

Estudo Químico Quântico da Adsorção dos Gases O₂ e H₂ sobre a Ftalocianina de Alumínio

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

Visando o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados na construção de sensores químicos seletivos para o oxigênio e dispositivos armazenadores de hidrogênio, cálculos teóricos DFT/B3LYP/6-31G(d) foram realizados nos complexos [AlPc]⁺, [AlPc]⁰, [(O₂)AlPc]⁺, [(O₂)AlPc]⁰, [(H₂)AlPc]⁺ e [(H₂)AlPc]⁰ com o programa Gaussian03. Os resultados mostram que há uma forte adsorção do O₂ na AlPc, tanto no estado oxidado (-44,62 Kcal/mol) quanto no estado reduzido (-108,71Kcal/mol). Essa adsorção química leva a alterações estruturais e eletrônicas da AlPc que possibilita a sua utilização na construção de um sensor químico seletivo para a detecção de O₂. A adsorção física do H₂ mostra que a AlPc pode ainda ser usada no desenvolvimento de dispositivos armazenadores de H₂.

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

Aiming a development of new materials suitable to building a selective chemistry sensors for oxygen and storing devices of the hydrogen, the theoretical calculations DFT/B3LYP/6-31G(d) were carried out to complexes [AlPc]⁺, [AlPc]⁰, [(O₂)AlPc]⁺, [(O₂)AlPc]⁰, [(H₂)AlPc]⁺ and [(H₂)AlPc]⁰ through Gaussian03. The results show a strong adsorption of O₂ by AlPc in both oxidated state (-44,62 Kcal/mol) and reduced state (-108,71Kcal/mol). The chemistry adsorption takes a structural and electronic changes of AlPc which makes possible its utilization to building the selective chemistry sensors for detection of O₂. Also the physical adsorption of H₂ shows AlPc suitable for development of the storing devices of H₂.

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

Introdução

Desde sua descoberta e a identificação da sua estrutura no início do século passado, as ftalocianinas (Pc) vêm despertando grande interesse em aplicações nas áreas tecnológicas e farmacológicas devido, principalmente, às suas propriedades como alta absorção na região do Infravermelho próximo, presença de um sistema de elétrons π altamente conjugado, o que confere uma alta estabilidade térmica e química^{1,2,3,4,5,6}. Entre as aplicações destacam-se a utilização das ftalocianinas na construção de sensores químicos e potencial aplicação no tratamento de vários tipos de cânceres, doenças infecciosas, visuais e neurodegenerativas. Dentre essas aplicações, o tratamento do câncer é o mais promissor e está relacionado à terapia fotodinâmica (PDT)^{1,7,8,9}. Essa técnica baseia-se no princípio da interação da radiação eletromagnética com comprimento de onda específico com as ftalocianinas (fotossensibilizadores), fazendo com que haja fluorescência das mesmas, possibilitando a localização e o delineamento de tumores, ou ainda interagindo com o oxigênio e levando à produção de espécies reativas que são capazes de inviabilizar células e matar microorganismos. Além dessas aplicações, as ftalocianinas são utilizadas como materiais semicondutores, fotocondutores em mostradores eletrocromico e materiais de gravação ótica^{5,6,10,11,12}.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais dos complexos formados pela adsorção de moléculas de oxigênio e hidrogênio na ftalocianina de alumínio (AlPc).

Procedimento Computacional

O átomo de alumínio possui estado de oxidação +3 e a ftalocianina é considerada como um diânion (Pc^{2-}). A estrutura geométrica e a nomenclatura adotada encontram-se ilustradas na Figura 1. Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03¹³ utilizando-se a teoria do funcional da densidade (DFT) com funcional de troca e correlação híbrido B3LYP¹⁴ e o conjunto de funções de base 6-31G(d).

A caracterização dos estados estacionários foi feita através do cálculo das frequências harmônicas vibracionais com o mesmo nível de teoria usado nas

otimizações. Os cálculos dos erros devido à superposição das funções de bases (BSSE) foram realizados usando o método de counterpoise^{15,16} e a análise populacional empregada foi a de Mulliken¹⁷

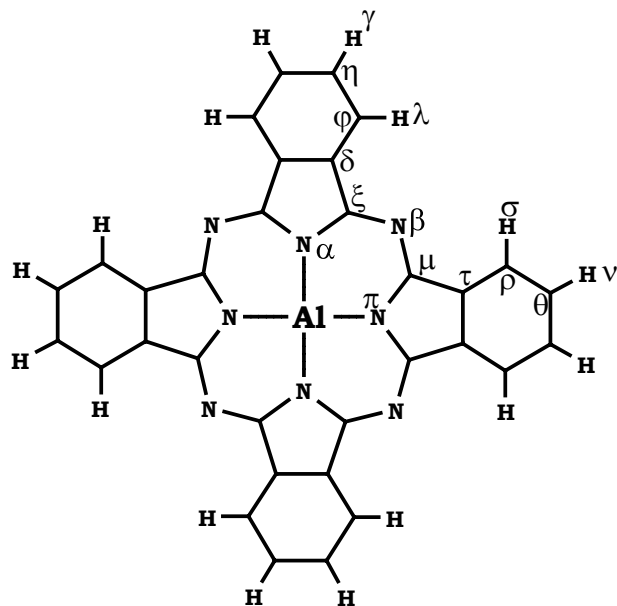


Figura 1: Ftalocianina de Alumínio ilustrando a nomenclatura usada.

Resultados e Discussões

COMPLEXOS $[AlPc]^+$, $[AlPc]^0$, $[(H_2)AlPc]^+$ e $[(H_2)AlPc]^0$

Os parâmetros geométricos das ftalocianinas de alumínio (Figura 2) sem gases adsorvidos e com os gases O_2 e H_2 adsorvidos nos estados reduzidos (carga total zero) e oxidados (carga total +1) são mostrados na Tabela 1. A análise dos dados mostra que a ftalocianina de alumínio no estado oxidado $[AlPc]^+$ apresenta geometria planar, com simetria D_{4h} (Figura 2a). No estado reduzido, i.e., quando a carga sobre o sistema é zero, observam-se significativas alterações geométricas. A principal alteração é a projeção do átomo de Al para fora do plano molecular em 0,56 Å.

Os dados calculados ainda revelam um aumento de 0,1 Å no comprimento da ligação Al---N^α, sugerindo um enfraquecimento dessa ligação no estado reduzido. Com exceção de uma ligeira diminuição de 1,35° do ângulo Al---N^α - C^ξ (ver Tabela 1), os demais parâmetros geométricos não são significativamente alterados com a redução do complexo oxidado [AlPc]⁺. A distância Al--H₂ é de 3,202 Å para o complexo [(H₂)AlPc]⁺ e 3,544 Å para o complexo reduzido [(H₂)AlPc]⁰. Observa-se que a distância Al---H₂ é 0,342 Å maior no complexo reduzido do que no complexo oxidado. Esses resultados sugerem que a adsorção do gás hidrogênio na AlPc é de natureza física, pois a distância é muito grande para caracterizar uma adsorção química. Além disso, a adsorção física é mais forte no estado reduzido (-0,64 kcal/mol) do que no estado oxidado (-0,25 kcal/mol). A adsorção do H₂ não modifica os parâmetros geométricos da AlPc tanto no estado oxidado quanto no estado reduzido (Tabela 1 e Figura 2e e 2f).

As ordens de ligação calculadas entre Al---N^α são 0,40 (estado oxidado) e 0,29 (estado reduzido), Tabela 2, o que representa uma diminuição de 27,5% na ordem de ligação decorrente da redução do complexo AlPc. Isso mostra que essa ligação é mais polarizada no estado reduzido. As ordens de ligação entre o hidrogênio e o alumínio nos complexos (H₂)AlPc reforçam a hipótese da adsorção física, pois apresentam valores insignificantes (~0,01).

Os resultados da análise populacional de Mulliken constam da Tabela 3. Observa-se que o átomo de alumínio apresenta uma carga bastante positiva, com valores variando de 0,58 [AlPc]⁰ a 0,98 [AlPc]⁺. Esse resultado mostra que uma parte considerável da carga adquirida pelo complexo AlPc ao ser reduzido fica nas imediações do átomo de alumínio. Nota-se que a carga do alumínio no complexo [H₂AlPc]⁰ é 0,91, o que contraria a intuição química, pois se espera um valor similar ao observado no complexo [AlPc]⁰.

Tabela 1: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (em graus) calculados para os complexos [AlPc]⁺, [AlPc]⁰, [(O₂)AlPc]⁺, [(O₂)AlPc]⁰, [(H₂)AlPc]⁺ e [(H₂)AlPc]⁰ com DFT/B3LYP/6-31G*.

	[AlPc] ⁺	[AlPc] ⁰	[(O ₂)AlPc] ⁺	[(O ₂)AlPc] ⁰	[(H ₂)AlPc] ⁺	[(H ₂)AlPc] ⁰
X* - Al	1.893	1.832	3.202	3.544
Al - Plano	0.000	0.559	0.327	0.430	0.000	0.000
Al - N ^α	1.922	2.020	1.954	1.977	1.922	1.929
N ^α - C ^ξ	1.398	1.380	1.388	1.383	1.398	1.398
C ^ξ - N ^β	1.318	1.324	1.321	1.321	1.318	1.338
C ^ξ - C ^δ	1.444	1.454	1.453	1.452	1.444	1.427
C ^δ - C ^φ	1.398	1.396	1.394	1.396	1.398	1.406
C ^φ - C ^η	1.392	1.393	1.397	1.393	1.391	1.384
C ^η - H ^γ	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.087
C ^φ - H ^λ	1.085	1.085	1.085	1.085	1.085	1.085
Al - N ^α - C ^ξ	126.68	125.33	126.12	125.69	126.71	126.61
Al - O- O	111.83	109.14
Al - H- H	88.44	68.93
N ^α - C ^ξ - N ^β	126.96	127.55	127.40	127.62	126.94	126.90
C ^ξ - N ^β - C ^μ	122.72	122.50	122.32	122.34	122.68	122.23
C ^ξ - C ^δ - C ^φ	131.82	132.33	131.97	132.23	131.83	132.23
C ^δ - C ^φ - C ^η	117.29	117.53	117.24	117.47	117.28	117.79

Nota:

* X - pode ser o átomo de oxigênio ou hidrogênio adsorvido no alumínio

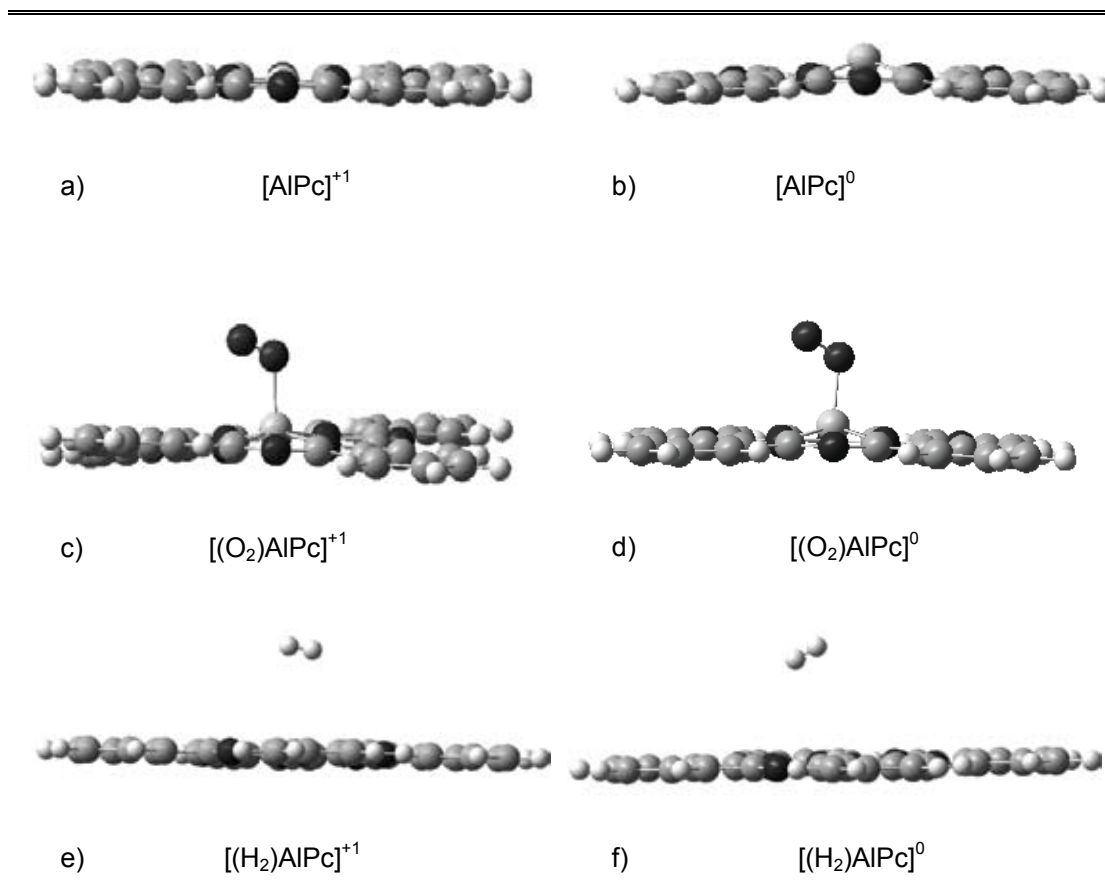


Figura 2: Geometrias dos complexos de AlPc otimizados a nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G(d).

Como já citado, quando a ftalocianina de alumínio é reduzida, o átomo de alumínio projeta-se para fora do plano molecular. A análise dos orbitais moleculares de fronteira ajuda esclarecer esse comportamento. No estado oxidado, a AlPc é um complexo de camada fechada, isto é, apresenta todos os seus elétrons emparelhados, com multiplicidade um. Como pode ser visto na Figura 3, o HOMO do complexo $[\text{AlPc}]^+$ é um orbital de caráter π ligante (Figura 3a), entretanto, esse orbital não tem nenhuma contribuição na região central da molécula onde se encontra o átomo de alumínio. Ao adicionar um elétron ao complexo, o sistema passa a ser de camada aberta, com multiplicidade dois. Nesse caso, os elétrons α e β devem ser tratados separadamente. Calcula-se então, dois orbitais HOMO: HOMO- α e HOMO- β . As Figuras 3b e 3c mostram os gráficos obtidos com DFT/B3LYP/6-31G(d) para o complexo $[\text{AlPc}]^0$. O orbital

HOMO- β não contribui para a ligação do átomo de alumínio. Entretanto, o orbital HOMO- α está centrado na região de complexação do Al (ver Figura 3b). Esse orbital tem um forte caráter antiligante entre o átomo de Al e os átomos de nitrogênios coordenados. Assim, colocar um elétron nesse orbital significa diminuir a ordem de ligação e, conseqüentemente, diminuir a força da ligação entre o Al e os nitrogênios. Essa é a principal razão que leva a projeção do Al para fora do plano molecular no estado reduzido.

A análise dos parâmetros geométricos mostra que a ligação $\text{H}_2\text{---Al}$ é relativamente fraca em ambos os estados de oxidação. Os gráficos dos orbitais de fronteira nos fornecem uma explicação razoável para esse fato. Tanto no estado oxidado (Figura 3d) quanto no reduzido (Figura 3e e 3f), não existe nenhuma contribuição para a ligação entre o H_2 e o complexo AlPc.

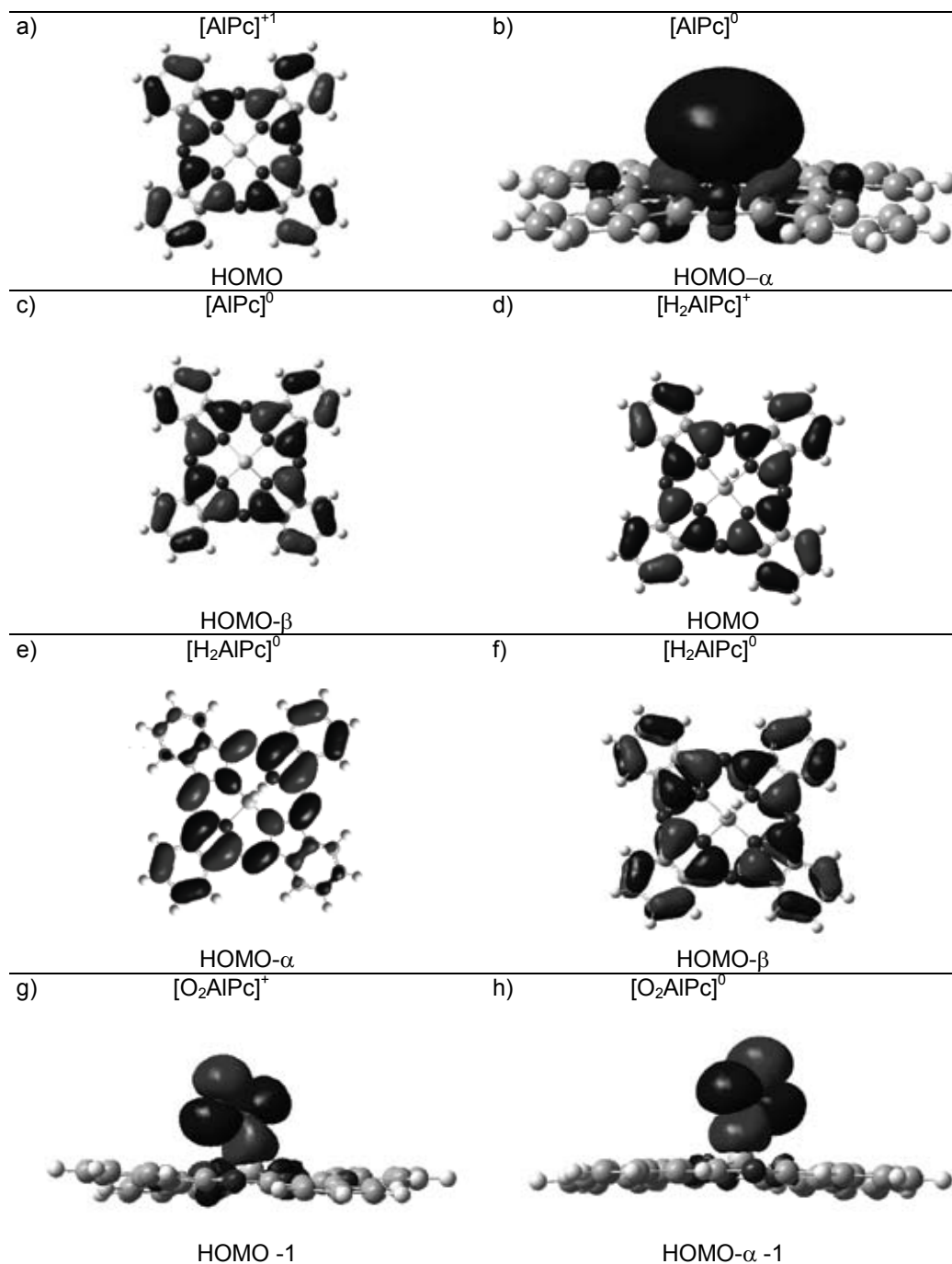


Figura 3: Orbitais moleculares de fronteira obtidos para os vários complexos com o nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G(d).

COMPLEXOS $[(O_2)AlPc]^0$ e $[(O_2)AlPc]^+$

Os dados da Tabela 1 mostram que a diferença no comprimento da ligação Al---O₂ nos complexos $[(O_2)AlPc]^+$ e $[(O_2)AlPc]^0$ é de 0,061 Å, sendo que o comprimento é maior no estado oxidado do que no estado reduzido. Essa pequena diferença sugere que o estado de oxidação não interfere de forma significativa na interação do O₂ com o complexo AlPc. Observa-se também que a projeção do átomo de alumínio para fora do plano no complexo $[(O_2)AlPc]^0$ é 0,129 Å menor do que o calculado no complexo $[AlPc]^0$, o que indica que a presença do O₂ no estado reduzido ajuda a estabilizar o complexo. Os demais parâmetros não sofrem alterações significativas quando a AlPc complexa com o O₂. Outro fato interessante é uma leve distorção na estrutura da ftalocianina no estado

oxidado quando complexado com O₂, fato que não é observado no estado reduzido, como pode ser visto na Figura 2c e 2d.

As ordens de ligação (Tabela 2) calculadas entre o alumínio e oxigênio no complexo $[(O_2)AlPc]$ nos estados oxidado e reduzido são 0,34 e 0,39, respectivamente. Esses valores mostram que em ambos os estados de oxidação há a formação de uma ligação simples entre o átomo de oxigênio do O₂ e o átomo de alumínio do complexo AlPc. As ordens de ligação das ligações Al---N^α são de 0,33 ($[(O_2)AlPc]^+$) e 0,32 ($[(O_2)AlPc]^0$), valores que sugerem uma forte polarização da ligação. As demais ordens de ligações entre os átomos no complexo de $[(O_2)AlPc]$ não sofrem alterações significativas com a mudança do estado de oxidação.

Tabela 2: Ordens de ligação derivadas da análise populacional natural (NPA – *Natural Population Analise*¹⁸) usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d)//NBO 3.1

	$[AlPc]^+$	$[AlPc]^0$	$[O_2AlPc]^+$	$[O_2AlPc]^0$	$[H_2AlPc]^+$	$[H_2AlPc]^0$
H--Al	0.01	0.01
O--Al	0.34	0.39
Al--N ^α	0.40	0.29	0.33	0.32	0.39	0.39
N ^α -C ^ξ	1.14	1.20	1.15	1.19	1.14	1.15
C ^ξ -N ^β	1.39	1.37	1.41	1.38	1.39	1.28
C ^ξ -C ^φ	1.12	1.10	1.11	1.10	1.13	1.19
C ^φ -C ^η	1.33	1.35	1.35	1.35	1.33	1.29
C ^φ -C ^η	1.48	1.47	1.45	1.47	1.48	1.53
C ^η -H ^γ	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.92
C ^φ -H ^λ	0.90	0.91	0.90	0.91	0.90	0.91

Tabela 3: Cargas atômicas derivadas da análise populacional de Mülliken usando o nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G(d).

	$[AlPc]^+$	$[AlPc]^0$	$[O_2AlPc]^+$	$[O_2AlPc]^0$	$[H_2AlPc]^+$	$[H_2AlPc]^0$
H	0.02	0.00
H(lig)	0.01	0.01
O	-0.12	-0.19
O(lig)	-0.20	-0.29
Al	0.94	0.58	0.58	0.97	0.93	0.91
N ^α	-0.67	-0.66	-0.66	-0.65	-0.67	-0.67
C ^ξ	0.49	0.49	0.51	0.50	0.48	0.48
N ^β	-0.53	-0.56	-0.54	-0.55	-0.53	-0.53
C ^δ	0.08	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07
C ^φ	-0.17	-0.18	-0.16	-0.18	-0.17	-0.17
C ^η	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13
H ^γ	0.17	0.14	0.17	0.14	0.17	0.17
H ^λ	0.17	0.15	0.17	0.16	0.17	0.17

A análise das cargas atômicas parciais sobre o complexo de $[(O_2)AlPc]$ (Tabela 3) mostra que o alumínio apresenta uma carga em torno de +1 tanto no estado oxidado quanto no reduzido. Esse resultado está de acordo com a intuição química, pois o oxigênio é o segundo elemento mais eletronegativo. No estado reduzido parte da carga negativa é distribuída sobre os átomos da molécula de oxigênio e quando comparados com o estado oxidado têm seus valores de carga diminuídos de -0,12 para -0,19 (oxigênio não ligado ao alumínio) e -0,20 para -0,29 (oxigênio ligado ao átomo de alumínio).

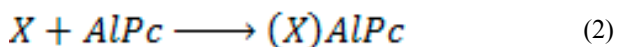
As figuras 3g e 3h mostram os orbitais moleculares de fronteira para os complexos de $(O_2)AlPc$. Estes orbitais apresentam um forte caráter ligante entre o átomo de oxigênio e o átomo de alumínio em ambos os estados de oxidação, o que explica a formação da ligação simples e fazendo com que a adsorção do O_2 seja de natureza química.

ANÁLISE ENERGÉTICA DA ADSORÇÃO DOS GASES O_2 e H_2 SOBRE A $AlPc$

A força de interação entre a ftalocianina de alumínio e os gases O_2 e H_2 pode ser quantificada, calculando a energia de ligação para a formação dos complexos de $AlPc$ com os gases adsorvidos nos diferentes estados de oxidação. Os cálculos destas energias levam em consideração a correção da energia do ponto zero de vibração (ZPVE) e a correção das energias dos reagentes devido ao uso do conjunto de base não saturado (BSSE). As energias de ligação (interação) foram obtidas conforme

$$\Delta E = E_{(X)AlPc} - (E_{AlPc} + E_X) \quad (1)$$

onde, ΔE representa a energia de interação, E é a energia calculada com a teoria do funcional de densidade e $X=O_2$ e H_2 . A reação geral de formação é,



A Tabela 4 mostra os resultados dos cálculos com DFT/B3LYP/6-31G(d) incluindo o efeito do ponto zero de vibração (ZPVE) e a correção da energia devido ao erro causado pela superposição de funções de base (BSSE).

Os cálculos das energias de interação mostram que a coordenação axial da molécula de O_2 é energeticamente favorável, tanto no estado oxidado (-44,62Kcal/mol) quanto no estado reduzido (-108,71Kcal/mol). Essa forte interação energética indica uma adsorção química, sendo que a adsorção é muito mais favorável no estado reduzido.

Os valores energéticos obtidos nos cálculos para a complexação do H_2 com a $AlPc$ nos estados oxidados e reduzidos são, respectivamente, -0,25 kcal/mol e -0,64 kcal/mol (ver Tabela 4). Esses valores mostram que a adsorção do H_2 não ocorre com a formação de ligação, i.e., é uma adsorção física. Essa interação é ligeiramente mais favorável no estado reduzido. Embora a força de interação seja fraca nos dois estados, ela é possível.

Tabela 4: Energias das reações de formação em Kcal/mol, levando em consideração a energia do ponto zero de vibração (ZPVE) e a energia dos reagentes incluindo o efeito dos orbitais ghost para o cálculo do erro devido ao uso do conjunto de base não saturado (BSSE), usando o nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

Reação	ΔE (kcal/mol)
$AlPc^{+1} + O_2 \rightarrow [(O_2)AlPc]^{+1}$	-44.62
$AlPc^0 + O_2 \rightarrow [(O_2)AlPc]^0$	-108.71
$AlPc^{+1} + H_2 \rightarrow [(H_2)AlPc]^{+1}$	-0.25
$AlPc^0 + H_2 \rightarrow [(H_2)AlPc]^0$	-0.64

Agradecimentos

Os autores agradecem à Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da Universidade Estadual de Goiás pelo suporte à realização deste trabalho e a agência financiadora CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida há um dos autores (Valter H. C. Silva). Anselmo agradece à FUNAPE da Universidade Federal de Goiás.

REFERÊNCIAS

- Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties And Applications*. Vol 3. New York. **1989**
- Diesbach, H.E.; Weid, E. *Phthalocyanines: An X-Ray Study*. *Helv. Chim. Acta*, V.10, 886-896, **1927**.

3. Loutfy, R.O.; McIntyre, L.F. *Can. J. Chem.*, V.61, 72-77, **1983**.
4. Robertson, J.M. *J. Chem. Soc.*, V.1, 615-621, **1935**.
5. Kantekin, H.; Rakap, M.; Gök, Y.; Sanhinbas, H.Z. *Dyes And Pigments*. 74, **2007**, 21-25.
6. Makarov, S.G.; Maksimova, K.N.; Baranov, E.V.; *Russian Chemical Bulletin*. 55, **2006**, 1748-1754.
7. Machado, A.E.H. *Terapia Fotodinâmica: Princípios, Potencial de Aplicação e Perspectivas*. Divulgação. Uberlândia. **1999**.
8. Zezell, D.M. *Hematoporfirinas e Derivados: Propriedades Ópticas e Terapia Fotodinâmica do Câncer. Dissertação de Mestrado*. Unicamp – Campinas. **1987**.
9. Dent, C.E.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R.J. *J. Chem. Soc.*, V. 2, 1033-1039, **1934**.
10. Maitrot, M.; Guillaud, G.; Boudjema, B.; André, J.J.; Strzelecka, H.; Simon, J.; Even, R. *Chem. Phys. Lett*. V.133, 59, **1987**.
11. Zhu, D.G; Petty, M.C.; Harris, M. *Sensor Actuat. B-Chem.*, V.2, 265-269, **1990**.
12. Saji, T. *Phthalocyanines: Properties And Applications*. New York, VCH, **1993**. 59-60.
13. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johns, Gaussian 03, Revision B.04.
14. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, **1993**, 5648.
15. S. Simon, M. Duran, And J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* 105, 11024, **1996**.
16. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553, **1970**.
17. R. S. Mulliken, *J Chem. Pjys.* 23, 1888, **1955**.
18. E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, Nbo Version 3.1, *Theoretical Chemistry Institute*, University Of Wisconsin, Madison.

Valter H. C. Silva^{1*}, Ademir J. Camargo¹, Hamilton B. Napolitano¹, Anselmo E. de Oliveira²

¹Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

²Instituto de Química, UFG, CP 131, CEP 74001-970, Goiânia, GO, Brasil

*E-mail: fatioleg@ueg.br