Francisco das Chagas Alves Lima

Estudo Teórico de Propriedades Químicas de Sistemas Hetero-Macrocíclon que Complexam Metais de Transição Divalentes da Primeira e Segunda Filas

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química
Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

São Carlos
2008

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes e àqueles a quem mais amo: à minha mãe Francisca das Chagas Alves Lima, ao meu pai José da Costa Lima, à minha esposa Cleonice Lima Barrozo, aos meus filhos Malcon Ricardo Barrozo Lima e Matheus Henrique Barrozo Lima, e aos meus irmãos Maria da Conceição Alves Lima, Ana Paula Alves Lima, Cristiane Alves Lima, João Paulo Alves Lima e Jose Roberto Alves Lima.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter dado força nos momentos mais difíceis.

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP, pelo apoio institucional e pelas facilidades oferecidas.

Ao Prof. Dr. Albérico Borges F. da Silva e Prof. Dr. José Walkimar de M. Carneiro, pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho.

Aos meus avós, Emilia, Maria Gonçalves, João Cheiroso e Raimundo Alves, aos tios, tias, primas e primos, que por serem muitos não citei seus nomes, pelo apoio e incentivo à realização deste trabalho.

Aos meus amigos de trabalho e do futebol, por terem ajudado em todos os momentos durante a realização deste trabalho.

Às pessoas da Química Estrutural (alunos, professores e funcionários) pela amizade demonstrada.

A CAPES, pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho, os nossos mais sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

CAPITULO I

I-1. Introdução	15
I-2. Histórico	17
I-3. Macrocíclicos Estudados	20
I-3.1. Geometria Octaédrica	24
I-3.2. Geometria Quadrado-Planar	28
I-4. Objetivos	31

CAPITULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
II-1. Introdução	
II-2. Teoria do Funcional da Densidade	34
II-2.1. Formalismo Moderno da Teoria do Funcional da Densidade	35
II-2.1.1. Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	35
II-2.1.2. O Método de Kohn-Sham	37
II-2.1.3. Aproximação LDA (Local-Density Approximation)	39
II-2.1.4. Aproximação GGA (Generalized-Gradiente Approximation).....	40
II-3. Detalhes Computacionais	41

CAPITULO III

RESULTADOS E DISCURSSÃO	44
III-1. Complexos 1a e 1b Octaédricos	45
a) Parâmetros Geométricos	45
b) Energias Eletrônicas, Estabilidade Relativa dos Complexos e Energia de Interação (E_{INT})	50
c) Análise dos Espectros Vibracionais de Infravermelho para os Complexos (1a) e Complexo (1b)	61
d) Análise das Ligações Químicas com CDA e Análise dos Orbitais Moleculares de Fronteira	70
III-2. Complexos 1a _q e 1b _q quadrado-planar	82
a) Parâmetros Geométricos	82
b) Energias Eletrônicas, Estabilidade Relativa dos Complexos e Energia de Interação (E_{INT})	84
c) Análise dos Espectros Vibracionais de Infravermelho para os Complexos (1a _q) e Complexo (1b _q)	91
d) Análise dos Orbitais Moleculares nos Complexos (1a _q) e Complexos (1b _q).....	95
III-3. Complexos [20]aneL4(Oct) (Octaédricos) e [20]aneL4(qp) (Quadrado-Planar) 105	
a) Parâmetros Geométricos	106
b) Energias Eletrônicas e Energia de Interação (E_{INT}) dos Complexos	110
c) Energia de Perturbação de Segunda Ordem ($E(2)$)	115

CAPITULO IV

IV – CONCLUSÃO	123
----------------------	-----

Referências Bibliográficas	128
---	------------

Apêndice A

ESTRUTURAS OCTAÉDRICAS DOS COMPLEXOS 1a e 1b	136
---	------------

Apêndice B

ESTRUTURAS QUADRADO-PLANARES DOS COMPLEXOS 1a_q e 1b_q	142
---	------------

<i>Apêndice C: Análise da população natural (NPA- Natural Population Analysis)</i>	<i>148</i>
--	------------

Apêndice D

ESTRUTURAS OCTAÉDRICAS DOS COMPLEXOS [20]aneL4(Oct)	149
--	------------

Apêndice E

ESTRUTURAS QUADRADO-PLANARES DOS COMPLEXOS [20]aneL4(qp)...	155
--	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Figura do macrocíclico [20]aneN ₄ O ₄ com os átomos de nitrogênios como doadores. Na Figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)	19
Figura 2. Figura do macrocíclico [20]aneO ₄ N ₄ com os átomos de oxigênios como doadores. Na Figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)	21
Figura 3. Figura dos macrociclos com os átomos de nitrogênio e oxigênio como doadores: a) [20]aneN ₄ e b) [20]aneN ₄ . Na Figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)	22
Figura 4. Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num arranjo octaédrico	24
Figura 5. Possibilidades de (a) spin alto e (b) spin baixo para os complexos octaédricos de d ⁴ -d ⁷ elétrons	26
Figura 6. Distorção tetragonal num complexo quadrado planar com íon de configuração d ⁸ : a) orbitais e _g com quebra de degenerescência entre os orbitais d _{x²-y²} e d _{z²} . b) orbitais d _{xy} com quebra de degenerescência entre os orbitais d _{xz} e d _{yz}	29
Figura 7. Forte distorção tetragonal provocada nos orbitais d do metal	30
Figura 8. Distância média calculada para as ligações metal-nitrogênio (complexos 1a) e metal-oxigênio (complexos 1b)	50
Figura 9. Estruturas otimizadas e parâmetros geométricos dos ligantes macrociclos livres [20]aneN ₄ O ₄ e [20]aneO ₄ N ₄ calculadas com o modelo teórico B3LYP/Lan12DZ. Os átomos de hidrogênios foram removidos pra melhor visualizar as estruturas	51
Figura 10. Energia de interação (E _{INT}), em Kcal.mol ⁻¹ , calculada para os complexos 1a e 1b formado pelo os elementos da primeira e segunda fila dos metais de transição	58
Figura 11. Distância média calculada teoricamente entre os átomos de nitrogênio do macrociclo [20]aneN ₄ O ₄ (1a) ou do oxigênio do macrociclo [20]aneO ₄ N ₄ (1b) com o íon metálico	59
Figura 12. Ordem de ligação de Mayer calculada para os complexos 1a e 1b com o programa AOMix-L	61
Figura 13. Espectros de teóricos de infravermelhos dos complexos 1a	68
Figura 14. Espectros de teóricos de infravermelhos dos complexos 1b	69
Figura 15. Cargas NBO calculadas para os cátions M ²⁺ da primeira e segunda fila e soma das cargas sobre os ligantes, oxigênio da água e nitrogênio do complexo 1a	75
Figura 16. Cargas NBO calculadas para os cátions M ²⁺ da primeira e segunda fila e soma das cargas sobre os ligantes, oxigênio da água e nitrogênio do complexo 1b	75
Figura 17. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos 1a formados pelos os íons metálicos da primeira e segunda filas	77
Figura 18. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos 1b formados pelos os íons metálicos da primeira e segunda filas	77
Figura 19. Orbitais moleculares de fronteira de spin α e β calculados para os complexos 1a e 1b , de camada aberta, em nível de teoria DFT/B3LYP. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)	79
Figura 20. Orbitais moleculares de fronteira calculados para os complexos 1a e 1b , de camada fechada, em nível de teoria DFT/B3LYP. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco)	80
Figura 21. Estruturas otimizadas dos complexos 1a_q e 1b_q com o íon Fe ²⁺ calculadas em nível de teoria DFT/B3LYP	82

Figura 22. Estrutura otimizada para complexo 1b_q com íon de ferro de spin alto. Os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização da molécula	82
Figura 23. Energia de interação (E_{INT}), em $Kcal.mol^{-1}$, calculada para os complexos 1a_q e 1b_q formado pelo os íons da primeira e segunda fila dos metais de transição	90
Figura 24. Espectro teórico de infravermelho calculado em nível de teoria DFT para o complexo 1a_q quadrado-planar	93
Figura 25. Espectro teórico de infravermelho calculado em nível de teoria DFT para o complexo 1b_q quadrado-planar	94
Figura 26. Cargas NBO sobre o metal e os ligantes (N) calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos 1a_q quadrado-planar	98
Figura 27. Cargas NBO sobre o metal e os ligantes (N) calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos 1a_q quadrado-planar	99
Figura 28. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos 1a_q de arranjo quadrado-planar formados pelos os íons metálicos da primeira e segunda fila	100
Figura 29. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos 1b_q de arranjo quadrado-planar formados pelos os íons metálicos da primeira e segunda fila	101
Figure 30. Orbitais moleculares de fronteira calculados para os complexos 1a_q e 1b_q , de camada fechada, em nível de teoria DFT/B3LYP. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).....	102
Figure 31. Orbitais moleculares de fronteira calculados para os complexos 1a_q e 1b_q , de camada aberta, em nível de teoria DFT/B3LYP	104
Figura 32. Estruturas otimizadas para os complexos octaédrico e quadrado-planar e ferro e paládio	106
Figura 33. Estruturas otimizadas e parâmetros geométricos dos ligantes macrociclos livres [20]aneN4 e [20]aneO4 calculadas com o modelo teórico B3LYP/Lanl2DZ. Os átomos de hidrogênios foram removidos pra melhor visualizar as estruturas	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distâncias de ligações (Å) e ângulos de ligações (°) calculados para o complexo de Ni^{2+} (1a) comparado com os valores experimentais obtidos por raios-X	45
Tabela 2. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo 1a	47
Tabela 3. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo 1b	48
Tabela 4. Energia Eletrônica, em Hartree, e cargas atômica NBO sobre os heteroátomos calculadas em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para os ligantes livre [20]aneN ₄ O ₄ e [20]aneO ₄ N ₄	52
Tabela 5. Energia absoluta e energia relativa calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos 1a e 1b arranjo octaédrico	54
Tabela 6. Energia de interação entre os macrociclos [20]aneN ₄ O ₄ e [20]aneO ₄ N ₄ e duas moléculas de água com íons dos metais de transição calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos 1a e 1b	57
Tabela 7. Distância metal-ligante selecionada, em Å, para os complexos 1a e Complexo 1b calculadas em nível de teoria B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ	60
Tabela 8. Frequências vibracionais calculadas em nível de teoria B3LYP/LanL2DZ para os complexos 1a , de arranjo octaédrico	62
Tabela 9. Frequências vibracionais calculadas em nível de teoria B3LYP/Lanl2DZ para os complexos 1b de arranjo octaédrico	66
Tabela 10. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos 1a e 1b , de camada fechada, calculados com o modelo B3LYP/Lanl2DZ	72
Tabela 11. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos 1a e 1b , de camada aberta, calculados com o modelo B3LYP/Lanl2DZ	73
Tabela 12. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo 1a_q	83
Tabela 13. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo 1b_q	83
Tabela 14. Energia absoluta e energia relativa calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos 1a_q e 1b_q de arranjo quadrado-planar	85
Tabela 15. Parâmetros geométricos selecionados do complexo 1b_q com íon de ferro de spin alto	88
Tabela 16. Energia de interação (E_{INT}) entre os macrociclos [20]aneN ₄ O ₄ e [20]aneO ₄ N ₄ com íons dos metais de transição calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos 1a_q e 1b_q	89
Tabela 17. Frequência vibracional teórico calculado em nível de teoria DFT para os complexos 1a e 1b de arranjo quadrado-planar	91
Tabela 18. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos 1a_q e 1b_q , de camada fechada, calculados com o modelo B3LYP/Lanl2DZ	95
Tabela 19. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos 1a_q e 1b_q , de camada aberta, calculados com o modelo B3LYP/Lanl2DZ	96
Tabela 20. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneN ₄ (Oct).....	107

Tabela 21. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneO4(Oct)	108
Tabela 22. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneN4(qp)	109
Tabela 23. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneO4(qp)	109
Tabela 24. Energia eletrônica total calculada em nível de teoria DFT para os macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4	111
Tabela 25. Energia absoluta e energia relativa calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneO4(Oct) de arranjo octaédrico	112
Tabela 26. Energia absoluta e energia relativa calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos [20]aneN4(qp) e [20]aneO4(qp) de arranjo quadrado-planar	112
Tabela 27. Energia de interação (E_{INT}), em $Kcal.mol^{-1}$, calculada para os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneO4(Oct) em nível de teoria DFT	113
Tabela 28. Energia de interação (E_{INT}), em $Kcal.mol^{-1}$, calculada para os complexos [20]aneN4(qp) e [20]aneO4(qp) em nível de teoria DFT	113
Tabela 29. Energia de perturbação de segunda ordem $E(2)$, em $Kcal.mol^{-1}$, e carga NBO sobre o íon metálico e os ligantes calculados para os complexos [20]aneO4(Oct) e [20]aneO4(Oct)	117
Tabela 30. Energia de perturbação de segunda ordem $E(2)$, em $Kcal.mol^{-1}$, e carga NBO sobre o íon metálico e os ligantes calculados para os complexos [20]aneO4(qp) e [20]aneO4(qp)	118

LISTA DE ABREVIATURAS

HK - *Hohenberg-Kohn*

KS - *Kohn-Sham*

LDA - *Local-Density Approximation*

GGA - *Generalized-Gradiente Approximation*

B3LYP - Funcional que possui três parâmetros híbrido de *Lee-Yang-Parr*

DFT - *Density Functional Theory*

ZPVE - *Zero Point Vibration Energy*

BSSE - *Basis Set Superposition Error*

POL - Polarização

TC - Transferência de Cargas

1a - complexos octaédricos tendo átomos de nitrogênio como doadores

1b - complexos octaédricos tendo átomos de oxigênio como doadores

1a_q - complexos quadrado-planares tendo átomos de nitrogênio como doadores

1b_q - complexos quadrado-planares tendo átomos de oxigênio como doadores

NPA - *Natural Population Analysis*

RESUMO

Um estudo teórico detalhado das estruturas e energias do ligante 1, 7, 11, 17-tetraoxa-2, 6, 12, 16-trazaocicloocsano ([20]aneN₄O₄) coordenado com íons metálicos de transição Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Ru²⁺, Rh²⁺ e Pd²⁺ foi realizado em nível de teoria B3LYP/Lanl2DZ. As geometrias dos complexos foram totalmente otimizados em simetria C_s com os íons metálicos coordenados com quatro átomos de nitrogênio (complexos **1a** e **1a_q**) ou quatro átomos de oxigênios (complexos **1b** e **1b_q**) e duas moléculas de água. Os arranjos octaédricos (**1a** e **1b**) e quadrado-planares (**1a_q** e **1b_q**) foram considerados neste trabalho. A estrutura teórica está em excelente acordo com a estrutura de difração de raio-x experimental determinada para o complexo octaédrico de Ni²⁺ de [20]AneN₄O₄. Os cátions M²⁺ ligam-se preferencialmente aos átomos de nitrogênios com energia de ligação que aumenta na ordem Fe²⁺ < Ru²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺ < Rh²⁺ < Pd²⁺. Para os metais de transição da primeira fila, os complexos de spin alto são mais estáveis que os complexos de spin baixo. Em contraste, para os metais de transição da segunda fila, os estados de spin baixo mostraram-se mais estáveis que os estados de spin alto. As ligações metal-ligante nos complexos foram analisadas em termo das interações covalentes e iônicas e ajudaram a entender porque os complexos (**1a** e **1a_q**) são mais estáveis que os complexos (**1b** e **1b_q**).

Os complexos poliaminas [20]aneN₄ e poliéteres [20]aneO₄ foram obtidos substituindo os átomos de nitrogênio e oxigênio da posição alfa dos macrociclos [20]aneN₄O₄ e [20]aneO₄N₄, respectivamente. O macrociclo [20]aneO₄ tem preferência em complexar íons metálicos da primeira fila, enquanto o macrociclo [20]aneN₄ prefere complexar os íons metálicos da segunda fila.

ABSTRACT

A detailed theoretical study of structures and energies of the 1,7,11,17-tetraoxa-2,6,12,16-tetraaza-cycloeicosane ligand ([20]AneN₄O₄) coordinated to Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Ru²⁺, Rh²⁺, and Pd²⁺ transition metals ions was carried out with the B3LYP/Lanl2DZ method. The geometries of the complexes were fully optimized in C_s symmetry with the metal ions coordinated either to four atoms nitrogen (complexes **1a** e **1b**) or to the four atoms oxygen (complexes **1a_q** e **1b_q**). The octahedral and square planar arrangements were considered in this work. The theoretical structure is in excellent agreement with the experimental X-ray diffraction structure determination for the [20]AneN₄O₄ octahedral Ni²⁺ complex. The M²⁺ cations bind preferentially to the nitrogen atoms with binding energies that increase in the order Fe²⁺ < Ru²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺ < Rh²⁺ < Pd²⁺. For the first-row transition metals, the high-spin complexes are more stable than the low-spin complexes. In contrast, for the second-row of transition metals, the low-spin states were found more stable than the high spin states. The metal-ligand bonds in the complexes were analyzed in terms of the covalent and ionic interactions and helped to understand why complexes (**1a** e **1a_q**) are more stable than complexes (**1b** e **1b_q**).

The polyamines [20]aneN₄ and polyethers [20]aneO₄ complexes were obtained substituting the atoms N or O of the alfa position of the macrocycles [20]aneN₄O₄ and [20]aneO₄N₄, respectively. The macrocycle [20]aneO₄ prefers to complex first-row transition metals; however, the macrocycle [20]aneN₄ prefers to complex second-row transition metals.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

I-1. Introdução

Os compostos macrocíclicos contendo heteroátomos com pares de elétrons livres têm despertado grande interesse em vários campos de aplicação, destacando-se seu uso como agentes complexantes de cátions metálicos [1-3], na medicina [4-8], agentes terapêuticos [9] e em tratamento de resíduos [10-12].

A aplicação dos macrocíclicos na área da medicina e como agentes terapêuticos podem ser destacados no uso desses compostos na imagem de ressonância magnética (*MRI – Magnetic Resonance Imaging*), uma vez que eles possuem um grande potencial na produção de radio-fármacos para diagnósticos e terapia de tumores [13]. Rádio-fármacos são moléculas radioativas projetadas para transportar doses limites de radiação no local específico da doença, tais como tumores, permitindo, assim, imagens ou tratamento das doenças [8]. Por esse efeito, o fármaco chega à célula afetada em quantidade suficiente para tratamento, minimizando assim, os danos da radiação nos tecidos normais.

Como a maioria das aplicações dos compostos macrocíclicos está associada à sua habilidade em complexar íons metálicos, torna-se fundamental o desenho e síntese de ligantes macrocíclicos que sejam capazes de discriminar entre os diferentes íons. A habilidade do ligante em controlar a seletividade do íon metálico é claramente de grande interesse em muitas áreas. Esta seletividade é comumente influenciada pela natureza e arranjo dos átomos doadores de pares de elétrons do ligante macrocíclico e também pelo tamanho do anel disponível para o cátion metálico [14-17]. Existe, portanto, uma contínua necessidade de investigação das propriedades de coordenação seletiva de novos agentes ligantes macrocíclicos.

São dois os fatores principais que controlam a estabilidade termodinâmica de um complexo entre um ligante macrocíclico e um cátion metálico e que, portanto, determinam à

capacidade seletiva do ligante. Estes fatores são os requerimentos estéricos e as interações eletrônicas.

Do ponto de vista estérico, são relevantes os seguintes aspectos: tamanho do cátion, tamanho da cavidade do anel macrocíclico e a densidade de cargas sobre os ligantes do anel macrocíclico. Em alguns trabalhos, foi mostrado que a estabilidade termodinâmica relativa de um complexo é função direta do tamanho do cátion que participa do complexo [18]. Cátions menores são complexados preferencialmente por agentes ligantes contendo um pequeno número de sítios de coordenação. Os cátions maiores, por sua vez, são complexados de forma mais intensa por agentes que possuam vários átomos para coordenação [12]. O tamanho do anel do macrociclo é também um fator relevante. Os anéis menores têm dificuldade em acomodar os cátions de maior raio e, adicionalmente, possuem menor mobilidade conformacional. Os anéis maiores, por sua vez, têm baixa capacidade em coordenar cátions pequenos que formam complexos com número de coordenação baixo. Finalmente, são também importantes as interações que acontecem no próprio ligante. Estas se intensificam com a presença de substituintes ou com o aumento do número de sítios de coordenação [12].

Quanto às interações eletrônicas, estas podem ser essencialmente de dois tipos: interações puramente eletrostáticas e interações por superposição de orbitais. A primeira é observada principalmente entre as espécies duras (ligantes contendo átomos muito eletronegativos, tal como oxigênio) e cátions com orbital d com alta energia, tal como os cátions dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Observa-se, por exemplo, que ligantes onde os heteroátomos são átomos de oxigênio, como os éteres de coroa, complexam principalmente com os metais alcalinos e alcalinos terrosos. As interações por superposição de orbital envolvem principalmente ligantes básicos, contendo átomos de nitrogênio, e metais de transição com orbitais d disponíveis de baixa energia.

Os fatores mencionados acima, sejam de natureza estérica ou de natureza eletrônica, são freqüentemente objetos de estudos na área da química teórica. No entanto, cálculos teóricos em sistemas hetero-macrocíclicos têm sido pouco estudados. Desta forma, neste trabalho propõe-se empregar métodos sofisticados de química teórica computacional para estudar propriedades químicas e físico-químicas dos sistemas macrociclos e seus complexos, tendo como referência o oxa-azamacrociclo, conforme será detalhado na seção dos objetivos desta tese.

I-2. Histórico

A química de coordenação de macrociclos com oxigênio ou nitrogênio como heteroátomo complexando íons metálicos tem sido muito estudada teoricamente e experimentalmente nas ultimas décadas [18-25]. O primeiro tem grande habilidade em complexar fortemente metais alcalinos e alcalinos terrosos [26]. Por outro lado, eles coordenam apenas fracamente com os cátions dos metais de transição com orbitais d e f de baixa energia [27-30]. Os macrociclos com átomos de nitrogênio como doadores são melhores complexantes para esses cátions. Também têm sido estudados os macrociclos mistos, isto é, sistemas contendo átomos de nitrogênio e oxigênio como doadores, separados por grupos metilenos. Esses sistemas apresentam grande capacidade em complexar mais de um íon metálico quando introduzi-se na cavidade dos macrociclos átomos de enxofre como doadores [18]. Estes macrociclos apresentam comportamento muito similar àquele observado para os macrociclos comuns com os átomos mais moles de nitrogênio na cavidade de complexação do macrociclo.

Um caso ainda pouco conhecido são os oxa-azamacrocíclicos, ou seja, sistema onde o macrociclo apresenta átomos de nitrogênio ou oxigênio complexando o íon metálico e com átomos de nitrogênio ou oxigênio colocados na posição α do sistema macrociclo. Desta forma, espera-se que a capacidade de coordenação desses sistemas seja consideravelmente modificada em razão da influência recíproca entre os átomos de nitrogênio e oxigênio (ver Figura 1).

O primeiro trabalho experimental onde se fez síntese do sistema com oxa-azamacrocíclico (Figura 1), foi desenvolvido por Kuksa *et al.* em 1999 [11]. Em 2000, as estruturas de raios-X de dois complexos de Ni^{+2} e Zn^{+2} com características bem distintas foram obtidas [12]. O complexo de Ni^{+2} tem geometria octaédrica com quatro átomos de nitrogênio no plano equatorial (xy) e duas moléculas de água no plano axial (z). No complexo de Zn^{+2} , a coordenação ocorre com os átomos de oxigênio em um arranjo tetraédrico com a camada de coordenação sendo completada pelos átomos do contra-íon, Cl^- . Os átomos de nitrogênio do ligante não são coordenados. Este comportamento é contrário àquele observado em outros macrociclos contendo oxigênio e nitrogênio como doadores, onde o átomo de zinco complexa-se apenas ao nitrogênio.

Figura 1. Figura do macrocíclico [20]aneN₄O₄ com os átomos de nitrogênios como doadores. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).

Estudos comparativos entre macrociclos com doadores do tipo N₄ e N₂O₂ mostraram que a presença de oxigênio do tipo éter no ligante tende a baixar a estabilidade cinética e termodinâmica nos complexos de níquel. Estudos sobre a relação entre o tamanho do anel e a estabilidade termodinâmica dos complexos de níquel, onde o macrociclo tem grupos N₂O₂ como doadores, revelam que o macrociclo com 16anel produz complexos mais estáveis, tanto do ponto de vista cinético quanto do ponto de vista termodinâmico. Adicionalmente, o macrociclo de 16anel apresenta uma menor tensão [11]. No caso do macrociclo da Figura 1, a presença dos átomos de oxigênio na posição alfa (α) aos átomos de nitrogênio parece favorecer a formação de um complexo mais estável [11]. Também tem sido mostrado que os macrociclos poliaminas e polieteres apresentam considerável diferença na estabilidade termodinâmica. Em outras palavras, quando substituímos os quatros nitrogênios dos

macrociclos de 12anel, 14anel, 16anel, etc., por quatro átomos de oxigênio, a complexação dos íons metálicos tornam-se muito mais favorável [31-32] Esse favorecimento energético tem sido atribuído ao “efeito do macrociclo” [33]. Este efeito refere-se ao aumento da estabilidade termodinâmica de um complexo formado entre um íon metálico e um ligante macrociclo polidentado quando comparado com um complexo formado por o mesmo íon e um correspondente ligante monodentado. O efeito do macrociclo tem uma origem entrópica, isto é, ele é resultado de uma pré-organização dos átomos doadores sobre o átomo do centro metálico [33].

A alta estabilidade termodinâmica e cinética dos compostos mencionados acima deve-se basicamente a cavidade dos macrociclos, a densidade de carga incidida sobre a cavidade dos macrociclos e o tamanho do íon metálico [23]. Desta forma, para melhor entender as interações entre os ligantes macrocíclicos e os íons metálicos, cálculos teóricos em nível de teoria DFT (*Density Functional Theory*) faz-se necessário.

I-3. Macrociclicos Estudados

O sistema que serviu como referência para a presente tese de doutorado foi o 1, 7, 11, 17-tetraoxa-2, 6, 12, 16-tetraazacicloicosano (ver Figura 1). Nesse sistema, os átomos de oxigênio estão posicionados na posição α dos átomos de nitrogênio. A simetria geométrica obtida neste sistema foi C_s . Nesta tese, tal sistema será reconhecido pela sigla [20]aneN₄O₄. O sistema 1, 7, 11, 17-tetraaza-2, 6, 12, 16-tetraoxa-cicloicosano também foi estudado. Como pode ser observado, foram substituídos os átomos de oxigênio por nitrogênio, colocando os átomos de oxigênio na cavidade de coordenação do macrociclo e os átomos de nitrogênio na posição α . O sistema macrocíclico [20]aneO₄N₄ é mostrado na Figura 2.

Figura 2. Figura do macrocíclico [20]aneO₄N₄ com os átomos de oxigênios como doadores. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).

Para verificar o efeito dos átomos na posição α dos macrociclos, foram substituídos os átomos de oxigênio ou nitrogênio por grupos $-\text{CH}_2$. Desta forma, os sistemas 1, 5, 11, 15-tetraaza-cicloicosano ([20]aneN₄) e 1, 5, 11, 15-tetraoxa-cicloicosano ([20]aneO₄) foram obtidos. Esses macrociclos poliaminas e polieteres são mostrados na Figura 3.

Figura 3. Figura dos macrociclos com os átomos de nitrogênio e oxigênio como doadores: a) [20]aneN₄ e b) [20]aneO₄. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).

Os arranjos octaédrico e quadrado-planar foram considerados para todos os complexos estudados. Nos complexos de arranjo octaédrico, os quatro átomos de nitrogênio ou oxigênio, que estão coordenando diretamente com os íons metálicos, são colocados no plano axial e as duas moléculas de água estão colocadas na posição equatorial, como mencionado anteriormente. Os complexos **1a** e **1b** de arranjo octaédrico, obtidos na complexação dos íons metálicos (M^{2+}) pelo os macrociclos [20]aneN₄O₄ (**1a**) e [20]aneO₄N₄ (**1b**) e as duas moléculas de água (O_w) são mostrados no Esquema 1. Os complexos **1a_q** e **1b_q**, com arranjo geométrico quadrado planar, foram obtidos removendo-se as moléculas de água da posição equatorial, como pode ser verificado no Esquema 2.

Esquema 1

Esquema 2

Os complexos derivados da complexação dos íons metálicos nos macrociclos poliaminas ([20]aneN₄) e polieteres ([20]aneO₄) foram obtidos da mesma forma como mostrado nos esquemas 1 e 2. Os arranjos geométricos octaédrico e quadrado planar foram também aqui considerados.

Um breve comentário sobre a teoria do campo ligante aplicada a complexos octaédricos e quadrado planares será apresentado a seguir.

I-3.1. Geometria Octaédrica

Na teoria do campo ligante, um complexo é definido como um cátion metálico central cercado por íons ou ligantes dipolares que são atraídos eletrostaticamente pelo cátion [34]. A ligação dentro do complexo é devido à atração eletrostática entre o núcleo do cátion metálico e os elétrons dos ligantes. As interações entre os elétrons do cátion e dos ligantes são inteiramente repulsivas [34]. Nos metais de transição, essa repulsão entre os elétrons causa o desdobramento do orbital d em t_{2g} e e_g , como mostra o diagrama da Figura 4.

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

A divisão entre os grupos t_{2g} e e_g dos elétrons d é chamada de desdobramento do campo cristalino, Δ_o (onde o subscrito (o) significa um campo cristalino octaédrico). Para os elementos da primeira fila dos metais de transição, Δ_o tem um valor em torno de 10.000 cm^{-1} . Para os íons de metais de transição dicátions esse valor é usualmente entre $5.000\text{--}15.000\text{ cm}^{-1}$; e para os íons tricátions $10.000\text{--}30.000\text{ cm}^{-1}$ [35]. A variação desse valor aumenta aproximadamente em relação à proporção da carga do cátion, sendo mais dependente do tipo de ligantes que estão interagindo com o centro metálico do que do metal, ou seja, o desdobramento do campo cristalino depende principalmente do tipo de ligante no complexo. Para os complexos com metais de transição da segunda e terceira filas, o valor do Δ_o é duas vezes maior que os dos metais da primeira fila [35].

Num complexo octaédrico, os elétrons do ligante podem ser considerados para preencher todos os seis orbitais moleculares ligantes e qualquer elétron do íon metálico ocupa os orbitais não ligantes t_{2g} e antiligante e_g . Ligantes cujos orbitais interajam fortemente com os orbitais do metal são chamados ligantes de campo forte. Esses ligantes causam uma grande divisão dos orbitais t_{2g} e e_g . Ligantes com uma pequena interação entre seus orbitais e os orbitais do metal são chamados de ligantes de campo fraco e a divisão dos orbitais t_{2g} e e_g é pequena.

Nos complexos de coordenação, a multiplicidade do estado fundamental depende do tipo de campo do ligante, isto é, ligantes de campo forte apresentam estados espectroscópicos de spin alto e ligantes de campo fraco exibem estados espectroscópicos de spin baixo (ver Figura 5). No arranjo de spin alto, a repulsão intereletrônica entre os elétrons d é pequena. Desta forma, os elétrons estão espacialmente menos concentrados e a estabilização da troca intereletrônica é maior, tendo como consequência o emparelhamento de spin como estado de energia mais baixo. Já o arranjo de spin baixo, difere do spin alto porque um ou mais elétrons

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

Como podemos observar na Figura 5, para os íons com d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 e d^{10} elétrons no orbital d, existe somente uma possível configuração eletrônica, portanto não há diferença de spin dos elétrons para os casos de campo forte ou fraco. No entanto, para os íons de d^4 a d^7 , os elétrons possuem ambos os estados de spin alto e spin baixo. Por exemplo, o íon d^6 pode ter estado de multiplicidade quinteto (spin alto) e singleto (spin baixo), como mostrado na Figura 5. Nesses íons também pode ocorrer o estado tripleto (estado intermediário), sendo que o estado de mais baixa energia para esse sistema é o de spin alto, seguindo a regra de Hund. Dessa forma, ligantes de campo forte originam complexo de spin baixo e ligantes de campo fraco formam complexo de spin alto.

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

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

Figura 5. Possibilidades de (a) spin alto e (b) spin baixo para os complexos octaédricos de d^4 - d^7 elétrons.

No modelo do campo cristalino, os ligantes são aproximados por cargas pontuais ou dipolos. O valor de Δ_o para um particular complexo depende da magnitude de carga que está sobre o metal. Isso sugere que pode ser possível colocar os ligantes em ordem crescente de carga efetiva, e, portanto, do aumento do Δ_o . Além disso, essa ordem pode ser a mesma para todos os metais. A ordem dos ligantes é conhecida por série espectroquímica [36] e a ordem crescente do Δ_o na série é:

(O átomo doador em um ligante ambidentado está sublinhado). Por exemplo, a série indica que a absorção de um complexo hexaciano ocorrerá em uma energia muito mais alta do que aquela de um complexo hexacloro do mesmo metal. Uma série similar de variação existe para os íons metálicos. O Δ_o aumenta com o aumento da carga formal sobre o íon e para baixo do grupo na tabela periódica [36].

A força do campo cristalino depende da identidade do metal e do ligante; assim, não é possível especificar um ponto universal na série espectroquímica onde um complexo muda de spin alto para spin baixo. Entretanto, complexos de spin baixo normalmente ocorrem para ligantes que estão no final da série espectroquímica (tal como o CN^-) em combinação com os íons metálicos 3d. Complexos de spin alto são comuns em ligantes que estão no início da série (tal como o Cl^-) em combinação com os íons metálicos 3d. Agora, considerando os

complexos dos metais 4d e 5d, os valores do Δ_o são mais altos do que para os metais 3d. Consequentemente, os complexos desses metais geralmente possuem configurações eletrônicas que são características de campos cristalinos fortes e tipicamente têm spin baixo.

I-3.2. Geometria Quadrado-Planar

É conveniente considerar o octaédro regular como um ponto de partida para compostos hexacoordenados com geometrias que são distorcidas para o quadrado-planar. A distorção tetragonal, correspondendo à extensão ao longo do eixo z, e a compressão dos eixos x e y reduz a energia do orbital e_g (d_{z^2}) e aumenta a energia do orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$) (Figura 6) [37]. Deste modo, se um, dois ou três elétrons ocuparem os orbitais e_g (como nos complexos d^7 , d^8 e d^9) uma distorção tetragonal pode ser energeticamente vantajosa. Por exemplo, em um complexo d^9 , tal distorção deixa dois elétrons estabilizados e um desestabilizado. Uma distorção similar pode ser esperada quando há um, dois ou três elétrons e_g no complexo; em cada caso a distorção abaixa a energia total. A distorção de um complexo d^8 de spin alto pode ser grande o suficiente para permitir que os dois elétrons e_g emparelhem-se no orbital d_{z^2} . Esta distorção pode ir até a perda total dos ligantes no eixo z com formação do complexo quadrado-planar d^8 , tal como encontrado para os complexos de Rh(I), Ir(I), Pt(I), Pd(II) e Au(III) [37]. A ocorrência é comum para complexos quadrado-planares de configuração $4d^8$ e $5d^8$, correlacionando-se com os valores altos do parâmetro de desdobramento do campo ligante nestas duas séries, dando origem à estabilização do campo ligante em complexos quadrado-planares de spin baixo (Figura 6).

Figura 6. Distorção tetragonal num complexo quadrado planar com íon de configuração d^8 : a) orbitais e_g com quebra de degenerescência entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} . b) orbitais d_{xy} com quebra de degenerescência entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} .

Em alguns casos, a distorção tetragonal pode se tornar tão grande que o orbital d_{z^2} passa a ter menor energia que o orbital d_{xy} , como mostra a Figura 7. O grau dessa distorção depende do íon metálico e dos ligantes.

Figura 7. Forte distorção tetragonal provocada nos orbitais d do metal.

Complexos quadrado-planares são formados por íons de configuração d^8 com ligantes de campo forte, como por exemplo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. O desdobramento do campo cristalino Δ_o é maior para os elementos da segunda e terceira filas dos metais de transição, resultado em complexos de spin baixo. Íons metálicos com configuração d^4 num campo de ligante fraco formam complexos quadrado-planares [37].

I-4. Objetivos

No presente trabalho, o método *ab initio* DFT foi empregado para estudar a natureza das ligações químicas existentes entre os átomos complexantes (nitrogênio ou oxigênio) e os íons metálicos da primeira e segunda fila dos metais de transição, assim como estudar as propriedades químicas e físico-químicas dos sistemas macrocíclicos contendo nitrogênio e oxigênio como hetero-átomos, ou seja:

- 1- Estudar os sistemas tetra-éter macrocíclicos, tetra-aminas macrocíclicos e oxa-azamacrocíclicos complexando os íons metálicos da primeira e segunda filas dos metais de transição.
- 2- Entender a natureza das ligações através da interação doador-aceptor entre os fragmentos ligantes e metal, respectivamente. Essas interações serão quantificadas através das cargas doadas do ligante (N, O) para o metal (responsáveis pelas ligações σ) e da retrodoação do metal para o ligante (responsáveis pelas ligações π).
- 3- Desenvolver cálculos de frequências para obter os espectros vibracionais dos complexos, a fim de caracterizar as atribuições dos modos vibracionais nesses sistemas.
- 4- Calcular propriedades termodinâmicas, como a energia de interação, com o intuito de estabelecer uma ordem de estabilidade entre os íons complexos, isto é, qual o ligante (N, O) que melhor coordena com os metais de transição. Essa estabilidade será comparada com a série de Irving-Williams para metais de transição da primeira fila, bem como atribuir uma série de estabilidade para os metais da segunda fila nos diferentes sistemas estudados.

CAPITULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II-1. Introdução

Para que as predições através de modelos de simulações das propriedades dos sólidos e moléculas tenham um razoável nível de confiança, é indispensável uma excelente representação do comportamento dos componentes de tais sistemas. Potencial interatômico [38] ou modelos de cargas – ligação [39] são aproximações clássicas que foram usadas para estudar problemas envolvendo conjunto de átomos com algum sucesso. Atualmente, sistemas constituídos de milhares de átomos são simulados usando esses métodos clássicos [40]. Nas últimas décadas, os modelos da mecânica quântica tornaram-se bastante adequados para os estudos de sistemas constituídos por um número de átomos relativamente grande.

Estudos computacionais das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas com um grande número de átomos tornaram-se comuns na última década. No entanto, para tais sistemas, a equação de *Schrödinger* requer uma solução precisa. Essa equação é facilmente construída para sistemas de muitos corpos. Entretanto, torna-se impossível a solução dessa equação sem fazer alguma aproximação. Na presente tese, apenas o método da teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*) com o funcional híbrido B3LYP foi utilizado. Sendo assim, uma breve discussão sobre a teoria do DFT será relatada neste capítulo.

II-2. Teoria do Funcional da Densidade

A equação de *Schrödinger* só é possível resolver exatamente para sistemas monoelétrônicos conhecidos como hidrogenóides. No entanto, para sistemas poli-elétrônicos, a solução dessa equação torna-se impossível sem fazer aproximações, como por exemplo a aproximação de Born e Oppenheimer [41]. Essas aproximações permitem resolver a equação de *Schrödinger* desacoplando o movimento eletrônico do movimento nuclear, reduzindo, assim, o problema de muitos corpos a um problema de partícula independente. Entretanto, essa solução ainda só é possível e exata para sistemas pequenos de átomos e moléculas. Para sistemas grandes, como sólidos, a solução torna-se fora de alcance.

Thomas e Fermi [42,43] propuseram um novo esquema baseado na densidade eletrônica dos sistemas, $\rho(r)$. Com isso, torna-se mais simples a solução da equação de *Schrödinger* para sistemas grandes, uma vez que a complicada função de onda de N elétrons na equação de *Schrödinger* é substituída pela densidade eletrônica, que é muito mais simples. Esse modelo assume que as propriedades eletrônicas dos sistemas reais sejam similares às daquelas dos gases de *férmions*, isto é, um *ensemble* clássico de partículas não interagentes. Apesar do limitado sucesso em reproduzir as propriedades dos sistemas reais, esse modelo foi o protótipo da teoria do funcional da densidade, que focaliza a densidade eletrônica como variável fundamental.

II-2.1. Formalismo Moderno da Teoria do Funcional da Densidade

Um sistema eletrônico descrito pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + v(\mathbf{r}_i), \quad (\text{II.1})$$

onde $v(\mathbf{r})$ representa algum potencial externo, tanto a energia do estado fundamental como a função de onda do estado fundamental podem ser determinadas minimizando o funcional da energia. A partir da forma do operador do Hamiltoniano total, fica óbvio que duas quantidades fixam completamente o referido Hamiltoniano. Essas quantidades dizem respeito ao número N de elétrons do sistema e o potencial externo, v , que determinam todas as propriedades do sistema no estado fundamental.

Hohenberg e Kohn [44] mostraram que pode-se usar a densidade eletrônica ρ como variável básica ao invés de N e v .

II-2.1.1. Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os primeiros cientistas que consideraram a densidade eletrônica, ρ , como variável básica foram Hohenberg e Kohn [45]. Essa consideração faz parte do primeiro teorema de Hohenberg e Kohn (HK). Essa afirmação possui conseqüências de grande alcance. Desde que $\rho(\mathbf{r})$ determina v , e trivialmente N , conseqüentemente $\rho(\mathbf{r})$ determina o Hamiltoniano $\hat{H}$, daí, implicitamente, todas propriedades deriváveis do $\hat{H}$.

A prova desse teorema é consideravelmente simples. Para isso, basta reduzir ao absurdo (*reductio ad absurdum*), tendo como proposição o fato de que dois potenciais externos diferentes, v e v' , levam a mesma densidade de cargas ρ , ou seja, um sistema de potencial externo v com N elétrons, definido como $\int \rho(r) dr$, associado a um estado fundamental de densidade $\rho(r)$, Hamiltoniano $\hat{H}$, com função de onda e energia do estado fundamental Ψ e E , respectivamente. Um segundo sistema, com N partículas, será caracterizado por: v' , N , $\rho(r)'$, $\hat{H}'$, Ψ' , E' . Onde $v' \neq v + C$, e conseqüentemente $\Psi' \neq \Psi$.

Pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz,

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] \rho(r) dr. \quad (\text{II.2})$$

A desigualdade acima segue do fato de que $\Psi' \neq \Psi$. Desse modo,

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)] \rho'(r) dr, \quad (\text{II.3})$$

na qual as equações II.2 e II.3 podem ser somadas. Assim, qualquer potencial v' , exceto $v' \neq v + C$, leva a $\rho' \neq \rho$. A energia do estado fundamental do sistema pode ser escrita como:

$$E = \left\langle \Psi \left| \hat{V} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle, \quad (\text{II.4})$$

onde os termos do segundo membro são os valores esperados dos operadores do potencial externo, energia cinética e energia de interação. Obviamente,

$$\left\langle \Psi \left| \hat{V}_{ext} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle = \int v(r) \rho(r) \quad (\text{II.5})$$

$$F_{HF}[\rho] \equiv \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle, \quad (\text{II.6})$$

são funcionais de ρ . F_{HF} é universal, no sentido em que realmente não depende do potencial externo. Usando as equações II.4 e II.5, pode-se escrever explicitamente o funcional da energia total do sistema como:

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

O segundo teorema diz respeito ao princípio variacional da densidade, no qual para uma densidade tentativa $\rho'(r)$, tal que $\rho'(r) \geq 0$ e $\int \rho'(r)dr = N$, tem-se que:

$$E_v[\rho'(r)] \geq E_0 \quad (II.8)$$

onde $E_v[\rho'(r)]$ é o funcional da energia da densidade.

Em conclusão, Hohenberg e Kohn mostraram que todos os termos na expressão da energia total podem ser avaliados como uma soma de funcionais da densidade de cargas. Os termos da energia cinética, de troca e correlação são mais difíceis de serem expressos como funcionais da densidade.

II-2.1.2. O Método de Kohn-Sham

O método de Hohenberg e Kohn não desenvolve um procedimento prático para a construção do funcional $F_{HF}[\rho]$. Uma importante questão ainda precisa ser respondida: as propriedades do gás homogêneo de elétrons podem ser usadas no estudo de sistemas não homogêneos, como sólidos? A principal falha dos funcionais nos modelos de *Thomas-Fermi*, *Thomas-Fermi-Dirac* e *X_α de Slater* era a deficiência em descrever a contribuição cinética $T[\rho]$.

O método Kohn-Sham (KS) mudou essa situação drasticamente [45]. Ele introduziu a idéia dos orbitais monoelétrônicos, os quais podem ser construídos de modo rigoroso. Com

essa idéia, a descrição da contribuição da energia cinética pode ser representada mais apropriadamente.

O esquema de KS tem suas raízes nos métodos de Hartree e *X_α de Slater*, porém, o método de Kohn-Sham inclui os efeitos de troca e correlação eletrônica explicitamente.

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn, existe um único funcional da energia para o qual o princípio variacional produz a densidade $\rho(r)$ exata do então estado fundamental, correspondendo ao Hamiltoniano do sistema. O $T_s[\rho]$ denota o funcional universal (no sentido que não depende do potencial externo) da energia cinética para o sistema de partículas não interagente.

O esquema de KS afirma que para qualquer sistema de partículas interagentes, existe um potencial monoeletrônico local $v_s(r)$ (potencial fictício), tal que a exata densidade do estado fundamental $\rho(r)$ do sistema não interagente é:

$$\rho(r) = \rho_s(r) \quad (\text{II.9})$$

onde $\rho(r)$ representa a densidade de carga real do gás de elétrons não homogêneo.

A energia de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$, pode ser decomposta nas componentes de troca e de correlação como segue abaixo:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{II.10})$$

onde:

$$E_x[\rho] = \left\langle \phi_\rho \left| V_{ee} \right| \phi_\rho \right\rangle - U_H[\rho] \quad (\text{II.11})$$

e

$$E_c[\rho] = F[\rho] - \{T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_x\}. \quad (\text{II.12})$$

II-2.1.3. Aproximação LDA (Local-Density Approximation)

Apesar das equações KS incorporarem a energia cinética $T_s[\rho]$, elas ainda deixam o termo de correlação e troca indeterminado. É necessário, portanto, encontrar uma maneira de contornar esta dificuldade. A mais simples aproximação para $T_s[\rho]$ foi apresentada por Kohn e Sham em 1965. Esta aproximação é conhecida como *Aproximação Local da Densidade* (LDA - Local-Density Approximation) para a energia de troca e correlação. Esses autores mostraram que se ρ varia extremamente lento com a posição, então a energia $E_{xc}[\rho]$ pode ser dada por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (II.13)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons de densidade ρ associada ao potencial LDA

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho}. \quad (II.14)$$

As equações II.13 e II.14 são usadas para resolver as equações de KS. O funcional $E_{xc}[\rho]$ pode ser escrito como a equação II.10. Para um gás homogêneo de elétrons [46], o termo E_x é denominado funcional de *Dirac*. Esse funcional pode ser escrita como:

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad II.15$$

Em termos práticos, os cálculos de moléculas usando E_{xc}^{LDA} , ou qualquer outro funcional, são desenvolvidos do seguinte modo: faz-se, inicialmente, uma suposição para a densidade ρ , a qual é geralmente feita usando a densidade eletrônica dos átomos individuais em uma dada geometria molecular. A partir desta densidade inicial, calcula-se o potencial

$V_{xc}(r)$ usando as equações da derivada do funcional E_{xc}^{LDA} e as partes de soma, de troca e correlação.

O funcional LDA pode sofrer sérios problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como um gás homogêneo. Um exemplo disso é que ele superestima a energia de correlação. Assim, para melhorar os resultados da aproximação LDA têm-se introduzido as chamadas “correlações não-locais”. Essa correção é importante, por exemplo, para prever a energia das reações químicas [46].

A equação a seguir apresenta a forma geral para a correção não-local na LDA, dada em função do gradiente da densidade eletrônica.

$$E_X^{NL-LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + F_X \left[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla \rho^\alpha, \nabla \rho^\beta, \dots \right] \quad (II.16)$$

onde o segundo termo do segundo membro é um funcional apropriado, conhecido como componente não-homogêneo da energia de troca. Para um gás homogêneo, a correlação não-local é nula, $F_X = 0$.

II-2.1.4. Aproximação GGA (Generalized-Gradiente Approximation)

Outra aproximação que procura corrigir o potencial LDA e que fornece erros menores que 1% [46] para energia de troca, aparece no trabalho de Perdew e Yue [47] e utiliza uma expressão simples e precisa para o gradiente:

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} F(s) dr \quad (II.17)$$

onde

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2K_F\rho(r)}, K_F = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3}, F(s) = \left(1 + 1,296s^2 + 14s^6\right)^{1/15}.$$

Na LDA, $F(s)$ é igual a 1.

Os funcionais de correlação pelo gradiente de uso mais comum incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP), o funcional de correlação de Perdew (P86 ou Pc86), o funcional de correlação de Perdew-Wang 1991 (PW91 ou PWc91) e os funcionais de Becke, conhecidos como Bc96 ou B96.

O funcional híbrido B3LYP [48-50] (o número 3 indica que esse funcional possui três parâmetros) é uma das aproximações mais populares aplicadas a grandes sistemas contendo metais de transição e foi utilizado nesta tese para os cálculos com DFT.

II-3. Detalhes Computacionais

No presente trabalho, a análise conformacional de todas as estruturas iniciais dos macrociclos [20]aneN4O4, [20]aneO4N4, [20]aneN4 e [20]aneO4 foram realizadas utilizando o programa HyperChem. Após obtermos a conformação mais favorável dos macrociclos, foram realizados cálculos de otimização de geometria e análise de frequência em nível da teoria DFT (*Density Functional Theory*) com o funcional híbrido B3LYP [48-50], juntamente com o conjunto de base não relativística LANL2DZ [51-53]. Os complexos foram obtidos complexando nos macrociclos seguintes íons metálicos da primeira e segunda filas: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} e Pd^{2+} . Todas as possíveis multiplicidades de spin dos complexos foram consideradas, no intuito de verificar a diferença energética entre as diferentes multiplicidades. Também foram considerados estados intermediários, como por exemplo, o estado tripleto para o íon de Fe^{2+} , que num sistema octaédrico é esperado ter estado de spin

alto (quinteto) ou estado de spin baixo (singlete), dependendo do tipo de ligante que está diretamente ligado ao metal. Os arranjos octaédrico e quadrado-planar foram considerados em todos os complexos. Todas as estruturas foram otimizadas no programa Gaussian 03 [54]. Cálculos de frequências foram realizados para verificar se todas as estruturas otimizadas estavam no mínimo de energia, ou seja, todas as frequências calculadas como valores reais.

Para verificar o efeito dos átomos colocados na posição α dos macrociclos, foram realizadas substituições dos átomos de nitrogênio no macrociclo [20]aneN4O4 e dos átomos de oxigênio no macrociclo [20]aneO4N4 por grupos $-\text{CH}_2$. Desta forma, foram obtidos macrociclos denominados poliaminas [20]aneN4 e poliéteres [20]aneO4, com vinte membros, respectivamente.

A natureza das ligações entre os macrociclos e os íons metálicos foram estudadas pelo programa AOMix [55,56]. O programa AOMix é uma poderosa ferramenta que ajuda quantificar a quantidade de carga transferida do metal para o ligante (retrodoação) e do ligante para o metal (doação). Essas transferências de cargas são obtidas pela análise de decomposição de carga (CDA – Charge Decomposition Analysis) [57,58]. Onde, no CDA, o complexo é fragmentado em dois ou mais fragmentos sendo que para os complexos octaédricos nós consideramos como um fragmento o íon metálico e o outro fragmento o ligante macrocíclico e as duas moléculas de água. A ordem de ligação de Mayer [59-62] foi obtida pelo programa AOMix-L [56], como implementado no programa AOMix. O cálculo da energia de perturbação de segunda ordem ($E(2)$) foi realizado para estimar a interação doador-receptor nos complexos derivados da complexação dos íons metálicos pelos macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4. As cargas dos macrociclos e dos complexos foram calculadas pelo método NBO [63], como implementado no programa Gaussian 03 [54].

Com os resultados das frequências calculadas para os complexos no programa Gaussian 03 [54], o programa Swizard [64] foi usado para obter os espectros vibracionais de

infravermelho para os sistemas estudados. Dependendo do modelo químico usado nos cálculos, isto é, o método de cálculo escolhido e o conjunto de base utilizado, os valores das frequências vibracionais podem ser superestimados. Várias estratégias de escalamento têm sido empregadas para tornar as frequências harmônicas em melhor concordância com as frequências fundamentais medidas experimentalmente [65]. Nesta tese, utilizou-se uma estratégia simples de escalamento homogêneo das frequências harmônicas determinada por *Scott & Radom* [66]. Neste caso, para o conjunto de base Lanl2DZ, o fator de escala utilizado foi de 0,9614, segundo *Li et al.* [67].

CAPITULO III

RESULTADOS E DISCURSSÃO

III-1. Complexos 1a e 1b Octaédricos

a) Parâmetros Geométricos

Tendo o complexo 1, 7, 11, 17-tetraoxa-2, 6, 12, 16-tetraazacicloicosano de níquel (II), desenvolvido por kuksa *et al.* [11] como base, será mostrado os resultados teórico e experimental dos parâmetros geométricos obtidos para esse complexo. Essa molécula tem grupo pontual C_s com os quatro átomos de nitrogênio situados no plano xy e as duas moléculas de águas ao longo do eixo z do complexo. Na Tabela 1 são mostrados os resultados teóricos comparados com os valores experimentais obtidos por raios-X para esse complexo.

Tabela 1. Distâncias de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) calculados para o complexo de Ni^{2+} (**1a**) comparado com os valores experimentais obtidos por raios-X

	B3LYP/Lan12DZ	Experimental ^a
N1-Ni	2,134 (Å)	2,098 (Å)
N2-Ni	2,127 (Å)	2,111 (Å)
Ni-O _{2W}	2,110 (Å)	2,110 (Å)
Ni-O _{1W}	2,100 (Å)	2,120 (Å)
N1-Ni-N2	87,0 (°)	93,10 (°)
N1-Ni- O _{2W}	88,2 (°)	89,72 (°)
N2-Ni- O _{1W}	88,1 (°)	88,56 (°)
O _{1W} -Ni- O _{2W}	180,0 (°)	179,96 (°)

^a Ref. 11.

Os parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT estão em bom acordo com os resultados experimentais. A distância N1-Ni calculada teoricamente é de 2,134 Å, sendo que o valor experimental observado para essa ligação é de 2,098 Å. A distância teórica superestima a experimental em 0,036 Å. Para a ligação N2-Ni, os valores teórico e experimental são de 2,127 e 2,111 Å, respectivamente. Nesse comprimento de ligação, a diferença entre os valores teórico e experimental é de apenas 0,016 Å. Em relação às distâncias Ni-O_{1W} (oxigênio da água) a diferença entre os valores teórico e experimental é de apenas 0,020 Å, e para o comprimento de ligação Ni-O_{2W} (oxigênio da água) observa-se o mesmo valor (2,110 Å). A maior diferença entre as distâncias do nitrogênio com o metal resulta num maior desvio entre o ângulo de ligação N1-Ni-N2. Nesse complexo, a diferença entre o valor teórico e experimental é de aproximadamente 6°. Os valores teóricos dos ângulos de ligação N1-Ni-O_{2W} e N2-Ni-O_{1W} são de 88,19° e 88,13°, respectivamente. Enquanto os valores experimentais são de 89,72 (°) e 88,56 (°), respectivamente. O ângulo formado pelas moléculas de água, que estão ao longo do eixo z, e o metal central é exatamente o mesmo. Os parâmetros geométricos obtidos, tanto experimentalmente quanto teoricamente, sugerem um sistema de arranjo octaédrico levemente distorcido.

Por falta de informações experimentais para os complexos de Fe²⁺, Co²⁺, Ru²⁺, Rh⁺² e Pd²⁺, na Tabela 2, são mostrados apenas os valores dos parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT para esses íons no complexo **1a**. Os valores teóricos do complexo de níquel são mostrados apenas para efeito de comparação com os outros íons metálicos.

Tabela 2. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo **1a**

	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺
N1- M ²⁺	2,201 (Å)	2,173 (Å)	2,134 (Å)	2,137 (Å)	2,123 (Å)	2,110 (Å)
N2- M ²⁺	2,205 (Å)	2,167 (Å)	2,127 (Å)	2,139 (Å)	2,142 (Å)	2,112 (Å)
M ²⁺ -O _{2W}	2,144 (Å)	2,115 (Å)	2,110 (Å)	2,149 (Å)	2,510 (Å)	3,860 (Å)
M ²⁺ -O _{1W}	2,162 (Å)	2,125 (Å)	2,100 (Å)	2,167 (Å)	2,510 (Å)	3,685 (Å)
N1- M ²⁺ -N2	92,8 (°)	84,9 (°)	86,0 (°)	95,2 (°)	85,3 (°)	84,9 (°)
N1- M ²⁺ - O _{2W}	94,1 (°)	91,1 (°)	88,1 (°)	91,1 (°)	96,1 (°)	48,2 (°)
N2- M ²⁺ - O _{1W}	85,5 (°)	89,0 (°)	88,1 (°)	88,4 (°)	77,6 (°)	102,0 (°)
O _{1W} - M ²⁺ - O _{2W}	179,3 (°)	179,8 (°)	180,0 (°)	179,2 (°)	178,0 (°)	175,8 (°)

Como pode ser observado na tabela acima, a distância da ligação N-M²⁺ diminui a medida que o número atômico (Z) dos íons metálicos aumenta. O comprimento de ligação para os íons da primeira fila diminui na seguinte ordem: Fe²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺. A mesma tendência é observado nos íons da segunda fila Ru²⁺ > Rh²⁺ > Pd²⁺. Isso se deve ao fato que, indo da esquerda pra direita, na tabela periódica, os raios iônicos tende a diminuir, e, conseqüentemente, as distâncias metal-ligante também tendem a diminuir. Na Tabela 2, uma importante informação é obtida sobre os arranjos geométricos desses complexos. Essa informação é referente às ligações metal-O_W (oxigênio da água). Como pode ser observado nessas ligações, o comprimento de ligação nos complexos de Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Ru²⁺ variam em média de 2,110 a 2,170 Å, ou seja, para esses íons metálicos, o arranjo octaédrico permanece inalterado. No entanto, quando observamos os complexos formados pelos íons da segunda fila, exceto o complexo de Ru²⁺, o arranjo octaédrico não é mais mantido, uma vez que a distância metal-O_W varia de 2,510 a 3,773 Å para os íons de Rh²⁺ e Pd²⁺, respectivamente. Uma explicação para a grande distorção nesses complexos é a distorção tetragonal (ou efeito Jahn-Teller) que é responsável pelo alongamento do eixo z e a

compressão dos eixos x e y, levando a uma redução na energia do orbital e_g (d_z^2) e aumentando a energia do orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$) (ver Figura 6). Como consequência, nos complexos de Rh^{2+} e Pd^{2+} são observadas quatro ligações mais curtas e duas ligações mais longas. Como no complexo **1a**, os ligantes aminas são de campo forte e os elétrons nos complexos $4d^7$ e $4d^8$ são arranjados com um elétron e dois elétrons emparelhados no orbital (d_z^2), respectivamente, resultando assim em complexo de spin baixo. Entretanto, tal distorção não é observada para o complexo formado pelo íon Ru^{2+} ($4d^6$). Nesse sistema, como os ligantes são de campo forte, é impossível que um ou mais elétrons ocupem um orbital e_g , e, desta forma, mantém-se um arranjo octaédrico como observado pelos cálculos teóricos, uma vez que nesse complexo a distância metal- O_W é em média de 2,158 Å. Todas as estruturas otimizadas para os complexos formados pelos íons metálicos da primeira e segunda fila estão no Apêndice A.

É importante ressaltar que só mantemos a discussão dos complexos formados pelos íons Rh^{2+} e Pd^{2+} , em virtude de termos inicialmente calculados tais sistemas com as duas moléculas de água no eixo z.

Na Tabela 3, estão os resultados geométricos obtidos para os complexos **1b** formados pelos íons metálicos da primeira e segunda filas: $M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ru^{2+}, Rh^{2+}, Pd^{2+}$.

Tabela 3. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo **1b**

	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ru^{2+}	Rh^{2+}	Pd^{2+}
O1- M^{2+}	2,105 (Å)	2,085 (Å)	2,075 (Å)	2,133 (Å)	2,114 (Å)	2,086 (Å)
O2- M^{2+}	2,131 (Å)	2,151 (Å)	2,114 (Å)	2,162 (Å)	2,502 (Å)	3,073 (Å)
M^{2+} - O_{2W}	2,151 (Å)	2,098 (Å)	2,069 (Å)	2,168 (Å)	2,079 (Å)	2,018 (Å)
M^{2+} - O_{1W}	2,052 (Å)	2,043 (Å)	2,016 (Å)	2,117 (Å)	2,111 (Å)	2,051 (Å)
O1- M^{2+} -N2	97,8 (°)	88,0 (°)	96,7 (°)	94,3 (°)	89,2 (°)	82,3 (°)
O1- M^{2+} - O_{2W}	80,5 (°)	85,8 (°)	94,3 (°)	85,0 (°)	97,4 (°)	117,1 (°)
N2- M^{2+} - O_{1W}	76,2 (°)	98,5 (°)	85,7 (°)	79,9 (°)	75,8 (°)	88,7 (°)
O_{1W} - M^{2+} - O_{2W}	151,1 (°)	176,5 (°)	173,2 (°)	174,5 (°)	176,5 (°)	177,7 (°)

O comprimento de ligação O-M²⁺, onde O são os átomos de oxigênio colocados diretamente na cavidade de complexação do macrociclo [20]aneO4N4, diminuem de acordo com os complexos **1a**, isto é, Fe²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ para os íons metálicos da primeira fila e Ru²⁺ > Rh²⁺ > Pd²⁺ para os íons metálicos da segunda fila. Entretanto, três fatores diferentes podem ser observados: (1) Os comprimentos de ligação O-M²⁺, para maioria dos complexos **1b**, com exceção dos íons Rh²⁺ e Pd²⁺, são relativamente menores quando comparados com o comprimento de ligação N-M²⁺ (complexo **1a**). Por exemplo, para o complexo **1b** de Fe²⁺ a distância de ligação é em média 2,118 Å, enquanto no complexo **1a** de Fe²⁺ essa distância é de 2,203 Å, ou seja, o complexo **1b** de Fe²⁺ apresenta um ligação de 0,085 Å menor que o complexo **1a**. No entanto, essa tendência não é mais observada quando comparamos os complexos **1a** e **1b** formados pelos íons Rh²⁺ e Pd²⁺. Para os complexos **1b**, esses sistemas apresentam uma maior deformação na cavidade de complexação (ver Tabela 3). As geometrias otimizadas de todos os complexos **1b** estão colocadas no Apêndice A. (2) A ligação M²⁺-O_w foi mantida em todos os complexos, garantindo assim um sistema hexacoordenado. Isso se deve ao fato que os grupos complexantes da cavidade do macrociclo são éteres. Esse ligante não provoca uma distorção tetragonal significativa nos complexos, deixando os orbitais e_g praticamente degenerados. A análise das energias dos orbitais serão analisadas na seção “d”. 3- Na Tabela 3, os sistemas hexacoordenados apresentam arranjo octaédrico distorcido, haja a vista os valores calculados para os ângulos de ligação O1-M-O2, O-M-O_w e O_{w1}-M-O_{w2}. Como podemos observar, os valores para os ângulos O1-M-O2 e O-M-O_w variam de 75,8 a 117,1°, sendo que o valor do ângulo equatorial O_{w1}-M-O_{w2} tem uma variação de 151,1 a 177,7°, mostrando assim uma tendência de complexos octaédricos bem distorcidos. Essa distorção faz com que a simetria desses complexos tenha simetria pontual reduzida (C₁).

A Figura 8 mostra a variação média da distância metal-nitrogênio (complexos **1a**) e metal-oxigênio (complexos **1b**).

Figura 8. Distância média calculada para as ligações metal-nitrogênio (complexos **1a**) e metal-oxigênio (complexos **1b**).

Os complexos **1b** formados pelos íons metálicos da primeira e segunda filas dos metais de transição apresentam uma variação de distância bem similar, enquanto que para os complexos **1a** essa variação é bem significativa.

b) Energias Eletrônicas, Estabilidade Relativa dos Complexos e Energia de Interação (E_{INT})

As estruturas otimizadas mais estáveis obtidas pela análise conformacional, juntamente com alguns parâmetros geométricos dos ligantes macrociclos [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4, são mostrados na Figura 9.

Figura 9. Estruturas otimizadas e parâmetros geométricos dos ligantes macrociclos livres [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4 calculadas com o modelo teórico B3LYP/Lan12DZ. Os átomos de hidrogênios foram removidos para melhor visualizar as estruturas.

Em 2004, Castro-Soto *et al.* [23] mostrou que pode existir uma relação direta entre o tamanho da cavidade do macrociclo antes da complexação e a estabilidade do complexo formado. Como podemos observar na Figura 9, a conformação mais estável adotada pelos macrociclos livres e as distâncias cruzadas entre os heteroátomos (N, O), dá uma indicação do espaço avaliado dentro da cavidade do macrociclo para complexação de um íon metálico. O macrociclo [20]aneN4O4 é mais simétrico que o alternativo [20]aneO4N4. Uma alta simetria e uma apropriada dimensão da cavidade [23] do macrociclo são requisitos importantes para a

complexação do íon metálico pelo macrociclo. Tais requisitos reduzem o custo energético para a reorganização do macrociclo quando ele interagir com os íons metálicos [68]. Desta forma, um dos prováveis indícios do macrociclo [20]aneN4O4 resultar em complexos mais estáveis que o macrociclo [20]aneO4N4 é em virtude da energia de reorganização para o formação do complexo. Tal evidência ficará mais elucidada quando discutirmos as energias de interação.

As energias eletrônicas, em Hartree, dos ligantes livres [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4, juntamente com as cargas atômicas média dos heteroátomos obtidas pela análise NBO, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Energia eletrônica, em Hartree, e cargas atômica NBO sobre os heteroátomos calculadas em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para os ligantes livre [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4

Heteroatomo	Cargas (e ⁻)	Energia (Hartree)
[20]aneN4O4		
nitrogênio	-1,611	-993,193589
oxigênio	-1,888	
[20]aneO4N4		
nitrogênio	-1,975	-993,214836
oxigênio	-1,609	

Como observado na Tabela 4, as cargas sobre heteroátomos que estão colocados diretamente na cavidade de complexação dos ligantes livres são relativamente semelhantes. Por exemplo, a carga média sobre os átomos de nitrogênio, no ligante [20]aneN4O4, é de -1,611 eletron (e⁻). Já nos átomos de oxigênios do ligante [20]aneO4N4, a carga NBO é de -1,609 (e⁻). Porém, as cargas sobre o heteroátomo que estão na posição α são relativamente bem diferentes, ou seja, -1,888 e -1,975 (e⁻) para os átomos de oxigênio e nitrogênio, respectivamente, nos ligantes [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4. Analisando as energias

eletrônicas, podemos verificar que o macrociclo [20]aneO₄N₄ é aproximadamente 7,2 Kcal.mol⁻¹ mais estável que o macrociclo [20]aneN₄O₄. Porém, a maior estabilidade eletrônica observada para o macrociclo [20]aneN₄O₄ não é suficiente para que este sistema resulte em complexos mais estáveis, uma vez que a simetria do macrociclo [20]aneN₄O₄ é bastante distorcida.

Os cátions M²⁺ da primeira e segunda filas dos metais de transição têm a subcamada 3d e 4d, respectivamente, parcialmente preenchida, o que pode levar à uma variedade de estados eletrônicos para cada cátion. Múltiplas multiplicidades (n+1), onde n é o número de elétrons desemparelhados, podem ser encontradas nos complexos formados por esses cátions. Os arranjos dos spins nos orbitais t_{2g} e e_g dependem, dentre outros fatores, do tipo de ligante que está ligado ao metal, ou seja, se o ligante for de campo forte, o complexo terá multiplicidade de spin baixo. Caso o ligante seja de campo fraco, o estado eletrônico do complexo é de spin alto. Por exemplo, O cátion metálico Fe²⁺, de configuração eletrônica d⁶, poderá ter nenhum ou quatro elétrons desemparelhados, resultando em complexos de spin baixo ou spin alto, respectivamente. O estado eletrônico intermediário tripleto, para os cátions d⁶, também foi considerado. Esse estado foi obtido teoricamente considerando uma quebra de degenerescência do orbital t_{2g}, obtendo, assim, uma configuração eletrônica t_{2g}⁵e_g¹ com um elétron desemparelhado em cada orbital d_{xy} e d_{z²}.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores das energias eletrônicas absoluta para todos os possíveis estados eletrônicos (multiplicidade de spin) dos complexos **1a** e **1b**, assim como as energias relativas entre esses complexos. Esses valores de energia foram obtidos com a correção da energia vibracional do ponto zero.

Tabela 5. Energia absoluta e energia relativa calculadas com B3LYP/Lan12DZ para os complexos **1a** e **1b** arranjo octaédrico

Cátion M^{2+}	Multipli.	Energia abs. (a.u.)	ΔE^a (kcal.mol ⁻¹)	Energia abs. (a.u.)	ΔE^a (kcal.mol ⁻¹)	Energia Relativa ^b (kcal.mol ⁻¹)
		1a		1b		1b – 1a
Fe^{2+}	Quinteto	-1269,12043	0,00	-1269,10241	0,00	11,31
	Tripleto	-1269,10812	9,99	-1269,06582	22,96	26,54
	Singlete	-1269,11386	6,38	-1269,05778	28,00	35,19
Co^{2+}	Quaduplete	-1290,76032	0,00	-1290,72953	0,00	19,32
	Dubleto	-1290,75248	4,92	-1290,70062	18,15	32,54
Ni^{2+}	Tripleto	-1314,98938	0,00	-1314,94938	0,00	25,10
	Singlete	-1314,95251	23,14	-1314,89998	31,00	32,96
Ru^{2+}	Quinteto	-1239,46233	55,50	-1239,44882	13,53	8,48
	Tripleto	-1239,50641	27,84	-1239,45335	10,69	33,30
	Singlete	-1239,55077	0,00	-1239,47038	0,00	50,44
Rh^{2+}	Quad.	-1255,09091	41,87	-1255,06258	13,10	17,78
	Dubleto	-1255,15763	0,00	-1255,08346	0,00	46,54
Pd^{2+}	Tripleto	-1272,33689	26,72	-1272,28612	5,82	31,86
	Singlete	-1272,37948	0,00	-1272,29538	0,00	52,77

^aEnergia relativa calculada tendo como referencia o cátion com estado de spin mais estável.

^bEnergia relativa entre os complexos de [20]AneN₄O₄ (**1a**) e [20]AneO₄N₄ (**1b**).

No caso do íon Fe^{2+} , com a configuração eletrônica d^6 , é bem diferente. A princípio, os complexos de Fe^{2+} podem existir nos estados singlete, tripleto e quinteto. No presente trabalho, os complexos **1a**, devido à presença dos átomos de nitrogênio, tem uma variação de estabilidade entre os estados de aproximadamente 10 Kcal.mol⁻¹. Entretanto, o estado quinteto é mais estável que os estados singlete e tripleto em cerca de 6,4 e 10 Kcal.mol⁻¹,

respectivamente. Em contraste, no complexo **1b**, devido aos átomos de oxigênio, o estado de spin alto quinteto é consideravelmente mais estável que os estados singlete e tripleto (mais que 20 Kcal.mol⁻¹). Portanto, o campo ligante tem uma forte influência sobre a estabilidade relativa dos diferentes estados eletrônicos. O campo fraco promovido pelo os átomos de oxigênio não é suficiente para estabilizar os estados de multiplicidade baixa, tornando os estados singlete e tripleto menos estáveis que o estado fundamental quinteto. Sendo que para o complexo **1a**, as ligantes aminas, de campo forte, promovem uma menor diferença de energia entre os estados de multiplicidade.

Analisando os complexos formados por íons metálicos da segunda fila (Ru²⁺, Rh²⁺ e Pd²⁺), podemos observar duas mudanças significativas em relação aos complexos da primeira fila. Primeiramente, nesses complexos os estados de spin baixo são mais estáveis. Podemos pegar como exemplo o complexo de Pd²⁺ (**1a**) na qual a diferença entre o spin baixo e o spin alto é aproximadamente 27 Kcal.mol⁻¹, enquanto em complexos dos cátions Rh²⁺ e Ru²⁺ essa diferença aumenta de 42 e 56 Kcal.mol⁻¹, respectivamente. A mesma tendência pode ser observada para os complexos **1b**, onde a diferença entre os estados de spin baixo e spin alto aumenta de 6, 13 e 14 Kcal.mol⁻¹ para os complexos de Pd²⁺, Rh²⁺ e Ru²⁺, respectivamente. A segunda mudança importante que podemos notar é que os complexos **1b** possuem menor diferença de energia quando comparado aos complexos **1a**. Essa menor diferença é devido aos átomos de oxigênio, no complexo **1b**, que são ligantes de campo fraco, estabilizarem melhor o estado de spin baixo.

Os cátions M²⁺ da primeira fila mostraram ter uma preferência pelo os estado de spin alto, em ambos os complexos aqui estudados. Entretanto, para os cátions M²⁺ da segunda fila, os estados de spin baixo foram os mais estáveis. Tal preferência pode ser atribuída a dois efeitos de cooperação: (a) a forte sobreposição entre os orbitais 4d e os orbitais do ligante, (b)

a diminuição da energia de emparelhamento devido ao largo volume disponível para os elétrons no orbital 4d quando comparado com o orbital 3d. Ambos efeitos podem contribuir para a estabilidade do complexo de spin baixo [35].

A capacidade de ligantes macrocíclicos contendo átomos de nitrogênio ou oxigênio para complexar íons metálicos é bem conhecida [18,25]. Entretanto, usualmente, devido à baixa basicidade dos átomos de oxigênio quando comparados a átomos de nitrogênio, este último pode formar complexo mais forte que os ligantes com átomos de oxigênio. Como exemplo primordial, nós podemos citar os complexos $[M(H_2O)_6]^{2+}$ versus $[M(NH_3)_6]^{2+}$ [69]. É bem conhecido que o complexo hexaamima é mais estável que o complexo hexa-aquo, embora a diferença de energia diminua quando usamos metais com raio atômico menor [69].

Os presentes ligantes macrocíclicos ([20]aneN₄O₄ e [20]aneO₄N₄) proporcionam uma ferramenta poderosa para testar a capacidade relativa de complexação de íons metálicos por átomos de nitrogênio ou oxigênio. Os cálculos indicam que a complexação por átomos de nitrogênio ([20]aneN₄O₄) é a opção preferencial para todos os cátions estudados. Como os complexos **1a** e **1b** são isômeros, uma comparação diretamente entre suas energias relativas pode ser feita. Quando comparamos as energias absolutas dadas na Tabela 5, observa-se que os complexos **1a** são sempre mais estáveis que os correspondentes complexos **1b** com energia relativa de 8,5 a 53 Kcal.mol⁻¹. A diferença de energia entre os dois complexos formados por íons da segunda fila aumenta com o número atômico (Z). Para um dado íon metálico da primeira fila, a diferença de energia entre os complexos **1a** e **1b** diminui quando aumenta a multiplicidade (Tabela 5).

Uma das principais metas desse estudo é quantificar a capacidade do ligante macrocíclico em selecionar diferentes cátions. Isso pode ser feito em termo da energia de interação (E_{INT}) entre o íon metálico e o ligante. Essa energia pode ser obtida pela Equação 1.

$$E_{\text{INT}} = E_{\text{complexo}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}), \quad (1)$$

onde, E_{A} é a energia do íon metálico e E_{B} é a energia do macrociclo e das duas moléculas de água. E_{complexo} é a energia dos complexos formados por diferentes íons metálicos. É importante ressaltar que o Erro de Superposição de Base não foi considerado em virtude da complexidade do sistema.

As energias de interação para ambos os complexos **1a** e **1b** são dadas na Tabela 6. As interações para nitrogênio (**1a**) é sempre mais forte que para oxigênio (**1b**), como já indicado acima pela comparação das diferentes energias entre os complexos **1a** e **1b**.

Tabela 6. Energia de interação entre os macrociclos [20]aneN₄O₄ e [20]aneO₄N₄ e duas moléculas de água com íons dos metais de transição calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos **1a** e **1b**

Cátion M ²⁺	E_{INT} (Kcal.mol ⁻¹) 1a	E_{INT} (Kcal.mol ⁻¹) 1b
Fe ²⁺	-415,6	-394,9
Co ²⁺	-442,4	-415,9
Ni ²⁺	-458,2	-425,9
Ru ²⁺	-432,1	-374,5
Rh ²⁺	-486,0	-432,3
Pd ²⁺	-516,5	-456,5

A Figura 10 mostra que, em uma fila, a força da interação aumenta com o aumento do número atômico (Z), isto é, Ni²⁺>Co²⁺>Fe²⁺ e Pd²⁺>Rh²⁺>Ru²⁺, com forte mudança para os cátions no segundo grupo (Ru²⁺, Rh²⁺ e Pd²⁺) que para os cátions do primeiro grupo (Fe²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺). Quando comparado um par no mesmo grupo, nos complexos **1a**, os íons metálicos da segunda fila ligam-se mais fortemente que os correspondentes íons metálicos da

primeira fila, i.e., $\text{Ru}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$, $\text{Rh}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ e $\text{Pd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Para os complexos **1b**, o mesmo comportamento é observado, exceto para o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Ru}^{2+}$, onde para o complexo de Fe^{2+} a energia de interação é aproximadamente 16 Kcal.mol^{-1} mais alta que para o complexo de Ru^{2+} . Em geral, a diferença de energia entre um par do complexo é sempre maior para complexos com [20]aneN4O4 que com [29]aneO4N4.

Figura 10. Energia de interação (E_{INT}), em Kcal.mol^{-1} , calculada para os complexos **1a** e **1b** formado pelo os elementos da primeira e segunda fila dos metais de transição.

Em resumo, nossos resultados indicam que esses ligantes macrocíclicos ligam-se mais fortemente com metais de maior número atômico, quando comparados com qualquer metal de uma fila ou grupo da tabela periódica. Esses resultados estão de acordo com os resultados de outros ligantes discutidos na literatura [8,18,21,23]. Outra observação que pode ser feita é em relação da distância média entre os átomos de nitrogênio do macrociclo [20]aneN4O4, ou dos

átomos de oxigênio do macrociclo [20]aneO4N4, com o íon metálico. Quanto menor for a distância M-L (L = N, O), maior será a energia de interação. Esses resultados são mostrados na Figura 11.

Figura 11. Distância média calculada teoricamente entre os átomos de nitrogênio do macrociclo [20]aneN4O4 (**1a**), ou do oxigênio do macrociclo [29]aneO4N4 (**1b**), com o íon metálico.

Entretanto, como o átomo de oxigênio é menor que o átomo de nitrogênio, a distância metal-oxigênio é menor que a correspondente distância metal-nitrogênio. Adicionalmente, pode ser visto que a distância metal-ligante (ligante: N ou O) diminui com o aumento do número atômico em uma dada fila. Na Tabela 7, alguns parâmetros geométricos para a distância metal-ligante são apresentados.

Tabela 7. Distância metal-ligante (Å) para os complexos **1a** e **1b** calculada em nível de teoria B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ

	Complexo 1a				Complexo 1b			
	N ₁ M	N ₂ M	O _{1w} M	O _{2w} M	O ₁ M	O ₂ M	O _{1w} M	O _{2w} M
Fe ²⁺	2,201	2,205	2,162	2,144	2,105	2,131	2,151	2,052
Co ²⁺	2,173	2,167	2,115	2,125	2,085	2,151	2,098	2,043
Ni ²⁺	2,134	2,127	2,110	2,100	2,074	2,114	2,016	2,069
Ru ²⁺	2,137	2,139	2,149	2,167	2,133	2,162	2,167	2,129
Rh ²⁺	2,123	2,142	2,509	2,509	2,114	2,130	2,079	2,109
Pd ²⁺	2,110	2,112	2,106	2,106	2,100	2,104	2,018	2,051

O macrociclo [20]aneN4O4 mostra-se mais rígido, portanto com menos conformações envolvidas e levando a um nível de menor preorganização, aumentando, assim, a força do campo do macrociclo como ligante e aumentando o *overlap* da ligação metal-ligante, como será discutido na seção da análise das ligações químicas entre o metal e o ligante.

A ordem de ligação de Mayer [59-62] foi estimada para todos os complexos **1a** a **1b**, visando relacionar a força da ligação nos complexos **1a** a **1b** com a ordem de ligação de Mayer. Esse resultado foi obtido pelo programa AOMix-L [55] e mostrado na Figura 12.

De um modo geral, os resultados da ordem ligação demonstram a mesma tendência dos parâmetros geométricos, ou seja, os complexos com maior ordem de ligação possuem maior energia de interação. Como resultado adicional, os complexos **1a** apresentam, tanto em uma determina fila quanto num determinado grupo, uma ordem superior quando comparado com os complexos **1b**. Por exemplo, os complexos de paládio, que têm maior energia de interação, apresentam os seguintes valores de ordem de ligação: 0,46 e 0,44 para os complexos **1a** e **1b**, respectivamente.

Figura 12. Ordem de ligação de Mayer calculada para os complexos **1a** e **1b** com o programa AOMix-L.

c) Análise dos Espectros Vibracionais de Infravermelho para os Complexos (1a) e (1b)

Todos os complexos **1a** estudados têm grupo pontual C_s , com exceção do complexo de Pd^{2+} , onde as moléculas de água deslocam-se totalmente para fora do eixo axial (ver Apêndice A). Esses sistemas possuem uma representação irreduzível (Γ_{vib}) de 159 modos vibracionais ($3N-6$) para moléculas não lineares, onde N é o número de átomos na molécula. Na região de 100 a 4000 cm^{-1} , basicamente quase todos esses modos são ativos no infravermelho.

A Tabela 8 lista os resultados das frequências calculadas, bem como as atribuições das bandas para o ligante [20]aneN4O4 e para todos os complexos **1a** de arranjo octaédrico.

Tabela 8. Frequências vibracionais calculadas em nível de teoria B3LYP/LanL2DZ para os complexos **1a** de arranjo octaédrico

[20]aneN4O4	complexos 1a						Atribuição dos modos vibracionais
	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺	
-	3662	3675	3646	3677	3648	3699	$\nu_{as}(\text{OH}_2)$
-	3534	3514	3505	3537	3423	3547	$\nu_s(\text{OH}_2)$
3324	3293	3308	3297	3280	3269	3260	$\nu_s(\text{N-H})$
3021-2950	3043- 2985	3045- 2986	3047- 2987	3044- 2985	3048- 2990	3055- 2981	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2942 - 2828	2970- 2937	2973- 2938	2975- 2939	2972- 2938	2976- 2942	2978- 2942	$\nu_s(\text{CH}_2)$
-	1538	1534	1539	1538	1514	1550	$\sigma(\text{OH}_2)$
1488 - 1435	1476- 1439	1476- 1444	1477- 1445	1473- 1442	1471- 1442	1473- 1436	$\sigma(\text{CH}_2)$
1431-1325	1382- 1306	1384- 1327	1386- 1327	1378- 1326	1392- 1325	1375- 1323	$\delta_s(\text{CH}_2), \delta_s(\text{NH})$
1243-1170	1272- 1144	1275- 1145	1278- 1152	1284- 1160	1284- 1160	1306- 1184	$\delta_d(\text{CH}_2)$
1130-975	1104- 986	1103- 954	1104- 955	1102- 1020	1105- 1028	1133- 1038	$\delta_s(\text{C-C}); \nu_s(\text{C-C}), \nu_s(\text{C-N}); \nu_s(\text{C-O-N})$
967-660	960- 716	938- 720	935- 723	955- 699	960- 724	963- 726	$\delta_d(\text{C-C}); \nu_{as}(\text{C-N}); \nu_{as}(\text{C-O-N}); \delta_d(\text{OH}_2)$
-	546	573	591	618	663	-	$\delta_s(\text{OH}_2)$
556-200	539- 200	548- 200	563- 200	568- 200	577- 200	572- 200	$\delta_d(\text{OH}_2); \delta_d(\text{C-C-C}); \delta_d(\text{C-C-N}); \delta_d(\text{C-N-O});$ deformação do macrociclo
-	435, 338, 272	441, 339,276	450, 353, 290	548, 404, 367	551	562	$\nu_s(\text{M-N}), \nu_{as}(\text{M-OH}_2), \nu_s(\text{M-OH}_2),$

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

Para os complexos **1a**, os modos vibracionais atribuídos aos estiramentos assimétricos (ν_{as}) e simétricos (ν_s) da H₂O foram calculados na região de 3699 a 3646 cm⁻¹ (estiramento assimétrico) e entre 3547 e 3423 cm⁻¹ (estiramento simétrico). Diaz e seus colaboradores [70]

observaram o estiramento simétrico da água, para o complexo de Cu^{2+} formado pelo macrociclo [12]aneN4, em 3450 cm^{-1} . De um modo geral, os resultados teóricos estão em um razoável entendimento com o valor observado experimentalmente [70], tendo uma variação máxima de aproximadamente 100 cm^{-1} (Tabela 8).

As bandas atribuídas aos estiramentos simétricos N-H são observadas em 3324 cm^{-1} , para o ligante livre. Nos complexos **1a**, a região de surgimento dessa banda fica entre 3308 a 3260 cm^{-1} . Esses resultados estão de acordo com o observado na literatura para os complexos macrociclos com 12, 16, 18 e 21 membros [70-73]. Os modos vibracionais de estiramentos assimétricos e simétricos, referentes ao grupo CH_2 , aparecem na região de 3055 a 2981 cm^{-1} (modo assimétrico) e 2978 a 2828 cm^{-1} (modo simétrico). No ligante livre foi observado o maior deslocamento no modo simétrico, em 2828 cm^{-1} , quando comparado com os complexos (ver Tabela 8).

O movimento vibracional de tesoura (σ) da água e do grupo CH_2 foi observado na região de 1500 cm^{-1} ($\sigma(\text{H}_2\text{O})$) e em 1440 cm^{-1} para $\sigma(\text{CH}_2)$. Os modos de deformação no plano (δ_s) para os grupos CH_2 e NH , tanto do ligante livre quanto dos complexos, são calculados na região de 1400 a 1300 cm^{-1} , respectivamente. As frequências abaixo de 1300 cm^{-1} e acima 1140 cm^{-1} foram atribuídos ao modo vibracional de deformação fora do plano (δ_d) do grupo CH_2 (Tabela 8). Esse modo foi observado experimentalmente por Campos-Vallette *et al.* [71] entre 1280 a 1260 cm^{-1} , tanto para o ligante livre quanto para os complexos de Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} por ele estudados.

Na região de 1130 a 955 cm^{-1} são observados os modos de deformação no plano C-C e os modos vibracionais simétricos C-C, C-N e C-O-N do macrociclo no complexo e no ligante livre. Entretanto, segundo Diaz *et al.* [72], esses modos vibracionais para o macrociclo de 12 membros são observados na região de 1300 cm^{-1} . No entanto, no presente trabalho, esses modos vibracionais foram atribuídos na região de 1130 a 955 cm^{-1} , como mencionado acima.

Os modos vibracionais de deformação fora do plano C-C e H₂O, bem como estiramentos assimétricos C-C, C-N e C-O-N foram calculadas na região de 970 e 720 cm⁻¹ (Tabela 8). A deformação no plano H₂O foi observada na região de 660 a 540 cm⁻¹. Sendo que essa frequência, referente a esse modo vibracional aumenta de Fe²⁺ para Ni²⁺ para os metais da primeira fila e de Ru²⁺ para Rh²⁺ nos metais da segunda fila, não sendo observado esse modo vibracional no complexo de Pd²⁺.

Os modos vibracionais referentes à deformação fora do plano do macrociclo [20]aneN4O4 foram calculadas na região de 570 a 200 cm⁻¹. Essa atribuição está em boa concordância com os resultados experimentais discutidos na literatura [70-74].

De acordo com Nakamoto [75], os modos referentes ao estiramento metal-nitrogênio (M-N) em complexos metálicos, de um modo geral, ocorre na região abaixo de 500 cm⁻¹. Estudos de espectroscopia vibracional teórico e experimental em outros sistemas macrociclos com 12, 16, 18, e 21 membros mostraram que os modos vibracionais abaixo de 500 cm⁻¹, estão diretamente relacionados ao metal [70-74]. Experimentalmente, essa é uma importante região que pode dar informação da formação do complexo pelo surgimento da banda metal-ligante.

Para formação de um complexo octaédrico **1a**, são esperados três picos que podem ser atribuídos ao estiramento simétrico metal-ligante do plano equatorial, estiramento simétrico metal-ligante do plano axial (no presente caso a água) e o estiramento assimétrico metal-ligante também no plano axial. No complexo de Fe²⁺, por exemplo, o estiramento simétrico Fe-N foi calculado em 452 cm⁻¹. Os modos de estiramentos assimétrico e simétrico H₂O foram calculadas em 338 e 272, respectivamente. No caso do complexo formado pelo íon Co²⁺, o estiramento Co-N foi observado em 450 cm⁻¹ e os estiramentos da água foram calculados em 353 e 290 cm⁻¹ para os modos assimétrico e simétrico, respectivamente. Para o complexo de Ni²⁺, o $\nu_s(\text{Ni-N})$, $\nu_{as}(\text{Ni-OH}_2)$ e $\nu_s(\text{Ni-OH}_2)$ foram calculados em 450, 353 e 290

cm⁻¹, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os resultados experimentais observados por Campos-Vallette *et al.* [71] para essas vibrações. Em seu trabalho [71], o estiramento simétrico Ni-N foi observado em 426 cm⁻¹ e de baixa intensidade. Analisando as frequências vibracionais do estiramento metal-ligante, podemos observar que essa frequência torna-se mais forte para Fe²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺. Esse aumento da frequência faz com que a ligação M-N torne-se mais forte nos respectivos íons (ver Tabela 2, pág. 47). Essa mesma tendência pode ser observada para as ligações M-OH₂.

Para os íons da segunda fila dos metais de transição, similar tendência foi observada para o $\nu_s(\text{M-N})$, ou seja, à medida que nos deslocamos para a esquerda da tabela periódica, no mesmo período, a frequência vibracional aumenta, tornando-se mais forte a ligação metal-nitrogênio. No entanto, apenas no complexo **1a** de Ru²⁺, os estiramentos assimétrico e simétrico da água foram calculadas em 404 e 367 cm⁻¹, respectivamente. Nos complexos **1a**, formados pelos os íons Rh²⁺ e Pd²⁺, a ligação do metal com as duas moléculas de H₂O não foi verificada (ver Tabela 2 e figuras do Apêndice A). A não formação de ligação metal-oxigênio da água ratifica a idéia que esses íons têm necessariamente preferências à formação de complexos quadrado-planar, principalmente o íon Pd²⁺, como será discutido mais adiante.

Na Tabela 9, são apresentados os resultados das frequências vibracionais calculadas para o ligante livre [20]aneO4N4 e para os complexos **1b**.

Tabela 9. Freqüências vibracionais calculadas em nível de teoria B3LYP/Lanl2DZ para os complexos **1b** de arranjo octaédrico

complexos 1b							modos vibracionais
[20]aneN4O4	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺	
-	3624	3639	3630,3151	3616	3627	3653	ν_{as} (OH ₂)
-	-	-	-	-	-	-	ν_s (OH ₂)
3237	3258	3257	3255	3252	3270	3266	ν_s (N-H)
3020-2950	3041-2889	3046-2989	3049-2988	3045-2988	3049-2997	3064-2996	ν_{as} (CH ₂)
2944-2858	2972-2920	2972-2911	2971-2928	2970-2927	2975-2936	2977-2934	ν_s (CH ₂)
-	1535	1542	1541	1545	1568	1771-1524	σ (OH ₂)
1476-1422	1474-1429	1475-1434	1476-1433	1476-1437	1469-1432	1468-1430	σ (CH ₂)
1417-1318	1427-1383	1427-1331	1427-1330	1429-1331	1420-1326	1420-1320	δ_s (CH ₂), δ_s (NH)
1309-1160	1285-1171	1281-1179	1283-1179	1284-1181	1280-1173	1276-1170	δ_d (CH ₂)
1116-980	1118-1013	1120-975	1125-971	1126-971	1126-969	1123-961	δ_s (C-C), ν_s (C-N), ν_s (C-C), ν_s (C-O-N)
955-668	1004-660	948-676	940-670	940-670	932-668	930-643	δ_d (C-C), ν_{as} (C-N), ν_{as} (C-O-N), δ_d (OH ₂)
-	-	-	-	-	-	-	δ_s (OH ₂)
561-200	542-100	549-100	559-100	552-100	536-100	529-100	δ_d (OH ₂), δ_d (C-C-C), δ_d (C-C-N), δ_d (C-N-O), Deformação do macrociclo
	306, 260, 156	412, 385, 312	427, 340, 324	428, 410, 372	436, 408, 370	(499, 447)*	ν_s (M-O), ν_{as} (M-OH ₂), ν_s (M-OH ₂),

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

* No complexo com o íon paládio não foi observado o estiramento Pd-O no macrociclo.

O estiramento assimétrico ν_{as} (M-OH₂) para os complexos **1b** foram calculados na região entre 3600 e 3660 cm⁻¹. Porém, em nenhum dos complexos estudados foi observado o estiramento simétrico ν_s (M-OH₂). Possivelmente uma explicação para a não observação de modo vibracional para os complexos **1b** deve-se a interação do íon metálico com o macrociclo estar ligados por átomos de oxigênio. Os modos vibracionais referentes ao estiramento simétrico ν_s (N-H) e deformação no plano δ_s (N-H) foram calculados na região de 3200 a 1300 cm⁻¹, respectivamente, em todos os complexos estudados e no ligante macrocíclico livre [20]aneO4N4. A região de 3000 a 2900 cm⁻¹ pode ser atribuída aos estiramentos simétricos e assimétricos CH₂ nos complexos **1b**, assim como no ligante [20]aneO4N4. Os modos de deformação no plano (δ_s) e deformação fora do plano (δ_d) podem ser observados na região de 1400 a 1160 cm⁻¹ (Tabela 9).

As frequências vibracionais observadas abaixo de 1120 cm⁻¹ são referentes a vários modos vibracionais tais como ν_s (C-N), ν_s (C-C), ν_{as} (C-N), ν_{as} (C-C) e os modos de deformação do macrociclo [20]aneO4N4. No entanto, a região que evidencia a formação do complexo pode ser observada abaixo de 450 cm⁻¹. Em todos os complexos **1b**, exceto o complexo **1b** de paládio, foram observados os modos de estiramento simétrico metal-oxigênio (M-O), sendo “O” os átomos de oxigênio colocados diretamente na cavidade de complexação do macrociclo. Os modos de estiramento assimétrico ν_{as} (M-OH₂) e estiramento simétrico ν_s (M-OH₂) foram observados em todos os complexos. Semelhante ao comportamento observado nos complexos **1a**, formados por íons metálicos da primeira e segunda filas, nos complexos **1b** desses mesmos grupos, com exceção do íon Pd²⁺, o estiramento metal-oxigênio aumenta na seguinte ordem: Fe²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺, com os seguintes valores de frequências calculadas: 306, 412 e 427 cm⁻¹, respectivamente, e de 428 e 436 cm⁻¹ para os íons Ru²⁺ e Rh²⁺, respectivamente. Esse modo vibracional (metal-ligante) contribui diretamente na diminuição do comprimento de ligação metal-oxigênio (M-O), tanto na primeira fila quanto

na segunda fila dos metais de transição. Porém, o estiramento M-O não foi observado no complexo de Pd^{2+} . Isso explica o fato que neste complexo não foi observado a formação de quatro ligações M-O (ver Tabela 3, pág. 48), uma vez que a distância média M-O foi calculada acima de 3 Å.

Ao contrario do observado nos complexos **1a** com o íon de Pd^{2+} , em todos complexos **1b** estudados foram observados os modos de estiramentos simétrico e assimétrico M-OH₂. Para os complexos **1b** de Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{2+} e Rh^{2+} , esses modos vibracionais foram observados na região de 170 a 410 cm^{-1} . Para o complexo **1b** com o íon de Pd^{2+} , esses modos frequências foram observados em 447 e 499 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros teóricos de infravermelho obtidos pelos cálculos DFT e simulados pelo programa Swizard [64], para os complexos **1a** e **1b**, são mostrados nas Figuras 13 e 14.

Figura 13. Espectros teóricos de infravermelho dos complexos **1a**.

Figura 14. Espectros teóricos de infravermelho dos complexos **1b**.

Na Figura 14, nos complexos **1b** de Rh^{2+} , aparecem duas bandas intensas, em 2444 e 2264 cm^{-1} , que são atribuídas as interações dos hidrogênios das duas águas, colocadas no eixo z, com o nitrogênio do grupo amina. Essa interação provoca o estiramento $\text{N-H}_{\text{água}}$ observado na Figura 13. No complexo de Pd^{2+} também foi observado o surgimento dessas bandas, porém, deslocada para a região abaixo de 2000 cm^{-1} . Essas bandas não são observadas nos complexos **1a**, uma vez que as moléculas de água encontram-se posicionadas bem mais afastadas do grupo NH no macrociclo [20]aneN4O4. O Apêndice A mostra as estruturas otimizadas desses complexos.

d) Análise das Ligações Químicas com CDA e Análise dos Orbitais Moleculares de Fronteira

A ligação química em um complexo metálico é usualmente descrita em termos das interações covalente e iônica entre o metal e os ligantes. Em muitos metais de transição, especialmente em complexos formados por metais de transição da primeira fila, a contribuição iônica é donimante [76].

A análise de decomposição de cargas (CDA – *Charges Decomposition Analysis*) [56] foi usada para investigar as interações doador-receptor entre o metal-ligante. O CDA é uma excelente ferramenta na análise das ligações químicas entre os fragmentos do metal e do ligante em termos da doação do ligante para o metal (responsáveis pelas ligações σ (sigma) e π (pi)) e da retrodoação do metal para o ligante (responsáveis pelas ligações π (pi)). No presente trabalho, a contribuição dos orbitais nos complexos **1a** e **1b** foi dividida em três partes: 1) doação σ e π do ligante para o metal; 2) retrodoação π do metal para o ligante; 3) a polarização eletrônica do metal para o ligante. A polarização de um fragmento é o efeito da distorção da nuvem eletrônica de um fragmento por outro e inclui as interações entre todas as cargas permanentes, cargas multipolares e multipolos induzidos [77-78].

A análise CDA fornece estimativas razoáveis das interações de doação e retrodoação, se a polarização eletrônica estiver ausente ou se ela for suficientemente pequena [21 58]. Neste trabalho usou-se o método de análise de decomposição de cargas estendida (ECDA - *Extented Charge Decomposition Analysis*) para verificar a transferência de cargas (TC) e a contribuição da polarização individual de cada fragmento (POL). Os resultados de doação, retrodoação (rd), transferência de cargas (TC), polarização (POL) e cargas obtidas pela análise do NBO (q_{NBO}) sobre o metal e os átomos de nitrogênio no macrociclo [20]aneN4O4

ou os átomos de oxigênio no macrociclo [20]aneO4N4 e as moléculas de água nos complexos **1a** e **1b**, formados pelos íons metálicos Pd^{2+} , Ru^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Rh^{2+} de camada fechada (singleto) e camada aberta (quinteto, quarteto, tripleto e dubleto), respectivamente, são mostradas nas Tabelas 10 e 11. Como é sabido, o sistema de camada aberta, em outras palavras, sistemas com spins desemparelhados, geram spins alfa (α) e spins beta (β). Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 11 mostram as contribuições individuais de cada spin, assim como a soma de ambos os spins na doação, retrodoação, transferência de cargas, polarização e cargas NBO. Para fazer essa análise foi necessário dividir o complexo em dois fragmentos, sendo que nos resultados apresentados nas tabelas a seguir. O número 1 representa o fragmento dos íons metálicos e o número 2 representa os fragmentos dos macrociclos [20]aneN4O4 ou [20]aneO4N4 e as moléculas de água.

Tabela 10. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos **1a** e **1b**, de camada fechada, calculados com o modelo B3LYP/Lanl2DZ

Complexo	Ru- Nitrogênio	Ru- Oxigênio	Pd- Nitrogênio	Pd- Oxigênio
Doação (a.u) ^I	0,664	1,054	0,903	1,200
rd (a.u) ^{II}	-0,020	-0,020	0,037	0,004
POL(M) – POL(L) ^{III}	78,7	68,9	51,3	38,0
TC (2→1) - TC (1→2) ^{IV}	1,284	1,392	1,513	1,567
Metal q _{NBO} (a.u.)	0,686	0,961	0,865	1,122
Ligante q _{NBO} (a.u.) ^V	-0,344	-0,477	-0,382	-0,477
O _{água} q _{NBO} (a.u.) ^{VI}	-0,929	-0,960	-0,998	-1,039

I- Doação de cargas do ligante para o metal;

II- retrodoação de cargas (rd) do metal para o ligante;

III- Polarização (POL) do metal e polarização do ligante, respectivamente;

IV- Transferência de cargas (TC) dos ligante para o metal e transferência de cargas do metal para o ligante, respectivamente.

V- média das cargas sobre os ligantes nitrogênio ou oxigênio.

VI- média das cargas do oxigênio da água.

Tabela 11. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos **1a** e **1b**, de camada aberta, calculados com o modelo B3LYP/Lanl2DZ

Complexo	1a			
	Fe	Co	Ni	Rh
Doação ^α (a.u.)	0,602	0,650	0,663	0,244
rd ^α (a.u)	-0,044	-0,020	-0,017	0,011
Doação ^β (a.u)	0,793	0,792	0,804	0,617
rd ^β (a.u)	0,004	0,011	0,011	0,022
*Σ ^{α+β} da Doação	1,395	1,442	1,467	0,963
Σ ^{α+β} da rd	-0,040	-0,009	-0,006	0,033
POL ^α (M) – POL (L)	-6,7	-6,9	-7,0	58,8
POL ^β (M) – POL(L)	80,2	99,7	76,2	-0,1
Σ ^{α+β} da POL	73,5	92,8	69,2	58,7
TC ^α (2→1) - TC (1→2)	1,007	1,043	1,065	1,247
TC ^β (2→1) - TC (1→2)	1,446	1,598	1,793	1,469
Σ ^{α+β} da TC	2,453	2,641	2,858	2,716
Metal q _{NBO} (a..u)	1,516	1,476	1,406	0,889
Nitrogen q _{NBO} (a..u)	-0,478	-0,475	-0,434	-0,374
O _{água} q _{NBO} (a..u)	-1,035	-1,029	-1,026	-1,006
	1b			
	Fe	Co	Ni	Rh
Doação ^α (a.u.)	0,628	0,684	0,710	0,568
rd ^α (a.u)	-0,046	-0,028	-0,025	-0,016
Doação ^β (a.u)	0,800	0,812	0,801	0,696
rd ^β (a.u)	0,007	0,005	0,005	0,000
Σ ^{α+β} da Doação	1,428	1,496	1,511	1,264
Σ ^{α+β} da rd	-0,039	-0,023	-0,020	-0,016
POL ^α (M) – POL (L)	-6,8	-6,8	-6,9	27,7
POL ^β (M) – POL(L)	80,1	121,1	108,6	29,9

Continuação Tabela 11

$\Sigma^{\alpha+\beta}$ da POL	83,3	114,3	101,7	57,6
TC^{α} (2→1) - TC (1→2)	0,987	1,046	1,009	1,316
TC^{β} (2→1) - TC (1→2)	1,402	1,514	1,656	1,533
$\Sigma^{\alpha+\beta}$ da TC	2,387	2,560	2,665	2,849
Metal q_{NBO} (a.u)	1,581	1,559	1,522	1,041
Oxigênio q_{NBO} (a.u)	-0,560	-0,563	-0,562	-0,501
O _{água} q_{NBO} (a.u)	-1,071	-1,065	-1,055	-0,987

. * $\Sigma^{\alpha+\beta}$ Somatório da contribuição dos spins alfa (α) e beta (β).

A mesma nomenclatura para as abreviações usadas na Tabela 8 foram adotadas para a Tabela 11, sendo que nesta última temos o símbolo de somatório Σ que representa a soma das contribuições dos spins α e β .

Em todos os casos, a retrodoação é muito pequena, com contribuição de somente 0,01-0,04 (a.u), isto é, a retrodoação é negligenciada como já era esperado, pois os ligantes são ligantes do tipo σ .

Os complexos dos metais de transição da primeira fila mostraram significativa contribuição covalente. A interação covalente metal-ligante envolve doação de cargas do ligante para o metal (ver Tabela 10 e 11). A intensidade da interação covalente aumenta de $Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+}$. Esse aumento ocorre simultaneamente com a diminuição da contribuição iônica, como observado nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15. Cargas NBO calculadas para os cátions M^{2+} da primeira e segunda filas e soma das cargas sobre os ligantes, oxigênio da água e nitrogênio do complexo **1a**.

Figura 16. Cargas NBO calculadas para os cátions M^{2+} da primeira e segunda filas e soma das cargas sobre os ligantes, oxigênio da água e nitrogênio do complexo **1b**.

A contribuição iônica está relacionada com as cargas do metal e dos átomos de nitrogênio e oxigênio da água (complexo **1a**), e as cargas do metal e dos átomos de oxigênio do macrociclo e oxigênio da água (complexo **1b**). Como pode ser observado para os complexos **1a**, o valor absoluto das cargas do metal e do ligante são maiores no complexo de Fe^{2+} e diminuído no complexo de Ni^{2+} . Desta forma, as interações iônicas aumentam de $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. Em ambos os complexos **1a** e **1b**, as cargas sobre as moléculas de água são similares (Tabelas 10 e 11). Como observado anteriormente, a contribuição iônica é predominante para os complexos dos metais de transição da primeira fila.

A análise de cargas NBO para os complexos com metais de transição da segunda fila mostra que a contribuição covalente torna-se mais forte quando comparada com os correspondentes complexos dos metais da primeira fila (Figuras 15 e 16). Aqui, pode ser observado que o alto efeito da carga nuclear efetiva dos metais desfavorece a interação covalente metal-ligante, ou seja, a forte interação covalente é calculada para o complexo de Ru^{2+} , enquanto a interação covalente mais fraca é calculada para o complexo de Pd^{2+} . No complexo de Pd^{2+} , a alta carga nuclear efetiva reduz o gap entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo ocupado (LUMO), portanto tornando a contribuição iônica mais forte. Por exemplo, o complexo **1a** de Ru^{2+} tem um gap (LUMO-HOMO) de 4,9 eV; enquanto que para o complexo de Pd^{2+} , o gap é de 4,27 eV. O contrário é observado para os complexos **1a** e **1b** formados por íons metálicas da primeira fila. Para mostrar a variação no gap de energia entre os orbitais moleculares (LUMO-HOMO), o diagrama dos orbitais moleculares com os cinco últimos orbitais ocupados (HOMOs) e os cinco primeiros orbitais virtuais (LUMO), para os complexos **1a** e **1b**, foram plotados e são mostrados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos **1a** formados pelos íons metálicos da primeira e segunda filas.

Figura 18. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos **1b** formados pelos íons metálicos da primeira e segunda filas.

Nas Figuras 17 e 18, assim como em toda a tese, H refere-se ao orbital mais alto ocupado (HOMO) e L ao orbital mais baixo desocupado (LUMO). Nas Figuras 17 e 18, para os sistemas de camada aberta, apenas as energias dos orbitais alfa foram consideradas em virtude desses orbitais contribuírem significativamente para a formação mais estável dos complexos **1a** e **1b**, respectivamente (ver Figuras 17 e 18).

A análise dos orbitais moleculares de fronteira também pode ser outra ferramenta favorável para o entendimento das ligações químicas entre os ligantes e os íons metálicos, assim como ajudar a entender o porquê dos complexos **1a** apresentarem maior estabilidade eletrônica quando comparados com os complexos **1b**. Alguns orbitais moleculares relevantes para as ligações químicas nos complexos, e que podem ser usados para justificar a maior estabilidade dos complexos **1a** em relação aos complexos **1b**, são mostrados nas Figuras 19 e 20 para os complexos de camadas aberta e fechada, respectivamente.

Figure 19. Orbitais moleculares de fronteira de spins α e β calculados para os complexos **1a** e **1b**, de camada aberta, em nível de teoria DFT/B3LYP. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).

LUMO 1a

LUMO 1b

HOMO 1a

HOMO 1b

HOMO-3 1a

HOMO-3 1b

Figure 20. Orbitais moleculares de fronteira calculados para os complexos **1a** e **1b**, de camada fechada, em nível de teoria DFT/B3LYP. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).

No caso dos complexos **1a** e **1b** de camada aberta, ambos orbitais de fronteira α e β foram analisados. Os orbitais moleculares para esses complexos mostraram ordem similar para os metais da primeira e segunda filas. O HOMO- α nos complexos **1a** é altamente simétrico, isto é, delocalizado sobre o complexo (Figura 17). A composição desse orbital é de 30% de caráter nd^x do metal (onde, $n= 3$ ou 4 para os íons metálicos da primeira ou segunda fila, respectivamente, e $x= 6, 7$ ou 8 , onde x é o número de elétrons na camada de valência) e 70% é de caráter p do ligante macrociclo [20]aneN4O4. O LUMO- α é caracterizado por um orbital p do metal e sp do macrociclo. Nos orbitais moleculares β , o HOMO tem a mesma composição do HOMO- α , porém, o orbital HOMO- β apresenta ser mais localizado. Uma diferença significativa é observada quando se compara os orbitais LUMO- α e LUMO- β , uma vez que, neste último, o orbital é essencialmente de caráter d do metal. A análise dos orbitais de fronteira nos complexos **1b** revelou que os orbitais HOMO- α , LUMO- α e HOMO- β são totalmente assimétricos, ou seja, estes orbitais são localizados em uma determinada região do complexo. O orbital LUMO- β (**1b**) mostrou formato semelhante ao observado para o orbital LUMO- α (**1a**).

Os orbitais moleculares mais relevantes para os sistemas (**1a**) e (**1b**) de camada fechada estão representados na Figura 20. Nesses sistemas, os orbitais HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 têm um caráter nd^x do metal. O orbital HOMO-3 mostrou a mesma característica do orbital HOMO- α (**1a**). Todos os orbitais dos complexos **1b** são assimétricos, isto é, são mais localizados em uma determinada região do complexo. Portanto, a orientação favorável dos orbitais dos heteroátomos para os íons metálicos, e vice-versa, como encontrado nos complexos **1a**, ajudam a estabilizar os complexos **1a** comparados com os correspondentes complexos **1b**.

III-1. Complexos **1a_q** e **1b_q** quadrado-planar

a) Parâmetros Geométricos

Os complexos **1a_q** e **1b_q** com arranjo quadrado-planar foram obtidos removendo as moléculas de água do eixo axial como mostrado no Esquema 2. Para todos os complexos **1a_q**, o grupo pontual usado foi de simetria C_s . No entanto, para os complexos **1b_q**, devido a grande distorção na geometria do macrociclo [20]aneO4N4, esses complexos apresentaram grupo pontual (C_1). A Figura 21 mostra as estruturas otimizadas para os complexos **1a_q** e **1b_q** com o íon Co^{2+} .

Figura 21. Estruturas otimizadas dos complexos **1a_q** e **1b_q** com o íon Fe^{2+} calculadas em nível de teoria DFT/B3LYP.

Alguns parâmetros geométricos para os complexos **1a_q** e **1b_q** são mostrados nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para os complexos **1a_q**

	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺
N1- M ²⁺	2,046 (Å)	2,016 (Å)	2,101 (Å)	2,158 (Å)	2,126 (Å)	2,114 (Å)
N2- M ²⁺	2,037 (Å)	2,013 (Å)	2,091 (Å)	2,143 (Å)	2,115 (Å)	2,105 (Å)
N1- M ²⁺ -N2	86,4 (°)	85,2 (°)	86,3 (°)	87,5 (°)	84,9 (°)	84,3 (°)
N2- M ²⁺ - N3	179,6 (°)	179,6 (°)	179,6 (°)	179, 4 (°)	179,9 (°)	179,7 (°)

Tabela 13. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para os complexos **1b_q**

	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺
O1- M ²⁺	2,177 (Å)	1,944 (Å)	2,173 (Å)	2,453 (Å)	2,090 (Å)	2,483 (Å)
O2- M ²⁺	2,375 (Å)	1,905 (Å)	2,139 (Å)	2,412 (Å)	2,080 (Å)	2,484 (Å)
O1- M ²⁺ -O2	83,3 (°)	88,6 (°)	89,1 (°)	88,3 (°)	89,7 (°)	80,2 (°)
O2- M ²⁺ - O3	147,7 (°)	174,8 (°)	170,7 (°)	171,1 (°)	173,3 (°)	167,1 (°)

Analisando inicialmente os parâmetros geométricos para os complexos **1a_q**, podemos observar que a distância nitrogênio-metal (N-M²⁺) é em média 2,015 a 2,096 Å, para os metais da primeira fila, enquanto nos metais da segunda fila essa distância varia de 2,110 a 2,151 Å. Estes valores estão em excelente concordância com os resultados experimentais de distância M-N obtidos na literatura [6]. Uma fato interessante pode ser observado em relação a distância M-N no complexo **1a_q**, formado pelo íon Co²⁺. Nesse complexo, a distância M-N é a menor da série (em torno de 2,015 Å), bem diferente do que é observado para os complexos octaédricos **1a**, onde a distância tem a tendência de diminuir com o aumento do número atômico. Quando analisado, os complexos formados pelos íons metálicos da segunda fila apresentam resultados semelhantes aos obtidos pelos complexos octaédricos **1a**, ou seja, uma tendência da distância metal-ligante diminuir com o aumento do número atômico.

Semelhante comportamento pode ser observado para os complexos quadrado-planares **1b_q** formados pelos metais de transição da primeira e segunda filas quando comparados com os complexos quadrado-planares **1a_q**, ou seja, os complexos formados pelo os íons Co²⁺ e Rh²⁺ apresentam em média uma menor distância metal-oxigênio (1,925 e 2,085 Å, respectivamente). Com exceção dos íons mencionados anteriormente, a distância metal-nitrogênio (**1a_q**) é sempre menor que a distância metal-oxigênio (**1b_q**). Tal diferença se deve a grande distorção geométrica sofrida nos complexos **1b_q**. Esta distorção pode ser verificada quando comparamos o ângulo O2-M²⁺-O3 (**1b_q**) e N2-M²⁺-N3 (**1a_q**). Nos complexos **1a_q**, esse ângulo é de aproximadamente 180°, enquanto que para os complexos (**1b_q**) esse ângulo varia de 145 a 175°, sendo que a maior distorção é observada para os íons de Fe²⁺ e Pd²⁺ (Tabela 12 e 13). Todas as estruturas otimizadas dos complexos **1a_q** e **1b_q** são mostradas no Apêndice B.

b) Energias Eletrônicas, Estabilidade Relativa dos Complexos e Energia de Interação (E_{INT})

As energias eletrônicas dos diferentes estados de spin para os complexos **1a_q** e **1b_q** de arranjo quadrado-planar são mostrados na Tabela 12. As mesmas considerações adotadas para os cálculos dos diferentes estados de spin, nos complexos octaédricos, foram consideradas para os complexos quadrado-planares.

Tabela 14. Energia absoluta e energia relativa calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos **1a_q** e **1b_q** de arranjo quadrado-planar

Cátion M^{2+}	Multipli.	Energia abs. (a.u.)	ΔE^a (kcal.mol ⁻¹)	Energia abs. (a.u.)	ΔE^a (kcal.mol ⁻¹)	Energia relativa ^b (kcal.mol ⁻¹)
		1a		1b		1b – 1a
Fe^{2+}	Singleto	-1116,204177	26,3	-1116,185988	33,8	11,4
	Quinpleto	-1116,246132	2,4	-1116,23991	0,0	3,9
	Tripleto	-1116,249923	0,0	-1116,215587	15,3	21,6
Co^{2+}	Quadrupletto	-1137,877466	8,5	-1137,839389	11,8	23,9
	Dubleto	-1137,89096	0,0	-1137,820645	0,0	44,1
Ni^{2+}	Tripleto	-1162,102309	7,4	-1162,082001	11,1	12,7
	Singleto	-1162,114088	0,0	-1162,064264	0,0	31,3
Ru^{2+}	Quinpleto	-1086,603656	22,1	-1086,592755	17,5	6,8
	Singleto	-1086,638846	16,6	-1086,609423	7,0	18,5
	Tripleto	-1086,665272	0,0	-1086,620589	0,0	28,0
Rh^{2+}	Quadrupletto	-1102,242524	41,5	-1102,216779	3,5	16,2
	Dubleto	-1102,308651	0,0	-1102,222417	0,0	54,1
Pd^{2+}	Tripleto	-1119,46638	44,6	-1119,447334	17,22	12,0
	Singleto	-1119,537423	0,0	-1119,474781	0,0	39,3

Nos complexos quadrado-planares é esperando uma grande distorção tetragonal devido à ausência de ligante no eixo z da molécula. Em outras palavras, espera-se que nesses complexos os estados de spin baixo sejam predominantes. Entretanto, quando a Tabela 14 é analisada, pode-se observar uma estranha anomalia para ambos os complexos com configuração d^6 . Como falado anteriormente, só era esperado que o estado de spin baixo (singleto) tivesse menor energia. Porém, esse não foi o caso. O estado de menor energia eletrônica calculado para o complexo **1a_q** formado pelo íon Fe^{2+} foi o estado tripleto; sendo

que a diferença de energia entre o estado tripleto e quinteto é inferior a 3 Kcal.mol⁻¹. Ou seja, estes estados podem coexistir simultaneamente num determinado meio. A diferença de energia entre o estado esperado singleto e o estado observado tripleto é bem alta, cerca de 26 Kcal.mol⁻¹. Sendo assim, o estado fundamental que era esperado ser singleto torna inviável devido a sua alta energia eletrônica. A explicação para tal anomalia está na análise dos orbitais naturais (NPA – *Natural Population Analysis*) obtida pelo método NBO, como implementado no programa *Guassian 03* [54]. Esse resultado mostrou que a distorção tetragonal sofrida pelos orbitais d_{z²} e d_{xy} era menor do que o esperado, isto é, esses orbitais possuem uma relativa degenerescência que favorece o estado tripleto. Os resultados obtidos pela análise NPA estão no Apêndice C. Ao descermos no mesmo grupo de configuração eletrônica d⁶, observamos que o estado tripleto apresenta menor energia eletrônica que os respectivos singleto e quinteto. Porém, a diferença de energia entre os pares de estados tripleto/singlete e tripleto/quinteto é bem mais elevada (17 e 22 Kcal.mol⁻¹, respectivamente).

As energias eletrônicas calculadas para os complexos **1a_q** com íons da primeira e segunda filas dos metais de transição de configuração d⁷ e d⁸ apresentaram o estado de spin baixo de menor energia, como esperado. Nesses complexos, podemos observar que para os íons da primeira fila a diferença entre os estados de spin baixo e spin alto é de aproximadamente 8 Kcal.mol⁻¹. Já para os íons da segunda fila, a diferença de energia torna-se bastante significativa (superior a 40 Kcal.mol⁻¹). Tal diferença é o esperado, uma vez que esses íons tem preferência por complexos de spin baixo em virtude do maior desdobramento do campo cristalino que é provocado nos orbitais.

A análise das energias eletrônicas para o complexo **1b_q** com o íon Fe²⁺ mostrou um resultado ainda mais surpreendente. Nesse sistema, o estado de spin quinteto apresentou menor energia eletrônica. A resposta para esse comportamento se deve ao fato que o arranjo quadrado-planar, inicialmente proposto para esse complexo e com quatro ligações metal-

oxigênio, foi totalmente distinto após a otimização. Ao analisarmos a estrutura do complexo, observa-se três interações metal-oxigênio e três interações metal-nitrogênio; sendo que os átomos O38 e N44 estavam situados em uma posição pseudo-axial do centro metálico e os átomos O40, O41, N43 e N45 num plano pseudo-equatorial bem distorcido, em outras palavras, o complexo adquiri um arranjo pseudo-octraédrico altamente distorcido como mostra a Figura 22 e a Tabela 15.

Figura 22. Estrutura otimizada para o complexo **1b_q** com íon de ferro de spin alto. Os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualização da molécula.

Tabela 15. Parâmetros geométricos selecionados do complexo **1b_q** com íon de ferro de spin alto

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
O38-Fe	2,124	O38-Fe-N44	173,6
O41-Fe	2,124	O40-Fe-N45	39,8
N43-Fe	2,173	N43-Fe-O41	81,1
N45-Fe	2,182	N43-Fe-O38	92,9
N44-Fe	2,386	O40-Fe-O41	119,3
O40-Fe	2,230	O38-Fe-O40	80,5
O-N*	1,500	N44-Fe-N45	84,3

*Distância média das quatro ligações O-N no complexo.

As ligações metal-nitrogênio e metal-oxigênio são mostradas na Figura 14. Podemos observar que no plano pseudo-equatorial os átomos O40, O41, N43 e N45 estão ligados ao centro metálico com um comprimento de ligação de 2,230, 2,124, 2,173 e 2,182 (Å), respectivamente, e no plano pseudos-axial os átomos O38 e N44 apresentam comprimento de ligação na ordem de 2,124 e 2,386 (Å), respectivamente. O ângulo de ligação O38-Fe-N44, do eixo pseudo-axial, foi estimado em 173,6°. No plano pseudo-equatorial, os ângulos de ligação variam de 39,8 a 119,3°. O pequeno ângulo O40-Fe-N45 de 39,8° deve ser consequência dos átomos N45 e O40 estarem diretamente ligados (ver a Figura 22). O alongamento de 119,3° do ângulo O40-Fe-O41 está relacionado à maior distância calculada metal-O40 neste complexo.

As energias de interação (E_{INT}) para os complexos quadrado-planares **1a_q** e **1b_q** são mostradas na Tabela 16. Essas energias foram obtidas pela Equação 1, exceto para o termo E_B , onde as duas moléculas de água foram desconsideradas.

Tabela 16. Energia de interação (E_{INT}) entre os macrociclos [20]aneN₄O₄ e [20]aneO₄N₄ com íons dos metais de transição calculada com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos **1a_q** e **1b_q**

Cátion M ²⁺	E_{INT} (Kcal/mol) 1a_q	E_{INT} (Kcal/mol) 1b_q
Fe ²⁺	-358,7	-341,4
Co ²⁺	-390,8	-345,1
Ni ²⁺	-402,8	-369,4
Ru ²⁺	-370,4	-329,0
Rh ²⁺	-447,2	-379,8
Pd ²⁺	-482,0	-429,3

Nos complexos quadrado-planar, assim como nos complexos octaédricos, o macrociclo ([20]aneN₄O₄) com átomos de nitrogênio resultou em complexos com maior energia de interação (E_{INT}), quando comparados aos complexos derivados do macrociclo ([20]aneO₄N₄) com átomos de oxigênio. A diferença de energia calculada para os complexos **1a_q** e **1b_q** aumentam do Fe²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺. Nos íons metálicos da segunda fila, observamos a mesma tendência, porém com uma variação de energia bem mais significativa. Por exemplo, quando comparamos íons do mesmo grupo d⁸ (Ni²⁺/Pd²⁺), a diferença de energia entre os complexos **1b_q** são de 34 Kcal.mol⁻¹ e 53 Kcal.mol⁻¹, respectivamente. Entretanto, uma mudança dessa tendência ocorre com os íons Fe²⁺/Ru²⁺ nos complexos **1a_q** e **1b_q**, onde o primeiro possui um energia de interação estimada em -341 Kcal.mol⁻¹, enquanto que para o segundo íon essa energia é estimada em -329 Kcal.mol⁻¹, isto é, uma diferença de energia de -51 Kcal.mol⁻¹. Esses resultados são mostrados na Figura 23.

Figura 23. Energia de interação (E_{INT}), em Kcal.mol^{-1} , calculada para os complexos **1a_q** e **1b_q** formados pelos íons da primeira e segunda fila dos metais de transição.

Analisando a Figura 23, observamos o mesmo comportamento entre os complexos **1a_q** e **1b_q** de arranjo geométrico octaédrico e quadrado-planar (ver Figura 10, pág. 57). Porém, neste último, a energia de interação calculada para o complexo (**1b_q**), formado pelo íon paládio, é superior à calculada para o complexo (**1a_q**), formado pelo íon níquel.

c) Análise dos Espectros Vibracionais de Infravermelho para os Complexos (1a_q) e (1b_q)

De um modo geral, os modos atribuídos aos estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_{as}), bem como os modos de deformação no plano (δ_s), fora do plano (δ_d) e de tesoura (σ), observados nos complexos **1a** e **1b** de arranjo octaédrico, foram também observados na mesma região para os complexos **1a_q** e **1b_q** de arranjo quadrado-planar. Porém, na região abaixo de 600 cm⁻¹, que é importante para verificação da formação do complexo, por ser bastante sensível à presença do metal, foi observado mudanças significativas. Desta forma, será discutido apenas os modos vibracionais observado nessa região para os complexos quadrado-planares **1a_q** e **1b_q**, formados por íons metálicos da primeira e segunda filas.

Os modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico metal-ligante, e os modos referentes às deformações no plano e fora do plano, são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Frequência vibracional teórica calculada em nível de teoria DFT para os complexos **1a_q** e **1b_q** de arranjo quadrado-planar

complexo 1a_q						
Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺	modos vibracionais
546	472	539	443	558	559	ν_s (M-N)
573	562	564	488	567	569	ν_{as} (M-N)
351	350	422	343	323	300	δ_s (M-N)
139	245	244	275	258	257	δ_d (M-N)
complexo 1b_q						
Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺	modos vibracionais
440	468	488	486	488	496	ν_s (M-O)
514	523	498	522	480	431	ν_{as} (M-O)
339	328	271	319	286	318	δ_s (M-O)
135	220	172	235	212	243	δ_d (M-O)

Os estiramentos assimétricos e simétricos, metal-ligante, em todos os complexos **1a_q** e **1b_q**, são observados na região de 560 a 440 cm⁻¹. Nesses sistemas, observa-se um aumento gradativo dos estiramentos simétrico à medida que aumenta o número atômico, com exceção dos complexos **1a_q** formados por íons da primeira fila. Por exemplo, para os complexos **1a_q** dos íons Fe²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺, os estiramentos simétricos foram calculados em 546, 472 e 539 cm⁻¹, respectivamente. Enquanto nos complexos **1a_q** com íon da segunda fila, os estiramentos simétricos observados foram de 443, 558 e 559 cm⁻¹ para os íons Ru²⁺, Rh²⁺ e Pd²⁺, respectivamente. A mesma tendência foi observada nos estiramentos assimétricos dos complexos **1a_q** formados por íons metálicos da segunda fila, ou seja, o aumento do estiramento assimétrico é proporcional ao aumento do número atômico, como mostrado na Tabela 17. Já nos complexos **1b_q**, a frequência vibracional referente aos estiramentos simétricos aumenta à medida que se desloca para a direita da tabela periódica. Nesses complexos, esse modo vibracional foi calculado numa região abaixo de 500 cm⁻¹.

Os modos vibracionais referentes à deformação no plano e fora do plano são observados na região de 430 a 130 cm⁻¹. Como pode ser observado na Tabela 17, os complexos **1a_q** e **1b_q**, formados pelo íon Fe²⁺, apresentam a menor frequência vibracional de deformação fora do plano em relação aos outros íons. De um modo geral, para os complexos **1a_q** e **1b_q** de geometria quadrado-planar, especificamente para esses modos vibracionais, a variação das frequências não demonstrou ter um comportamento uniforme, em outras palavras, a frequência vibracional não aumentou com o aumento do número atômico, diferentemente do que foi observado para os complexos **1a** e **1b** de geometria octaédrica.

Os espectros de infravermelho calculados em nível de teoria DFT são mostrados nas Figuras 24 e 25.

Figura 24. Espectro teórico de infravermelho calculado em nível de teoria DFT para os complexos quadrado-planar **1a_q**.

Figura 25. Espectro teórico de infravermelho calculado em nível de teoria DFT para os complexos quadrado-planar **1b_q**.

c) Análise dos Orbitais Moleculares nos Complexos (1a_q) e Complexos (1b_q)

Os resultados obtidos pela análise CDA, para os complexos **1a_q** e **1b_q** com geométrica quadrado-planar, são mostrados nas Tabelas 18 e 19 para os sistemas de camada fechada e aberta, respectivamente.

Tabela 18. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos **1a_q** e **1b_q**, de camada fechada, calculados com o método B3LYP/Lanl2DZ

Complexo	Ni-Nitrogênio	Ni-Oxigênio	Pd-Nitrogênio	Pd-Oxigênio
Doação (a.u) ^I	0,580	0,895	0,721	1,111
rd (a.u) ^{II}	-0,010	0,020	0,011	0,000
POL(M) – POL(L) ^{III}	66,9	50,9	40,0	45,0
TC (2→1) - TC (1→2) ^{IV}	1,137	1,203	1,315	1,460
Metal q _{NBO} (a.u.)	0,946	1,078	0,814	0,926
Ligante q _{NBO} (a.u.) ^V	-0,412	-0,528	-0,385	-0,485

I- Doação de cargas do ligante para o metal;

II- retrodoação de cargas (rd) do metal para o ligante;

III- Polarização (POL) do metal e polarização do ligante, respectivamente;

IV- Transferência de cargas (TC) dos ligantes para o metal e transferência de cargas do metal para o ligante, respectivamente.

V- média das cargas sobre os ligantes nitrogênio ou oxigênio.

Tabela 19. Análise de decomposição de cargas obtida para os complexos **1a_q** e **1b_q**, de camada aberta, calculados com o método B3LYP/Lanl2DZ

Complexo	1a_q			
	Fe	Co	Ru	Rh
d ^α (a.u.)	0,535	0,552	0,549	0,116
rd ^α (a.u)	0,044	0,008	0,017	0,003
d ^β (a.u)	0,602	0,636	0,701	0,581
rd ^β (a.u)	0,000	0,001	0,008	0,013
Σ ^{α+β} da d	1,137	1,188	1,250	0,697
Σ ^{α+β} da rd	0,044	0,009	0,025	0,016
P ^α (M) – P (L)	-3,1	-5,8	-4,0	49,6
P ^β (M) – P (L)	71,8	80,2	65,9	0,2
da P	68,7	74,4	61,9	49,8
TC ^α (2→1) - TC (1→2)	0,935	0,943	0,861	1,109
TC ^β (2→1) - TC (1→2)	1,246	1,385	1,599	1,209
Σ ^{α+β} da TC	2,181	2,328	2,460	2,318
Metal q _{NBO} (a..u)	1,119	1,077	0,996	0,916
Nitrogen q _{NBO} (a..u)	-0,435	-0,425	-0,405	-0,385
	1b_q			
	Fe	Co	Ru	Rh
d ^α (a.u.)	0,536	0,588	0,601	0,569
rd ^α (a.u)	-0,016	-0,010	-0,011	-0,008
d ^β (a.u)	0,702	0,736	0,698	0,592
rd ^β (a.u)	-0,003	-0,001	0,003	-0,002
Σ ^{α+β} da d	1,238	1,344	1,299	1,161
Σ ^{α+β} da rd	-0,019	-0,011	-0,008	-0,010
P ^α (M) – P (L)	-3,9	-3,7	-4,1	20,1
P ^β (M) – P (L)	66,0	99,1	93,5	18,8

Continuação da Tabela 19

$\Sigma^{\alpha+\beta}$ da P	62,1	95,4	89,4	38,9
TC $^{\alpha}$ (2→1) - TC (1→2)	0,807	0,903	0,888	1,104
TC $^{\beta}$ (2→1) - TC (1→2)	1,218	1,328	1,356	1,399
$\Sigma^{\alpha+\beta}$ da TC	2,125	2,231	2,244	2,503
Metal q_{NBO} (a..u)	1,519	1,488	1,129	1,115
Oxigênio q_{NBO} (a..u)	-0,543	-0,498	-0,513	-0,505

De modo geral, os resultados da análise CDA para os complexos quadrado-planar foram muito semelhantes aos obtidos para os complexos octaédricos.

Como mencionado anteriormente, na análise CDA para os complexos octaédricos, a retrodoação calculada para esses sistemas foram desprezíveis. Desta forma, a interação doador-receptor nos complexos são predominantemente interações sigmas covalentes. A forte evidência está nos resultados obtidos para a doação de cargas do ligante-metal. A doação de carga do ligante para o metal nos complexos quadrado-planares **1a_q** e **1b_q** formadas pelos metais de transição da primeira e segunda filas, aumenta de $\text{Fe}^{+2} < \text{Co}^{+2} < \text{Ni}^{+2}$ e $\text{Ru}^{+2} < \text{Rh}^{+2} < \text{Pd}^{+2}$, respectivamente, como mostrado nas Tabelas 18 e 19.

A força da interação covalente aumenta no sentido inverso à interação iônica, como já discutida nos complexos octaédricos. As Figuras 26 e 27 mostram a variação das cargas NBO dos íons metálicos com os ligantes do macrociclos. Como observado nas Figuras 26 e 27, a maior variação entre as cargas do íon metálico da primeira fila e do ligante aparecem no complexo de Fe^{2+} em ambos os sistemas **1a_q** e **1b_q** aqui estudados. O sistema com menor variação de carga foi observado para o complexo **1a_q** e **1b_q** de Ni^{2+} . Essa mesma tendência foi verificada para os complexos **1a** e **1b** de arranjo octaédrico (ver Figuras 17 e 18, pág. 75). No entanto, quando analisamos as cargas dos complexos **1a_q** e **1b_q**, formado por íons metálicos da

segunda fila, observa-se um comportamento diferente em relação aos complexos **1a** e **1b** (octaédrico) desses mesmos íons. Enquanto que nos complexos octaédricos, as cargas sobre os íons metálicos e os ligantes (N, O) aumentam de Ru^{2+} para Rh^{2+} e de Rh^{2+} para Pd^{2+} (ver Tabelas 10 e 11, pág. 72 e 73), nos complexos quadrado-planar as cargas sobre os íons metálicos e os ligantes (N, O) diminuem nos complexos de Ru^{2+} para Rh^{2+} e de Rh^{2+} para Pd^{2+} (Tabelas 18 e 19). Sendo assim, nos complexos formados por íons metálicos da segunda fila, o aumento da contribuição covalente, ou diminuição da contribuição iônica, ocorre no mesmo sentido para os complexos formados por metais da primeira fila.

Figura 26. Cargas NBO sobre o metal e os ligantes (N) calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos quadrado-planares **1a_q**.

Figura 27. Cargas NBO sobre o metal e os ligantes (O) calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos **1b_q** quadrado-planar.

Os complexos **1a_q** e **1b_q** dos íons da primeira fila mostram ter um maior caráter iônico nas interações metal-ligante quando comparados aos complexos octaédricos. Tal evidência pode ser averiguada analisando o diagrama do orbital molecular mostrado nas Figuras 28 e 29. O caráter iônico torna-se mais pronunciado à medida que o gap de energia (LUMO-HOMO) torna-se menor. Por exemplo, no complexo **1a** (octaédrico) de Fe^{2+} , o gap de energia calculado foi de 5,58 eV. Já para o complexo **1a_q** (quadrado-planar), desse mesmo íon, o gap foi estimado em 5,45 eV, ou seja, o complexo **1a_q** (quadrado-planar) tem um gap de energia 0,43 eV menor que o complexo **1a** (octaédrico). Porém, uma mudança significativa no gap de energia foi observada nos íons Co^{2+} e Ni^{2+} dos complexos **1b**. O gap calculado para esses íons, nos complexos octaédricos, foram de 6,36 e 6,37 eV, respectivamente (ver Figura 18, pág. 77). Nos complexos **1b_q** quadrado-planar, o gap de energia calculado foi de 3,21 e 3,11

eV (Figura 29), para os íons Co^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Nesses íons, a diferença de energia foi superior a 3 eV. Conseqüentemente, o caráter iônico tornou-se mais pronunciado para os complexos **1b_q**.

Figura 28. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos **1a_q** de arranjo quadrado-planar formados pelos os íons metálicos da primeira e segunda filas.

Os complexos formados pelos íons metálicos da segunda fila mostraram uma tendência contrária ao observado para os complexos formados por íons da primeira fila, quando comparado à tendência da força iônica nos complexos octaédricos e quadrado-planares. Nos complexos **1a** e **1b** octaédricos, o caráter iônico demonstrou-se mais pronunciado. Porém, essa não foi uma tendência geral, pois o gap de energia (LUMO-HOMO) para os íons metálicos Rh^{2+} e Pd^{2+} , nos complexo **1b_q** (quadrado-planar), foi menor que o calculado para os complexos **1b** (octaédrico). Sendo assim, nestes últimos complexos, o

caráter iônico aumentou, uma vez que quanto menor o gap de energia mais predominante são as ligações iônicas. Tal tendência pode ser observada comparando as Tabelas 18 e 19.

Figura 29. Diagrama dos orbitais moleculares dos complexos **1b_q** de arranjo quadrado-planar formados pelos os íons metálicos da primeira e segunda filas.

Os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) para os complexos **1a_q** e **1b_q**, de camada fechada, são mostrados na Figura 30. Os íons Ni^{2+} e Pd^{2+} de configuração eletrônica d^8 adquiriram uma configuração mais estável no estado singleto.

Semelhante aos sistemas octaédricos, nos complexos quadrado-planar **1a_q** os orbitais HOMO e LUMO são bem delocalizados, ou seja, estão totalmente distribuído sobre todo o complexo. O HOMO **1a_q** tem uma significativa contribuição do metal ($\approx 38\%$ do orbital t_{2g}) e o restante desse orbital é composto pelo ligante [20]aneN4O4. Já o HOMO do complexo **1b_q** é predominantemente localizado em uma determinada região do macrociclo [20]aneO4N4 (Figura 30). Entretanto, os LUMOs de ambos os complexos apresentaram a mesma composição e formato, ou seja, nesses orbitais pode ser observado uma significativa

contribuição do metal, bem como dos ligantes. Porém, a maior simetria observada para o orbital mais alto ocupado do complexo **1a_q**, torna-o mais estável que no complexo **1b_q**.

Figure 30. Orbitais moleculares de fronteira calculados para os complexos **1a_q** e **1b_q**, de camada fechada, em nível de teoria DFT/B3LYP. Na figura as cores para os átomos de carbono (cinza), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco).

Os orbitais moleculares dos sistemas de camada aberta são mostrados na Figura 31. Para esses sistemas, podemos observar que os complexos **1a_q** possuem orbitais HOMO, alfa e beta, mais delocalizado, isto é, sobre o metal e parte do ligante. Já os HOMOs dos complexos **1b_q** são predominantemente localizados sobre o ligante com uma pequena contribuição do metal de aproximadamente 10%. Ao analisamos os orbitais β -LUMO do complexo **1a_q**, podemos observar uma forte composição metálica (cerca de 80%).

A maior simetria observada para o orbital mais alto ocupado do complexo **1a_q**, de camada aberta ou fechada, torna este sistema mais estável que o complexo **1b_q**.

Figure 31. Orbitais moleculares de fronteira calculados para os complexos **1a_q** e **1b_q**, de camada aberta, em nível de teoria DFT/B3LYP.

III-3. Complexos [20]aneL4(Oct) (Octaédricos) e [20]aneL4(qp) (Quadrado-Planar)

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos dos parâmetros geométricos, energia de interação (E_{INT}) e energia de perturbação de segunda ordem ($E(2)$) [79,80] para os complexos octaédrico e quadrado-planar. Esses complexos são obtidos substituindo os átomos de nitrogênio ou oxigênio, da posição alfa do macrociclos, por grupos $-CH_2$. A partir dessa substituição, foram obtidos outros macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4, denominados de poliaminas e poliéteres, respectivamente. Essa substituição foi única e exclusivamente para verificar o efeito da posição alfa nos macrociclos na complexação de íons metálicos.

É importante frisar, que apenas os estados mais estáveis derivados dos complexos **1a** e **1b** de geometrias octaédrico e quadrado-planar foram considerados. Por exemplo, o complexo de Fe^{2+} obtido na complexação do íon metálico Fe^{2+} pelo macrociclo [20]aneN4O4 ou [20]aneO4N4, sistema octaédrico, apresentou como estado espectroscópico mais estável um quinteto. Sendo assim, apenas o estado quinteto foi considerado nos cálculos envolvendo esse íon metálico com os macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4.

Para diferenciar os complexos octaédrico e quadrado-planar com a substituição dos átomos da posição alfa por grupo $-CH_2$ será adotada a seguinte nomenclatura: (a) [20]aneL4(Oct) para os complexos octaédricos e (b) [20]aneL4(qp) para os complexos quadrado-planar. A letra L representa os átomos de nitrogênio ou oxigênio na cavidade de complexação dos macrociclos.

a) Parâmetros Geométricos

As estruturas otimizadas para os complexos octaédrico e quadrado-planar, obtidas na complexação dos íons metálicos da primeira e segunda fila dos metais de transição pelos macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4, são mostradas na Figura 32.

Figura 32. Estruturas otimizadas para os complexos octaédrico e quadrado-planar com ferro e paládio.

De um modo geral, os complexos derivados dos macrociclos [20]aneN4 ou [20]aneO4 demonstraram ter maior simetria que os complexos derivados do macrociclo [20]aneO4N4. Os parâmetros geométricos obtidos para os complexos octaédricos são mostrados nas Tabelas 20 e 21 e para o arranjo quadrado-planar nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 20. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneN4(Oct)

	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ru ²⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺
N1- M ²⁺	2,261 (Å)	2,228 (Å)	2,238 (Å)	2,257 (Å)	2,222 (Å)	2,128 (Å)
N2- M ²⁺	2,300 (Å)	2,275 (Å)	2,190 (Å)	2,219 (Å)	2,171 (Å)	2,148 (Å)
M ²⁺ -O _{2W}	2,239 (Å)	2,204 (Å)	2,171 (Å)	2,194 (Å)	2,783 (Å)	3,833 (Å)
M ²⁺ -O _{1W}	2,242 (Å)	2,205 (Å)	2,177 (Å)	2,193 (Å)	2,601 (Å)	4,133 (Å)
N1- M ²⁺ -N2	85,5 (°)	87,2 (°)	86,0 (°)	85,8 (°)	85,5 (°)	93,2 (°)
N1- M ²⁺ - O _{2W}	89,8 (°)	91,5 (°)	89,9 (°)	89,6 (°)	94,5 (°)	127,0 (°)
N2- M ²⁺ - O _{1W}	91,1 (°)	89,9 (°)	91,5 (°)	90,5 (°)	91,4 (°)	83,4 (°)
O _{1W} - M ²⁺ - O _{2W}	177,9 (°)	178,0 (°)	177,2 (°)	178,3 (°)	171,5 (°)	113,9 (°)

Dois pontos importantes podem ser observados na tabela acima. Primeiro, a substituição dos átomos de oxigênio na posição alfa do macrociclo [20]aneN4O4 por grupos (-CH₂) faz com que a distância média metal-ligante tivessem uma aumento de aproximadamente 0,1 Å. Por exemplo, para o complexo [20]aneN4(Oct) de Fe²⁺, a distância média N-M²⁺ é de 2,281 Å; enquanto no complexo **1a** de Fe²⁺ (octaédrico), a distância M²⁺-N foi estimada em 2,203 Å (ver Tabela 2, pág. 47). Tal fato deve-se a substituição de um elemento altamente eletronegativo, o oxigênio, pelo grupo -CH₂. Desta forma, nos complexos poliaminas ([20]aneN4), as ligações metal-ligante tendem a ser maiores se comparadas com os complexos oxa-azo ([20]aneN4O4). O segundo ponto é que nos complexos formados pelos

os íons Rh^{2+} e Pd^{2+} , a geometria observada foi também quadrado-planar com as moléculas de água bem afastadas do centro metálico acima de 3 Å para o ion Pd^{2+} , e em aproximadamente 3 Å, para o ion Rh^{2+} . Aqui também podemos observar a importância dos átomos de oxigênio colocados na posição alfa do macrociclo. Esses átomos conduzem a uma estrutura quadrado-planar muito mais simétrica se comparada com o arranjo quadrado-planar obtido pelo macrociclo [20]aneN4 (ver figura do Apêndice D).

O macrociclo poliéteres ([20]aneO4) resultam em complexos octaédricos pouco distorcidos para os íons Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Ru^{2+} , quando comparado com o macrociclo [20]aneO4N4. Os ângulos formados pelos átomos $\text{O1-M}^{2+}\text{-O2}$ nos complexos desses íons são de aproximadamente 90° . O ângulo $\text{O}_{1\text{W}} - \text{M}^{2+} - \text{O}_{2\text{W}}$ varia de 178 a 179° . A geometria observada para os íons Rh^{2+} e Pd^{2+} foi um quadrado-planar distorcido. Porém, nestes complexos, o ângulo médio $\text{O1-M}^{2+}\text{-O2}$ variou de 56 e 93° , para os complexos de Rh^{2+} e Pd^{2+} , respectivamente. Esses resultados são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneO4(Oct)

	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ru^{2+}	Rh^{2+}	Pd^{2+}
O1-M^{2+}	2,137 (Å)	2,137 (Å)	2,101 (Å)	2,172 (Å)	2,120 (Å)	2,056 (Å)
O2-M^{2+}	2,156 (Å)	2,123 (Å)	2,090 (Å)	2,158 (Å)	2,109 (Å)	2,058 (Å)
$\text{M}^{2+}\text{-O}_{2\text{W}}$	2,224 (Å)	2,135 (Å)	2,107 (Å)	2,170 (Å)	2,545 (Å)	3,560 (Å)
$\text{M}^{2+}\text{-O}_{1\text{W}}$	2,179 (Å)	2,153 (Å)	2,121 (Å)	2,170 (Å)	2,678 (Å)	3,926 (Å)
$\text{O1-M}^{2+}\text{-O2}$	$93,7^\circ$	$93,2^\circ$	$91,6^\circ$	$90,2^\circ$	$90,0^\circ$	$89,0^\circ$
$\text{O1-M}^{2+} - \text{O}_{2\text{W}}$	$81,2^\circ$	$86,4^\circ$	$86,2^\circ$	$86,6^\circ$	$86,3^\circ$	$81,9^\circ$
$\text{O2-M}^{2+} - \text{O}_{1\text{W}}$	$84,6^\circ$	$84,3^\circ$	$84,6^\circ$	$84,8^\circ$	$80,8^\circ$	$88,7^\circ$
$\text{O}_{1\text{W}} - \text{M}^{2+} - \text{O}_{2\text{W}}$	$177,7^\circ$	$178,5^\circ$	$178,8^\circ$	$178,9^\circ$	$175,1^\circ$	$166,9^\circ$

As Tabelas 22 e 23 mostram os parâmetros geométricos obtidos para os sistemas quadrado-planar obtidos pelos macrociclo poliamina [20]aneN4 e poliéteres [20]aneO4 complexando os íons Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} e Pd^{2+} .

Para os complexos [20]aneN4, observa-se uma estrutura quadrado-planar pouco distorcida, tendo em média a distância $\text{M}^{2+}\text{-N}$ em torno de 2,2 Å e com o ângulo $\text{N1-M}^{2+}\text{-N2}$ variando entre 85 e 87° (Tabela 22). Praticamente, a mesma variação é observada no complexo [20]aneN4O4 (ver Tabela 2, pág. 47).

Tabela 22. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneN4(qp)

	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ru^{2+}	Rh^{2+}	Pd^{2+}
N1- M^{2+}	2,168 (Å)	2,130 (Å)	2,106 (Å)	2,039 (Å)	2,147 (Å)	2,129 (Å)
N2- M^{2+}	2,245 (Å)	2,225 (Å)	2,200 (Å)	2,137 (Å)	2,216 (Å)	2,194 (Å)
N1- $\text{M}^{2+}\text{-N2}$	86,4 (°)	86,5 (°)	85,4 (°)	85,2 (°)	85,2 (°)	84,8 (°)
N2- $\text{M}^{2+}\text{-N3}$	174,3 (°)	175,0 (°)	174,8 (°)	175,5 (°)	177,8 (°)	177,4 (°)

Tabela 23. Parâmetros geométricos calculados em nível de teoria DFT/B3LYP com o conjunto de base Lanl2DZ para o complexo [20]aneO4(qp)

	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ru^{2+}	Rh^{2+}	Pd^{2+}
O1- M^{2+}	2,050 (Å)	2,021 (Å)	1,999 (Å)	2,063 (Å)	2,080 (Å)	2,061 (Å)
O2- M^{2+}	2,037 (Å)	2,005 (Å)	1,983 (Å)	2,054 (Å)	2,070 (Å)	2,050 (Å)
O1- $\text{M}^{2+}\text{-O2}$	90,3 (°)	90,5 (°)	91,0 (°)	90,1 (°)	90,2 (°)	89,8 (°)
O2- $\text{M}^{2+}\text{-O3}$	176,4 (°)	177,6(°)	178,0 (°)	178,7 (°)	178,4 (°)	178,3 (°)

Os resultados obtidos para os complexos [20]aneO4 mostraram que o arranjo quadrado-planar é bem mais regular quando comparado com os complexos [20]aneO4N4. Observe na Tabela 23 que os ângulos O1- M²⁺-O2 são de aproximadamente 90°, enquanto que nos complexos [20]aneO4N4 esses mesmos ângulos variam de 80 a 90° (ver Tabela 3, pág. 48). A observação visual pode ser feita olhando a figura do Apêndice E.

b) Energias Eletrônicas e Energia de Interação (E_{INT}) dos Complexos

As estruturas dos macrociclos poliaminas [20]aneN4 e poliéteres [20]aneO4 de conformação mais estáveis e otimizadas em nível de teoria DFT são mostradas na Figura 33, apenas alguns parâmetros geométricos de distância desses macrociclos são listados.

Figura 33. Estruturas otimizadas e parâmetros geométricos dos ligantes macrociclos livres [20]aneN4 e [20]aneO4 calculadas com o modelo teórico B3LYP/Lan12DZ. Os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor visualizar as estruturas.

A análise da dimensão do macrociclo é um bom indicativo da sua capacidade em complexar íons metálicos. Como pode ser observado, o macrociclo [20]aneO4 mostrou-se bem mais simétrico e com menor cavidade de complexação que o macrociclo [20]aneN4. As distâncias dos átomos cruzados no macrociclo [20]aneO4, por exemplo O4-O1, foi estimada em 4,025 Å; enquanto que para o macrociclo [20]aneN4, a distância N4-N1 foi calculada em 5,266 Å. Desta forma, é de se esperar que o macrociclo de menor cavidade possa complexar íons metálicos menores, e que o macrociclo de maior cavidade complexe íons maiores. Segundo Pedersen [81], prêmio Nobel de química em 1987, a razão entre o tamanho do íon metálico e a cavidade do macrociclo dá um bom indicativo sobre qual íon metálico do macrociclo se complexará melhor. Os resultados da energia de interação, que será discutido mais adiante, mostra tal evidência.

As energias eletrônicas calculadas para os macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4 são mostrados na Tabela 24.

Tabela 24. Energia eletrônica total calculada em nível de teoria DFT/B3LYP para os macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4

	Energia (Hartree)
[20]aneN4	-849,680202
[20]aneO4	-929,19560

Em virtude dos dois sistemas não serem isômeros, não foi feita uma comparação entre suas energias eletrônicas. As energias eletrônicas com correção ZPVE (*zero point vibration energy*) para os complexos octaédricos e quadrado-planares de estado de spin mais estável são mostradas nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 25. Energia absoluta calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneO4(Oct) de arranjo octaédrico

Cátion M^{2+}	Multiplicidade	Energia abs.(u.a.)	Energia abs. (u.a.)
		[20]aneN4(Oct)	[20]aneO4(Oct)
Fe ²⁺	Quinteto	-1125,552787	-1205,08453
Co ²⁺	Quaduplete	-1147,182523	-1226,708053
Ni ²⁺	Triplete	-1171,408082	-1250,926807
Ru ²⁺	Singlete	-1095,961693	-1175,448645
Rh ²⁺	Dublete	-1111,587378	-1191,065239
Pd ²⁺	Singlete	-1128,825021	-1208,277565

Tabela 26. Energia absoluta calculadas com B3LYP/Lanl2DZ para os complexos [20]aneN4(qp) e [20]aneO4(qp) de arranjo quadrado-planar

Cátion M^{2+}	Multiplicidade	Energia abs.(u.a.)	Energia abs. (u.a.)
		[20]aneN4(qp)	[20]aneO4(qp)
Fe ²⁺	Quinteto	-972,695668	-1052,230009
Co ²⁺	Quaduplete	-994,325803	-1073,860409
Ni ²⁺	Triplete	-1018,534703	-1098,063926
Ru ²⁺	Singlete	-943,044332	-1022,571338
Rh ²⁺	Dublete	-958,737159	-1038,233379
Pd ²⁺	Singlete	-975,989587	-1055,457163

As energias eletrônicas, tanto dos macrociclos quanto dos complexos octaédrico e quadrado-planar, não serão discutidas nesta seção. A comparação entre as energias dos complexos, seja octaédrico ou quadrado-planar, é “impossível” por não se tratar de sistemas isoméricos. No entanto, podemos observar que quanto maior for o íon metálico, maior será a energia eletrônica do complexo.

As energias de interação (E_{INT}) para os complexos [20]aneL4(Oct) e [20]aneL4(qp) são mostradas nas Tabela 27 e 28. Essas energias foram obtidas de acordo com a Equação 1.

Tabela 27. Energia de interação (E_{INT}) calculada para os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneO4(Oct) em nível de teoria DFT/B3LYP

Cátion M^{2+}	Energia de interação (Kcal/mol)	Energia de interação (Kcal/mol)
	[20]aneN4(Oct)	[20]aneO4(Oct)
Fe ²⁺	-379,3	-389,6
Co ²⁺	-402,0	-408,3
Ni ²⁺	-415,6	-417,6
Ru ²⁺	-384,6	-366,7
Rh ²⁺	-450,3	-426,8
Pd ²⁺	-490,7	-451,2

Tabela 28. Energia de interação (E_{INT}) calculada para os complexos [20]aneN4(qp) e [20]aneO4(qp) em nível de teoria DFT/B3LYP

Cátion M^{2+}	Energia de interação (Kcal/mol)	Energia de interação (Kcal/mol)
	[20]aneN4(qp)	[20]aneO4(qp)
Fe ²⁺	-335,4	-347,3
Co ²⁺	-358,3	-370,3
Ni ²⁺	-361,4	-370,1
Ru ²⁺	-310,9	-310,1
Rh ²⁺	-410,7	-398,7
Pd ²⁺	-460,4	-430,3

Os complexos octaédrico e quadrado-planar formados pelos metais de transição da primeira fila foram melhor complexados pelos macrociclos tendo como complexante os átomos de oxigênio ([20]aneO4). Essa maior estabilidade diz respeito a menor cavidade de complexação desse macrociclo. Sendo assim, os íons metálicos da primeira fila, por serem menores que os íons metálicos da segunda fila, resultaram em complexos mais estáveis. Por exemplo, a energia de interação estimada para os complexos [20]aneO4(Oct) com os íons

Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} foi de -389,6, -408,3 e -417,6 Kcal.mol⁻¹, respectivamente. Nos complexos [20]aneN4(Oct) a energia de interação foi sempre menor. A diferença entre a energia de interação diminuindo, à medida que o raio do íon fica menor, ou seja, se comparamos a diferença de energia de interação entre os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneO4(Oct) de Fe^{2+} e os complexos de Ni^{2+} , pode-se perceber que a diferença de energia para este último é de apenas 2 Kcal.mol⁻¹, enquanto que no complexo de Fe^{2+} , essa diferença é de aproximadamente 10 Kcal.mol⁻¹ (ver Tabela 27). Entretanto, para os complexos [20]aneO4(qp), a diferença de energia é de quase 10 Kcal.mol⁻¹ em todos os casos dos íons da primeira fila.

O contrário pode ser observado para os íons da segunda fila. Aqui, o macrociclo [20]aneN4 resultou em complexos mais estáveis, tanto octaédrico ([20]aneN4(Oct)) quanto quadrado-planar ([20]aneN4(qp)). Nos complexos octaédricos, a diferença de energia de interação entre os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneO4(Oct), em todos os íons estudados, foi superior a 20 Kcal.mol⁻¹; enquanto que nos complexos quadrado-planar essa diferença aumentou com o aumento do número atômico. Isto é, comparando os complexos [20]aneL4(qp) de Ru^{2+} , pode-se perceber que essa diferença é menor que 1 Kcal.mol⁻¹. Porém, para o complexo de níquel, a diferença de estabilidade é de 30 Kcal.mol⁻¹.

A preferência do macrociclo [20]aneO4 em complexar metais de transição da primeira fila e o macrociclo [20]aneN4 em complexar metais da segunda fila, pode ser explicada pelo conceito de dureza e moleza de Pearson [82,83]. Segundo este conceito, ácido duro prefere ligar-se à uma base dura e um ácido mole prefere ligar-se com uma base mole. Para melhor entendimento, base e ácido duro tendem a ser menor e ligeiramente polarizável, enquanto ácido e base mole tendem a ser maior e mais polarizável. Desta forma, comparando os ligantes oxigênio no macrociclo [20]aneO4 e os íons metálicos da primeira fila com os ligantes nitrogênio do macrociclo [20]aneN4 e os íons metálicos da segunda fila, os primeiros

tendem a ser base e ácido duro, enquanto que os segundos tendem a ser base e ácido mole, ou seja, os átomos de oxigênio complexam melhor os íons Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , enquanto os átomos de nitrogênio complexam mais fortemente os íons Ru^{2+} , Rh^{2+} e Pd^{2+} . Os íons metálicos da primeira e segunda filas são membros da classe dos ácidos e os ligantes nitrogênio e oxigênio são da classe básica. Sigel *et al.* [84] realizou estudos de complexação de íons metálicos bivalentes por ligante bidentado de N, O e S. Seus resultados mostraram que os íons Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} eram mais fortemente complexados pelos átomos de oxigênio no ácido oxálico, enquanto os íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} preferiam ligar-se aos átomos de nitrogênio no ligante 1,2-etanodiamina [84]. Porém, nesses resultados, os ligantes são diferentes no que diz respeito às estruturas, enquanto que, no presente trabalho, as estruturas dos ligantes mudam apenas em relação aos átomos doadores oxigênio e nitrogênio. Sendo assim, o conceito de Pearson foi extremamente relevante para a compreensão das diferentes estabilidades observadas nos complexos [20]aneN4 e [20]aneO4 de arranjo octaédrico e quadrado-planar com os diferentes íons estudados.

b) Energia de Perturbação de Segunda Ordem

A energia de perturbação de segunda ordem $E(2)$ [79, 80], foi utilizada para avaliar a natureza das interações doador-receptor nos complexos [20]aneL4 de arranjos octaédrico e quadrado-planar. Essa energia está associada com a delocalização ocorrida na estabilização de dois elétrons entre os orbitais ocupados do ligante (doador, i) e os orbitais virtuais do metal (aceptor, j), em outras palavras, $E(2)$ é um nodo alternativo de se calcular a doação de carga (ligante-metal) e a retrodoação de carga (metal-ligante). Sendo assim, nesses complexos, a análise com o método CDA [56, 57] não foi utilizada.

A energia de perturbação de segunda ordem, (E(2)), pode ser estimada segundo a Equação 2.

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i/[F(i,j)^2(e_j - e_i)] \quad (2).$$

onde q_i é o orbital ocupado do doador, e_j e e_i são os elementos da diagonal (energias dos orbitais) e $F(i,j)$ é o elemento da matrix de Fock NBO não diagonal [79, 80].

Os resultados obtidos para as energias E(2) e cargas NBO sobre o metal e os ligantes são mostrados nas Tabelas 29 e 30 para os complexos octaédrico e quadrado-planar, respectivamente.

Tabela 29. Energia de perturbação de segunda ordem E(2), em Kcal.mol⁻¹, e carga NBO sobre o íon metálico e os ligantes calculados para os complexos [20]aneO4(Oct) e [20]aneO4(Oct)

[20]aneN4(Oct)						[20]aneO4(Oct)					
Doador	Ocupação (e)	Receptor	Ocupação (e)	E(2)	Carga (NBO)	Doador	Ocupação (e)	Receptor	Ocupação (e)	E(2)	Carga (NBO)
Fe ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Fe ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,881	Fe	0,239	23,81	Fe (1,548)	(LP)O1	1,954	Fe	0,151	24,91	Fe (1,607)
(LP)N2	1,886	Fe	0,234	22,88	N(-0,829)	(LP)O2	1,956	Fe	0,151	24,98	O(-0,732)
(LP)O _{W1}	1,958	Fe	0,165	19,25	O _W (-1,023)	(LP)O _{W1}	1,978	Fe	0,151	19,9	O _W (-1,024)
(LP)O _{W2}	1,957	Fe	0,165	19,57		(LP)O _{W2}	1,958	Fe	0,151	18,01	
Co ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Co ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,928	Co	0,293	24,96	Co (1,517)	(LP)O1	1,922	Co	0,184	25,02	Co (1,597)
(LP)N2	1,928	Co	0,293	23,36	N(-0,820)	(LP)O2	1,922	Co	0,184	23,45	O(-0,774)
(LP)O _{W1}	1,974	Co	0,171	20,39	O _W (-1,024)	(LP)O _{W1}	1,951	Co	0,162	20,59	O _W (-1,025)
(LP)O _{W2}	1,974	Co	0,171	20,61		(LP)O _{W2}	1,951	Co	0,162	19,49	
Ni ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Ni ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,930	Ni	0,180	25,58	Ni (1,442)	(LP)O1	1,911	Ni	0,208	26,37	Ni (1,567)
(LP)N2	1,930	Ni	0,180	24,40	N(-0,808)	(LP)O2	1,911	Ni	0,208	25,14	O(-0,776)
(LP)O _{W1}	1,951	Ni	0,180	21,15	O _W (-1,020)	(LP)O _{W1}	1,066	Ni	0,173	21,36	O _W (-1,019)
(LP)O _{W2}	1,951	Ni	0,180	21,58		(LP)O _{W2}	1,066	Ni	0,173	20,59	
Ru						Ru					
(LP)N1	1,741	Ru	1,970	60,04	Ru (0,745)	(LP)O1	1,798	Ru	0,981	60,13	Ru (1,006)
(LP)N2	1,741	Ru	1,970	59,73	N (-0,692)	(LP)O2	1,798	Ru	0,981	60,03	O (-0,636)
(LP)O _{W1}	1,855	Ru	1,970	59,23	O _W (-0,937)	(LP)O _{W1}	1,994	Ru	0,981	61,01	O _W (-0,938)
(LP)O _{W2}	1,994	Ru	1,970	60,29		(LP)O _{W2}	1,851	Ru	0,981	62,74	
Rh ²⁺ ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Rh ²⁺ ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,720	Rh	0,576	67,48	Rh (0,921)	(LP)O1	1,815	Rh	0,510	52,73	Rh (1,180)
(LP)N2	1,733	Rh	0,576	59,67	N(-0,715)	(LP)O2	1,815	Rh	0,510	60,08	O (-0,651)
(LP)O _{W1}	1,968	Rh	0,147	10,78	O _W (-0,993)	(LP)O _{W1}	1,952	Rh	0,136	15,29	O _W (-0,994)
(LP)O _{W2}	1,956	Rh	0,147	13,80		(LP)O _{W2}	1,962	Rh	0,136	12,01	
Pd ²⁺						Pd ²⁺					
(LP)N1	1,690	Pd	1,990	81,08	Pd (0,797)	(LP)O1	1,743	Pd	1,994	64,03	Pd (1,075)
(LP)N2	1,689	Pd	1,990	79,48	N(-0,720)	(LP)O2	1,964	Pd	1,994	62,30	O(-0,655)

Tabela 30. Energia de perturbação de segunda ordem E(2), em Kcal.mol⁻¹, e carga NBO sobre o íon metálico e os ligantes calculados para os complexos [20]aneO4(qp) e [20]aneO4(qp)

[20]AneN4(qp)						[20]AneO4(qp)					
Doador	Ocupação (e)	Receptor	Ocupação (e)	E(2)	Carga (NBO)	Doador	Ocupação (e)	Receptor	Ocupação (e)	E(2)	Carga (NBO)
Fe ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Fe ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,908	Fe	0,140	29,58	Fe (1,467)	(LP)O1	0,190	Fe	0,221	29,50	Fe (1,594)
(LP)N2	1,908	Fe	0,140	21,06	N(-0.843)	(LP)O2	0,190	Fe	0,162	21,21	O(-0.755)
Co ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Co ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,928	Co	0,110	19,56	Co (1,436)	(LP)O1	1,844	Co	0,191	33,98	Co (1,531)
(LP)N2	1,928	Co	0,110	18,50	N(-0,833)	(LP)O2	1,844	Co	0,191	30,33	O(-0.746)
Ni ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Ni ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,855	Ni	0,137	31,28	Ni (1,347)	(LP)O1	1,892	Ni	0,184	33,07	Ni (1,467)
(LP)N2	1,855	Ni	0,137	29,15	N(-0.817)	(LP)O2	1,892	Ni	0,184	31,12	O(-0.735)
Ru						Ru					
(LP)N1	1,915	Ru	0,973	87,04	Ru (0,819)	(LP)O1	1,902	Ru	1,966	76,05	Ru (0,929)
(LP)N2	1,915	Ru	0,973	86,17	N (-0,717)	(LP)O2	1,788	Ru	1,966	75,72	O (-0.620)
Rh ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)						Rh ($\Sigma^{\alpha+\beta}$)					
(LP)N1	1,693	Rh	0,474	82,86	Rh (0,869)	(LP)O1	1,795	Rh	0,637	62,50	Rh (1,126)
(LP)N2	1,693	Rh	0,474	69,82	N(-0,723)	(LP)O2	1,796	Rh	0,637	58,85	O (-0.606)
Pd						Pd					
(LP)N1	1,690	Pd	0,990	81,08	Pd (0,797)	(LP)O1	1,743	Pd	0,994	64,03	Pd (1,075)
(LP)N2	1,690	Pd	0,990	79,48	N(-0,720)	(LP)O2	1,964	Pd	0,994	62,30	O(-0,655)

O forte caráter σ doador dos ligantes nos complexos poliaminas e poliéteres fazem com que a transferência de carga do metal-ligante (retro-doação) seja negligenciada pela análise NBO. A mesma tendência foi observada quando utilizado o programa AOMix-CDA nos complexos anteriormente discutidos nesta tese.

A análise NBO com a energia de perturbação de segunda ordem foi desenvolvida para o melhor entendimento da natureza das interações metal-ligante nos complexos estudados. Antes de iniciarmos a discussão desses resultados, é importante lembrar que nesses complexos apenas os estados espectroscópicos mais estáveis foram considerados, por exemplo, para os complexos de ferro, em ambas as geométricos octaédrica e quadrado-planar, apenas foram realizados cálculos com o estado quinteto. Como nesse estado os spins estão desemparelhados, eles são tratados com diferença de energia gerando um sistema de camada aberta com spins alfa e beta. Já nos complexos de estado singlete, Ru^{2+} e Pd^{2+} , os spins encontram-se emparelhados e o sistema é denominado de camada fechada. Ou seja, nos resultados apresentados nas Tabelas 29 e 30, para os complexos de camada aberta Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Rh^{2+} , a doação de cargas é a soma das contribuições dos orbitais de spin alfa e beta.

Para os complexos octaédricos [20]aneL4, formados pelos íons metálicos da primeira fila, pode-se observar que os complexos com átomos de oxigênio como doador apresentam uma doação de carga ligeiramente maior em comparação aos complexos com os átomos de nitrogênio como doador (Tabela 29). De um modo geral, a transferência de elétrons ocorre dos pares de elétrons isolados (*lone pair*), nos orbitais ocupados dos ligantes, para os orbitais desocupados do metal. Em ambos os complexos [20]aneO4(Oct) e [20]aneO4(Oct), os orbitais (α e β), do receptor, são predominantes e de caráter s e e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$), respectivamente. Tal caráter, garante aos complexos uma predominância da ligação sigma (σ), como já esperado, uma vez que esses ligantes são do tipo σ . Outra observação importante é que os átomos de nitrogênio ou oxigênio, situados na cavidade de complexação do

macrociclo, apresentam uma maior energia de perturbação $E(2)$ em comparação com as moléculas de água colocadas na posição axial. Em média, o valor calculado de $E(2)$ para a doação oxigênio-metal é de $24,95 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, enquanto que, na doação O_W -metal, a energia de perturbação $E(2)$ é de $18,96 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Nos complexos da segunda fila dos metais de transição, com exceção do complexo de Ru^{2+} , os átomos de nitrogênio apresentam uma maior transferência de carga (doação) que os átomos de oxigênio. Porém, devido o efeito Jahn-Teller observado no complexo de Rh^{2+} e a preferência do íon metálico Pd^{2+} em formar complexos quadrado-planar, a contribuição das moléculas de água para doação é significativamente pequena para os complexos de Rh^{2+} , e sem contribuição nos complexos de Pd^{2+} (ver Tabela 29).

Resultados semelhantes de $E(2)$ foram obtidos nos complexos quadrado-planar ([20]aneL4), que são mostrados na Tabela 29. Isto é, a diferença de energia entre a doação de cargas ligante-metal nos complexos [20]aneN4(qp) e [20]aneO4(qp) formados pelos íons metálicos da primeira fila, é relativamente pequena, sendo que este último mostra uma maior energia de perturbação $E(2)$ em comparação ao complexo [20]aneN4(qp). Porém, essa diferença de energia não é superior a 4 Kcal.mol^{-1} . No entanto, no complexo de Co^{2+} , essa diferença é acima de 20 Kcal.mol^{-1} . A doação ligante-metal, nos complexos com átomos de nitrogênio como doador, mostram-se mais forte para os íons da segunda fila, com uma diferença de energia de aproximadamente 20 Kcal.mol^{-1} , quando comparado com os complexos formado pelo macrociclo [20]aneO4 (ver Tabela 30). Essa mesma tendência foi observada na análise da energia de interação (E_{INT}) desses complexos (Tabela 27).

Assim como nos complexos [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4, as cargas NBO mostram mesma tendência para os complexos [20]aneN4 e [20]aneO4, isto é, os íons metálicos da primeira fila têm grande caráter iônico devido à grande carga calculada sobre o metal e os ligantes (N, O); enquanto que para os íons da segunda fila, predomina o caráter covalente

(Tabelas 29 e 30), uma vez que as cargas sobre os íons metálicos e sobre os ligantes (N, O) são extremamente pequenas, quando comparadas aos íons da primeira fila. Comparando um par de íons do mesmo grupo d^7 , por exemplo, os íons Co^{2+} e Rh^{2+} no complexo [20]AneN4(qp) quadrado-planar, a carga estimada para o íon Co^{2+} é de 1,436 (e^-), enquanto a carga sobre o íon Rh^{2+} foi estimada em 0,869 (e^-). As cargas sobre o ligante nitrogênio são de -0,833 e -0,723 (e^-) nos complexos de Co^{2+} e Rh^{2+} , respectivamente. Sendo assim, a menor carga estimada sobre esses átomos nos complexos da segunda fila garante o maior caráter covalente nessa série.

CAPITULO IV

CONCLUSÃO

IV – CONCLUSÃO

Os resultados dos cálculos apresentados nesta tese mostraram que os objetivos propostos foram satisfatoriamente alcançados. A geometria molecular do macrociclo [20]aneN4O4 em fase gasosa, resultante do cálculo em nível de teoria DFT com funcional híbrido B3LYP, com o grupo pontual C_s , com centro de cavidade de complexação adequado para complexação de metais, uma vez que a distância média entre os átomos cruzados N4-N1 e N3-N2 é de 4,299 Å. Já o macrociclo [20]aneO4N4, apresentou uma geometria com alto grau de distorção do grupo pontual C_1 . No entanto, as energias eletrônicas calculadas para os macrociclos [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4 mostraram que o sistema com átomos de oxigênio como doador é cerca de 7 Kcal.mol⁻¹, mais estável que o macrociclo com átomos de nitrogênio como doador. Porém, devido à sua alta distorção geométrica, a energia de reorganização quando o macrociclo [20]aneO4N4 entra em contato com um íon metálico torna-se de alto custo energético.

Nos macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4, as geometrias obtidas mostraram ser bem simétricas. No sistema poliamina foi observado uma maior cavidade de complexação de íons metálicos com a distância entre seus átomos cruzados N4-N1 e N3-N2 de 5,266 Å. Essa maior cavidade proporciona ao macrociclo [20]aneN4 complexar melhor íons metálicos maiores como os da segunda fila. Já o macrociclo [20]aneO4, mostrou-se uma menor cavidade de complexação que favorece a complexação de íons metálicos menores com os da primeira fila. Em ambos os macrociclos, o grupo pontual C_s foi observado.

Nesta tese, os complexos (**1a** e **1a_q**) e (**1b** e **1b_q**), de arranjo octaédrico e quadrado-planar, respectivamente, foram obtidos na complexação dos íons metálicos da primeira e segunda filas pelo macrociclo [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4. Já os macrociclos [20]aneN4 e [20]aneO4 deram origem aos complexos [20]aneL4(Oct) e [20]aneL4(qp), onde L= N, O.

Os resultados obtidos para os parâmetros geométricos no complexo (**1a**) 1, 7, 11, 17-tetraoxa-2, 6, 12, 16-tetraazacicloicosano de níquel (II), teórico e experimental, estão em excelente grau de concordância. Esse complexo possui geometria octaédrica com grupo pontual C_s . A distância média N-Ni calculadas em nível de teoria DFT/B3LYP é de 2,131 Å, enquanto que o valor experimental é de 2,105 Å. O resultado teórico superestima o valor experimental em apenas 0,026 Å. A diferença das distâncias Ni-O_w estão em excelente acordo. Os ângulos N-Ni-O_w e O_w-Ni-O_w, obtido teoricamente, são de 88,2 e 180,0°, respectivamente, enquanto que os ângulos experimentais são de 89,2 e 180,0°, respectivamente. A maior distorção entre os resultados teórico e experimental foi observada para o ângulo N1-Ni-N2. O valor calculado superestima o valor observado em aproximadamente 6°. Desta forma, o modelo teórico B3LYP/Land2DZ, mostrou-se adequado para realização desses cálculos. De um modo geral, os complexos (**1a** e **1a_q**) mostraram-se mais simétricos que os complexos e (**1b** e **1b_q**). Já os complexos derivados dos macrociclos poliaminas e poliéteres demonstraram similar distorção.

O íon metálico Rh²⁺ apresenta uma forte distorção tetragonal nos arranjos octaédricos em todos os sistemas estudados, com alongamento das ligações metal-água do eixo z. Já nos complexos **1a** e **1b** com o íon Pd²⁺, devido à sua preferência em forma complexo quadrado-planar, as moléculas de água estão totalmente afastadas do sítio de ligação do metal.

A análise do espectro de infravermelho na região abaixo de 600 cm⁻¹ é importante para a verificação da formação dos complexos, uma vez que é nessa região que podem ser observados os estiramentos simétricos M-L (L = N, O).

As energias eletrônicas calculadas para os complexos **1a** e **1b** (octaédrico) e os complexos **1a_q** e **1b_q** (quadrado-planar), mostraram que os íons metálicos da primeira fila preferem formar complexos de spin alto, enquanto os complexos formados por íons metálicos da segunda fila preferem formar complexos de spin baixo. Para esses últimos complexos, tal

preferência deve-se ao grande *overlap* entre os orbitais do ligante e do metal e do tamanho do volume do orbital 4d dos íons da segunda fila, comparado com o orbital 3d dos íons da primeira fila. A comparação entre as energias relativas dos complexos **1a** e **1b** (octaédricos) e os complexos **1a_q** e **1b_q** (quadrado-planares) mostraram que os complexos **1a** e **1a_q** possuem maior energia eletrônica que os complexos **1b** e **1b_q**. Nesta tese, as comparações entre as energias relativas foram realizadas para verificar o quanto um isômero seria mais estável que o outro.

As energias de interação calculadas para os complexos **1a** e **1b** (octaédricos) e os complexos **1a_q** e **1b_q** (quadrado-planares) mostraram que o macrociclo [20]aneN4O4 possui maior habilidade em complexar íons metálicos da primeira e segunda filas que o macrociclo [20]aneO4N4. Para os íons da primeira fila Fe²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺, o complexo **1a** e **1a_q** de Ni²⁺, mostraram-se mais fortemente ligados e possui uma energia de ligação de -458,2 Kcal.mol⁻¹ (arranjo octaédrico) e de -402,8 Kcal.mol⁻¹ (arranjo quadrado-planar) enquanto nos complexos **1b** e **1b_q**, essas energias de ligação foram estimadas em -425,9 e -369,4 Kcal.mol⁻¹, respectivamente. Nos íons da segunda fila Ru²⁺, Rh²⁺ e Pd²⁺, os complexos obtidos na complexação do íon paládio pelos macrociclos [20]aneN4O4 e [20]aneO4N4 mostraram maior energia de complexação. Desta forma, podemos concluir que a energia de interação aumenta com o aumento do número atômico em uma determinada fila.

Os complexos derivados dos macrociclos poliaminas e poliéteres demonstraram que o macrociclo [20]aneN4 complexa mais fortemente os íons metálicos da segunda fila dos metais de transição, enquanto que o macrociclo [20]aneO4 complexa mais fortemente os íons metálicos da primeira fila. O conceito de dureza e moleza de Pearson contribui significativamente para elucidação dessa preferência, uma vez que ácido duro liga-se preferencialmente a base dura, e uma base mole prefere ligar-se a um ácido mole. Sendo assim, nos complexos [20]aneO4(Oct) e [20]aneO4(qp), os átomos de oxigênio, considerados

como base dura ligam-se mais fortemente aos íons metálicos da primeira fila que são considerados ácido duro. Já nos complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneN4(qp), os átomos de nitrogênio são base mole e os íons metálicos da segunda fila são ácido mole, justificando assim a preferência do macrociclo poliamina de complexar melhor os íons da segunda fila.

Para os complexos **1a** e **1b** (octaédricos) e os complexos **1a_q** e **1b_q** (quadrado-planares), a energia de interação aumenta com a diminuição da ligação metal-ligante. No entanto, para os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneN4(qp) essa relação não é observada.

O método CDA usado para obter informação sobre a natureza da ligação química metal-ligante (M-L) revelou que nos complexos **1a** e **1b**, formados por íons metálicos da primeira fila, uma relativa contribuição covalente pode ser observada. Essa evidência está na transferência de cargas (Doação) do ligante para o metal. Porém, para esses complexos, as interações químicas metal-ligante são predominantemente iônicas. Já nos complexos formados pelo os íons da segunda fila, as interações são predominante covalente. Uma relação direta com essa predominância pode ser feita com o gap de energia entre os orbitais (LUMO-HOMO). Os complexos com menor gap de energia, numa dada fila, apresentaram maior caráter iônico, por exemplo, o complexo **1a** do íon Fe^{2+} , tem gap de energia de 5,58 eV, enquanto que o complexo do íon Ni^{2+} tem gap estimado em 6,10 eV. Desta forma, o complexo de Fe^{2+} possui um maior caráter iônico em relação ao complexo de Ni^{2+} . Nos complexos **1b**, esta relação só é válida para os íons da segunda fila. Em ambos os complexos **1a** e **1b** (octaédricos) e os complexos **1a_q** e **1b_q** (quadrado-planares) a retro-doação foi negligenciada, pois os ligantes (N, O) são do tipo σ .

Os estudos da energia de perturbação de segunda ordem $E(2)$ para os complexos [20]aneL4(Oct) e [20]aneL4(qp) ajudaram a entender a natureza da interação desses macrociclos com os íons metálicos. Nesses sistemas, os complexos [20]aneO4(Oct) e [20]aneO4(qp) interagem mais fortemente com os íons metálicos da primeira fila, enquanto

que os complexos [20]aneN4(Oct) e [20]aneN4(qp) interagem mais fortemente com os íons metálicos da segunda fila. Esses resultados estão em comum acordo com as energias de interação calculadas para os complexos [20]aneL4(Oct) e [20]aneL4(qp).

Em fim, este trabalho, de acordo com as conclusões delineadas acima, foi de suma importância para o entendimento da natureza das ligações nos complexos aqui estudados, uma vez que tais sistemas têm sido bastante estudados experimentalmente, apesar das dificuldades no âmbito experimental.

Referências Bibliográficas

- [1] BACON, E.; KIRCH, M. Competitive transport of the toxic heavy metals lead, mercury and cadmium by macrocyclic ligands. **J. Membr. Sci.**, v. 32, p. 159-173, 1987.
- [2] SZCZEPANIAK, W.; JUSKOWIAK, B. Spectrophotometric determination of trace amounts of lead (II) by ion-pair extraction with cryptand (2.2.2) and eosin. **Anal. Chim. Acta**, v. 140, p. 261-269, 1982.
- [3] SZCZEPANIAK, W.; JUSKOWIAK, B.; CISZEWSLA, W. Extraction studies of metal complexes with some macrocyclic tetraaza ligands and xanthene dyes: Spectrophotometric determination of Cadmium (II) with Tetramethyltetraazacyclotetradecane and Erythrosin A. **Anal. Chim. Acta**, v. 156, p. 235-243, 1984.
- [4] KRUPER, W. J.; RUDOLF, P. R.; LANFHOFF, C. A. Unexpected selectivity in the alkylation of polyazamacrocycles. **J. Org. Chem.**, v. 58, p. 3869-3876, 1993.
- [5] TAKENOUCHI, K.; WATANABE, K.; KATO, Y.; KOIKE, T.; KIMURA, E. Novel bifunctional macrocyclic chelating agents appended with a pendant-type carboxymethylamino ligand and nitrobenzyl group and stability of the 88YIII complexes. **J. Org. Chem.**, v. 58, p. 1955-1958, 1993.
- [6] LIANG, X.; SADLER, P. J. Cyclam complexes and their applications in medicine. **Chem. Soc. Rev.**, v. 33, p. 246-266, 2004.
- [7] SINGH, D. P.; KUMAR, R.; MALIK, V.; TYAGI, P. J. Use of selected chemical markers in combination with a multiple regression model to assess the contribution of domesticated animal sources of fecal pollution in the environment. **J. Enzy. Inhib. Med. Chem.**, v. 22, p. 177-182, 2007.
- [8] DELGADO, R.; FELIX, V.; LIMA, L. M. P.; PRICE, D. W. Metal complexes of cyclen and cyclam derivatives useful of medical applications: a discussion base on thermodynamic stability constants and structural data. **Dalton Trans.**, v. 26, p. 2734-2745, 2007.
- [9] SEVDIC, D.; MEISER, H. Macrocyclic polythiaethers as solvent extraction reagents—IV Ag(I) and Hg(II) complexes with 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 43, p. 153-157, 1981.
- [10] BAUMANN, T. F.; REYNOLDS, J. G.; FOX, G. A. Polymer pendant crown thioethers: synthesis and Hg^{II} extraction studies of a novel thiacycrown polymer. **Chem. Commun.**, v. 16, p. 1637-1638, 1998.
- [11] KUKSA, V.; MARSHALL, C.; WARDEIL, S. M. S. V.; LIN, P. K. T. The synthesis of novel oxa-azamacrocycles. **Synthesis**, v. 6, 1034-1038, 1999.

- [12] KUKSA, V.; WARDEIL, S. M. S. V.; LIN, P. K. T. Synthesis and X-ray structures of Ni and Zn complexes of a novel oxa-azamacrocyclic system. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 3, p. 267-270, 2000.
- [13] CARAVAN, P.; ELLISON, J. E.; MCMURRY, T. J.; LAUFFER, R. B. Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents: Structure, dynamics, and applications. **Chem. Rev.**, v. 99, p. 2293-2352, 1999.
- [14] HANCOCK, R. D. Macrocycles and their selectivity for metal ions on the basis of size. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, p. 1445-1452, 1986.
- [15] FENSTERBANK, H.; ZHU, J.; RIOU, D. LANPENT, C. A tunable one-step N,N' -disubstitution of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane with acrylamide. **J. Chem. Soc.**, v. 2003, p. 811-815, 1999.
- [16] HANCOCK, R. D. [Chelate ring size and metal ion selection: The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles.](#) **J. Chem. Educ.**, v. 69, p. 615-619, 1992.
- [17] HUNG, Y.; MARTIN, Y. L.; JACKELS, S. C.; TAIT, A.; MARTOM, Y. L. Busch ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands: synthesis, stereochemistry, spectrochemistry, and electrochemistry of cobalt(III) complexes with unsubstituted, saturated tetraaza macrocycles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 99, p. 4029-4039, 1977.
- [18] ARCHIBALD, S. J. Macrocyclic coordination chemistry. **Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A**, v. 102, p. 332-352, 2006.
- [19] PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, p. 2495-2496, 1979.
- [20] PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, p. 7017-7036, 1979.
- [21] LUCKAY, R. C.; HANCOCK, R. D. Stability of complexes of the macrocycles 1,5,9,13-tetraza-cyclohexadecane and 1,4,7,11-tetraza-cyclotetradecane with metal ions. Effect of large hole size and of chelate ring sequence. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 6, p. 1461-1494, 1991.
- [22] ROTHERMEL, JR., G. L.; MIAO, L.; HILL, A. L.; JACKELS, S. C. Macrocyclic ligands with 18-membered rings containing pyridine or furan groups: Preparation, protonation, and complexation by metal ions. **Inorg. Chem.**, v. 31, p. 4854-4859, 1992.
- [23] CASTRO-SOTO, D.; GUADARRAMA, P. Macrocyclic vs. dendrimeric effect. A DFT study. **J. Comp. Chem.**, v. 25, p. 1215-1226, 2004.

- [24] BLADES, A. T.; KEBARLE, P. Gás phase ion thermochemistry of tetraaza complexes such as cyclam M^{2+} with H_2O , CH_3OH , NH_3 , and other ligands, where $M^{2+} = Mn^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . **J. Phys. Chem. A**, v. 110, p. 12055-12062, 2006.
- [25] IZATT, R. M.; BRADSHAW, J. S.; NIELSEN, S. A.; LAMB, J. D.; CHRISTENSEN, J. J. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction. **Chem. Rev.**, v. 85, p. 271-339, 1985.
- [26] LAMB, J. D.; IZATT, R. M.; CHRISTENSEN, J. J.; EATOUGH, D. J. **In coordination chemistry of macrocyclic compounds**. New York: Plenum Press, 1979. p. 145-218.
- [27] SABATINE, L.; FABBIZZI, L. Fitting of nickel(II) ion into two 14-membered tetraaza macrocycles. Blue-to-yellow conversion and the oxidation and reduction behavior **Inorg. Chem.**, v. 18, p. 438-444, 1979.
- [28] MICHELONI, M.; PAOLETTI, P. The macrocyclic effect: Thermodynamic parameters for the formation of zinc(II) complexes with macrocyclic ligands of varying ring-size. **Inorg. Chim. Acta**, v. 43, p. 109-102, 1980.
- [29] BENETOLLO, F.; BOMBIERI, G.; CALABI, L.; AIME, S.; BOTTA M. Structural variations across the lanthanide series of macrocyclic DOTA complexes: Insights into the design of contrast agents for magnetic resonance imaging. **Inorg. Chem.**, v. 42, p. 148-157, 2003.
- [30] SHAMOV, G. A.; SCHRECKENBACH, G. Relativistic density functional theory study of dioxoactinide(VI) and -(V) complexation with alaskaphyrin and related schiff-base macrocyclic ligands. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, p. 9486 – 9499, 2006.
- [31] HANNONGBUA, S. V.; RODE, B. M. Quantum-Chemical investigations on the of alkaline-earth-metal ions with macrocyclic compounds. **Inorg. Chem.**, v. 24, p. 2577-2580, 1984.
- [32] AMORIN, M. T. S.; CHAVES, S.; DELGADO, R.; DA SILVA, J. J. R. F. Oxatriaza macrocyclic ligands: Studies of protonation and metal complexation. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 11, p. 3065-3072, 1991.
- [33] CABBINESS, D. K.; MARGERUM, D. M. Macrocyclic effect on the stability of copper(II) tetramine complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 91, p. 6540-6541, 1969.
- [34] KETTLE, S. F. A. **Physical inorganic chemistry: a coordination chemistry approach**. 2. ed. New York: Oxford, 1998. p. 123-129.
- [35] MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic chemistry**. New Jersey: Prentice-Hall, 1991. p. 284-285.

- [36] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry**: principles structure and reactivity. 4. ed. New York: HaperCollins, 1993. p. 431.
- [37] LEE, J. D. **Química inorgânica**: não tão concisa. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. p. 110-111.
- [38] KEATING, P.N. Effect of invariance requirements on elastic strain energy of crystals with application to diamond structure. **Phys. Rev.**, v. 145, p. 637, 1966.
- [39] PHILLIPS, J.C. Covalent bond in crystal I: Elements of a structural theory. **Phys. Rev.**, v. 166, p. 832, 1968.
- [40] OMELTCHENKO, A.; YU, J.; KALIA, R.K.; VASHISHTA, P. Crack frint propagation and fracture in a graphite sheet: A molecular-dynamics study on parallel computers. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, p. 2148-2151, 1997.
- [41] MCWEENY, R.; SUTCLIFFE, B.T. **Methods of molecular quantum mechanics**. London: Academic Press, 1969. 690p.
- [42] THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields. **Proc. Cam. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542-548, 1927.
- [43] FERMI, E. A statistical method for the determination of some atomic properties and application of this method to the theory of the periodic system of elements. **Z. Phys.**, v. 48, p. 73-79, 1928.
- [44] HEZENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864, 1964.
- [45] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- [46] MORGON, N.H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Quim. Nova.**, v. 18, p. 44-54, 1995.
- [47] PERDEW, J.P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B.**, v. 33, p. 8800-8802, 1986.
- [48] BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A.**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- [49] BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry 3: The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.

[50] LEE, C.T.; YANG, W.T.; PARR, R.G. Development of the colle-salvetti correlation energy formula into a functional of the electron-density. **Phys. Rev. B.**, v. 37, p. 785-789, 1988.

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

[52] WADT, W. R.; HAY, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. **J. Chem. Phys.**, v. 82, p. 284-298, 1985.

[53] HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 82, p. 299-310, 1985.

[54] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; AND POPE, J. A. **Gaussian 03**: revision C.02. Wallingford: Gaussian, 2004. Programa de computador.

[55] GORESLSKY, S.I.; LEVER, A.B.P. Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two Methods. **J. Organomet. Chem.**, v. 635, p. 187-196, 2001.

[56] GORESLSKY, S.I. **AOMix**: Program for molecular orbital analysis. Toronto: York University, 1997. Disponível em: <<http://www.sg-chem.net>>. Acesso em: 20 nov. 2005.

[57] DAPPRICH, S.; FRENKING, G. Investigation of donor-acceptor interactions: A charge decomposition analysis using fragment molecular orbital. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 9352-9362, 1995.

- [58] GORELSKY, S.I.; GHOSH, S.; SOLOMON, E. I. Mechanism of N₂O reduction by the m₄-Sulfide bridged tetranuclear Cu₄ cluster of nitrous oxide reductase. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 278-290, 2006.
- [59] MAYER, I. Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. **Chem. Phys. Lett.**, v. 97, p. 270-274, 1983.
- [60] MAYER, I. Bond orders and valences in the SCF theory: A comment. **Theor. Chim. Acta**, v. 67, p. 315-322, 1985.
- [61] MAYER, I. On bond orders and valences in the ab initio quantum chemical theory. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 29, p. 73-84, 1986.
- [62] MAYER, I. Bond orders and valences from ab initio wave functions. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 29, p. 477-483. 1986.
- [63] GLENDENING, E. D.; BADEMHOOPE, J. K.; REED, A. E.; CARPENTER, J. E.; BOHMANN, J. A.; MORAES, C. M.; WEINHOLD, F. **NBO 3.0**. Madison: Theoretical Chem. Institute, 1998. Programa de computador.
- [64] GORELSKY, S. I. **Swizard**. Toronto: York University. Department of Chemistry, 1999. Disponível em: <<http://www.sg-chem.net>>. Acesso em: 05 fev. 2005.
- [65] PANCHENKO, Y.N. Scaling of quantum-mechanical molecular force fields. **Russ. Chem. Bull.**, v. 45, p. 753-760, 1996.
- [66] SCOTT, A.P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semiempirical scale factors. **J. Chem. Phys.**, v. 100, p. 16502-16513, 1996.
- [67] LI, W.; WANG, Y.; YANG, L.; SZEGHALMI, A.; YE, Y.; MA, J.; LUO, M.; HU, J.; KIEFER, W. Spectroscopic and computational studies on self-assembly complexes of bis(pyrrol-2-ylmethyleneamine) ligands linked by alkyl spacers with Cu(II). **J. Raman Spectros.**, v. 38, p. 483-495, 2007.
- [68] HANCOCK, R. D. Molecular mechanics calculations and metal ion recognition. **Acc. Chem. Res.**, v. 23, p. 253-267, 1990.
- [69] SCHMIEDEKAMP, A. M.; RYAN, M. D.; DEETH, R. J. Six-Coordinate Co²⁺ with H₂O and NH₃ Ligands: Which Spin State Is More Stable?. **Inorg. Chem.**, v. 41, p. 5733-5743, 2002.

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

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

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

[73] NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 2. ed. New York : Wiley-Interscience, 1970. p. 191-220.

[74] CHANDRA, S.; PUNDIR, M. Spectroscopic characterization of chromium(III), manganese(II) and nickel(II) complexes with a nitrogen donor tetradentate, 12-membered azamacrocyclic ligand. **Spectroc. Acta A**, v. 69, p. 1-7, 2008.

[75] CHANDRA, S.; VERMA, S. Spectroscopic studies of transition metal complexes with a N-donor tetradentate(N₄) 12-membered macrocyclic ligand. **Spectroc. Acta A**, 2008. No prelo.

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

[77] GORELSKY, S.I.; BASUMALLICK, L.; WEIS, J.; V.; SARANGI, R.; HODGSON, K. O.; HEDMAN, B.; FUJISAWA, K.; SOLOMON, E. I. Spectroscopic and DFT investigation of [M{HB(3,5-ⁱPrpz)₃}(SC₆F₅)] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) model complexes: Periodic trends in metal-thiolate bonding. **Inorg. Chem.**, v. 44, p. 4947-4960, 2005.

[78] RUSANOVA, J.; RUSANOV, E.; GORELSKY, S.I.; CHRISTENDAT, D.; POPESCU, R.; FARAH, A.; A.; BEAULAC, R.; REBER, C.; LVER, A. B. P. The very covalent diammino(*o*-benzoquinonediimine) dichlororuthenium(II). An example of very strong π -back-donation. **Inorg. Chem.**, v. 45, p. 6246-6262, 2006.

[79] REED, A. E.; CURTISS, L. A. AND WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chem. Rev.**, v. 88, p. 899-926, 1988.

[80] WEINHOLD, F.; LANDIS, C. L. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. **Chem. Edu.**, v. 2, p. 91-104, 2001.

[81] PEDERSEN, C. J. The discovery of crown ethers. **Science**, v. 241, p. 536-540, 1988.

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

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

[84] SIGEL, H.; MCCORMICK, D. B. Discriminating behavior of metal ions and ligands with regard to their biological significance. **Acc. Chem. Res.**, v. 3, p. 201-208, 1970.

Apêndice A

ESTRUTURAS OCTAÉDRICAS DOS COMPLEXOS **1a** e **1b**

Figura 1-A. Estrutura otimizada do complexo **1a** de Fe^{2+} .

Figura 2-A. Estrutura otimizada do complexo **1a** de Co^{2+} .

Figura 3-A. Estrutura otimizada do complexo **1a** de Ni^{2+} .

Figura 4-A. Estrutura otimizada do complexo **1a** de Ru^{2+} .

Figura 5-A. Estrutura otimizada do complexo **1a** de Rh^{2+} .

Figura 6-A. Estrutura otimizada do complexo **1a** de Pd^{2+} .

Figura 7-A. Estrutura otimizada do complexo **1b** de Fe²⁺.

Figura 8-A. Estrutura otimizada do complexo **1b** de Co²⁺.

Figura 9-A. Estrutura otimizada do complexo **1b** de Ni^{2+} .

Figura 10-A. Estrutura otimizada do complexo **1b** de Ru^{2+} .

Figura 11-A. Estrutura otimizada do complexo **1b** de Rh^{2+} .

Figura 12-A. Estrutura otimizada do complexo **1b** de Pd^{2+} .

Apêndice B

ESTRUTURAS QUADRADO-PLANARES DOS COMPLEXOS **1a_q** e **1b_q**

Figura 1-B. Estrutura otimizada do complexo **1a_q** de Fe^{2+} .

Figura 2-B. Estrutura otimizada do complexo **1a_q** de Co^{2+} .

Figura 3-B. Estrutura otimizada do complexo **1a_q** de Ni²⁺.

Figura 4-B. Estrutura otimizada do complexo **1a_q** de Ru²⁺.

Figura 5-B. Estrutura otimizada do complexo **1a_q** de Rh^{2+} .

Figura 6-B. Estrutura otimizada do complexo **1a_q** de Pd^{2+} .

Figura 7-B. Estrutura otimizada do complexo **1b_q** de Fe^{2+} .

Figura 8-B. Estrutura otimizada do complexo **1b_q** de Co^{2+} .

Figura 9-B. Estrutura otimizada do complexo **1b_q** de Ni²⁺.

Figura 10-B. Estrutura otimizada do complexo **1b_q** de Ru²⁺.

Figura 11-B. Estrutura otimizada do complexo **1b_q** de Rh^{2+} .

Figura 12-B. Estrutura otimizada do complexo **1b_q** de Pd^{2+} .

Apêndice C: Análise da população natural (NPA- Natural Population Analysis)

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy
10	Fe	2	S	Cor(3S)	1.99749
11	Fe	2	S	Val(4S)	0.19113
12	Fe	2	S	Ryd(5S)	0.00108
13	Fe	2	px	Cor(3p)	1.99888
14	Fe	2	px	Ryd(4p)	0.00574
15	Fe	2	px	Ryd(5p)	0.00090
16	Fe	2	py	Cor(3p)	1.99890
17	Fe	2	py	Ryd(4p)	0.00567
18	Fe	2	py	Ryd(5p)	0.00069
19	Fe	2	pz	Cor(3p)	1.99947
20	Fe	2	pz	Ryd(4p)	0.00461
21	Fe	2	pz	Ryd(5p)	0.00091
22	Fe	2	dxy	Val(3d)	1.01844
23	Fe	2	dxy	Ryd(4d)	0.00149
24	Fe	2	dxz	Val(3d)	1.91152
25	Fe	2	dxz	Ryd(4d)	0.00259
26	Fe	2	dyz	Val(3d)	1.95231
27	Fe	2	dyz	Ryd(4d)	0.00209
28	Fe	2	dx2y2	Val(3d)	1.14410
29	Fe	2	dx2y2	Ryd(4d)	0.00274
30	Fe	2	dz2	Val(3d)	0.60083
31	Fe	2	dz2	Ryd(4d)	0.00152

WARNING: Population inversion found on atom Fe 2

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy
10	Ru	2	S	Cor(4S)	1.99625
11	Ru	2	S	Val(5S)	0.13348
12	Ru	2	S	Ryd(6S)	0.00240
13	Ru	2	px	Cor(4p)	1.99831
14	Ru	2	px	Ryd(5p)	0.00354
15	Ru	2	px	Ryd(6p)	0.00077
16	Ru	2	py	Cor(4p)	1.99756
17	Ru	2	py	Ryd(5p)	0.00313
18	Ru	2	py	Ryd(6p)	0.00098
19	Ru	2	pz	Cor(4p)	1.99889
20	Ru	2	pz	Ryd(5p)	0.00241
21	Ru	2	pz	Ryd(6p)	0.00045
22	Ru	2	dxy	Val(4d)	0.84080
23	Ru	2	dxy	Ryd(5d)	0.00302
24	Ru	2	dxz	Val(4d)	1.91950
25	Ru	2	dxz	Ryd(5d)	0.00321
26	Ru	2	dyz	Val(4d)	1.93570
27	Ru	2	dyz	Ryd(5d)	0.00300
28	Ru	2	dx2y2	Val(4d)	1.40934
29	Ru	2	dx2y2	Ryd(5d)	0.00483
30	Ru	2	dz2	Val(4d)	1.50957
31	Ru	2	dz2	Ryd(5d)	0.00350

WARNING: Population inversion found on atom Ru 2

A análise populacional natural (NPA) mostra a ocupação individual de cada orbital “d” do metal. Como pode ser observado nos íons de Fe^{2+} e Ru^{2+} ocorre uma inversão na população dos elétrons desses orbitais. Porém, como mencionado na seção dos resultados e discussão, esses íons têm configuração eletrônica $t_{2g}^5 e_g^1$ com dois elétrons emparelhados nos orbitais d_{xz} e d_{yz} , e um elétron desemparelhado nos orbitais d_{xy} e d_z^2 , configurando assim, um estado tripleto.

Apêndice D

ESTRUTURAS OCTAÉDRICAS DOS COMPLEXOS [20]aneL4(Oct)

Figura 1-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(Oct) de Fe^{2+} .

Figura 2-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(Oct) de Co^{2+} .

Figura 3-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(Oct) de Ni^{2+} .

Figura 4-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(Oct) de Ru^{2+} .

Figura 5-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(Oct) de Rh²⁺.

Figura 6-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(Oct) de Pd²⁺.

Figura 7-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(Oct) de Fe²⁺.

Figura 8-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(Oct) de Co²⁺.

Figura 9-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(Oct) de Ni^{2+} .

Figura 10-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(Oct) de Ru^{2+} .

Figura 11-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(Oct) de Rh²⁺.

Figura 12-D. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(Oct) de Pd²⁺.

Apêndice E

ESTRUTURAS QUADRADO-PLANARES DOS COMPLEXOS [20]aneL4(qp)

Figura 1-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(qp) de Fe^{2+} .

Figura 2-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(qp) de Co^{2+} .

Figura 3-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(qp) de Ni²⁺.

Figura 4-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(qp) de Ru²⁺.

Figura 5-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(qp) de Rh²⁺.

Figura 6-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneN4(qp) de Pd²⁺.

Figura 7-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(qp) de Fe²⁺.

Figura 8-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(qp) de Co²⁺.

Figura 9-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(qp) de Ni^{2+} .

Figura 10-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(qp) de Ru^{2+} .

Figura 11-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(qp) de Rh^{2+} .

Figura 12-E. Estrutura otimizada do complexo [20]aneO4(qp) de Pd^{2+} .