroquímico, uma vez que os resultados mostram que todas se mostram capazes de agregar a moléculas de  $O_2$ , enfraquecendo a ligação O-O para posterior redução no catalisador

Dois benefícios podem ser encontrados numa possível aplicação de metaloporfirinas em células, um que é aumento do desempenho da célula a combustível, devido a melhorar na redução do  $O_2$ , que é a reação limitante na reação global da célula combustível e outro que é a diminuição da perda por transporte de massa, já que as metaloporfirinas aglutinam  $O_2$  e permite que o  $O_2$  esteja mais próximo ao catalisador. Além disso, todas as metaloporfirinas dos metais interagiram com a molécula de  $O_2$  e a molécula de  $O_2$  mostrou interação com os íons  $H_3O^+$ .

Nesse estudo destaca-se  $Ni^{+2}$ -porfirina,  $Ge^{+2}$ -porfirina,  $Si^{+2}$ -porfirina onde estas se mostraram capazes de enfraquecer a ligação do  $O_2$  o que pode facilitar sua quebra num catalisador. Entretanto o melhor resultado obtido nesse modelo foi com  $Si^{+4}$ -porfirina, onde os resultados mostram que essa metaloporfirina é capaz de enfraquecer a ligação de  $O_2$  mais eficientemente do que das mencionadas acima. Além disso, os resultados mostraram também que ela pode atuar com aglutinador de  $O_2$ , pois a hibridização mostra que não houve uma ligação química efetiva formada entre M-O, como mostrado pela interação no efeito doador-receptor. Deve-se considerar, no entanto, que pode haver a formação de óxido de silício, altamente estável sem que

haja liberação dos átomos de oxigênio para a eletrocatalise, levando a erro na interpretação em termos da aplicação em células a combustível.

No geral, pôde-se observar a importância do macrociclo porfirínico para uma possível atuação em células a combustível do tipo PEMFC, embora não atuando como catalisador da r.r.o., mas facilitando a catálise na etapa posterior.

Do exposto, recomenda-se para estudos posteriores que se leve em consideração os efeitos da ligação M-N, o uso de substituintes na posição  $\beta$ -pirrólicas que facilitem a doação de elétrons para molécula de  $O_2$  e a interação da metaloporfirina na presença de um catalisador, a fim de que se verifique as etapas posteriores da reação de redução de oxigênio, com a formação intermediários ( $H_2O_2$ ) ou a formação direta do  $H_2O$ .

## 7.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] BAIRD, C. Química ambiental. 2<sup>o</sup> edição, Editora: bookman new York, 2002, 431.
- [2] Ticianelli E. A., Gonzalez E. R., “células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade”, *Quim. Nova*, v.12, pg. 268, 1989.
- [3] Ticianelli E. A., Camara G. A., Santos L. G. R. A., “Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio”, *Quim. Nova*, v. 28, pg. 664, 2005.
- [4]. Wendt H, Gotz M., Linardi M., “Tecnologia de células a combustível”, *Quim. Nova*, v. 23, pg. 538, 2000.
- [5] Collman J. P., “Electrode catalysis of the four-electrons reduction of oxygen to water by dicobalt face-to-face porphrin”, *J. Am. Chem. Soc.*, v 102, pg. 6027, 1980.
- [6] Barreiro E. J., Rodrigues C. R., “Modelagem Molecular: Uma ferramenta para o planejamento racional de fármacos em química medicinal”, *Quim. Nova*, v. 20, pg. 300, 1997.
- [7] Ribeiro A. A., Greca I. M., “Simulações computacionais e ferramentas de modelização em educação química; uma revisão de literatura publicada”, *Quim. Nova*, v. 26, pg. 542, 2003.
- [8] Galembeck S. E., Caramori G. F., “Qual o sitio de reação? Um experimento computacional”, *Quim. Nova*, v. 26, pg. 957, 2003.
- [9] Milgrom, L.R., *The colours of life*. 1<sup>o</sup> edição. Editora: Oxford university press, New York, 1997.
- [10] IUPAC, “Nomenclature of Tetrapyrroles” *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, N. 7, pg. 1373, 1996.
- [11] Kadish K. M., “The Porphyrin Handbook”, Academic Press, New York, 1999.
- [12] Dolphin D., “The Porphyrins”, Academic Press inc., New York, 1978.
- [13] Falk J. E., “porphyrins and metalloporphyrins”, Elsevier, New York, 1975.
- [14] Smith K., “Porphyrins and Metalloporphyrins”, Elsevier, Amsterdam, 1975
- [15] OLIVEIRA, K.M.T.; “Estudo teórico quântico comparativo de propriedades eletrônicas de monômeros e dímeros de metaloporfirinas: efeito e interação de ligantes axiais e meso-substituídos (TmPy) em monômeros de Fe e Mn, e ponte oxo em dímeros com metais da 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> series de transição” Tese de doutorado. USP 2001.

- [16] Gouterman M., "Spectra of porphyrins", *J. Mol. Spectrosc.*, v. 6, pg. 138, 1961.
- [17] Hudson R., Boyle R. W., "Strategies for selective delivery of photodynamic sensitizers to biological targets" *J. Porphyrins Phtalocyanines*, v. 8, pg. 954, 2004.
- [18] Braslavsky S. E., Muller M., Martire D. O., Porting S., Bertolotti S. G., Chakravorti S., Koç-Ewier G., Knipp B., Schaffner K., "Photophysical properties of porphycene derivatives (18 porphyrinoids)", *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.*, v. 42, pg. 79, 1998.
- [19] Ali H., Van Lier J. E., "Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers" *Chem. Rev.*, v. 99, pg. 2379, 1999.
- [20] Szeimies R. M., Calzavara-Penton P.G., Karrer S., Ortel B., Landthaler M., "Topical photodynamic therapy in dermatology" *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.*, v. 36, pg. 213, 1996.
- [21] Bown S.G., "Photodynamic therapy to scientists and clinicians--one world or two?", *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.*, v. 6, pg. 1, 1990.
- [22] De Rosa M. C., Crutchley R. J., "Photosensitized singlet oxygen and its applications" *Coor. Chem. Rev.*, v.223, pg. 351, 2002.
- [23] Ben-Hur E., Bernard H., "Advances in photochemical approaches for blood sterilization", *Photochem. and Photobiol.*, v. 62, pg. 383, 1995.
- [24] Gong F. C., Xiao Z. D., Cao Z., Wu D. X., "A selective artemisinin-sensor using metalloporphyrin as a recognition element entrapped in the Au-nanoparticles-chitosan modified electrodes", *Talanta*, v. 72, pg. 1453, 2007.
- [25] Fuerte A., Corma A., Iglesias M., Morales E., S´anchez F., "Approaches to the synthesis of heterogenised metalloporphyrins" Application of new materials as electrocatalysts for oxygen reduction", *J. Mol. Cataly. A: Chem.*, v 246, pg 109, 2006.
- [26] Cardoso W. S., Francisco M. S. P., Landers R., Gushikema Y., "Co (II) porphyrin adsorbed on SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/phosphate prepared by the sol-gel method Application in electroreduction of dissolved dioxygen", *Electrochimi. Acta*, v 50, pg 4378, 2005.
- [27] Kadish K. M., Fr´emond L., Burdet F., Barbe J. M., Gros C.P., Guilard R., "Cobalt(IV) corroles as catalysts for the electroreduction of O<sub>2</sub>: Reactions of heterobimetallic dyads containing a face-to-face linked Fe(III) or Mn(III) porphyrin", *J. Inorg. Biochemi.*, v. 100, pg 858, 2006.
- [28] Manriquez J., Bravo J.L., Gutierrez-Granados S., Sucar Succar S., Bied-Charreton C., Alatorre Ordaz A., Bedioui F., "Electrocatalysis of the oxidation of alcohol and phenol derivative pollutants at vitreous carbon electrode coated by nickel macrocyclic complex-based films", *Analyti. Chimi. Acta*, v 378 pg 159, 1998.

- [29] Paliteiro C., Paliteiro A. C., Sobral A., "Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of *meso*-tetra-alkyl porphyrins", *Electrochim. Acta*, v 50, pg 2445, 2005.
- [30] Bettelheim A., Soifer L., Korin E., "Use of electropolymerized films of macrocyclic compounds in direct methanol fuel cell components", *J. Pow. Sour.*, v.130, pg 158, 2004.
- [31] Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U., ' Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications" ,*Chem Phys Chem.*, V. 1, Pg.162, 2000.
- [32] Steele B. C., Heinzl A., "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, v. 414 , pg.345, 2001.
- [33] Kuroda S., Azumi R., Matsumoto M., King L. G., Crossley M. J., "Electron spin resonance of Cu-porphyrin of dimer-type in Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, v. 295, pg. 92, 1997.
- [34] Azumi R., Matsumoto M., Kuroda S., King L. G., Crossley M. J., "Orientation Change of Dimer-Type Porphyrin in Langmuir-Blodgett Films Caused by a Trigger Molecule", *Langmuir*, v. 11, pg. 4056, 1995.
- [35] Azumi R., Matsumoto M., Kawabata Y., Kuroda S., Sugi M., King G. L., Crossley M. J., "A new method for controlling the orientation of functional molecules in Langmuir-Blodgett films", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, pg. 10662, 1992.
- [36] Azumi R., Matsumoto M., Kawabata Y., Kuroda S., Sugi M., King G. L., Crossley M. J., "Orientation Change of Porphyrin in Langmuir-Blodgett Films Caused by a Trigger Molecule", *J. Phys. Chem.*, v. 97, pg. 12862, 1993.
- [37] Dhanasekaran T., Grodkowski J., Neta P., Hambright P., Fujita E., "p-Terphenyl-Sensitized Photoreduction of CO<sub>2</sub> with Cobalt and Iron Porphyrins. Interaction between CO and Reduced Metalloporphyrins", *J. Phys. Chem. A* , v.103, pg. 7742, 1999.
- [38] Behar D., Dhanasekaran T., Neta P., Hosten C. M., Eje D., Hambright P. , Fujita E., "Cobalt Porphyrin Catalyzed Reduction of CO<sub>2</sub>. Radiation Chemical, Photochemical, and Electrochemical Studies", *J. Phys. Chem.. A* , v. 102, pg. 2870,1998.
- [39] Darwent J. R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M. C., "Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen", *Coord. Chem. Rev.*, v. 44, pg.83, 1992.
- [40] Wasielewski M. R., "Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis", *Chem. Rev.*, v. 92, pg. 435, 1992.

- [41] Amao Y., Komori T., "Optical CO<sub>2</sub> sensor of the combination of colorimetric change of -naphtholphthalein in poly(isobutyl methacrylate) and fluorescent porphyrin in polystyrene", *Talanta*, v. 66, pg. 976, 2005.
- [42] Balaz M., Bitsch-Jensen K., Mammana A., Ellestad G. A., Nakanishi K., Berova N., "Porphyrins as spectroscopic sensors for conformational studies of DNA" *Pure Appl. Chem.*, v. 79, pg. 801, 2007.
- [43] Adecka H., Grzybowska I., Radecki J., Jakubowski P., Loteran S., Orlewska C., Maes W., Dehaen W., "Salicylate determination in human plasma by ISEs incorporating Mn(III)-porphyrin and Zn(II)-dipyromethene" *Analyt. Lett.*, v. 40, pg.387, 2007.
- [44] Cudia C. C., Vilmercat P., Larciprete R., Cepek C., Zampieri G., Sangaletti L., Pagliara S., Verdini A., Cossaro A., Floreano L., Morgante A., Petaccia L., Lizzit S., Battocchio C., Polzonetti G., Goldoni A., "Electronic structure and molecular orientation of a Zn-tetra-phenyl porphyrin multilayer on Si(111)", *Surface Sci.*, v. 600, pg. 4013, 2006.
- [45] Ferrand Y., Maux P., Simonneaux G., "Macroporous chiral ruthenium porphyrin polymers: a new solid-phase material used as a device for catalytic asymmetric carbene transfer", *Tetrahed.-Asymmetry*, v. 16, pg. 3829, 2005.
- [46] Bedioui F., Devynck J., Bied-Charreton C., "Electropolymerized manganese porphyrin films as catalytic electrode materials for biomimetic oxidations with molecular oxygen", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, V. 113, pg. 3, 1996.
- [47] Zwaans R., Van Lenthe J.H., Den Bôer D.H.W., "Ab initio calculations on first-row transition metal porphyrins Part 2. Ground state spin multiplicities, calculated ionisation potentials and electron affinities and their relation to catalytic activity", (*Theochem*), v 367, pg 15,1996.
- [48] Tu"rker L., "AM1 treatment of some [22](1,4)-cyclophane-fused Tetraazaporphyrins", (*Theochem*),v 530, pg.119, 2000.
- [49] Bossa M., Cervone E., Garzillo C., Del re G., "On the electronic state of the extended porphyrin family" (*Theochem*), v 342, pg 73-86, 1995.
- [50] Bossa M., Cervone E., Garzillo C., Peluso A., "On the electronic states of macrocycles of the extended porphyrin family and their coordination compounds", (*Theochem*), v 390, pg 101, 1997.
- [51] Karr P. A., Zandler M. E., Beck M., Jaeger J. D., McCarty A. L., Smith P. M., D'Souza F., "Predicting the site of electron transfer using DFT frontier orbitals: Studies on porphyrin attached either to quinone or hydroquinone, and quinhydrone self-assembled supramolecular complexes", (*Theochem*), v 765, pg 91, 2006.

[52] Amado R.S., Malta L. F. B., Garrido F. M. S., Medeiros M E., “pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações”, *Quim. Nova*, v. 30, pg.189, 2007.

[53] Villullas H. M., Ticianelli E. A., González E. R., “células combustíveis: energia limpa a partir de fontes renováveis”, *Quim. Nova na escola*, n 15, pg. 28, 2002.

[54] Ticianelli E. A., Gonzalez E. R., “eletroquímica”, Editora da universidade de São paulo, 1 ed, 244pg. 1998.

[55] Spinacé E. V., Neto A. O., Franco E. G., Linardi M., Gonzalez E. R., “Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons”, *Quim. Nova*, v 27, pg 648, 2004.

[56] Ticianelli E. A., Derouin C. R., Redondo A., Srinivasan S., “Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells”, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and technology*, v. 135, pg. 2209, 1988.

[57] Ticianelli E. A., Beery J. G., Srinivasan S., “Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cell with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes”, *J. Appl. Electrochem.*, v. 21, pg. 597 , 1991

[58] Wilson M. S., Gottesfeld S., “Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes” *J. Appl. Electrochem.*, v. 22, pg. 1, 1992.

[59] Yeager E., “ Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction” *Electrochim. Acta*, v. 29, pg. 1527, 1984.

[60] Yeager E., “Dioxygen electrocatalysis - mechanisms in relation to catalyst structure” *J. Mol. Catal*, v. 38, pg. 5, 1986.

[61] Damjanovic A., Brusic V., Bockris J. O. M., “Mechanism of oxygen reduction related to electronic structure of gold-palladium alloy”, *J. Phys. Chem.*, v.71, pg. 2471, 1967.

[62] Adzic R. R., Lipkowski J., Ross P. N., *Electrocatalysis*. eds.; Ed. Wiley-VCH: New York, 1998, p. 209.

[63] PASSOS, R. R. “Pesquisa e desenvolvimento de cátodos de células a combustível de eletrólito polimérico. Tese de Doutorado, São Carlos, SP, 2005

[64] Antolini E., R. R. Passos, E. A ticianelli, “Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum\_/vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochim. Acta*, v. 48, pg. 263 , 2002.

- [65] Kinoshita, K.. "Electrochemical Oxygen Technology". Wiley-Interscience Publication, New York, 1992.
- [66] Morgon N.H., " Computação em química teórica : informações técnicas", *Quim. Nova*, V 24, pg 676, 2001.
- [67] Morgon N. H., " paralelização em Química" , *Quim. Nova*, v 18, pg. 481, 1995.
- [68] Hyperchem Reference Manual, p. 462.
- [69] Bacon A. D., Zerner M. C., *Theo. Chim. Acta* , v. 53, pg. 21, 1979.
- [70] Stewart J. J. P., "MOPAC: A semiempirical molecular orbital program" *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, v. 4, pg.1, 1990.
- [71] Bielschowsky C. E., Arbilla G., Togashi D. M., "Técnicas computacionais em química", *Quim. Nova*, V 17, pg. 234,1994.
- [72] Schrodinger E., "Die Erfüllbarkeit der Relativitätsforderung in der klassischen Mechanik", *Annalen der Physik.*, v. 77, pg. 325, 1925.
- [73] Eiseberg, Resnick, Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas", 2ª Ed.), Editora Campus, Rio de Janeiro, 1983.
- [74] Peixoto E. M. A, " Modelo simples em mecânica quântica" , *Quim. Nova*, v 1, pg. 21, 1978.
- [75] Peixoto E. M. A. " química quântica parte I : o átomo de hidrogênio" , *Quim. Nova*, v 1, pg. 5, 1978
- [76] Peixoto E. M. A., " química quântica parte II: o átomo de hidrogênio" , *Quim. Nova*, v 1, pg. 10, 1978.
- [77] Atkins P.W. "Quanta A Handbook of Concepts, 2ª Ed.)" University Lecturer and Fellow of College: Oxford, 1991.
- [78] Ferreira M. M. C., Porto M. E. G., " Uma química quântica visual : unindo o útil ao agradável", *Quim. Nova*, v 16, pg. 589, 1993.
- [79] Sant'anna C. M. R., " Glossário de termos usados no planejamento de fármacos ( Recomendações de IUPAC para 1997)" , *Quim. Nova*, v 25, pg. 505, 2002.
- [80] Pariser R., Parr R. G., "A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I. " *J. Chem. Phys.*, v. 21 pg.466, 1953.

- [81] Pople J. A., "Electron interaction in unsaturated hydrocarbons", *Trans. Faraday Soc.*, v. 49 , pg. 1375, 1953.
- [82] Hartree D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods" *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, v. 24, pg. 89, 1928.
- [83] Fock V., *Z. F. Phys.*, v. 61, pg. 126, 1930.
- [84] Roothaan C. C. J., "New developments in molecular orbital theory. " *Rev. Mod. Phys.*, v. 23 pg. 69, 1951.
- [85] Boys S. F., "Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system", *Proc. Roy. Soc.*, v. A200 , pg. 542, 1950.
- [86] Hohenberg P., Kohn W., "Inhomogenous electron gas ", *Phys. Rev.*, v. 136, pg. b864, 1964.
- [87] Kohn W., Sham L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlations effects", *Phys. Rev.*, v. 14, pg. A1133, 1965.
- [88] Becker A. D., "density –functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. a*, v 38, pg. 3098, 1988.
- [89] Lee C., Yang W., Parr R. G., " Develoment of the colle-salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. b*, v 37,pg 785, 1988.
- [90] Duarte H. A., "Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade formalismo perspectivas" , *Quim. Nova*, v 24, pg. 501, 2001.
- [91] Morgon N. H., Custodio R., "Teoria do Funcional da densidade", *Quim. Nova*, n 18, pg. 44, 1995.
- [92] Comar, M. Jr., "Geração de conjunto de base gaussianos contraídos e polarizados para átomos de primeira fila da tabela periódica para aplicação em cálculos ab initio de propriedades e moleculares", Tese de Doutorado, São Carlos, SP, 2005.
- [93] Hehre W. J., Stewart R. F., Pople J. A., " Self-consistente molecular-orbital methods. Use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals", *J. Chem.. Phys.*, v. 51, pg 2657, 1969.
- [94] Pople J. A., Nesbet R. K., " Self-consistent orbitals for radicals" , letters to the editor, 571-572.
- [95] Pople J. A., Santry D. P., Segal G. A., "approximate self-consistent molecular orbital theory. I invariant procedures", *J. Chem.. Phys.* , V 43, s129, 1965.

- [96] Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions", *J. Chem. Phys.*, v. 72, pg. 650, 1980.
- [97] Binkley J. S., Pople J. A., Hehre W. J., "Extended basis set studies of hydrocarbon molecular orbital energies", *Chem. Phys. Lett.*, v. 36, pg. 1, 1975.
- [98] Hehre W. J., Ditchfield, R., Pople J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules" *J. Chem. Phys.*, v. 56, pg. 2257, 1972.
- [99] Hay P. J., Wadt W. R., "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potential for K to Au including the outermost core orbitals, *J. chem. Phys.*, v.82, pg.299, 1985.
- [100] Hay P. J., Wadt W. R., "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potential for Sc to Hg including the outermost core orbitals, *J. chem. Phys.*, v.82, pg.270, 1985
- [101] Hay P. J., Wadt W. R., "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potential for Na to Bi including the outermost core orbitals, *J. chem. Phys.*, v.82, pg.299, 1985
- [102] Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., "Quantum mechanical continuum solvation models", *Chem. Rev.*, v. 105, pg. 2999, 2005.
- [103] Pliego J. R., "Modelos contínuos do solvente: fundamentos", *Quim. Nova*, v. 29, pg. 535, 2006.
- [104] Floris F., Persico M., Tani A., Tomasi J., "Ab initio effective pair potentials for simulations of the liquid state, based on the polarizable continuum model of the solvent", *Chem. Phys. Lett.*, v. 199, pg. 518, 1992.
- [105] Foresman J. B., Frisch E. Exploring Chemistry With electronic Structure Methods , Gaussian<sup>TM</sup>, Inc., Pittsburgh, PA 1996
- [106] Blomberg L. M., Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E.M., "A theoretical study on the binding of O<sub>2</sub>, NO and CO to heme proteins", *J. Inorg. Biochem.*, v.99, pg.949, 2005.
- [107] Rovira C., Kunc K., Hutter J., Ballone P., Parrinello M., " Equilibrium Geometries and Electronic Structure of Iron-Porphyrin Complexes: A Density Functional Study", *J. Phys. Chem. A*, v. 101, pg. 8914, 1998
- [108] Collman J. P., M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, F. C. Anson " Potent catalysis of the electroreduction of oxygen to water by dicobalt porphyrin dimers adsorbed on graphite electrodes" , *J. Electroanal. Chem. Interfac*, v. 101, pg. 117, 1979.

- [109] Collman J. P., Kaplun M., Decreau R. A., "Metal corroles as electrocatalysts for oxygen reduction", *Dalton Trans*, v. 4, pg. 554, 2006.
- [110] Collman J. P., Yan Y., Eberspacher T., Xie X., Solomon E. I., "Oxygen Binding of Water-Soluble Cobalt Porphyrins in Aqueous Solution". *Inorg. Chem.*, v. 44, pg. 9628, 2005.
- [111] Collman J. P., Boulatov R., "Oxygen Binding of Water-Soluble Cobalt Porphyrins in Aqueous Solution", *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 41, pg. 3948, 2002.
- [112] Collman J. P., Berg K. E., Sunderland C. J., Christopher J., Aukauloo A., Vance M. A., Solomon E. I., "Distal Metal Effects in Cobalt Porphyrins Related to CcO". *Inorg. Chem.*, v. 41, pg. 6583, 2002.
- [113] Collman J. P., Boulatov R., Sunderland C. J., Shiryayeva I. M., Berg K. E., "Electrochemical Metalloporphyrin-Catalyzed Reduction of Chlorite" *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, pg. 10670, 2002.
- [114] LEE, J. D. Química inorgânica-não tão concisa. 5<sup>o</sup> edição. Editora: Edgard Blucher, São Paulo, 1999, 544.
- [115] MAHAN, B.H. Química: um curso universitário. Tradução Ernesto Giesbrecht et al. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. Tradução de: University Chemistry.
- [116] Tu'rker L., "AM1 treatment of some [22](1,4)-cyclophane-fused Tetraazaporphyrins", (*Theochem*), v 530, pg119, 2000.
- [117] Oliveira K. M. T., Trisc, M., "Comparative theoretical study of the electronic structures and electronic spectra of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> porphyrin and base porphyrin completa, (*Theochem*), v. 539, pg. 107, 2001.
- [118] Borissevitch I. E., Jr. Bezerra A. G., Gomes A. S. L., De Araujo R. E., De Araujo C. B., Oliveira K. M. T., Trsic M., "Z-scan studies and quantum chemical calculations of meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin and meso-tetrakis(4-N-methylpyridiniumyl)porphyrin and their Fe(III) and Mn(III) complexes." *J. Porphyrins Phtalocyanines* (2001), 5(1), 51-57.
- [119] Mayer I., Toma H. E., Araki K., "Electrocatalysis on tetraruthenated nickel and cobalt porphyrins electrostatic assembled films", *J. Elec. Chem.*, v 590, pg 111, 2006.
- [120] Pedrosa J. M., Prieto I., Martín-Romero M. T., Camacho L., Meobius D., "Molecular organization and electrochemical reduction of a Ni(II)Porphyrin complex in LB films", *Electrochem. Comm.*, v 4, pg 639, 2002.

[121] Liu H., Zhang L., Zhang J., Ghosha D., Jung J., Downing B. W, Whittemore E., "Electrocatalytic reduction of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by adsorbed cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin and its application for fuel cell cathodes", *J. Pow. Sour.*, v 161, pg 743, 2006.

[122] Scheidt W. R., Turowska-Tyrk I., "Crystal and Molecular Structure of (Octaethylporphinato)cobalt (II). Comparison of the Structures of Four-Coordinate M(TPP) and M(OEP) Derivatives (M = Fe-Cu)", *Inorg. Chem.*, v. 33, pg.1314, 1994.

[123] Jentzen W., Turowska-Tyrk I., Scheidt W. R., Shelnutt J. A., "Planar Solid-State and Solution Structures of (Porphinato)nickel(II) As Determined by X-ray Diffraction and Resonance Raman Spectroscopy", *Inorg. Chem.*, v. 35, pg. 3559, 1996.

[124] Barbe J. M., Ratti C., Richard P., Lecomte C., Gerardin R., Guillard R., "Tin(II) Porphyrins: Synthesis and Spectroscopic Properties of a Series of Divalent Tin Porphyrins. X-ray Crystal Structure of (2,3,7,8,12,13,17,18 Octaethylporphinato)tin(II)", *Inorg. Chem.*, v. 29, pg. 4126, 1990.