

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

Ian Kelvin Rocha Andrade

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DA MOF URJC-1 – Uma  
Abordagem DFT**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.520

D. 826

Ian Kelvin Rocha Andrade

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DA MOF URJC-1 – Uma  
Abordagem DFT**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu.

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima.

Belo Horizonte

2022

### Ficha Catalográfica

A553i  
2022  
D

Andrade, Ian Kelvin Rocha.

Investigação das propriedades catalíticas da MOF URJC-1 [manuscrito] :  
uma Abordagem DFT / Ian Kelvin Rocha Andrade. 2022.

101 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.

Coorientador: Guilherme Ferreira de Lima.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –  
Departamento de Química.

Bibliografia: f. 94-101.

1. Físico-química – Teses. 2. Compostos de coordenação – Teses. 3. Compostos organometálicos de transição – Teses. 4. Catálise – Teses. 5. Catalisadores – Teses. 6. Condensação – Teses. 7. Funcionais de densidade – Teses. 8. Mecânica quântica – Teses. 9. Solventes – Teses. 10. Aminas – Teses. I. Abreu, Heitor Avelino de, Orientador. II. Lima, Guilherme Ferreira de, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Investigação das Propriedades Catalíticas da Mof Urjc-1 - Uma Abordagem Dft"**

**Ian Kelvin Rocha Andrade**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador  
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Coorientador  
UFMG

Prof. Bernardo Lages Rodrigues  
UFMG

Prof. João Paulo Ataíde Martins  
UFMG

Belo Horizonte, 27 de outubro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Ataíde Martins, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 12:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Subchefe de departamento**, em 27/10/2022, às 12:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 12:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Bernardo Lages Rodrigues, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 12:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1849082** e o código CRC **C777D510**.

---

*in memoriam* de Joaquim Félix de Andrade (Tio Kito), José Faustino Meireles Falcão (Tio Zezé) e Gislene Junia Pereira Brito.

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho não foi apenas um período de aprendizados acadêmicos, mas também uma longa e gratificante jornada de autoconhecimento. Todos que encontrei, foram verdadeiros anjos enviados por Deus em minha vida. Não farei um texto em tópicos, pois não consigo classificar a importância desses nomes que tanto contribuíram em minha caminhada, e por isso irei lhes contar brevemente minha história.

Durante a graduação na UFV, tive a oportunidade de trabalhar em quase todas as subáreas da química, até que o Prof. *Emílio* me concedeu a oportunidade de estudar as RNAs em meu TCC. Nunca pude dizer ao certo quem mais me instigava: a química, a física, a matemática, ou a computação, mas na química teórica pude encontrar a junção perfeita entre essas áreas.

Seis meses após terminar a graduação, fiz os exames para me ingressar na pós-graduação da UFV e da UFMG. As pessoas que me ensinaram a amar, meu pai *Ivanildo*, minha mãe *Maria* e meu irmão/amigo *Igor* (então mestrando na UFV), por questões financeiras, me aconselharam a voltar para Viçosa. Devido os recursos da universidade, isso faria com que eu voltasse às bancadas dos laboratórios, isso nunca foi um problema, mas minha vontade era continuar estudando as profundezas da química quântica.

Alguns dias antes de voltar para Viçosa, *Simone*, secretária da PPGQUI-UFMG, me deu a notícia da possibilidade de me conceder uma bolsa na UFMG. Em uma semana aprontei tudo, e me mudei para BH. Lá conheci seres humanos incríveis que destruíram meus preconceitos sobre as “pessoas da capital”. Escolhi os melhores orientadores possíveis, Prof. *Heitor Abreu* e Prof. *Guilherme de Lima*. A pandemia iniciou, mas apesar da distância, me aproximei muito dos meus colegas do GPQIT: *Mateus, Marcelo, Sabrina, Selma, Walber, Bruno, Alexandre, Vinícius, Gustavo, Ana Laura...*

Lidar com o medo, o isolamento, as perdas familiares, e ainda por cima com um governo omissivo e negacionista, sem dúvidas foi um martírio que me faltam palavras para explicar. Mas em meio a todo esse caos, encontrei *Débora* e nosso doguinho *Sírius*, que sem seu amor e companheirismo eu certamente não conseguiria superar tudo isso.

No mais, a todos ficam os meus mais sinceros agradecimentos. Que Deus abençoe e ilumine todos vocês!!!

## RESUMO

### **Investigação das Propriedades Catalíticas da MOF URJC-1 – Uma Abordagem DFT**

Em 2016, Leo *et al.* publicaram seu trabalho da síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas da MOF URJC-1. Seu material foi testado frente à reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o malononitrilo. Seus resultados foram comparados à outras duas MOF's, sendo a URJC-1, aquele que demonstrou a melhor capacidade de catalisar esta reação. Assim, esse trabalho foi concebido para que, a partir das metodologias teórico-computacionais, fosse realizado um estudo mais aprofundado dos processos físicos e químicos envolvidos na reação do *bulk* da URJC-1, tendo como principal objetivo, a investigação das propriedades físico-químicas que tornam esse material um bom catalisador para a condensação de Knoevenagel. Os estudos iniciaram-se a partir da investigação dos processos envolvidos na reação não catalisada, que resultaram em evidências que reforçam a importância dos solventes e catalisadores utilizados nessas reações. Foi verificada também a capacidade de uma amina terciária de catalisar essa reação, visto que, os comportamentos dos sítios básicos de nitrogênio presentes nos poros da URJC-1, podem ser semelhantes aos observados para uma amina terciária. Os estudos em fase condensada para a reação e condensação de Knoevenagel no *bulk* da URJC-1, forneceram evidências cruciais para afirmar que a reação entre o benzaldeído e malononitrilo acontece na superfície externa do catalisador, mas ainda assim o modelo deve ser ajustado para que esse resultado seja factual. Também foram realizados estudos com dois fragmentos dos poros da URJC-1, compondo um modelo aproximado para que os processos da reação fossem estudados molecularmente. Apesar de não descreverem corretamente os dados experimentais, as aproximações possibilitaram a concepção de um outro caminho de reação possível para a condensação de Knoevenagel no *bulk* da URJC-1, sendo este, um mecanismo que poderá ser melhor investigado futuramente.

**Palavras chaves:** *Metal-Organic Frameworks*. Catálise. Condensação de Knoevenagel. DFT.

## ABSTRACT

### Investigation of the Catalytic Properties of the URJC-1 MOF – A DFT Approach

In 2016, Leo et al. published their work on the synthesis, characterization and study of the catalytic properties of MOF URJC-1. Its material was tested against the Knoevenagel condensation reaction between benzaldehyde and malononitrile. Their results were compared to the other two MOF's, with URJC-1 being the one that showed the best ability to catalyze this reaction. Thus, this work was conceived so that, based on theoretical-computational methodologies, a more in-depth study of the physical and chemical processes involved in the reaction of the bulk of URJC-1 could be carried out, with the main objective of investigating the physicochemical properties which make this material a good catalyst for Knoevenagel condensation. The studies started from the investigation of the processes involved in the non-catalyzed reaction, which resulted in evidence that reinforces the importance of solvents and catalysts used in these reactions. The ability of a tertiary amine to catalyze this reaction was also verified, since the behavior of the basic nitrogen sites present in the pores of URJC-1 may be similar to those observed for a tertiary amine. Condensed-phase studies for the Knoevenagel reaction and condensation in the URJC-1 bulk provided crucial evidence to state that the reaction between benzaldehyde and malononitrile takes place on the external surface of the catalyst, but even so, the model must be adjusted so that this result is factual. Studies were also carried out with two fragments of the pores of the URJC-1, composing an approximate model so that the reaction processes could be studied molecularly. Despite not correctly describing the experimental data, the approximations allowed the design of another possible reaction path for the Knoevenagel condensation in the URJC-1 bulk, which is a mechanism that can be better investigated in the future.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks. Catalysis. Knoevenagel Condensation. DFT.

## SUMÁRIO

Capítulo 1 :Introdução .....	12
1.Redes Metalorgânicas ( <i>metal-organic framework</i> - MOF) .....	12
2.Aspectos Envolvidos na Síntese das MOFs.....	15
Descrição da síntese da MOF-2:.....	16
Descrição da síntese da MOF-5:.....	16
3.Catalisadores .....	19
Catálise homogênea .....	20
Catálise heterogênea .....	21
4.Condensação de Knoevenagel .....	22
Capítulo 2 :Metodologia.....	26
1.A Mecânica Quântica Moderna .....	26
2.Sistemas Multieletrônicos e Multinucleares .....	27
3.O Método de Hartree-Fock .....	30
4.Teoria do Funcional de Densidade – DFT .....	36
5.Os Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	37
6.As Equações de Kohn-Sham.....	40
7.Tipos de Funcionais de Troca e Correlação.....	42
8.Conjunto de Funções de Base .....	45
9.Estudo de Sistemas Periódicos .....	46
10.Aspectos Teórico-Práticos .....	48
Capítulo 3 :Resultados e Discussões .....	50
1.Condensação de Knoevenagel, Estudos Preliminares. ....	51
2.Influências do Solvente na Condensação de Knoevenagel.....	56
3.Condensação de Knoevenagel Catalisada por Aminas.....	62
4.Cálculos <i>Nudged Elastic Band</i> – NEB.....	68

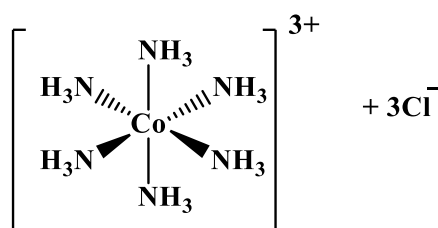
5.Estudos em fase condensada da URJC-1 Frente a Condensação de Knoevenagel.	76
6.Estudos Moleculares da URJC-1 Frente a Condensação de Knoevenagel.....	87
Capítulo 4 :Conclusões e Perspectivas .....	92
REFERÊNCIAS .....	94

## Capítulo 1 :Introdução

### 1. Redes Metalorgânicas (*metal-organic framework - MOF*)

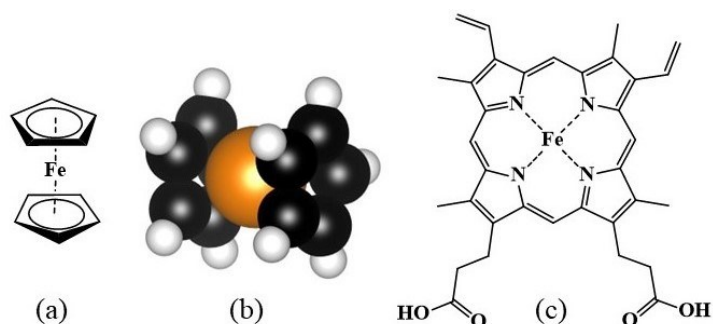
Na história da química diversos nomes destacam-se por sua contribuição aos paradigmas práticos e teóricos sob os quais essa ciência se encontra. Dentre eles, destaca-se Alfred Werner, que no ano 1893, desenvolveu a teoria dos compostos de coordenação. [1,2]

Werner estudou as formas na qual ácidos (geralmente um metal) e bases de Lewis eram combinados, para formar determinados compostos chamados de *complexos*. Por exemplo, o Cloreto de hexaminocobalto (III) ilustrado na Figura 1.1. Desde então, os compostos de coordenação vêm sendo largamente investigados por se tratarem de uma classe de compostos intrigante, e de incríveis aplicações. [3]



**Figura 1.1:**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – Cloreto de hexaminocobalto(III), complexo de Werner.

A notável evolução dos conceitos e metodologias envolvidos na química dos compostos de coordenação, possibilitou o desenvolvimento nas pesquisas de outras classes de compostos, como os *organometálicos*. Sua vanguarda contém nomes de grande destaque como: Victor Grignard (Prêmio Nobel em 1912), com a síntese dos haletos de alquil-magnésio; Ernst O. Fischer e Geoffrey Wilkinson (Prêmio Nobel em 1973), por seus trabalhos (independentes) com os chamados compostos sanduíches (do inglês: *sandwich compounds*), citando como exemplo o Ferroceno, ilustrado na Figura 1.2. [4,5,6]



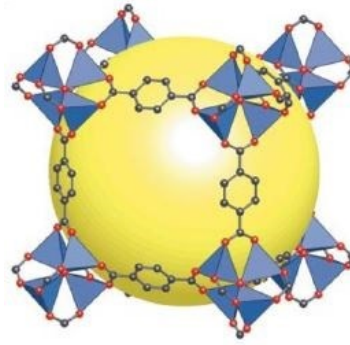
**Figura 1.2:** Composto sanduíche (a) Ferroceno, (b) Ferroceno visão 3D. (c) Grupo heme, fragmento da hemoglobina.

Esses e outros trabalhos possibilitaram melhor compreensão técnica e científica na capacidade de se obter compostos constituídos por centros metálicos coordenados a ligantes orgânicos. Diversos compostos organometálicos são também observados na natureza, como por exemplo, a hemoglobina que é indispensável na respiração celular dos animais. O fragmento da molécula de hemoglobina capaz de se coordenar aos gases  $O_2$  e  $CO_2$  no processo da respiração, é conhecido como grupo Heme, ilustrado na Figura 1.2 (c). [7]

Na busca por novos materiais, Omar Yaghi *et al.*, no ano de 1999, publicaram seu artigo intitulado “*Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*”, no qual descreveram a síntese e caracterização de um novo composto, construído a partir da reação de copolimerização de zinco (II) e um ligante orgânico chamado 1,4-benzenodicarboxilato (BDC). Este material apresentou, entre outras características, alta estabilidade física e química; estrutura cristalina bem definida; alta microporosidade permanente; valores elevados de áreas superficiais<sup>1</sup> internas e externas; demonstrando ser um ótimo adsorvente para gases como Ar,  $N_2$ ,  $CO_2$ . [8,9]

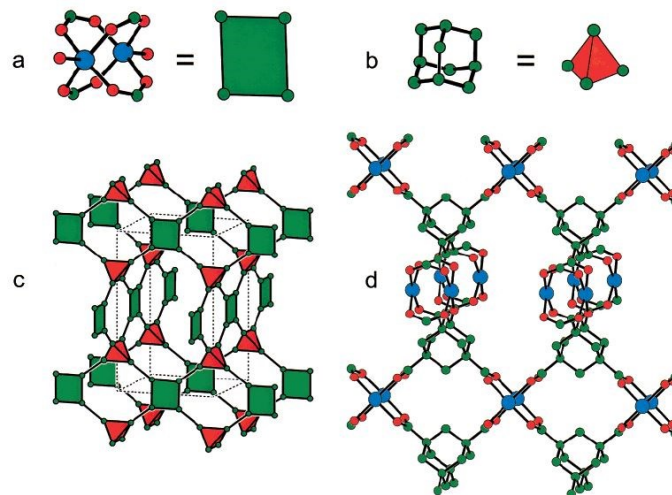
Do ponto de vista estrutural, esse material se diferencia dos demais compostos organometálicos na forma em que a célula unitária da estrutura cristalina se replica. O centro metálico e o ligante formam uma estrutura cristalina uníssona, que contém ligações covalentes entre todos os átomos da estrutura. Mediante a esse fato, essa nova classe de compostos recebeu o nome de redes metalorgânicas (do inglês: *metal-organic framework*; MOF). Assim, Yaghi batiza seu composto de MOF-5 e sua representação estrutural pode ser observada na Figura 1.3. [10]

<sup>1</sup>As MOFs, apresentam porosidade que podem atingir até 90% de volume livre, e grandes áreas de superfície interna sendo comumente maiores que  $6.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Figura 1.3:** Representação estrutural MOF-5. O tetraedro azul refere-se ao fragmento  $ZnO_4$ ; carbonos em preto; oxigênios em vermelho; e em amarelo, o volume interno do poro. (Figura adaptada da ref. 10)

Yaghi e seus colaboradores também exploraram a versatilidade de criação e design das MOFs. Ao modificar-se as condições de reação e/ou o pré-tratamento de seus precursores, pôde-se obter diferentes conformações, tanto da estrutura do ligante como na geometria do centro metálico, garantindo assim, diferentes propriedades físico-químicas ao composto. As diferentes formas geométricas que os fragmentos das MOFs podem se apresentar foram nomeadas de unidades de construção secundárias (do inglês: *Secondary Building Unity* - SBU). A Figura 1.4 representa uma rede referente à MOF-11 que assume uma topologia semelhante à cooperita (PtS). [11]



**Figura 1.4:** (a) *Paddle-wheel* SBU (Tradução livre do inglês: roda de pás) de geometria quadrática (quadrado verde) assumida pelo  $Cu_2(OCO)_4$ ; (b) SBU adamantano de geometria tetraédrica (tetraedro vermelho). Essas unidades de construção se coordenam para formar (c) uma rede mimética à cooperita (PtS), onde os sítios metálicos insaturados apontam para o interior dos poros formados. (Estruturas baseadas nos dados de difração de raios X). Legenda - Cu: azul; C: verde; O: vermelho. (Figura retirada da ref. 11)

O estudo das SBUs possibilita um planejamento mais robusto na síntese de novos materiais, dando início ao que ficou conhecido como *química reticular*. Esse conceito, sintetiza

a ideia de uma metodologia capaz de construir novas redes metalorgânicas, a partir de estruturas pré-determinadas através dos blocos de construção moleculares (SBUs). [12]

Desde 1999 centenas de artigos e livros foram publicados nesta área, descrevendo a versatilidade sintética e tecnológica das MOFs. Diante da incontável quantidade de materiais sintetizados, do potencial de síntese de novos materiais, e da complexidade estrutural intrínseca das MOFs, tornou-se comum (talvez até uma convenção), nomeá-las com uma sigla, referindo-se ao nome do local onde foram originalmente sintetizadas seguido de um número inteiro (n), que corresponde a ordem cronológica que aquele composto foi obtido. Como exemplos, citam-se as MOFs conhecidas como MIL-n (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*), HKUST-n (*Hong-Kong University of Science and Technology*) ou UiO-n (*Universitetet i Oslo*). [13,14,15]

Em 2013, um comitê da Divisão de Química Inorgânica da União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: *II Inorganic Chemistry Division; International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), recomendou que essa estrutura de nomenclatura continuasse a ser seguida e propôs uma definição para MOF, sendo “*Uma estrutura metalorgânica, abreviada para MOF, é uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo poros ativos.*”. [16]

A versatilidade das MOFs conquistou a atenção de grande parte da comunidade científica e, conseqüentemente, diversos grupos de pesquisa vem explorando as capacidades dessa classe de compostos. As características físico-químicas, aliadas à possibilidade de modificação das funções orgânicas e inorgânicas das estruturas das MOFs (em alguns casos até mesmo em situações pós-síntese), possibilitaram sua aplicação em diversas áreas científicas e tecnológicas, como: armazenamento de gases; sensores fotoquímicos e eletroquímicos; métodos de separação; catálise; liberação controlada de fármacos; micro-capacitores; dispositivos de filme fino; entre outros. [17,18,19]

## **2. Aspectos Envolvidos na Síntese das MOFs**

Os estudos das MOFs podem ser auxiliados pelas metodologias desenvolvidas a partir da *química reticular*, que permitem o planejamento estrutural dos materiais que se almeja baseado no estudo de redes e SBUs observadas por outros materiais bem como suas aplicações. Esse planejamento é uma etapa determinante no processo de síntese de uma MOF, as escolhas corretas tanto do centro metálico quanto dos ligantes serão regidas por suas propriedades físico-químicas, indicando para qual propósito o material será sintetizado. Esse processo criativo é

crucial para potencializar as propriedades de interesse e minimizar os possíveis defeitos químicos e/ou estruturais que afetarão o desempenho da MOF. [9]

Várias metodologias de síntese das MOFs estão descritas na literatura. Em geral, esses materiais são sintetizados através da metodologia solvotérmica, que consiste na reação entre um sal do íon metálico e o ligante orgânico selecionados, colocados em suspensão e/ou dissolvidos em solventes orgânicos de preferência com altos pontos de ebulição (dimetilformamida (DMF), acetonitrila), pois, na maior parte dos casos, o sistema é aquecido em altas temperaturas durante longos períodos de tempo (~48h). Quando não aquecidos, os sistemas geralmente precisam de longos períodos de repouso para formar os cristais (~20 dias). [12]

Determinar os aspectos práticos envolvidos na síntese das MOFs ainda são um desafio nesta área, cita-se como exemplo dois dos experimentos descritos nos trabalhos de Yaghi *et al.* supracitados:

***Descrição da síntese da MOF-2:***

A MOF-2 foi sintetizada através da difusão lenta de vapor de uma solução de trietilamina/tolueno 1:100 v/v em 10 mL de uma solução de DMF/tolueno 1:4 v/v, contendo uma mistura de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,246 mmol) e a forma ácida de BDC (0,241 mmol), à temperatura ambiente. O precipitado formado se apresenta como cristais incolores em forma de prisma, que foram caracterizados apresentando a fórmula  $Zn(BDC) \cdot (DMF)(H_2O)$ . Ao ser termicamente tratada as moléculas de DMF e água são retiradas do material, deixando seus poros livres. A MOF-2 apresenta microporosidade permanente, com área de superfície entre  $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de seus microporos entre  $0,094 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $0,086 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . [8]

***Descrição da síntese da MOF-5:***

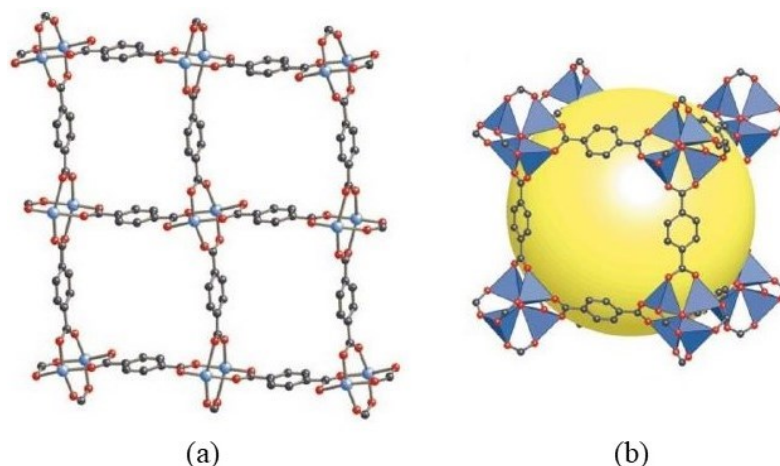
A MOF-5 foi sintetizada através da difusão lenta de trietilamina em uma solução de DMF/clorobenzeno ( $C_6H_5Cl$ ), contendo uma mistura de  $Zn(NO_3)_2$  e a forma ácida de BDC, à temperatura ambiente. Então, uma pequena quantidade de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), foi adicionada à reação. O precipitado formado se apresenta como cristais cúbicos incolores, que foram caracterizados apresentando a fórmula  $Zn_4O(BDC)_3 \cdot (DMF)_8(C_6H_5Cl)$ . Ao ser termicamente tratada as moléculas de DMF e clorobenzeno são retiradas do material, deixando seus poros livres. A

MOF-5 apresenta microporosidade permanente, com área de superfície estimada de  $2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de seus microporos entre  $0,61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . [9]

Comparando as duas rotas sintéticas, observa-se que, com pequenas modificações, Yaghi *et al.* conseguiram obter dois materiais com propriedades muito diferentes, tanto a área de superfície quanto o volume dos poros da MOF-5 são cerca de dez vezes maiores que os da MOF-2.

As SBUs observadas nos vértices da estrutura da MOF-2 são de *roda de pás*, fazendo com que a periodicidade de sua rede se apresente na forma de camadas microporosas no plano cristalográfico (011), ou seja, a estrutura da MOF-2 trata-se de uma rede de coordenação bidimensional (2-D). Com isso, a rota sintética foi modificada, com a finalidade de obter-se um composto com estrutura diferente adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  na síntese da MOF-5. Essa alteração permite a formação de  $\text{O}^{2-}$  no meio reacional conduzindo à formação do cluster  $\text{Zn}_4\text{O}$ , que constitui a SBU observada nos vértices do poro da MOF-5.

Na Figura 1.5 (b) cada tetraedro azul refere-se a um fragmento  $\text{ZnO}_4$ , que em seu centro, possui um átomo de  $\text{Zn}^{2+}$  ligado a três átomos de oxigênio; e a mais outro na forma de  $\text{O}^{2-}$ , posicionado no interstício do conjunto de quatro tetraedros; formando assim, o cluster  $\text{Zn}_4\text{O}$ . A formação dessa estrutura permitiu que a MOF-5 possuísse uma rede de coordenação tridimensional, ou seja, uma periodicidade estrutural de forma 3-D. [8,9,10] Essas diferenças são representadas na Figura 1.5:



**Figura 1.5:** (a) Representação estrutural MOF-2 (2-D); (b) Representação estrutural MOF-5 (3-D); legenda: carbonos em preto; oxigênios em vermelho; (a) zinco em azul; (b) volume interno do poro da MOF-5 em amarelo. (Figura modificada da ref. 10)

Baseado nesses e outros estudos, a química reticular propõe uma solução para a síntese de sistemas mais complexos e/ou com topologias mais complicadas de se obter. É recomendado que uma estratégia seja traçada a fim de manipular as condições de reação, para que a formação das SBUs que compõe os vértices do poro da estrutura desejada, sejam favorecidas antes da copolimerização total com o ligante. A partir desse conceito, Yaghi *et al.* publicaram outros trabalhos empenhados em ajudar a melhorar as metodologias envolvidas, tanto no design quanto na síntese das MOFs, inclusive demonstrando como simplificar sistemas maiores e mais complexos à SBUs mais simples e fáceis de sintetizar. [12,20,21]

As diferentes formas que o centro metálico e os ligantes podem se organizar para formar uma rede, causam a impressão de que para um determinado sistema haveriam incontáveis topologias possíveis que uma MOF poderia apresentar. Contudo, a química reticular descreve e classifica a existência de um número relativamente pequeno de topologias plausíveis para um sistema, chamadas topologias básicas (do inglês: *default nets*), pelo fato de conterem alta simetria e alta estabilidade físico-química, têm maior probabilidade de serem formadas na síntese, podendo ser selecionadas dependendo das condições de reação impostas.

Na etapa de planejamento ou até mesmo após a caracterização estrutural de uma rede sintetizada, o experimentalista pode consultar - além das metodologias já descritas na literatura - o *Reticular Chemistry Structure Resource* [22], para se inspirar ou classificar a topologia de sua MOF. Esse é um banco de dados construído inicialmente por Yaghi e O'Keeffe e, atualmente (2022), possui mais de 2900 topologias cadastradas; estando interligado a outros bancos de dados conhecidos, como: *Cambridge Crystallographic Data Centre* [23];

*International Union of Crystallography* [24]; *Crystallography Open Database* [25]; *ToposPro* [26]; entre outros.

### 3. Catalisadores

Nas mais variadas áreas do conhecimento é quase um consenso que um dos bens mais preciosos que devemos gerir é o tempo. A maior parte das tarefas que desempenhamos e/ou escolhemos concentrar os esforços exigem um alto investimento de tempo e por muitas vezes procuramos alternativas para acelerar a execução dessas tarefas.

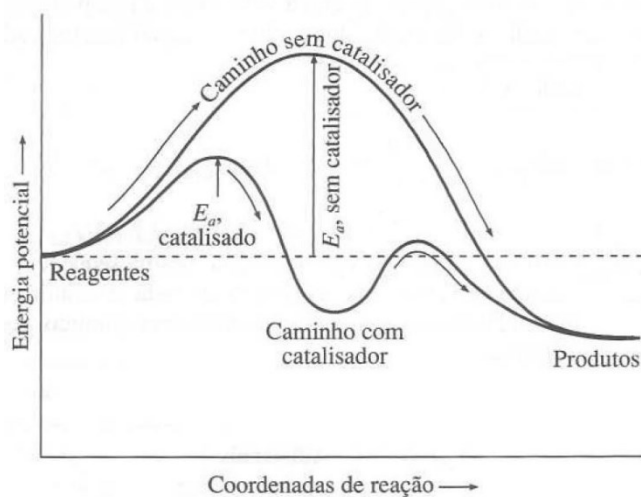
Em 1836, Berzelius já buscava maneiras de otimizar o tempo estudando sistemas homogêneos e heterogêneos junto a uma classe de compostos que, ao serem adicionados ao meio reacional aumentavam significativamente a velocidade das reações. Além disso, esses compostos possuíam a característica muito peculiar de permanecerem química e fisicamente inalterados ao final da reação. [27]

Apesar de não compreender as causas para esse efeito, Berzelius propôs que esses compostos atuavam sobre os reagentes modificando sua afinidade química acelerando sua decomposição e, conseqüentemente, acelerando também o surgimento dos produtos. Com isso, Berzelius sugere que há algum novo tipo de força atuando sobre o sistema que ele denominou de “Força catalítica”, oriunda dos compostos nomeados “catalisadores”. [27]

As pesquisas no ramo da química relacionadas aos catalisadores ficaram conhecidas como catálise, e se desenvolveram ao longo dos anos com a ajuda das mais diversas áreas do conhecimento. Além dos trabalhos já citados, as contribuições da físico-química teórica também tiveram relevância na compreensão da ação dos catalisadores. Destacam-se nomes como L. Boltzmann, S. Arrhenius, H. Eyring, entre outros que muito contribuíram para o desenvolvimento da “Teoria dos Estados de transição” (do inglês: *Transition-State Theory - TST*).

Essa teoria parte do princípio que, para um sistema químico que se decompõe promovendo o surgimento de novos compostos, deve haver um estado no qual a energia do sistema atinja o seu máximo durante o caminho da reação (coordenada de reação), ou seja, os reagentes devem superar uma barreira de energia potencial para que se transformem nos produtos. Essa barreira foi denominada como Energia de Ativação ( $E_a$ ) e o estado no qual o sistema atinge a  $E_a$ , como Complexo Ativado ou Estado de transição (do inglês: *Transition-State - TS* ou *Saddle-point*). [28,29]

Baseado nos conceitos da TST torna-se possível descrever física e quimicamente o mecanismo de ação dos catalisadores, demonstrando que estes atuam na estabilização da energia dos estados de transição e, ao diminuir a  $E_a$ , o catalisador cria um caminho alternativo de menor energia que possibilita que a reação aconteça mais rapidamente. [30]



**Figura 1.6:** Exemplo do perfil energético de uma reação realizada na ausência e na presença de um catalisador. (Figura adaptada da ref. 30).

Com o auxílio da Figura 1.6 podemos também apontar que os catalisadores alteram a cinética da reação, mas não alteram a termodinâmica do processo visto que a diferença de energia dos reagentes e produtos permanecem inalteradas. [30,31,32]

Além de melhorar as metodologias já existentes, modificando as condições de reação para configurações mais brandas, os catalisadores permitiram a obtenção de uma grande variedade de novos produtos. Os diversos estudos em catálise proporcionaram inestimáveis descobertas da natureza desses materiais e suas aplicações que vão desde processos enzimáticos, indispensáveis em sistemas biológicos, até as indústrias: química, farmacêutica, petrolífera, metalúrgica, alimentícia, cosmética, automotiva, entre outras. Duas grandes áreas são estudadas nesse ramo: a catálise homogênea e a catálise heterogênea. [32,33]

### ***Catálise homogênea***

Por definição, neste tipo de reação o catalisador estará presente na mesma fase que os reagentes. As vantagens dessa metodologia envolvem a garantia de maior frequência das colisões entre as moléculas dos reagentes e as do catalisador (que estará disperso ou dissolvido no meio de reação) aumentando assim sua eficiência; possui também alta seletividade e condições brandas de reação. Em contrapartida, os processos de separação dos componentes da fase provocam uma grande perda na

quantidade de catalisador a cada reuso, além de exigir que esses processos sejam mais bem elaborados. Para a indústria a catálise homogênea exige mais tempo de produção, já que os processos são realizados em batelada, ou seja, o composto de interesse é produzido em grandes quantidades, mas com valores discretos a cada corrida, exigindo um maior tempo de preparação do sistema de reação a cada vez que a esta seja executada. [32]

### ***Catálise heterogênea***

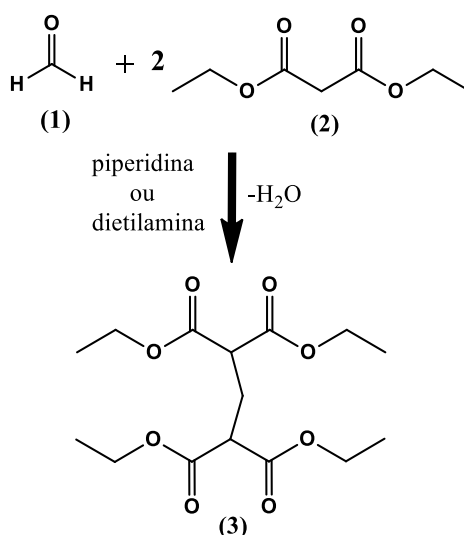
Por definição, neste tipo de reação o catalisador estará presente em fase diferente que os reagentes. Com isso os reagentes vão interagir apenas com os átomos da superfície do catalisador (sólido, em geral), dependendo do caso, exigindo condições de alta temperatura e pressão do sistema. Mas pelo fato de se tratar de um sistema heterogêneo, a separação do catalisador do meio reacional é de mais fácil execução e os catalisadores heterogêneos são comumente mais estáveis do ponto de vista físico-químico. Por esse motivo é que, em geral, as indústrias dão preferência para os processos catalíticos heterogêneos, pois na maioria dos casos o processo pode ser realizado produzindo quantidades contínuas do produto de interesse, elevando assim a produtividade. [32]

Vale ressaltar que existem, em cada uma dessas subáreas, outros diversos ramos da catálise. Na seção 1 deste capítulo foi mostrada a capacidade de atuação das MOFs como catalisadores. Apesar de se apresentarem como sólidos cristalinos e, na maioria dos casos, ficarem completamente dispersas no meio reacional, as MOFs interagem com o sistema de uma forma descrita por um ramo em particular da catálise heterogênea, conhecida como catálise de *bulk*. Neste tipo de sistema catalítico os reagentes interagem não só com a superfície externa, mas também com a superfície interna do catalisador, visto que neste caso os compostos utilizados são materiais porosos. [33]

Devido ao fato de os catalisadores não sofrerem alterações químicas e estruturais quando comparados os estados final e inicial de uma determinada reação, esses compostos podem ser reutilizados por várias vezes ao longo de um processo. Os conceitos que expressam essa propriedade são chamados de Turnover Frequency (TOF) e Turnover Number (TON). O TON representa a capacidade de uma certa quantidade do catalisador em converter uma certa quantidade de reagentes em produtos, e o TOF representa a quantidade de moléculas dos reagentes que interagiram com o sítio ativo em relação ao tempo deste processo. [32]

#### 4. Condensação de Knoevenagel

A condensação de Knoevenagel trata-se de uma reação de condensação entre compostos carbonílicos (em geral, aldeídos e cetonas) e metilas ligadas a grupos retiradores de elétrons, catalisada por compostos nitrogenados. Foi descoberta no ano de 1894 pelo químico alemão Emil Knoevenagel, através de seu trabalho com a reação de condensação entre o formaldeído e malonato de dietila, na presença de quantidades catalíticas de piperidina ou dietilamina. Em seu estudo, Knoevenagel verificou que uma molécula de formaldeído reage com outras duas moléculas de malonato de dietila eliminando água para formar o produto da condensação, representada na Figura 1.7 a seguir. [34,35,36,37]

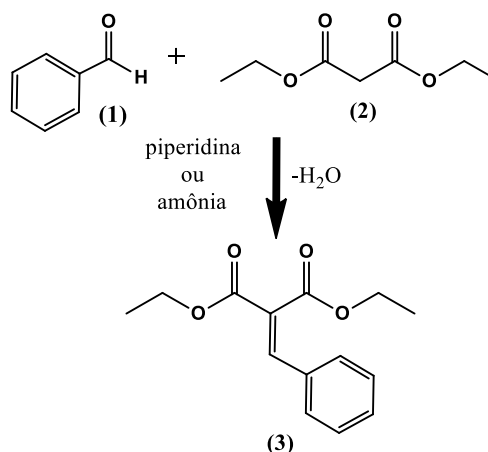


**Figura 1.7:** (3) Produto da reação de Condensação de Knoevenagel entre (1) formaldeído e dois equivalentes molares de (2) malonato de dietila catalisada por aminas monossubstituídas

Anos mais tarde Knoevenagel divulga outro trabalho apresentando seus resultados das reações de condensação utilizando uma gama de aldeídos e malonatos como precursores, na presença de amônia e aminas mono e bi substituídas. Comparando seus resultados às metodologias anteriores Knoevenagel obteve diversos dos seus produtos em maior rendimento e em condições mais brandas de reação. [35]

Destaca-se aqui a síntese do benzilidenomalonester, através de duas reações entre benzaldeído e malonato de dietila, uma na presença de piperidina e outra na presença de amônia, que decorriam em temperatura ambiente em torno de 52 horas sendo as últimas 3 ou até 12 horas à 100°C. Em contrapartida, o mesmo produto era obtido através da reação entre benzaldeído e ácido malônico com gás de ácido clorídrico e também substituindo o malonato de dietila por anidrido acético à 150~160°C.

A síntese do benzilidenomalonester via condensação de Knoevenagel, representada na Figura 1.8, continua sendo utilizada nos dias atuais como modelo comparativo do poder catalítico de certos materiais. [38]



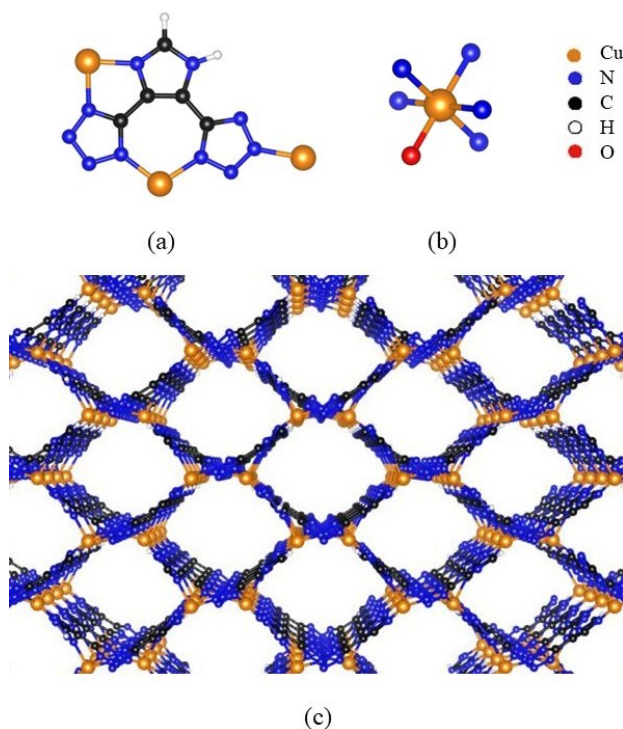
**Figura 1.8:** Condensação de Knoevenagel entre (1) benzaldeído e (2) malonato de dietila formando (3) benzilidenomalonester.

Desde então a condensação de Knoevenagel demonstrou ser uma metodologia muito promissora. Sua capacidade de criar ligações C-C garante um valioso poder de síntese de novos compostos orgânicos. Com isso, surgiram diversos estudos buscando entender e melhorar esta reação, descobrindo a possibilidade de se obter os produtos da condensação utilizando-se tanto de sítios ácidos como sítios básicos para catalisá-la. Esta versatilidade permitiu a adição de diversos tipos de materiais ao seu escopo, tornando-a também uma reação extremamente versátil e interessante de se trabalhar tanto do ponto de vista sintético, focado na síntese e caracterização de novos compostos, quanto do ponto de vista catalítico, focado na aplicação de novos compostos que possam catalisar a reação melhorando tanto a cinética quanto os rendimentos desta. [39,40]

Atualmente a condensação de Knoevenagel tem diversas utilidades científicas e tecnológicas sendo amplamente utilizada na produção de perfumes, fármacos, polímeros, síntese de produtos naturais, cosméticos, entre outros. [39,40,41]

Dos estudos focados em catalisar esta reação cito, em especial, os trabalhos experimentais nas quais as MOFs são utilizadas como catalisadores da reação de condensação de Knoevenagel. Particularmente, esta dissertação foi inspirada pelo trabalho de Leo et al., publicado em 2016, no qual é descrita a síntese e caracterização da MOF URJC-1 bem como suas propriedades catalíticas. [19]

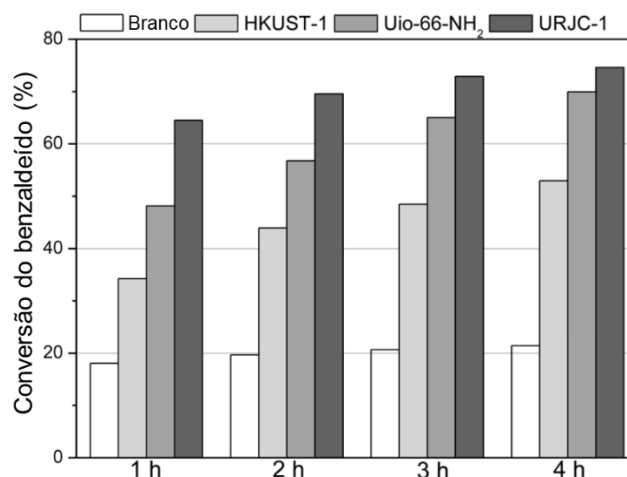
A URJC-1 é uma MOF formada entre o metal cobre e o ligante orgânico 1H-imidazol-4,5-tetrazol (HIT), possuindo fórmula molecular Cu(HIT), apresenta célula unitária ortorrômbica e pertence ao grupo espacial  $Pna2_1$  (33). A Figura 1.9 representa alguns aspectos relacionados à geometria estrutural da MOF URJC-1.



**Figura 1.9:** (a) Coordenação do ligante (HIT); (b) Coordenação dos sítios de cobre; (c) Visão da estrutura da URJC-1. OBS: o Oxigênio explicitado na estrutura (b) corresponde ao oxigênio da carbonila do DMF, solvente utilizado no trabalho, que ao ser removido completamente do composto, libera os sítios de ligação do metal. Na imagem (c) são representados os poros livres da MOF.

Após ser exposta a diversas condições físico-químicas a MOF URJC-1 apresentou alta estabilidade química e estrutural mostrando seu potencial como um bom catalisador na reação de condensação de Knoevenagel.

Os testes catalíticos foram realizados para a condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrilo. A URJC-1 não sofreu perda significativa de eficácia após cinco ciclos catalíticos e os rendimentos da reação foram comparados com outras duas MOFs utilizadas como catalisadores para esta reação em outros trabalhos: a HKUST-1, uma MOF de cobre com ligantes carboxilados; e a UiO-66-NH<sub>2</sub>, uma MOF de zircônio com ligantes amina. A Figura 1.10 apresenta os dados acerca dos rendimentos obtidos para estas três MOFs.



**Figura 1.10:** Conversão do benzaldeído: rendimentos da reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrilo catalisada pelas MOFs HKUST-1, UiO-66-NH<sub>2</sub> e URJC-1. (Figura adaptada da ref. 19)

Como pode ser observado a URJC-1 foi a MOF que proporcionou o maior rendimento de reação. Os autores atribuíram este efeito ao fato da basicidade dos átomos de oxigênio da HKUST-1 não ser forte o suficiente para ativar a condensação do benzaldeído, levando à um rendimento mais baixo. Isto é diferente para o UiO-66-NH<sub>2</sub> que, melhorou significativamente o desempenho catalítico devido a sinergia entre os sítios ácidos de zircônio vizinhos aos grupos amino do ligante. Esta justificativa também foi aplicada para a URJC-1, já que, a princípio o efeito sinérgico entre os sítios ácidos dos átomos de cobre coordenativamente insaturados e os sítios básicos dos átomos de nitrogênio presentes no ligante (grupos tetrazol) podem ter sido responsáveis por sua notável atividade catalítica. [19,42]

Explorar as propriedades estruturais e eletrônicas da URJC-1 pode auxiliar na compreensão dos mecanismos de ação catalítica que esta MOF promove na reação de condensação de Knoevenagel. Um estudo como este pode proporcionar uma melhor compreensão das interações físicas, químicas e eletrônicas envolvidas em um processo catalítico envolvendo as MOFs, somando cada vez mais para o conhecimento técnico e científico acerca desse tema. Desta forma, as metodologias teórico-computacionais se tornam uma ferramenta fundamental para a compreensão, ao nível molecular, desse tipo de sistema e reações. Estas metodologias foram utilizadas nesse trabalho na tentativa de aumentar a compreensão da reação de condensação de Knoevenagel catalisada pela MOF URJC-1.

## Capítulo 2 :Metodologia

### 1. A Mecânica Quântica Moderna

Ao se fazer uma análise mais aprofundada do desenvolvimento científico e tecnológico produzido até o final do século XIX, o surgimento da mecânica quântica é um dos marcos mais impactantes sobre os paradigmas da física. Suas origens se iniciam no ano de 1900, quando Max Planck publica seus estudos sobre o espectro de emissão da radiação térmica de corpos negros, sendo suas ideias, um prelúdio para desenvolvimento da física do século XX. Até que, em 1926, Erwing Schroedinger reinventa os conceitos da física desenvolvidos na última década, marcando o surgimento da mecânica quântica moderna. [43,44]

O modelo de Schroedinger foi concebido através da união criteriosa entre conceitos desenvolvidos pela mecânica quântica com aqueles já conhecidos da física clássica. Essa junção compõe um modelo físico-matemático adequado para descrever e obter informações de diversos fenômenos microscópicos, inclusive, dos valores de energias dos estados eletrônicos de um átomo. As equações (2-1) e (2-2) exibem as formas analíticas da *Equação de Schroedinger*, independente do tempo, para um sistema composto de um núcleo e um elétron. [45]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi, \sigma) + V(\mathbf{r}) \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi, \sigma) = E \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi, \sigma) \quad (2-1)$$

$$\hat{H} \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi, \sigma) = E \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \theta, \varphi, \sigma) \quad (2-2)$$

Na equação (2-2) o termo  $\hat{H}$  é chamado de *operador Hamiltoniano*, uma forma compacta de se escrever os operadores quânticos da energia cinética e energia potencial eletrostática do sistema, e são explicitados, respectivamente, no primeiro e segundo termos da equação (2-1)<sup>2</sup>. Esse tipo de modelo é conhecido como um *problema de autovalores*, sendo os *autovalores* as informações extraídas das *autofunções* através da equação de Schroedinger.

As implicações físico-matemáticas do modelo determinam que uma *autofunção* ( $\psi$ ) possua um certo conjunto de características, que também devem ser válidas para sua forma

---

<sup>2</sup>Nessa equação:  $\hbar = h/2\pi$  onde  $h$  é a constante de Planck;  $\mu$  é a massa reduzida do sistema; e  $\nabla^2$  é o *operador Laplaciano*, uma ferramenta matemática que permite a obtenção das derivadas de segunda ordem da autofunção.

derivada. Ela deve ser: unívoca, contínua, finita, derivável e integrável em qualquer intervalo de seu domínio. Esses fatores, juntamente com a forma esférica dos potenciais eletrostáticos produzidos pelos entes do sistema, determinam que as *autofunções* sejam descritas através de três funções em coordenadas polares, além de uma quarta função, oriunda de um termo não clássico, sendo elas:  $R_{nl}(\mathbf{r})$  - *função de onda radial*, que descreve a distância do elétron em relação ao núcleo;  $\Theta_{lm_l}(\theta)$  e  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  - *funções de onda angular*, que ampliam a descrição da posição do elétron em relação ao núcleo para o espaço tridimensional; e  $\alpha(\sigma)$  ou  $\beta(\sigma)$  - *autofunção de spin*, são funções de um termo não clássico que descreve o *momento angular de spin* do elétron.

A partir desses conceitos, verifica-se que o elétron do sistema assume configurações eletrônicas específicas, que são referenciadas por seus respectivos *números quânticos*<sup>3</sup>. A equação (2-3) ilustra a forma de uma função de onda associada a um determinado estado eletrônico, chamada de *função spin-orbital<sup>4</sup> monoelétrica*. [45,46,47]

$$\psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \begin{cases} R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\alpha(\sigma) \\ R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\beta(\sigma) \end{cases} \quad (2-3)$$

Desse modo, a resolução da *Equação de Schroedinger* retornará um valor de *energia total (E)* associado à *função de onda ( $\psi$ )* estudada que, contendo os conjuntos de características supracitados, será uma *autofunção* bem comportada fazendo com que seus *autovalores* associados sejam grandezas coerentes e aceitáveis.

## 2. Sistemas Multieletrônicos e Multinucleares

A versatilidade da mecânica quântica moderna, pode ser melhor observada quando são destacadas algumas de suas características físico-matemáticas, tais como, a *linearidade* e a *hermiticidade* dos operadores quânticos. Essas propriedades auxiliam no comportamento das autofunções para que formem uma base ortonormal completa, como pode ser verificado analisando o *delta de Kronecker ( $\delta_{mn}$ )* da equação (2-4). [45,48,49]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = \langle m|n \rangle = \delta_{mn} \quad (2-4)$$

<sup>3</sup>[...]:  $n$  - *número quântico principal*;  $l$  - *número quântico azimutal*;  $m_l$  - *número quântico magnético*, que são obtidos de forma natural através da equação Schroedinger; e  $m_s$  - *número quântico de spin*, que é obtido da interpretação relativística da mecânica quântica de Paul Dirac.

<sup>4</sup>Nesse trabalho essa notação será utilizada para fazer menção direta do inglês, *spin orbital function*, mas essa nomenclatura certamente pode ser encontrada em outras formas na literatura.

Onde:

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n \end{cases} \quad (2-5)$$

Nessas equações<sup>5</sup>, o primeiro valor de  $\delta_{nm}(=1)$  informa a condição de normalização das autofunções, neste caso  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$  tratam-se da mesma autofunção, com isso, é dito que  $\psi_m$  é normalizada. O segundo valor de  $\delta_{nm}(=0)$  verifica a ortogonalidade entre diferentes autofunções, dessa forma é dito que  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$  são ortogonais. Sendo ortogonais e normalizadas diz-se que as autofunções  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$  compõem uma base ortonormal de um determinado operador quântico.

Essas condições, permitem que sistemas poliatômicos sejam completamente descritos através de uma única autofunção, composta pelas autofunções que descrevem cada ente do sistema individualmente. Desse modo, um sistema composto por M núcleos e N elétrons, poderá ser descrito por uma determinada autofunção  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , na qual  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  são as coordenadas espaciais referentes aos elétrons e aos núcleos, respectivamente, que deverá ser parte do conjunto de soluções do operador energia total ( $\hat{H}$ ) de um sistema multieletrônico explicitado, em *unidades atômicas*<sup>6</sup>, na equação (2-6). [45,49,50]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{i'>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_{j=1}^M \sum_{j'>j}^M \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \end{aligned} \quad (2-6)$$

Na equação (2-6) cada parâmetro do sistema é representado por um índice, onde:  $i$  e  $i'$  são os elétrons;  $j$  e  $j'$  são os núcleos;  $m$  a massa e  $Z$  o número atômico de um dos núcleos; e  $|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|$ ,  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|$  e  $|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|$  as distâncias relativas entre os entes já citados. À direita da igualdade os dois primeiros termos correspondem, respectivamente, aos operadores energia cinética para os elétrons e para os núcleos do sistema; o terceiro refere-se à energia potencial de atração eletrostática entre os elétrons e os núcleos; o quarto à energia potencial de repulsão

<sup>5</sup>[...], a notação de Dirac ou notação bracket foi introduzida, onde o bra:  $\langle m|$  representa a função  $\psi_m^*(x)$ ; ket:  $|n\rangle$  representa a função  $\psi_n(x)$ ; e o separador “|” (pipe) representa uma integral entre as autofunções estudadas, com suas variáveis e limites de integração impostos adequadamente.

<sup>6</sup>Estabelecidas pelo Sistema Internacional de Unidades (SI), que definem a unidade atômica de energia, Hartree:  $E_h = \frac{m_e q_e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$ . O estado fundamental do átomo de hidrogênio possui  $-\frac{1}{2} E_h$ .

eletrostática entre os elétrons; o quinto e último corresponde à energia potencial de repulsão eletrostática entre os núcleos.

O fato da massa de um próton apresentar um valor muito elevado comparado a massa de um elétron ( $\sim 1,83 \times 10^3$ ), possibilita que a descrição do sistema seja simplificada considerando-se que a energia cinética dos núcleos é muito menor do que a dos elétrons. As posições dos núcleos são fixadas, e o movimento destes entes devem ser desacoplados. Com isso, a autofunção deste sistema deve ser escrita na forma da equação (2-7), sendo representada em função de uma autofunção eletrônica e outra nuclear. [45,48]

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_{nu}(\mathbf{R}) \quad (2-7)$$

Este tratamento é conhecido como *aproximação de Born-Oppenheimer*, que simplifica a operação de (2-6) sobre (2-7). Os núcleos, agora fixados, possuem energia cinética nula, e energia potencial constante como efeito da repulsão eletrostática entre esses entes; e suas posições, são utilizadas como referência para as posições dos elétrons que se movimentam nas regiões sob a influência do potencial externo produzido pelos núcleos. Desse modo, a descrição do sistema será obtida em duas etapas: primeiramente o autovalor da energia eletrônica de  $\psi_{el}$  que é obtido através da equação (2-8).

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2-8)$$

Onde:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{i'>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (2-9)$$

O resultado encontrado é utilizado para se obter a energia total do sistema através da equação (2-10).

$$\left[ \hat{H}_{el} + \sum_{j=1}^M \sum_{j'>j}^M \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \right] \psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_{nu}(\mathbf{R}) = E\psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_{nu}(\mathbf{R}) \quad (2-10)$$

Mesmo com as devidas aproximações a resolução da equação (2-10) não é trivial. Diferente dos sistemas monoelétrônicos, encontrar uma  $\psi_{el}$  adequada torna-se uma difícil

tarefa devido à complexidade desses sistemas, conseqüentemente, o cálculo exato de seus autovalores de energia total torna-se uma tarefa impossível. [45,48]

Uma das alternativas adotadas para contornar esse problema é a utilização do *método variacional*, uma metodologia que obtém os valores de energia aproximados para o estado fundamental do sistema através de uma autofunção tentativa ( $\psi_t$ ), sistematicamente parametrizada e com um perfil semelhante à função de onda eletrônica ( $\psi_{el}$ ). Essa autofunção retornará autovalores de energia ( $E_t$ ) mais altos que a energia ( $E_{el}$ ) do estado a ser descrito, mas através da otimização dos parâmetros pré-estabelecidos na função tentativa, os autovalores obtidos podem ser otimizados até que um valor mínimo de energia ( $E_{t_{min}}$ ) seja obtido, sendo bem próximo do valor real de energia. Essa é a ideia geral do *princípio variacional* que assume como condição principal a equação (2-13). [45,48,50]

$$\begin{aligned} \psi_t(\mathbf{r}, \alpha) &= [\phi(\mathbf{r})]^\alpha \neq \psi_{el}(\mathbf{r}) \\ E_t(\alpha) &= \frac{\langle \psi_t | \hat{H} | \psi_t \rangle}{\langle \psi_t | \psi_t \rangle} \gg E_{el} = \frac{\langle \psi_{el} | \hat{H} | \psi_{el} \rangle}{\langle \psi_{el} | \psi_{el} \rangle} \end{aligned} \quad (2-11)$$

Etapa de otimização do parâmetro  $\alpha$ :

$$\frac{dE_t(\alpha)}{d\alpha} = 0 \quad (2-12)$$

$$E_t \rightarrow E_{t_{min}}$$

$$E_{t_{min}} \geq E_{el} \quad (2-13)$$

### 3. O Método de Hartree-Fock

O método Hartree-Fock baseia-se no princípio variacional, para obter-se as funções spin-orbital ótimas que descrevem adequadamente a função de onda eletrônica de um sistema. Para um sistema com N elétrons, por exemplo, as funções spin-orbital ótimas referentes a cada elétron, irão compor uma base ortogonal, e podem ser combinadas a fim de gerar uma função de onda eletrônica ( $\psi_{el}$ ) que descreverá todos os elétrons do sistema. [48]

Contudo,  $\psi_{el}$  deverá ser uma função antissimétrica, para que o princípio da *indistinguibilidade dos elétrons*<sup>7</sup> e o *princípio da exclusão de Pauli*<sup>8</sup> sejam respeitados. A

<sup>7</sup>Os elétrons são classificados como *Férmions* e, portanto, são partículas indistinguíveis.

<sup>8</sup>Dois elétrons não podem ser descritos através dos mesmos números quânticos, ou seja, jamais ocuparão um mesmo estado eletrônico simultaneamente. [45,50]

maneira mais adequada de se realizar essa verificação é através de uma ferramenta matemática chamada *determinante de Slater*: [51]

$$\psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_3(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2-14)$$

A forma das funções spin-orbital dos elétrons do sistema pode ser reescrita na equação (2-15), onde,  $\phi(\mathbf{r})$  é sua parte espacial e  $\omega_s$  é sua autofunção de spin:

$$\chi(x) = \phi(\mathbf{r})\omega_s(s) \quad (2-15)$$

A equação (2-14) trata as funções spin-orbital como vetores unitários e os insere em uma matriz, suas linhas representam cada  $\chi_i$  para cada elétron, e as colunas representam as permutações dos N entes do sistema em cada uma das funções geradas. Ao calcular o determinante da matriz obtém-se o produto vetorial entre as funções inseridas, e o vetor resultante é normalizado com uma constante de normalização  $N!^{-0,5}$ . Esse método garante que, se duas linhas ou duas colunas da matriz forem iguais, serão gerados dois elementos do determinante que se anularão por possuírem módulos iguais e sinais opostos. [48,50]

Outra forma de se representar o determinante de Slater é apresentado na equação (2-16), onde a função de onda eletrônica é representada como um produtório das funções spin-orbital, e o determinante da matriz é expressado na forma de um permutador, também chamado de *operador antissimetrizador* ( $A$ ), representado na equação (2-17).

$$\psi_{el} = A[\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \dots \chi_N(N)] = A\Pi \quad (2-16)$$

Onde:

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p P = \left[ 1 - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \dots \right] \quad (2-17)$$

Entre os colchetes da equação (2-17), 1 é o *operador identidade*;  $P_{ij}$  representa a permutação entre dois elétrons  $i$  e  $j$ ;  $P_{ijk}$  representa a permutação entre três elétrons  $i$ ,  $j$  e  $k$ , e assim por diante. Essa representação do determinante de Slater é conveniente para desenvolver as derivações necessárias de modo que o princípio variacional seja aplicado, e com isso, obter

a expressão da energia total, bem como, as funções spin-orbital ótimas que descrevem a função de onda eletrônica do sistema.

Partindo do pressuposto que já se tenha um conjunto de funções spin-orbital que descrevem a função de onda eletrônica, esta, pode ser representada na forma de um funcional dos spin-orbitais  $\chi_i(j)$  que representam o estado eletrônico de cada elétron  $j$  do sistema.

$$\begin{aligned} |\psi_{el}\rangle &= |\chi_i(1)\chi_i(2)\chi_i(3) \dots \chi_i(N)\rangle \\ \psi_{el}(1, 2, 3 \dots N) &\rightarrow \chi_a \quad a = 1, 2, 3 \dots N \end{aligned} \quad (2-18)$$

Na equação (2-18) o subíndice  $i$  representa quaisquer valores relacionados aos números quânticos referentes as funções spin-orbital de cada um dos elétrons, e a notação  $\chi_a$  será utilizada para referenciar a função spin-orbital de um determinado elétron. A partir de  $\chi_a$  é possível obter informações sobre um ente específico do sistema, com isso, o método de Hartree-Fock trata um determinado autovalor do sistema (completo) como uma média dos autovalores obtidos através de cada  $\chi_a$ , ou seja, são resolvidas  $N$  equações monoelétrônicas ao invés de uma equação (eq. (2-10)) multieletrônica. A equação (2-19) mostra a equação de *Hartree-Fock canônica*.

$$\hat{F}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (2-19)$$

Onde  $\hat{F}$  é o operador de Fock escrito na forma:

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \quad (2-20)$$

Sendo:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_1|} \quad (2-21)$$

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2-22)$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1) \quad (2-23)$$

A equação (2-19) é um problema de autovalores onde o operador de Fock, mostrado na equação (2-20), atua sobre a função spin-orbital retornando o autovalor de energia associado àquele estado. O operador de Fock é composto: pelo operador hamiltoniano de um elétron (eq.

(2-21)), que retorna os autovalores da energia cinética somadas ao potencial eletrostático do elétron 1 com os M núcleos do sistema; pelo *operado de Coulomb* (eq. (2-22)) que abstrai a informação da energia de repulsão eletrostática, sofrida pelo elétron 1 em relação à densidade eletrônica média, oriunda dos elétrons em diferentes estados eletrônicos; e pelo *operador de troca* (eq. (2-23)) que surge das permutações dos elétrons nas funções spin-orbital garantindo a antissimetria da função eletrônica e, com isso, seus autovalores não possuem um análogo observável. [49,50]

Sendo assim, a energia de cada ente pode ser calculada a partir da equação (2-24):

$$\varepsilon_a = \langle \chi_a | \hat{F} | \chi_a \rangle \quad (2-24)$$

E como consequência, a energia eletrônica total do sistema pode ser calculada através da equação (2-25):

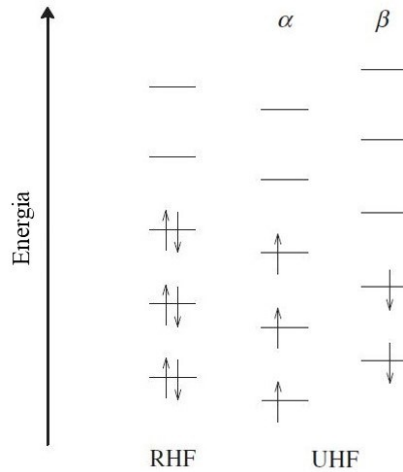
$$E_{el} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [J_{ab} - K_{ab}] \quad (2-25)$$

A equação (2-25) é obtida levando-se em consideração que cada uma das funções spin-orbital é relacionada a um único elétron do sistema sendo que, neste caso, não foi imposta nenhuma restrição à essas funções, como consequência, essa equação descreve a energia eletrônica para o método de *Hartree-Fock irrestrito* (do inglês: *Unrestricted Hartree-Fock - UHF*).

Em muitos sistemas as funções spin-orbital, para um par de elétrons, poderão ser escritas a partir de uma mesma parte espacial, ou seja, é aplicado a restrição de que cada função espacial ( $\phi(\mathbf{r})$ ) descreve a região ocupada por dois elétrons de spin opostos. A partir destas considerações a equação (2-25) é reescrita na forma da equação (2-26), que representa a equação para energia eletrônica do método de *Hartree-Fock restrito* (do inglês: *Restricted Hartree-Fock - RHF*).

$$E_{el} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \varepsilon_a - \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} [2J_{ab} - K_{ab}] \quad (2-26)$$

A Figura 2.1 ilustra a diferença de tratamento para os diferentes métodos.



**Figura 2.1:** Representação da diferença entre RHF e UHF.

Em 1951, C. Roothaan propôs uma metodologia para gerar as autofunções da parte espacial das funções spin-orbital, através da expansão de um conjunto de autofunções, denominado *conjunto de funções de base*, exibida na equação (2-27). [52]

$$\Phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^k c_{vp} \phi_v(\mathbf{r}) \quad (2-27)$$

Tratando essa expansão com as equações de Hartree-Fock para sistemas restritos (RHF), obtém-se um sistema matricial, mostrado na equação (2-28).

$$FC = SC\varepsilon \quad (2-28)$$

Sendo  $F$  a matriz de Fock e  $S$  a matriz de sobreposição dos orbitais, ambas são matrizes hermitianas de dimensão  $k \times k$ , e seus elementos são definidos pelas equações (2-29) e (2-30) respectivamente.

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \hat{F} | \phi_\nu(1) \rangle \quad (2-29)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \phi_\nu(1) \rangle \quad (2-30)$$

Ainda na equação (2-28) há a matriz  $C$  que possui os coeficientes  $c_{vp}$  da expansão da equação (2-27), e a matriz diagonal  $\varepsilon$  que possui os autovalores de energia dos orbitais, representadas nas equações (2-31) e (2-32).

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{k1} & c_{k2} & \dots & c_{kk} \end{bmatrix} \quad (2-31)$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_k \end{bmatrix} \quad (2-32)$$

As funções de base utilizadas na equação (2-27) não são ortogonais e para facilitar a resolução da equação (2-28), o conjunto de funções de base é submetido a um procedimento de ortogonalização. Como consequência deste processo a matriz de sobreposição torna-se uma matriz unitária e a equação (2-28) deve ser reescrita na forma da equação (2-33).

$$F' C' = C' \varepsilon \quad (2-33)$$

Com isso o procedimento para se obter a energia total do sistema se dá nas seguintes etapas: são especificadas as espécies atômicas e suas posições; um conjunto inicial de funções de base são escolhidas; os primeiros elementos das matrizes da equação (2-28) são calculados; através do processo de ortogonalização os elementos de  $F$  que são relacionados aos elementos de  $F'$ ; assim  $F'$  será diagonalizada fornecendo os autovetores de  $C'$  e os autovalores  $\varepsilon$ . Os coeficientes de  $C'$  são utilizados para gerar uma nova matriz  $F'$ , que é diagonalizada produzindo outra matriz  $C'$  otimizada. Este processo se repete até que o cálculo convirja e um valor de energia mínimo seja obtido dentro dos limites estabelecidos. Todo este processo é denominado como método do Campo Autoconsistente (do inglês: *self-consistent-field-SCF*). [48,49,50]

Este método não considera de maneira direta a correlação entre os movimentos dos elétrons, já que, as interações reais entre os elétrons são substituídas por interações médias, sendo assim, apenas uma fração da correlação é medida através do operador de troca. A diferença entre a menor energia obtida pelo método RHF e a energia exata é chamada de energia de correlação, mostrada na equação (2-34).

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (2-34)$$

Grande parte dos sistemas estudados demonstram que a energia de correlação faz parte de cerca de 1% da energia exata, este valor é muito pequeno, mas pode ser relevante para sistemas que envolvem fenômenos muito sensíveis à correlação eletrônica. Dessa forma, foram desenvolvidos diversos métodos para que este valor seja calculado, algumas delas tratando os

elétrons de maneira parecida ao método UHF, sendo que na maioria dos casos a função de onda eletrônica é obtida através de dois ou mais determinantes de Slater. Estes métodos são conhecidos como *pós-Hartree-Fock*, citando como exemplo os métodos de interação de configuração (CI, SDCI, DCI, ...), métodos de perturbação (MP2, MP3, ...), e métodos *coupled-cluster* (CC, CCSD, CCD, ...). Mas estas metodologias exigem alto custo computacional, sendo aplicáveis apenas em casos muito específicos e/ou em sistemas de poucos elétrons.

#### 4. Teoria do Funcional de Densidade – DFT

Como foi discutido anteriormente, as equações de Hartree-Fock utilizam-se das funções spin-orbital de cada um dos N elétrons para representar a função de onda eletrônica do sistema, com isso, um problema de 4N variáveis é produzido, 3N espaciais e N de spin. Esse aspecto pode ser simplificado por exemplo, alterando-se as variáveis básicas do sistema para a densidade eletrônica. Esse é um parâmetro que depende apenas da distribuição das densidades de carga do sistema, fazendo com que o problema gerado dependa apenas de três coordenadas espaciais, independentemente de seu número de elétrons. Essa mudança, diminui consideravelmente o custo computacional no desenvolvimento e resolução das equações que descrevem o sistema. [48,49]

Utilizando-se dos conceitos da teoria cinética dos gases, Drude no ano de 1900, compôs um modelo para descrever os elétrons de um metal através de uma descrição análoga às partículas dispersas de um gás. Essa foi uma das primeiras tentativas de se descrever um sistema multieletrônico através da densidade eletrônica. Mais de seis décadas se passaram até que fossem estabelecidos os conceitos físico-matemáticos que proporcionaram a utilização da densidade eletrônica como variável básica do sistema, através dos teoremas desenvolvidos por Hohenberg, Kohn e Sham. [53]

A Teoria do Funcional de Densidade (do inglês: *Density Function Theory-DFT*) propõe a utilização da densidade eletrônica como parâmetro fundamental para descrição dos sistemas multieletrônicos. Além de tratar-se de um observável físico<sup>9</sup>, sua definição formal, para o estado fundamental, é exibida na equação (2-35). [48,54]

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1, dr_2 \dots dr_N \quad (2-35)$$

---

<sup>9</sup> Há na literatura a descrição de diversas metodologias capazes de medir a densidade eletrônica experimentalmente, como por exemplo, a difração de raios X.

Nessa equação  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , é uma das soluções da equação (2-10), assim como mostrado anteriormente, o operador hamiltoniano pode ser descrito como uma soma dos operadores que o compõe e, conseqüentemente, torna-se possível escrever a energia total do sistema como um funcional de (2-35) mostrado na equação (2-36).

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2-36)$$

Nesta equação  $T[\rho_0(\mathbf{r})]$  é a energia cinética;  $V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$  é o potencial de repulsão entre os elétrons, incluindo os termos não clássicos de troca e correlação; e  $V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})]$  é a expressão do potencial de atração elétron-núcleo. Sendo esses funcionais descritos adequadamente através da função  $\rho_0(r)$ , eles serão capazes de retornar o valor de energia associado à energia total do sistema em seu estado fundamental.

Diferente dos outros termos que dependem apenas da função de onda eletrônica,  $V_{ext}$  será determinado através de outros parâmetros além do número de elétrons. Serão necessárias as posições e o número atômico dos núcleos que compõe o sistema, assim, esse funcional deverá ser escrito em função de  $v(\mathbf{r})$  que informa o potencial externo no qual os elétrons se movimentam devido as cargas nucleares. Essa dependência é exibida na equação (2-37).

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2-37)$$

Em 1964 Hohenberg e Kohn publicaram dois teoremas estabelecendo as bases formais da DFT. [55,56]

## 5. Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o potencial externo atuante sobre os elétrons do sistema, deve ser descrito como um funcional único da densidade eletrônica de estado fundamental, e que este seja tratado como uma constante aditiva. Esse teorema garante a validade das expressões (2-36) e (2-37), fazendo com que a energia do sistema possa ser descrita por um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental que, neste caso, foi tratado como não degenerado. [55]

O segundo teorema se fundamenta no princípio variacional, estabelecendo que qualquer aproximação da densidade eletrônica terá um valor de energia associado maior ou igual à energia do estado fundamental para quaisquer sistemas de N elétrons.

$$\rho_0(\mathbf{r}) \cong \rho'(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (2-38)$$

$$\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2-39)$$

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2-40)$$

Devido ao fato da expressão analítica dos operadores da energia cinética, e da repulsão eletrostática elétron-elétron não se alterarem para qualquer sistema estudado (composto por um determinado número de partículas e um potencial externo), um potencial universal pode ser definido, como mostra a equação (2-41).

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2-41)$$

Assim, de acordo com o princípio variacional, pode-se reescrever a equação da energia em termos da densidade eletrônica na forma da equação (2-42).

$$E_v[\rho'(\mathbf{r})] + \int \rho'(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2-42)$$

Onde:

$$E_0 = E_v[\rho_0(\mathbf{r})] = F[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-43)$$

A forma na qual a equação (2-42) foi escrita mostra que a energia total está sendo obtida através de uma densidade eletrônica  $\rho'(\mathbf{r})$  que, neste caso, estaria cumprindo o papel de uma função tentativa para que a energia  $E_v$  de um sistema com potencial externo  $v(\mathbf{r})$  fosse obtida. Mas, como  $V_{ext}$  é um funcional da densidade,  $\rho'(\mathbf{r})$  seria uma função que descreve o seu próprio potencial externo  $v'(\mathbf{r})$ .

Em suma, o princípio variacional estaria sendo utilizado para descrever um potencial externo  $v'(\mathbf{r})$  através de uma função  $\rho'(\mathbf{r})$ , que se trata de uma função tentativa. Esse fato faz com que  $\rho'(\mathbf{r})$  não seja “ $v$ -representável”, pois, não há garantias que  $v'(\mathbf{r})$  tenha valores suficientemente próximos e/ou descreva a forma adequada do  $v(\mathbf{r})$  real do sistema. Outra consequência deste fato é a incapacidade de “ $N$ -representabilidade” de  $\rho'(\mathbf{r})$ , pois, também não há garantias que a condição (2-39) seja satisfeita.

Em 1975, Gilbert obteve uma descrição da densidade eletrônica em função de  $N$  orbitais de uma base ortonormal e, através de um determinante de Slater, expressou  $\rho(\mathbf{r})$  a partir da

função de onda eletrônica do sistema. Esta descrição resolve o problema de “ $N$ -representabilidade” de  $\rho'(\mathbf{r})$ , sendo que a função densidade tentativa deve respeitar as condições mostradas na equação (2-44), a seguir. [57]

$$\begin{aligned} \rho'(\mathbf{r}) &\geq 0 \\ \int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= N \\ \int |\nabla \rho'(\mathbf{r})^{1/2}|^2 d\mathbf{r} &< \infty \end{aligned} \quad (2-44)$$

As condições da equação (2-44) parecem redundantes comparadas às exibidas anteriormente (eq. (2-38)~(2-40)), mas, são extremamente necessárias para compor o formalismo do modelo através de suas provas físico-matemáticas. Essas condições garantem que a densidade eletrônica seja uma função bem comportada, positiva, finita, e descreva corretamente os  $N$  elétrons de um sistema ( $N$ -representável).

As condições para que o problema da “ $v$ -representabilidade” de  $\rho'(\mathbf{r})$  seja contornado foram descritas em 1979 por Levy, através de um procedimento que ficou conhecido como *procura restrita de Levy*, que utiliza o princípio variacional e separa a equação (2-42) em duas partes: a primeira testará as funções de onda eletrônicas antissimétricas que irão minimizar os valores de  $F[\rho(\mathbf{r})]$ , obtendo assim um conjunto de funções densidade eletrônica ótimas; e a segunda utilizará destas densidades para minimizar os valores da energia total do sistema. Este procedimento é mostrado de forma resumida na equação (2-45). [58]

$$E_0 = \min_{\rho} \left[ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = \min_{\rho} E_v[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2-45)$$

Assim, enquanto as propostas de Gilbert descrevem uma forma de contornar os problemas de “ $N$ -representabilidade”, as propostas de Levy descrevem uma forma de contornar os problemas de “ $v$ -representabilidade”, visto que  $\rho(\mathbf{r})$  será obtida das funções de onda antissimétricas e com isso já produzirão um potencial externo fisicamente aceitável para um determinado sistema. Estas propostas complementam as ideias de Hohenberg e Kohn e acrescentam o conceito de que o estado fundamental possa ser degenerado. Contudo, esses conceitos apenas comprovam a existência de uma densidade eletrônica única que valida a existência da energia descrita como funcional dessa densidade, mas não fornecem um procedimento para que seus valores sejam obtidos de fato. [48]

## 6. As Equações de Kohn-Sham

Baseados nos teoremas anteriormente apresentados, Kohn e Sham desenvolveram as diretrizes para que uma solução analítica da energia total fosse encontrada. Expandindo os termos da equação (2-36), com o auxílio da equação (2-37) e das equações de Hartree-Fock (eq. (2-22) e (2-23)), a energia total do sistema pode ser reescrita na forma da equação (2-46). [56]

$$E_0 = T[\rho_0(\mathbf{r})] + K[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2-46)$$

$$E_0 = T[\rho_0(\mathbf{r})] + K[\rho_0(\mathbf{r})] + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Nesse caso o termo  $V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$  foi substituído pelos termos das interações de repulsão eletrônica  $J[\rho_0(\mathbf{r})]$  e pelo termo não clássico das interações de troca e correlação  $K[\rho_0(\mathbf{r})]$ .

Assim sendo, Kohn e Sham partem do pressuposto de que o termo da energia cinética  $T[\rho_0(\mathbf{r})]$  também pode ser separado em dois outros termos: um com forma analítica, contendo a energia cinética de um sistema de referência no qual os elétrons são não correlacionados  $T_{ref}[\rho_0(\mathbf{r})]$ , ou seja, não interagentes; e outro  $T_c[\rho_0(\mathbf{r})]$  contendo o resultado da diferença  $T - T_{ref}$ ; ambos possuindo a mesma densidade eletrônica. Por não possuírem forma analítica conhecida,  $T_c[\rho_0(\mathbf{r})]$  e  $K[\rho_0(\mathbf{r})]$  são contraídos em um único termo, formando um outro funcional conhecido como *funcional de troca e correlação*  $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ . Com isso a equação (2-46) pode ser reescrita na forma da equação (2-47).

$$E_0 = T_{ref}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2-47)$$

Com essas aproximações, a energia cinética total do sistema pode ser calculada com valores muito próximos aos valores reais, sendo que parte desta será calculada de maneira precisa e será somada à um valor de menor contribuição, fruto das interações não clássicas, que serão computadas através do termo do funcional de troca e correlação.

Pelo fato de se tratar de um sistema não interagente, os valores de  $T_{ref}[\rho_0(\mathbf{r})]$  podem ser obtidos através da soma das contribuições individuais da energia cinética oriundas de cada um dos N elétrons do sistema, obtidas a partir de suas respectivas funções spin-orbital que compõem um determinante de Slater (eq. (2-14)), mostrada na equação (2-48).

$$T_{ref}[\rho_0(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle \quad (2-48)$$

Nesse caso as funções  $\chi_i$  são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham sendo que, a função de onda eletrônica obtida através destes, é uma das soluções do hamiltoniano do sistema de referência definido pela equação (2-49).

$$\hat{H}_{ref} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{eff}(\mathbf{r}_i) \quad (2-49)$$

Onde  $V_{eff}(\mathbf{r})$  é conhecido como *potencial efetivo*. A escolha de  $V_{eff}(\mathbf{r})$  relaciona o sistema de referência com o sistema real estudado e é definido respeitando a condição (2-50) que estabelece que a densidade eletrônica do sistema de referência deve ser igual à do sistema real estudado.

$$\rho_{ref}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\chi_i|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2-50)$$

Assim a definição de  $V_{eff}(\mathbf{r})$  é determinada através do princípio variacional de forma a verificar as condições nas quais os orbitais  $\chi_i$  irão minimizar a energia total do sistema, mantendo as condições de ortonormalidade para estas funções e, como consequência deste processo, a equação (2-47) também é otimizada. Através deste procedimento são obtidas as equações de Kohn-Sham mostradas a seguir.

$$H^{KS} \chi_i = \varepsilon_i^{KS} \chi_i \quad (2-51)$$

$$H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2-52)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2-53)$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2-54)$$

Essas equações podem ser resolvidas através de um procedimento auto-consistente semelhante ao discutido na seção 3 deste capítulo, e assim, a energia total do sistema pode ser calculada pela equação (2-55).

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2-55)$$

Como dito anteriormente as equações de Kohn-Sham obtêm a energia total do sistema de maneira primorosamente exata, sendo que sua precisão é dependente da aproximação realizada para os termos não clássicos contidos no potencial de troca e correlação ( $V_{xc}$ ). A expressão analítica do funcional de troca e correlação ( $E_{xc}$ ) é desconhecida de forma que se tornam necessárias impor algumas condições físicas e matemáticas para obtê-la de modo aproximado.

## 7. Tipos de Funcionais de Troca e Correlação

Os funcionais de troca e correlação são concebidos partindo do pressuposto de que os elétrons de um sistema possam ser descritos como as partículas de um gás homogêneo, que se movimentam sob a influência de um potencial externo produzido pela distribuição de cargas positivas dos núcleos atômicos.

Nesse modelo, a eletroneutralidade do sistema permanece respeitada, uma vez que, os elétrons presentes no sistema sejam oriundos das espécies atômicas estudadas. Assim, esses elétrons podem ser descritos como uma distribuição uniforme de cargas negativas em uma determinada região. Essas considerações possibilitam a obtenção da forma dos potenciais de troca e correlação de maneira bastante precisa para este tipo de sistema, sendo mostrada na equação (2-56).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\xi_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2-56)$$

Essa equação representa um tipo de funcional que recebe a classificação de *Aproximação de Densidade Local* (do inglês: *Local Density Approximation - LDA*), no qual seu termo  $\xi_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , expressa a energia de troca e correlação de cada um dos elétrons que compõe um gás de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Esse termo, pode ser representado através de dois outros termos:  $\xi_x$  que representa a energia de troca e  $\xi_c$  que representa a energia de correlação eletrônica.

$$\xi_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \xi_x[\rho(\mathbf{r})] + \xi_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2-57)$$

Em 1930, Bloch e Dirac estudaram o termo de troca, deduzindo uma forma analítica para descrever a energia de troca dos entes de um gás de elétrons homogêneo, mostrado na equação (2-58). [59,60]

$$\xi_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2-58)$$

Diferente da energia de troca, a energia de correlação não possui forma analítica, mesmo quando as aproximações supracitadas são levadas em consideração. Foi então que em 1980, Ceperly e Alder publicaram seu trabalho com simulações de Monte-Carlo<sup>10</sup> para sistemas baseados no modelo de gás de elétrons homogêneo. Seus resultados, extremamente precisos permitiram que outros pesquisadores desenvolvessem diversos outros funcionais nos quais  $\xi_c$  possui uma forma analítica capaz de descrever o sistema estudado. [61]

Outro tipo de funcional são os classificados como *Aproximação da Densidade de Spin Local* (do inglês: *Local Spin-Density Approximation - LSD*), mostrado na equação (2-59). Esses funcionais são mais adequados para a descrição de sistemas não restritos (camada aberta) e são construídos fazendo-se a aproximação de que a densidade eletrônica total do sistema pode ser descrita através de duas outras densidades eletrônicas, cada uma contendo as informações dos spins ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) de seus respectivos conjuntos de elétrons.

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2-59)$$

Apesar de esses tipos de funcionais demonstrarem bons resultados para sistemas que apresentam maior uniformidade em sua densidade eletrônica total (como no caso da determinação das propriedades físico-químicas de metais), esse modelo demonstra muitos desvios quando aplicados a átomos e moléculas isoladas. A forma da densidade eletrônica nesse tipo de sistema é mais distorcida, sendo mais intensa principalmente nas regiões respectivas às interações interatômicas existentes, e menos intensa nas demais regiões que descrevem o volume total da espécie química estudada.

Outro tipo de funcional foi desenvolvido levando em consideração as nuances da densidade eletrônica em sistemas moleculares, através da descrição de um gradiente ( $\nabla\rho(\mathbf{r})$ )

---

<sup>10</sup> Esta é um tipo de metodologia estocástica computacional, baseada em um algoritmo capaz de gerar, a partir de uma amostragem aleatória, um conjunto de resultados possíveis para um evento incerto, associados à sua probabilidade de ocorrência.

da densidade eletrônica, distribuída sobre a região do espaço ocupada pela molécula. Assim, a não homogeneidade da densidade eletrônica real pode ser descrita através dos funcionais de *Aproximação do Gradiente Generalizado* (do inglês: *Generalized Gradient Approximation - GGA*), mostrado na equação (2-60).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int F_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-60)$$

Esses tipos de funcionais são os mais utilizados atualmente, e são diferenciados dependendo da forma na qual  $F_{xc}^{GGA}$  é definido. Esse termo também pode ser representado a partir de dois termos,  $F_x^{GGA}$  e  $F_c^{GGA}$  que expressam as contribuições das interações de troca e correlação separadamente.

Em geral, os funcionais são denominados através de uma sigla contendo uma forma contraída dos nomes de seus desenvolvedores, e caso estes tenham desenvolvido mais de um funcional, são adicionados os anos em que estes foram construídos como por exemplo, o funcional desenvolvido por Perdew et al. denominado PBE (sigla de Perdew-Burke-Ernzerhof), ou até mesmo o funcional PW91, desenvolvido por Perdew e Wang em 1991. [62,63]

Em alguns casos, também são consideradas as contribuições individuais no desenvolvimento de um funcional, como a combinação entre o funcional de troca desenvolvido por Becke e o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr que recebe o nome de BLYP. [64]

Existem também, os casos nos quais um termo de troca exato é trazido do método de Hartree-Fock e é incorporado aos funcionais da DFT, nessa categoria, estão contidos os chamados *funcionais híbridos*. A esse tipo de funcional também podem ser incorporados outros termos de troca e/ou correlação de outros tipos de funcionais DFT, a fim de obter-se resultados mais precisos, sendo que, cada um dos fragmentos recebem um fator que pondera a influência das partes no funcional resultante, como por exemplo o funcional B3LYP representado a seguir. [65]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSD} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (2-61)$$

Além dos termos já citados, nesse funcional:  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$ , e  $a_c = 0,81$ . Esses valores foram ajustados baseados nas entalpias de formação de moléculas pequenas;  $\Delta E_x^{B88}$  é um gradiente de correção para o funcional de troca proposto por Becke em 1988 (B88), e  $E_c^{VWN}$

é o termo de correlação do funcional do tipo LSD proposto por Vosko-Wilk-Nusair, em 1980. [66,67]

## 8. Conjunto de Funções de Base

Nas seções anteriores, foram discutidas diversas situações às quais metodologias descreviam as respectivas funções orbital e spin-orbital através de um conjunto de funções de base. A seguir, serão mostrados alguns tipos de funções de base que são comumente utilizadas nas metodologias supracitadas.

Um dos primeiros conjuntos de funções de base implementados na química computacional foram os *Orbitais Atômicos de Slater* (do inglês: *Slater Atomic Orbital - STO*) mostrado na equação (2-62).

$$S_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = A_{STO} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2-62)$$

Na equação,  $Y_l^m$  representa os harmônicos esféricos das funções orbital;  $A_{STO}$  é uma constante de normalização e  $\zeta$  é um parâmetro que irá assumir um valor arbitrário, sendo que esses índices sofrerão adequações para que possam descrever de maneira satisfatória os sistemas estudados.

Apesar de conterem uma grande flexibilidade, as funções do tipo STO demandam um alto custo computacional, principalmente quando comparadas às funções do tipo gaussiana (do inglês: *Gaussian Function - GF*), representadas na equação (2-63), que produzem integrais mais simples de se resolver.

$$G_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = A_{GF} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2-63)$$

Devido a melhoria na velocidade dos cálculos, as gaussianas são o tipo de funções de base mais utilizadas atualmente. O tipo de método aplicado para o uso destas funções é a descrição de uma determinada função orbital obtida através da combinação linear de um pequeno conjunto de gaussianas, como mostrado na equação (2-64).

$$\phi_i = \sum_u d_{ui} G_u \quad (2-64)$$

Onde,  $G_u$  são as funções gaussianas centradas sobre um determinado átomo, e  $d_{ui}$  são os coeficientes de contração dessas funções. Assim, esse tipo de conjunto de funções é chamado

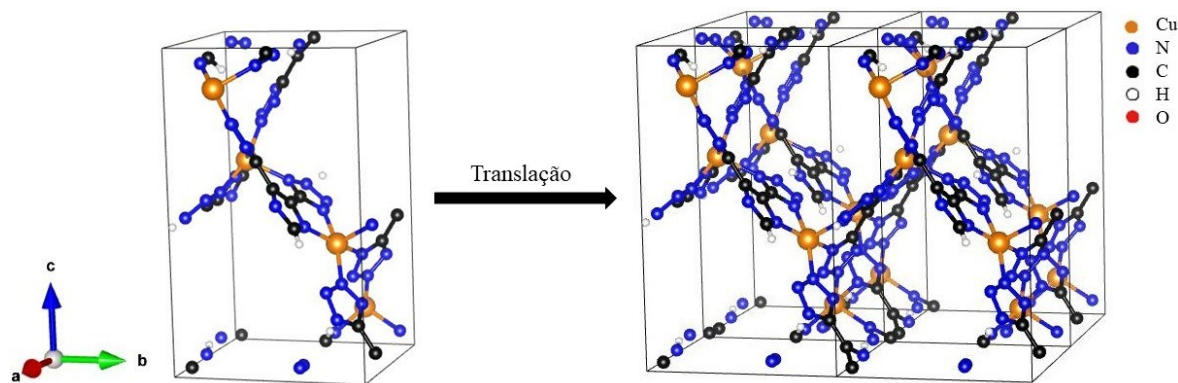
de *Gaussiana Contraída* (do inglês: *Contracted Gaussian-type Function - CGTF*). Além de melhorar a precisão dos resultados obtidos, esse tipo de função diminui ainda mais o custo computacional dos cálculos, uma vez que o número de parâmetros variacionais tende a ser diminuídos.

Cada orbital atômico pode ser representado por um conjunto de funções de base CGTF e, para aumentar ainda mais a precisão dos resultados obtidos, esse número ainda pode ser aumentado. Como exemplo, as funções de base *double-zeta* (DZ), que representam cada orbital como um conjunto de duas CGTF. Outro caso são as funções de base *split-valence* (SV), que usam uma CGTF para os orbitais atômicos de camada interna considerando-se que estes não participam ativamente das ligações químicas, e duas ou mais CGTF para os orbitais de valência. As SV's que utilizam duas CGTF's para os orbitais de valência recebem o nome de *valence double-zeta* (VDZ), as que utilizam três são chamadas de *valence triple-zeta* (VTZ), e assim sucessivamente.

## 9. Estudo de Sistemas Periódicos

Assim como outras metodologias, os estudos de sistemas em fase condensada, exigem aproximações que tornam possível sua realização e parte dessas aproximações são oriundas dos conceitos desenvolvidos na cristalografia. Dentre as propriedades dos sólidos cristalinos cita-se a periodicidade observada em sua estrutura. Além de ser um atributo utilizado para caracterizar experimentalmente essa classe de compostos, a periodicidade se torna muito conveniente na descrição matemática desses materiais, possibilitando que sua estrutura seja representada algebricamente.

Essa descrição pode ser realizada através de uma *célula unitária*, uma unidade de repetição que contém as informações do número de átomos e suas posições relativas aos *vetores de rede* que, por sua vez, são descritos em um sistema cartesiano juntamente com o ângulo observado entre eles. A Figura 2.2 representa a célula unitária da MOF URJC1 bem como algumas operações de translação desta, demonstrando assim, como a rede cristalina deste material pode ser representada. [68]



**Figura 2.2:** Representação de algumas das operações de translação para a célula unitária da MOF URJC1.

A periodicidade pode ser representada algebricamente por um espaço vetorial  $\{\mathbf{R}\}$ , composto por  $N$  vetores  $\mathbf{R}$  que representam cada uma das operações de translação, descrevendo apropriadamente a estrutura do sistema. A equação (2-65) mostra que a forma analítica de  $\mathbf{R}$  é resultante da combinação linear entre os vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  da célula unitária, sendo  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  números inteiros adequados para tal descrição.

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2-65)$$

Essas propriedades garantem que tanto as regiões do espaço ocupadas pelos átomos quanto os espaços vazios existentes na estrutura, sejam adequadamente descritas. Esse fato permite inferir, que duas partículas localizadas em dois pontos quaisquer do interior da estrutura do material, tal que, suas posições relativas sejam proporcionais a um determinado  $\mathbf{R}$ , estão sob a influência do mesmo ambiente químico, ou seja, pode-se dizer que as propriedades físico-químicas observadas nestes dois pontos são iguais. Essa aproximação é o conceito fundamental das *Condições de Contorno Periódicas* (do inglês: *Periodic Boundary Conditions*), utilizadas para obter-se as informações da energia eletrônica nesse tipo sistema, permitindo representar sua energia potencial em função do vetor  $\mathbf{R}$ , como mostrado na equação (2-66).

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2-66)$$

Com isso, os elétrons do sistema também podem ser representados através da periodicidade do sistema, já que, os elétrons localizados em regiões equivalentes da estrutura cristalina assumem as mesmas propriedades físico-químicas e podem ser descritos pela mesma função de onda. Esta descrição é realizada através da utilização do Teorema de Bloch, que demonstra uma solução analítica para a função de onda dos elétrons do sistema mostrada na equação (2-67). [38]

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2-67)$$

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2-68)$$

Onde  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  corresponde à uma onda plana, e  $u_k$  uma função de periodicidade da rede. Nesse caso  $\mathbf{k}$  são os vetores de onda utilizados para identificar as autofunções e seus autovalores associados, e são definidos a partir da combinação linear dos vetores primitivos do *espaço recíproco* da *rede de Bravais* apresentada pela estrutura do composto, ou seja,  $\mathbf{k}$  garante que as ondas planas tenham a mesma periodicidade que a estrutura do sólido cristalino.

Diferente dos sistemas moleculares, um sistema periódico possui um elevado número de elétrons e uma maior complexidade se tratando de seu ambiente químico. Esse fato faz com que a descrição da função de onda eletrônica do sistema através das funções de base supracitadas exija altíssimo custo computacional. Assim as ondas planas surgiram como alternativa viável, sendo implementadas nas metodologias anteriormente discutidas para descrever a função de onda eletrônica do sistema que é dada como uma expansão de ondas planas presentes na equação (2-69).

$$\Psi_k = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2-69)$$

## 10. Aspectos Teórico-Práticos

Nesse capítulo foram discutidos os conceitos fundamentais de algumas das metodologias teórico-computacionais que permitem calcular os valores de energias para os sistemas de interesse, possibilitando que as informações físicas, químicas e cinéticas a respeito das transformações envolvidas em suas reações, sejam previstas teoricamente. Na prática, esse estudo é realizado traçando-se um possível caminho para a reação estudada, propondo as estruturas dos reagentes; estados de transição; possíveis intermediários; e produtos formadas no meio reacional que serão elucidadas a partir das informações obtidas.

Os pacotes computacionais (*softwares*) que implementam essas metodologias são capazes de varrer uma região da Superfície de Energia Potencial (SEP) a partir das posições atômicas da estrutura investigada. As energias calculadas são utilizadas para a implementação de protocolos de otimização de estruturas, podendo esta corresponder a um ponto de máximo ou mínimo na SEP, onde os reagentes, produtos e intermediários de reação, correspondem aos

pontos de mínimo e os estados de transição, correspondem aos pontos de máximo da SEP. [69,70]

Além das energias eletrônicas, esses softwares são capazes de prever, a partir dos conceitos da *termodinâmica estatística*, as contribuições da energia térmica oriunda dos movimentos de translação, rotação e vibração dos átomos que compõem as estruturas das moléculas estudadas. Assim, suas energias livres de Gibbs ( $\Delta G$ ) podem ser calculadas através da equação (2-70).

$$\Delta G = \Delta E_{ele} + \Delta G_{term} \quad (2-70)$$

Onde  $\Delta E_{ele}$  é a contribuição da energia eletrônica somadas a  $\Delta G_{term}$  que se refere às contribuições das energias térmicas. Os valores de energia obtidos são comparados, permitindo que um perfil energético da reação seja traçado.

Os valores das energias livres de Gibbs referentes aos estados de transição envolvidos em uma reação correspondem às barreiras energéticas que devem ser superadas para que o processo ocorra e, a partir desses valores, a energia de ativação ( $E_a$ ) de um processo pode ser obtida. Esse estudo possibilita que a cinética da reação seja elucidada através das respectivas constantes de velocidade, que podem ser calculadas a partir da equação de Eyring, mostrada na equação (2-71). [29,70]

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-E_a/RT} \quad (2-71)$$

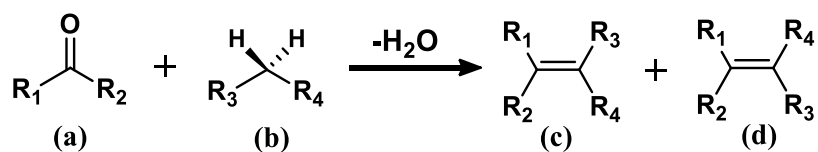
Onde,  $k(T)$  refere-se à constante de velocidade de reação em função da temperatura  $T$ ;  $k_B$  à constante de Boltzmann,  $h$  à constante de Planck e  $R$  à constante universal dos gases.

## Capítulo 3 :Resultados e Discussões

Alguns dos aspectos envolvidos na reação de condensação de Knoevenagel já foram mostrados na seção 4 do capítulo 1. Essa reação deu início a uma subárea da química conhecida como imínio-catálise, que possui como uma de suas principais características, o aumento da velocidade de determinadas reações através dos íons imínio formados no meio reacional, sendo esses capazes de atuar como catalisadores dessas reações. [41]

Alguns autores são taxativos em dizer que as reações que não são catalisadas na presença de íons imínio, não devem receber a denominação de condensação de Knoevenagel mas, principalmente na área de catálise, diversos trabalhos utilizam esta denominação para se referir às reações que utilizam os mesmos precursores e obtêm os mesmos produtos que uma reação catalisada via imínio, ou seja, em muitos casos as condições de reação utilizadas não serão iguais às classicamente propostas e, qualquer que seja a reação entre um grupo carbonílico **(a)** e um grupo metileno ácido **(b)**, formando uma ligação C-C, com eliminação de água, é frequentemente denominada como condensação de Knoevenagel pela comunidade científica. [37,71]

A forma geral desse tipo de reação é representada na Figura 3.1, onde **R<sub>1</sub>** e **R<sub>2</sub>** são grupos H e/ou cadeias carbônicas, **R<sub>3</sub>** e **R<sub>4</sub>** são grupos retiradores de elétrons e **(c)** e **(d)** são os possíveis produtos da reação. O produto obtido por essas reações pode se tratar de uma mistura racêmica dependendo da simetria das moléculas dos reagentes e das condições de reações impostas.

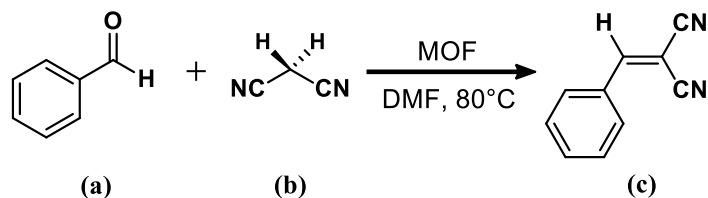


**Figura 3.1:** Representação generalizada de uma reação de condensação de Knoevenagel.

Para criar essa generalização foram escolhidos dois dos possíveis produtos obtidos pela condensação de Knoevenagel, para referenciar o perfil dos produtos obtidos nas reações que geralmente são utilizadas como padrão em estudos catalíticos. Sendo esse o foco deste trabalho, serão discutidos os aspectos físicos, químicos e cinéticos acerca desse tipo de reação.

A seção 4 do Capítulo 1 ressalta ainda que, a inspiração desse trabalho foi um artigo publicado em 2016 intitulado: *New URJC-1 Material with Remarkable Stability and Acid-Base*

*Catalytic Properties*, onde, Leo *et al.* utilizaram como um dos padrões para medir o poder catalítico de seu material, uma reação de condensação de Knoevenagel. Algumas das especificidades das reações descritas nesse artigo são representadas na Figura 3.2. [19]



**Figura 3.2:** Condensação de Knoevenagel entre (a) benzaldeído e (b) malononitrilo, produzindo (c) 2-benzilidenomalononitrilo.

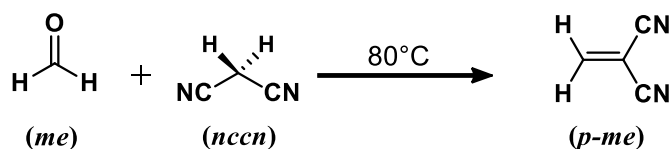
Em seu artigo Leo *et al.* informam que seus testes catalíticos prosseguiram da seguinte forma: 5,1 mmol de malononitrilo (b) e 48 mg do catalisador (MOF) foram adicionados a 10 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), à temperatura ambiente e sob agitação constante (700 rpm). A mistura foi aquecida até 80°C e, quando a temperatura do sistema se estabilizou, 5,1 mmol de benzaldeído (a) foram adicionados ao meio reacional. A conversão do benzaldeído foi monitorada em intervalos de 1h por cromatografia gasosa, equipada com detector por ionização de chama (do inglês: *Flame Ionization Detector - FID*), obtendo como produto o 2-benzilidenomalononitrilo (c).

A reação prossegiu durante 4h<sup>11</sup> sendo utilizada como um estudo comparativo da URJC-1 com outras duas MOF's. As atividades catalíticas desses compostos também foram comparadas a um branco, ou seja, uma reação com as mesmas condições, mas sem a presença de um catalisador.

### 1. Condensação de Knoevenagel, Estudos Preliminares.

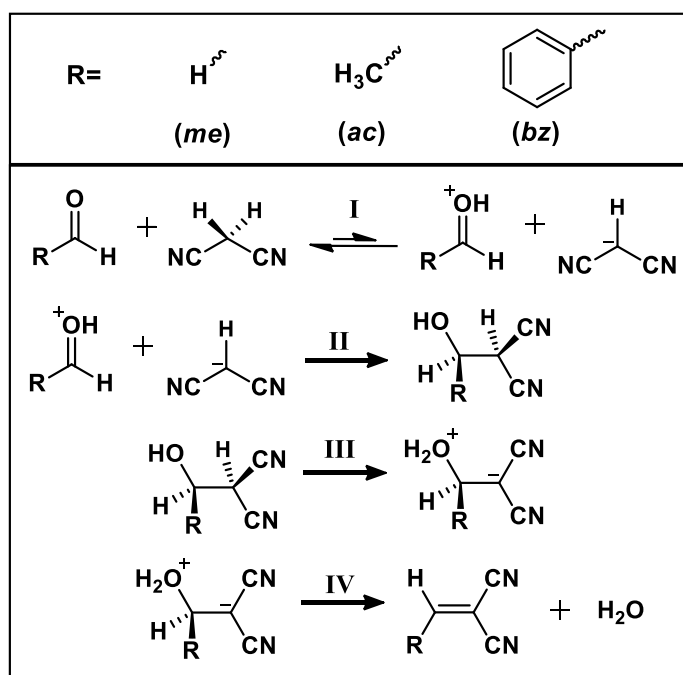
As investigações acerca das propriedades físico-químicas da condensação de Knoevenagel (CK) executada por Leo *at al.* se iniciaram a partir de uma proposta resumida do sistema, com a finalidade de simplificar os cálculos envolvidos na simulação. Com isso, foram testadas as possibilidades dos caminhos de reação para a CK entre o formaldeído (*me*) e malononitrilo (*nccn*) em fase gasosa à 80°C, sendo que nessa etapa, apenas as interações entre essas espécies foram levadas em consideração. A Figura 3.3 esboça o processo investigado.

<sup>11</sup>Na Figura 1.10 já foram exibidos os rendimentos de reação



**Figura 3.3:** Representação da reação entre *(me)* formaldeído e *(nccn)* malononitrilo, formando *(p-me)* 2-metilenomalononitrilo.

As estruturas dos reagentes e produtos da reação, bem como dos possíveis intermediários e estados de transição (TS), foram otimizadas com o auxílio do software ORCA versão 4.0.1, com def2-TZVP como o conjunto de funções de base escolhido juntamente com o funcional PBE, sendo esse o nível de cálculo adotado. Posteriormente, as energias das estruturas obtidas também foram calculadas utilizando-se outros dois métodos: B3LYP e MP2, afim de se verificar a exatidão das energias eletrônicas obtidas. O caminho testado para essa reação é demonstrado na Figura 3.4, sendo que esse caminho também foi posteriormente testado para as reações com acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) como precursores.



**Figura 3.4:** Mecanismo da CK entre aldeídos (*me*, *ac*, *bz*) e malononitrilo em fase gasosa à 80°C.

Nesse mecanismo, a etapa I representa um equilíbrio de desprotonação do malononitrilo realizada pelo aldeído que, tendo sua carboníla ativada estaria propenso a um ataque nucleofílico, mostrado na etapa II. Em seguida, as etapas III e IV, representam um rearranjo intramolecular do segundo hidrogênio do malononitrilo, seguido da desidratação da espécie formada, conduzindo à formação do produto da condensação.

As tabelas, a seguir, exibem as energias obtidas para os processos mostrados neste caminho de reação.

**Tabela 3.1:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de **CK** entre **formaldeído** e malononitrilo não catalisada.

<b>Mecanismo não catalisado (me)</b>				
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>		
		<b>PBE</b>	<b>B3LYP</b>	<b>MP2</b>
<b>I</b>	Desprotonação	<b>160,5</b>	<b>162,0</b>	<b>168,3</b>
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	-158,4	-154,9	-168,6
<b>III</b>	Rearranjo-H	60,1	65,6	69,7
<b>IV</b>	Desidratação	-62,4	-69,0	-69,2
	Global	-0,2	3,7	0,2

**Tabela 3.2:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de **CK** entre **acetaldeído** e malononitrilo não catalisada.

<b>Mecanismo não catalisado (ac)</b>				
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>		
		<b>PBE</b>	<b>B3LYP</b>	<b>MP2</b>
<b>I</b>	Desprotonação	<b>144,2</b>	<b>146,8</b>	<b>155,0</b>
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	-137,3	-135,0	-154,1
<b>III</b>	Rearranjo-H	64,7	65,1	74,7
<b>IV</b>	Desidratação	-67,7	-68,8	-72,5
	Global	3,9	8,1	3,1

**Tabela 3.3:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de CK entre **benzaldeído** e malononitrilo não catalisada.

<b>Mecanismo não catalisado (bz)</b>				
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>		
		<b>PBE</b>	<b>B3LYP</b>	<b>MP2</b>
<b>I</b>	Desprotonação	<b>128,2</b>	<b>130,7</b>	<b>142,1</b>
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	-115,0	-111,6	-135,5
<b>III</b>	Rearranjo-H	63,6	62,9	70,4
<b>IV</b>	Desidratação	-68,9	-69,8	-69,7
	Global	7,9	12,2	7,3

As reações para os diferentes aldeídos demonstraram um perfil energético parecido. Os valores de energia observados nas etapas **II** sugerem que estes processos se referem à formação dos possíveis intermediários das reações. As etapas **I** e **III** possuem valores de energia muito discrepantes das demais, indicando que as estruturas formadas nesses processos se referem aos possíveis estados de transição das reações, sendo **I** a etapa determinante do processo, já que possui o maior valor de  $\Delta G$ .

As energias obtidas para os processos globais indicam que essas reações seriam processos termodinamicamente desfavoráveis, mas, como dito anteriormente, as interações investigadas nesses casos foram simuladas em estado gasoso, ou seja, desprezando os efeitos de solvatação, que serão discutidos mais adiante.

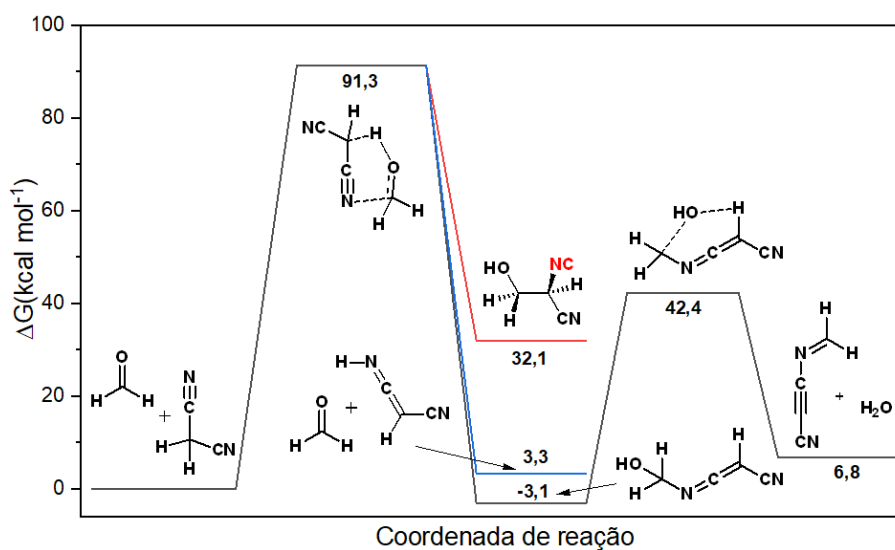
Com isso uma busca mais detalhada das estruturas dos TS's foi realizada, com o auxílio de um protocolo de cálculo de varredura de superfície relaxada (do inglês: *Relaxed Surface Scan - Scan*), que promove a aproximação das espécies atômicas que seriam responsáveis por formar ou romper as ligações químicas da(as) molécula(as) que faz(em) parte do possível TS, e, cada vez que a distância é alterada, são realizados os cálculos de otimização do sistema possibilitando que as variações da energia eletrônica total sejam obtidas em consequência dessa aproximação.

Este tipo de varredura permite que um perfil energético seja traçado em função da coordenada de reação e, dependendo de sua forma, pode-se concluir se a transformação estudada passa ou não por um TS. Assim, este protocolo funciona como um guia para a busca dos estados de transição, que uma vez encontrados, são otimizados e caracterizados através do

cálculo das frequências harmônicas de vibração (de valores imaginários) contidas na coordenada de reação.

As varreduras realizadas entre a aproximação do átomo de oxigênio do formaldeído e de um dos átomos de hidrogênio do malononitrilo, revelaram que o processo de desprotonação pode ocorrer através de um TS com uma energia relativa a  $39,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Mas simultaneamente a este processo, foi observado um ataque nucleofílico das nitrilas do malononitrilo ao carbono da carbonila do formaldeído e, por esse motivo, o TS teve uma energia muito mais baixa comparada as espécies mostradas na etapa **I**.

Essa interação poderia levar a outros produtos que não seriam os da **CK** e, na tentativa de se contornar esse obstáculo, os cálculos sucederam com a adição do método de solvatação implícita *conductor-like polarizable continuum model (CPCM)*, já que, uma vez solvatadas, as espécies carregadas poderiam ser melhor estabilizadas conduzindo ao produto de interesse. O solvente inserido foi o DMF, o mesmo utilizado por Leo *et al.* A energia relativa à etapa **I** diminuiu com essa modificação ( $91,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), mas ainda assim o comportamento nucleofílico das nitrilas foi observado gerando, inclusive, alguns intermediários isoméricos ao mostrado na etapa **II**. Como esses caminhos conduzem à formação de compostos mais estáveis nessas condições, essas reações competitivas são termodinamicamente mais favoráveis de ocorrer. A Figura 3.5 exibe algumas das estruturas bem como as energias relativas a estes processos.



**Figura 3.5:** Perfil energético das possíveis reações competitivas à CK.

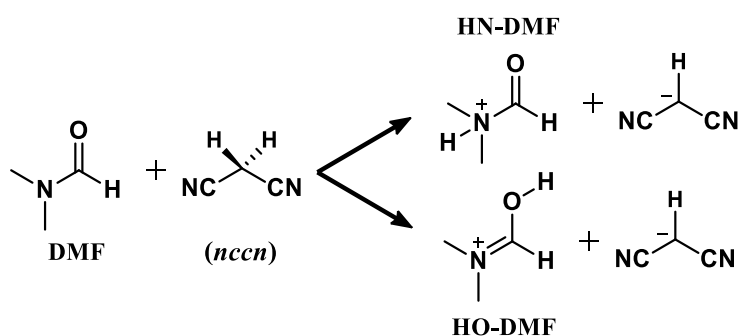
Estes resultados corroboram com a hipótese de que os catalisadores utilizados nesta reação não só aceleram o processo, mas também ajudam a conduzir a reação para a formação dos produtos desejados, ou seja, há também um aspecto de seletividade agregado às características destes compostos frente à CK.

## 2. Influências do Solvente na Condensação de Knoevenagel

A importância dos solventes para essa reação, também pode ser verificada através dos resultados obtidos em trabalhos teóricos e experimentais presentes na literatura. Alguns desses estudos mostram, inclusive, a participação ativa desses solventes na CK, sendo os que possuem maior polaridade, aqueles que apresentam maior capacidade de aumentar a cinética da reação. [72,73]

Deste modo, além da solvatação implícita foram testadas as possibilidades nas quais as moléculas do próprio solvente, no caso o DMF, interagem diretamente com o sistema promovendo a catálise da reação mostrada anteriormente na Figura 3.3, similar ao descrito por Dalessandro *et al.* [72].

Inicialmente foi realizado uma análise tanto das energias quanto da distribuição de cargas nas diferentes formas na qual uma molécula de DMF pode ser protonada. Por possuir um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio em sua estrutura, a molécula de DMF possuiria, a priori, dois sítios doadores de elétrons com a capacidade de abstrair o hidrogênio da molécula do malononitrilo, promovendo assim, a etapa I da reação mostrada na Figura 3.4. Os possíveis sítios básicos da molécula de DMF são mostrados na Figura 3.6.



**Figura 3.6:** Possíveis sítios básicos da molécula de DMF.

Nessa etapa, também foram calculadas as energias de solvatação ( $\Delta\Delta G_{sol}$ ) das espécies formadas, através da diferença dos valores de energia obtidos pelo protocolo CPCM ( $\Delta G$ ) e às obtidas em fase gasosa ( $\Delta G_{gas}$ ), como mostrado na equação (3-1).

$$\Delta\Delta G_{sol} = \Delta G - \Delta G_{gas} \quad (3-1)$$

Os valores de energia obtidos são representados na Tabela 3.4.

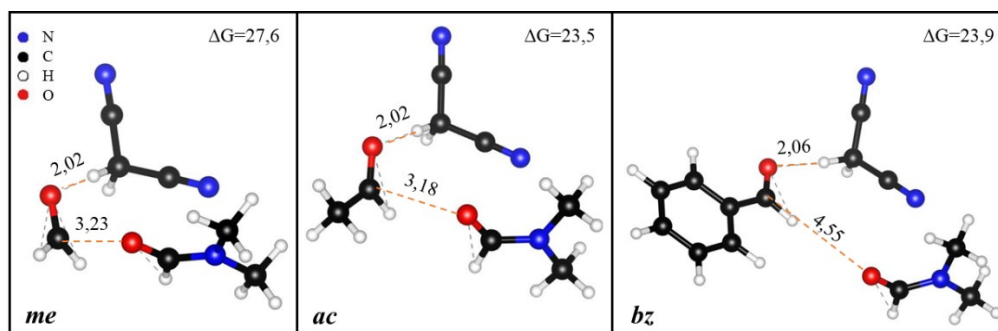
**Tabela 3.4:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), para o processo de desprotonação da molécula de malonitrilo pelos sítios básicos da molécula de DMF. ( $\Delta G$ 's em kcal mol<sup>-1</sup>)

Espécies Químicas	$\Delta G$	$\Delta G_{gas}$	$\Delta\Delta G_{sol}$
		<b>PBE</b>	
<b>HN-DMF</b>	52,1	78,04	-25,9
<b>HO-DMF</b>	<b>39,2</b>	65,1	-25,9
<b>B3LYP</b>			
<b>HN-DMF</b>	48,9	84,3	-35,5
<b>HO-DMF</b>	<b>35,9</b>	65,1	-29,2
<b>MP2</b>			
<b>HN-DMF</b>	51,6	87,7	-36,1
<b>HO-DMF</b>	<b>42,4</b>	90,5	-48,1

Além dos valores de energia, também foram analisadas as cargas de Mulliken dos sítios básicos das espécies formadas. As cargas observadas não sofreram grande variação na ausência ou na presença do método CPCM, sendo possível evidenciar um maior caráter nucleofílico dos átomos de oxigênio em ambas as espécies. No **HN-DMF** o átomo de oxigênio exibe um valor de -0,1546 de carga, enquanto o nitrogênio 0,0545. No **HO-DMF** o oxigênio exibe -0,2978 de carga, enquanto o nitrogênio 0,0968.

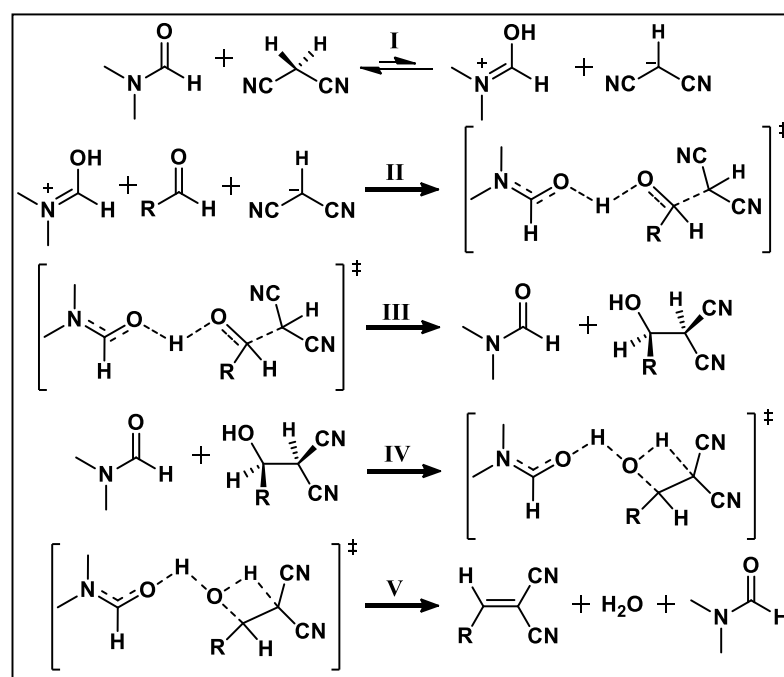
Esses resultados informam que o oxigênio da molécula de DMF tem maior probabilidade de realizar a etapa de desprotonação do malonitrilo, e pelo fato de se tratar do solvente da reação, as colisões entre as moléculas de DMF e malonitrilo ocorrem com maior frequência no meio reacional quando comparadas às colisões com as moléculas do aldeído.

Nessa etapa, também, ficou constatado que ao explicitar a molécula de DMF junto às estruturas dos precursores, as energias de interação obtidas são maiores que a dos reagentes isolados, indicando que inicialmente ocorre a formação de um complexo de interação entre essas espécies. Assim, o perfil energético das reações testadas foi baseado nas energias obtidas desta interação. A Figura 3.7 ilustra a formação dessas estruturas bem como a variação de energia em relação aos precursores isolados.



**Figura 3.7:** Complexos de interação formados entre os precursores e a molécula de DMF. As distâncias indicadas estão em Å e energias em kcal mol<sup>-1</sup>.

Com isso foram realizadas as simulações da **CK** com os oxigênios das moléculas de DMF interagindo com os reagentes como um nucleófilo. A Figura 3.8 ilustra uma proposta de mecanismo para essa reação, e dentre as rotas testadas, essa foi a que demonstrou o perfil energético mais favorável.



**Figura 3.8:** Mecanismo de reação de **CK** catalisada por DMF.

A etapa **I** refere-se ao equilíbrio de desprotonação do malononitrilo promovido pelo de DMF. O processo **II** ocorre através da ativação da carbonila do aldeído, promovida pelo **OH-DMF**, simultânea a um ataque nucleofílico (**III**), promovido pelo grupo metileno ativado à carbonila, formando um intermediário de reação. As etapas **IV** e **V** demonstram um processo de desidratação do composto intermediário, formando assim os produtos da reação. As energias

calculadas para os processos ( $\Delta G$ ), são exibidas nas tabelas que se seguem, junto às respectivas energias de solvatação das espécies ( $\Delta G_{\text{sol}}$ ).

**Tabela 3.5:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de CK entre **formaldeído** e malononitrilo **catalisada** por DMF.

<b>Mecanismo catalisado por DMF (me)</b>							
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>					
		<b>PBE</b>		<b>B3LYP</b>		<b>MP2</b>	
		<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>
<b>I</b>	Desprotonação	11,5	-37,3	8,5	-41,5	20,1	-59,6
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	9,0	-3,0	20,5	-3,2	1,6	-11,8
<b>III</b>	Intermediário	-36,6	-5,3	-42,7	-5,4	-39,7	-5,6
<b>IV</b>	Rearranjo-H	<b>29,5</b>	-9,1	<b>36,8</b>	-9,0	<b>38,5</b>	-8,5
<b>V</b>	Desidratação	-23,6	-3,8	-29,9	-1,7	-27,1	-1,4
	Global	-10,1		-6,8		-6,7	

**Tabela 3.6:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de CK entre **acetaldeído** e malononitrilo **catalisada** por DMF.

<b>Mecanismo catalisado por DMF (ac)</b>							
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>					
		<b>PBE</b>		<b>B3LYP</b>		<b>MP2</b>	
		<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>
<b>I</b>	Desprotonação	15,7	-35,9	13,0	-38,7	23,8	-40,6
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	16,1	-6,8	24,6	-6,7	13,6	-9,5
<b>III</b>	Intermediário	-30,7	-2,4	-35,0	-1,4	-29,9	-3,4
<b>IV</b>	Rearranjo-H	<b>23,8</b>	-5,2	<b>31,4</b>	-3,8	<b>34,1</b>	-5,2
<b>V</b>	Desidratação	-27,7	-2,6	-36,4	-1,7	-31,8	-3,0
	Global	-2,9		-2,4		-5,3	

**Tabela 3.7:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de **CK** entre **benzaldeído** e malononitrilo **catalisada** por **DMF**.

<b>Mecanismo catalisado por DMF (bz)</b>							
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>					
		<b>PBE</b>		<b>B3LYP</b>		<b>MP2</b>	
		<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>
<b>I</b>	Desprotonação	15,3	-35,2	13,6	-37,5	23,4	-38,6
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	12,7	-6,9	20,6	-5,4	11,1	-7,5
<b>III</b>	Intermediário	-21,2	-1,4	-25,1	0,2	-39,5	-1,3
<b>IV</b>	Rearranjo-H	<b>24,6</b>	-2,5	<b>32,1</b>	-0,5	<b>34,4</b>	-1,5
<b>V</b>	Desidratação	-31,6	-1,3	-40,9	0,3	-33,2	-0,5
	Global	-0,2		0,3		-4,0	

A partir da análise dos perfis energéticos dessas reações, conclui-se que as etapas **I** e **IV** são aquelas que possuem os maiores valores de energia associadas. Dessas duas etapas, **IV** é a que possui maior valor de energia, tratando-se da etapa determinante das velocidades dessas reações. Este fato pode ser evidenciado pelos valores das constantes de velocidade de reação, calculadas através da equação de Eyring (eq. (2-71)), exibidas na Tabela 3.8.

Vale ressaltar, que as energias referentes às etapas **I** para as reações dos três aldeídos possuem valores diferentes, pois, as contribuições energéticas de cada uma das respectivas moléculas dos aldeídos foram consideradas nos cálculos desse processo.

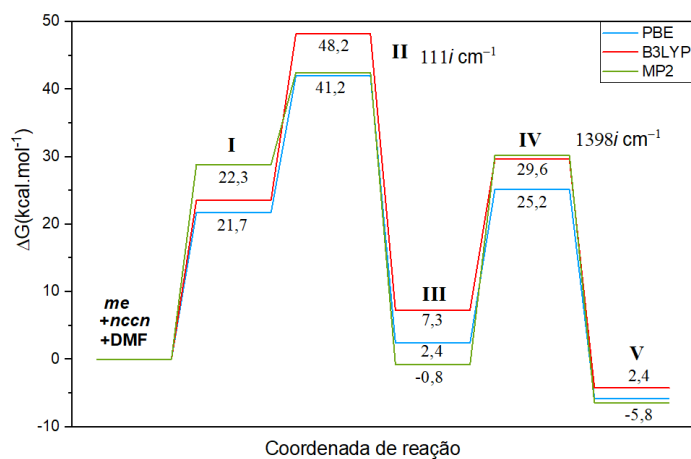
**Tabela 3.8:** Constantes de velocidade de reação da **CK** catalisada por **DMF**.

<b>Precursor</b>	<b>Etapa</b>	<b><math>k</math></b>		
		<b>PBE</b>	<b>B3LYP</b>	<b>MP2</b>
<i>me</i>		$3,9 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-11}$
<i>ac</i>	<b>IV</b>	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$5,9 \times 10^{-9}$
<i>bz</i>		$4,2 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-9}$

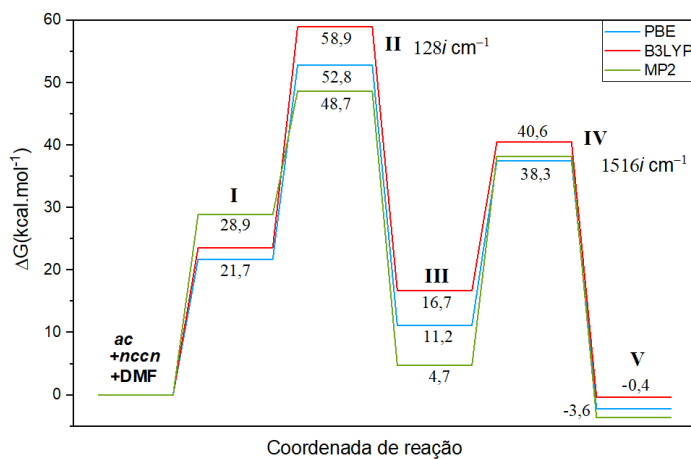
Os valores das constantes de velocidade informam que a reação de **CK** seria cineticamente mais favorável para o acetaldeído, seguido do benzaldeído, e por último para o formaldeído. As constantes de velocidade calculadas para o acetaldeído são muito próximas aos valores calculados para o benzaldeído, já o formaldeído apresentou uma diferença em torno de  $10^{-3}$  em relação aos outros aldeídos, o que significa que a **CK** seria 1000 vezes mais lenta para

o formaldeído em relação ao benzaldeído e acetaldeído. Essa discrepância pode ser explicada devido à natureza dos grupos substituintes de cada aldeído sendo que, a metila do acetaldeído, e a fenila do benzaldeído, poderiam ajudar a estabilizar as espécies formadas no caminho de reação por fenômenos de hiperconjugação e/ou com estruturas de deslocalização de elétrons.

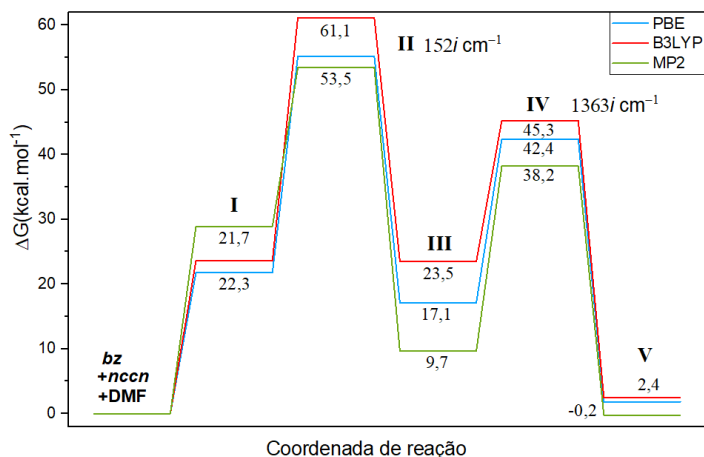
Os perfis energéticos calculados para as reações discutidas são exibidos nas figuras a seguir, bem como as energias observadas em cada processo explicitado na Figura 3.8.



**Figura 3.9:** Perfil energético da condensação de Knoevenagel catalisada por DMF, para **formaldeído**.



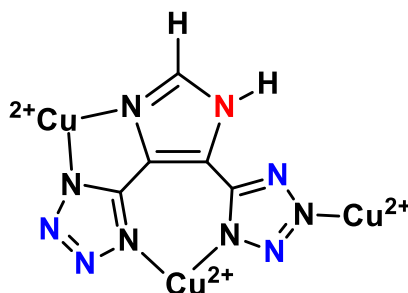
**Figura 3.10:** Perfil energético da condensação de Knoevenagel catalisada por DMF, para **acetaldeído**.



**Figura 3.11:** Perfil energético da condensação de Knoevenagel catalisada por DMF, para benzaldeído.

### 3. Condensação de Knoevenagel Catalisada por Aminas

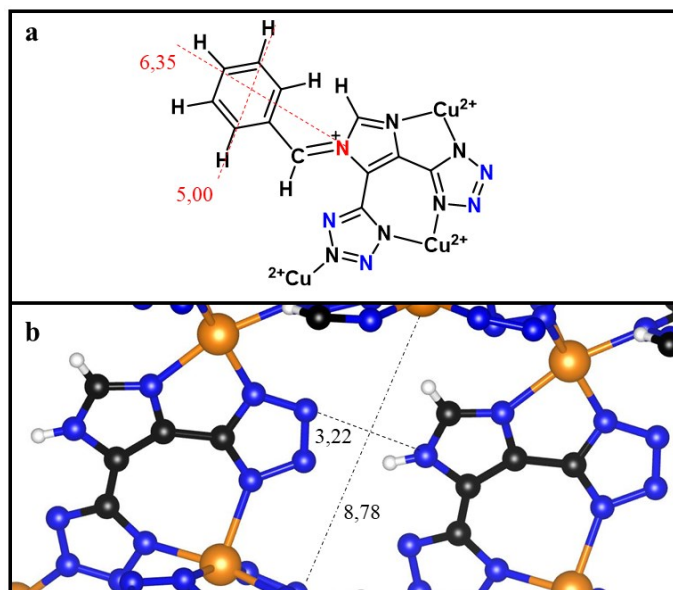
A URJC-1 é uma MOF formada a partir de íons Cu(II) e o ligante 1H-imidazol-4,5-tetrazol (HIT). A Figura 3.12 exibe a estrutura do HIT coordenada aos íons Cu(II).



**Figura 3.12:** Estrutura do ligante HIT coordenado.

Devido ao fato da estrutura desse ligante conter fragmentos de anéis imidazólicos, há a possibilidade que seus átomos de nitrogênio (em azul e vermelho) interajam com os precursores como um nucleófilo, ou até mesmo por um caminho de reação que contenha a formação de íons imínio.

A princípio, o nitrogênio destacado em vermelho poderia interagir com os precursores como uma amina secundária. Esse tipo de interação conduziria a formação de um íon imínio semelhante ao descrito por Dalessandro *et al.* [74], mas por impedimento espacial, a estrutura da URJC-1 não permite que este tipo de estrutura seja formada. Comparando-se as distancias, nota-se que área de superfície contida entre dois ligantes não é suficiente para que este íon imínio seja formado. A Figura 3.13 ilustra este fato.



**Figura 3.13:** Representação gráfica do impedimento espacial do (a) íon imínio em relação ao (b) poro da URJC1. As distâncias indicadas estão em Å.

Ainda assim, os nitrogênios destacados em azul, poderiam interagir com os precursores de maneira parecida à uma amina terciária. Para que essas interações fossem avaliadas, foram realizados os estudos da **CK** para os aldeídos na presença de uma amina terciária (em DMF a  $80^{\circ}\text{C}$ ), nesse caso, a trimetilamina. Os caminhos testados para essa reação são demonstrados pelas Figura 3.14 e Figura 3.15, a primeira (**Reação1**) representa a trimetilamina atuando como um nucleófilo (de forma parecida ao DMF), e a segunda (**Reação2**) representa um caminho com a formação dos íons imínio.

Classicamente os íons imínio são formados a partir de uma amina primária ou secundária, mas por uma questão de conveniência, essa nomenclatura também será atribuída aos íons formados com uma amina terciária nesse trabalho, como pode ser observado no processo **I** da Figura 3.15.

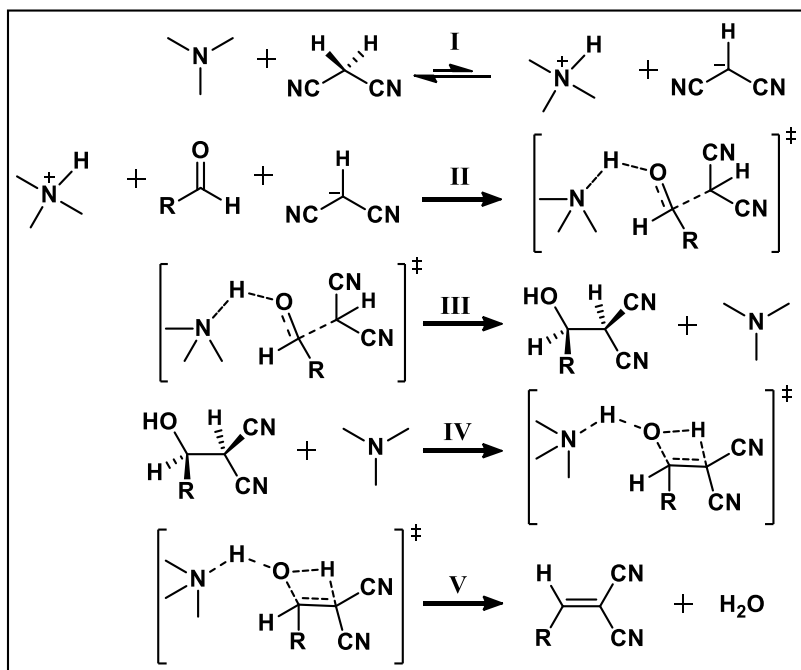


Figura 3.14: Condensação de Knoevenagel catalisada por trimetilamina, **Reação1**.

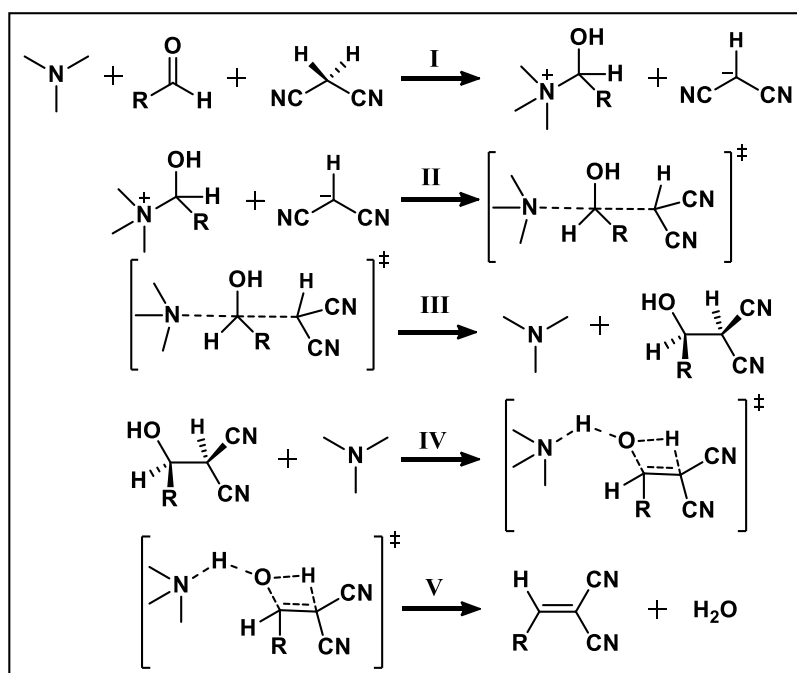


Figura 3.15: Condensação de Knoevenagel catalisada por trimetilamina, via íons imínio, **Reação2**.

As etapas da **Reação1** são descritas da mesma forma que na seção anterior para o mecanismo catalisado pelo DMF. No mecanismo da **Reação2**, a etapa **I** refere-se à formação do íon imínio, promovida pela trimetilamina através de um ataque nucleofílico à carbonila do aldeído, que estando ativada, promove a desprotonação do malononitrilo. Na etapa **II**, ocorre uma substituição nucleofílica de segunda ordem ( $S_{n2}$ ) realizada pelo grupo metileno ativado,

formando o intermediário da reação. Em seguida as etapas **IV** e **V** descrevem a desidratação do intermediário, conduzindo à formação dos produtos.

Diferente das reações já apresentadas no tópico anterior, essas reações foram testadas apenas no funcional PBE visto que, para esse sistema, esse nível de cálculo foi adequado o suficiente para observar as energias das transformações testadas, e comparado aos outros funcionais o PBE é o que possui menor custo computacional. Com isso as energias envolvidas dos processos da **Reação 1**, para cada um dos aldeídos, são mostradas na Tabela 3.9, bem como as energias de solvatação das espécies formadas. De maneira similar ao tratamento dado às reações com DMF, os valores exibidos foram calculados em relação aos respectivos complexos de interação dos precursores com a trimetilamina.

**Tabela 3.9:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de **CK** entre os aldeídos e malononitrilo catalisada por Trimetilamina (**Reação 1**).

		<b>Mecanismo da Reação 1</b>					
<b>Etapas</b>	<b>Processo</b>	$\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$					
		<i>me</i>		<i>Ac</i>		<i>bz</i>	
		$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$	$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$	$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$
<b>I</b>	Desprotonação	1,2	-75,2	3,2	-50,4	2,6	-50,5
<b>II</b>	Ataque Nucleofílico	-3,6	-32,9	-3,4	-8,0	11,4	-7,9
<b>III</b>	Intermediário	-17,0	-23,5	-4,7	2,4	-23,0	-1,8
<b>IV</b>	Rearranjo-H	<b>32,0</b>	-32,0	<b>18,6</b>	-5,4	<b>24,1</b>	-6,3
<b>V</b>	Desidratação	2,3	-24,4	-20,8	0,3	-18,2	-2,5
	Global	-9,3		-7,0		-3,1	

Através da análise dos valores de energias obtidos para as estruturas da **Reação 1** é possível de concluir-se que a etapa **IV** se refere à etapa lenta das reações, sendo esta, a etapa determinante para a cinética dessas. As constantes de velocidade de reação calculadas em relação a esses processos são exibidas na Tabela 3.10.

**Tabela 3.10:** Constantes de velocidade de reação da **CK** catalisada por Trimetilamina (**Reação 1**).

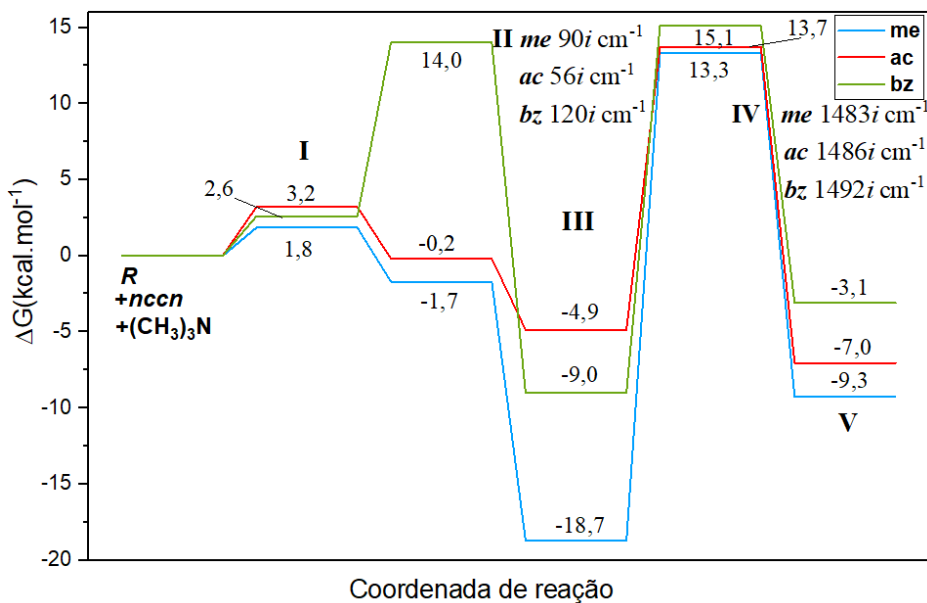
<b>Precursor</b>	<b>Etapas</b>	<b>k</b>
<i>Me</i>		$1,1 \times 10^{-7}$
<i>ac</i>	<b>IV</b>	$2,3 \times 10^1$
<i>bz</i>		$8,2 \times 10^{-3}$

As energias envolvidas dos processos da **Reação2**, para cada um dos aldeídos são mostradas na Tabela 3.11, bem como as energias de solvatação para as espécies formadas.

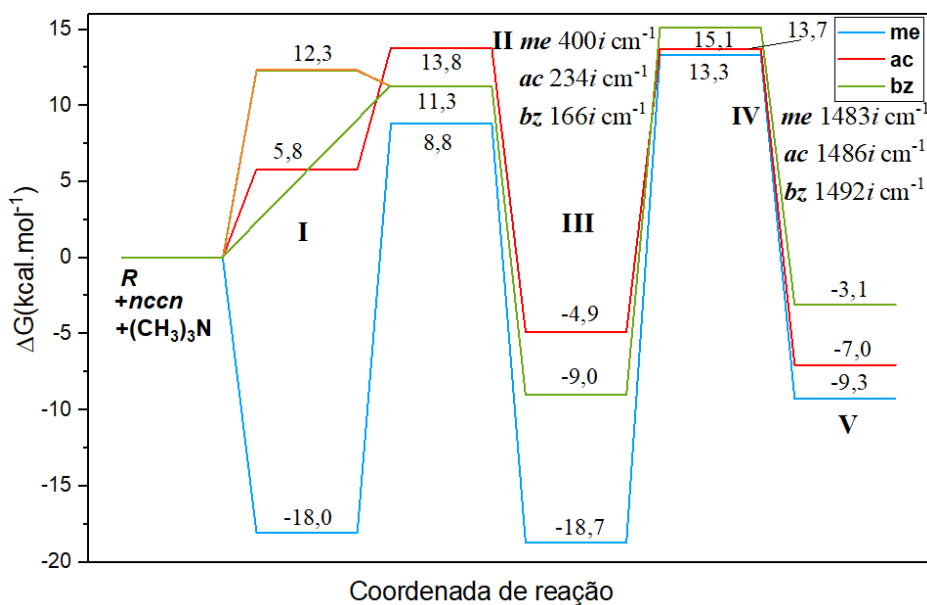
**Tabela 3.11:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de **CK** entre os aldeídos e malononitrilo **catalisada** por **Trimetilamina (Reação2)**.

<b>Mecanismo da Reação2</b>							
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>					
		<b><i>Me</i></b>		<b><i>Ac</i></b>		<b><i>bz</i></b>	
		<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>
<b>I</b>	Formação-imínio	-18,1	-23,1	5,8	-44,6	12,3	-44,2
<b>II</b>	$S_{\text{n}2}$	26,9	-10,4	8,0	-7,1	-1,0	-6,9
<b>III</b>	Intermediário	-27,5	0,6	-18,7	2,4	-20,3	-1,8
<b>IV</b>	Rearranjo-H	<b>32,0</b>	-32,0	<b>18,6</b>	-5,4	<b>24,1</b>	-6,3
<b>V</b>	Desidratação	2,3	-24,4	-20,8	0,3	-18,2	-2,5
	Global	-9,3		-7,0		-3,1	

Através da análise dos valores de energias obtidos para as estruturas da **Reação2** é possível de concluir-se que o processo **IV** refere-se à etapa lenta das reações. Como se trata do mesmo processo exibido pela **Reação1** as constantes de velocidade de reação seriam as mesmas exibidas na Tabela 3.10. Apesar dessa semelhança, o caminho preferencial para essas reações seria o referente à **Reação1**, visto que o perfil energético dos processos que antecedem a etapa **IV** é termodinamicamente mais favorável e, portanto, mais provável de ocorrer. Esse fato pode ser melhor observado na Figura 3.16 e na Figura 3.17, que exibem os perfis energéticos dos mecanismos testados.



**Figura 3.16:** Perfil energético do caminho testado na **Reação1**.



**Figura 3.17:** Perfil energético do caminho testado na **Reação2**.

Como pode ser observado na Figura 3.17 a **Reação2** para o benzaldeído, pode acontecer sem a formação de fato dos íons imínio pois, assim que formado (destacado em laranja), o ataque nucleofílico do grupo metileno ativado do malononitrilo pode ocorrer com uma barreira de energia menor. Mas ainda assim, a formação dos íons imínio poderia ser observada, visto que suas estruturas otimizadas não apresentam freqüências harmônicas de valores imaginários, ou seja, são estáveis, e sua formação pode ser tratada como um equilíbrio químico e não um estado de transição.

Vale ressaltar que apesar dos valores das constantes de velocidade de reação obtidos tanto para a **Reação1** quanto para a **Reação2** do formaldeído e do benzaldeído, apresentarem valores muito próximos às reações catalisadas pelo DMF – com exceção do acetaldeído, apresentando um aumento no fator de  $10^3$  –, é possível de se concluir que a amina seja o catalisador preferencial dessas reações, visto que, os valores de energia exibidos pelas estruturas formadas em cada processo das reações catalisadas pela trimetilamina, possuem menores valores de energia quando comparadas às observadas nos mecanismos catalisados por DMF. Esse fato pode ser observado quando são comparados os perfis energéticos mostrados na Figura 3.16 e na Figura 3.11, por exemplo.

Esses resultados reforçam a capacidade das aminas de catalisar a **CK**, além de indicarem os caminhos prováveis para as reações no *bulk* da URJC-1.

#### 4. Cálculos *Nudged Elastic Band* – NEB

Como mostrado experimentalmente por Ferreira *et al.* [73] a reação de condensação de Knoevenagel pode ser realizada entre o benzaldeído e malononitrilo, a 75°C sem a presença de um solvente, apesar de que nessas condições, a reação foi continuada durante um período de 9 horas até que fossem observadas a formação dos produtos<sup>12</sup>.

Dessa forma, com o intuito de investigar de maneira mais aprofundada o mecanismo da condensação de Knoevenagel não catalisada, foi adotada outra metodologia de cálculo para elucidar os estados de transição envolvidos nessas reações, chamada *Climbing Image Nudged Elastic Band (NEB-CI)*. [75]

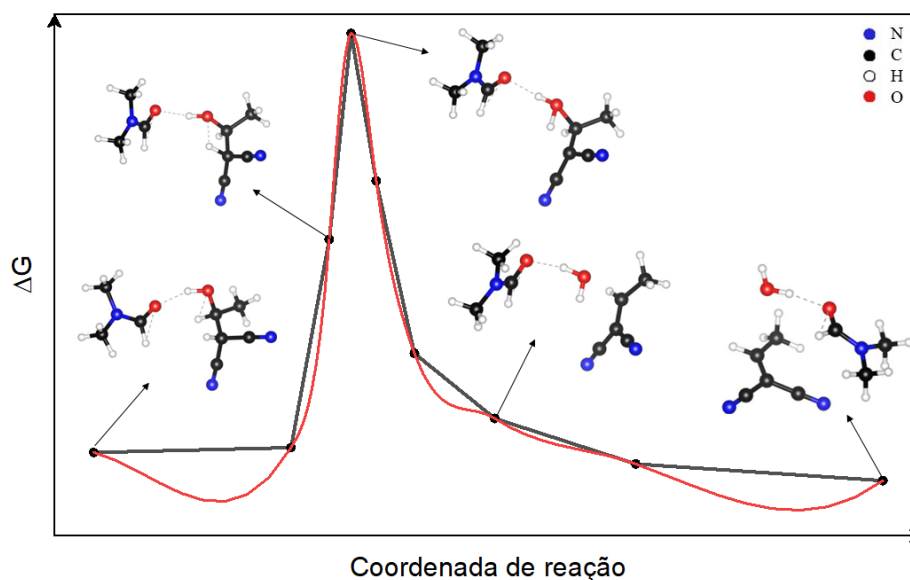
No método NEB-CI são informadas as estruturas, inicial e final, de um processo investigado; através das posições atômicas das estruturas informadas, são gerados um conjunto de estruturas (imagens) referente ao possível caminho realizado pelos átomos em relação à coordenada de reação. Cada uma das estruturas geradas possui seu próprio valor de energia associado, que corresponde a um ponto na Superfície de Energia Potencial (SEP) do caminho de reação estudado. A imagem que apresentar o maior valor de energia é selecionada para permanecer no topo da SEP inicial. As estruturas geradas são otimizadas até que descrevam o caminho de menor energia (do inglês: *Minimal Energy Path* - MEP). A estrutura que apresentou

---

<sup>12</sup> Os rendimentos desta reação não foram informados.

o maior valor de energia é atribuída como possível estado de transição, que depois é otimizado e caracterizado pelo cálculo de frequências harmônicas em relação à coordenada de reação.

A Figura 3.18 apresenta um dos exemplos de NEB realizados para a etapa IV da Figura 3.8 para o acetaldeído.



**Figura 3.18:** Representação gráfica de um cálculo NEB.

Como mostrado no trabalho de Panchenko *et al.* [76] a cinética da **CK** é melhorada quando se utiliza metanol (MeOH) como solvente na reação. Assim, com auxílio da metodologia NEB, duas outras reações foram simuladas considerando a influência implícita e explícita das interações do MeOH com os precursores. As reações não catalisadas, com e sem a interação do DMF também foram refeitas, visto que, a partir dessa etapa, o método CPCM foi substituído pelo Modelo de Solvatação Baseado na Densidade (do inglês: *Solvation Model based on Density - SMD*). O SMD insere os parâmetros da área de superfície ativa dos solventes, incluindo também outros aspectos como acidez e basicidade, melhorando assim a descrição da solvatação das espécies estudadas.

Os cálculos dessas reações foram realizados no programa Orca, versão 5.0.3, com PBE/def2-TZVP como nível de cálculo. As tabelas a seguir exibem as energias envolvidas nos processos investigados para reação não catalisada, já descritos na Figura 3.4, sem a influência direta dos solventes.

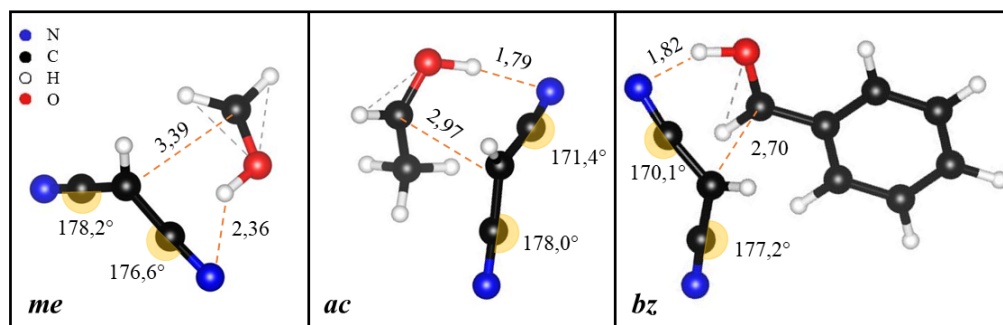
**Tabela 3.12:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de condensação de Knoevenagel entre os aldeídos e malononitrilo **não-catalisada** em DMF.

<b>Mecanismo não catalisado em DMF</b>							
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>					
		<b><i>Me</i></b>		<b><i>ac</i></b>		<b><i>bz</i></b>	
		<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>
<b>I</b>	Desprotonação	<b>41,8</b>	17,0	32,2	-9,3	21,4	-1,8
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	-49,7	-3,9	-30,7	-0,3	-17,6	-3,3
<b>III</b>	Rearranjo-H	36,0	-7,9	<b>34,5</b>	-7,4	<b>38,0</b>	-3,8
<b>IV</b>	Desidratação	-33,6	0,3	-38,3	0,2	-45,8	-4,9
	Global	-5,7		-2,2		-4,0	

**Tabela 3.13:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de condensação de Knoevenagel entre os aldeídos e malononitrilo **não-catalisada** em MeOH.

<b>Mecanismo não catalisado em MeOH</b>							
<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>					
		<b><i>Me</i></b>		<b><i>ac</i></b>		<b><i>bz</i></b>	
		<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>
<b>I</b>	Desprotonação	<b>36,5</b>	11,7	<b>43,3</b>	1,8	<b>34,7</b>	-5,0
<b>II</b>	Ataque nucleofílico	-46,8	-6,3	-44,8	-3,3	-31,7	-4,1
<b>III</b>	Rearranjo-H	33,8	-12,3	32,8	-12,1	33,2	-9,5
<b>IV</b>	Desidratação	-32,6	-3,1	-37,0	-3,3	-41,5	-6,1
	Global	-9,0		-5,7		-5,3	

A metodologia NEB permitiu que fossem encontrados estados de transição de menor energia para a etapa **I** quando comparados aos mostrados na seção 1, mas ainda assim o caráter nucleofílico dos átomos de nitrogênio do malononitrilo foram observados. Mas desta vez, a interação observada foi com o hidrogênio extraído pelo oxigênio do aldeído. Como pode ser observado na Figura 3.19.



**Figura 3.19:** Representação do comportamento nucleofílico das nitrilas do malononitrilo. As distancias indicadas estão em Å.

Esse comportamento é similar ao observado por Su e Kim [77] que descreveram, teoricamente, um equilíbrio de isomerização do malononitrilo que acontece competitivamente à sua desprotonação frente a diferentes aminas. Entretanto essa isomerização ocorre com barreiras de  $80 \text{ kcal mol}^{-1}$  (em DMSO,  $25^\circ\text{C}$ ), uma barreira energética muito superior que foi descrita para sua desprotonação neste mesmo trabalho ( $\sim 35,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

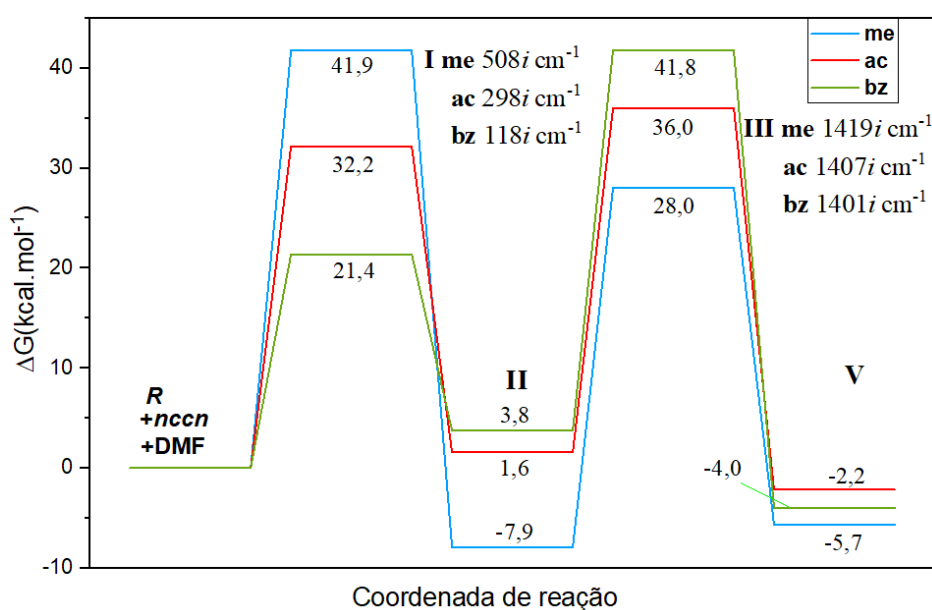
Analisando as energias das tabelas 3.12 e 3.13, é possível observar que o processo determinante para a velocidade das reações foi a desprotonação do malononitrilo, com exceção das reações para o acetaldeído e benzaldeído em DMF. Esta diferença pode ser explicada pelo fato do grupo metila do acetaldeído, e da fenila do benzaldeído, proporcionarem uma melhor estabilidade de carga ao sistema quando comparados ao formaldeído, fazendo com que a energia eletrônica calculada seja menor para essas espécies. Esse efeito não pode ser observado nas reações com o MeOH, o que pode ser explicado observando-se as energias de solvatação. Em geral os efeitos de solvatação do DMF favoreceram a diminuição das energias das espécies formadas no processo **I**, enquanto o MeOH favoreceu a ocorrência do processo **III**.

A partir desses resultados, os valores das constantes de velocidade de reação foram calculados para os sistemas supracitados, a partir das respectivas energias da etapa determinante de cada uma das reações, e são exibidos na Tabela 3.14.

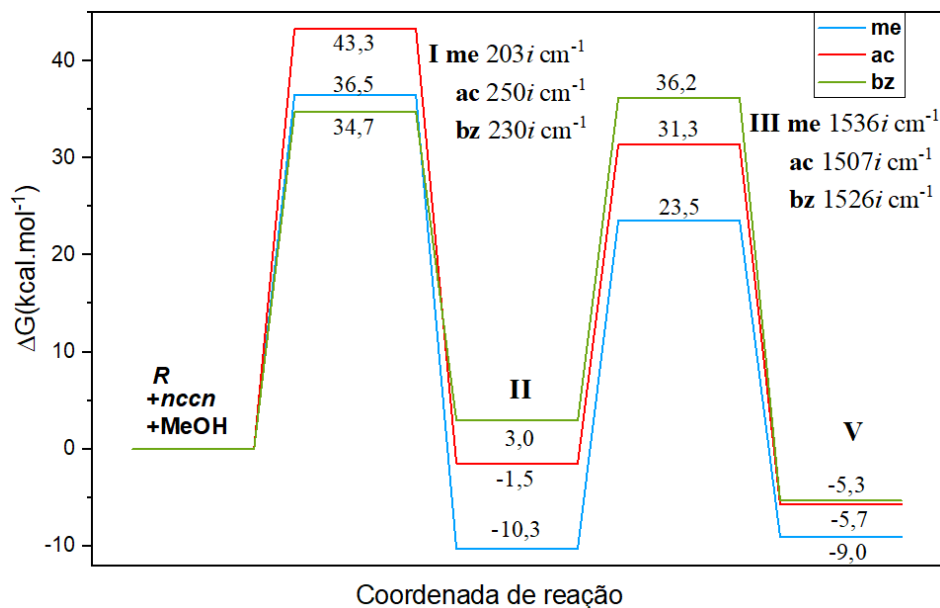
**Tabela 3.14:** Constantes de velocidade de reação da condensação de Knoevenagel catalisada por DMF.

Solvente	Etapa	k		
		<i>Me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>
DMF	I	$9,4 \times 10^{-14}$	-	-
	III	-	$2,3 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-11}$
MeOH	I	$1,8 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-14}$	$2,4 \times 10^{-9}$

De acordo com os dados contidos na tabela 3.14 é possível afirmar que as cinéticas das reações de **CK** para o benzaldeído e formaldeído seriam favorecidas utilizando-se o MeOH como solvente enquanto para o acetaldeído o DMF seria mais adequado. Utilizando os solventes adequados para cada sistema, ainda assim a reação do formaldeído seria 10 vezes mais lenta que a dos demais aldeídos, que teriam velocidades de reação praticamente iguais. O perfil energético para essas reações pode ser visualizado nas figuras 3.20 e 3.21.

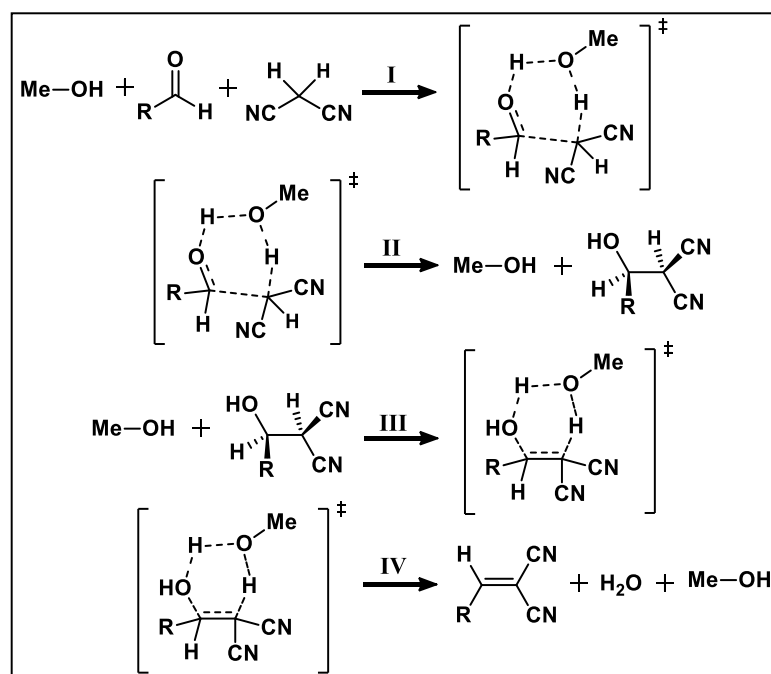


**Figura 3.20:** Reações de CK com influência implícita do DMF.



**Figura 3.21:** Reações de CK com influência implícita do MeOH.

A proposta de mecanismo de reação da CK para as simulações com DMF explícito, sucederam conforme a Figura 3.8, enquanto a Figura 3.22 mostra o caminho estudado para as reações com MeOH, semelhante ao proposto por Dalessandro *et al.* [74].



**Figura 3.22:** Proposta de mecanismo da CK catalisada por MeOH.

As energias obtidas para ambas as simulações são exibidas nas tabelas 3.15 e 3.16.

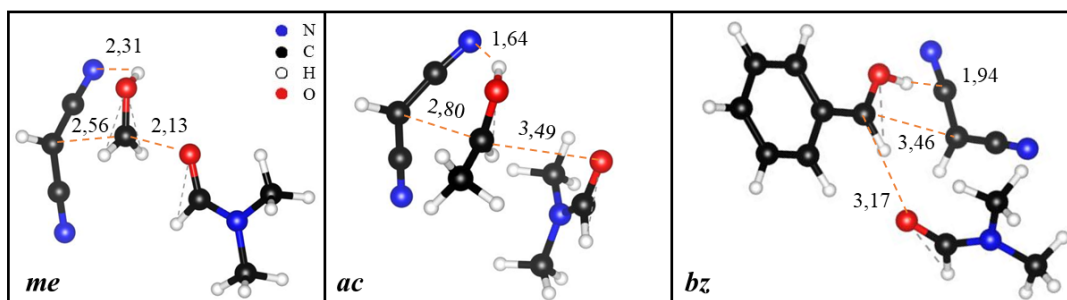
**Tabela 3.15:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para as reações de CK entre os aldeídos e malononitrilo catalisada por DMF.

Mecanismo catalisado por DMF							
Etapa	Processo	$\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$					
		<i>me</i>		<i>ac</i>		<i>bz</i>	
		$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$	$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$	$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$
I	Desprotonação + ataque nucleofílico	21,5	-2,9	<b>25,1</b>	-4,4	<b>27,9</b>	-6,0
II	Intermediário	-35,3	-4,3	-24,2	1,0	-23,0	-0,8
III	Rearranjo-H	<b>28,9</b>	-6,2	22,7	-4,0	25,3	-3,3
IV	Desidratação	-21,9	2,5	-26,1	2,3	-32,6	-1,5
	Global	-6,8		-2,5		-2,4	

**Tabela 3.16:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para as reações de CK entre os aldeídos e malononitrilo catalisada por MeOH.

Mecanismo catalisado por MeOH							
Etapa	Processo	$\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$					
		<i>me</i>		<i>ac</i>		<i>bz</i>	
		$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$	$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$	$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$
I	Desprotonação + ataque nucleofílico	<b>25,1</b>	-7,2	<b>35,9</b>	-3,2	<b>39,7</b>	-0,6
II	Intermediário	-38,9	-5,9	-35,6	0,7	-38,1	0,6
III	Rearranjo-H	19,0	-13,3	15,3	-10,2	18,2	-8,6
IV	Desidratação	-16,5	-1,4	-21,5	0,0	-24,5	2,5
	Global	-11,4		-5,9		-4,7	

Na Tabela 3.15 nota-se que a etapa I envolve dois processos, a desprotonação do malononitrilo e o ataque nucleofílico que conduz à formação do intermediário de reação. Isso se deve ao fato de que o primeiro TS mostrado para a reação catalisada por DMF na seção 2 (Figura 3.8) não foi observado nos cálculos NEB, sendo encontradas outras estruturas mostradas na Figura 3.23.



**Figura 3.23:** Estados de transição observados nos cálculos NEB para as reações de CK catalisadas por DMF.

A Figura 3.23 mostra que para os TSS obtidos, há uma interação das nitrilas do malononitrilo com o hidrogênio extraído, e outra da carbonila do DMF doando densidade eletrônica ao aldeído. Mesmo que a estrutura obtida para esses TSS sejam diferentes, esses resultados estão de acordo com os apresentados da seção 2, visto que, as energias obtidas para o processo **II** da Figura 3.8, são muito próximas dos valores obtidos para os TSS da Figura 3.23.

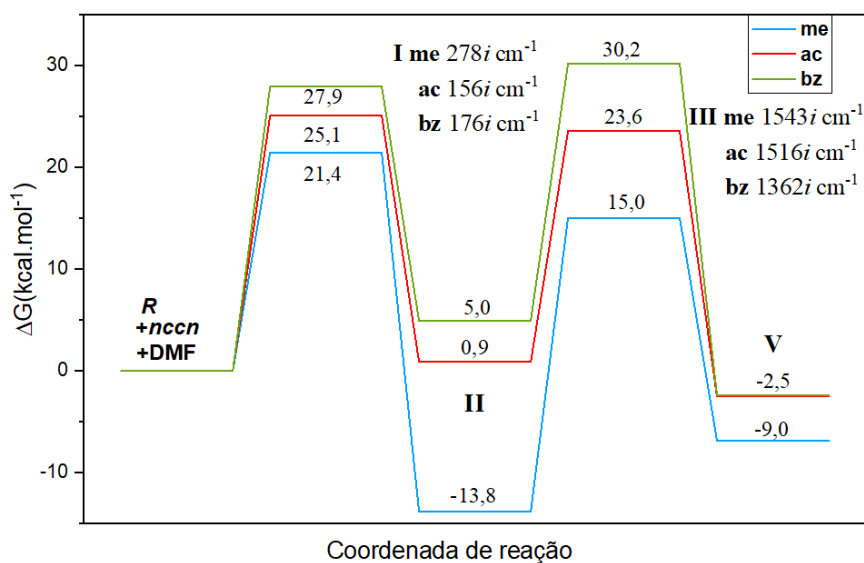
Analisando os valores de energia das tabelas é possível de se observar que o processo determinante para a velocidade de reação foi o ataque nucleofílico realizado pelo grupo metileno ativado do malononitrilo, com exceção da reação para o formaldeído catalisada por DMF. Assim, as constantes de velocidade de reação para os sistemas catalisados pelos solventes foram calculadas, e são exibidas na Tabela 3.17.

**Tabela 3.17:** Constantes de velocidade de reação da condensação de Knoevenagel catalisada pelos solventes.

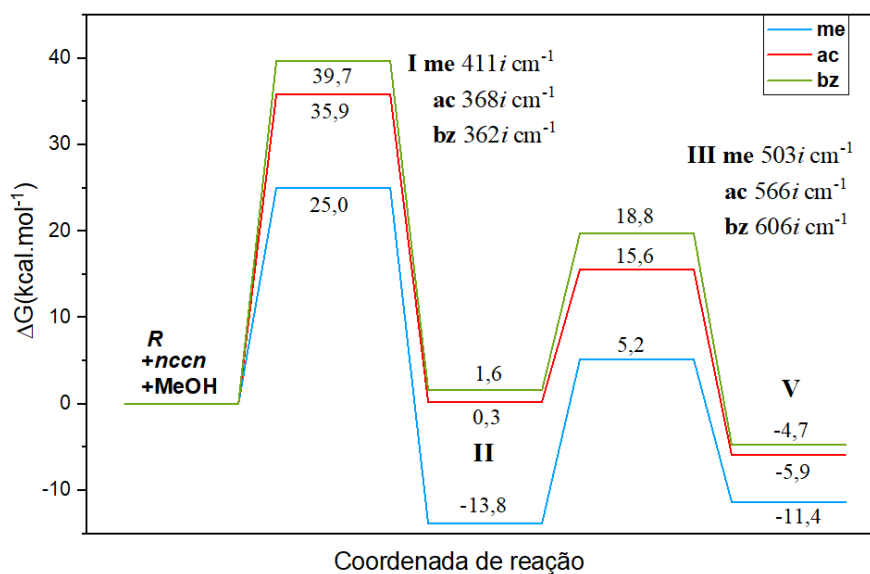
Solvente	Etapa	k		
		<i>me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>
DMF	I	-	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-5}$
	III	$9,1 \times 10^{-6}$	-	-
MeOH	I	$2,3 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-12}$

A partir dos valores da Tabela 3.17, pode-se concluir que as velocidades de reação para o formaldeído em MeOH e para o acetaldeído em DMF seriam praticamente iguais, sendo 100 vezes mais velozes que a reação do benzaldeído em DMF. Apesar disso, esses resultados reforçam ainda mais a importância da participação ativa dos solventes na CK, visto que, comparadas às reações com a influência implícita dos solventes, as velocidades de reação para o formaldeído, acetaldeído e benzaldeído seria em torno de  $10^7$ ,  $10^6$  e  $10^5$  vezes mais velozes com a participação ativa dos solventes, respectivamente.

Os perfis energéticos dessas reações são exibidos nas figuras 3.24 e 3.25.



**Figura 3.24:** Perfil energético das reações de CK catalisada por DMF.



**Figura 3.25:** Perfil energético das reações de CK catalisada por MeOH.

## 5. Estudos em fase condensada da URJC-1 Frente a Condensação de Knoevenagel

No trabalho experimental de Leo *et al.* [19], os aspectos estruturais da MOF URJC-1 foram elucidados com a técnica difração de raios X de monocristal. Os dados estruturais obtidos experimentalmente estão disponíveis no *Cambridge Crystallographic Data Centre* [23], e foram utilizados como ponto de partida para os estudos teóricos da URJC-1.

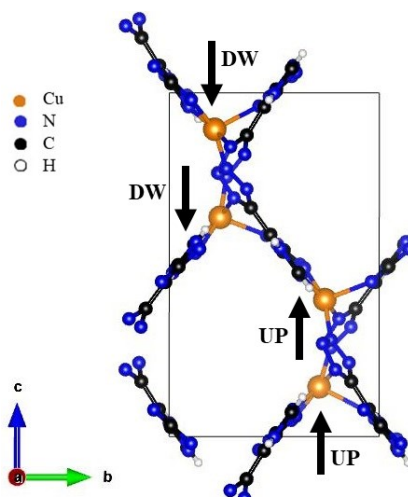
Os estudos das propriedades estruturais e eletrônicas da URJC-1 foram iniciados por Souza [78] e, a seguir, serão exibidos em linhas gerais alguns aspectos acerca desta investigação, realizada no pacote Quantum Espresso versão 6.2.1.

Inicialmente Souza [78] otimizou os parâmetros de cálculo partindo das coordenadas atômicas experimentais, empregando-se o funcional PBE/US e com um critério de convergência de 1mRy ( $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), concluindo-se que o melhor protocolo de cálculo para esse sistema, seria utilizando-se o valor de 40,0 Ry, para a energia cinética de corte ( $E_{cutwfc}$ ); 320,0 Ry, para a energia cinética de densidade de carga e potencial ( $E_{cutrho}$ ); e malha de pontos  $\mathbf{K}$ , 1x1x1.

Como destacado por De Lima [79], a inclusão de correções para efeitos de dispersão eletrônica nos cálculos DFT, é de grande importância para os estudos de adsorção de moléculas nas MOF's. Nesses sistemas a contribuição energética desses efeitos influenciam grande parte dos valores obtidos para as energias das interações adsorvente-adsorvato. Esses efeitos de dispersão são oriundos da correlação eletrônica e, como a DFT trata este parâmetro de forma aproximada, foi utilizado o método D3 de Grimme [80], para incluir as correções das interações de Van der Waals no modelo teórico.

A distribuição eletrônica observada para os íons Cu(II) ( $\text{Cu}:[\text{Ar}]3d^9$ ) que compõem a URJC-1, indicam a presença de um elétron desemparelhado nos orbitais  $e_g$  dessa espécie. Mediante este fato Souza [78] estudou as configurações de spin eletrônico possíveis para a estrutura da MOF. Das 16 configurações testadas, a que apresentou o menor valor de energia associado, foi àquela na qual os íons Cu(II) exibem comportamento antiferromagnético, ou seja, com os elétrons emparelhados; exibindo magnetização absoluta de  $4,5 \mu_B$  e magnetização total de zero magnétons de Bohr. A partir desses resultados, Souza [78] destaca a necessidade da inserção de uma outra correção ao modelo, chamada parâmetro de Hubbard, que acrescenta correlação eletrônica à cálculos DFT melhorando a descrição dos valores de energia e comportamento magnético para sistemas com forte correlação eletrônica.

A Figura 3.26 ilustra a configuração de spin de mais baixa energia obtida no modelo teórico da URJC-1.



**Figura 3.26:** Configuração de spin de mais baixa energia para o modelo teórico da URJC-1.

Souza [78] também estudou a descrição do modelo a partir de outros funcionais de troca e correlação, sendo estes: PBE-SOL, PW91, LDA e LDA-PZ com pseudopotenciais *ultrasoft* do banco de dados *Garrity-Bennett-Rabe-Vanderbilt (GBRV) Pseudopotential Library*. Nesse trabalho foi utilizado o protocolo de cálculo que melhor descreveu os parâmetros estruturais e eletrônicos da URJC-1, no pacote Quantum expresso 7.0.0, sendo explicitados Tabela 3.18.

**Tabela 3.18:** Parâmetros computacionais utilizados para os cálculos sob condições periódicas de contorno.

Parâmetro computacional	Ecutwfc	Ecutrho	Malha de pontos k	Degauss
Valor estabelecido	40 Ry	320 Ry	1x1x1	0,02 Ry

Os cálculos de otimização foram realizados com o funcional PBE e pseudo-potenciais do tipo *ultrasoft* (US), com critérios de convergência de  $10^{-6}$  Ry, utilizando o algoritmo BFGS para a otimização das posições atômicas. As correções para os efeitos de dispersão também foram utilizadas, tanto o método D3 de Grimme; quanto os parâmetros de Hubbard, com valores de 10,9 eV para  $U_{\text{eff}}$  e 0 eV para  $J$ , referentes às correções dos termos de correlação e troca respectivamente.

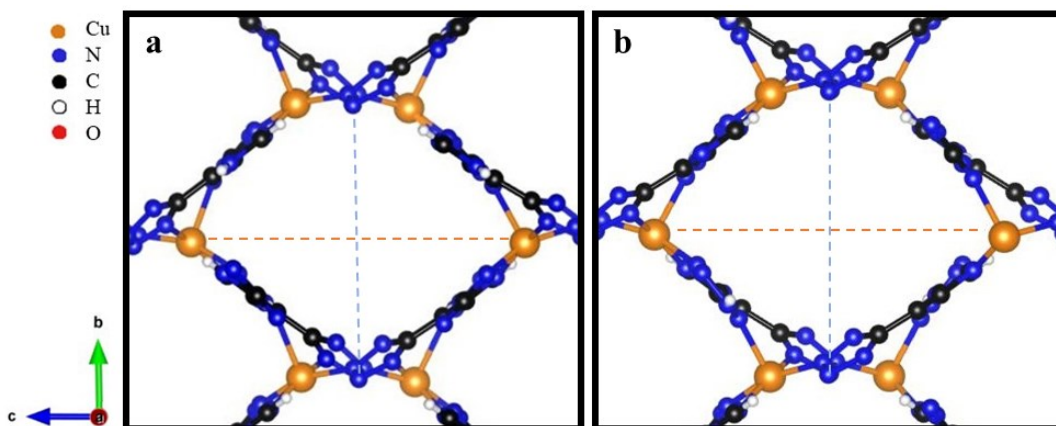
A Tabela 3.19 mostra os valores dos parâmetros de rede, bem como as posições atômicas, em Å, das espécies mais determinantes para a estrutura da URJC-1 obtidos teoricamente, comparadas aos valores experimentais.

**Tabela 3.19:** Comparação entre os parâmetros estruturais da URJC-1 obtidos teórica e experimentalmente. Os valores entre parênteses representam os erros relativos percentuais.

		Teórico	Experimental
Parâmetros de rede	a/Å	8,591(0,8)	8,658
	b/Å	9,142(1,0)	9,048
	c/Å	14,964(0,2)	14,997
	Volume/Å	1175,343(0,1)	1174,786
Comprimentos de ligação/Å	Cu-N <sub>eq</sub>	2,069(0,2)	2,074
		2,027(0,2)	2,031
		2,004(0,1)	2,003
		1,986(0,6)	1,998
	Cu-N <sub>ax</sub>	2,248(3,5)	2,171
Dimensão do poro/Å	Cu-Cu	11,987(0,3)	12,019
	N-N	9,142(1,0)	9,048

Os valores de erro relativo percentuais presentes na tabela representam a precisão do modelo teórico estudado, sendo este adotado como ponto de partida para o estudo das energias de adsorção das espécies envolvidas nas CKs estudadas. Vale ressaltar que, das distâncias de ligação Cu-N obtidas teoricamente, já se esperava um maior valor de desvio para a ligação axial, visto que os íons Cu(II) frequentemente exibem um comportamento chamado efeito *Jahn Teller*, referente a um alongamento das distâncias de ligação sobre o eixo z, causada pela quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  do centro metálico.

A Figura 3.27 exibe uma representação gráfica das estruturas da URJC-1 obtidas teoricamente e experimentalmente, e mostra como foram medidas as dimensões do poro da MOF.

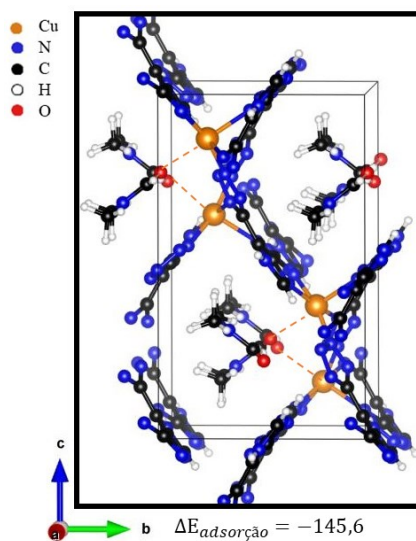


**Figura 3.27:** Comparação visual entre as estruturas da URJC-1 obtidas teoricamente (a) e experimentalmente (b). As distâncias Cu-Cu e N-N, são indicadas pela linha tracejada laranja e azul, respectivamente.

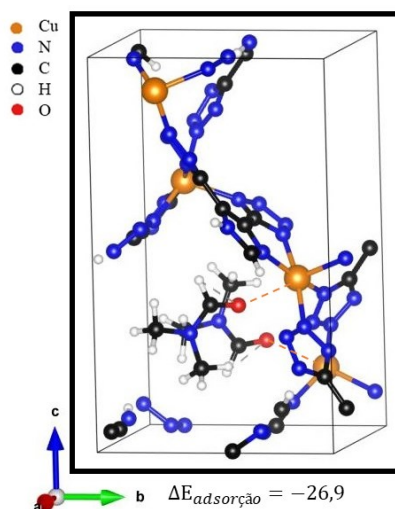
Os dados experimentais reportados por Leo *et al.* [19], descrevem que a estrutura caracterizada da URJC-1, possui moléculas de DMF no interior de seus poros coordenados aos íons Cu(II), com distância de ligação de 2,340(2) Å. Na tentativa de reproduzir este dado experimental, os primeiros cálculos de adsorção foram realizados para o DMF, sendo as posições atômicas obtidas experimentalmente utilizadas como referência para a estrutura inicial dos cálculos de otimização. As estruturas obtidas teoricamente são exibidas a seguir, juntamente com suas energias de adsorção, calculadas através da equação (3-2), em kcal mol<sup>-1</sup>.

$$\Delta E_{\text{adsorção}} = E_{\text{MOF}+\eta\text{Adsorvato}} - E_{\text{MOF}} - \eta E_{\text{Adsorvato}} \quad (3-2)$$

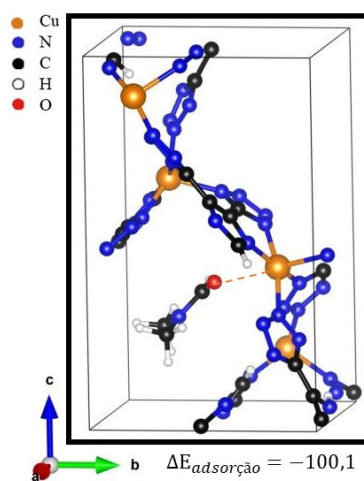
Onde o primeiro termo da direita refere-se a energia calculada para as estruturas da URJC-1 com as moléculas adsorvidas em seus poros; o segundo, refere-se à energia calculada para a estrutura da MOF sem quaisquer adsorvato; e o terceiro, refere-se à energia calculada para a molécula adsorvida isolada, multiplicada por  $\eta$ , que corresponde ao número daquela espécie adsorvida no poro da MOF. Vale ressaltar que estas simulações são realizadas com a aproximação das condições de contorno periódicas, e não consideram as contribuições energéticas dos movimentos de vibração, rotação ou translação molecular, ou seja, é como se o sistema estivesse estático (0 K), assim as energias calculadas correspondem aos estados eletrônicos das estruturas modeladas.



**Figura 3.28:**  $\eta = 4$  moléculas de DMF adsorvidas na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.



**Figura 3.29:**  $\eta = 2$  moléculas de DMF adsorvidas na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.



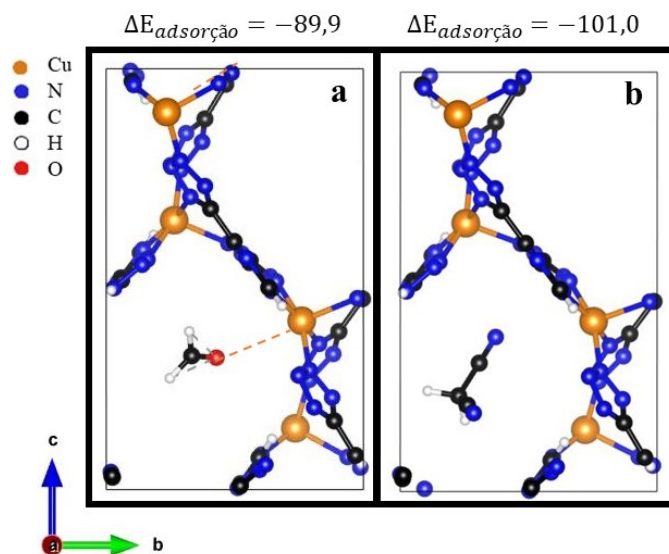
**Figura 3.30:**  $\eta = 1$  moléculas de DMF adsorvidas na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.

A estrutura da Figura 3.28 é uma tentativa de se reproduzir diretamente os dados experimentais, sendo uma estrutura otimizada a partir das posições atômicas obtidas experimentalmente. Já as estruturas da Figura 3.29 e da Figura 3.30 são aproximações feitas com o intuito de se verificar a influência do número de moléculas de DMF adsorvidas sobre as energias e as posições atômicas obtidas teoricamente.

As distâncias de ligação obtidas para a interação Cu-O das estruturas exibidas, foram de 2,709, 2,563 e 2,542 Å; apresentando erros relativos percentuais de 15%, 10% e 9%, respectivamente. Apesar das distâncias de ligação não serem descritas pelo modelo, observa-se que as energias de adsorção calculadas puderam prever que, de fato, a adsorção das moléculas de DMF no interior da URJC-1 é um processo termodinamicamente favorável.

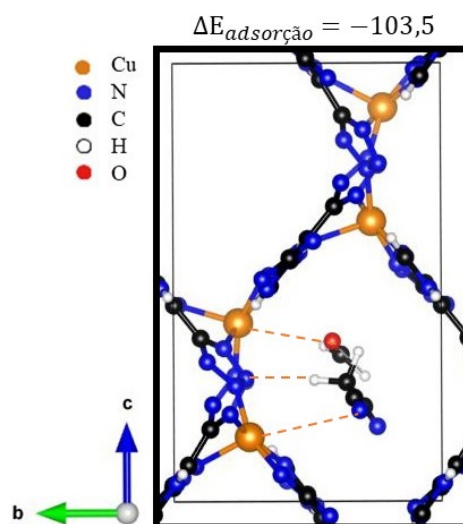
Assim como os aldeídos estudados, as moléculas de DMF possuem um grupo carbonílico em sua estrutura. Devido a esta semelhança a posição atômica do oxigênio do DMF serviu de referência para uma estrutura inicial dos cálculos de otimização para os sistemas dos aldeídos adsorvidos na URJC-1. Essa escolha foi feita baseada na possibilidade de que os íons Cu(II) poderiam ativar a carbonila do aldeído, fazendo papel de um sítio ácido para catalisar as reações de **CK**.

Os estudos em fase condensada para as reações de **CK** se iniciaram com o formaldeído. Por se tratar de um sistema mais simples, o custo computacional do estudo dos processos envolvidos nas reações desse substrato é menor comparados aos outros aldeídos. As estruturas otimizadas para esses sistemas são exibidas nas figuras 3.29 a 3.32.



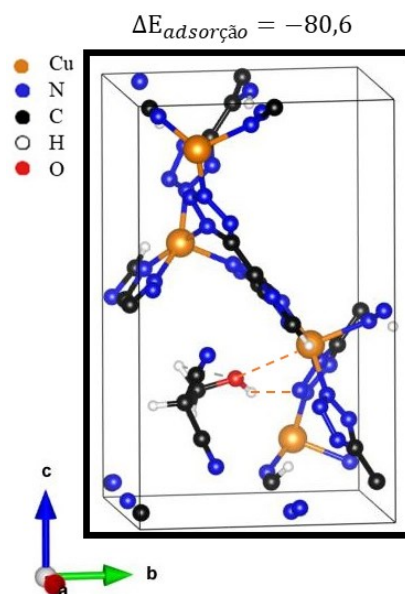
**Figura 3.31:** Adsorção do formaldeído (a) e do malononitrilo (b) na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.

A distância observada para interação Cu-O nessa estrutura é de 3,325 Å.



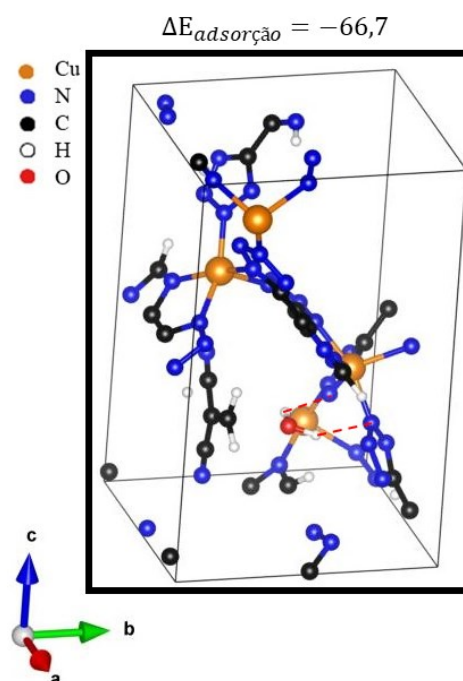
**Figura 3.32:** Adsorção do formaldeído junto ao malononitrilo na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.

As distâncias das interações Cu-O, Cu-NC e H-N nessa estrutura são de 3,272; 3,926 e 2,363 Å, respectivamente.



**Figura 3.33:** Adsorção do intermediário de reação na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.

As distâncias das interações Cu-O e H-N nessa estrutura são de 2,987 e 1,941 Å, respectivamente.



**Figura 3.34:** Adsorção do produto de reação na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.

As distâncias das interações H-N nessa estrutura são de 1,993 e 2,155 Å.

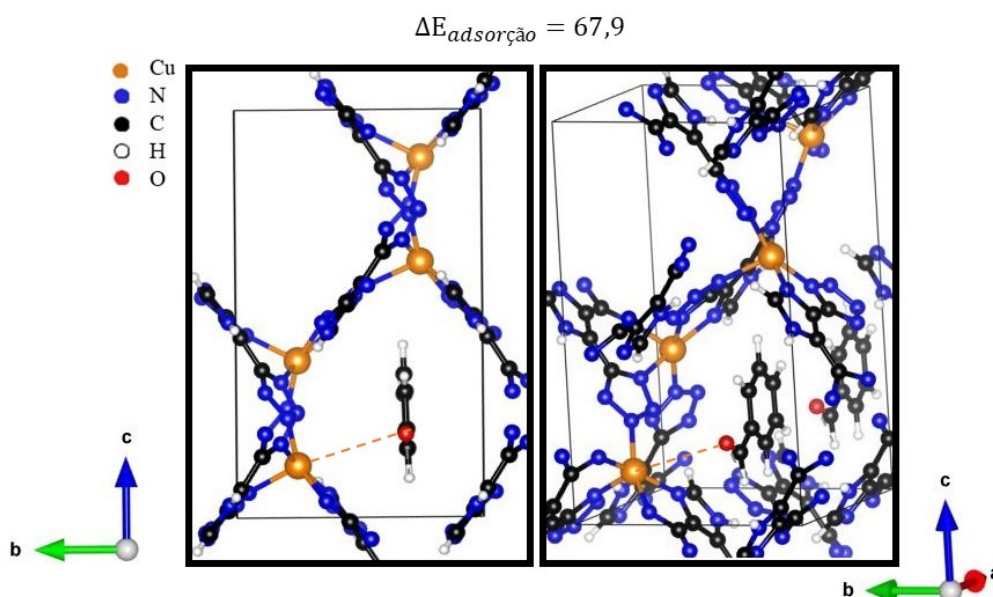
As energias de adsorção observadas para as estruturas referentes aos reagentes, intermediários e produtos, sugerem que os processos envolvidos na reação de CK ocorrida em

*bulk*, poderiam ser favorecidos através da maior estabilidade eletrônica adquirida através da densidade eletrônica existente no interior dos poros da URJC-1.

As interações Cu-O são tão longas quanto as observadas nos cálculos de otimização para o DMF, indicando que o oxigênio do formaldeído não estaria de fato ligado ao sítio ácido de Cu(II), sendo esta interação apenas uma contribuição de densidade eletrônica para os possíveis íons formados no caminho da reação de **CK** desse sistema. As distancias observadas para as interações H-N, contêm valores próximos às típicas ligações de hidrogênio (entre 1,8 Å e 3 Å), como mostrado por Gonçalves [81].

Na tentativa de elucidar os processos envolvidos na **CK** no *bulk* da URJC-1, foram realizados os cálculos NEB para a reação do formaldeído, mas as tentativas foram infrutíferas. Devido os íons Cu(II) possuírem um elétron desemparelhado, há uma variação expressiva da magnetização, total e absoluta, das estruturas a serem otimizadas correspondente as SEPs dos processos envolvidos, impossibilitando com que os cálculos atinjam o limite de convergência adequado para descrever o sistema.

A estrutura obtida para o estudo da adsorção do benzaldeído na URJC-1 é exibido na Figura 3.35.

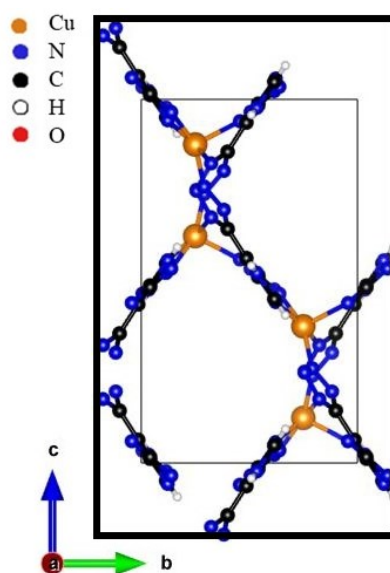


**Figura 3.35:** Adsorção do benzaldeído na URJC-1.  $\Delta E$  em kcal mol<sup>-1</sup>.

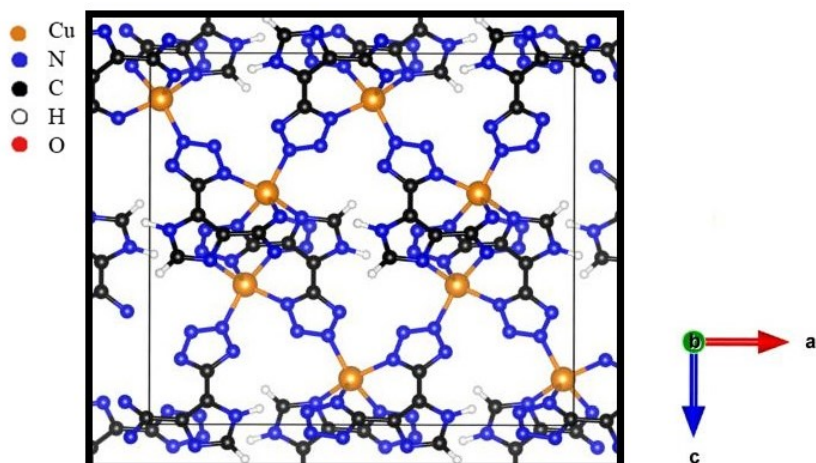
A distância observada para a interação Cu-O nessa estrutura foi de 4,213 Å. Além da distância da interação dos íons Cu(II) com o oxigênio do benzaldeído apresentar um valor muito alto, a energia de adsorção dessa espécie foi de 67,9 kcal mol<sup>-1</sup>, o que significa que a adsorção

do benzaldeído na URJC-1 seria um processo termodinamicamente desfavorável. A partir deste resultado pode-se concluir que a reação de **CK** realizada por Leo *et al.* não se trata de uma catálise por *bulk* mas sim de superfície.

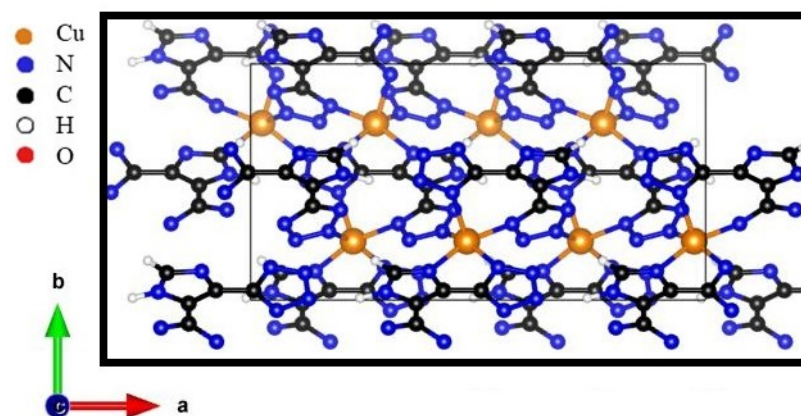
Na tentativa de se obter um resultado alternativo, um sistema de uma supercélula da URJC-1 foi concebido, mas por se tratar de um sistema com muitos átomos, os cálculos desse modelo exibem altos custos computacionais, e todas as tentativas de se obter as estruturas das moléculas adsorvidas não atingiram os critérios de convergência adequados para que a descrição dos dados experimentais fosse feita de maneira adequada. A Figura 3.36, Figura 3.37 e Figura 3.38 mostram a estrutura da supercélula da URJC-1 em diferentes perspectivas em relação aos eixos cristalográficos, contendo 144 átomos em sua célula unitária.



**Figura 3.36:** Visão da célula unitária da supercélula da URJC-1 em relação ao eixo cristalográfico *a*.



**Figura 3.37:** Visão da célula unitária da supercélula da URJC-1 em relação ao eixo cristalográfico *b*.



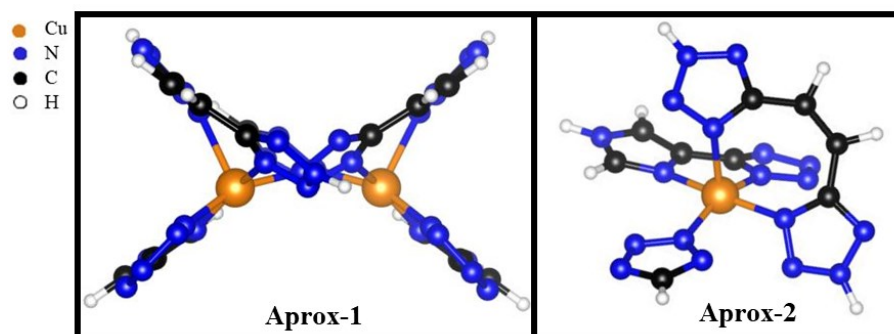
**Figura 3.38:** Visão da célula unitária da supercélula da URJC-1 em relação ao eixo cristalográfico *c*.

## 6. Estudos Moleculares da URJC-1 Frente a Condensação de Knoevenagel.

Para contornar os obstáculos encontrados nos estudos da **CK** em fase condensada, foi concebida a ideia de se fazer um estudo molecular desse sistema, similar ao realizado por Oliveira [82] para a MOF MIL-101(Cr), onde um fragmento da estrutura da URJC-1 foi construído para simular as interações dos sítios ácidos e básicos presentes nos poros da MOF, com os substratos.

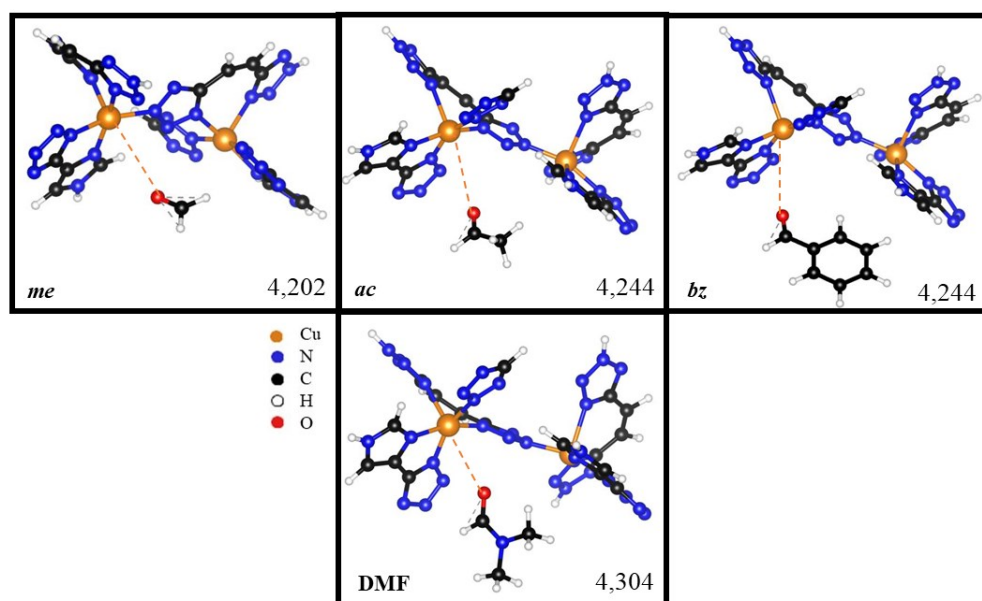
Duas aproximações foram utilizadas nessa etapa, uma contendo dois íons Cu(II) e outra com apenas um. Suas posições atômicas foram obtidas dos cálculos teóricos discutidos na seção anterior e as cargas foram adequadas adicionando-se átomos de hidrogênio nas espécies que tiveram suas ligações retiradas. As posições atômicas das aproximações foram fixadas para que não houvessem variações das espécies atômicas presentes em sua estrutura durante as etapas de otimização. As simulações foram realizadas no pacote ORCA versão 5.0.3, ao nível de cálculo

PEB/def2-TZVP, considerando a solvatação das espécies em DMF pelo método SMD a 80°C. As estruturas das aproximações são mostradas na Figura 3.39.



**Figura 3.39:** Modelos moleculares aproximados da URJC-1.

As estruturas otimizadas dos aldeídos e do DMF junto à Aprox-1 são exibidas na Figura 3.40, junto às suas distancias, em Å, de interação com os sítios de Cu(II).



**Figura 3.40:** Estruturas obtidas entre as interações dos aldeídos e do DMF e a Aprox-1.

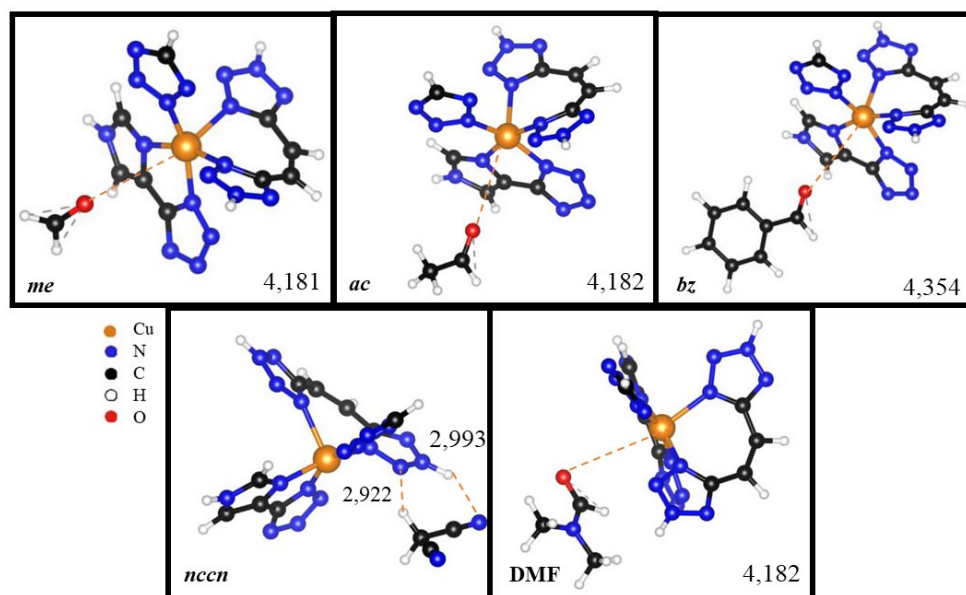
A Tabela 3.20 exibe os valores das energias calculadas para essas interações, bem como as energias de solvatação das espécies estudadas.

**Tabela 3.20:** Variação da energia livre de Gibbs para a interação das espécies precursoras da **CK** com a **Aprox-1**.

<b>Energias de interação Aprox-1</b>		
<b>Substrato</b>	<b><math>\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}</math></b>	
	<b><math>\Delta G</math></b>	<b><math>\Delta\Delta G_{\text{sol}}</math></b>
<i>me</i>	12,3	17,0
<i>ac</i>	13,5	-3,9
<i>bz</i>	-0,8	-
<b>DMF</b>	30,5	21,8

Mesmo se tratando de um sistema resumido, a Aprox-1 ainda contém muitos átomos para ser estudada molecularmente, sendo a energia exibida para o benzaldeído, a energia eletrônica obtida para o cálculo SMD dessa espécie, já que, o cálculo das de suas frequências harmônicas, não foi possível de ser realizado. Mesmo para essa aproximação, as distancias das interações Cu-O, foram demasiadamente longas para se afirmar que essas espécies estão quimicamente ligadas, sendo este modelo, também inadequado para descrever os dados experimentais.

A Figura 3.41, exhibe as estruturas otimizadas dos aldeídos, do malononitrilo e do DMF com a Aprox-2, juntamente às suas distancias, em Å, de interação com o sítio de Cu(II).



**Figura 3.41:** Estruturas obtidas entre as interações dos aldeídos, do malononitrilo e do DMF e a **Aprox-2**.

A Tabela 3.21 exibe os valores das energias calculadas para essas interações, bem como as energias de solvatação das espécies estudadas.

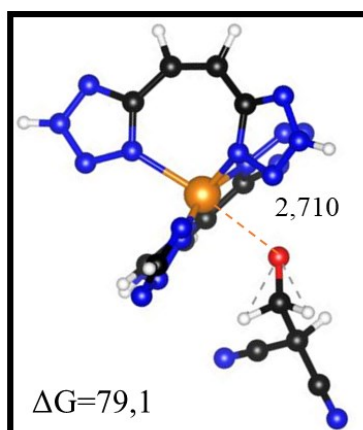
**Tabela 3.21:** Variação da energia livre de Gibbs para a interação das espécies precursoras da **CK** com a **Aprox-2**.

Energias de interação Aprox-2		
Substrato	$\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$	
	$\Delta G$	$\Delta\Delta G_{\text{sol}}$
<i>me</i>	13,4	9,2
<i>Ac</i>	14,1	10,6
<i>Bz</i>	14,6	7,3
<i>Nccn</i>	13,8	9,8
<b>DMF</b>	14,3	0,2

Da mesma forma que para a Aprox-1, tanto as distâncias de ligação quanto os valores de energia obtidos para o sistema não condizem com os dados experimentais. Para a Aprox-2 foram testados outros funcionais, como o B3LYP e X3LYP. Também foram testadas as possibilidades de as interações serem observadas com o auxílio da metodologia NEB, mas todas as tentativas foram infrutíferas.

A Figura 3.41 também mostra que a distância das interações N-H observadas para a estrutura com o malononitrilo, tratam-se das ligações de hidrogênio discutidas na seção anterior, mas essa interação só pôde ser observada, pois as aproximações possuem átomos de hidrogênio que balanceiam as cargas dos fragmentos estudados. Nesse caso em específico, o átomo de hidrogênio ocupa a posição de um íon Cu(II), então essa interação não agrega nenhuma informação sobre o comportamento do malononitrilo frente a URJC-1.

Considerando que o malononitrilo já houvesse sofrido uma desprotonação e o intermediário fosse formado no interior de um poro da URJC-1, uma outra estrutura foi testada na possibilidade de que uma espécie carregada pudesse interagir mais fortemente com os sítios de Cu(II) da MOF. A Figura 3.42 exhibe a estrutura otimizada para esse caso, junto à energia dessa interação bem como a distância Cu-O.



**Figura 3.42:** Intermediário da reação de CK do formaldeído junto a **Aprox-2**.

Esse resultado demonstra a possibilidade de que o caminho de reação que ocorre no *bulk* da URJC-1, diferente dos mecanismos discutidos nas seções anteriores, seja conduzido através de algumas estruturas aniônicas. Sendo assim, essa rota deve ser melhor explorada futuramente, inclusive para os estudos em fase condensada.

## Capítulo 4 :Conclusões e Perspectivas

Os resultados dos cálculos preliminares discutidos na seção 1 do Cap. 3, demonstraram que as reações de **CK** para o formaldeído, acetaldeído e benzaldeído com o malononitrilo, na ausência de um solvente, poderiam sofrer competição com uma outra reação de adição nucleofílica à carbonila do aldeído, sendo promovida pelo comportamento nucleofílico das nitrilas do malononitrilo. Essa reação pôde ser observada pelo método Scan, sendo obtida como mais uma evidencia da importância dos solventes e catalisadores para as reações de **CK**.

Em seguida foi demonstrado como o DMF pode catalisar as reações de **CK** participando ativamente dos processos envolvidos, não só acelerando o processo, mas também auxiliando a conduzir à formação dos produtos de interesse. Os cálculos foram aferidos pela metodologia NEB, da qual obteve-se de uma outra perspectiva desse mesmo sistema, além de possibilitar a realização de uma outra simulação da reação de **CK** em MeOH. Esses resultados reforçaram ainda mais a importância dos solventes para essas reações, além de produzir um resultado conivente com os dados experimentais de Ferreira *et al.* [73] para a reação com o benzaldeído.

As reações de **CK** catalisadas pelos solventes, puderam ser comparadas a outros dois caminhos de reação onde a trimetilamina age como catalisador. Os resultados dessas simulações contribuíram para a elucidação do comportamento dos sítios básicos de uma amina terciária frente a **CK**, fornecendo um caminho de reação termodinamicamente mais provável de ocorrer. Sendo que os sítios nitrogenados, atuam como o nucleófilo na etapa de ativação do grupo metileno do malononitrilo. Esses resultados também demonstraram que, de fato, essa etapa é realizada preferencialmente pelo sítio básico da amina, quando comparado ao mesmo processo realizado pelos solventes da reação. Assim, esse conjunto de resultados forneceram informações fundamentais para que o estudo dos processos envolvidos nas reações de **CK** no *bulk* da URJC-1, fossem conduzidos.

Os estudos em fase sólida, foram precisos o suficiente para reproduzir os dados experimentais das posições atômicas relacionadas a estrutura da URJC-1 com seus poros coordenativamente insaturados. As distancias de ligação observadas experimentalmente para a interação do oxigênio da carbonila do DMF com os íons Cu(II) da URJC-1, não puderam ser reproduzidas através do modelo construído, mas as energias de adsorção forneceram uma evidencia teórica para informar que o processo de adsorção das moléculas de DMF nos poros da MOF é um processo termodinamicamente favorável.

Os estudos da reação de **CK** para o formaldeído em fase condensada, forneceram evidências suficientes para afirmar que os poros da URJC-1 adsorvem e estabilizam eletronicamente as estruturas dos reagentes, intermediários e produtos dessa reação. E apesar da então impossibilidade de estudar os processos envolvidos no *bulk*, algumas correções ao modelo podem ser implementadas para que este sistema seja elucidado, como por exemplo, encontrar uma metodologia que permita melhorar a descrição magnética dos sítios de Cu(II) durante a realização dos cálculos NEB, possibilitando que essa metodologia seja utilizada. Há também a possibilidade de que um protocolo de cálculo seja desenvolvido especificamente para descrever sítios de Cu(II) ligados à compostos nitrogenados e oxigenados, visto que, há uma grande dificuldade de reproduzir teoricamente os dados experimentais obtidos para esse tipo de sistema. Como pode ser evidenciado no trabalho teórico-experimental de Vilhena [83], no qual é demonstrado que até para sistemas mais simples, de complexos envolvendo Cu(II) ligados à dipeptídeos e aminoácidos, a DFT não proporciona uma descrição adequada para as geometrias octaédricas apresentadas por esses sistemas.

Os estudos no bulk da URJC-1 para o benzaldeído forneceram a informação de que, provavelmente, as reações com esse substrato aconteçam na superfície externa do catalisador. Mas esse resultado pode ser melhorado a partir do refino do modelo teórico de supercélula da URJC-1.

As informações obtidas dos estudos moleculares com os fragmentos da URJC-1, também foram insuficientes para se afirmar quaisquer comportamentos da MOF nos processos envolvidos na **CK**, fazendo com que esse sistema tenha que ser melhor investigado futuramente.

## REFERÊNCIAS

1. ATKINS, P. W. et al. **Inorganic Chemistry**. 5. ed., 2010.
2. THE Nobel Prize. **Alfred Werner - Facts**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1913/werner/facts/>>. Acesso em: 13 Julho 2022.
3. WONG, E.; GIANDOMENICO, C. M. Current Status of Platinum-Based Antitumor Drugs. **Chem. Rev.**, 1999. 2451-2466.
4. THE Nobel Prize. **Victor Grignard - Facts**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/grignard/facts/>>. Acesso em: 17 Setembro 2022.
5. THE Nobel Prize. **The Nobel Prize in Chemistry 1973**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1973/press-release/>>. Acesso em: 26 Junho 2022.
6. DUNITZ, J. D.; ORGEL, L. E.; RICH, A. The Crystal Structure of Ferrocene. **Acta Cryst.**, 1956. 9, 373.
7. VERA, L. F. LA HEMOGLOBINA: UNA MOLÉCULA PRODIGIOSA. **Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat.**, 2010. V. 104, nº 1, 213-232.
8. LI, H. et al. Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). **J. Am. Chem. Soc.**, 1998. V. 120, nº 33, 8571-8572.
9. LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **NATURE**, 1999. V. 402, 176-279.
10. YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **NATURE**, 2003. V. 423, 705-714.

11. EDDAOUDI, M. et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. **Acc. Chem. Res.**, 2001. v. 34, n° 4, 319-330.
12. KIM, J. et al. Assembly of Metal-Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, 2001. v. 123, n° 34, 8239-8247.
13. LEBEDEV, O. I. et al. First Direct Imaging of Giant Pores of the Metal-Organic Framework MIL-101. **Chem. Mater.**, 2005. v. 17, n° 26, 6525-6527.
14. LIN, K.-Y. A.; HSIEH, Y.-T. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2014. v. 50, 223–228.
15. KANDIAH, M. et al. Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. **Chem. Mater.**, 2010. v. 22, 6632–6640.
16. BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Appl. Chem.**, 2013. v. 85, n° 8, 1715–1724.
17. CHOI, K. M. et al. Supercapacitors of Nanocrystalline Metal-Organic Frameworks. **ACS NANO**, 2014. v. 8, n° 7, 7451-7457.
18. PANCHENKO, V. N. et al. Catalytic behavior of metal–organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction. **Journal of Catalysis**, 2014. v. 314, 251-259.
19. LEO, P. et al. New URJC-1 Material with Remarkable Stability and Acid-Base Catalytic Properties. **Polymers**, 2016. 8, 44.
20. OCKWIG, N. W. et al. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. **Acc. Chem. Res.**, 2005. v. 38, n° 3, 176-182.
21. O'KEEFEE, M. et al. Section 1: Tutorial - Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles. **J. of Solid State Chemistry**, 200. v. 152, 3-20.

22. YAGHI, O.; M.O'KEEFFE. Reticular Chemistry Structure Resource. Disponível em: <<http://rcsr.anu.edu.au/>>. Acesso em: 25 Junho 2022.
23. CAMBRIDGE Crystallographic Data Centre. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>>. Acesso em: 25 Julho 2022.
24. INTERNATIONAL Union of Crystallography. Disponível em: <<https://www.iucr.org/>>. Acesso em: 25 Julho 2022.
25. CRYSTALLOGRAPHY Open Database. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: 25 Julho 2022.
26. TOPOSPRO. Disponível em: <<https://topospro.com/>>. Acesso em: 25 Julho 2022.
27. ROBERTSON, A. J. B. The Early History of Catalysis. **Platinum Metals Rev.**, 1975. v. 19, nº 2, 64-69.
28. TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C.; KLIPPENSTEIN, S. J. Current Status of Transition-State Theory. **J. Phys. Chem.**, 1996. v.100, nº31, 12771-12800.
29. EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, 1935. v.3, 107-115.
30. RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2º. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, v. 2, 1994.
31. LAIDLER, K. J. et al. A GLOSSARY OF TERMS USED IN CHEMICAL KINETICS, INCLUDING REACTION DYNAMICS. **Pure & Appl. Chem.**, 1996. v.68, nº1, 149-192.
32. HAGEN, J. et al. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 3º. ed., 2015.
33. MCMORN, P.; HUTCHINGS, G. J. Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, 2004. v.33, 108-122.
34. KNOEVENAGEL, E. **Chem. Ber.**, 1894. 27, 2345.
35. KNOEVENAGEL, E. **Chem. Ber.**, 1898. 31, 2596.
36. KNOEVENAGEL, E. **Chem. Ber.**, 1898. 29, 172.

37. EBITAN, K. Other Condensation Reactions (Knoevenagel, Perkin, Darzens). In: \_\_\_\_\_ **Comprehensive Organic Synthesis (Second Edition)**., v. 2, 2014. Cap. 2.14, p. 571-605. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097742-3.00215-9>.
38. BURGOYNE, A. R.; MEIJBOOM, R. Knoevenagel Condensation Reactions Catalysed by Metal-Organic Frameworks. **Catal Lett**, 2013. v.143, 563-571.
39. HERAVI, M. M.; JANATI, F.; ZADSIRJAN, V. Applications of Knoevenagel condensation reaction in the total synthesis of natural products. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, 2020. v.151, 439-482.
40. PANCHENKO, V. N. et al. Catalytic behavior of metal–organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction. **Journal of Catalysis**, 2014. v.316, 251-259.
41. ERKKILÄ, A.; MAJANDER, I.; PIHKO, P. M. Iminium Catalysis. **Chem. Rev.** , 2007. v.107, 5416-5470.
42. VALVEKENS, P. et al. Metal-dioxidoterephthalate MOFs of the MOF-74 type: Microporous basic catalysts with well-defined active sites. **Journal of Catalysis**, 2014. v.317, 1-10.
43. THE Nobel Prize. **Max Planck - Facts**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1918/planck/facts/>>. Acesso em: 06 Julho 2022.
44. THE Nobel Prize. **Erwin Schrödinger - Facts**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1933/schrodinger/facts/>>. Acesso em: 06 Julho 2022.
45. MCQUARRIE, D. A. **Quantum Chemistry - McQuarrie 2°ed.** 2°. ed. [S.l.]: University Science Books, 2008.
46. SCHROEDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. **ANNALEN DER PHYSIK**, 1926. v.80, n°3, 437-490.

47. THE Nobel Prize. **Wolfgang Pauli - Facts**. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1945/pauli/facts/>>. Acesso em: 09 Julho 2022.
48. KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2<sup>o</sup>. ed., Wiley-VCH, 2001.
49. JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 3<sup>o</sup>. ed., John Wiley & Sons, 2017.
50. SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**., Dover Publications, 1996.
51. SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra. **Phys. Rev.**, 1929. 34 (10), 1293-1322.
52. ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.**, 1951. 23(2), 69-89.
53. DRUDE, P. Zur Elektronentheorie Der Metalle.. **Ann. Phys.** , 1900.
54. COOK, D. B. Handbook of Computational Quantum Chemistry. **Dover Publications**, 2012.
55. HOHENBERG, P.; KOHN, W. INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS. **Physical Review B**, 1964. v.136, n<sup>o</sup>3B, B864.
56. KOHN, W.; SHAM, L. J. SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS. **Physical Review** , 1965. v.140, n<sup>o</sup>4, 1133.
57. GILBERT, T. L. Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. **Physical Review** , 1975. v.12, n<sup>o</sup>6, 2111-2120.
58. LEVY, M. UNIVERSAL VARIATIONAL FUNCTIONALS OF ELECTRON-DENSITIES, 1ST-ORDER DENSITY-MATRICES, AND NATURAL SPIN-ORBITALS AND SOLUTION OF THE V-REPRESENTABILITY PROBLEM. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 1979. v.76, n<sup>o</sup>12, 6062-6065.

59. BLOCH, F. Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. **Zeitschrift für Physik**, 1929. v.57, n°7-8, 545-555.
60. DIRAC, P. A. In Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press: 1930. pp 376-385.
61. CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, 1980. v.45, n°7, 566-569.
62. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, 1996. v.77, n°18, 3865-3868.
63. PERDEW, J. P.; WANG, Y. ACCURATE AND SIMPLE ANALYTIC REPRESENTATION OF THE ELECTRON-GAS CORRELATION-ENERGY. **Physical Review**, 1992. v.45, n°23, 13244-13249.
64. LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY. **Physical Review**, 1988. v.37, n°2, 785-789.
65. STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **J. Phys. Chem.**, 1994. v.98, n°45, 11623-11627.
66. BECKE, A. D. DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR. **Physical Review**, 1988. v.38, n°6, 3098-3100.
67. VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. ACCURATE SPIN-DEPENDENT ELECTRON LIQUID CORRELATION ENERGIES FOR LOCAL SPIN-DENSITY CALCULATIONS - A CRITICAL ANALYSIS. **Canadian Journal of Physics**, 1980. v.58, n°8, 1200-1211.
68. KAXIRAS, E. **Atomic and Electronic Structure of Solids.**, 2003.

69. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 7<sup>o</sup>. ed., Pearson, 2013.
70. LAIDLER, K. J.; KLING, M. C. The Development of Transition-State Theory. **J. Phys. Chem.** , 1983. v.87, n<sup>o</sup>15, 2657-2664.
71. TIETZE, L. F.; BEIFUSS, U. The Knoevenagel Reaction. In: **Comprehensive organic synthesis livro knoevenagel**. Elsevier Ltd., v. 2, 1991. Cap. 1.11, p. 341-394.
72. DALESSANDRO, E. V. et al. Mechanism and free energy profile of base-catalyzed Knoevenagel condensation reaction. **RCS Advances**, 2016. 6, 57803-57810.
73. FERREIRA, J. M. G. O. et al. Rapid and Efficient Uncatalyzed Knoevenagel Condensations from Binary Mixture of Ethanol and Water. **J. Braz. Chem. Soc**, 2018. v.29, n<sup>o</sup>7, 1382-1387.
74. DALESSANDRO, E. V. et al. Mechanism of the Piperidine-Catalyzed Knoevenagel Condensation Reaction in Methanol: The Role of Iminium and Enolate Ions. **J. Phys. Chem. B** , 2017. 121, 5300–5307.
75. HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, 2000. v.113, n<sup>o</sup>22, 9901-9904.
76. PANCHENKO, V. N. et al. Catalytic behavior of metal–organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction. **Journal of Catalysis** , 2014. 316, 251–259.
77. SU, Z.; KIN, C. K. DFT investigation of C-H bond activation of malononitrile in the presence of amines. **New J. Chem.**, 2013. 37, 3920.
78. SOUZA, G. H. C. D. **ESTUDO ELETRÔNICO, ESTRUTURAL E DE ADSORÇÃO DA MOF URJC-1**. CEFET-MG. Belo Horizonte, p. 32. 2022.
79. DE LIMA, G. F. **Reatividade química da superfície da calcopirita e mecanismo de separação da mistura etanol-água em metal-organic frameworks.**, 2013.

80. GRIMME, S. E. A. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of chemical physics**, 2010. v.132, n°15, 154104.
81. GONÇALVES, M. B. **Efeitos de estado sólido e ligações de hidrogênio sobre o gradiente de campo elétrico no núcleo no imidazol**. Universidade de São Paulo., p. 110. 2006.
82. OLIVEIRA, A. D. **Mecanismo de cianossililação de aldeídos catalisada pela MOF MIL-101(Cr)**. Universidade Federal de Minas Gerais., p. 143. 2015.
83. VILHENA, F. D. S. D. S. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS DO ÍON Cu(II) COM ALGUNS DIPEPTÍDEOS E AMINOÁCIDOS**. PUC., p. 165. 2012.