

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Aline de Oliveira

Mecanismo de cianossilação de aldeídos
catalisada pela *MOF* MIL-101(Cr)

Belo Horizonte

2015

UFMG – ICEx/DQ. 1065^a

D. 584^a

Aline de Oliveira

**Mecanismo de cianossililação de aldeídos
catalisada pela *MOF* MIL-101(Cr)**

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

Belo Horizonte

2015

O45m Oliveira, Aline de
2015 Mecanismo de cianossililação de aldeídos catalisada
D pela MOF MIL-101(Cr) [manuscrito] /Aline de Oliveira.
2015.

[xxi], 122 f.: il.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.

Coorientador: Guilherme Ferreira de Lima

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

Inclui bibliografia.

1. Catálise- Teses 2. Materiais porosos- Teses 3.
Cianossililação- Teses I. Abreu, Heitor Avelino de
Orientador II. Lima, Guilherme Ferreira de. III.
Título


CDU 043




"Mecanismo de Cianossilação de Aldeídos Catalisada pela MOF MIL-101(Cr)"

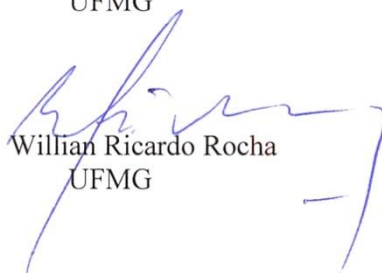
Aline de Oliveira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador
UFMG


Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Coorientador
UNIFEI


Prof. Hélio Anderson Duarte
UFMG


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2015.

Este trabalho foi orientado pelo Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu e
co-orientado pelo Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima.

“(…)

Não sei se o mundo é bom

Mas ele está melhor

Porque você chegou

E explicou

O mundo pra mim

(…)”

(Nando Reis, Espatódea)

Ao Arthur com amor.

Agradecimentos

A Deus, por me dar capacidade para o desenvolvimento dos trabalhos e por cuidar sempre tão bem de mim.

À minha mãe, Vânia, pelo carinho, amor e suporte.

Ao meu pai, Roberto, e aos meus irmãos, Renato e Ricardo, pelo amor.

Ao meu sobrinho afilhado, Arthur, por ter me tornado uma pessoa melhor e ter trazido tanto sentido à minha vida.

Aos meus familiares, pelos momentos felizes e por todo o bem que desejam a mim.

Às minhas amigas Ester, Delaine, Géssica, Lorena e Natália pelas distrações, conversas, desabafos, alegrias e consolos... A todo o momento que foram como irmãs.

Aos meus amigos de curso, Alexandre e Cristiane, pelas ajudas sempre tão prestativas, à atenção, e apoio desde a graduação.

Aos meus amigos, Antônio e Juliana, pela convivência tão prazerosa, conversas, ajudas e incentivos que permaneceram mesmo quando do outro lado do oceano.

Ao Dr. Maurício Chagas da Silva, por toda ajuda computacional que foi muito importante para a execução desta dissertação e pela amizade.

Aos amigos e companheiros do Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica (GPQIT): Egon, Jessyca, Maicon, Matheus, Mirele e Pâmella, por toda ajuda e por proporcionarem um ambiente de trabalho tão agradável.

Ao Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu, pela orientação, confiança e dedicação à minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima, pela orientação sempre tão ágil, a toda atenção dispensada ao desenvolvimento deste trabalho, pela inspiração e motivação.

Ao Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte, por proporcionar um ambiente de trabalho tão eficiente a todo o GPQIT. Por ter dado a mim a oportunidade de uma das experiências mais significativas da minha vida, quando tornou possível meu estágio em Bremen, na Alemanha.

À Profa. Dra. Renata Diniz, por toda ajuda e atenção dispensadas a mim.

Ao Prof. Dr. Thomas Heine e seus alunos, em especial Aga, Andreas, Augusto e Rosalba, por proporcionarem uma inesquecível experiência internacional e, por todo o crescimento profissional e pessoal.

À secretária Marane da pós-graduação do Departamento de Química da UFMG por seu excelente atendimento.

Aos órgãos CNPq, FAPEMIG, CAPES, e INCT-Acqua pelo fomento de nossa pesquisa.

À *Marie Curie Foundation*, pelo suporte ao projeto TEMMP1 (FP7-People-2011-IRSES / GA No. 295172) do qual obtive auxílio para desenvolver parte deste trabalho na Alemanha.

“If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generation of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis that all things are made of atoms – little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In that one sentence, there is an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.”

(R. P. Feynman, *The Feynman Lectures on Physics*)

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIACÕES	xviii
RESUMO.....	xx
ABSTRACT	xxi
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1. REFERÊNCIAS	12
Capítulo 2: Metodologia.....	22
2.1. INTRODUÇÃO À QUÍMICA QUÂNTICA.....	22
2.2. O MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	26
2.3. A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	29
2.3.1. Os teoremas de Honhenberg e Kohn	31
2.3.2. As equações de Kohn e Sham.....	33
2.3.3. Tipos de funcionais de troca e correlação.....	35
2.4. CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE	37
2.5. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL	39
2.6. A TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS	42
2.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	47
2.7. REFERÊNCIAS.....	47
Capítulo 3: Resultados e discussões	52
3.1. MULTIPLICIDADE DE SPIN PARA OS MODELOS DE AGLOMERADO DA <i>MOF</i> MIL-101(Cr)	56
3.2. CIANOSSILILAÇÃO DO FORMALDEÍDO ATRAVÉS DA IONIZAÇÃO DO TMSCN	57
3.3. CIANOSSILILAÇÃO NÃO CATALISADA DO FORMALDEÍDO, DO ACETALDEÍDO E DO BENZALDEÍDO SEM IONIZAÇÃO DO TMSCN	61
3.4. CIANOSSILILAÇÃO CATALISADA DO FORMALDEÍDO, DO ACETALDEÍDO E DO BENZALDEÍDO SEM IONIZAÇÃO DO TMSCN	68
3.5. ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE CIANOSSILILAÇÃO DE 273,15 A 393,15 K	77

3.6. ENERGIAS DE INTERAÇÃO DAS MOLÉCULAS REAGENTES	77
3.7. OUTROS MECANISMOS CATALISADOS	78
3.8. ÂNGULO DE ADIÇÃO À CARBONILA	83
3.9. ANÁLISE TOPOLOGIA DA DENSIDADE ELETRÔNICA PARA A CIANOSILILAÇÃO CATALISADA E NÃO CATALISADA DO FORMALDEIDO ..	87
3.10. CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
3.11. REFERÊNCIAS	90
Capítulo 4: Considerações finais e perspectivas	96
4.1. REFERÊNCIAS	99
Apêndice A: Esquemas reacionais	100
Apêndice B: Geometrias otimizadas	105
Apêndice C: Número de onda imaginário dos estados de transição	114
Apêndice D: Coordenadas de Reação Intrínseca	115
Apêndice E: Termodinâmica	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1: Introdução

- Figura 1.1.** Fórmulas estruturais de alguns compostos obtidos a partir das cianoidrinas (a): β -aminoálcoois (b), α -hidroxiácidos (c), α -hidroxi-cetonas (d) e α -aminoácidos (e). Os radicais R podem ser átomos de hidrogênio ou outros grupos químicos..... 1
- Figura 1.2.** Adição de ácido cianídrico (HCN) a aldeídos (a) e cetonas (b) para a formação de aldocianoidrinas e cetocianoidrinas, respectivamente..... 1
- Figura 1.3.** Adição de cianeto de trimetil-silano (Me_3SiCN , em que Me é o grupo metila) a aldeídos (a), para a formação do éter de trimetil-silano (b). Em seguida, hidrólise ácida com ácido clorídrico (HCl) para a obtenção da cianoidrina (c) 2
- Figura 1.4.** Faces enantiotópicas *Re* e *Si* de carbonilas pró-quirais e formação dos produtos de configuração *R* e *S* após o ataque do nucleófilo (Nu) a esse grupo químico (a). Ângulo de Bürgi-Dunitz (α) para o ataque do nucleófilo à carbonila (b) 3
- Figura 1.5.** Síntese da unidade básica dos compostos *salen*, através da reação de um salicilaldeído com uma diamina, e representação de um complexo *salen* à direita, em que M é um metal 4
- Figura 1.6.** Unidades inorgânicas e orgânicas comumente encontradas em *MOFs*. As *SBU*s mais comuns são: *paddlewheel* (a), octaedro (b) e prisma trigonal (c). Os ligantes orgânicos são: 1,4-benzenodicarboxilato (d) e 1,3,5-benzenotricarboxilato (e). Legenda: oxigênio (vermelho), carbono (preto), metal (azul). As *SBU*s (a), (b) e (c) foram retiradas de Rowsell *et al.*^[35] 5
- Figura 1.7.** Alguns exemplos de *MOFs* da série isorreticular baseada na topologia cúbica da MOF-5. As células unitárias foram retiradas de Eddaoudi *et al.*^[72] e o aglomerado metálico de Yaghi *et al.*^[42] 6
- Figura 1.8.** Ilustração esquemática da modificação pós-sintética da IRMOF-3 (*MOF* da série isorreticular da MOF-5). A primeira etapa consiste na modificação do ligante, utilizando-se ácido salicílico, e a segunda etapa consiste na metalação do ligante. Todo o processo é conduzido à temperatura ambiente (t.a.). Adaptada de: Wang e Cohen^[74] 7
- Figura 1.9.** Esquema dos potenciais sítios catalíticos de uma *MOF*. Adaptada de Liu *et al.*^[75] 8
- Figura 1.10.** Poros e janelas da MIL-101(Cr) (a) e sua célula unitária (b). Figura (a) adaptada de Maksimchuk *et al.*^[78] 10
- Figura 1.11.** Formação dos Sítios Coordenativamente Insaturados (SCI) nos aglomerados metálicos da MIL-101(Cr) e representação utilizada nesta dissertação para esses aglomerados (em violeta)..... 11

Figura 1.12. Aldeídos utilizados para o estudo do mecanismo de cianossililação: formaldeído (a), acetaldeído (b) e benzaldeído (c) 12

Capítulo 2: Metodologia

Figura 2.5.1. Esboço da energia em função da coordenada de reação para um processo químico não catalisado (a) e para este processo catalisado (b). TS e TS' referem-se aos estados de transição da reação não catalisada e catalisada, respectivamente. R corresponde aos reagentes, P aos produtos e E_{at} é a energia de ativação 42

Figura 2.6.1. Gráfico molecular do cubano. Legenda: carbono (cinza escuro), hidrogênio (cinza claro), BCP (vermelho), RCP (amarelo) e CCP (verde). Adaptado de Matta *et al*^[67] .. 45

Capítulo 3: Resultados e discussões

Figura 3.1. Estruturas dos modelos utilizados para a representação da MOF MIL-101(Cr). Menor modelo com apenas 29 átomos (a) e modelo melhorado para o sítio catalítico (b)..... 52

Figura 3.2. Combinação dos spins eletrônicos de um sistema trinuclear de Cr(III), resultando em cinco multiplicidades de spins possíveis 53

Figura 3.2.1. Algumas das estruturas otimizadas ao nível PBE/6-311++G(d,p): 2-me, 3-cat1-me, 5-cat1-me e 6-me 58

Figura 3.2.2. Mecanismos não catalisado (a) e catalisado (b) da cianossililação do formaldeído através da ionização do TMSCN (etapa 1i). 59

Figura 3.3.1. Mecanismos concertados para a reação de cianossililação de aldeídos com TMSCN não catalisada. O Mecanismo 1 (a) envolve a isomerização do TMSCN e o Mecanismo 2 (b) ocorre através da adição direta do TMSCN ao composto carbonílico. Veja também as Figuras A.1, A.2, A.3 e A.4 do Apêndice A. 62

Figura 3.3.2. Perfis energéticos para a reação de cianossililação com o TMSCN do formaldeído ((a) e (d)), acetaldeído ((b) e (e)) e do benzaldeído ((c) e (f)) através do Mecanismo 1 (caminho de reação ξ_1 , com dados em azul) e do Mecanismo 2 (caminho de reação ξ_2 , com dados em violeta). Os dados dos gráficos de (a) a (c) foram obtidos no Gaussian09 e de (d) a (f) no Turbomole6.5 65

Figura 3.4.1. Mecanismo 3 para a reação de cianossililação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelos de aglomerados cat1 e cat2 da Figura 3.1). O Mecanismo 3 (a) ocorre através da coordenação do aldeído ao sítio ácido de Lewis do catalisador e, posterior adição do isômero do TMSCN ao composto carbonílico. A etapa de adição ocorre com a formação de um estado de transição com anel de cinco membros (b). Veja também as Figuras A.5 e A.7 do Apêndice A 69

Figura 3.4.2. Mecanismo 4 para a reação de cianossililação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelos de aglomerados cat1 e cat2 da Figura 3.1). O Mecanismo 4 (a) ocorre através da coordenação do aldeído ao sítio ácido de Lewis do catalisador e, posterior adição

do TMSNCN ao composto carbonílico. A etapa de adição ocorre com a formação de um estado de transição com anel de quatro membros (b). Veja também as Figuras A.6 e A.8 do Apêndice A. 70

Figura 3.4.3. Produtos de cianossililação de configuração *R* do acetaldeído e benzaldeído coordenados nos modelos da MIL-101(Cr)..... 73

Figura 3.4.4. Perfis energéticos para a reação de cianossililação com TMSNCN do formaldeído ((a), (d) e (e)), do acetaldeído ((b) e (f)) e do benzaldeído ((c) e (g)). Os dados dos gráficos de (a) a (c) foram obtidos no Gaussian09 utilizando-se o cat1 como modelo para o catalisador e, de (e) a (g) no Turbomole6.5 utilizando-se o cat2 como modelo para o catalisador. Os dados do gráfico (d) foram obtidos no Turbomole6.5 utilizando-se o cat1 como catalisador..... 75

Figura 3.7.1. Mecanismo 5 (a) para a reação de cianossililação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelos de aglomerados cat1 e cat2 da Figura 3.1). Neste mecanismo a MIL-101(Cr) atua como um catalisador bifuncional. O TMSNC é inicialmente adicionado ao sistema do aldeído coordenado ao catalisador através do estado de transição TS4-cat (b) e, posteriormente, o grupo TMS é transferido para o átomo de oxigênio da cianoidrina desprotonada coordenada ao íon Cr(III) (c). 79

Figura 3.7.2. Mecanismo 6 (a) para a reação de cianossililação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelo de aglomerado cat1 da Figura 3.1). Neste mecanismo a MIL-101(Cr) atua como um catalisador bifuncional. O TMSNC é inicialmente coordenado a um átomo de oxigênio da MOF, então o grupo CN⁻ é transferido para a carbonila através de um estado de transição como o TS6-cat (b) e, posteriormente, o grupo TMS é transferido para o átomo de oxigênio da cianoidrina desprotonada coordenada ao íon Cr(III), como na etapa VII da Figura 3.7.1 (c)..... 80

Figura 3.7.3. Estruturas químicas relevantes envolvidas nos Mecanismos 5 e 6 utilizando-se o formaldeído como substrato e o aglomerado cat1 como modelo para a MIL-101(Cr). Estado de transição (a) e produto (b) da etapa VI-cat, estado de transição da etapa VII-cat (c), produto da etapa VIII-cat (d) e estado de transição proposto para a etapa IX-cat (e). 81

Figura 3.8.1. Representação esquemática dos motivos que resultam em um ângulo α diferente de 90° para o ataque do nucleófilo (Nu) às carbonilas 84

Figura 3.8.2. Formas de adição do composto DNu aos compostos carbonílicos. Adição de DNu quando D e Nu são espécies não ligadas (a) e quando D e Nu estão ligados (b) e (c). As linhas tracejadas indicam onde ocorrerá quebra de ligação 84

Figura 3.9.1. Gráficos moleculares das estruturas envolvidas nos Mecanismos 1 a 3 de cianossililação do formaldeído. O conjunto característico de cada geometria é indicado logo abaixo de sua representação 89

Apêndice A: Esquemas reacionais

Figura A.1. Mecanismo 1 para a cianossililação não catalisada do formaldeído..... 100

Figura A.2. Mecanismo 2 para a cianossililação não catalisada do formaldeído.....	100
Figura A.3. Mecanismo 1 para a cianossililação não catalisada de aldeídos pró-quirais.....	100
Figura A.4. Mecanismo 2 para a cianossililação não catalisada de aldeídos pró-quirais.....	101
Figura A.5. Mecanismo 3 para a cianossililação catalisada do formaldeído (a) e esquema de formação do estado de transição TS2-cat-me (b).	101
Figura A.6. Mecanismo 4 para a cianossililação catalisada do formaldeído (a) e esquema de formação do estado de transição TS3-cat-me (b).	102
Figura A.7. Mecanismo 3 para a cianossililação catalisada de aldeídos pró-quirais (a) com esquemas de formação dos estados de transição TS2-cat-R (b) e TS2-cat-S (c).....	103
Figura A.8. Mecanismo 4 para a cianossililação catalisada de aldeídos pró-quirais (a) com esquemas de formação do TS2-cat-R (b) e TS2-cat-S (c)	104

Apêndice B: Geometrias otimizadas

Figura B.1. Estruturas otimizadas ao nível PBE/def2-TZVP no Turbomole6.5 diferentes daquelas apresentadas na Figura B.1. Para os complexos de interação (CI) é indicada a etapa de reação correspondente para sua formação. Legenda: Carbono (preto), cromo (verde escuro), nitrogênio (azul), silício (violeta), hidrogênio (cinza), oxigênio (vermelho) e flúor (verde claro).....	113
---	-----

Apêndice D: Coordenadas de Reação Intrínseca

Figura D.1. Variação da energia total ao longo da Coordenada de Reação Intrínseca para todos os estados de transição caracterizados no Gaussian09. O nível zero de energia corresponde à energia do estado de transição e a variação do valor da coordenada é tomada também em relação ao valor nesta espécie.....	116
Figura D.2. Variação da energia total ao longo de uma coordenada relacionada à Coordenada de Reação Intrínseca para todos os estados de transição caracterizados no Turbomole6.5. O nível zero de energia corresponde à energia do estado de transição e a variação do valor da coordenada é tomada também em relação ao seu valor nesta espécie.....	117

Apêndice E: Termodinâmica

Figura E.1. Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) em kcal mol ⁻¹ (coordenada) em função da temperatura em graus Celsius (abscissa) para todas as etapas reacionais envolvidas nos mecanismos não catalisados de cianossililação de todos os substrato estudados (formaldeído, acetaldeído e benzaldeído), bem como do mecanismo catalisado que envolve a ionização do TMSCN e do Mecanismo 3 utilizando-se o formaldeído como substrato, determinada no programa Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p).	121
Figura E.2. Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) em kcal mol ⁻¹ (coordenada) em função da temperatura em graus Celsius (abscissa) para a formação de todos os complexos de interação dos mecanismos selecionados para o estudo da termodinâmica de reação	122

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 2: Metodologia

Tabela 2.6.1. Designação, acrônimo, sinais das curvaturas (λ_1 , λ_2 e λ_3) e representação dos pontos críticos da densidade eletrônica em termos dos valores de *rank* (ω) e *signature* (σ) de uma geometria molecular de equilíbrio 44

Tabela 2.6.2. Valores^(a) de densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e do laplaciano desta densidade ($\nabla^2\rho_{BCP}$) para os tipos de interação entre dois átomos 45

Capítulo 3: Resultados e discussões

Tabela 3.1.1. Variações das energias livres de Gibbs (ΔG)^(a) para as possíveis multiplicidades de spin dos modelos de aglomerados metálicos da MIL-101(Cr) 57

Tabela 3.2.1. Variação da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) para todas as etapas dos mecanismos não catalisado e catalisado de cianossililação do formaldeído com ionização do TMSCN^(b).. 60

Tabela 3.3.1. Variações da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) para todas as etapas do Mecanismo 1^(b) de cianossililação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) com TMSCN. 64

Tabela 3.3.2. Variações da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) para as etapas envolvidas no Mecanismo 2^(b) de cianossililação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*) com TMSCN. 66

Tabela 3.3.3. Constantes de velocidade (k)^(a) para todas as etapas que envolvem formação de estados de transição dos Mecanismos 1 (etapas I.a e II.a) e 2 (etapa III.a), determinadas no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p), para o formaldeído (*me*), o acetaldeído (*ac*) e o benzaldeído (*bz*)..... 66

Tabela 3.3.4. Constantes de velocidade (k)^(a) para todas as etapas que envolvem formação de estados de transição dos Mecanismos 1 (etapas I.a e II.a) e 2 (etapa III.a), determinadas no Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP, para o formaldeído (*me*), o acetaldeído (*ac*) e o benzaldeído (*bz*)..... 67

Tabela 3.4.1. Variação da energia livre de Gibbs(ΔG)^(a) de todas as etapas do Mecanismo 3^(b) para a cianossililação catalisada do formaldeído (*me*), do acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*) utilizando-se cat1 como catalisador ao nível PBE/6-311++G(d,p) no Gaussian09. 71

Tabela 3.4.2. Variação da energia livre de Gibbs(ΔG)^(a) de todas as etapas do Mecanismo 3^(b) para a cianossililação catalisada do formaldeído (*me*), do acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*) ao nível PBE/def2-TZVP no Turbomole6.5..... 72

Tabela 3.4.3. Constantes de velocidade^(a) da etapa III.a-cat^(b) para a reação de cianossililação do formaldeído(*me*), do acetaldeído(*ac*) e do benzaldeído(*bz*). 73

Tabela 3.4.4. Constante de velocidade ($k^{(a)}$) da etapa VI.a-cat do Mecanismo 5 de cianossililação catalisada dos aldeídos estudados, utilizando-se o modelo cat1 para simular o sítio catalítico da *MOF* MIL-101(Cr) cujos cálculos foram executados no programa Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p)..... 82

Tabela 3.8.1. Ângulo $\alpha^{(a)}$ para os estados de transição que envolvem os substratos formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) nos mecanismos sem catalisador. 85

Tabela 3.8.2. Ângulo $\alpha^{(a)}$ para os estados de transição que envolvem os substratos formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) nos mecanismos com catalisador..... 86

Capítulo 4: Considerações finais e perspectivas

Tabela 4.1. Energias de ativação ($\Delta G^\ddagger^{(a)}$) da etapa limitante dos mecanismo de cianossililação estudados 97

Tabela 4.2. Constantes de velocidade ($k^{(a)}$) da etapa limitante dos mecanismo de cianossililação estudados 98

Apêndice C: Número de onda imaginário dos estados de transição

Tabela C.1. Valor do número de onda imaginário para os estados de transição caracterizados no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p) e no Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP.. 114

LISTA DE ABREVIações

<i>BCP</i>	<i>Bond Critical Point</i>
BDC	Benzeno-1,4-dicarboxilato
<i>BP</i>	<i>Bond Path</i>
<i>CCP</i>	<i>Cage Critical Point</i>
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i>
ESIT	Equação de Schrödinger Independente do Tempo
<i>GEA</i>	<i>Gradient Expansion Approximation</i>
<i>GF</i>	<i>Gaussian Function</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GPQIT	Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg e Kohn
<i>HOMO</i>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<i>IRC</i>	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
KS	Kohn e Sham
<i>LDA</i>	<i>Local Density Approximation</i>
<i>LSDA</i>	<i>Local Spin-Density Approximation</i>
<i>LUMO</i>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<i>MEP</i>	<i>Minimum Energy Path</i>
<i>MIL</i>	<i>Matériaux de L'Institut Lavoisier</i>
<i>MOF</i>	<i>Metal-Organic Framework</i>
<i>NCP</i>	<i>Nuclear Critical Point</i>
<i>QTAIM</i>	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>

<i>RCP</i>	<i>Ring Critical Point</i>
<i>RI</i>	<i>Resolution of the Identity</i>
<i>salen</i>	N,N-bis(salicilideno)etilenodiamina
<i>SBU</i>	<i>Secondary Building Unit</i>
<i>SCF</i>	<i>Self-consistent-field</i>
SCI	Sítios Coordenativamente Insaturados
SEP	Superfície de Energia Potencial
<i>STO</i>	<i>Slater Atomic Orbital</i>
TMS	Trimetil-silil
TMSCN	Cianeto de trimetil-silano
TMSNC	Isocianeto de trimetil-silano

RESUMO

Mecanismo de cianossililação de aldeídos catalisada pela MOF MIL-101(Cr)

A *Metal-Organic Framework* (MOF) MIL-101(Cr) foi reportada como um bom catalisador para a reação de cianossililação de aldeídos. Esse processo constitui uma etapa importante na preparação de compostos como β -aminoálcoois, α -hidroxiácidos, α -hidroxi-cetonas e α -aminoácidos, os quais são muito utilizados na preparação de fármacos e agroquímicos. A MIL-101(Cr) é um sólido altamente poroso, de poros largos e, portanto, pode ser utilizada como catalisador heterogêneo em processos que envolvam substâncias volumosas, tais como as moléculas de interesse biológico. O entendimento ao nível molecular da atuação dessa MOF como catalisador na cianossililação de aldeídos é de extrema relevância, pois permitirá a identificação das características desse material que tornam a catálise possível. Assim, as informações obtidas poderão auxiliar na proposta de novas MOFs, mais eficientes ou, de maneiras para otimização do desempenho catalítico da MIL-101(Cr). Por isso, nesta dissertação, a propriedade catalítica desse material é investigada para a reação de cianossililação de aldeídos, utilizando-se a *DFT*. Assim, foram realizados estudos de mecanismos de conversão de aldeídos em suas respectivas cianoidrinas trimetil-sililadas, através da adição de cianeto de trimetil-silano. Foram estudados cinco mecanismos catalisados, utilizando-se modelos de aglomerados metálicos para a descrição do sítio catalítico da MIL-101(Cr), e três mecanismos não catalisados, com o objetivo de serem comparados aos processos catalisados. Os resultados indicam que ambos os mecanismos, catalisado e não catalisado, ocorrem preferencialmente através de processos concertados, nos quais há formação de um estado de transição que apresenta um ciclo de cinco membros. Além disso, o desempenho catalítico da MIL-101(Cr) deve-se, provavelmente, aos sítios ácidos de Lewis, que ocorrem devido à presença de íons de cromo(III) coordenativamente insaturados, localizados em regiões de defeitos da estrutura cristalina do material, ou em sua superfície. Dessa forma, uma maneira de potencializar as propriedades catalíticas da MIL-101(Cr) é através de sua preparação por rotas sintéticas que conduzam à defeitos na estrutura desse sólido.

Palavras chaves: Cianossililação, catálise, *Metal-Organic Frameworks* e *DFT*.

ABSTRACT

Mechanism of cyanosilylation of aldehydes catalyzed by MOF MIL-101(Cr)

The Metal-Organic Framework (MOF) MIL-101(Cr) has been reported as a good catalyst for cyanosilylation reactions. This process constitutes an important step in the preparation of compounds like β -aminoalcohols, α -hydroxyacids, α -hydroxyketons and α -aminoacids, which are very useful in the synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals. MIL-101(Cr) is a highly porous solid, with large pores and, therefore, it can be used as heterogeneous catalyst in processes which involve bulky substances, such as the molecules of biological interest. Understanding at the molecular level the performance of this MOF as a catalyst in cyanosilylation of aldehydes is extremely important, because it would allow the identification of the characteristics of this material that make the catalysis possible. Thus, the obtained information could help the design of new MOFs that are more efficient or, different ways to optimize the catalytic activity of MIL-101(Cr). In this work, the catalytic properties of this material are investigated for the cyanosilylation reaction of aldehydes through DFT calculations. Whence, mechanisms of aldehydes conversion in their respective trimethylsilylated cyanohydrins were performed, through the addition of trimethylsilyl cyanide. Five catalyzed mechanisms were studied using models of metallic clusters to describe the catalytic site of MIL-101(Cr) and three non-catalyzed mechanisms were also analyzed, in order to be compared to the catalyzed processes. The results indicate that both, the catalyzed and the non-catalyzed mechanism, occur through concerted processes, in which there is formation of a transition state with a five-membered cycle. Furthermore, the catalytic performance of MIL-101(Cr) probably occurs due to the presence of Lewis acidic sites, which come from coordinatively unsaturated chromium(III) ions in regions of crystal defects, located in the material structure, or in its surface. Thereby, one way of enhancing the catalytic properties of MIL-101(Cr) would be through their preparation by synthetic routes that lead to defects in this solid structure.

Keywords: Cyanosilylation, catalysis, Metal-Organic Frameworks and DFT.

Capítulo 1: Introdução

As cianoidrinas (Figura 1.1 (a)) são compostos bastante versáteis para a preparação de moléculas de interesse biológico e, por isso, desempenham um importante papel para a síntese de fármacos e agroquímicos.^[1-3] A versatilidade desses compostos provém da possibilidade de modificação dos grupos nitrila e hidroxila de sua estrutura através de diversos procedimentos sintéticos já conhecidos, baratos e bem estabelecidos.^[1, 2] As transformações dos grupos químicos das cianoidrinas permitem a obtenção de compostos bifuncionais,^[1, 4, 5] tais como β -aminoálcoois, α -hidroxiácidos, α -hidroxi-cetonas e α -aminoácidos (Figura 1.1 (b), (c), (d) e (e), respectivamente), que são importantes blocos de construção na síntese de compostos orgânicos.^[1, 6]

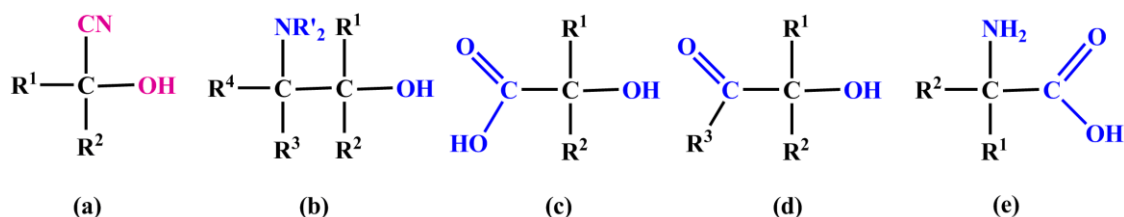


Figura 1.1. Fórmulas estruturais de alguns compostos obtidos a partir das cianoidrinas (a): β -aminoálcoois (b), α -hidroxiácidos (c), α -hidroxi-cetonas (d) e α -aminoácidos (e). Os radicais R podem ser átomos de hidrogênio ou outros grupos químicos.

As cianoidrinas podem ser encontradas em plantas, bactérias, fungos, insetos e animais, sendo precursores importantes para a biossíntese dos aminoácidos.^[1] Em química sintética, a adição de cianeto a compostos carbonílicos é uma estratégia muito utilizada para a síntese das cianoidrinas.^[1-9] A adição de ácido cianídrico (HCN) a aldeídos e cetonas leva à formação de aldocianoidrinas e cetocianoidrinas, respectivamente (Figura 1.2.).

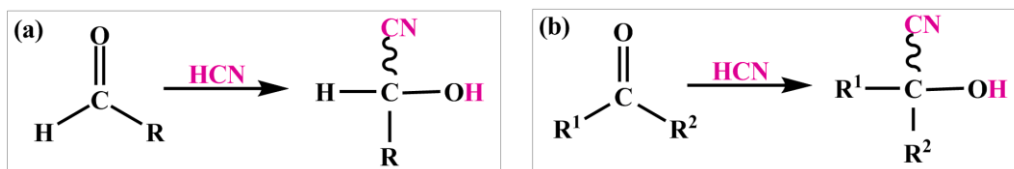


Figura 1.2. Adição de ácido cianídrico (HCN) a aldeídos (a) e cetonas (b) para a formação de aldocianoidrinas e cetocianoidrinas, respectivamente.

Várias fontes de cianeto^[1, 3, 7] podem ser utilizadas para a obtenção das cianoidrinas a partir dos compostos carbonílicos como, por exemplo, cianeto de sódio (NaCN), cianeto de potássio (KCN), cianeto de trialkil-silano (R_3SiCN , em que R é um grupo alquílico), cianeto

de silil (H_3SiCN), e o próprio HCN . Embora seja um nucleófilo mais fraco, a fonte mais utilizada é o cianeto de trimetil-silano ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, cujo acrônimo comumente utilizado é TMSCN), por ser menos tóxico e de mais fácil manuseio.^[2, 3, 7, 8] Outra vantagem é que a adição do TMSCN (primeira etapa sintética da Figura 1.3) proporciona a proteção da hidroxila em diversos procedimentos de preparação química devido à formação do respectivo éter de trimetil-silano (Figura 1.3 (b), também chamado de cianoidrina trimetil-sililada), o qual é facilmente hidrolisado para a formação da cianoidrina em condições amenas^[1, 9] (segunda etapa sintética da Figura 1.3). A adição de TMSCN a compostos carbonílicos é chamada de cianossililação,^[4] a qual além de permitir a preparação das cianoidrinas, é também um importante procedimento sintético para a formação de ligação química entre átomos de carbono.^[6, 10]

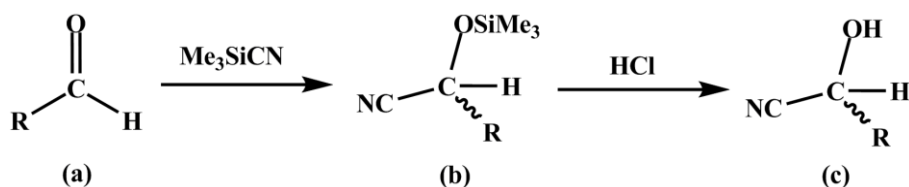


Figura 1.3. Adição de cianeto de trimetil-silano (Me_3SiCN , em que Me é o grupo metila) a aldeídos (a), para a formação do éter de trimetil-silano (b). Em seguida, hidrólise ácida com ácido clorídrico (HCl) para a obtenção da cianoidrina (c).

A adição nucleofílica a composto carbonílicos, como a cianossililação, faz com que o átomo de carbono da carbonila passe de uma geometria trigonal plana para uma geometria tetraédrica. Nesse processo, caso os dois grupos ligados à carbonila (grupos A e B da Figura 1.4) sejam diferentes, ter-se-á a formação de um centro de quiralidade. O carbono dessas carbonilas é chamado de centro pró-quiral, uma vez que o ataque do nucleófilo (Nu) irá levar à formação dos produtos de configuração *R* e *S* nesse carbono, dependendo da face enantiotópica da carbonila em que o ataque venha a ocorrer. Assim, o ataque nucleofílico na face *Si* da carbonila (sentido anti-horário de prioridade dos grupos ligados ao carbono) leva ao produto de configuração *S* e, analogamente, o ataque nucleofílico na face *Re* da carbonila (sentido horário de prioridade dos grupos ligados ao carbono) leva ao produto de configuração *R* (Figura 1.4 (a)).^[1]

O ataque nucleofílico ao átomo de carbono da carbonila é favorecido em um ângulo α entre o nucleófilo, o carbono e o oxigênio na faixa de 100 a 110°, que é o chamado ângulo de Bürgi-Dunitz^[11] (Figura 1.4 (b)). Esse ângulo de ataque é muito importante para se explicar o caminho pelo qual ocorre a adição do nucleófilo, isto é, se o ataque será preferencial em relação a uma das faces da carbonila. Induções enantiosseletivas podem ocorrer

principalmente quando os grupos A e B da carbonila são volumosos e dificultam o ataque nucleofílico em uma de suas faces. A enantiosseletividade de uma reação corresponde à produção dos enantiômeros em quantidades desiguais, o que é medido através do excesso enantiomérico.^[12] Esse excesso é medido como a porcentagem da quantidade a mais obtida de um dos enantiômeros em relação ao outro, utilizando-se como base de cálculo a quantidade total obtida dos enantiômeros no processo reacional. A enantiosseletividade ocorre em processos nos quais há a presença de um ambiente enantiomérico para o favorecimento da obtenção de um enantiômero em detrimento do outro.^[13-16] Um constituinte enantiomérico no sistema reacional de cianossilação pode induzir à enantiosseletividade por gerar interações diferenciadas do TMSCN com as faces do substrato; por estabilizar de modo diferenciado os estados de transição gerados ou, ainda, através da interação diferenciada com os produtos enantioméricos. Em sistemas nos quais não há um componente quiral, os ambientes químicos de todo o processo será igual para ambos os enantiômeros, de modo que é produzida uma mistura racêmica – mistura de quantidades iguais dos enantiômeros.

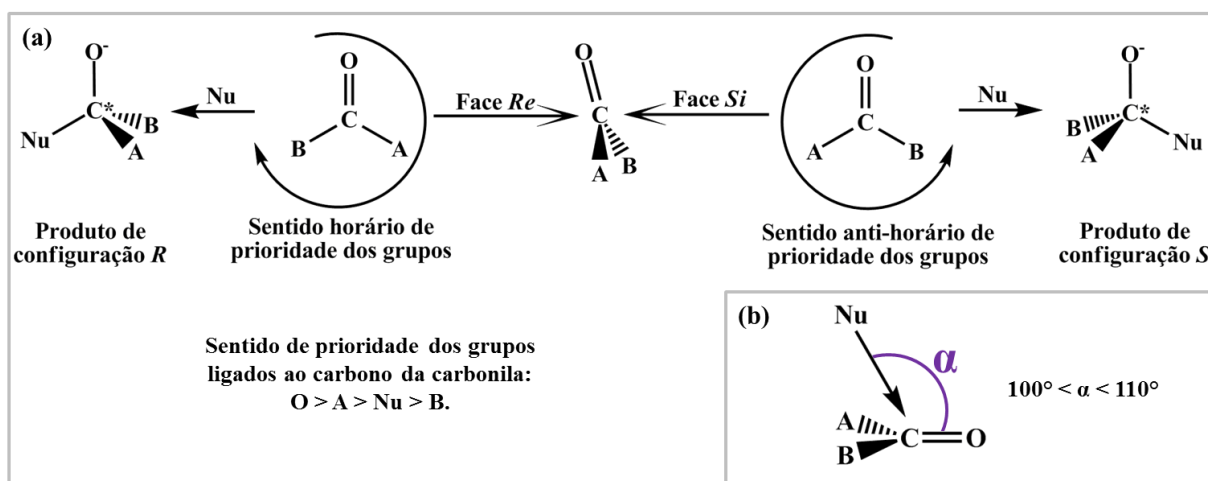


Figura 1.4. Faces enantiotópicas *Re* e *Si* de carbonilas pró-quirais e formação dos produtos de configuração *R* e *S* após o ataque do nucleófilo (Nu) a esse grupo químico (a). Ângulo de Bürgi-Dunitz (α) para o ataque do nucleófilo à carbonila (b).

A utilização de processos sintéticos catalisados oferece vantagens ambientais importantes para a preparação dos compostos de interesse, pois o catalisador pode orientar a reação no sentido de obtenção do produto desejado, limitando a produção de subprodutos indesejáveis.^[17-20] Além disso, os catalisadores reduzem o custo energético do processo, porque diminuem a energia de ativação da reação, o que também resulta em um processo mais rápido.^[20] Muitos catalisadores já foram desenvolvidos e testados para a adição de TMSCN a compostos carbonílicos.^[1-5, 7, 21, 22] Alguns exemplos de catalisadores são: sais de metais

alcalinos, como fluoreto de céσιο (CsF); alcóxidos de metais alcalinos; complexos *salen*, os quais são utilizados principalmente para catálises enantiosseletivas; fosfinas; fosfatos; e complexos de vanádio, titânio e alumínio.

Os ligantes *salen* são compostos orgânicos muito utilizados em química de coordenação. Sua síntese é feita através da reação de uma diamina com um salicilaldeído (Figura 1.5).^[23] Esses ligantes constituem uma família de compostos *bis*-imina cuja estrutura é baseada na *N,N-bis(salicilideno)etilenodiamina*, em que as letras em negrito originam o acrônimo *salen* para essa classe de compostos. Os ligantes *salen* são tetradentados e podem se coordenar a muitos metais, o que dá origem aos complexos *salen*. Muitos desses complexos apresentam boas propriedades catalíticas em reações como alquilação alílica, epoxidação de alcenos e oxidação de alcanos, além da cianossililação de carbonilas, o que justifica o grande interesse por esses complexos na área de catálise.^[24-26]

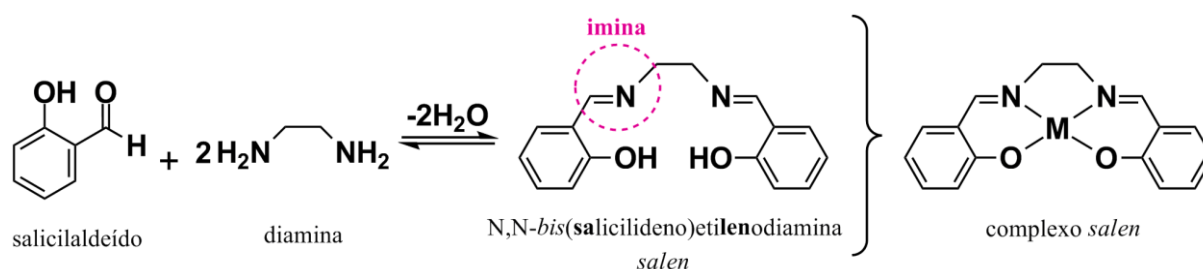


Figura 1.5. Síntese da unidade básica dos compostos *salen*, através da reação de um salicilaldeído com uma diamina, e representação de um complexo *salen* à direita, em que M é um metal.

Os sistemas catalíticos para a cianossililação de compostos carbonílicos geralmente envolvem duas espécies químicas. Uma delas é o catalisador e a outra é chamada de ativador.^[1, 5, 7, 9, 21, 27-29] Uma dessas espécies atua como ácido de Lewis, na qual o composto carbonílico se coordena e, então, torna-se mais susceptível ao ataque do nucleófilo. A outra espécie, geralmente uma base de Lewis, atua ativando o TMS-CN facilitando, assim, a saída do grupo cianeto através da estabilização do grupo trimetil-silil (TMS).^[9] Muitos catalisadores empregados para a reação de cianossililação são construídos com ambas as características e, por isso, são designados de catalisadores bifuncionais.^[9, 27]

A catálise heterogênea apresenta as vantagens ambientais de proporcionar fácil recuperação e reutilização do catalisador e, também, a necessidade de menor quantidade de solvente do que a catálise homogênea.^[17, 20] Entre os catalisadores sólidos já empregados para a cianossililação de compostos carbonílicos, destacam-se as *Metal-Organic Frameworks* (*MOFs*).^[6, 30-32] As *MOFs* são sólidos cristalinos, porosos, com estrutura baseada em ligações

covalentes fortes, geralmente entre um aglomerado metálico (chamado de nó metálico) e ligantes divergentes (chamados de espaçadores).^[33-38] O tamanho e o ambiente químico dos poros desses materiais são dependentes do tamanho e das funcionalidades das unidades orgânicas, bem como das características químicas dos nós metálicos que as constituem.^[39] Por isso, a previsão, bem como o entendimento das potencialidades de aplicação de uma *MOF*, é altamente dependente da compreensão de seu comportamento ao nível molecular e, nesse sentido, a química computacional torna-se uma ferramenta bastante interessante.

Os aglomerados metálicos são frequentemente representados por figuras geométricas chamadas de unidades de construção secundária^[36, 40-42] – do inglês, *Secondary Building Units* (*SBU*s) – e diversas dessas *SBU*s, juntamente com um grande número de ligantes divergentes, podem ser combinadas para a preparação de diversos materiais com a geometria e as propriedades químicas desejadas.^[35, 43] Essa metodologia de preparação de novos materiais, chamada de química reticular, é bastante empregada.^[36, 42, 44, 45] As principais unidades inorgânicas e orgânicas já utilizadas no planejamento das *MOFs* são apresentadas na Figura 1.6. Esses sólidos cristalinos são obtidos através de um processo auto-organizado^[46, 47] com muitas metodologias de preparação já descritas na literatura.^[35, 46, 48-53]

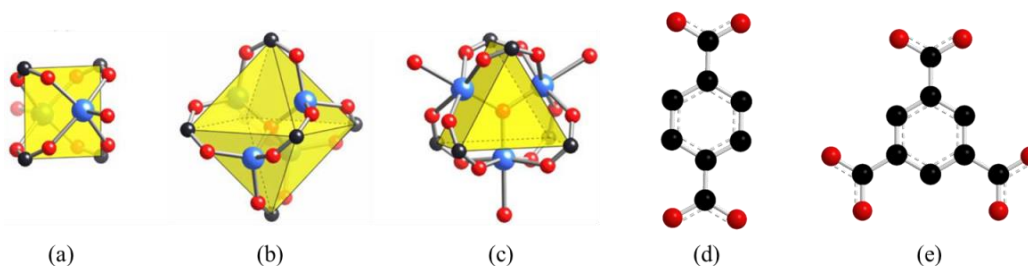


Figura 1.6. Unidades inorgânicas e orgânicas comumente encontradas em *MOFs*. As *SBU*s mais comuns são: *paddlewheel* (a), octaedro (b) e prisma trigonal (c). Os ligantes orgânicos são: benzeno-1,4-dicarboxilato (d) e 1,3,5-benzenotricarboxilato (e). Legenda: oxigênio (vermelho), carbono (preto), metal (azul). As *SBU*s (a), (b) e (c) foram retiradas de Rowsell *et al.*^[35]

A possibilidade de obtenção de materiais com características bastante diversificadas justifica a grande gama de aplicações das *MOFs*, como em: estocagem de gases,^[54-61] métodos de separação,^[62-65] sensores,^[49, 50] liberação controlada de fármacos^[50, 66-68] e catálise.^[30, 31, 33, 69, 70] A partir da aplicação dos conceitos de química reticular, estabelecidos por Omar Yaghi,^[42, 45] foi possível a síntese de diversos materiais com poros de tamanhos variados baseados na mesma topologia. Isso é feito utilizando-se a mesma *SBU* inorgânica e, variando-

se o tamanho do ligante orgânico.^[35, 71] Um exemplo é a série isorreticular obtida, em 2002, por Eddaoudi *et al.*^[72] (Figura 1.7), que é baseada na topologia cúbica da MOF¹⁻⁵.^[73]

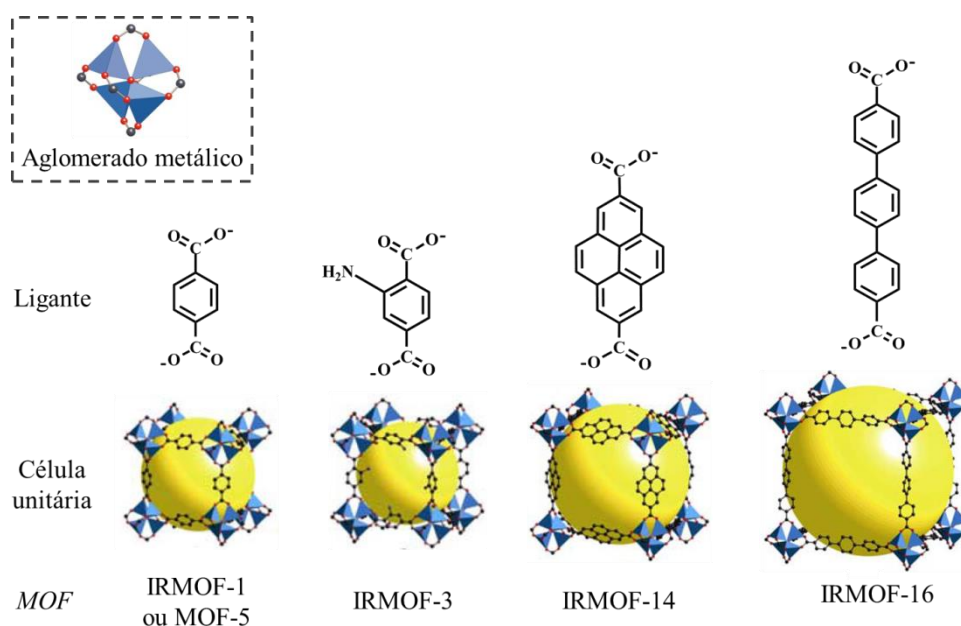


Figura 1.7. Alguns exemplos de *MOFs* da série isorreticular baseada na topologia cúbica da MOF-5. As células unitárias foram retiradas de Eddaoudi *et al.*^[72] e o aglomerado metálico de Yaghi *et al.*^[42]

Além da grande quantidade de materiais que podem ser sintetizados através da combinação dos ligantes orgânicos com as *SBUs*, as *MOFs* podem ainda passar por modificações pós-sintéticas (Figura 1.8), o que lhes confere ainda mais possibilidades de aplicações.^[34, 39, 66, 74] Toda essa versatilidade química permite que sejam projetadas *MOFs* com aplicações altamente específicas a que se destinam e com elevada qualidade. Contudo, para isso é necessário o entendimento da reatividade e das propriedades desses sólidos na escala atômica e estudos nesse sentido são ainda incipientes na literatura.^[20, 30, 31, 47]

As zeólitas apresentam número limitado de estruturas já sintetizadas (um pouco menos que 200^[75]) e com poros bem menores do que o que é oferecido pelas *MOFs* – o maior tamanho de poro de uma zeólita é de 1,2 nm com janela de entrada de 0,72 nm, enquanto as *MOFs* mais famosas apresentam poros com diâmetros superiores a 1,8 nm e janelas de entrada de 1,1 nm.^[69, 76] Além disso, as zeólitas apresentam menor versatilidade estrutural,^[77] o que limita sua aplicação, por exemplo, em catálise enantiosseletiva, já que até o momento não foi possível a obtenção de zeólitas com ambiente quirais.^[31] Contudo, a estabilidade

¹ O acrônimo MOF, seguido de um número, é utilizado para a designação dos materiais sintetizados pelo grupo de pesquisa do professor Omar M. Yaghi da *University of California*, em Berkeley, o qual é o pioneiro em trabalhos com esses materiais.

térmica e química das *MOFs* é mais limitada, enquanto muitas zeólitas resistem às altas temperaturas (superiores a 800 °C) e a muitos solventes, as *MOFs*, em geral, não resistem às temperaturas superiores a 400 °C e, muitas delas, são instáveis em presença de água.^[69, 78, 79] Desse modo, as zeólitas e as *MOFs* podem desempenhar papéis complementares nas aplicações químicas e, dificilmente as *MOFs* irão substituir as aplicações industriais das zeólitas.^[80]

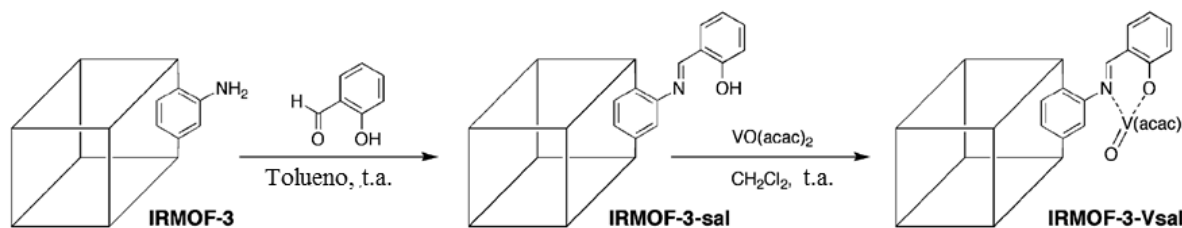


Figura 1.8. Ilustração esquemática da modificação pós-sintética da IRMOF-3 (*MOF* da série isorreticular da MOF-5). A primeira etapa consiste na modificação do ligante, utilizando-se ácido salicílico, e a segunda etapa consiste na metalação do ligante. Todo o processo é conduzido à temperatura ambiente (t.a.). Adaptada de: Wang e Cohen.^[74]

Os nós inorgânicos e os espaçadores orgânicos das *MOFs* encontram-se uniformemente distribuídos e são bem caracterizados. Isso as aproximam de catalisadores de complexos de coordenação e organometálicos.^[20, 31, 70] Assim, esses materiais combinam as qualidades dos catalisadores heterogêneos com as qualidades dos catalisadores homogêneos, como a alta eficiência, segurança, seletividade, controle e condições moderadas de reação. A possibilidade de obtenção de ambientes químicos peculiares dentro dos poros das *MOFs* também as aproxima das enzimas, o que torna a catálise altamente seletiva e direcionada.^[33] Tudo isso torna esses materiais promissores para aplicações ambientalmente mais favoráveis.

As *MOFs* já foram testadas como catalisadores em muitas reações como, por exemplo, reações de hidrogenação, oxidação de substâncias orgânicas, oxidação de CO a CO₂, hidrodessulfurização, Friedel-Crafts, ciclo-adição de CO₂ a epóxidos, entre outras, além da cianossililação de carbonilas.^[33, 53, 70, 75, 78, 81-88] Os potenciais sítios catalíticos de uma *MOF* podem fazer parte da sua estrutura, ou serem partículas hospedadas em seus poros. Esses sítios podem ser provenientes da síntese inicial da *MOF*, ou então serem introduzidos através de procedimentos pós-sintéticos (Figura 1.9). Contudo, a determinação do sítio ativo que efetivamente atua em um processo catalítico nem sempre é óbvia, e estudos teóricos já se mostraram promissores na elucidação desses sítios.^[86, 89]

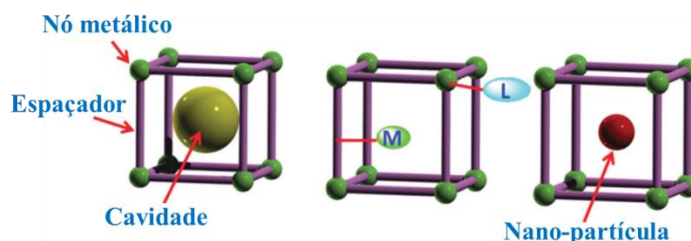


Figura 1.9. Esquema dos potenciais sítios catalíticos de uma *MOF*. Adaptada de Liu *et al.*^[75]

Os metais e os ligantes podem atuar como sítios catalíticos, bem como serem constituintes estruturais das *MOFs*.^[31, 75, 90] Embora alguns desses materiais apresentem metais coordenativamente insaturados em seus nós metálicos, em geral, esses metais encontram-se coordenativamente saturados, isto é, estão ligados ao número máximo de átomos possíveis para sua esfera de coordenação, o que impossibilita a interação com o substrato.^[31, 80] Assim, uma alternativa é a utilização de ligantes porfirínicos, ligantes *salen* ou modificações em sua estrutura para introdução de complexos de coordenação ou organometálicos, de modo que sejam introduzidos metais coordenativamente insaturados na estrutura da *MOF* e, então, um metal possa desempenhar o papel catalítico.^[31, 33, 76, 91] Quando os ligantes atuam como sítios catalíticos, esses componentes podem ser grupos químicos ligados ao próprio espaçador, ou então os ligantes serem coordenados a um sítio metálico coordenativamente insaturado presente no material.^[31] Como partículas hospedadas, podem ser utilizadas porfirinas, complexos *salen*, complexos organometálicos e nano-partículas metálicas.^[30, 92] Desse modo, as *MOFs* também podem ser planejadas para a heterogeneização de catalisadores homogêneos.^[30] Além disso, esses materiais podem ainda desempenhar outros papéis conjuntamente com o papel catalítico, tais como: modulação do estado de transição,^[31, 77, 93] com o objetivo de realizar sínteses enantiosseletivas; seletividade por tamanho do substrato,^[30, 69, 70, 94, 95] controlado pelo tamanho do poro do material; e como pré-concentradores do substrato,^[31] devido às interações específicas dos reagentes com a *MOF* catalisadora.

Uma *MOF* bastante interessante para aplicações catalíticas é a MIL²-101(Cr),^[78] por apresentar poros de tamanhos elevados, o que a torna bastante aplicável em problemas que envolvam moléculas grandes, tais como fármacos e agroquímicos. Esse material apresenta em sua estrutura dois poros (Figura 1.10. (a)), um deles com diâmetro de 3,4 nm e janela de abertura de 1,6 nm e, o outro poro com diâmetro de 2,9 nm e janela de abertura de 1,2 nm.^[96] A MIL-101(Cr) apresenta boa estabilidade térmica, é estável em condições atmosféricas e,

² O acrônimo MIL, seguido de um número, é utilizado para *MOFs* sintetizadas no grupo de pesquisa do professor G. Férey da *University of Versailles* e corresponde à *Matériaux de L'Institut Lavoisier*.

não é alterada quando tratada com vários solventes orgânicos ou com água à temperatura ambiente ou em condições solvotermais.^[82, 96-98] Algumas reações nas quais essa *MOF* já foi testada experimentalmente como catalisador são: cianossililação de aldeídos, oxidação de hidrocarbonetos, oxidação de sulfetos e cicloadição de dióxido de carbono aos epóxidos.^[75] Entretanto, estudos teóricos dos mecanismos químicos envolvidos nesses processos catalisados carecem de atenção científica. Esse tipo de estudo permite que se obtenham informações ao nível molecular dos processos catalisados e, assim, permite também a compreensão dos fatores estruturais que tornam a MIL-101(Cr) um bom catalisador para as reações já investigadas e que são de grande interesse em química sintética. Além disso, o conhecimento adquirido através dessa metodologia é de grande importância para auxiliar na elaboração de sistemas com propriedades otimizadas.

A MIL-101(Cr) foi sintetizada pela primeira vez por Férey *et al.* em 2005.^[96] Sua fórmula molecular é $\text{Cr}_3(\mu_3\text{-oxo})\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})_3$, em que BDC é o ânion benzeno-1,4-dicarboxilato (Figura 1.6 (d)), que é o conector orgânico. A *SBU* desse material é um prisma trigonal (Figura 1.6 (c)), que é um aglomerado trinuclear de íons de cromo(III) oxo-centrados. Esse sólido cristalino apresenta célula unitária cúbica (Figura 1.10 (b)) com vetor cristalino *a* igual a 88,869 Å; volume de célula igual a 701.869,3 Å³; grupo espacial Fd-3m e 74 átomos por unidade assimétrica, sem incluir os átomos de hidrogênio. Desse modo, sua célula unitária apresenta mais de 10.000 átomos.

A cianossililação do benzaldeído catalisada pela MIL-101(Cr) foi estudada experimentalmente por Henschel e colaboradores, em 2004,^[99] com o objetivo de se avaliar a propriedade catalítica dessa *MOF* atuando como um ácido de Lewis em catálise heterogênea. Além disso, o conhecimento de catalisadores heterogêneos com poros acessíveis às moléculas volumosas para a reação de cianossililação ainda é limitado, de modo que esse material seria uma boa alternativa para esses casos.^[1, 2, 8] Henschel e colaboradores conduziram a reação entre o benzaldeído e o TMSCN a 40 °C em heptano sob agitação. Eles observaram um rendimento de 98,5 % após três horas na presença da MIL-101(Cr) ativada. A ativação da *MOF* foi realizada através do aquecimento a 120 °C, em vácuo, durante uma noite, com o objetivo de se eliminar as moléculas de água coordenadas aos íons de cromo(III).

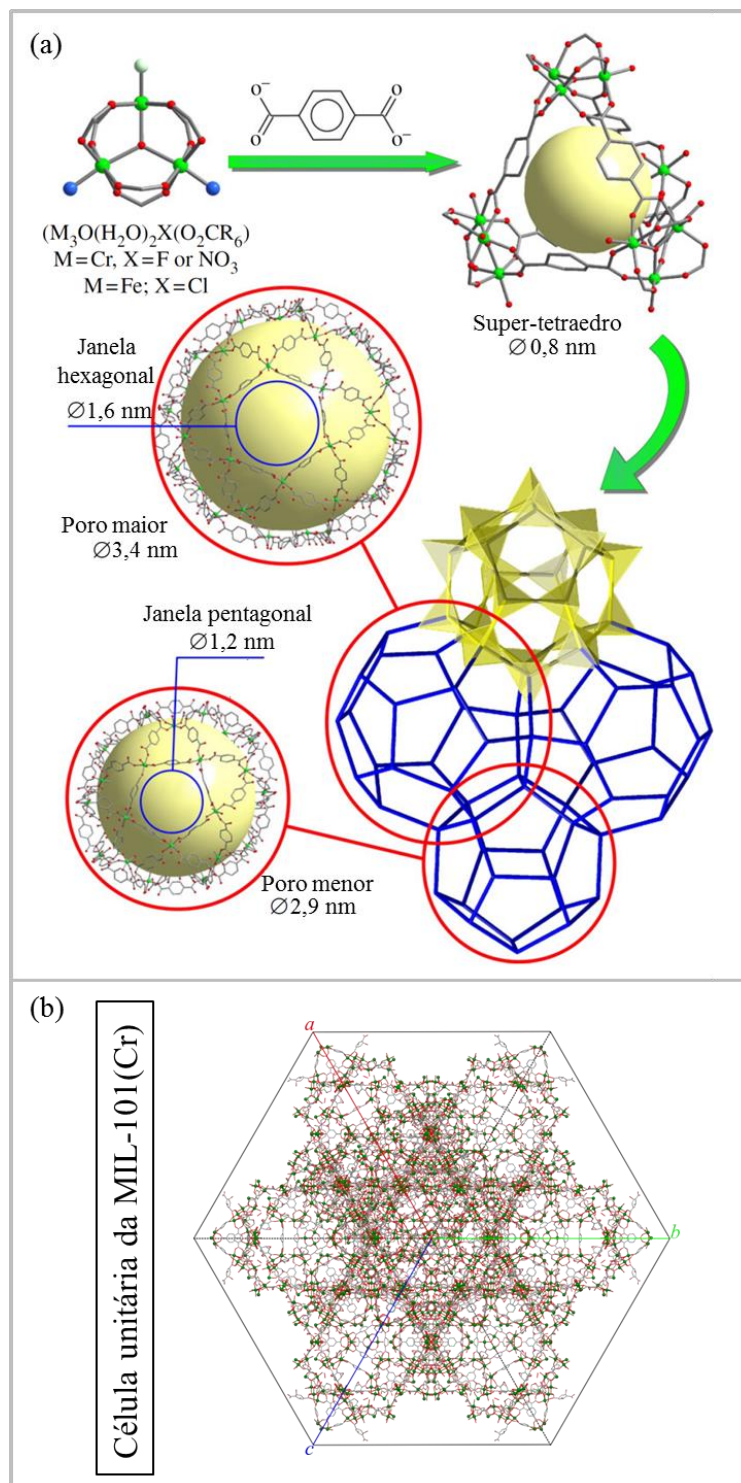


Figura 1.10. Poros e janelas da MIL-101(Cr) (a) e sua célula unitária (b). Figura (a) adaptada de Maksimchuk *et al.*^[78]

O procedimento de ativação da MIL-101(Cr) resulta na formação de Sítios Coordenativamente Insaturados (SCI) nos aglomerados trinucleares de íons de cromo(III) oxocentrados (Figura 1.11).^[67, 78] Esses sítios poderiam atuar como ácidos de Lewis com atividade catalítica para a cianossilação de compostos carbonílicos nesse material. Contudo,

nenhuma evidência experimental ou teórica foi verificada para atribuição do sítio catalítico real ou da influência de outros elementos estruturais importantes para o desempenho dessa *MOF* para a catálise da reação de interesse. Por isso, o objetivo deste trabalho é o de aplicar metodologias teóricas adequadas para se obter evidências do sítio catalítico e também observar influências estruturais da MIL-101(Cr) para a reação de cianossilação de aldeídos. Esse estudo poderá auxiliar no planejamento de outras *MOFs*, ou de rotas sintéticas mais adequadas desse material, para obtenção de um catalisador com propriedades melhoradas a que se destina.

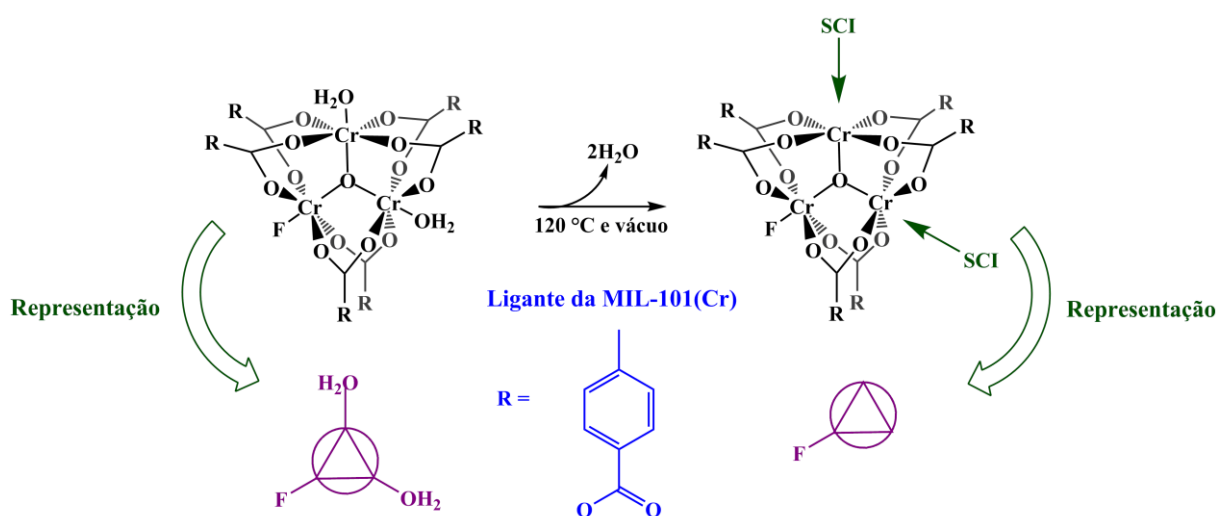


Figura 1.11. Formação dos Sítios Coordenativamente Insaturados (SCI) nos aglomerados metálicos da MIL-101(Cr) e representação utilizada nesta dissertação para esses aglomerados (em violeta).

A necessidade de compreensão ao nível molecular da atuação das *MOFs* em processos catalíticos, bem como a grande importância sintética e ambiental em se preparar catalisadores apropriados e eficientes para as mais diversas reações, indica a grande relevância em se realizar estudos teóricos com propostas de mecanismos de reação nos estudos dessas reações utilizando-se essa classe de materiais como catalisadores. Isso permitiria elucidar propriedades relevantes das *MOFs* que devem ser consideradas para o planejamento de novos materiais mais ativos.

Nesta dissertação é apresentado um estudo dos mecanismos de cianossilação de aldeídos baseado em cálculos teóricos utilizando-se a Teoria do Funcional de Densidade, nos quais a MIL-101(Cr) desempenha papel de catalisador, com o objetivo de se compreender a atividade catalítica dessa *MOF*. Assim, informações relevantes do processo ao nível molecular foram obtidas e, características importantes do catalisador foram evidenciadas.

Distintos mecanismos de reação foram estudados utilizando-se como substratos o formaldeído o, acetaldeído e o benzaldeído (Figura 1.12).

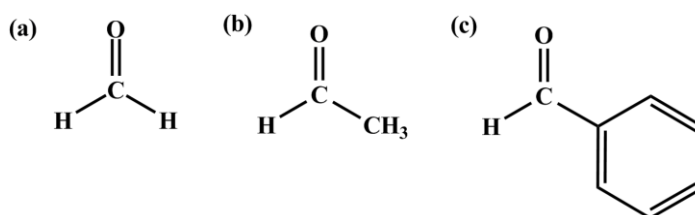


Figura 1.12. Aldeídos utilizados para o estudo do mecanismo de cianossilação: formaldeído (a), acetaldeído (b) e benzaldeído (c).

1.1. REFERÊNCIAS

- [1] Khan, N.-u. H.; Kureshy, R. I.; Abdi, S. H. R.; Agrawal, S.; Jasra, R. V. *Metal catalyzed asymmetric cyanation reactions*. ***Coordination Chemistry Reviews***, v. 252, n. 5-7, p. 593-623, 2008.
- [2] Khan, N. U. H.; Agrawal, S.; Kureshy, R. I.; Abdi, S. H. R.; Mayani, V. J.; Jasra, R. V. *Asymmetric addition of trimethylsilyl cyanide to aldehydes promoted by chiral polymeric vanadium(V) salen complex as an efficient and recyclable catalyst*. ***Tetrahedron: Asymmetry***, v. 17, n. 18, p. 2659-2666, 2006.
- [3] Dekamin, M. G.; Alizadeh, R.; Naimi-Jamal, M. R. *Organocatalytic synthesis of cyanohydrin trimethylsilyl ethers by potassium 4-benzylpiperidinedithiocarbamate under solvent-free conditions*. ***Applied Organometallic Chemistry***, v. 24, n. 3, p. 229-235, 2010.
- [4] Strappaveccia, G.; Lanari, D.; Gelman, D.; Pizzo, F.; Rosati, O.; Curini, M.; Vaccaro, L. *Efficient synthesis of cyanohydrin trimethylsilyl ethers via 1,2-chemoselective cyanosilylation of carbonyls*. ***Green Chemistry***, v. 15, n. 1, p. 199-204, 2013.
- [5] Song, J. J.; Gallou, F.; Reeves, J. T.; Tan, Z. L.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *Activation of TMSCN by N-heterocyclic carbenes for facile cyanosilylation of carbonyl compounds*. ***Journal of Organic Chemistry***, v. 71, n. 3, p. 1273-1276, 2006.
- [6] Batista, P. K.; Alves, D. J. M.; Rodrigues, M. O.; de Sa, G. F.; Junior, S. A.; Vale, J. A. *Tuning the catalytic activity of lanthanide-organic framework for the cyanosilylation of aldehydes*. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, v. 379, p. 68-71, 2013.
- [7] Prakash, G. K. S.; Vaghoo, H.; Panja, C.; Surampudi, V.; Kultyshev, R.; Mathew, T.; Olah, G. A. *Effect of carbonates/phosphates as nucleophilic catalysts in dimethylformamide for efficient cyanosilylation of aldehydes and ketones*. ***Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America***, v. 104, n. 9, p. 3026-3030, 2007.

- [8] Wang, W. T.; Liu, X. H.; Lin, L. L.; Feng, X. M. *Recent Progress in the Chemically Catalyzed Enantioselective Synthesis of Cyanohydrins*. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 25, p. 4751-4769, 2010.
- [9] Thirupathi, B.; Patil, M. K.; Reddy, B. M. *Activation of trimethylsilyl cyanide and mechanistic investigation for facile cyanosilylation by solid acid catalysts under mild and solvent-free conditions*. **Applied Catalysis A: General**, v. 384, n. 1-2, p. 147-153, 2010.
- [10] Das, R. K.; Aijaz, A.; Sharma, M. K.; Lama, P.; Bharadwaj, P. K. *Direct Crystallographic Observation of Catalytic Reactions inside the Pores of a Flexible Coordination Polymer*. **Chemistry-a European Journal**, v. 18, n. 22, p. 6866-6872, 2012.
- [11] Burgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *STEREOCHEMISTRY OF REACTION PATHS AT CARBONYL CENTERS*. **Tetrahedron**, v. 30, n. 12, p. 1563-1572, 1974.
- [12] Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. **Química orgânica 1**. LTC, 2005.
- [13] Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. *Homochiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis*. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1196-1231, 2012.
- [14] Berthod, A. *Chiral recognition mechanisms*. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 7, p. 2093-2099, 2006.
- [15] Davankov, V. A. *The nature of chiral recognition: Is it a three-point interaction?* **Chirality**, v. 9, n. 2, p. 99-102, 1997.
- [16] Topiol, S.; Sabio, M. *INTERACTIONS BETWEEN 8 CENTERS ARE REQUIRED FOR CHIRAL RECOGNITION*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 11, p. 4109-4110, 1989.
- [17] Vedriner, J. C. *Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour*. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 40-50, 2014.
- [18] Norskov, J. K.; Bligaard, T.; Hvolbaek, B.; Abild-Pedersen, F.; Chorkendorff, I.; Christensen, C. H. *The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis*. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 10, p. 2163-2171, 2008.
- [19] Armor, J. N. *A history of industrial catalysis*. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 3-9, 2011.
- [20] Fechet, I.; Wang, Y.; Vedriner, J. C. *The past, present and future of heterogeneous catalysis*. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2-27, 2012.
- [21] Zuend, S. J.; Jacobsen, E. N. *Cooperative catalysis by tertiary amino-thioureas: Mechanism and basis for enantioselectivity of ketone cyanosilylation*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 51, p. 15872-15883, 2007.

- [22] Jenner, G. *Addition of trimethylsilyl cyanide to aromatic ketones promoted by organic solutions of lithium salts.* **Tetrahedron Letters**, v. 40, n. 3, p. 491-494, 1999.
- [23] Venkataramanan, N. S.; Kuppuraj, G.; Rajagopal, S. *Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds - synthetic and mechanistic aspects.* **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 11-12, p. 1249-1268, 2005.
- [24] Venkataramanan, N. S.; Premsingh, S.; Rajagopal, S.; Pitchumani, K. *Electronic and steric effects on the oxygenation of organic sulfides and sulfoxides with oxo(salen)chromium(V) complexes.* **Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 19, p. 7460-7470, 2003.
- [25] Sivasubramanian, V. K.; Ganesan, M.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R. *Iron(III)-salen complexes as enzyme models: Mechanistic study of oxo(salen)iron complexes oxygenation of organic sulfides.* **Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 1506-1514, 2002.
- [26] McGarrigle, E. M.; Murphy, D. M.; Gilheany, D. G. *Ligand tuning in the chromium-salen-mediated asymmetric epoxidation of alkenes.* **Tetrahedron-Asymmetry**, v. 15, n. 8, p. 1343-1354, 2004.
- [27] Tao, J. C.; Guo, Y.; Li, S. H. *Understanding the role of the bifunctional titanium catalyst in cyanosilylation of ketones: A computational study.* **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 899, n. 1-3, p. 61-70, 2009.
- [28] Kikukawa, Y.; Suzuki, K.; Sugawa, M.; Hirano, T.; Kamata, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Cyanosilylation of Carbonyl Compounds with Trimethylsilyl Cyanide Catalyzed by an Yttrium-Pillared Silicotungstate Dimer.* **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 51, n. 15, p. 3686-3690, 2012.
- [29] Ros, A.; Diez, E.; Marques-Lopez, E.; Martin-Zamora, E.; Vazquez, J.; Iglesias-Siguenza, J.; Pappalardo, R. R.; Alvarez, E.; Lassaletta, J. M.; Fernandez, R. *Experimental and theoretical studies on the asymmetric cyanosilylation of C(2)-symmetric hydrazones.* **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 19, n. 8, p. 998-1004, 2008.
- [30] Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Metal-organic framework materials as catalysts.* **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450-1459, 2009.
- [31] Corma, A.; Garcia, H.; Xamena, F. *Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis.* **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606-4655, 2010.

- [32] Aguirre-Diaz, L. M.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A. *Indium metal-organic frameworks as catalysts in solvent-free cyanosilylation reaction. Crystengcomm*, v. 15, n. 45, p. 9562-9571, 2013.
- [33] Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Xamena, F. *Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? ACS Catalysis*, v. 4, n. 2, p. 361-378, 2014.
- [34] Ramos, A. L. D.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Quimica Nova*, v. 37, p. 123-133, 2014.
- [35] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. Microporous and Mesoporous Materials*, v. 73, n. 1-2, p. 3-14, 2004.
- [36] O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets. Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 675-702, 2012.
- [37] Farrusseng, D. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. Wiley, 2011.
- [38] MacGillivray, L. R. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*. Wiley, 2010.
- [39] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science*, v. 341, n. 6149, p. 974+, 2013.
- [40] Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H. L.; Chen, B. L.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. Accounts of Chemical Research*, v. 34, n. 4, p. 319-330, 2001.
- [41] Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 5, p. 1257-1283, 2009.
- [42] Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Reticular synthesis and the design of new materials. Nature*, v. 423, n. 6941, p. 705-714, 2003.
- [43] Deng, H. X.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. *Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. Science*, v. 327, n. 5967, p. 846-850, 2010.
- [44] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption*

properties of metal-organic frameworks. Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 4, p. 1304-1315, 2006.

[45] Tranchemontagne, D. J. L.; Ni, Z.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Reticular chemistry of metal-organic polyhedra. Angewandte Chemie-International Edition*, v. 47, n. 28, p. 5136-5147, 2008.

[46] Stock, N.; Biswas, S. *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 933-969, 2012.

[47] Ryan, P.; Konstantinov, I.; Snurr, R. Q.; Broadbelt, L. J. *DFT investigation of hydroperoxide decomposition over copper and cobalt sites within metal-organic frameworks. Journal of Catalysis*, v. 286, p. 95-102, 2012.

[48] Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogues, M.; Marsolier, G.; Louer, D.; Ferey, G. *Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or Cr-III(OH)center dot{O2C-C6H4-CO2}center dot{HO2C-C6H4-CO2H}(x)center dot H2Oy. Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 45, p. 13519-13526, 2002.

[49] Millange, F.; Serre, C.; Ferey, G. *Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr-III hybrid inorganic-organic microporous solids: Cr-III(OH)center dot{O2C-C6H4-CO2}center dot{HO2C-C6H4-CO2H}(x). Chemical Communications*, n. 8, p. 822-823, 2002.

[50] Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. *Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. Advanced Materials*, v. 23, n. 2, p. 249-267, 2011.

[51] Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Ferey, G.; Stock, N. *High-throughput assisted rationalization of the formation of metal organic frameworks in the iron(III) aminoterephthalate solvothermal system. Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 17, p. 7568-7576, 2008.

[52] Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *A chemically functionalizable nanoporous material Cu-3(TMA)(2)(H2O)(3) (n). Science*, v. 283, n. 5405, p. 1148-1150, 1999.

[53] Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound CU3(BTC)(2). Microporous and Mesoporous Materials*, v. 73, n. 1-2, p. 81-88, 2004.

[54] Sillar, K.; Hofmann, A.; Sauer, J. *Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5. Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 11, p. 4143-4150, 2009.

- [55] Hu, Y. H.; Zhang, L. *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks*. **Advanced Materials**, v. 22, n. 20, p. E117-E130, 2010.
- [56] Getman, R. B.; Bae, Y.-S.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. *Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks*. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 703-723, 2012.
- [57] Hubner, O.; Gloss, A.; Fichtner, M.; Klopffer, W. *On the interaction of dihydrogen with aromatic systems*. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 15, p. 3019-3023, 2004.
- [58] Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Serre, C.; Loiseau, T.; Ferey, G. *Adsorption of CO₂ in metal organic frameworks of different metal centres: Grand Canonical Monte Carlo simulations compared to experiments*. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 13, n. 5-6, p. 461-467, 2007.
- [59] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W. *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 782-835, 2012.
- [60] Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1294-1314, 2009.
- [61] Sastre, G. *Hydrogen physisorption in metal-organic frameworks: concepts and quantum chemical calculations*. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 127, n. 4, p. 259-270, 2010.
- [62] Yu, K.; Kiesling, K.; Schmidt, J. R. *Trace Flue Gas Contaminants Poison Coordinatively Unsaturated Metal-Organic Frameworks: Implications for CO₂ Adsorption and Separation*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 38, p. 20480-20488, 2012.
- [63] Zhang, M.; Pu, Z. J.; Chen, X. L.; Gong, X. L.; Zhu, A. X.; Yuan, L. M. *Chiral recognition of a 3D chiral nanoporous metal-organic framework*. **Chemical Communications**, v. 49, n. 45, p. 5201-5203, 2013.
- [64] de Lima, G. F.; Mavrandonakis, A.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Heine, T. *Mechanism of Alcohol-Water Separation in Metal-Organic Frameworks*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 8, p. 4124-4130, 2013.
- [65] Hu, Z. Q.; Chen, Y. F.; Jiang, J. W. *Liquid Chromatographic Separation in Metal-Organic Framework MIL-101: A Molecular Simulation Study*. **Langmuir**, v. 29, n. 5, p. 1650-1656, 2013.
- [66] Taylor-Pashow, K. M. L.; Della Rocca, J.; Xie, Z. G.; Tran, S.; Lin, W. B. *Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 40, p. 14261-+, 2009.

- [67] Hong, D.-Y.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Ferey, G.; Chang, J.-S. *Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis*. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 10, p. 1537-1552, 2009.
- [68] Babarao, R.; Jiang, J. W. *Unraveling the Energetics and Dynamics of Ibuprofen in Mesoporous Metal-Organic Frameworks*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 42, p. 18287-18291, 2009.
- [69] Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Catalysis by metal-organic frameworks: fundamentals and opportunities*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 14, p. 6388-6396, 2011.
- [70] Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. *Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis*. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 41, p. 7502-7513, 2009.
- [71] Liu, J.; Lukose, B.; Shekhah, O.; Arslan, H. K.; Weidler, P.; Gliemann, H.; Braese, S.; Grosjean, S.; Godt, A.; Feng, X.; Muellen, K.; Magdau, I.-B.; Heine, T.; Woell, C. *A novel series of isoreticular metal organic frameworks: realizing metastable structures by liquid phase epitaxy*. **Scientific Reports**, v. 2, 2012.
- [72] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage*. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469-472, 2002.
- [73] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276-279, 1999.
- [74] Wang, Z.; Cohen, S. M. *Postsynthetic modification of metal-organic frameworks*. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1315-1329, 2009.
- [75] Liu, J. W.; Chen, L. F.; Cui, H.; Zhang, J. Y.; Zhang, L.; Su, C. Y. *Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis*. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6011-6061, 2014.
- [76] Valvekens, P.; Vermoortele, F.; De Vos, D. *Metal-organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites*. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 6, p. 1435-1445, 2013.
- [77] Ma, L. Q.; Abney, C.; Lin, W. B. *Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks*. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1248-1256, 2009.
- [78] Maksimchuk, N. V.; Zalomaeva, O. V.; Skobelev, I. Y.; Kovalenko, K. A.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. A. *Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous*

single-site catalysts. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, v. 468, n. 2143, p. 2017-2034, 2012.

[79] Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)(₃) (MOF-5). Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 46, p. 14176-+, 2007.

[80] Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Alaerts, L.; Matthesen, R.; Carlier, B.; Fernandez, E. V. R.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; De Vos, D. E. *Tuning the catalytic performance of metal-organic frameworks in fine chemistry by active site engineering. Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 20, p. 10313-10321, 2012.

[81] Khajavi, H.; Stil, H. A.; Kuipers, H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Shape and Transition State Selective Hydrogenations Using Egg-Shell Pt-MIL-101(Cr) Catalyst. Acs Catalysis*, v. 3, n. 11, p. 2617-2626, 2013.

[82] Li, H.; Zhu, Z. H.; Zhang, F.; Xie, S. H.; Li, H. X.; Li, P.; Zhou, X. G. *Palladium Nanoparticles Confined in the Cages of MIL-101: An Efficient Catalyst for the One-Pot Indole Synthesis in Water. Acs Catalysis*, v. 1, n. 11, p. 1604-1612, 2011.

[83] Han, Q. X.; Sun, X. P.; Li, J.; Ma, P. T.; Niu, J. Y. *Novel Isopolyoxotungstate H₂W₁₁O₃₈ (8-) Based Metal Organic Framework: As Lewis Acid Catalyst for Cyanosilylation of Aromatic Aldehydes. Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 12, p. 6107-6112, 2014.

[84] Kleist, W.; Jutz, F.; Maciejewski, M.; Baiker, A. *Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks as Catalysts for the Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Oxide and CO₂. European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 24, p. 3552-3561, 2009.

[85] Phuengphai, P.; Youngme, S.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Catalytic properties of a series of coordination networks: cyanosilylation of aldehydes catalyzed by Zn(II)-4,4'-bpy-carboxylato complexes. Dalton Transactions*, v. 39, n. 34, p. 7936-7942, 2010.

[86] Polozij, M.; Perez-Mayoral, E.; Cejka, J.; Hermann, J.; Nachtigall, P. *Theoretical investigation of the Friedlander reaction catalysed by CuBTC: Concerted effect of the adjacent Cu²⁺ sites. Catalysis Today*, v. 204, p. 101-107, 2013.

[87] Neogi, S.; Sharma, M. K.; Bharadwaj, P. K. *Knoevenagel condensation and cyanosilylation reactions catalyzed by a MOF containing Coordinatively unsaturated Zn(II) centers. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 299, n. 1-2, p. 1-4, 2009.

[88] D'Vries, R. F.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Angeles Monge, M. *Lanthanide metal-organic frameworks: Searching for efficient solvent-free catalysts. Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 21, p. 11349-11355, 2012.

- [89] Tonigold, M.; Lu, Y.; Mavrandonakis, A.; Puls, A.; Staudt, R.; Mollmer, J.; Sauer, J.; Volkmer, D. *Pyrazolate-Based Cobalt(II)-Containing Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalytic Oxidation Reactions: Elucidating the Role of Entatic States for Biomimetic Oxidation Processes*. **Chemistry-a European Journal**, v. 17, n. 31, p. 8671-8695, 2011.
- [90] Alaerts, L.; Seguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework Cu-3(btc)(2) (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate)*. **Chemistry- A European Journal**, v. 12, n. 28, p. 7353-7363, 2006.
- [91] Cho, S. H.; Ma, B. Q.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Albrecht-Schmitt, T. E. *A metal-organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation*. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2563-2565, 2006.
- [92] Roy, S.; George, C. B.; Ratner, M. A. *Catalysis by a Zinc-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework: From Theory to Computational Design*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 44, p. 23494-23502, 2012.
- [93] Kong, G.-Q.; Ou, S.; Zou, C.; Wu, C.-D. *Assembly and post-modification of a metal-organic nanotube for highly efficient catalysis*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 48, p. 19851-19857, 2012.
- [94] Isaeva, V. I.; Kustov, L. M. *The application of metal-organic frameworks in catalysis (Review)*. **Petroleum Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 167-180, 2010.
- [95] Chen, Y. F.; Babarao, R.; Sandler, S. I.; Jiang, J. W. *Metal organic framework MIL-101 for adsorption and effect of terminal water molecules: From quantum mechanics to molecular simulation*. **Langmuir**, v. 26, n. 11, p. 8743-8750, 2010.
- [96] Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I. *A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area*. **Science**, v. 309, n. 5743, p. 2040-2042, 2005.
- [97] Low, J. J.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.; Faheem, S. A.; Willis, R. R. *Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 43, p. 15834-15842, 2009.
- [98] Bromberg, L.; Hatton, T. A. *Aldehyde-Alcohol Reactions Catalyzed under Mild Conditions by Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101) and Phosphotungstic Acid Composites*. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 12, p. 4756-4764, 2011.

[99] Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S. *Catalytic properties of MIL-101. Chemical Communications*, n. 35, p. 4192-4194, 2008.

Capítulo 2 : Metodologia

A química quântica baseia-se na aplicação da mecânica quântica no estudo de problemas químicos. As metodologias da química quântica permitem estimar propriedades dos materiais e suas transformações, através de cálculos matemáticos auxiliados por métodos computacionais. Abordar um problema através dessas metodologias permite obter informações ao nível molecular dos processos físico-químicos e, então, compreender melhor o comportamento da matéria ao nível macroscópico. Neste capítulo, será apresentada uma breve discussão dos conceitos de química quântica utilizados para o desenvolvimento desta dissertação. Maiores detalhes podem ser obtidos através da consulta às referências citadas ao longo deste texto.

2.1. INTRODUÇÃO À QUÍMICA QUÂNTICA

As propriedades químicas dos átomos e moléculas são determinadas por sua estrutura eletrônica. Tal estrutura pode ser determinada através da resolução da equação de Schrödinger (equação 2.1.1) para o sistema associado.^[1-5] Essa equação foi desenvolvida pela primeira vez em 1926 por Erwing Schrödinger para problemas atômicos e moleculares.^[6]

$$\hat{H}(q_i, q_\alpha, t)\Psi(q_i, q_\alpha, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_i, q_\alpha, t) \quad (2.1.1)$$

Na equação (2.1.1), $\hat{H}(q_i, q_\alpha, t)$ é o operador que representa a energia total do sistema de interesse, também designado de operador Hamiltoniano ou simplesmente Hamiltoniano; $\Psi(q_i, q_\alpha, t)$ é a função de onda total associada ao sistema e que pode ser determinada através da resolução dessa equação; q_i , q_α , e t correspondem, respectivamente, às coordenadas dos elétrons, às coordenadas dos núcleos atômicos e ao tempo; \hbar é a constante de Planck dividida por 2π ; e i é a unidade imaginária. A função de onda contém todas as informações possíveis de serem calculadas para o sistema associado considerando-se o princípio da incerteza de Heisenberg.^[2, 7, 8] Esse princípio afirma que os valores de duas propriedades dinâmicas f e g podem ser exatamente medidos ao mesmo tempo somente se o comutador $[f, g]$ é zero, por outro lado, essas medidas podem ser feitas com uma incerteza $\Delta f \Delta g$ dependente do valor não nulo do comutador. As funções de onda não são observáveis físicos e são instrumentos de cálculo que têm significado apenas no contexto da teoria de Schrödinger da qual elas fazem

parte.^[2] O valor esperado (O) de um operador (\hat{O}) associado a um observável físico é calculado através da equação (2.1.2) – empregando-se a notação *Bra* e *Ket*^[9, 10] – fazendo-se o uso da função de onda total associada ao sistema.^[1]

$$O = \frac{\langle \Psi(q_i, q_\alpha, t) | \hat{O} | \Psi(q_i, q_\alpha, t) \rangle}{\langle \Psi(q_i, q_\alpha, t) | \Psi(q_i, q_\alpha, t) \rangle} \quad (2.1.2)$$

O Hamiltoniano pode ser expresso em termos de suas componentes energéticas, que são os operadores energia cinética ($\hat{T}(q_i, q_\alpha)$) e potencial ($\hat{V}(q_i, q_\alpha, t)$). Então, a equação (2.1.1) pode ser reescrita como a equação (2.1.3).

$$\left[\hat{T}(q_i, q_\alpha) + \hat{V}(q_i, q_\alpha, t) \right] \Psi(q_i, q_\alpha, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_i, q_\alpha, t) \quad (2.1.3)$$

A maior parte dos problemas em química envolvem casos nos quais a energia potencial do sistema é independente do tempo. Deste modo, através do método de separação de variáveis para a resolução de equações diferenciais, pode-se simplificar a resolução da equação (2.1.3) resolvendo-se a dependência temporal, obtendo-se as equações (2.1.4), (2.1.5) e (2.1.6).^[1, 2, 8]

$$\left[\hat{T}(q_i, q_\alpha) + \hat{V}(q_i, q_\alpha) \right] \psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (2.1.4)$$

$$\Psi(q_i, q_\alpha, t) = \psi(q_i, q_\alpha) \Gamma(t) \quad (2.1.5)$$

$$\Gamma(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (2.1.6)$$

Em que E é a energia total do sistema, $\Gamma(t)$ é a função que especifica a dependência temporal e $\psi(q_i, q_\alpha)$ é a função que especifica a dependência espacial da função de onda total, que também é designada de função de onda. Assim, a equação (2.1.4) pode ser reescrita como uma equação na qual o Hamiltoniano não é dependente do tempo (equação (2.1.7)).

$$\hat{H}(q_i, q_\alpha) \psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (2.1.7)$$

A equação (2.1.7) é conhecida como a Equação de Schrödinger Independente do Tempo (ESIT).^[1, 2] Considerando-se um sistema interagente de N elétrons e M núcleos, pode-se escrever o Hamiltoniano em unidades atômicas como na equação (2.1.8).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.1.8)$$

Em que i e j referem-se aos elétrons, α e β referem-se aos núcleos, m_α à massa atômica do núcleo α , $r_{i\alpha}$ à distância entre o elétron i e o núcleo α , r_{ij} à distância entre os elétrons i e j , $R_{\alpha\beta}$ à distância entre os núcleos α e β , e Z_α ao número atômico do núcleo α . O primeiro termo da direita da equação (2.1.8) corresponde ao operador energia cinética dos elétrons; o segundo, à energia cinética dos núcleos; o terceiro, à energia potencial de atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos; o quarto, à energia potencial de repulsão coulombiana entre os elétrons; e, o quinto, à energia potencial de repulsão coulombiana entre os núcleos.

A resolução da ESIT, na qual o Hamiltoniano é da forma da equação (2.1.8), pode ser simplificada através da separação dos movimentos dos núcleos e dos elétrons, que é a aproximação de Born-Oppenheimer.^[1, 2, 8, 11] Essa aproximação faz uso do fato de que a massa nuclear é muito maior do que a massa do elétron (a massa do próton é 1836 vezes maior do que a massa do elétron), de modo que se possa desacoplar os movimentos nucleares dos eletrônicos. Assim, considerando-se os núcleos em posições fixas, as seguintes consequências ocorrem: a energia cinética nuclear é nula; a interação repulsiva entre os núcleos é constante; as posições dos núcleos definem um potencial externo (\mathcal{G}_{ext}) para o movimento dos elétrons; e a energia potencial de atração entre os elétrons e núcleos passa a depender parametricamente das coordenadas nucleares. Assim, a solução aproximada para a função de onda é da forma da equação (2.1.9).

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_{nu}(q_\alpha) \quad (2.1.9)$$

Em que $\psi_{el}(q_i; q_\alpha)$ é a função de onda correspondente aos elétrons do sistema, que depende das coordenadas eletrônicas e, parametricamente das coordenadas nucleares; e $\psi_{nu}(q_\alpha)$ é a função de onda nuclear, que depende das coordenadas nucleares. Assim, primeiramente resolve-se a equação de Schrödinger eletrônica (equação (2.1.10)), em que o hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_{el}) é escrito como na equação 2.1.11.

$$\hat{H}_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_{el}(q_i; q_\alpha) = E_{el} \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \quad (2.1.10)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.11)$$

E, posteriormente resolve-se a equação de Schrödinger total (equação 2.1.12), para se obter a energia total do sistema interagente.

$$\left(\hat{H}_{el} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right) \psi_{el}(q_i; q_{\alpha}) \psi_{nu}(q_{\alpha}) = E \psi_{el}(q_i; q_{\alpha}) \psi_{nu}(q_{\alpha}) \quad (2.1.12)$$

A maior dificuldade de resolução do problema de estrutura eletrônica consiste na resolução da equação de Schrödinger eletrônica (equação (2.1.10)). A solução exata dessa equação diferencial só é possível para problemas monoelétrônicos. Por isso, lançam-se mãos de métodos matemáticos aproximados para resolução de equações diferenciais.^[1, 2, 8, 12-14] O mais utilizado em metodologias de química teórica é o princípio variacional, o qual permite a obtenção de uma solução aproximada para o estado fundamental do sistema, sem a resolução direta da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo.^[13] Esse princípio garante que para um operador hamiltoniano independente do tempo, cujo autovalor de menor energia é E_0 , uma função de onda tentativa ($\psi_{el,tent}$ normalizada, bem comportada, e que satisfaça as condições de fronteira do sistema) fornecerá um valor esperado para a energia total tentativa (E_{tent}) do sistema maior ou igual ao valor real do estado fundamental ($E_{tent} \geq E_0$) – detalhes da prova matemática podem ser consultados na literatura.^[1, 8, 10, 15] Desse modo, através da minimização da energia E_{tent} com respeito à $\psi_{el,tent}$, pode-se encontrar uma solução satisfatória para o problema.

Os elétrons são partículas fermiônicas, isto é, apresentam valor de spin semi-inteiro. Assim, uma função de onda eletrônica para o sistema de estrutura eletrônica deve satisfazer duas condições.^[10, 13, 16] Uma delas é o princípio da indistinguibilidade de férmions, que afirma que a função de onda das partículas fermiônicas deve ser antissimétrica. A outra condição é o princípio da exclusão de Pauli, que afirma que em um sistema de férmions idênticos, esses elementos não podem ocupar o mesmo spin orbital ($X(x)$), o que equivale ao fato de que não podem existir dois elétrons no sistema que apresentem as mesmas coordenadas – espacial (\mathbf{r}) e de spin (s). Um spin orbital (equação 2.1.13) é uma função de um elétron construída pelo produto de uma função orbital espacial monoelétrica ($\Phi(r)$) e uma função orbital de spin monoelétrica ($m(s)$).

$$X(x) = \Phi(\mathbf{r})m(s) \quad (2.1.13)$$

Uma função de onda na forma de um determinante satisfaz ambas as condições para a construção de uma função de onda de partículas fermiônicas. A antissimetria é garantida pela troca de sinal ao se permutar as coordenadas de duas partículas, e o princípio de exclusão de Pauli é garantido pelo fato de que o determinante é nulo caso duas linhas ou colunas sejam

iguais. Esse tipo de função de onda é chamado de determinante de Slater (equação (2.1.14)).^[17, 18]

$$\psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \Phi_2(1)\alpha(1) & \cdots & \Phi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_1(2)\beta(2) & \Phi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \Phi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N)\alpha(N) & \Phi_1(N)\beta(N) & \Phi_2(N)\alpha(N) & \cdots & \Phi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.1.14)$$

Após a definição do problema de estrutura eletrônica, isto é, de seu hamiltoniano, das condições de fronteira e de contorno, e com uma ideia para a construção da função de onda do sistema, pode-se partir para tentativa de resolução da equação de Schrödinger do sistema associado. Uma metodologia da química teórica que visa à resolução deste tipo de problema é o método de Hartree-Fock, o qual será apresentado brevemente na próxima seção deste capítulo, por se tratar de uma metodologia fundamental para o desenvolvimento e discussão das demais metodologias de química teórica que objetivam a resolução do problema de estrutura eletrônica.

2.2. O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

O método de Hartree-Fock (HF)^[19, 20] utiliza o princípio variacional para a resolução da equação de Schrödinger eletrônica (equação (2.1.10)), aproximando-se a função de onda como um determinante único de Slater (equação (2.1.14)). Nesse método, um elétron (o elétron 1, por exemplo) interage com os demais (elétrons 2, 3,...,N) sendo considerados como uma distribuição de carga elétrica na qual o elétron (elétron 1) se move. Desse modo, as interações instantâneas entre os elétrons são computadas como uma média de interações.

O fundamento da aproximação de HF é substituir o problema complicado de uma equação de N elétrons, pelo problema de N equações de um elétron, em que a repulsão entre os elétrons é tratada como uma média e, então, tenta-se encontrar os spin orbitais que minimizam o valor de energia para o estado fundamental. Através de deduções matemáticas, as quais podem ser consultadas em textos de referência,^[9, 10, 13, 15, 21, 22] obtém-se a equação canônica do método de HF, que é uma equação de autovalor (equação (2.2.1)) do operador de Fock (\hat{F}), para a obtenção das energias (ε_a) dos spin orbitais canônicos (χ_a).

$$\hat{F}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle; \quad a = 1, \dots, N \quad (2.2.1)$$

O operador de Fock apresenta a forma da equação (2.2.2).

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_b^N \left[\hat{J}(1) - \hat{K}(1) \right]; \quad b = 1, \dots, N \quad (2.2.2)$$

Em que $\hat{h}(1)$ é o operador de um elétron (equação (2.2.3)), $\hat{J}(1)$ é o operador de Coulomb (equação (2.2.4)) e $\hat{K}(1)$ é o operador de troca (equação (2.2.5)).

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.2.3)$$

$$\hat{J}_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \rangle \chi_a(1) \quad (2.2.4)$$

$$\hat{K}_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \rangle \chi_b(1) \quad (2.2.5)$$

A energia dos orbitais de spin pode ser calculada como na equação (2.2.6) e, então, a energia total eletrônica do método de HF em função destas energias orbitais (equação (2.2.7)).

$$\varepsilon_a = \langle \chi_a | \hat{F} | \chi_a \rangle \quad (2.2.6)$$

$$E = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a | \left[\hat{J}(1) - \hat{K}(1) \right] | \chi_a \rangle \quad (2.2.7)$$

O operador de um elétron determina a energia cinética eletrônica e a energia potencial de atração elétron-núcleo, os operadores de Coulomb e de troca determinam a energia potencial dos elétrons movendo-se em um campo gerado pelos demais. Enquanto, o operador de Coulomb representa a repulsão eletrostática de duas distribuições de cargas, o operador de troca não apresenta análogo clássico, pois surge do requerimento de antissimetria da função de onda associada ao conjunto de partículas fermiônicas. Uma interpretação dada ao operador de troca é a de que esse operador descreve a correlação entre elétrons de spins paralelos.^[1, 9, 10, 23]

A combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas $\{\phi_{\nu}(r) | \nu = 1, 2, \dots, k\}$, chamado de conjunto de funções de base, para a representação da parte espacial dos orbitais de spin do determinante de Slater foi proposta por Roothaan, em 1951.^[24] Essa expansão da parte espacial dos orbitais de spin (equação (2.2.8)), na qual $c_{\nu p}$ são coeficientes a serem determinados, permite que se utilize álgebra matricial para o cálculo da função de onda de HF, o que torna possível a implementação computacional de um procedimento auto-consistente para se encontrar a função de onda e a energia eletrônica do método de HF.

$$\Phi_p(r) = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu p} \phi_{\nu}(r) \quad (2.2.8)$$

Substituindo a expansão (2.2.8) nas equações de HF, e realizando-se as integrações necessárias, obtém-se uma solução matricial. Essa solução para o problema de estrutura eletrônica de sistemas restritos é dada pela equação (2.2.9).

$$FC=SC\varepsilon \quad (2.2.9)$$

Na equação (2.2.9) as matrizes F e S são matrizes $k \times k$ hermitianas. A matriz S é a matriz de sobreposição, cujos elementos são calculados pela equação (2.2.10); e a matriz F é a matriz de Fock, cujos elementos são calculados pela equação (2.2.11).

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle \quad (2.2.10)$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) | \hat{F} | \phi_{\nu}(1) \rangle \quad (2.2.11)$$

A matriz C é uma matriz quadrada $k \times k$ dos coeficientes de expansão c_{vp} como na equação (2.2.12) e, ε é uma matriz diagonal das energias orbitais ε_a (equação (2.2.13)).

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \cdots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22} \cdots & c_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{k1} & c_{k2} \cdots & c_{kk} \end{pmatrix} \quad (2.2.12)$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \cdots & \varepsilon_k \end{pmatrix} \quad (2.2.13)$$

Assim, deve-se resolver a equação (2.2.9) para se determinar os spin orbitais $\{\Phi_p(r)\}$ e as energias orbitais $\{\varepsilon_a\}$ de HF. Através de um procedimento de ortogonalização do conjunto de funções de base, a equação (2.2.9) é colocada na forma de um problema de autovalor matricial (equação (2.2.14)), na qual as matrizes F' e C' são, respectivamente, matriz de Fock e matriz dos coeficientes de expansão em termos do conjunto de funções de base ortonormalizado.

$$F'C'=C'\varepsilon \quad (2.2.14)$$

O procedimento Hartree-Fock-Roothaan para se encontrar a função de onda associada e a energia do sistema de interesse, é realizado de modo iterativo até a convergência dos cálculos, isto é, até que uma pequena melhoria da função de onda não afete, dentro de um parâmetro pré-estabelecido, o valor calculado para a energia eletrônica do sistema. Assim, especificam-se os núcleos e coordenadas nucleares do problema de interesse, escolhe-se um conjunto de funções de base adequado, calcula-se a matriz de Fock e, resolve-se a equação de HF para obtenção das energias dos spin orbitais. Então, novos valores para os coeficientes de

expansão são utilizados para calcular-se novamente a matriz de Fock e resolver-se a equação de HF e, esse processo se repete iterativamente até que ocorra a convergência do valor de energia eletrônica do sistema. Todo esse procedimento é designado de método do Campo Autoconsistente (do inglês, *self-consistent-field – SCF*).^[9, 10, 13, 15, 18, 25]

O método de HF leva em consideração a interação eletrônica de modo médio e não de modo instantâneo, que é como realmente deveria ser considerado. Desse modo, o método não descreve corretamente a correlação do movimento dos elétrons. Apenas uma fração da correlação entre os elétrons de mesmo spin é considerada através do operador de troca. Assim, uma maneira de se melhorar a descrição da estrutura eletrônica em relação ao método HF é a melhoria da descrição da energia de correlação (E_{corr}),^[1, 10, 22] a qual é definida como a diferença entre a energia exata não relativística (E_0) e a energia não relativística de Hartree-Fock (E_{HF}) obtida com um conjunto de funções de base completo (equação (2.2.15)).

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (2.2.15)$$

Como a energia de HF é um limite superior de aproximação para a energia exata do sistema, a energia de correlação é negativa e, embora contribua com um valor pequeno, em módulo, é importante para a descrição de muitos processos químicos como, por exemplo, para as energias de dissociação de moléculas diatômicas.^[10] Essa contribuição para a energia total é considerada em métodos pós-Hartree-Fock (pós-HF), tais como métodos de perturbação (MP2, MP3, e etc)^[26], interação de configuração (CI, SDCI, DCI, e etc)^[27] e métodos *coupled-cluster* (CC, CCSD, CCD, e etc)^[10]. Contudo, esses métodos apresentam custo computacional elevado e são aplicáveis apenas a sistemas com poucos elétrons. Assim, para uma descrição melhorada de sistemas maiores, tais como no estudo de sistemas moleculares que envolvem muitos átomos (da ordem de 100 átomos) e em estudos do estado sólido, a Teoria do Funcional de Densidade é uma alternativa bastante utilizada. Os cálculos realizados nesta dissertação foram baseados nessa metodologia, que será descrita brevemente na próxima seção deste capítulo.

2.3. A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density Functional Theory – DFT*)^[15, 28-31] promove a densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) como variável básica, na qual o cálculo de todos os outros observáveis pode ser realizado. A utilização da densidade eletrônica como variável básica para o cálculo de estrutura eletrônica é interessante pelo fato de que $\rho(\mathbf{r})$ é um observável que pode ser medido experimentalmente por difração de raios X, diferentemente

da função de onda utilizada nos métodos HF e pós-HF. Além disso, em princípio, a dimensionalidade do problema também seria reduzida, uma vez que o problema abordado com a utilização da função de onda necessita de $4N$ coordenadas a serem consideradas ($3N$ coordenadas espaciais e $1N$ coordenadas de spin), enquanto que com a densidade eletrônica apenas três coordenadas deveriam ser consideradas.

A densidade eletrônica como variável básica para descrição de propriedades físico-químicas de materiais foi utilizada tão logo se deu a descoberta do elétron em 1897 por Thomson.^[32] Drude^[33], já em 1900, aplicou a teoria cinética dos gases para descrever elétrons de metais como um gás de elétrons livres com densidade eletrônica uniforme e, assim como na teoria cinética dos gases, as interações elétron-elétron e elétron-íon foram desprezadas. Através desse modelo, Drude tinha por objetivo descrever propriedades relacionadas à condutividade térmica e elétrica dos metais. Sommerfeld, em 1927,^[34] usou a distribuição quântica de Fermi-Dirac^[35, 36] no lugar da distribuição clássica de Maxwell-Boltzman^[37] para a distribuição da velocidade eletrônica no modelo de Drude. Embora o modelo Drude-Sommerfeld apresentasse várias simplificações e, por isso não conseguisse fazer uma descrição precisa de um sólido, esse modelo foi considerado como um grande avanço em sua época^[28]. Também em 1927, Thomas^[38] e Fermi^[39], independentemente, obtiveram uma expressão para a energia total de um gás homogêneo de elétrons, tratando a energia cinética de modo quanto-estatística. Eles combinaram a energia cinética obtida de modo quântico com as expressões clássicas para a descrição da atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron. Pouco tempo depois, Dirac^[40] incluiu a energia de troca para um gás de elétrons expressa como um funcional da densidade eletrônica, adicionando essa contribuição à expressão anterior de Thomas-Fermi.

Abordando-se o problema de estrutura eletrônica descrito pelo Hamiltoniano da equação (2.1.11) utilizando-se a *DFT*, deseja-se encontrar a densidade eletrônica através da qual toda a informação do sistema associado poderá ser obtida. A densidade eletrônica é definida como na equação (2.3.1).

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.3.1)$$

A função de onda $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ é solução do estado fundamental do Hamiltoniano (2.1.11), o qual pode ser escrito como na equação (2.3.2) em função do operador energia cinética (\hat{T}); do operador de repulsão elétron-elétron (\hat{V}_{ee}), o qual inclui a repulsão

coulombiana e todos os termos não clássicos (troca e correlação); e do operador de atração elétron-núcleo (\hat{V}_{ext}).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.3.2)$$

Nessa metodologia, a energia total do estado fundamental (equação (2.3.3)) do sistema é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental ($\rho_0(\mathbf{r})$).

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.3.3)$$

O funcional $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ determina a energia cinética eletrônica, o funcional $V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$ determina a energia de repulsão eletrônica e, $V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})]$ determina a energia de atração elétron-núcleo. Enquanto $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$ apresentam formas universais, completamente independentes do sistema, $V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é dependente do sistema e é determinado pelo número de elétrons, das coordenadas nucleares e do número atômico dos núcleos. Esse último termo pode ser escrito como na equação (2.3.4).

$$V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r}) \mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3.4)$$

Em que $\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo no qual os elétrons se deslocam. Para um sistema de N elétrons, o potencial externo ($\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$) fixa completamente o Hamiltoniano e, assim, N e $\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$ determinam todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental, pois $\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$ define completamente as posições nucleares. O que geralmente se conhece de um problema de estrutura eletrônica são N e $\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$ de modo que se deve buscar um meio alternativo de se determinar o valor de $\rho_0(\mathbf{r})$ e, com isso as demais propriedades do sistema.

Os fundamentos da *DFT* moderna foram estabelecidos através da publicação de dois teoremas por Honnenberg e Kohn em 1964^[41]. Em 1965, Kohn e Sham^[42] propuseram uma forma de contornar o problema de encontrar um funcional de energia exato, e tornaram práticos os cálculos teóricos utilizando a densidade eletrônica como variável básica de sistemas eletrônicos moleculares.

2.3.1. Os teoremas de Honnenberg e Kohn

Honnenberg e Kohn (HK)^[41] legitimaram o uso da densidade eletrônica como variável básica através de dois teoremas. O primeiro teorema afirma que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, além de uma constante aditiva e, dessa maneira, garante que a energia do sistema pode ser escrita

como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental (equação (2.3.3)). A prova desse teorema é feita através do método matemático de prova por contradição.

O segundo teorema afirma que a energia do estado fundamental $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$ é mínima para a densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ exata, ou seja, $E[\rho_{tent}(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$, em que $\rho_{tent}(\mathbf{r})$ é uma densidade eletrônica tentativa para o problema. A prova é feita através da aplicação do princípio variacional. Para a prova do primeiro teorema, assume-se que o estado fundamental é não degenerado e, para a prova do segundo teorema assume-se que a densidade eletrônica tentativa satisfaz a condição de fronteira da equação (2.3.5).

$$N[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.3.5)$$

Tais restrições levam aos problemas da representatividade de N e $\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$. O problema da representatividade de N é mais simples de ser resolvido do que o problema da representatividade de $\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$. Uma densidade é N -representável se pode ser obtida de uma função de onda antissimétrica. Gilbert, em 1975,^[43] representou a densidade eletrônica em termos de N orbitais ortonormais, gerando uma $\rho(\mathbf{r})$ de uma função de onda na forma de um determinante único de Slater e, assim, estabeleceu que a condição da representatividade de N é satisfeita se as propriedades das equações (2.3.6) são obedecidas pela densidade eletrônica tentativa.

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0; \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad \text{e} \quad \int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^{1/2} d\mathbf{r} < \infty \quad (2.3.6)$$

O problema da representatividade de $\mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r})$ consiste na determinação das condições que levariam à garantia de que a densidade eletrônica tentativa, utilizada em um procedimento variacional, corresponde a um potencial externo fisicamente razoável. Contudo, tais condições não são conhecidas e esse problema pode ser contornado através da procura restrita de Levy,^[44] exigindo-se somente que $\rho(\mathbf{r})$ seja N -representável. Levy mostra também que não há problemas com estados fundamentais degenerados.

Os teoremas de HK são o fundamento da *DFT*, mas tudo o que fazem é provar sua existência. Ou seja, provam que existe uma $\rho_0(\mathbf{r})$ única e que a $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$ associada também existe, em princípio. Contudo, não fornecem um procedimento para a obtenção de seus valores. O funcional (2.3.3) pode ser reescrito como na equação (2.3.7).

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r}) \mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.3.7)$$

Em que $F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é um funcional universal desconhecido, denominado de funcional de HK. A maior complexidade no problema de muitos elétrons abordado via *DFT* consiste na

determinação de $F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$, por não apresentar uma forma analítica conhecida. Pode-se, no entanto, explicitar as contribuições conhecidas para esse funcional. Para isto, escreve-se esse funcional (equação (2.3.8)) em termos dos funcionais da energia cinética total do sistema interagente de elétrons ($T[\rho_0(\mathbf{r})]$) e da repulsão eletrônica ($V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$). Então, explicitam-se os termos conhecidos desses dois funcionais.

$$F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.3.8)$$

O funcional da energia de repulsão eletrônica pode ser escrito como na equação (2.3.9), em que $J[\rho_0(\mathbf{r})]$ é o funcional de repulsão eletrônica clássica, cuja forma é conhecida e, $E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é um funcional não clássico que leva em consideração a contribuição de efeitos quânticos de correlação entre os elétrons, e a correção para a autointeração eletrônica.

$$V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] = J[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.3.9)$$

Considerando-se a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons ($T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$), cuja forma é conhecida, pode-se reescrever $F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$ (equação (2.3.10)) em termos do funcional de troca e correlação ($E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$), equação (2.3.11), em que $T_c[\rho_0(\mathbf{r})]$ é a diferença entre a energia cinética total do sistema eletrônico interagente e o sistema não interagente de elétrons), o qual é responsável por descrever tudo o que é desconhecido do sistema interagente de elétrons.

$$F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] = T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.3.10)$$

$$E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] = (T[\rho_0(\mathbf{r})] - T_s[\rho_0(\mathbf{r})]) + E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})] = T_c[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.3.11)$$

Portanto, o funcional de troca e correlação é responsável por contabilizar os efeitos não clássicos da interação eletrônica, que são a energia de troca, energia de correlação e também a correção para a autointeração; juntamente com a fração desconhecida da energia cinética. Kohn e Sham, em 1965,^[42] estabeleceram uma metodologia que permitiu resolver as equações e calcular a energia total do sistema.

2.3.2. As equações de Kohn e Sham

Kohn e Sham^[42] (KS) estabeleceram um caminho para encontrar o funcional universal não clássico e a fração da energia cinética que são desconhecidos. Isso é feito através de uma metodologia na qual a densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem, é gerada a partir da solução de um problema auxiliar de um sistema de elétrons que não interagem, esse último definido de modo a fornecer a mesma densidade

eletrônica do estado fundamental do sistema interagente. Como não é possível determinar exatamente a energia cinética através de um funcional explícito, a ideia é calcular tanto quanto possível a fração da energia cinética exata. E então, lidar com o restante das contribuições não conhecidas de modo aproximado. Para isso, utiliza-se a expressão da energia cinética exata para um problema de férmions não interagentes, através da qual a maior fração da energia cinética do sistema interagente é contabilizada.

O Hamiltoniano do sistema de referência não interagente é definido como na equação (2.3.12).

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_s(\mathbf{r}) \quad (2.3.12)$$

Em que $V_s(\mathbf{r})$ é o potencial local efetivo. E a função de onda desse sistema é um determinante de Slater (equação (2.1.14)), no qual os orbitais de spin são chamados de orbitais de KS. A energia cinética do sistema não interagente ($T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$) é expressa como na equação (2.3.13).

$$T_s[\rho_0(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle X_i(x) | \nabla^2 | X_i(x) \rangle \quad (2.3.13)$$

A conexão desse sistema artificial (não interagente) com aquele que se está interessado (sistema interagente) é feita escolhendo-se o potencial efetivo, $V_s(\mathbf{r})$, tal que a densidade resultante da soma do módulo quadrado dos orbitais $\{ X_i(x) \}$ é exatamente igual à densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real interagente (equação (2.3.14)). Em que $\rho_s(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica do sistema não interagente e $\rho_0(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica do sistema interagente.

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |X_i(x)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.3.14)$$

A energia total do sistema interagente, em termos dos funcionais de forma conhecida ($T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$, $J[\rho_0(\mathbf{r})]$, $V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})]$) e do funcional de forma desconhecida ($E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$), é dada pela equação (2.3.15).

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.3.15)$$

Então, para se encontrar $V_s(\mathbf{r})$ tal que o determinante de Slater seja caracterizado pela densidade do problema real, ou seja, tal que $\rho_s(\mathbf{r})$ seja igual a $\rho_0(\mathbf{r})$, aplica-se o princípio variacional e, verificam-se quais as condições os orbitais $\{ X_i(x) \}$ devem satisfazer de modo

a minimizarem a energia total, mantendo-se a restrição de ortonormalidade dos orbitais de KS, isto é $\langle X_i(x) | X_j(x) \rangle = \delta_{ij}$, em que δ_{ij} é o delta de Kronecker. Assim, obtém-se as equações de KS (equações (2.3.16), (2.3.17) e (2.3.18)), em que V_{xc} é o potencial devido à energia de troca e correlação (E_{xc}) e ε_i^{KS} são as energias dos orbitais de KS. Essas equações devem ser resolvidas de modo iterativo análogo às equações de HF.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{\mathbf{r}_{1\alpha}} \right] \right) X_i(x) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_1) \right) X_i(x) = \varepsilon_i^{KS} X_i(x) \quad (2.3.16)$$

$$V_s(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{\mathbf{r}_{1\alpha}} \quad (2.3.17)$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.3.18)$$

Resolvendo-se as equações de KS, pode-se então calcular a energia total do sistema (equação (2.3.19)).

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{G}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3.19)$$

O formalismo de KS é exato, de modo que a aproximação ocorre apenas quando se escolhe o potencial de troca e correlação (V_{xc}). Conhecer a forma exata do funcional correspondente a esse potencial equivale a resolver a equação de Schrödinger exatamente. Como a forma explícita do funcional exato de troca e correlação ($E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$) é desconhecida, vários funcionais aproximados já foram propostos.^[22, 28, 29] A abordagem de um problema via *DFT* leva invariavelmente à escolha de um destes funcionais.

2.3.3. Tipos de funcionais de troca e correlação

A forma analítica do funcional de troca e correlação exato não é conhecida e não se sabe como melhorar cada vez mais um funcional para obter-se o funcional exato.^[22, 28, 29] Embora seja adequado que os funcionais obedeam algumas restrições, em geral são obtidos através de aproximações baseadas no modelo do gás homogêneo de elétrons sob certas restrições.

Todos os funcionais de troca e correlação são baseados na ideia do gás uniforme (ou homogêneo) de elétrons. Esse é um sistema no qual os elétrons movem-se sobre um *background* de carga positiva, de modo que o sistema é mantido eletricamente neutro e, a densidade eletrônica é constante em todo espaço. O gás uniforme de elétrons foi o primeiro

sistema para o qual foi utilizada a densidade eletrônica como variável básica para a obtenção de propriedades físico-químicas de metais, tais como o sódio, mostrando-se bastante útil. No entanto, esse modelo é muito menos realístico no caso de átomos e moléculas, as quais usualmente são caracterizadas por uma rápida variação da densidade eletrônica. Nesse modelo, escreve-se $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ como na equação (2.3.20).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.3.20)$$

Em que $\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás uniforme de elétrons cuja densidade eletrônica é $\rho(\mathbf{r})$. Quando o funcional de troca e correlação é escrito como na equação (2.3.20) ele é designado do tipo Aproximação da Densidade Local (do inglês, *Local Density Approximation – LDA*). O termo $\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ pode ser escrito em função de duas contribuições (equação (2.3.21)), a contribuição de troca ($\xi_x(\rho(\mathbf{r}))$) e a contribuição de correlação ($\xi_c(\rho(\mathbf{r}))$).

$$\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \xi_x(\rho(\mathbf{r})) + \xi_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.3.21)$$

A contribuição de troca, que permite o cálculo da energia de troca de um elétron de um gás uniforme de elétrons, pode ser escrita por uma expressão (equação (2.3.22)) análoga ao termo de troca de Slater e, foi deduzida por Bloch e Dirac em 1930.^[40, 45]

$$\xi_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (2.3.22)$$

Contudo, não há uma expressão exata para $\xi_c(\rho(\mathbf{r}))$, mesmo para um gás homogêneo de elétrons, de modo que funcionais de correlação aproximados para esse modelo são necessários. Dentro dessa aproximação, o funcional de correlação VWN^[46] é um exemplo.

Em geral, a nomenclatura dos funcionais de troca e correlação segue as seguintes regras.^[28] O funcional é escrito como XC, em que X designa o funcional de troca e C o funcional de correlação. Os funcionais X e C são denominados através da sigla dos nomes de seus desenvolvedores e, quando mais de um funcional de troca e correlação é desenvolvido por um mesmo grupo de autores, adiciona-se o ano como sufixo à XC. Caso X e C tenham sido desenvolvidos pelo mesmo grupo de autores, a sigla de X ou C é escrita apenas uma vez.

Em casos nos quais existe um número diferente de elétrons de spin α e β , é mais apropriado escrever a equação (2.3.20) como na equação (2.3.23).

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.3.23)$$

E então, têm-se os funcionais do tipo Aproximação da Densidade de Spin Local (do inglês, *Local Spin-Density Approximation – LSDA*).

Outro tipo de funcional, chamado de Aproximação da Expansão do Gradiente (do inglês, *Gradient Expansion Approximation – GEA*), em princípio, poderia levar a uma melhora na descrição da densidade eletrônica introduzindo informações a respeito de seu gradiente ($\nabla\rho(\mathbf{r})$), de modo a considerar a não homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. Contudo, os *GEAs* não oferecem a melhora na descrição energética como esperado, uma vez que não obedecem algumas das restrições que o verdadeiro funcional de troca e correlação deve obedecer. A utilização da ideia de construção de um funcional do tipo *GEA*, juntamente com a obediência a tais restrições, dá origem aos funcionais do tipo Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation – GGA*), que são os mais utilizados atualmente e, alguns exemplos são PW91,^[47] PBE^[48] e BLYP.^[49, 50] Uma maneira de melhorar os funcionais *GGA* é através da inclusão da dependência do funcional com a segunda derivada da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), dando origem aos funcionais da classe meta-*GGA*, em que um exemplo é o funcional PKZB.^[51] Existem ainda os funcionais híbridos, que utilizam em sua expressão o termo de troca exato do método de HF. Sua motivação consiste no fato de que a contribuição de troca é maior do que a contribuição de correlação. Em geral, neste último tipo, são introduzidos parâmetros empíricos para melhor descrição de determinada classe de problema de estrutura eletrônica.

2.4. CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE

A maioria dos métodos de química quântica para a resolução de problemas moleculares – tais como o método de HF, métodos perturbativos, configuração de interação, *coupled cluster* e *DFT* – são executados após a escolha apropriada de um conjunto de funções de base $\{\phi_\nu(\mathbf{r})\}$ para facilitar a resolução das equações de modo matricial, em computadores, e a descrição adequada do problema de estrutura eletrônica.^[1, 3, 10, 15, 52] O primeiro conjunto de funções de base utilizado em larga escala em química computacional no estudo de moléculas poliatômicas foi constituído de Orbitais Atômicos de Slater (do inglês, *Slater Atomic Orbital – STO*). Esses orbitais apresentam a forma da equação (2.4.1).

$$S_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A_{STO} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.4.1)$$

Em que A_{STO} é uma constante de normalização e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são harmônicos esféricos. O parâmetro ζ (expoente orbital) apresenta valor arbitrário e não é necessariamente igual à

Z_α/n como nos orbitais hidrogenóides. Esses parâmetros são escolhidos de modo a descrever apropriadamente o maior número de problemas possíveis. As funções de base do tipo *STO* levam à necessidade de resolução de integrais muito complicadas, o que faz com que os cálculos sejam computacionalmente demorados. Uma alternativa é a utilização de funções de base do tipo gaussiana (equação (2.4.2)) cujas integrais resultantes são mais facilmente resolvidas.

$$G_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A_{GF} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.4.2)$$

Em que A_{GF} é uma constante de normalização para funções gaussianas (do inglês, *Gaussian Function – GF*), e α é o expoente orbital da gaussiana. Contudo, as funções do tipo gaussianas apresentam comportamento diferenciado para pequenos valores de r e, então, para melhorar a descrição dos orbitais próximos aos núcleos, utiliza-se uma combinação linear de funções gaussianas. Mesmo com um número maior de funções a serem consideradas, a resolução das integrais ainda consomem menor tempo do que ao se utilizar funções do tipo *STO*.

Uma maneira de se melhorar a descrição de problemas químicos – como, por exemplo, as diferenças entre os orbitais p_x , p_y e p_z envolvidos em ligações σ e π – pode ser feito através da melhora das funções do conjunto de funções de base. Uma função $\phi(r)$, de qualquer dos dois tipos, pode ser expressa como uma combinação linear de funções do tipo escolhido, nas quais os valores dos expoentes orbitais (ζ ou α , conforme o tipo) sejam diferentes, de modo que se escolhendo, adequadamente, os valores dos coeficientes da combinação linear tem-se uma função que melhor descreve o orbital. Por exemplo, no caso da descrição de um orbital $2s$ utilizando funções do tipo *STO*, pode-se escrever uma combinação linear como na equação (2.4.3). A escolha adequada do valor de d_1 e d_2 irá resultar em um orbital $2s$ com um tamanho intermediário entre os orbitais $\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1)$ e $\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)$.

$$\phi_{2s}(r) = d_1 \phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1) + d_2 \phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2) \quad (2.4.3)$$

Conjuntos de funções de base gerados através da soma de dois orbitais de Slater, ou de dois orbitais do tipo gaussiano, com valores de expoentes orbitais diferentes, são chamados de *double-zeta*. Se forem gerados através de três funções, são chamados de *triple-zeta* e, assim, sucessivamente. Em geral, o número de funções utilizadas para descrever os elétrons internos é diferente do utilizado para os orbitais de valência e, então, tem-se o que é chamado de *split-valence basis sets*. Para a designação do conjunto de funções de base desse tipo, é utilizada a

notação N-MPG, quando se tem uma função do tipo *double-zeta* para os orbitais de valência. Nessa notação, o hífen indica que se tem um *split-valence basis set*, e os números N, M e P designam o número de funções, com valores de expoentes orbitais diferentes, utilizadas na combinação linear para representar os orbitais dos elétrons internos (N) e, dos elétrons da camada de valência (M e P). A presença da letra G apenas indica que foram utilizadas funções gaussianas.

Para se descrever melhor a distorção dos orbitais, ou seja, os efeitos de polarização, são adicionados orbitais de maior número quântico de momento angular (l) à expressão matemática para um dado orbital atômico, o que é denotado por asteriscos ou por (d) , (p) e (d, p) . Além disso, podem-se adicionar funções difusas (do tipo s , p_x , p_y , p_z) em todos os átomos, exceto para o hidrogênio, o que é denotado por um sinal de +, ou inclusive para os átomos de hidrogênio, o que é representado por ++.

Assim, uma função de base denotada por 6-311++G(d, p) é uma função de base na qual são utilizadas funções gaussianas para a descrição dos orbitais; e é do tipo *split-valence basis set*, na qual são utilizadas 6 funções gaussianas para a descrição dos orbitais dos elétrons internos; e uma função do tipo *triple-zeta* para descrição dos elétrons de valência. Esse conjunto de funções de base é polarizado, em que são adicionadas funções do tipo $3d$ aos orbitais $2p$ dos átomos da segunda linha da tabela periódica e, funções do tipo $2p$ aos orbitais $1s$ dos átomos de hidrogênio. Além disso, são utilizadas funções de dispersão para todos os átomos.

A metodologia para a resolução do problema de estrutura eletrônica, bem como o conjunto de funções de base, devem ser escolhidos para se abordar um problema molecular de interesse. Essa escolha é designada de nível de cálculo teórico e pode ser representada da seguinte maneira: MEE/BASE, em que MEE é o método de estrutura eletrônica e BASE é o conjunto de funções de base escolhidos.

2.5. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

Até o momento foram apresentadas metodologias para a solução da parte eletrônica do problema de estrutura eletrônica. Contudo, deseja-se estimar a energia total do sistema molecular, de modo que se deve calcular também a energia de repulsão entre os núcleos atômicos. Para que isso seja possível, é necessário conhecer as posições nucleares que resultam na energia mínima do sistema e que será sua geometria de equilíbrio. Além disso, a

energia da contribuição eletrônica do problema também depende parametricamente das posições nucleares.

A geometria de um sistema molecular não linear constituída por N núcleos é definida por $3N-6$ ($3N-5$, no caso linear) coordenadas nucleares independentes $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$ ($q_1, q_2, \dots, q_{3N-5}$, no caso linear), e sua energia total (U) é dependente dessas coordenadas. Seis (ou cinco, no caso linear) coordenadas são subtraídas do número total de coordenadas ($3N$), porque os três graus de liberdade dos movimentos de translação e, os três da rotação (apenas dois no caso dos sistemas moleculares lineares) não alteram a energia do sistema mantido fixo em seu centro de massa. A função U fornece o que é chamado de Superfície de Energia Potencial (SEP) de um sistema molecular.^[1] Nos casos em que U dependa apenas de duas coordenadas, pode-se traçar um gráfico de superfície para U , utilizando-se três dimensões. Porém, na maioria dos problemas de interesse, U depende de mais de três coordenadas espaciais, de modo que U é uma hiper-superfície em um espaço abstrato de $3N-5$ (ou $3N-4$) dimensões.

As espécies de interesse químico geralmente são caracterizadas por pontos críticos na SEP, podendo ser um ponto de mínimo, máximo ou de sela. Os procedimentos utilizados para se encontrar esses pontos são chamados de otimização de geometria, ou de minimização de energia. Mais detalhes desses procedimentos podem ser encontrados na literatura.^[1, 10, 53] Os pontos críticos (também chamados de estacionários) de uma superfície apresentam valor de gradiente nulo e o caráter desses pontos (isto é, se são pontos de máximo, mínimo ou de sela) é verificado através do cálculo da hessiana da função nesses pontos. A hessiana de uma SEP é necessária também para o cálculo dos modos normais de vibração pela aproximação harmônica das estruturas moleculares e, através dos autovalores (frequências harmônicas de vibração) correspondentes a esses modos podem-se caracterizar os pontos estacionários. Assim, determina-se a geometria molecular referente ao ponto crítico e, então, calculam-se as frequências harmônicas de vibração para se avaliar a natureza destes pontos.

As geometrias que correspondem aos pontos de mínimo na SEP apresentam todos os valores de frequência positivos e, caracterizam estruturas estáveis, tais como produtos e reagentes. Enquanto as geometrias que apresentam apenas uma frequência imaginária são pontos de sela de primeira ordem na SEP e, correspondem aos estados de transição (ou complexos ativados).^[54-56] Esses dois tipos de espécie são importantes para a descrição de mecanismos de transformações químicas. Próximo aos pontos de mínimo na SEP o valor de U aumenta com uma pequena variação de qualquer uma de suas coordenadas. Já em torno dos

pontos de sela de primeira ordem, a energia aumenta em $3N - 7$ coordenadas (ou $3N - 6$, no caso de sistemas moleculares lineares) e diminui em uma delas.

Em uma etapa de reação elementar, os produtos e reagentes (pontos de mínimo na SEP) são conectados através de um caminho reacional que passa por um ponto de sela, o qual é um estado de transição.^[56] Essa trajetória específica em uma reação que fornece o menor aumento de energia é chamada de Caminho de Energia Mínimo – do inglês, *Minimum Energy Path (MEP)*. Uma das aproximações mais utilizadas para determinar esse caminho reacional, que conecta os reagentes, produtos e estado de transição, é a metodologia desenvolvida por Fukui em 1970,^[57] chamada aproximação da Coordenada de Reação Intrínseca (do inglês, *Intrinsic Reaction Coordinate – IRC*). Essa metodologia é importante para se verificar se os reagentes e produtos propostos em um mecanismo químico realmente são conectados pelo estado de transição caracterizado para a transformação química em análise e, essa metodologia foi utilizada na obtenção dos resultados desta dissertação.

A aproximação *IRC* propõe que uma vez caracterizado um estado de transição, isto é, um ponto de sela na SEP, devem-se realizar pequenos deslocamentos na direção do modo normal cujo autovalor (frequência harmônica de vibração) apresenta valor imaginário, em que as posições atômicas são descritas através das equações de movimento da mecânica clássica.^[58, 59] Os deslocamentos ao longo desse modo normal devem ser realizados nos dois sentidos até que se encontre dois pontos estacionários de mínimo. A implementação computacional desse método pode ser realizada através de diferentes algoritmos já propostos na literatura.^[60-63]

Pode-se esboçar um gráfico do valor de energia do sistema em função da coordenada de reação (Figura 2.5.1). A diferença de energia entre o estado de transição e os reagentes é chamada de energia de ativação (E_{at}).^[54, 64] Para que uma reação se processe é necessário que os reagentes contem essa energia e que ela esteja localizada em vibrações moleculares apropriadas.^[55]

Através do valor de E_{at} pode-se calcular a constante de velocidade da reação utilizando-se a equação de Eyring (equação (2.5.1)),^[54] obtendo-se, portanto, informações a respeito da cinética da reação.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-E_{at}/RT} \quad (2.5.1)$$

Em que $k(T)$ é a constante de velocidade em função da temperatura (T), k_B é a constante de Boltzman, h é a constante de Planck e R é a constante universal dos gases.

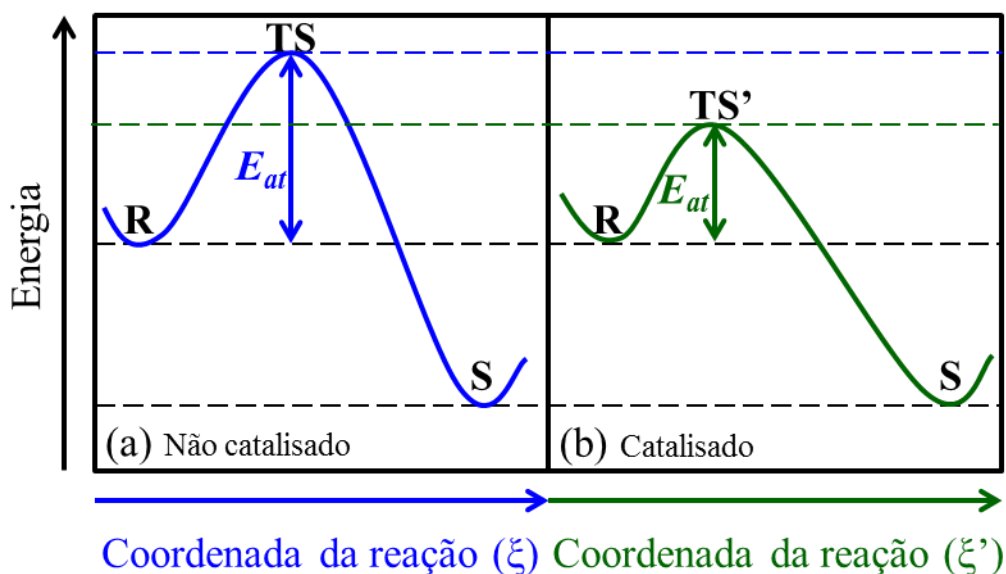


Figura 2.5.1. Esboço da energia em função da coordenada de reação para um processo químico não catalisado (a) e para este processo catalisado (b). TS e TS' referem-se aos estados de transição da reação não catalisada e catalisada, respectivamente. R corresponde aos reagentes, P aos produtos e E_{at} é a energia de ativação.

Um catalisador é um componente que pode ser adicionado ao processo reacional para aumentar a velocidade da reação – uma vez que leva a um caminho alternativo de menor energia de ativação para o processo – contudo, esses componentes não alteraram a termodinâmica da reação, isto é, as energias relativas dos reagentes e produtos.^[54] Informações a respeito da cinética e termodinâmica de processos químicos são muito importantes, pois permitem estabelecer ordens de estabilidade e de reatividade, além da velocidade com que ocorrem os processos de interesse industrial, farmacêutico, biológico, ambiental e etc.

Neste trabalho foi estudada a cianossililação de aldeídos e, para a obtenção das informações termodinâmicas, cinéticas e estruturais dos processos, utilizou-se das metodologias de química teórica para a otimização das geometrias dos reagentes, produtos e estados de transição propostos.

2.6. A TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

A densidade eletrônica de um sistema molecular pode ser avaliada para fornecer informações das conectividades entre os átomos da molécula e, a teoria empregada para essa análise é chamada de Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules – QTAIM*).^[65-68] A densidade eletrônica é uma superfície descrita por três coordenadas espaciais e que pode ser obtida para um sistema de interesse de modo

experimental, através da difração de raios X, ou através de métodos teóricos, tais como o método de HF, métodos pós-HF e a *DFT*. As informações topológicas da densidade eletrônica são determinadas a partir do cálculo do gradiente e da Hessiana dessa superfície.^[65-67] A *QTAIM* foi inicialmente desenvolvida pelo pesquisador Richard Bader, o qual também assim a designou devido à observação de que o valor médio de uma propriedade molecular pode ser estimada através do somatório dos valores atômicos dessa propriedade para todos os átomos de uma molécula.^[65] Frequentemente, essa análise topológica da densidade eletrônica é chamada de Análise de Bader, em homenagem a esse pesquisador.

Os pontos críticos da densidade eletrônica, como citado na seção 2.5, são pontos da superfície nos quais o gradiente é nulo. Esses pontos podem ser diferenciados entre mínimo, máximo e pontos de sela através do cálculo da matriz hessiana (\mathbf{H}). Essa matriz pode ser diagonalizada, porque é real e simétrica, de modo a fornecer uma matriz diagonal (equação 2.6.1), em que λ_1 , λ_2 e λ_3 são as curvaturas da densidade com respeito a três eixos e são valores reais ou nulos.^[65, 67]

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.6.1)$$

Os pontos críticos são representados por um par de valores (ω , σ), em que o *rank* (ω) é igual ao número de curvaturas não nulas e, a *signature* (σ) é a soma algébrica dos sinais das curvaturas de ρ nesse ponto sob análise.^[65, 67]

As estruturas moleculares que representam geometrias de mínimo na superfície de energia potencial apresentam somente pontos críticos cujos valores de *rank* são iguais a três, sendo diferenciados através dos valores de *signature*.^[65] Os pontos que apresentam valor de σ iguais a -3 ocorrem nas posições dos núcleos atômicos e são designados de Pontos Críticos Nucleares (do inglês, *Nuclear Critical Point* – *NCP*). Aqueles que apresentam duas curvaturas (λ_1 e λ_2) negativas e uma curvatura (λ_3) positiva, isto é, σ igual a -1, são designados de Pontos Críticos de Ligação (do inglês, *Bond Critical Point* – *BCP*). Os *BCPs* ocorrem entre dois *NCPs* e ao longo de uma linha de máxima densidade eletrônica que liga o par de núcleos. Esta linha é chamada de caminho de ligação (do inglês, *Bond Path* – *BP*). Contudo, a

presença de um caminho de ligação não indica a presença de uma ligação química entre o par de átomos conectados por essa linha, mas apenas que existe uma interação entre eles.^[67, 68]

Um ponto crítico cujo valor de *signature* é igual a +1 ocorre quando os caminhos de ligação são ligados de modo a formar um anel entre os átomos conectados. Esse ponto é designado de Ponto Crítico de Anel (do inglês, *Ring Critical Point – RCP*) e localiza-se no interior do anel. Quando diversos anéis são conectados, de uma maneira que encapsula um espaço intersticial, ocorre um ponto crítico cujo valor de *signature* é igual a +3 no interior desse espaço, cuja designação é Ponto Crítico de Gaiola (do inglês, *Cage Critical Point – CCP*). Um resumo sobre os pontos críticos que ocorrem em uma geometria molecular de equilíbrio é apresentado na Tabela 2.6.1.

Tabela 2.6.1. Designação, acrônimo, sinais das curvaturas (λ_1 , λ_2 e λ_3) e representação dos pontos críticos da densidade eletrônica em termos dos valores de *rank* (ω) e *signature* (σ) de uma geometria molecular de equilíbrio.

Nome	Acrônimo	λ_1	λ_2	λ_3	(ω , σ)
Ponto Crítico Nuclear	<i>NCP</i>	–	–	–	(3, -3)
Ponto Crítico de Ligação	<i>BCP</i>	–	–	+	(3, -1)
Ponto Crítico de Anel	<i>RCP</i>	–	+	+	(3, +1)
Ponto Crítico de Gaiola	<i>CCP</i>	+	+	+	(3, +3)

A representação bidimensional dos pontos críticos da densidade eletrônica de uma molécula, na qual os caminhos de ligação são também representados, é chamada de gráfico molecular.^[69] Um exemplo dessa representação para o cubano pode ser visualizada na Figura 2.6.1. A coleção de números de *NCPs* (n_{NCP}), *BCPs* (n_{BCP}), *RCPs* (n_{RCP}) e *CCPs* (n_{CCP}) é chamada de conjunto característico da molécula e, é representado por $\{n_{NCP}, n_{BCP}, n_{RCP}, n_{CCP}\}$. O número e o tipo de pontos críticos que podem coexistir em uma molécula com um número finito de núcleos são governados pela relação de Poincaré-Hopf^[70, 71] (equação 2.6.2). A violação desta relação implica uma inconsistência do conjunto característico e, por isso, a satisfação da equação 2.6.2 é tomada como prova de consistência desse conjunto.

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \quad (2.6.2)$$

O valor da densidade eletrônica nos *BCPs* (ρ_{BCP}) pode ser utilizado para indicar o caráter da interação entre o par de átomos conectados por uma linha de caminho de reação. Os valores de ρ_{BCP} maiores do que 0,20 u.a. indicam um compartilhamento da densidade

eletrônica, isso é, que há uma ligação de caráter covalente entre o par de núcleos.^[65, 67] De outro modo, valores de ρ_{BCP} menores do que 0,10 u.a. indicam interações de camada fechada como, por exemplo, ligação iônica, interação de van der Waals e ligação de hidrogênio.^[65, 67]

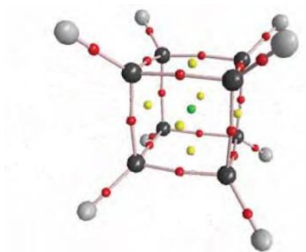


Figura 2.6.1. Gráfico molecular do cubano. Legenda: carbono (cinza escuro), hidrogênio (cinza claro), *BCP* (vermelho), *RCP* (amarelo) e *CCP* (verde). Adaptado de Matta *et al.*^[67]

O traço de uma matriz hessiana da densidade eletrônica é conhecido como o Laplaciano dessa densidade ($\nabla^2 \rho$). Seu valor é bastante útil para a avaliação dos pontos críticos. O sinal do laplaciano em um ponto indica as regiões de concentração e declínio da densidade eletrônica.^[65, 67] Assim, no caso dos *BCPs*, quando $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ a densidade eletrônica é localmente concentrada e tem-se uma ligação de caráter covalente.^[65, 67] Por outro lado, quando $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ a densidade eletrônica é localmente declinada, tem-se uma interação de camada fechada.^[65, 67] Os valores de ρ_{BCP} e de $\nabla^2 \rho$ que caracterizam os diferentes tipos de interação entre dois átomos em uma molécula são resumidos na Tabela 2.6.2. É importante ressaltar que em interações polares fortes há um significativo acúmulo de densidade eletrônica entre os núcleos, como nas interações compartilhadas, porém o Laplaciano nesse tipo de ligação pode assumir ambos os sinais (positivo ou negativo).^[67]

Tabela 2.6.2. Valores^(a) de densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e do laplaciano desta densidade ($\nabla^2 \rho_{BCP}$) para os tipos de interação entre dois átomos.

Tipo de interação	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$
Ligação covalente	$> 0,20$	< 0
Interação de camada fechada ^(b)	$< 0,10$	> 0

(a) Dados em unidades atômicas (u.a.)

(b) Exemplos de interações de camada fechada são: ligação iônica, interações de van der Waals e ligação de hidrogênio.

Uma relação entre λ_1 e λ_2 é utilizada como parâmetro para caracterização de ligações duplas, isto é, indicar a presença de uma ligação π . Esse parâmetro é chamado de elipticidade (ε) e é calculada através da equação 2.6.3. Por convenção $|\lambda_1| > |\lambda_2|$, λ_1 e λ_2 são as

curvaturas ao longo dos eixos perpendiculares ao eixo de ligação entre os átomos e λ_3 é a curvatura ao longo deste eixo.^[65-67]

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.6.3)$$

Os casos em que as curvaturas λ_1 e λ_2 são diferentes indicam a presença de uma ligação π , enquanto que $\lambda_1 = \lambda_2$ indica um formato cilíndrico da ligação. O formato cilíndrico caracteriza uma ligação σ ou então uma ligação tripla entre os átomos (nesse caso a presença de duas ligações π). Assim, valores de ε não nulos sugerem a existência de uma ligação π , ou seja, apresenta valor máximo quando os átomos estão ligados por ligação dupla. Já os valores nulos indicam as ligações de formato cilíndrico. A elipticidade da ligação simples entre os átomos de carbono do etano é próxima de zero, enquanto a elipticidade da ligação dupla entre os carbonos do eteno é igual a 0,45 e, a ligação entre os átomos de carbono no benzeno apresenta valor intermediário entre estes dois valores, sendo igual a 0,23.^[67]

Mudanças estruturais de um sistema, isto é, a alteração da conectividade entre os átomos, ocorre através da passagem por geometrias moleculares instáveis (estados de transição). Existem dois mecanismos pelos quais ocorrem essas mudanças.^[65] Um dos mecanismos, chamado de bifurcação, ocorre com a passagem por uma estrutura molecular instável que apresenta um ponto crítico com valor de ω igual a 2, o que significa que uma de suas curvaturas é nula e esse elemento caracteriza a instabilidade do sistema. Neste mecanismo, observa-se a formação de um *RCP* nas estruturas intermediárias entre os reagentes e os produtos, exceto na estrutura que apresenta o ponto crítico com *rank* igual a 2, a qual é chamada de estrutura de bifurcação.

O outro mecanismo de mudança estrutural é chamado de mecanismo de conflito. Neste caso, observa-se que em uma das geometrias intermediárias entre os produtos e os reagentes há presença de um *BCP* ligado por um caminho de ligação à outro *BCP*, o que caracteriza a instabilidade do sistema molecular, uma vez que todos os pontos críticos apresentam valor de ω igual a 3 como nas geometrias estáveis. Esta geometria é chamada de estrutura de conflito. Além disso, em todas as outras estruturas intermediárias entre os reagentes e os produtos observa-se um caminho de ligação curvo.

Em ambos os mecanismos de mudança estrutural, a estrutura intermediária entre os reagentes e os produtos que apresentam um elemento caracterizando a instabilidade do sistema (estrutura de bifurcação ou estrutura de conflito) é difícil de ser obtida através de

métodos teóricos. No entanto, é possível a determinação de geometrias de estados de transição bem próximas dessas estruturas.^[65]

A *QTAIM* permite a obtenção de várias outras informações do sistema molecular através da análise de sua densidade eletrônica. A maneira de determinação dessas propriedades, bem como informações adicionais da obtenção das propriedades aqui apresentadas, podem ser consultadas em livros de referência.^[65, 67] Nesta seção, apenas as propriedades de interesse para a discussão dos resultados desta dissertação foram discutidas.

2.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Alguns aspectos das metodologias de química quântica utilizados para o estudo de estruturas eletrônicas, tais como as estudadas nesta dissertação, foram apresentados brevemente neste capítulo. Os modelos e os detalhes computacionais para o estudo dos mecanismos de cianossililação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr), bem como os resultados, serão apresentados e discutidos no Capítulo 3.

2.7. REFERÊNCIAS

- [1] Levine, I. N. *Quantum Chemistry 6Th Ed.* Prentice-Hall Of India Pvt. Limited, 2010.
- [2] Eisberg, R. M.; Resnick, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.** Campus, 1979.
- [3] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry.* Wiley, 2006.
- [4] Leszczynski, J. *Handbook of Computational Chemistry.* Springer, 2012.
- [5] Dykstra, C. E. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years.* Elsevier, 2005.
- [6] Schrödinger, E. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. Physical Review*, v. 28, n. 6, p. 1049-1070, 1926.
- [7] Heisenberg, W. *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. Zeitschrift für Physik*, v. 43, n. 3-4, p. 172-198, 1927.
- [8] Pauling, L.; Wilson, E. B. *Introduction to Quantum Mechanics: With Applications to Chemistry.* Dover Publications, 1985.
- [9] Pilar, F. L. *Elementary Quantum Chemistry.* Dover Publications, 2001.
- [10] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover Publications, 2012.

- [11] Born, M.; Oppenheimer, R. *Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.
- [12] Magnasco, V. *Elementary Molecular Quantum Mechanics: Mathematical Methods and Applications*. Elsevier Science, 2013.
- [13] Pople, J. A.; Beveridge, D. L. *Approximate molecular orbital theory*. McGraw-Hill, 1970.
- [14] Butkov, E. *Mathematical Physics*. Addison-Wesley, 1973.
- [15] Cook, D. B. *Handbook of Computational Quantum Chemistry*. Dover Publications, 2012.
- [16] Pauli, W. *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. Zeitschrift für Physik*, v. 31, n. 1, p. 765-783, 1925.
- [17] Slater, J. C. *The Theory of Complex Spectra. Physical Review*, v. 34, n. 10, p. 1293-1322, 1929.
- [18] Slater, J. C. *Note on Hartree's Method. Physical Review*, v. 35, n. 2, p. 210-211, 1930.
- [19] Hartree, D. R. *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 24, n. 01, p. 89-110, 1928.
- [20] Fock, V. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik*, v. 61, n. 1-2, p. 126-148, 1930.
- [21] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley, 2005.
- [22] Duarte, H. A.; Rocha, W. R. Teoria do Funcional de Densidade. In: Morgon, N. H.; Coutinho, K. (org.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. cap. 3, p.73-111.
- [23] Slater, J. C. *A Simplification of the Hartree-Fock Method. Physical Review*, v. 81, n. 3, p. 385-390, 1951.
- [24] Roothaan, C. C. J. *New Developments in Molecular Orbital Theory. Reviews of Modern Physics*, v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.
- [25] Fock, V. „Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, v. 62, n. 11-12, p. 795-805, 1930.
- [26] Castro, M. A.; Canuto, S. Métodos Perturbativos para a Obtenção de Correlação Eletrônica. In: Morgon, N. H.; Coutinho, K. (org.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora da Física, 2007. cap. 4, p.113-144.

- [27] Ornellas, F. R. O Método Interação de Configuração. In: Morgon, N. H.; Coutinho, K. (org.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. cap. 5, p.145-169.
- [28] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2001.
- [29] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, 1989.
- [30] Morgon, N. H.; Custodio, R. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.
- [31] Duarte, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, v. 24, p. 501-508, 2001.
- [32] Thomson, J. J. *Cathode Rays*. *Philosophical Magazine*, v. 90, n. sup1, p. 25-29, 2010.
- [33] Drude, P. *Zur Elektronentheorie der Metalle*. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566-613, 1900.
- [34] Sommerfeld, A. *Zur Elektronentheorie der Metalle*. *Naturwissenschaften*, v. 15, n. 41, p. 825-832, 1927.
- [35] Fermi, E. *Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases*. *Zeitschrift für Physik*, v. 36, n. 11-12, p. 902-912, 1926.
- [36] Dirac, P. A. M. *On the Theory of Quantum Mechanics*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, v. 112, n. 762, p. 661-677, 1926.
- [37] Tolman, R. C. *The Principles of Statistical Mechanics*. Dover Publications, 1938.
- [38] Thomas, L. H. *The calculation of atomic fields*. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 05, p. 542-548, 1927.
- [39] Fermi, E. *Sul meccanismo dell' emissione nella meccanica ondulatoria*. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei*, v. 6, p. 795-800, 1927.
- [40] 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.
- [41] Hohenberg, P.; Kohn, W. *INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS*. *Physical Review B*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [42] Kohn, W.; Sham, L. J. *SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS*. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133-&, 1965.
- [43] Gilbert, T. L. *Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials*. *Physical Review B*, v. 12, n. 6, p. 2111-2120, 1975.

- [44] 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*, v. 76, n. 12, p. 6062-6065, 1979.
- [45] Bloch, F. *Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. Zeitschrift für Physik*, v. 57, n. 7-8, p. 545-555, 1929.
- [46] 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*, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.
- [47] Perdew, J. P.; Wang, Y. *ACCURATE AND SIMPLE ANALYTIC REPRESENTATION OF THE ELECTRON-GAS CORRELATION-ENERGY. Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- [48] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [49] Becke, A. D. *DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR. Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- [50] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY. Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [51] Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. Physical Review Letters*, v. 82, n. 12, p. 2544-2547, 1999.
- [52] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach. University Science Books*, 1997.
- [53] Foresman, J. B.; Frisch, A. E.; Gaussian, I. *Exploring chemistry with electronic structure methods. Gaussian, Inc.*, 1996.
- [54] Glasstone, S.; Eyring, H.; Laidler, K. J. *The Theory of Rate Processes. The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena. By S. Glasstone, Keith J. Laidler and Henry Eyring. New York & London*, 1941.
- [55] King, E. L. *Como se processam as reações químicas: introdução a cinética química e aos mecanismos de reação. EDART*, 1968.
- [56] Laidler, K. J. *Cinética de reacciones: reacciones homogéneas en fase gaseosa. Alhambra*, 1977.

- [57] Fukui, K. *A FORMULATION OF REACTION COORDINATE*. *Journal of Physical Chemistry*, v. 74, n. 23, p. 4161-&, 1970.
- [58] Fukui, K. *THE PATH OF CHEMICAL-REACTIONS - THE IRC APPROACH*. *Accounts of Chemical Research*, v. 14, n. 12, p. 363-368, 1981.
- [59] Kato, S.; Fukui, K. *REACTION ERGODOGRAPHY - METHANE-TRITIUM REACTION*. *Journal of the American Chemical Society*, v. 98, n. 20, p. 6395-6397, 1976.
- [60] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *AN IMPROVED ALGORITHM FOR REACTION-PATH FOLLOWING*. *Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 4, p. 2154-2161, 1989.
- [61] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *REACTION-PATH FOLLOWING IN MASS-WEIGHTED INTERNAL COORDINATES*. *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 14, p. 5523-5527, 1990.
- [62] Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *Accurate reaction paths using a Hessian based predictor-corrector integrator*. *Journal of Chemical Physics*, v. 120, n. 21, p. 9918-9924, 2004.
- [63] Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *Using Hessian updating to increase the efficiency of a Hessian based predictor-corrector reaction path following method*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 1, n. 1, p. 61-69, 2005.
- [64] Atkins, P. **Físico-Química**. LTC, 2004.
- [65] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press, 1994.
- [66] Corts-Guzman, F.; Bader, R. F. W. *Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes*. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, n. 5-6, p. 633-662, 2005.
- [67] Matta, C. F.; Boyd, R. J.; Becke, A. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley, 2007.
- [68] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. *A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio*. *Química Nova*, v. 33, p. 1155-1162, 2010.
- [69] Bader, R. F. W. *Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation?* *Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 28, p. 7431-7444, 2010.
- [70] Poincaré, H. *Papers on Topology: Analysis Situs and Its Five Supplements*. American Mathematical Soc., 2010.
- [71] Hopf, H. *Über die Curvatura integra geschlossener Hyperflächen*. *Mathematische Annalen*, v. 95, n. 1, p. 340-367, 1926.

Capítulo 3: Resultados e discussões

No presente trabalho foram estudados mecanismos não catalisados e catalisados para a reação de cianossililação de aldeídos. A *MOF* MIL-101(Cr) foi avaliada como catalisador e, como substratos, foram utilizados o formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído.

A MIL-101(Cr) é um sólido cristalino poroso que apresenta mais de 10.000 átomos em sua célula unitária, como já discutido no Capítulo 1. Devido ao grande número de átomos a serem tratados em um modelo periódico, um estudo em estado sólido torna-se computacionalmente inviável. Por isso, como aproximações para essa *MOF*, foram utilizados dois modelos de aglomerados metálicos, nos quais o potencial sítio catalítico do material foi representado (Figura 3.1).

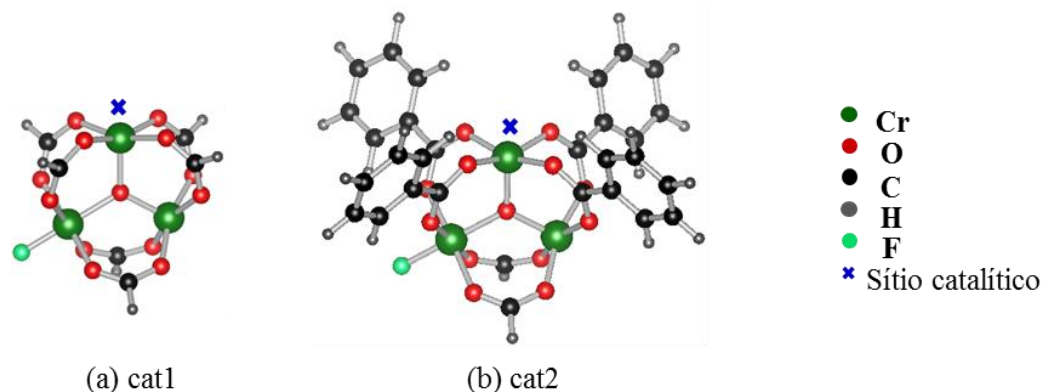


Figura 3.1. Estruturas dos modelos utilizados para a representação da *MOF* MIL-101(Cr). Menor modelo com apenas 29 átomos (a) e modelo melhorado para o sítio catalítico com 69 átomos (b).

Em um dos modelos de aglomerados trinucleares de íons de cromo(III) oxo-centrados foram utilizados seis ligantes metanoatos (Figura 3.1 (a) – cat1) e, no outro, dois ligantes metanoatos e quatro benzoatos (Figura 3.1 (b) – cat2). O cat2 é uma aproximação melhorada para descrição do sítio catalítico da MIL-101(Cr) em relação ao cat1, uma vez que leva em consideração efeitos de impedimento espacial e de interações de London entre o substrato e os ligantes da *MOF* próximos ao SCI. Os dois íons de Cr(III) coordenativamente insaturados do cat1 apresentam o mesmo ambiente químico, de modo que a escolha do sítio no qual a catálise irá acontecer é arbitrária. Por isso, apenas em torno de um desses átomos de cromo foram substituídos quatro grupos metanoatos por quatro grupos benzoatos para a construção do modelo melhorado da MIL-101(Cr) (cat2) a partir do cat1. A carga eletrostática desses aglomerados é nula, uma vez que resulta da soma das seguintes

cargas: nove cargas positivas provenientes dos três íons de Cr(III), seis cargas negativas proveniente dos seis ligantes carboxilados, duas cargas negativas do grupo oxo, e uma carga negativa do fluoreto.

A presença de três íons de cromo nos modelos de aglomerados trinucleares de íons de cromo(III) oxo-centrados leva à possibilidade de cinco valores de multiplicidades de spin para o sistema: 2, 4, 6, 8 e 10 (Figura 3.2). A multiplicidade preferencial, isto é, a que resulta em menor energia para os aglomerados metálicos representados na Figura 3.1, foi determinada e utilizada em todos os cálculos que envolveram a presença desses trímeros metálicos.

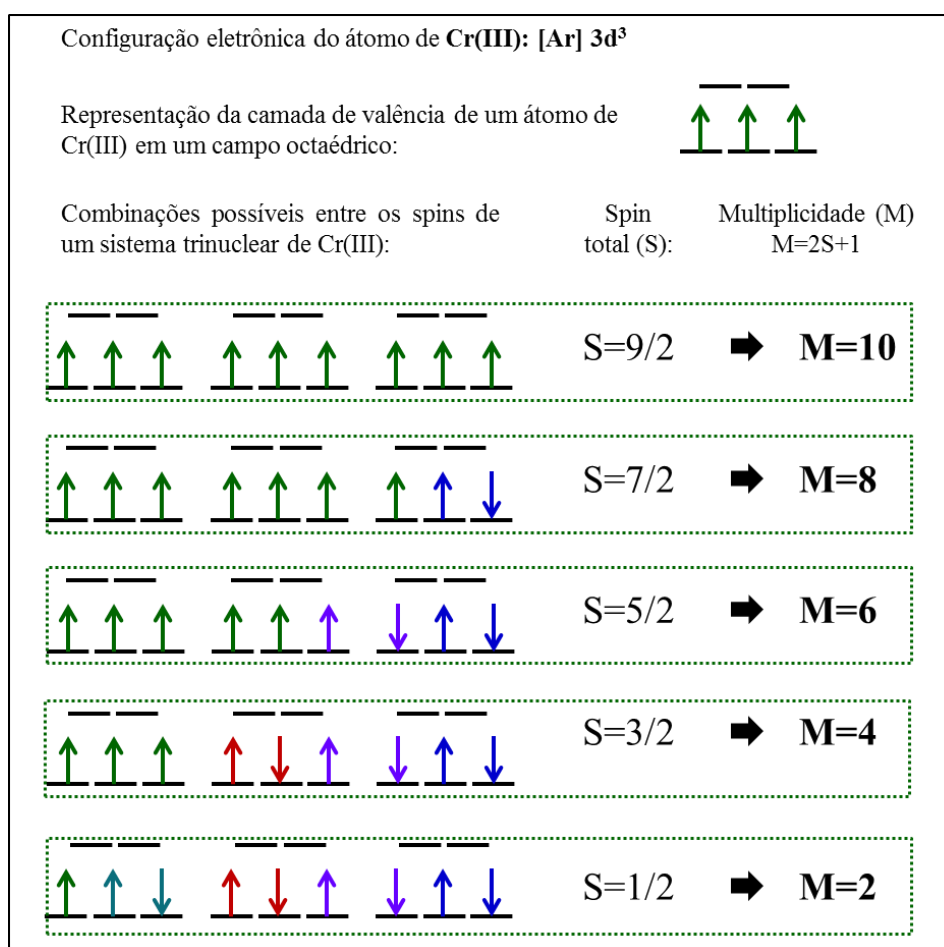


Figura 3.2. Combinação dos spins eletrônicos de um sistema trinuclear de Cr(III), resultando em cinco multiplicidades de spins possíveis.

Sistemas catalíticos para a cianossilação de compostos carbonílicos geralmente envolvem a presença de duas espécies químicas,^[1] como já discutido no Capítulo 1. Uma delas atua como ácido de Lewis, na qual o composto carbonílico se coordena e, então, torna-se mais susceptível ao ataque nucleofílico. A outra espécie, geralmente uma base de Lewis, atua ativando o TMS-CN facilitando, assim, a saída do grupo cianeto através da estabilização do grupo trimetil-silil (TMS). Muitos catalisadores empregados para a reação de

cianossililação são construídos com ambas as características e, por isso, são designados de catalisadores bifuncionais.^[2-4] Quando o catalisador assume somente um caráter de Lewis, o solvente ou o próprio substrato, geralmente, desempenham o papel complementar nesse processo.^[5-7] A maneira com que a cianossililação do benzaldeído catalisada pela MIL-101(Cr) foi conduzida por Henschel *et al.*,^[8] em princípio, envolveu apenas a presença do ácido de Lewis no sistema catalítico, uma vez que o solvente utilizado foi o heptano que é não polar e, portanto, não poderia ativar o TMSCN. Por isso, neste trabalho, foram estudados mecanismos iônicos (um mecanismo para a reação não catalisada e outro para a reação catalisada) para a cianossililação do formaldeído com o objetivo de se obter informações energéticas a respeito desse processo. Esse substrato menor do que o benzaldeído foi utilizado por apresentar maior simplicidade e exigir menores recursos computacionais. Nos mecanismos iônicos, foi considerada a formação do grupo cianeto através da ionização do TMSCN. A adição do TMSCN aos aldeídos também foi investigada através de mecanismos concertados, nos quais nenhuma espécie do sistema é ionizada. Para esse tipo de modificação concertada dos reagentes em produtos foram analisados dois mecanismos não catalisados e quatro mecanismos catalisados; em ambos os casos utilizando-se o formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído como substratos. Os resultados referentes a todos os mecanismos são apresentados e discutidos neste capítulo.

Os cálculos foram executados utilizando-se os pacotes computacionais de estrutura eletrônica Gaussian09^[9, 10] e Turbomole6.5^[11] aos níveis de cálculos PBE/6-311++G(d,p) e PBE/def2-TZVP, respectivamente. Os cálculos envolvendo o Gaussian09 foram executados no laboratório de pesquisa do Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica (GPQIT) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Aqueles envolvendo o Turbomole6.5 foram executados na *Jacobs University* em Bremen, na Alemanha, no grupo do Prof. Dr. Thomas Heine. Para cada mecanismo analisado nas seções deste capítulo será informado o pacote de programas utilizado para obtenção dos dados termodinâmicos, cinéticos e de estrutura química das espécies estudadas.

O Turbomole6.5 foi empregado para possibilitar a execução dos cálculos com o modelo melhorado da MIL-101(Cr) (cat2 da Figura 3.1). Esse pacote de programas pode ser aplicado para o estudo de sistemas com mais de 100 átomos, devido às metodologias numéricas empregadas para a solução das equações matemáticas envolvidas na química quântica, as quais o tornam um dos pacotes de estrutura eletrônica mais rápidos para aplicação em química teórica. Todos os cálculos executados no Turbomole6.5 foram realizados utilizando-se a aproximação *Resolution of the Identity (RI)*,^[12] que é a metodologia

computacional que permite os cálculos *DFT* rápidos para sistemas contendo centenas de átomos.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em fase gasosa, para cada etapa dos mecanismos propostos (reagentes \rightarrow produtos ou reagentes \rightarrow estado de transição), foi calculada através da equação (3.1).

$$\Delta G = \Delta E^{ele} + \Delta G^{term} \quad (3.1)$$

Em que ΔE^{ele} é a variação de energia eletrônica total e, ΔG^{term} é a correção térmica para o processo. O valor de ΔG^{term} é dependente da temperatura (a qual será igual a 298,15 K, a menos que seja informado o contrário) e é calculado através da termodinâmica estatística, após o cálculo das frequências harmônicas das moléculas envolvidas no processo reacional.^{[13-}

^{15]} Através do valor da energia de ativação (representada por ΔG^\ddagger neste capítulo) foram calculadas as constantes de velocidade das reações utilizando-se a equação de Eyring (equação (2.5.1)).

Os valores de ΔG em fase gasosa na faixa de temperatura de 273,15 a 393,15 K foram estimados para alguns processos com o intuito de se caracterizar diferenças cinéticas e termodinâmicas da cianossililação de aldeídos não catalisada e catalisada pela MIL-101(Cr) nas diferentes temperaturas. As energias de interação entre os reagentes foram calculadas para avaliar a formação de um complexo de interação antes da formação do estado de transição. Esta avaliação foi também realizada em fase gasosa e na faixa de temperatura de 273,15 a 393,15 K.

As contribuições de correção térmica, que são devidas aos movimentos vibracionais, translacionais e rotacionais, foram levadas em consideração para todas as moléculas em fase gasosa no cálculo de ΔG^{term} , com exceção das estruturas que envolvem o modelo para MIL-101(Cr). Para estas estruturas foi levada em consideração apenas a contribuição vibracional para melhor simulação do sistema, uma vez que não é necessária a correção térmica para os movimentos de translação e rotação de um sólido.^[16]

A análise da topologia da densidade eletrônica através da *QTAIM* para um dos substratos estudados também foi realizada. Para isso foi utilizado o programa Multiwfn^[17] para a análise das densidades eletrônicas determinadas no Gaussian09. Com esta análise, informações a respeito das conectividades entre os átomos foram obtidas.

A seguir são apresentados, na forma de seções, os estudos realizados nesta dissertação visando à compreensão do papel catalítico da *MOF* MIL-101(Cr) na reação de cianossililação de aldeídos.

3.1. MULTIPLICIDADE DE SPIN PARA OS MODELOS DE AGLOMERADO DA MOF MIL-101(Cr)

Os modelos propostos para a descrição do sítio catalítico (Figura 3.1) da MOF MIL-101(Cr) são aglomerados metálicos que apresentam três íons de cromo(III). Desse modo, esses sistemas podem assumir as multiplicidades de spin total 2, 4, 6, 8 e 10 (Figura 3.2). A multiplicidade que resulta na menor energia para esses aglomerados depende das interações entre os elétrons dos íons de Cr(III) ou, mais exatamente, do acoplamento entre os spins eletrônicos desses íons.^[18-20] Essa interação pode ser antiferromagnética, em que os spins eletrônicos tendem a uma orientação antiparalela; ou ferromagnética, em que os spins eletrônicos tendem a uma orientação paralela.

Sistemas com número ímpar de átomos metálicos, nos quais a interação entre esses átomos é antiferromagnética, apresentam valor de spin total para o estado fundamental intermediário entre o menor (apenas um par de elétrons emparelhados) e o maior (todos os elétrons emparelhados, restando apenas um não emparelhado) possível para o aglomerado metálico. Isso ocorre porque os spins dos metais não podem ser totalmente compensados aos pares e, esse fenômeno é chamado de frustração de spin.^[19, 20] Muitos complexos metálicos trinucleares oxo-centrados de fórmula $[M_3(\mu_3\text{-oxo})(O_2CR)_6L_3]^{carga}$, em que M é um metal, O_2CR é um ligante orgânico carboxilado e L, usualmente, é água, similares aos modelos da MIL-101(Cr), já foram estudados.^[19, 21-24] Alguns desses sistemas apresentaram frustração de spin.^[25, 26] Um exemplo é o hexa-acetato trinuclear de íons de Cr(III) oxo-centrados – $[Cr_3(\mu_3\text{-oxo})(O_2CCH_3)_6(H_2O)_3]^+$ – para o qual a multiplicidade de spin 4 corresponde ao estado configuracional de spin mais populoso nas condições ambientes, o que foi determinado através de dicroísmo circular.^[27] Além disso, esse tipo de sistema é de grande interesse para se testar as teorias atuais de acoplamento magnética e eletrônica entre átomos metálicos em aglomerados.^[20]

A multiplicidade que resulta em maior estabilidade para os modelos que representam a MIL-101(Cr) – cat1 e cat2 (Figura 3.1) – foi determinada. Para o menor modelo (cat1) foram executados cálculos nos programas Gaussian09 e Turbomole6.5 aos níveis PBE/6-311++G(d,p) e PBE/def2-TZVP, respectivamente. Para o modelo melhorado (cat2) foram executados cálculos apenas no programa Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP. Foi observado que a multiplicidade 4 é aquela que confere menor energia aos modelos (Tabela 3.1.1).

O estado quarteto para os aglomerados trinucleares de Cr(III) caracteriza uma interação antiferromagnética entre os centros metálicos e, portanto, o sistema apresenta

frustração de spin, no qual os spins de dois íons de Cr(III) são compensados e, o terceiro permanece não compensado. A multiplicidade 10 caracteriza uma interação ferromagnética para o sistema, em que todos os spins tendem a não serem compensados. As energias dos aglomerados trinucleares de íons de Cr(III) oxo-centrados com multiplicidades 4 e 10 são muito próximas, com maior diferença energética de apenas 2,3 kcal mol⁻¹ observada para o modelo cat1 calculada no programa Gaussian09. Assim, os estados spin frustrado e ferromagnético são praticamente degenerados, o que também foi observado por Yu *et al.*^[28] para a estrutura do cat2 utilizando *DFT* ao nível ω B97X-D/def2-SVP. Contudo, a multiplicidade 4 foi assumida como estado fundamental neste trabalho e utilizada em todos os cálculos executados que envolviam os modelos do catalisador.

Tabela 3.1.1. Variações das energias livres de Gibbs (ΔG)^(a) para as possíveis multiplicidades de spin dos modelos de aglomerados metálicos da MIL-101(Cr).

Multiplicidade	$\Delta G^{(a)}$		
	cat1	cat1	cat2
	PBE/6-311++G(d,p) (Gaussian09)	PBE/def2-TZVP (Turbomole6.5)	PBE/def2-TZVP (Turbomole6.5)
2	23,2	35,0	36,2
4 ^(b)	0,0	0,0	0,0
6	42,2	19,2	17,0
8	32,6	16,0	19,1
10	2,3	0,3	0,6

(a) Valores dados em kcal mol⁻¹.

(b) A energia dos modelos com multiplicidade 4 foi tomada como zero para comparação com os demais valores energéticos.

3.2. CIANOSSILILAÇÃO DO FORMALDEÍDO ATRAVÉS DA IONIZAÇÃO DO TMSCN

Sistemas catalíticos para a cianossililação de compostos carbonílicos geralmente envolvem a presença de dois sítios químicos. Um desses sítios atua como ácido de Lewis interagindo com a carbonila e, o outro, atua como base de Lewis interagindo com o TMSCN, como já discutido no Capítulo 1. A maneira com que a cianossililação do benzaldeído foi conduzida por Henschel *et al.*,^[8] em princípio, envolveu apenas a presença do ácido de Lewis no sistema reacional, que foram os sítios coordenativamente insaturados da *MOF* ativada. Em muitos processos de adição de TMSCN aos compostos carbonílicos, quando o catalisador

desempenha apenas um caráter, isto é, atua como ácido ou base de Lewis, o solvente desempenha papel complementar.^[1, 3] Contudo, o solvente utilizado por Henschel *et al.*^[8] foi o heptano, o qual não pode atuar como uma base de Lewis e estabilizar o grupo trimetil-silil após a adição do grupo cianeto à carbonila. Assim, no sistema catalítico em estudo, não foi utilizado nenhum componente com o objetivo de ativar o TMSCN. Por isso, foram estudados dois mecanismos, um não catalisado e outro catalisado, nos quais ocorre a formação do cianeto, que é a espécie nucleofílica, através da ionização do TMSCN, sem qualquer estabilização do grupo TMS. Esse estudo foi realizado com o objetivo de se obter informações energéticas do sistema através de uma aproximação simples, na qual foram utilizados o formaldeído como substrato e o cat1 como modelo para a MIL-101(Cr) desempenhando o papel de catalisador. Todos os cálculos foram conduzidos no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p). Para as geometrias de equilíbrio obtidas realizou-se a análise vibracional com o objetivo de verificar que as estruturas tratavam-se de mínimos na superfície de energia potencial. Todas as estruturas otimizadas estão representadas na Figura B.1 do Apêndice B e algumas delas na Figura 3.2.1.

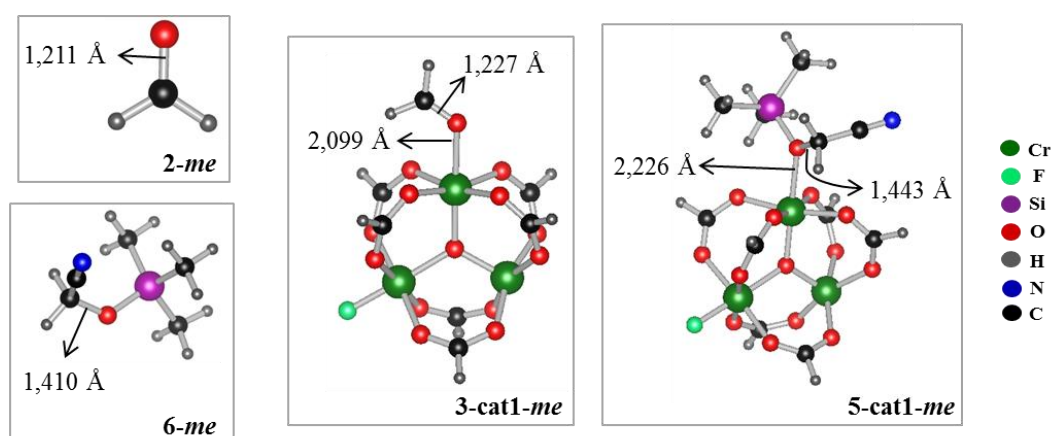


Figura 3.2.1. Algumas das estruturas otimizadas ao nível PBE/6-311++G(d,p): 2-me, 3-cat1-me, 5-cat1-me e 6-me.

Os mecanismos não catalisado e catalisado que envolvem a formação do nucleófilo através da ionização do TMSCN (etapa **1i**) são esquematizados na Figura 3.2.2. O primeiro processo a ser considerado na reação catalisada é a saída das moléculas de água coordenadas aos íons de cromo(III) da MIL-101(Cr). Esse processo de ativação do catalisador é crucial para a formação dos sítios catalíticos, que são ácidos de Lewis capazes de interagir com o substrato. Foi observado que esse processo ocorre com variação da energia livre de Gibbs de 13,6 kcal mol⁻¹, como indicado na Tabela 3.2.1 para a etapa **0**. A diferença entre o mecanismo não catalisado e o mecanismo catalisado consiste na coordenação do substrato ao sítio

catalisador do modelo da MIL-101(Cr) nesse último. Essa coordenação do substrato ao sítio ácido de Lewis facilita o ataque nucleofílico, o que resulta na diminuição em $48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 3.2.1) para a energia da etapa **IIIi** (Figura 3.2.2 (a)) em comparação com a etapa **2i** (Figura 3.2.2 (b)).

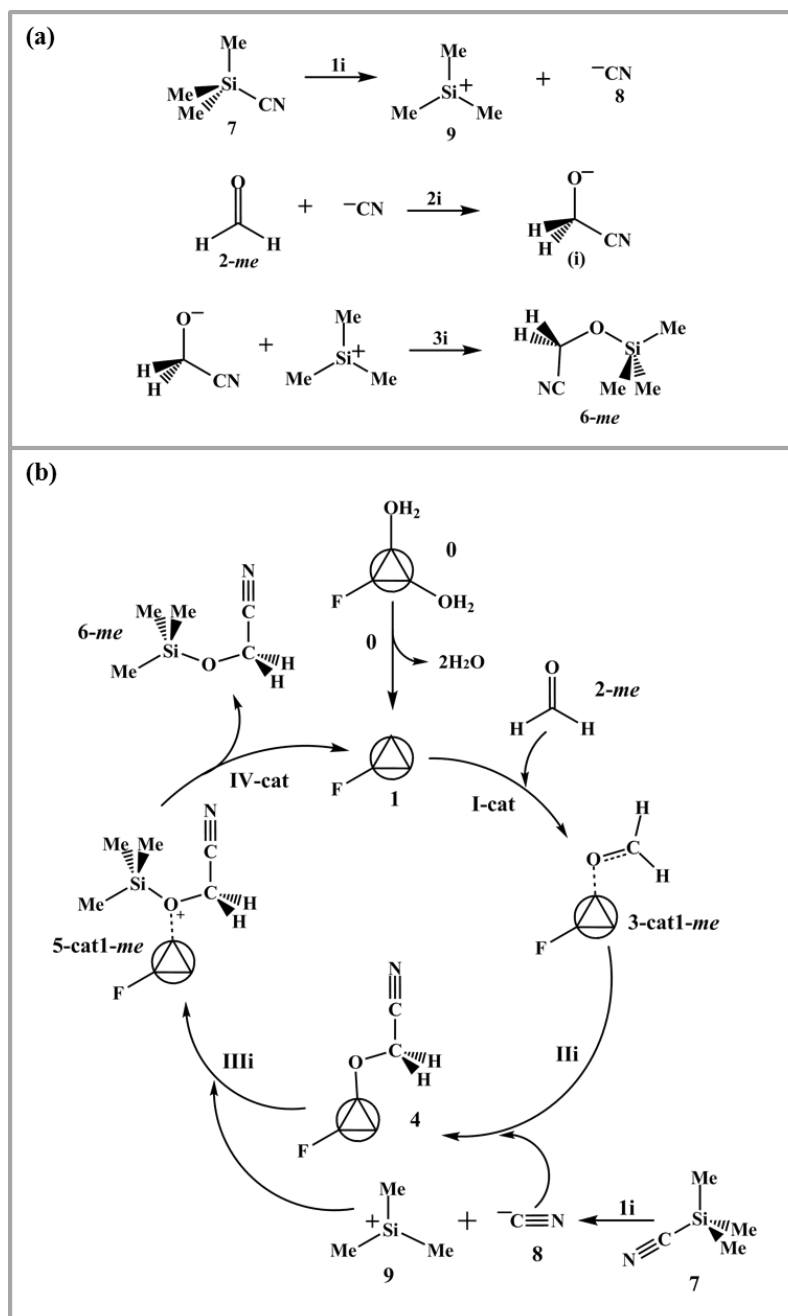


Figura 3.2.2. Mecanismos não catalisado (a) e catalisado (b) da cianossilação do formaldeído através da ionização do TMS-CN (etapa 1i).

Através da análise das cargas de Mulliken observa-se que a carga do átomo de carbono da carbonila do formaldeído (Figura 3.2.1) é mais positiva na estrutura **3-cat1-me** (0,0257) do que na **2-me** (-0,0753), o que a torna mais susceptível ao ataque nucleofílico. Além disso, o

comprimento da ligação C–O do formaldeído aumenta com sua coordenação ao aglomerado metálico – com valor de 1,211 Å em **2-me** e 1,227 Å em **3-cat1-me** – e seu número de onda de estiramento diminui de 1764 cm⁻¹ em **2-me** para 1666 cm⁻¹ em **3-cat1-me** (estruturas **2-me** e **3-cat1-me** são esquematizadas na Figura 3.2.2 e apresentadas na Figura 3.2.1). Ambas as observações são evidências do enfraquecimento da ligação entre o carbono e o oxigênio, que também é importante para facilitar a formação da cianoidrina. Embora ocorra um enfraquecimento de uma ligação, o processo de coordenação do formaldeído ao sítio ácido de Lewis é termodinamicamente favorável, com liberação de energia de 4,1 kcal mol⁻¹.

Tabela 3.2.1. Variação da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) para todas as etapas dos mecanismos não catalisado e catalisado de cianossililação do formaldeído com ionização do TMSCN.^(b)

Mecanismo não catalisado			Mecanismo catalisado		
Etapa	Processo	$\Delta G^{(a)}$	Etapa	Processo	$\Delta G^{(a)}$
1i	7 → 8 + 9	168,3	0	0 → 1-cat1 + 2H ₂ O	13,6
2i	2-me + 8 → (i)	-7,6	I-cat	1 + 2-me → 3-cat1-me	-4,1
3i	(i) + 9 → 6	-174,2	IIi	3-cat1-me + 8 → 4	-56,1
Total	2 + 7 → 6-me	-13,4	IIIi	4 + 9 → 5-cat1-me	-121,3
			IV-cat	5-cat1-me → 1-cat1 + 6-me	-0,3
			1i	7 → 8 + 9	168,3
			Total	2-me + 7 → 6-me	-13,4

(a) As energias são dadas em kcal mol⁻¹.

(b) Os mecanismos propostos relacionados estão representados na Figura 3.2.2.

Após a adição do TMSCN ao formaldeído no mecanismo catalisado, o produto de interesse permanece coordenado ao catalisador (estrutura **5-cat1-me** da Figura 3.2.2), como pode ser observado através do comprimento de ligação e do número de onda do estiramento da ligação entre o carbono e o oxigênio. O comprimento da ligação entre o carbono e o oxigênio (Figura 3.2.1) é maior na estrutura **5-cat1-me** (1,443 Å) do que na estrutura **6-me** (1,410 Å), e o número de onda do estiramento C–O é menor em **5-cat1-me** (998 cm⁻¹) do que em **6-me** (1094 cm⁻¹), o que indica que o átomo de oxigênio da cianoidrina trimetil-sililada interage com o catalisador e, assim, enfraquece sua interação com o átomo de carbono. Além disso, a energia envolvida na descoordenação da cianoidrina trimetil-sililada (etapa **IV-cat** da Figura 3.2.2 (b)) para a reconstituição do catalisador é pequena (0,3 kcal mol⁻¹), sendo uma boa propriedade para a *MOF* analisada.

Em ambos os mecanismos, não catalisado e catalisado, a etapa limitante é a ionização do TMSCN, uma vez que a energia requerida para esse processo é a mais endergônica ($168,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Além disso, seu valor numérico é elevado, porque envolve a quebra de uma ligação entre os átomos de carbono e de silício para a formação de uma espécie iônica em fase gasosa. Isso indica que mecanismos diferentes devem estar envolvidos na cianossililação de aldeídos não catalisada e catalisada, considerando-se que a coordenação dos compostos carbonílicos no sítio catalítico que atua como um ácido de Lewis é, possivelmente, a etapa responsável pelo aumento da velocidade da reação.

Muitos trabalhos mostram a importância de agentes ativadores para promoverem o ataque nucleofílico ao composto carbonílico, através da estabilização do grupo TMS ou da cianoidrina desprotonada.^[2, 4-7] Comparando-se os valores de variação energética dos mecanismos representados na Figura 3.2.2 e, cujos valores são dados na Tabela 3.2.1, é possível observar que embora o aglomerado metálico favoreça o ataque nucleofílico, a energia do processo de ligação do TMS ao oxigênio é aumentada, devido à estabilização da espécie aniônica (**i**) (Figura 3.2.2 (a)) que se encontra coordenada ao aglomerado metálico no mecanismo catalisado (estrutura **4** na Figura 3.2.2 (b)).

Desse modo, a cianossililação dos aldeídos deve ocorrer principalmente através de outros caminhos que não envolvam a ionização do TMSCN. Por isso, mecanismos alternativos foram propostos para esse processo, os quais não envolvem a ionização do TMSCN e, cujos resultados são apresentados e discutidos nas próximas seções.

3.3. CIANOSSILILAÇÃO NÃO CATALISADA DO FORMALDEÍDO, DO ACETALDEÍDO E DO BENZALDEÍDO SEM IONIZAÇÃO DO TMSCN

Dois mecanismos, que não envolvem a formação de íons, foram estudados para a reação não catalisada de cianossililação de aldeídos. O primeiro mecanismo (Mecanismo 1 da Figura 3.3.1 (a)) considera a isomerização do TMSCN a TMSNC (isocianeto de trimetilsilano) – etapas **I.a** e **I.b** – em um mecanismo análogo ao proposto por Tao *et al.*^[3] para a adição de TMSCN à 2-heptanona. A isomerização do grupo ciano (–CN) ao isociano (–NC) é bastante recorrente na literatura em estudos de mecanismos químicos.^[29, 30] O segundo mecanismo (Mecanismo 2 esquematizado na Figura 3.3.1 (b)) considera que a adição do TMSCN aos aldeídos ocorre em uma única etapa, sem envolver um processo de isomerização em qualquer uma das espécies químicas do sistema para a conversão do grupo ciano ao isociano, ou vice-versa. A cianossililação de compostos carbonílicos, sem isomerização do cianeto de silil, já foi sugerida por Itazaky e Nakazawa^[31] em um trabalho experimental.

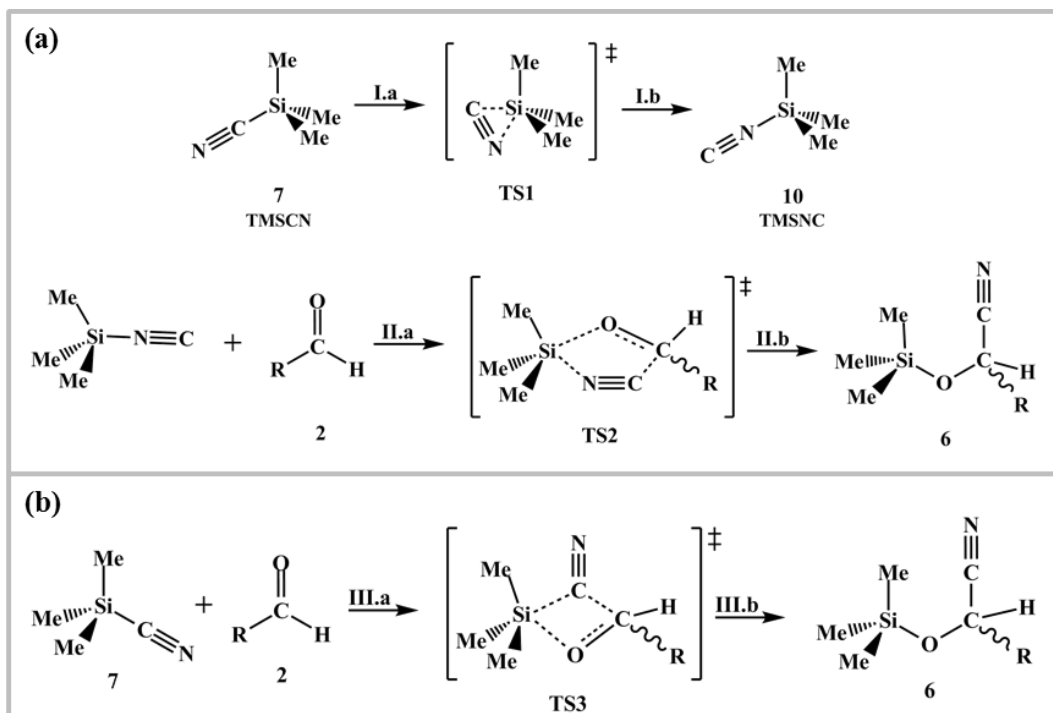


Figura 3.3.1. Mecanismos concertados para a reação de cianossilação de aldeídos com TMSCN não catalisada. O Mecanismo 1 (a) envolve a isomerização do TMSCN e o Mecanismo 2 (b) ocorre através da adição direta do TMSCN ao composto carbonílico. Veja também as Figuras A.1, A.2, A.3 e A.4 do Apêndice A.

Nesta dissertação foram utilizados como substratos o formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído no estudo da reação de cianossilação não catalisada de modo concertado. É importante observar que os aldeídos são compostos pró-quirais, com exceção do formaldeído, tal que um par de produtos enantioméricos é gerado na reação em estudo, devido às duas possibilidades de ataque do grupo cianeto (nas duas faces enantiotópicas do grupo carbonila) como esquematizado nas Figuras de A.1 a A.4 do Apêndice A. Contudo, não há constituinte enantiomérico no sistema da reação não catalisada e, portanto, a probabilidade de obtenção de ambos os enantiômeros é a mesma. Assim, os valores energéticos e estruturais para a obtenção dos produtos de configuração *R* e *S* nos mecanismos envolvendo os aldeídos pró-quirais são iguais. Por isso, embora tenham sido realizados cálculos para a obtenção de ambos os enantiômeros, são apresentados os resultados de apenas um deles, já que não diferem.

Todos os cálculos foram executados no programa Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p) e, alguns também foram realizados no programa Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP para verificar se os resultados em ambos os programas são comparáveis. Além disso, torna a comparação entre os valores das constantes de velocidades entre as reações não catalisadas com as catalisadas executadas em um dado programa mais acurada.

Nesta seção, as discussões serão realizadas com base nos dados obtidos no Gaussian09, uma vez que os programas apresentaram bom acordo.

As geometrias que foram encontradas como pontos críticos da SEP foram caracterizadas através da análise vibracional. Aquelas nas quais todas as frequências harmônicas são positivas foram definidas como estruturas de mínimo (reagentes ou produtos). Aquelas que apresentaram apenas uma frequência harmônica imaginária corresponderam a estados de transição da SEP. Cálculos de *IRC* foram executados com as geometrias dos estados de transição para verificar se as estruturas propostas como reagentes e produtos realmente são conectadas pelo estado de transição (o número de onda imaginário dos estados de transição é apresentado na Tabela C.1 do Apêndice C). As estruturas e dados correspondentes ao formaldeído, acetaldeído e benzaldeído receberam os sufixos *me*, *ac* e *bz*, respectivamente, em todo este trabalho e, os infixos *cat1* e *cat2* são empregados para diferenciar a atuação de um dos modelos de aglomerados empregados como a espécie catalisadora. Todas as geometrias otimizadas podem ser visualizadas na Figura B.1 do Apêndice B. Os gráficos da variação energética em função da *IRC* para todos os estados de transição propostos são apresentados na Figura D.1 e D.2 do Apêndice D.

O Mecanismo 1 envolve a isomerização do TMSCN (etapas **I.a** e **I.b** da Figura 3.3.1 (a)) com subsequente ataque nucleofílico ao grupo carbonílico do aldeído (etapas **II.a** e **II.b**). As variações energéticas relativas ao Mecanismo 1 são apresentadas na Tabela 3.3.1. As etapas **I.a** e **I.b** são iguais para todos os substratos, pois corresponde apenas à isomerização do TMSCN e não envolvem os aldeídos. Essas etapas foram propostas com o objetivo de promover a adição do TMSCN aos aldeídos através de um mecanismo concertado, no qual o grupo isociano liga-se ao átomo de carbono do grupo carbonila por seu átomo de carbono e, o grupo TMS liga-se ao átomo de oxigênio. Assim, enquanto o comprimento da ligação entre o grupo isociano e o silício aumenta, o comprimento da ligação entre o grupo ciano e o carbono da carbonila diminui. O cianeto é um ligante ambidentado e, pode ligar-se às espécies químicas através do átomo de carbono ou, através do átomo de nitrogênio. Esse equilíbrio entre as duas formas já foi verificado em compostos como HCN e H₃SiCN em alguns trabalhos,^[29, 30] por exemplo, por estudos espectroscópicos.^[29] O comprimento das ligações N–Si e C–Si foram calculadas como sendo iguais a 2,129 e 2,074 Å, respectivamente, para o estado de transição **TS1**, com o átomo de carbono mais próximo do átomo de silício do que o nitrogênio. A mesma relação foi observada por Tao *et al.*^[31] através de cálculos *DFT*, em que os autores observaram as distâncias N–Si e C–Si iguais a 2,145 e 2,066 Å, respectivamente.^[31] A barreira energética calculada para a isomerização foi de 27,3 kcal mol⁻¹ (Tabela 3.3.1),

valor muito próximo ao valor de 28,4 kcal mol⁻¹ encontrado por Tao *et al.*^[3] O valor da energia de isomerização do HCN foi encontrada igual a 27,0 kcal mol⁻¹ por Schoenebeck e Houk,^[30] e para o H₃SiCN foi encontrado igual a 30,4 kcal mol⁻¹ por Su *et al.*,^[29] ambos trabalhos utilizaram diferentes níveis *DFT*.

Tabela 3.3.1. Variações da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) para todas as etapas do Mecanismo 1^(b) de cianossilação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) com TMSiCN.

Etapa	Processo	ΔG (Gaussian09)			ΔG (Turbomole6.5)		
		<i>me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>	<i>me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>
I.a	7 → TS1	27,3	27,3	27,3	26,4	26,4	26,4
I.b	TS1 → 10	-21,7	-21,7	-21,7	-21,8	-21,8	-21,8
II.a	2 + 10 → TS2	42,1	47,1	50,6	40,2	46,6	50,2
II.b	TS2 → 6	-61,2	-57,1	-57,2	-60,8	-57,9	-58,4
Total	2 + 7 → 6	-13,4	-4,4	-1,0	-16,1	-6,7	-3,6

(a) Os valores energéticos são dados em kcal mol⁻¹ e foram estimados à 298,15 K.

(b) O Mecanismo 1 é esquematizado na Figura 3.3.1 (a).

Foi observado que o caráter negativo do átomo de carbono aumenta com a isomerização do TMSiCN, em que a carga de Mulliken passa de -0,2083 no grupo ciano para -0,2947 no grupo isociano. Ademais, a carga positiva no átomo de silício também aumenta de 0,2763 para 0,3629. Ambas as mudanças, tornam mais fácil a adição do TMSiCN aos compostos carbonílicos. Portanto, o TMSiCN é menos ativo do que o TMSNC, sendo essa última espécie 5,6 kcal mol⁻¹ mais energética do que a primeira, como pode ser observado na Figura 3.3.2. A etapa limitante do Mecanismo 1, isto é, a que apresenta maior energia de ativação para a reação, é a etapa **II.a**, a qual está relacionada à formação de um estado de transição. O formaldeído apresentou menor energia de ativação, seguido pelo acetaldeído e pelo benzaldeído, respectivamente. Assim, a reação é cineticamente mais favorável para o menor substrato. Nessa etapa, um estado de transição com anel de cinco membros (**TS2**) é formado através de um processo concertado para todos os aldeídos estudados.

No Mecanismo 2 (Figura 3.3.1 (b)) a adição de TMSiCN ao aldeído ocorre em uma única etapa, também através de um processo concertado, no qual o grupo ciano é transferido ao carbono eletrofílico, enquanto o TMS se liga ao átomo de oxigênio da carbonila e, não há isomerização em nenhuma espécie química do sistema. As variações energéticas envolvidas nesse mecanismo são apresentadas na Tabela 3.3.2. O estado de transição **TS3** formado na etapa **III.a** ocorre através de um anel de quatro membros (Figura 3.3.1 (b)), no qual o grupo ciano é transferido para o átomo de carbono da carbonila através de seu átomo de carbono que

interage, simultaneamente, com o átomo de silício no processo concertado. No Mecanismo 2, a energia de ativação aumenta na ordem $bz < me < ac$ e, então, o substrato para o qual a reação de cianossilação é cineticamente mais favorável é o benzaldeído, o que difere do observado no Mecanismo 1.

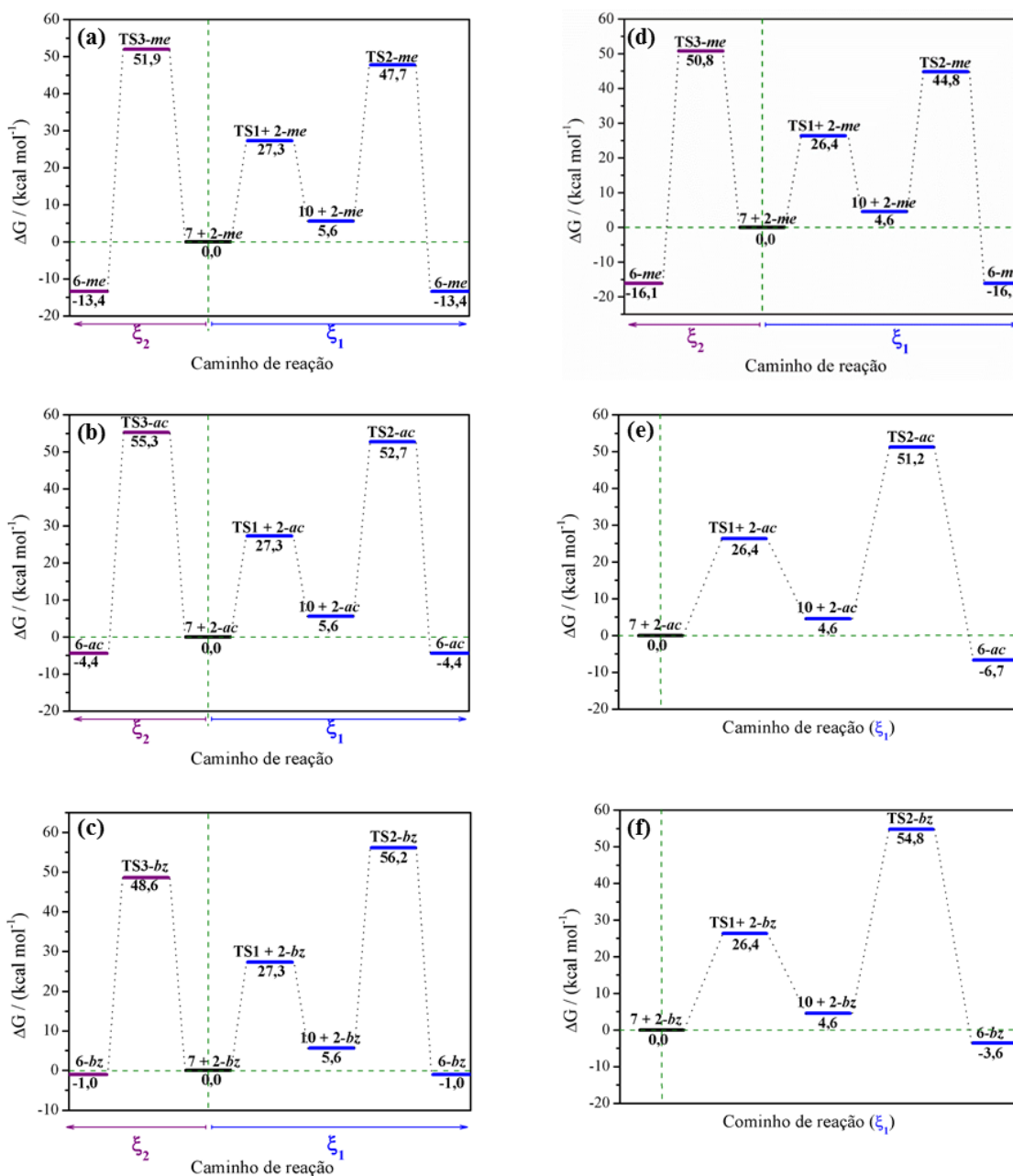


Figura 3.3.2. Perfis energéticos para a reação de cianossilação com o TMSCN do formaldeído ((a) e (d)), acetaldeído ((b) e (e)) e do benzaldeído ((c) e (f)) através do Mecanismo 1 (caminho de reação ξ_1 , com dados em azul) e do Mecanismo 2 (caminho de reação ξ_2 , com dados em violeta). Os dados dos gráficos de (a) a (c) foram obtidos no Gaussian09 e de (d) a (f) no Turbomole6.5.

Tabela 3.3.2. Variações da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) para as etapas envolvidas no Mecanismo 2^(b) de cianossilação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*) com TMSCN.

Etapa	Processo	$\Delta G(\text{Gaussian09})$			$\Delta G(\text{Turbomole6.5})$
		<i>me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>	<i>me</i>
III.a	2 + 7 \rightarrow TS3	51,9	55,3	48,6	50,8
III.b	TS3 \rightarrow 6	-65,4	-59,6	-49,7	-66,9
Total	2 + 7 \rightarrow 6	-13,4	-4,4	-1,0	-16,1

(a) Os valores energéticos são dados em kcal mol⁻¹ e foram estimados à 298,15 K.

(b) O Mecanismo 2 é esquematizado na Figura 3.3.1 (b).

Através da análise dos perfis energéticos (Figura 3.3.2 (a) à (c)) observa-se que o Mecanismo 1 é cineticamente mais favorável do que o Mecanismo 2 para o formaldeído e para o acetaldeído. Por outro lado, para o benzaldeído, ambos os mecanismos são energeticamente similares para a etapa limitante da reação. Através da comparação das constantes de velocidade, calculadas através da equação de Eyring (equação 2.5.1) e apresentadas na Tabela 3.3.3, pode-se observar que o Mecanismo 1 é mais rápido do que o Mecanismo 2 por um fator de 10⁷ e 10⁶ para o formaldeído e acetaldeído, respectivamente, enquanto o Mecanismo 2 é mais rápido do que o Mecanismo 1 por um fator de apenas 10 para o benzaldeído.

Tabela 3.3.3. Constantes de velocidade (k)^(a) para todas as etapas que envolvem formação de estados de transição dos Mecanismos 1 (etapas I.a e II.a) e 2 (etapa III.a), determinadas no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p), para o formaldeído (*me*), o acetaldeído (*ac*) e o benzaldeído (*bz*).

Etapa	Processo	k		
		<i>me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>
I.a	7 \rightarrow TS1	6,3 x 10 ⁻⁸	6,3 x 10 ⁻⁸	6,3 x 10 ⁻⁸
II.a	2 + 10 \rightarrow TS2	8,7 x 10 ⁻¹⁹	1,9 x 10 ⁻²²	5,5 x 10 ⁻²⁵
III.a	2 + 7 \rightarrow TS3	5,5 x 10 ⁻²⁶	2,0 x 10 ⁻²⁸	1,5 x 10 ⁻²³

(a) Valores das constantes de velocidade dados em s⁻¹.

A energia total para formação das cianoidrinas trimetil-sililadas, através da adição do TMSCN aos aldeídos, aumentou na seguinte ordem: *me* < *ac* < *bz*, de forma que a reação de cianossilação é termodinamicamente mais favorável para o formaldeído, seguido pelo acetaldeído e benzaldeído, respectivamente. Portanto, no Mecanismo 1, tanto o favorecimento termodinâmico quanto o cinético seguem a mesma ordem para todos os substratos estudados. Essa é a mesma ordem do efeito de impedimento estérico dos substratos, o qual aumenta na

mesma ordem $me < ac < bz$. Além disso, o formaldeído apresenta o átomo de carbono da carbonila mais eletrofílico para a entrada do grupo nucleofílico, o que resulta em maior favorecimento eletrônico para que a reação ocorra. Em seguida, o acetaldeído apresenta esse carbono mais eletrofílico do que no benzaldeído, de modo que o primeiro apresenta valor mais negativo do que o segundo para a variação total da energia livre de Gibbs da reação. Assim, os efeitos de impedimento estérico e eletrônico apresentam o mesmo sentido de favorecimento para os substratos.

Os resultados obtidos com o Turbomole6.5 estão em bom acordo com aqueles obtidos no Gaussian09, com uma diferença em torno de 2 kcal mol^{-1} nas variações energéticas (Tabela 3.3.1 e 3.3.2), o que resulta em constantes de velocidades diferentes em até duas ordens de grandeza (Tabelas 3.3.3 e 3.3.4). Esses resultados apresentaram também a mesma tendência para o favorecimento cinético do Mecanismo 1 em relação ao Mecanismo 2 para o formaldeído. Além disso, os resultados obtidos com ambos os programas concordaram na ordem de favorecimento cinético de cianossililação dos substratos através do Mecanismo 1, com a reação ocorrendo mais rapidamente para o formaldeído e, em seguida para o acetaldeído e benzaldeído, respectivamente.

Tabela 3.3.4. Constantes de velocidade (k)^(a) para todas as etapas que envolvem formação de estados de transição dos Mecanismos 1 (etapas I.a e II.a) e 2 (etapa III.a), determinadas no Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP, para o formaldeído (me), o acetaldeído (ac) e o benzaldeído (bz).

Etapa	Processo	k		
		me	ac	bz
I.a	$7 \rightarrow \text{TS1}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$
II.a	$2 + 10 \rightarrow \text{TS2}$	$2,2 \times 10^{-17}$	$4,5 \times 10^{-22}$	$1,0 \times 10^{-24}$
III.a	$2 + 7 \rightarrow \text{TS3}$	$3,7 \times 10^{-25}$	(b)	(b)

(a) Valores das constantes de velocidade dados em s^{-1} .

(b) O Mecanismo 2 não foi estudado no programa Turbomole6.5.

Na próxima seção são apresentados mecanismos para a adição do TMSCN catalisada pela MIL-101(Cr). Nesses mecanismos foram utilizados os modelos de aglomerados cat1 e cat2 (Figura 3.1) como aproximações para a MIL-101(Cr) e, como substratos, o formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído.

3.4. CIANOSSILILAÇÃO CATALISADA DO FORMALDEÍDO, DO ACETALDEÍDO E DO BENZALDEÍDO SEM IONIZAÇÃO DO TMSNC

Dois mecanismos nos quais a MIL-101(Cr) atua como catalisador ácido de Lewis para a reação de cianossililação de aldeídos foram estudados. Um deles, o Mecanismo 3 (Figura 3.4.1) é análogo ao Mecanismo 1 (Figura 3.3.1 (a)) e, o outro, Mecanismo 4 (Figura 3.4.2), é análogo ao Mecanismo 2 (Figura 3.3.1 (b)). A principal diferença entre os mecanismos análogos consiste na coordenação do substrato e, também do estado de transição da etapa cineticamente limitante da reação, ao sítio ácido de Lewis dos modelos que representam a MOF MIL-101(Cr) no processo catalisado.

Os Mecanismos 3 e 4 foram inicialmente estudados utilizando-se o programa Gaussian09, em que como modelo para a MIL-101(Cr) foi utilizado o aglomerado cat1 (Figura 2.6.1 (a)). Esses estudos sugerem que o Mecanismo 4 provavelmente não ocorra, como será discutido nessa seção. Por isso, apenas o Mecanismo 3 foi estudado utilizando-se o modelo melhorado do catalisador, o aglomerado cat2 (Figura 3.1 (b)), em que os cálculos foram executados no programa Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP. Foi realizado também no programa Turbomole6.5, nesse mesmo nível de teoria, o estudo do Mecanismo 3 utilizando-se o aglomerado cat1 como catalisador e o formaldeído como substrato. Esses cálculos foram executados para verificar se os resultados obtidos em ambos os programas são comparáveis. As geometrias de todas as estruturas otimizadas são apresentadas na Figura B.1 do Apêndice B. Os estados de transição encontrados foram caracterizados utilizando-se cálculos IRC para determinação da coordenada de reação e verificar, assim, que as geometrias dos pontos de sela da SEP realmente conectam os reagentes e produtos propostos. Os gráficos que avaliam a variação da energia em função da coordenada de reação são apresentados na Figura D.1 e D.2 do Apêndice D. No Apêndice A, os Mecanismos 3 e 4 são esquematizados levando-se em consideração a adição do grupo cianeto em ambas as faces enantiotópicas dos aldeídos (Figuras A.5 a A.8). No sistema catalisado, assim como no não catalisado, não existe nenhum componente enantiomérico para favorecer a formação de um enantiômero em detrimento do outro no caso dos aldeídos pró-quirais e, por isso, como mencionado anteriormente, são apresentados apenas os resultados de um enantiômero, embora tenham sido realizados cálculos para ambos.

No Mecanismo 3 (Figura 3.4.1), a MIL-101(Cr) atua somente como ácido de Lewis, na qual os aldeídos se coordenam através do átomo de oxigênio aos sítios metálicos coordenativamente insaturados. Essa coordenação torna os átomos de carbono do grupo carbonila mais susceptíveis ao ataque nucleofílico e, então, o TMSNC é mais facilmente

adicionado ao substrato. Além disso, como já discutido na Seção 3.3, o TMSNC é mais ativo do que o TMSCN para a reação de cianossililação, o que também corrobora para que o Mecanismo 3 ocorra. A etapa de adição (etapa III-cat) é a etapa cineticamente limitante da reação de cianossililação para todos os aldeídos estudados e ocorre através da formação de um estado de transição com um anel de cinco membros (Figura 3.4.1 (b)).

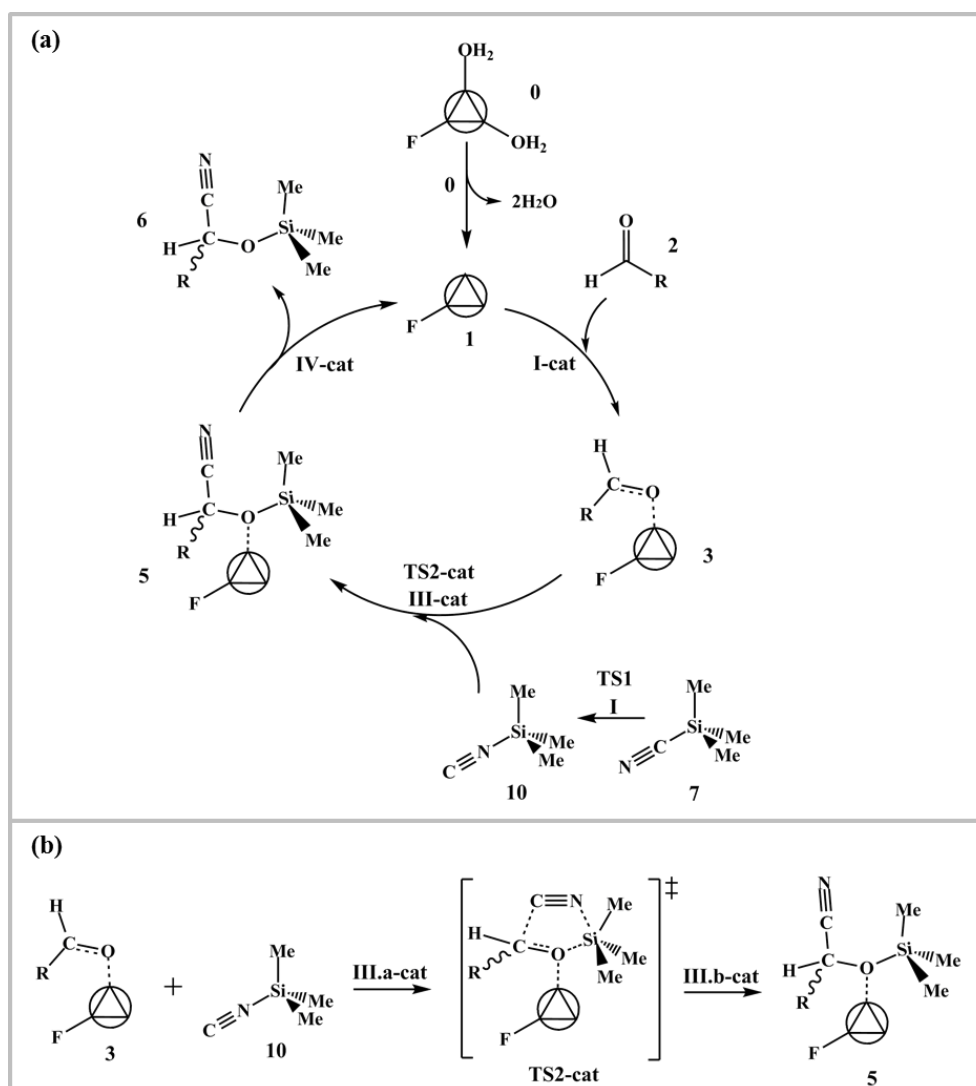


Figura 3.4.1. Mecanismo 3 para a reação de cianossililação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelos de aglomerados cat1 e cat2 da Figura 3.1). O Mecanismo 3 (a) ocorre através da coordenação do aldeído ao sítio ácido de Lewis do catalisador e, posterior adição do isômero do TMSNC ao composto carbonílico. A etapa de adição ocorre com a formação de um estado de transição com anel de cinco membros (b). Veja também as Figuras A.5 e A.7 do Apêndice A.

No Mecanismo 4, a MIL-101(Cr) também desempenha apenas o papel de ácido de Lewis. Embora a coordenação dos aldeídos em sítios metálicos coordenativamente insaturados facilite a reação,^[32-35] por tornarem o carbono da carbonila mais eletrofílico, essa

coordenação do aldeído torna o átomo de oxigênio menos nucleofílico, já que se encontra coordenado ao íon de Cr(III) e simultaneamente ligado ao átomo de carbono da carbonila. Assim, a adição do grupo CN^- é facilitada, contudo a interação do TMS com o átomo de oxigênio é desfavorecida. Por isso, o Mecanismo 4, que envolve a adição do TMSCN não isomerizado aos aldeídos, pode não ser um caminho de reação plausível, já que o TMSCN é menos ativo do que o TMSNC, como já discutido na Seção 3.3. Além disso, não foi possível a obtenção e caracterização do estado de transição **TS3-cat** (Figura 3.4.2 (b)) para nenhum dos aldeídos estudados.

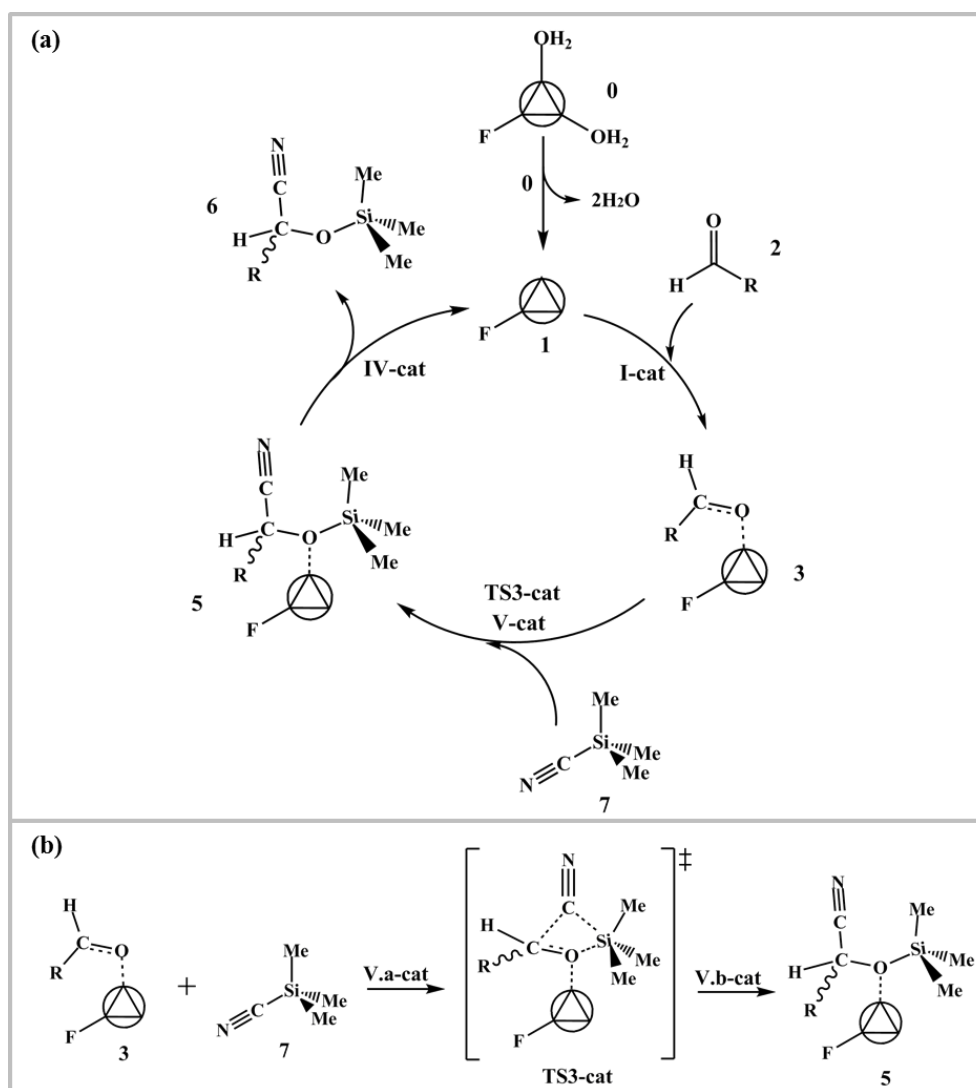


Figura 3.4.2. Mecanismo 4 para a reação de cianossilação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelos de aglomerados cat1 e cat2 da Figura 3.1). O Mecanismo 4 (a) ocorre através da coordenação do aldeído ao sítio ácido de Lewis do catalisador e, posterior adição do TMSCN ao composto carbonílico. A etapa de adição ocorre com a formação de um estado de transição com anel de quatro membros (b). Veja também as Figuras A.6 e A.8 do Apêndice A.

As variações da energia livre de Gibbs para o Mecanismo 3, utilizando-se o aglomerado cat1 como modelo para a MIL-101(Cr) e o formaldeído como substrato, apresentaram bom acordo entre os dados obtidos no Gaussian09 (Tabela 3.4.1) e no Turbomole6.5 (Tabela 3.4.2). A diferença máxima entre as variações para a mesma etapa reacional foi de 2,0 kcal mol⁻¹, assim como observado para o caso dos mecanismos não catalisados apresentados e discutidos na Seção 3.3.

Tabela 3.4.1. Variação da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) de todas as etapas do Mecanismo 3^(b) para a cianossililação catalisada do formaldeído (*me*), do acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*) utilizando-se cat1 como catalisador ao nível PBE/6-311++G(d,p) no Gaussian09.

Etapa	Processo	ΔG		
		<i>me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>
0	0 \rightarrow 1 + 2H ₂ O	13,6	13,6	13,6
I-cat	1 + 2 \rightarrow 3	-4,1	-3,5	-1,2
I.a	7 \rightarrow TS1	27,3	27,3	27,3
I.b	TS1 \rightarrow 10	-21,7	-21,7	-21,7
III.a-cat	3 + 10 \rightarrow TS2-cat	30,0	38,8	40,4
III.b-cat	TS2-cat \rightarrow 5	-44,7	-40,9	-42,5
IV-cat	5 \rightarrow 1 + 6	-0,3	-4,4	-3,4
Total	2 + 7 \rightarrow 6	-13,4	-4,4	-1,0

(a) Valores energéticos dados em kcal mol⁻¹ estimados à 298,15 K.

(b) O Mecanismo 3 é esquematizado na Figura 3.4.1.

Como já discutido na Seção 3.2, a primeira etapa de um ciclo catalítico que envolva a MIL-101(Cr) atuando como um catalisador ácido de Lewis consistirá em sua ativação, isto é, a liberação das moléculas de água ligadas aos íons de cromo(III). Através da comparação do valor da variação da energia livre de Gibbs para esse processo (etapa 0 da Figura 3.4.1) obtidos em ambos os modelos de aglomerados metálicos (Tabela 3.4.1 para dados obtidos através do programa Gaussian09 e, Tabela 3.4.2 para dados obtidos através do programa Turbomole6.5), observa-se que a variação da energia livre de ativação diminui em aproximadamente 6,0 kcal mol⁻¹ quando se melhora a descrição do sítio catalítico. Desse modo, a liberação das moléculas de água passa a ser mais favorável. Isso, provavelmente, ocorre porque os quatro ligantes benzoatos tornam o átomo de Cr(III) do aglomerado em um sítio menos ácido, do que quando se tem todos os ligantes como metanoatos no aglomerado

metálico, uma vez que os radicais fenilas apresentam maior capacidade de doação de densidade eletrônica para o sistema do que os átomos de hidrogênio.

A etapa de coordenação do aldeído ao catalisador (etapa **I-cat**, Tabelas 3.4.1 e 3.4.2) apresenta ordem de favorecimento termodinâmico na seguinte ordem decrescente: formaldeído > acetaldeído > benzaldeído. Essa ordem ocorreu para ambos os modelos do catalisador e, pode ser explicada através do efeito de estabilização que o radical de hidrogênio, metila e fenila oferecem a seus compostos, fazendo com que os átomos de oxigênio da carbonila tornem-se menos nucleofílico no caso do benzaldeído e, em seguida, do acetaldeído e do formaldeído, respectivamente. Assim, a interação do átomo de oxigênio com o sítio metálico ácido de Lewis justifica a ordem de favorecimento termodinâmica de coordenação dos aldeídos.

Tabela 3.4.2. Variação da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) de todas as etapas do Mecanismo 3^(b) para a cianossililação catalisada do formaldeído (*me*), do acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*) ao nível PBE/def2-TZVP no Turbomole6.5.

Etapa	Processo	ΔG			
		cat1	cat2		
		<i>me</i>	<i>me</i>	<i>ac</i>	<i>bz</i>
0	$0 \rightarrow 1 + 2H_2O$	14,0	8,1	8,1	8,1
I-cat	$1 + 2 \rightarrow 3$	-3,4	-2,4	-1,5	-1,0
I.a	$7 \rightarrow TS1$	26,4	26,4	26,4	26,4
I.b	$TS1 \rightarrow 10$	-21,8	-21,8	-21,8	-21,8
III.a-cat	$3 + 10 \rightarrow TS2-cat$	32,0	37,4	44,8	49,6
III.b-cat	$TS2-cat \rightarrow 5$	-45,8	-44,8	-45,9	-45,3
IV-cat	$5 \rightarrow 1 + 6$	-3,5	-10,9	-8,6	-11,4
Total	$2 + 7 \rightarrow 6$	-16,1	-16,1	-6,7	-3,6

(a) Valores energéticos dados em kcal mol⁻¹ estimados à 298,15 K.

(b) O Mecanismo 3 é esquematizado na Figura 3.4.1.

A etapa limitante do Mecanismo 3 é a etapa **III.cat** (Figura 3.4.1) para todos os substratos estudados, como ressaltado anteriormente. Essa etapa consiste na adição do TMSNC ao aldeído coordenado no catalisador. A ordem decrescente de favorecimento cinético (etapa **III.a-cat**, Tabelas 3.4.1 e 3.4.2) é formaldeído > acetaldeído > benzaldeído, para ambos os modelos da MIL-101(Cr) utilizados. Essa ordem está em acordo com o aumento do efeito de impedimento estereo nos aldeídos, e dos efeitos eletrônicos de estabilização do carbono da carbonila – isto é, esse carbono é mais eletrofílico no formaldeído

e, em seguida, no acetaldeído e benzaldeído, respectivamente, em função da estabilização por efeito indutivo oferecida pelos radicais desses aldeídos. Assim, a reação ocorre mais rapidamente para o formaldeído e, em seguida para o acetaldeído, e o benzaldeído, respectivamente, como pode ser observado pelos valores das constantes de velocidade dadas na Tabela 3.4.3.

Tabela 3.4.3. Constantes de velocidade^(a) da etapa III.a-cat^(b) para a reação de cianossililação do formaldeído(*me*), do acetaldeído(*ac*) e do benzaldeído(*bz*).

Substrato	Constante de velocidade (<i>k</i>)	
	cat1	cat2
	(Gaussian09)	(Turbomole6.5)
<i>me</i>	$6,1 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-15}$
<i>ac</i>	$2,2 \times 10^{-16}$	$9,3 \times 10^{-21}$
<i>bz</i>	$1,6 \times 10^{-17}$	$2,8 \times 10^{-24}$

(a) Constantes de velocidade dadas em s^{-1} e estimadas à 298,15 K.

(b) A etapa III.a-cat é esquematizada na Figura 3.4.1(b).

A regeneração do catalisador ocorre na etapa **IV-cat** (Figura 3.4.1) e envolve o desprendimento do produto formado do sítio catalítico, o que torna os íons de Cr(III) novamente coordenativamente insaturados e prontos para a interação com moléculas de substrato. Essa etapa apresentou valor negativo para a variação da energia livre de Gibbs para todos os aldeídos estudados, para ambos os modelos da MIL-101(Cr) e, portanto, é uma etapa termodinamicamente favorável, o que é desejável para a aplicação catalítica do material.

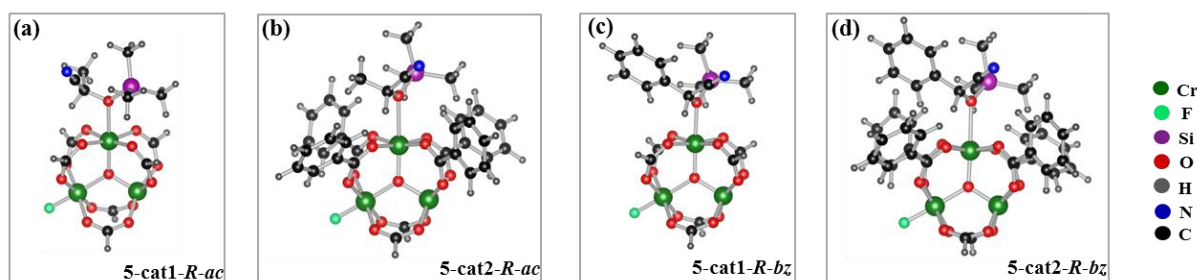


Figura 3.4.3. Produtos de cianossililação de configuração *R* do acetaldeído e benzaldeído coordenados nos modelos da MIL-101(Cr).

A descoordenação dos produtos originários do benzaldeído é mais favorável do que do acetaldeído e formaldeído, respectivamente, e isso está em acordo com os efeitos de impedimento estérico dos produtos formados com o ambiente químico do sítio catalítico, como pode ser comparado entre as geometrias das Figuras 3.4.3 (a) e (c) e entre Figuras 3.4.3 (b) e (d). Além disso, o modelo melhorado da MIL-101(Cr) levou à variação da energia livre

de Gibbs mais negativas para a regeneração do catalisador, do que as obtidas com o modelo mais simplificado. Isso ocorre porque os quatro ligantes benzoatos do modelo cat2 oferecem maior impedimento estérico para os produtos formados (como pode ser comparado entre as geometrias das Figuras 3.4.3 (a) e (b) e entre Figuras 3.4.3 (c) e (d)), o que torna a saída dos produtos do sítio catalítico mais favorável. Como discutido na Seção 3.3, o sentido de favorecimento termodinâmico para a reação de cianossililação, envolvendo os três substratos estudados, está em acordo com o sentido de favorecimento estérico e eletrônico oferecido pelos aldeídos.

Os perfis energéticos (Figura 3.4.4) do Mecanismo 3, obtidos para a cianossililação dos aldeídos estudados utilizando-se ambos os aglomerados metálicos (cat1 e cat2), como modelos para a MIL-101(Cr), foram bastante parecidos. Dois máximos de energia são observados. Um deles é correspondente à isomerização do TMSCN e, o outro à adição do TMSNC ao composto carbonílico, assim como ocorre para o Mecanismo 1 para a reação não catalisada (Figura 3.3.2). A etapa limitante corresponde à maior barreira energética para o mecanismo e, como já discutido, é a etapa de adição do TMSNC ao aldeído coordenado no catalisador. Na Figura 3.4.4, pode-se notar que a liberação do produto torna-se mais favorável ao se melhorar o modelo para a descrição do sólido. As principais diferenças entre os perfis energéticos do Mecanismo 1 não catalisado (Figura 3.3.2) e o Mecanismo 3 catalisado (Figura 3.4.4) é a presença de outros dois patamares energéticos nesse segundo mecanismo, os quais correspondem à coordenação do substrato no aglomerado metálico (processo que ocorre do terceiro para o quarto patamar) e a liberação do produto formado (processo que ocorre do sexto para o sétimo patamar) nos gráficos da Figura 3.4.4.

A comparação das constantes de velocidade da reação não catalisada ocorrendo através do Mecanismo 1 (Tabela 3.3.3), com a reação catalisada ocorrendo através do Mecanismo 3 (Tabela 3.4.2), e todos os cálculos executados no Gaussian09 utilizando-se o aglomerado cat1 como catalisador, indicam que a MIL-101(Cr) desempenha seu papel catalítico reduzindo a constante de velocidade da reação de cianossililação do formaldeído, acetaldeído e benzaldeído pelos fatores de 10^9 ; 10^6 e 10^7 , respectivamente. Assim, na presença do catalisador em estudo, a reação seria processada em torno de dez milhões de vezes mais rapidamente.

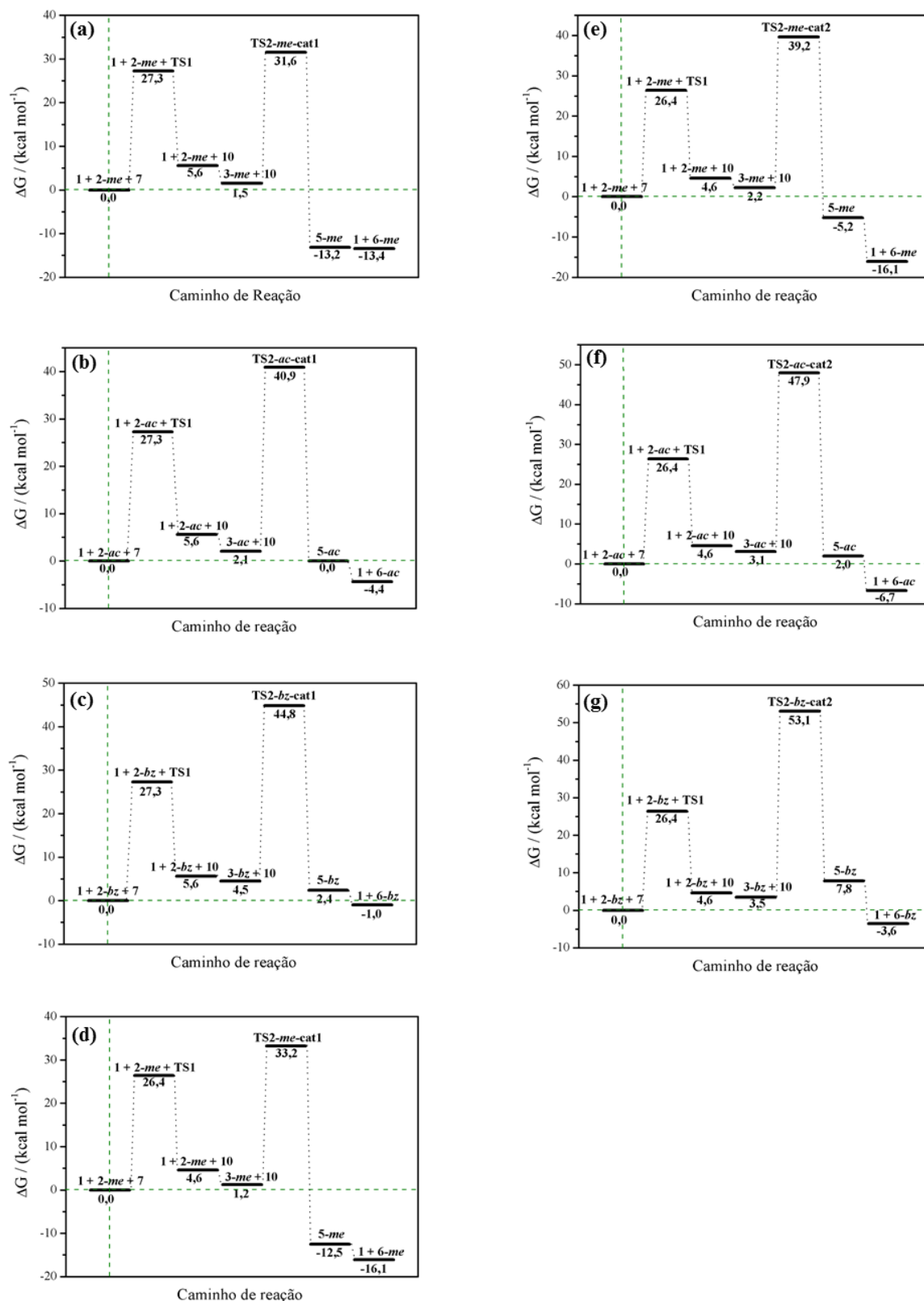


Figura 3.4.4. Perfis energéticos para a reação de cianossilação com TMSCN do formaldeído ((a), (d) e (e)), do acetaldeído ((b) e (f)) e do benzaldeído ((c) e (g)). Os dados dos gráficos de (a) a (c) foram obtidos no Gaussian09 utilizando-se o cat1 como modelo para o catalisador e, de (e) a (g) no Turbomole6.5 utilizando-se o cat2 como modelo para o catalisador. Os dados do gráfico (d) foram obtidos no Turbomole6.5 utilizando-se o cat1 como catalisador.

A constante de velocidade calculada através do programa Turbomole6.5 para a cianossililação do formaldeído, com o aglomerado cat1 como catalisador, é igual a $2,2 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, indicando também o efeito catalítico dos sítios ácidos de Lewis da *MOF*, o que equivale à uma reação um milhão de vezes mais rápida do que a não catalisada. Ao se melhorar a descrição do potencial sítio catalítico através do emprego do aglomerado cat2, com os cálculos executados no Turbomole6.5, observa-se que a constante de velocidade é aumentada com fatores de apenas 10^2 ; 10 e 2,8 para formaldeído, acetaldeído e benzaldeído, respectivamente. Esses pequenos fatores são resultantes das pequenas diferenças entre os valores de energia de ativação da reação não catalisada e catalisada, de modo que não é possível observar o papel catalítico da MIL-101(Cr) ao se melhorar o modelo para a descrição dessa *MOF* através do Mecanismo 3. Uma das explicações para que isso tenha sido observado é o fato de que os ligantes benzoatos tornam o íon Cr(III) em um sítio ácido de Lewis mais fraco do que quando se tem apenas o metanoato. Outra explicação poderia ser a deficiência de descrição de interações de dispersão na metodologia aplicada neste trabalho. Assim, uma alternativa que poderia ser utilizada para melhorar os resultados do Mecanismo 3, utilizando-se o modelo cat2 como catalisador, seria através da inclusão desses efeitos de dispersão. Uma proposta é a correção de dispersão de Grimme,^[36-38] a qual se encontra implementada no programa Turbomole6.5. Essa correção (E_{disp}) é somada à energia total obtida de um cálculo *DFT* (E_{DFT}) para o cálculo da energia total (E_{total}) – equação 3.4.1. Esses cálculos não alteram a estrutura eletrônica do sistema. Portanto, uma perspectiva para trabalhos futuros é a inclusão desse efeito nos cálculos executados para uma melhora na descrição do processo catalítico da MIL-101(Cr).

$$E_{total} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (3.4.1)$$

Considerando que a introdução da correção de dispersão de Grimme não irá alterar significativamente os valores das constantes de velocidade da reação, uma possibilidade de explicação para a observação de que a melhora do modelo de representação do catalisador resulta em processos cuja velocidade da reação não é aumentada consideravelmente, é que a catálise ocorre em defeitos presentes na estrutura da MIL-101(Cr). Nesses defeitos, o sítio catalítico se aproximaria da descrição simplificada (cat1) utilizada neste trabalho para o catalisador. Alguns estudos da literatura já atribuíram o desempenho catalítico de algumas *MOFs* à presença de defeitos na estrutura cristalina do sólido.^[39-41] Nesses casos, uma rota de síntese, na qual fossem introduzidos defeitos na estrutura do material, seria uma maneira de melhorar as propriedades catalíticas dessas *MOFs*.

3.5. ESTUDOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE CIANOSSILILAÇÃO DE 273 A 393 K

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) na faixa de temperatura de 273,15 a 393,15 K foi avaliada para alguns mecanismos. Entre os mecanismos escolhidos encontram-se: os mecanismos que envolvem a ionização do TMSCN para a cianossililação do formaldeído; os Mecanismos 1 e 2 de cianossililação dos três aldeídos estudados e, o Mecanismo 3 de cianossililação do formaldeído. Naqueles em que está envolvida a presença do catalisador, o modelo cat1 foi empregado para a simulação da MIL-101(Cr). Essa avaliação foi realizada com o objetivo de se caracterizar possíveis diferenças cinéticas e termodinâmicas da reação. A faixa de temperatura avaliada foi escolhida levando-se em consideração que as reações de cianossililação, geralmente, são conduzidas em condições amenas de temperatura.^[4, 8, 32, 42-45] Os gráficos da variação da energia livre de Gibbs com a temperatura, para todas as etapas envolvidas nos mecanismos escolhidos neste estudo, são apresentados na Figura E.1 do Apêndice E. Os cálculos foram executados no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p).

A diferença entre o valor de ΔG à 393 e a 273 K, para todas as etapas, está entre -8,2 e 6,0 kcal mol⁻¹, em que valores negativos para essa diferença ocorrem nas etapas que envolvem o aumento do número de moléculas, isto é, que ocorre um aumento da entropia do sistema, enquanto diferenças positivas ocorrem para as demais etapas. Para as etapas que envolvem a formação de estados de transição foi observada apenas uma variação de 0,2 kcal mol⁻¹ para o **TS1** (envolvido na etapa de isomerização do TMSCN) e, para os outros estados de transição, foi observada uma variação em torno de 5,0 kcal mol⁻¹. Assim, a constante de velocidade da reação aumenta por um fator de 10³ no caso do **TS1** e de 10¹⁰ para os demais. Através desse estudo, é indicado como as constantes de velocidade aumentam com o aumento da temperatura para a reação de cianossililação.

3.6. ENERGIAS DE INTERAÇÃO DAS MOLÉCULAS REAGENTES

As moléculas reagentes interagem antes que a reação efetivamente ocorra. Assim, primeiramente são formados complexos de interação e, só então, ocorre a formação dos estados de transição. Para os mesmos mecanismos escolhidos na Seção 3.5 foram calculadas as energias de interação entre os reagentes, também na faixa de temperatura de 273,15 a 393,15 K. Os gráficos da variação da energia livre de Gibbs com a temperatura para a formação de todos os complexos de interação dos mecanismos escolhidos neste estudo são apresentados na Figura E.2 do Apêndice E. As geometrias otimizadas dos complexos de interação são apresentadas na Figura B.1 do Apêndice B.

As energias de interação apresentaram valores em torno de 5,0 kcal mol⁻¹ a 298,15 K para todos os complexos e variou de 4,0 (273,15 K) para 8,0 kcal mol⁻¹ (393,15 K). Esse aumento no valor da variação da energia livre de Gibbs do processo torna os reagentes mais próximos energeticamente dos estados de transição. Uma aproximação apropriada entre as moléculas reagentes é muito importante para que a reação efetivamente ocorra. A formação dos complexos de interação mantém as moléculas reagentes juntas tempo suficiente para que a reação se processe. Além disso, caso a energia de interação seja positiva, como foi observado para a reação de cianossililação, a energia de ativação a partir desses complexos tornam-se menores, o que faz com que as reações ocorram mais rapidamente.

3.7. OUTROS MECANISMOS CATALISADOS

Na Seção 3.4 foram discutidos mecanismos nos quais a MIL-101(Cr) atua como catalisador, para a reação de cianossililação de aldeídos, devido aos íons de Cr(III) coordenativamente insaturados de sua estrutura. Esses átomos atuam como sítios ácidos de Lewis, nos quais os compostos carbonílicos são coordenados. Outros dois mecanismos catalisados – Mecanismos 5 (Figura 3.7.1) e 6 (Figura 3.7.2) – foram estudados, nos quais a MIL-101(Cr) atua como um catalisador bifuncional para a reação, isto é, atua como ácido e base de Lewis no processo.

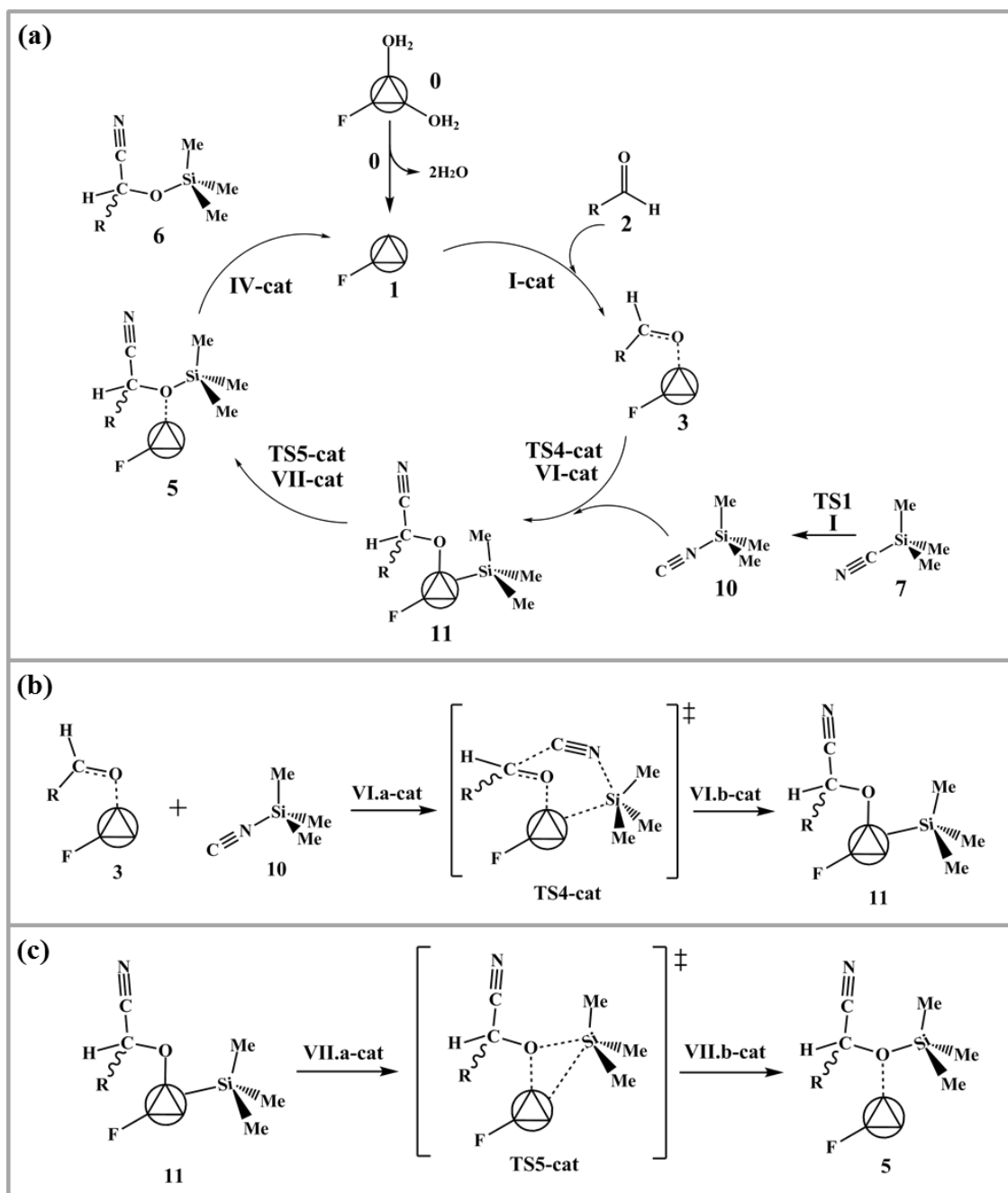


Figura 3.7.1. Mecanismo 5 (a) para a reação de cianossilação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelos de aglomerados cat1 e cat2 da Figura 3.1). Neste mecanismo a MIL-101(Cr) atua como um catalisador bifuncional. O TMSNC é inicialmente adicionado ao sistema do aldeído coordenado ao catalisador através do estado de transição TS4-cat (b) e, posteriormente, o grupo TMS é transferido para o átomo de oxigênio da cianoidrina desprotonada coordenada ao íon Cr(III) (c).

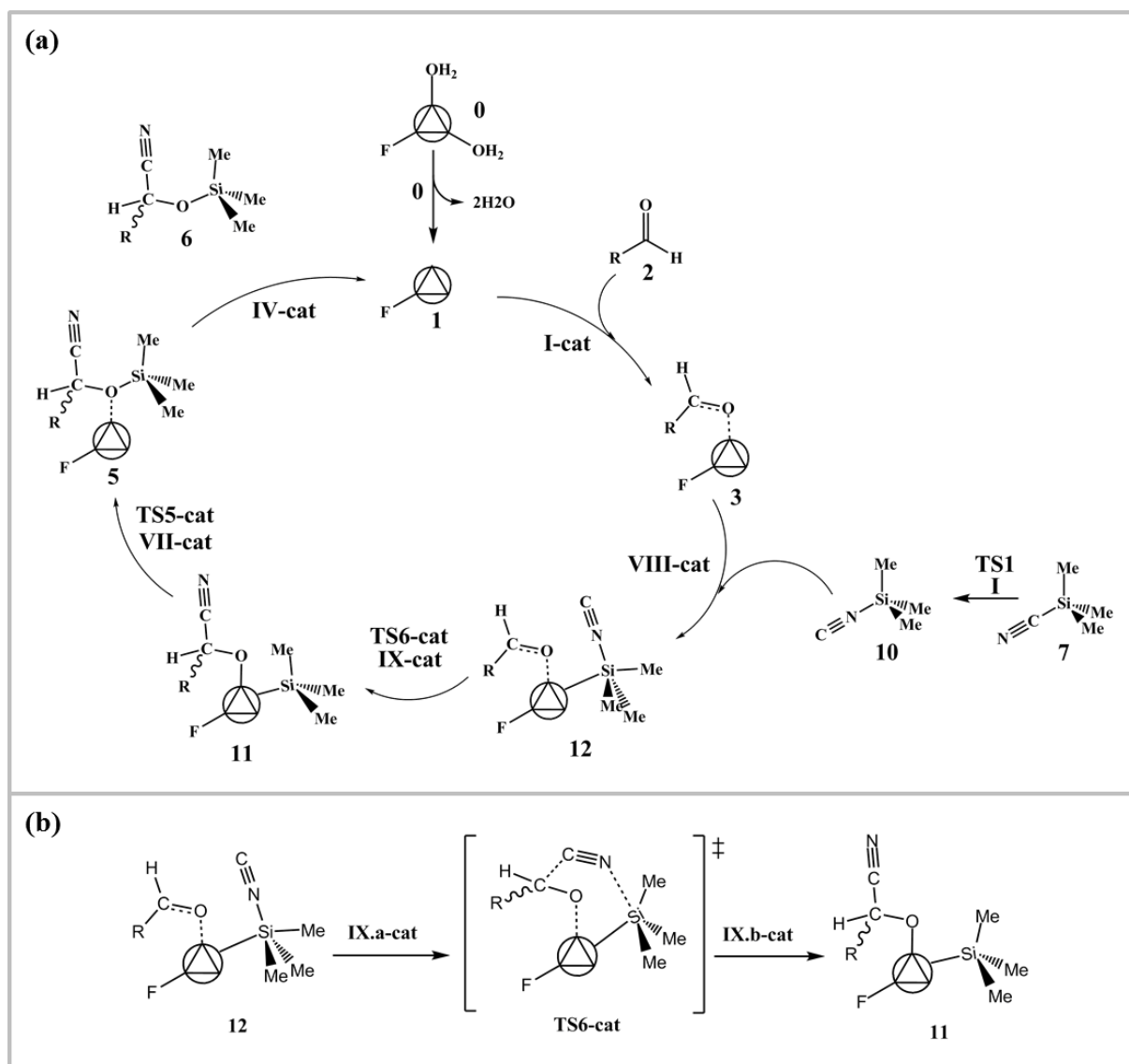


Figura 3.7.2. Mecanismo 6 (a) para a reação de cianossilação de aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr) (modelo de aglomerado cat1 da Figura 3.1). Neste mecanismo a MIL-101(Cr) atua como um catalisador bifuncional. O TMSNC é inicialmente coordenado a um átomo de oxigênio da MOF, então o grupo CN⁻ é transferido para a carbonila através de um estado de transição como o TS6-cat (b) e, posteriormente, o grupo TMS é transferido para o átomo de oxigênio da cianoidrina desprotonada coordenada ao íon Cr(III), como na etapa VII da Figura 3.7.1 (c).

Em ambos os mecanismos, o aglomerado metálico atua como ácido de Lewis para a coordenação do aldeído no íon de Cr(III) e, como base de Lewis para a coordenação do grupo TMS no átomo de oxigênio do ligante carboxilado. Na Figura 3.7.3 são apresentadas algumas estruturas químicas importantes do modelo simplificado do catalisador, para a discussão desses mecanismos. O Mecanismo 5 ocorre através das ligações simultâneas do grupo CN⁻ à carbonila e, do grupo TMS ao átomo de oxigênio do ligante carboxilado, passando pelo estado de transição **TS4-cat**, como esquematizado na Figura 3.7.1 (b) e, cuja estrutura

otimizada para o formaldeído é apresentada na Figura 3.7.3 (a). Então é formada a estrutura intermediária **11**, cuja estrutura otimizada para o formaldeído é apresentada na Figura 3.7.3 (b). Posteriormente, o grupo TMS é transferido para a cianoidrina desprotonada, coordenada ao catalisador, através do estado de transição **TS5-cat**, como representado na Figura 3.7.1 (c) e, cuja estrutura proposta para o formaldeído é apresentada na Figura 3.7.3 (c).

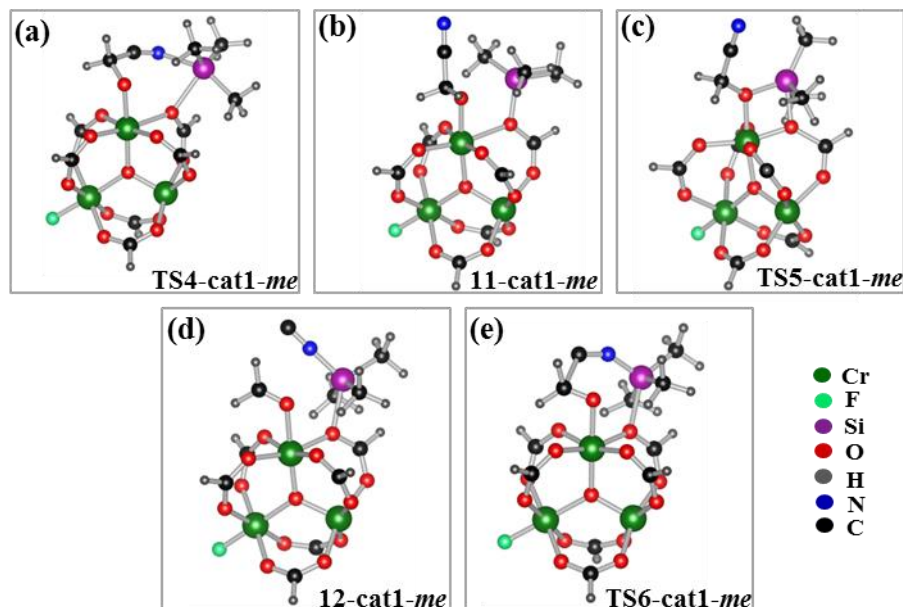


Figura 3.7.3. Estruturas químicas relevantes envolvidas nos Mecanismo 5 e 6 utilizando-se o formaldeído como substrato e o aglomerado cat1 como modelo para a MIL-101(Cr). Estado de transição (a) e produto (b) da etapa VI-cat, estado de transição da etapa VII-cat (c), produto da etapa VIII-cat (d) e estado de transição proposto para a etapa IX-cat (e).

O Mecanismo 5 foi estudado para a reação de cianossililação dos três aldeídos (formaldeído, acetaldeído e benzaldeído) utilizando-se ambos os aglomerados, cat1 e cat2, como modelos para a MIL-101(Cr), com os cálculos envolvendo o cat1 sendo executados no programa Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p) e, aqueles envolvendo o cat2 no programa Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP. Também foram realizados cálculos para esse mecanismo utilizando-se o formaldeído como substrato e o aglomerado cat1 como catalisador no programa Turbomole6.5 ao nível citado, para verificar a possibilidade de comparação com os resultados obtidos no programa Gaussian09. Contudo, neste trabalho, não foi possível a caracterização dos pontos de sela **TS5-cat**, para nenhum dos substratos e modelos de catalisador utilizados. A geometria otimizada da estrutura **11** só foi possível de ser obtida para o formaldeído (Figura 3.7.3 (b)), utilizando-se o modelo cat1 como catalisador. O estado de transição **TS4-cat1** foi obtido para todos os substratos somente para os cálculos executados no Gaussian09. Todas as geometrias otimizadas estão apresentadas na Figura B.1 do

Apêndice B e, para os estados de transição, são apresentados os gráficos de variação de energia em função da coordenada de reação intrínseca na Figura D.1 do Apêndice D.

As variações da energia livre de Gibbs para a etapa **VI.a-cat** são iguais a 39,2; 47,8 e 49,7 kcal mol⁻¹ para o formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído, respectivamente. O que resulta nas constantes de velocidade apresentadas na Tabela 3.4.4. Esses valores energéticos são superiores (em torno de 9,0 kcal mol⁻¹) aos encontrados para a etapa limitante do Mecanismo 3 catalisado, no mesmo nível de cálculo. Além disso, esses valores são bem próximos daqueles encontrados para a etapa limitante do Mecanismo 1 não catalisado, com a maior diferença sendo de 2,9 kcal mol⁻¹, ocorrendo para o formaldeído. Isso indica que, provavelmente, a MIL-101(Cr) atua cataliticamente apenas como um ácido de Lewis, já que o mecanismo cineticamente favorecido (Mecanismo 3) não considera a atuação dessa *MOF* também como uma base de Lewis para a reação de cianossililação dos aldeídos. Além disso, foi possível calcular que a etapa **VI-cat** é termodinamicamente desfavorável para o formaldeído, utilizando o cat1 como modelo para simular a *MOF* MIL-101(Cr), uma vez que a variação total da energia livre de Gibbs para este processo foi de 12,4 kcal mol⁻¹.

Tabela 3.4.4. Constante de velocidade (k)^(a) da etapa VI.a-cat do Mecanismo 5 de cianossililação catalisada dos aldeídos estudados, utilizando-se o modelo cat1 para simular o sítio catalítico da *MOF* MIL-101(Cr) cujos cálculos foram executados no programa Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p).

Substrato	Constante de velocidade (k)
Formaldeído	$1,2 \times 10^{-16}$
Acetaldeído	$5,9 \times 10^{-23}$
Benzaldeído	$2,4 \times 10^{-24}$

(a) Constantes de velocidade dadas em s⁻¹ e estimadas à 298,15 K.

O Mecanismo 6 (Figura 3.7.2) ocorreria através da coordenação inicial do TMSNC a um átomo de oxigênio do ligante carboxilado da MIL-101(Cr) (um exemplo dessa coordenação é representada na Figura 3.7.3 (d)), de modo que o agente a ser adicionado à carbonila fosse ativado, facilitando assim a saída do grupo CN⁻ do TMSNC e conseqüentemente sua adição ao aldeído. Então, através do estado de transição **TS6-cat** (um exemplo é apresentado na Figura 3.3.3 (e)) o grupo CN⁻ é transferido para o átomo de carbono da carbonila. Posteriormente, o grupo TMS se liga ao átomo de oxigênio do substrato, passando por um estado de transição **TS5-cat** (Figura 3.7.1 (c)). Esse mecanismo foi estudado para a reação de cianossililação do formaldeído, do acetaldeído e do benzaldeído utilizando-se o aglomerado cat1 como modelo para a MIL-101(Cr). Os cálculos foram conduzidos no

programa Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p). Através deste trabalho não foi possível a caracterização do intermediário de estrutura **12-cat** (Figura 3.3.3 (d) para um exemplo) e nem do estado de transição **TS6-cat**, para nenhum dos três aldeídos. Por isso, esse mecanismo parece não ser plausível para a reação de cianossililação catalisada pela MIL-101(Cr).

Duas diferenças deveriam ser observadas entre os estados de transição **TS4-cat** e **TS6-cat**, caso fosse possível a otimização da geometria desse último. Uma delas seria o comprimento da ligação entre o átomo de oxigênio do ligante carboxilado, do modelo de catalisador, e o átomo de silício. A outra seria as coordenadas de reação atribuídas às conversões dos reagentes em produtos, passando-se por estes estados de transição. No estado de transição **TS4-cat**, a coordenada de reação envolveria o processo síncrono de formação da ligação entre o grupo CN^- com o átomo de carbono da carbonila e, o da ligação entre o grupo TMS e o átomo de oxigênio do ligante carboxilado, o que foi realmente observado através dos cálculos de *IRC*. Por outro lado, no **TS6-cat**, a coordenada de reação envolve apenas a formação da ligação entre o grupo CN^- e o átomo de carbono da carbonila, e um possível reajuste conformacional no grupo TMS já ligado ao átomo de oxigênio do ligante carboxilado. Por isso, os Mecanismo 5 e 6 seriam caminhos distintos para a reação de cianossililação dos aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr).

3.8. ÂNGULO DE ADIÇÃO À CARBONILA

O ângulo α ideal de entrada de um grupo nucleófilo à carbonila está na faixa de 100 a 110°, que é chamado de ângulo de Bürgi-Dunitz^[46] (Figura 1.4 (b)). Existem dois motivos para a explicação desse ângulo preferencial de ataque nucleofílico (Figura 3.8.1). O primeiro deles é a repulsão causada pelo orbital ligante (orbital π_{ligante}) da carbonila à aproximação do orbital *HOMO* (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*, que é o orbital ocupado de mais alta energia) do nucleófilo. O segundo motivo é o direcionamento espacial do orbital π antiligante (π^*) da carbonila, o qual é o orbital *LUMO* (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, que é o orbital desocupado de menor energia) do substrato carbonílico e, que receberá densidade eletrônica do nucleófilo. A aproximação das moléculas reagentes em uma orientação adequada é muito importante para que a reação se processe e pequenas diferenças em relação ao modo ideal de aproximação podem alterar apreciavelmente a constante de velocidade de uma reação.

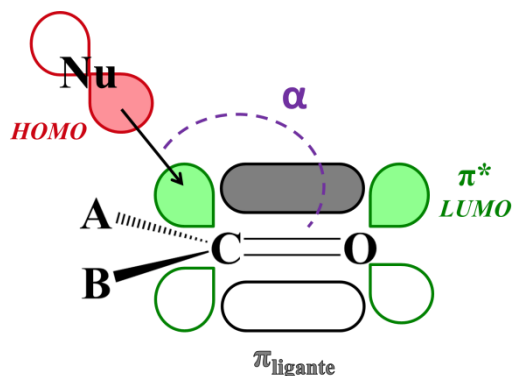


Figura 3.8.1. Representação esquemática dos motivos que resultam em um ângulo α diferente de 90° para o ataque do nucleófilo (Nu) às carbonilas.

Após o compartilhamento da densidade eletrônica do *HOMO* do nucleófilo com o orbital π^* da carbonila, a densidade eletrônica anteriormente localizada no orbital π_{ligante} da ligação C=O é transferida para o átomo de oxigênio, a qual é estabilizada através da formação de uma ligação entre este átomo carregado e outra espécie química D presente no sistema (Figura 3.8.2). Em muitos casos, as espécies Nu e D não estão ligadas, de modo que o ângulo de Bürgi-Dunitz pode ser obedecido (Figura 3.8.2 (a)). Contudo, existem reações nas quais um composto DNu, no qual D está ligado à Nu, é adicionado aos compostos carbonílicos e, então, nem sempre é possível que a entrada do grupo nucleofílico aconteça dentro da faixa dos ângulos ideais, ocorrendo pequenos desvios,^[47] uma vez que é necessária a formação de um ciclo para que a adição concertada de Nu e D se processe (Figura 3.8.2 (b)). Ciclos de seis membros tendem a ser mais estáveis do que ciclos menores, por permitirem o ataque nucleofílico dentro da faixa de 100 a 110° .^[48, 49] Quando o composto a ser adicionado é pequeno, tal como a água, a adição pode ocorrer através da formação de um ciclo de seis membros através da participação de duas moléculas de DNu (Figura 3.8.3 (c)), o que já foi sugerido para a adição de água em aldeídos.^[50]

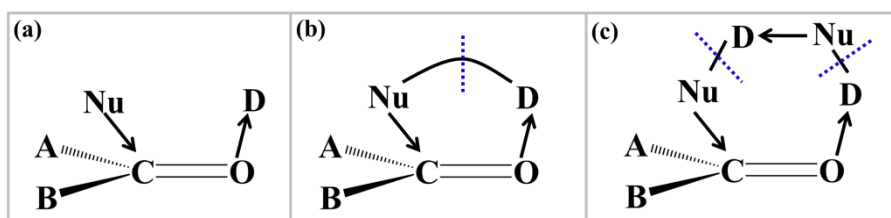


Figura 3.8.2. Formas de adição do composto DNu aos compostos carbonílicos. Adição de DNu quando D e Nu são espécies não ligadas (a) e quando D e Nu estão ligados (b) e (c). As linhas tracejadas indicam onde ocorrerá quebra de ligação.

Os estados de transição encontrados neste trabalho ocorrem como representado pela Figura 3.8.2 (b), em que foram observados ciclos de quatro, cinco e sete membros. Os ciclos

de quatro membros foram caracterizados no Mecanismo 2, ciclos de cinco foram observados para os Mecanismos 1 e 3, e ciclos de sete membros foram observados no Mecanismo 5, sendo que os ciclos de 5 membros, em geral, mostraram-se mais estáveis do que os demais.

O ângulo α (Figura 3.8.1) foi medido em todos os estados de transição caracterizados neste trabalho. Na Tabela 3.8.1 são apresentados esses ângulos para os estados de transição envolvidos na reação de cianossililação dos aldeídos não catalisada. Foi observado bom acordo entre os ângulos α das geometrias otimizadas obtidas no Gaussian09 e no Turbomole6.5, com diferenças menores do que 2°. Como já discutido na Seção 3.3, o Mecanismo 1 é cineticamente favorecido em relação ao Mecanismo 2, isto é, a energia de ativação necessária para a formação dos estados de transição **TS2** é menor do que a dos estados de transição **TS3**. Essa maior estabilidade dos primeiros em relação aos outros pode ser justificada pelo fato de que os estados de transição **TS2** ocorrem através da formação de ciclos de cinco membros, com ângulo α mais próximo do ângulo ideal de Bürgi-Dunitz do que o observado para os estados de transição **TS3**, os quais ocorrem através de anéis de quatro membros.

Tabela 3.8.1. Ângulo $\alpha^{(a)}$ para os estados de transição que envolvem os substratos formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) nos mecanismos sem catalisador.

Estado de transição	α	
	Gaussian09	Turbomole6.5
	PBE/6-311++G(d,p)	PBE/def2-TZVP
TS2- <i>me</i>	96	95
TS2- <i>ac</i>	94	93
TS2- <i>bz</i>	95	94
TS3- <i>me</i>	84	83
TS3- <i>ac</i>	82	(b)
TS3- <i>bz</i>	87	(b)

(a) Ângulo α é medido como ilustrado na Figura 3.8.1, em que Nu é o grupo ciano. Valores dados em graus.

(b) Estruturas não otimizadas no programa Turbomole6.5.

A caracterização de estados de transição de quatro membros na presença de catalisador não foi possível neste trabalho, o que sugere que o Mecanismo 4 não seja plausível para a reação de cianossililação dos aldeídos catalisada pela MIL-101(Cr). A não observação desses estados de transição pode ter ocorrido devido aos efeitos conjuntos de desfavorecimento eletrônico, como já discutido na Seção 3.4, com o desfavorecimento estérico, devido ao

impedimento de ataque do nucleófilo à carbonila em um ângulo α adequado. Já estados de transição que passam por anéis de cinco membros foram caracterizados para a ocorrência do Mecanismo 3 e o ângulo α observado para as geometrias otimizadas (Tabela 3.8.2) foram maiores do que aqueles observados para os estados de transição do Mecanismo 1 (Tabela 3.8.1) em torno de 5° . Essa maior aproximação dos valores dos ângulos α ao valor ideal de Bürgi-Dunitz é um dos fatores que possivelmente resultaram nos menores valores de energia de ativação no processo catalisado, em especial, quando foi utilizado o menor modelo para a descrição da MIL-101(Cr).

Embora os estados de transição com valores do ângulo α mais próximos do ideal tendam a apresentar maiores constantes de velocidade para a reação, isso não foi observado para os estados de transição do tipo **TS4-cat**, os quais ocorrem através de anéis de sete membros e, cujos ângulos de ataque do nucleófilo se encontraram dentro da faixa do ângulo de Bürgi-Dunitz, com valores iguais ou próximos a 102° . Assim, outros fatores, sejam eles estéreo ou eletrônicos, também são importantes para o entendimento das tendências de valores das constantes de velocidade das reações. Neste trabalho foi observado que para a adição de TMSCN aos aldeídos, através do mecanismo catalisado ou não, a formação do ciclo de cinco membros é favorecida e ocorre através de um ângulo de ataque do nucleófilo próximo ao limite inferior do ângulo ideal de Bürgi-Dunitz.

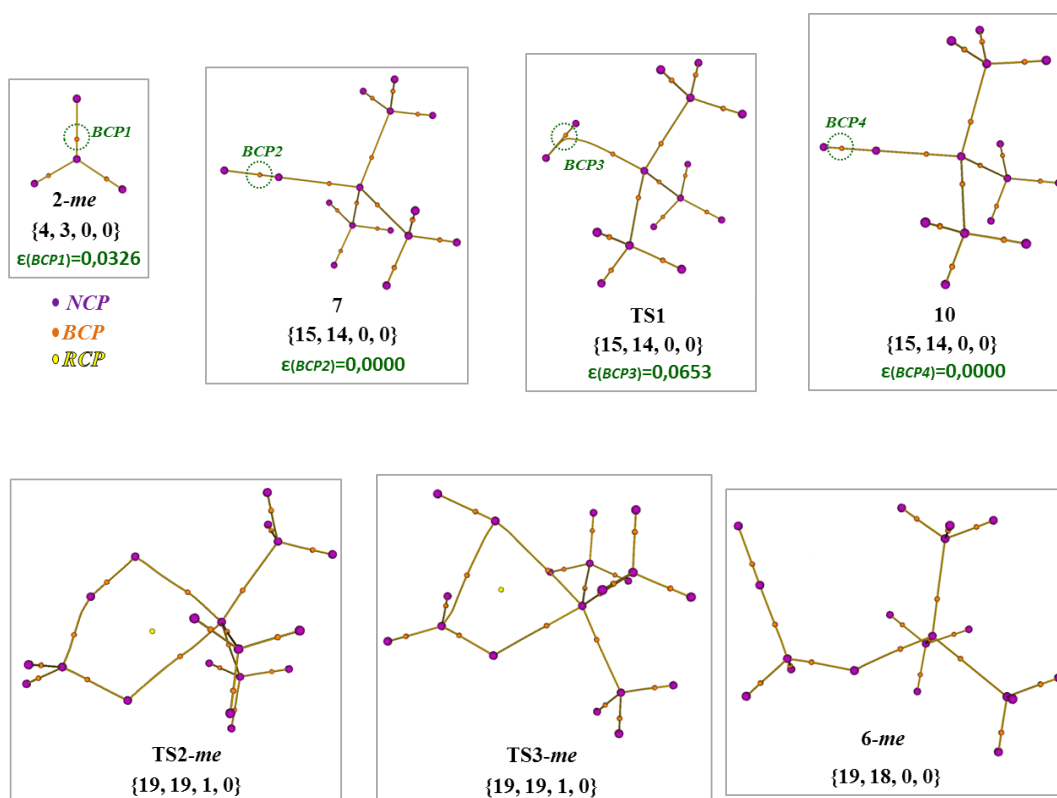
Tabela 3.8.2. Ângulo $\alpha^{(a)}$ para os estados de transição que envolvem os substratos formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) nos mecanismos com catalisador.

Estado de transição	α	Estado de transição	α
	Gaussian09 PBE/6-311++G(d,p)		Turbomole6.5 PBE/def2-TZVP
TS2-cat1- <i>me</i>	101	TS2-cat2- <i>me</i>	101
TS2-cat1- <i>ac</i>	99	TS2-cat2- <i>ac</i>	98
TS2-cat1- <i>bz</i>	100	TS2-cat2- <i>bz</i>	100
TS4-cat1- <i>me</i>	103	TS2-cat1- <i>me</i>	101
TS4-cat1- <i>ac</i>	102		
TS4-cat1- <i>bz</i>	103		

(a) Ângulo α é medido como ilustrado na Figura 3.8.1, em que Nu é o grupo ciano. Valores dados em graus.

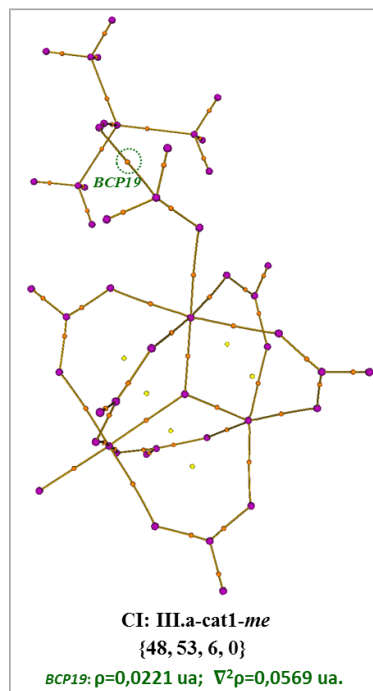
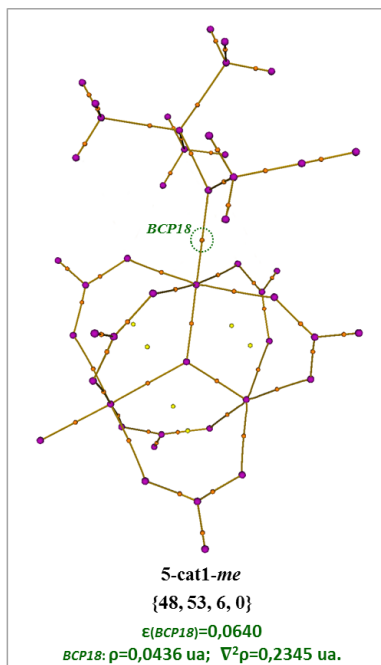
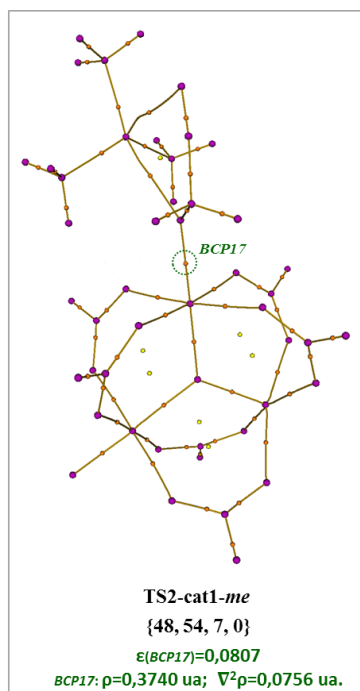
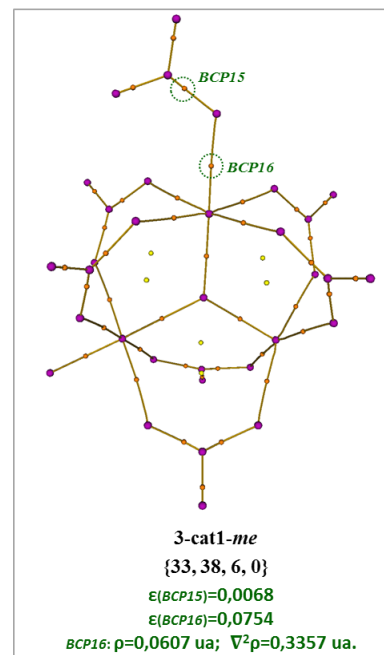
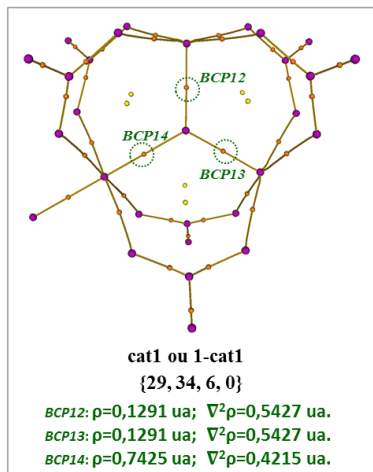
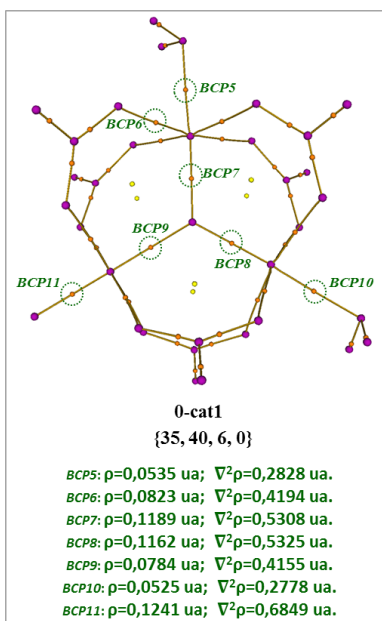
3.9. ANÁLISE TOPOLÓGICA DA DENSIDADE ELETRÔNICA PARA A CIANOSSILILAÇÃO CATALISADA E NÃO CATALISADA DO FORMALDEÍDO

A análise topológica da densidade eletrônica das estruturas envolvidas na cianossilação do formaldeído de modo catalisado (Mecanismo 3 com o modelo cat1 para o catalisador) e não catalisado (Mecanismos 1 e 2) foi realizada. Para isso, utilizaram-se as densidades eletrônicas obtidas ao nível PBE/6-311++G(d,p) no Gaussian09, as quais foram avaliadas através da *QTAIM*, executando-se o programa Multiwfn. Todas as geometrias otimizadas satisfizeram a relação de Poincaré-Hopf (equação 2.6.2) e, portanto, o conjunto característico de todas as estruturas estudadas é consistente. Os gráficos moleculares das estruturas envolvidas nos Mecanismos 1 a 3 do formaldeído são apresentadas na Figura 3.9.1. Algumas das propriedades dos pontos críticos das densidades eletrônicas dessas geometrias são discutidas a seguir.



A Figura 3.9.1 continua na próxima página.

Continuação da Figura 3.9.1.



A Figura 3.9.1 continua na próxima página.

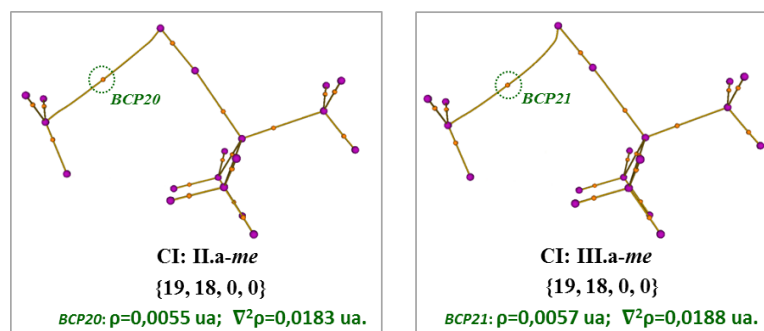


Figura 3.9.1. Gráficos moleculares das estruturas envolvidas nos Mecanismos 1 a 3 de cianossililação do formaldeído. O conjunto característico de cada geometria é indicado logo abaixo de sua representação.

A elipticidade da ligação entre o carbono e o oxigênio do formaldeído diminuiu ao ser coordenado no catalisador, o que indica uma diminuição do caráter de dupla da ligação, sendo igual a 0,0326 no formaldeído livre (**2-me**) e igual a 0,0068 no formaldeído coordenado no sítio catalítico (**3-cat1-me**). Essa diminuição da ordem de ligação é também observada através da diminuição do valor da frequência de estiramento dessa ligação, como já discutido na Seção 3.4.

O baixo valor de elipticidade para as ligações entre o oxigênio proveniente do formaldeído com o átomo de cromo do catalisador indica uma ligação simples nas estruturas **3-cat1-me**, **TS2-me-cat1** e **5-cat1-me** com valores de ε iguais a 0,0757; 0,0807 e 0,0640 respectivamente. Além disso, os valores do laplaciano nos *BCPs*, bem como as densidades eletrônicas, indicam uma interação de caráter iônico.

A elipticidade da ligação entre o carbono e o nitrogênio do grupo ciano no TMSCN (**7**) e do grupo isociano no isômero do TMSCN (**10**) é nula, o que indica a presença da ligação tripla. A elipticidade dessa ligação torna-se não nula (igual a 0,0653) no estado de transição **TS1**, que converte **7** em **10**, indicando que ocorre uma diminuição do caráter cilíndrico da interação, isto é, uma aproximação ao caráter de dupla ligação.

A estrutura **0-cat1**, que representa o modelo mais simplificado da MIL-101(Cr) hidratada, apresenta as interações dos átomos de oxigênio predominantemente de caráter iônico, pois $\nabla^2\rho > 0$. A interação entre as moléculas de água e os átomos de cromo é do tipo camada fechada, neste caso poderia ser uma interação de van der Waals, enquanto a interação do átomo de flúor com o átomo de cromo apresenta caráter intermediário entre covalente e iônico, uma vez que o valor da densidade no *BCPII* é intermediário entre os dois tipos de interação ($\rho = 0,1241 \text{ u.a.}$), o que também indica que a interação é polar forte. As ligações

que ocorrem entre o átomo de oxigênio em ponte ($\mu_3\text{-O}$) e os três íons de cromo(III) são diferentes. Enquanto as ligações com os íons de cromo(III) ligados às moléculas de água apresentam $0,10 < \rho < 0,20$, o que indica uma interação polar forte, a ligação com o cromo ligado ao flúor é uma ligação de caráter iônico ($\rho = 0,0784 \text{ u.a.}$). O caráter dessas ligações, entre o oxigênio em ponte e os três íons de cromo(III), tornam-se todas do tipo polar forte após a liberação das duas moléculas de água do modelo simplificado da MIL-101(Cr) hidratada para a formação do modelo mais simplificado do catalisador (estrutura cat1). Contudo, nesse último caso, a ligação com o átomo de cromo ligado ao flúor apresenta maior densidade eletrônica localizada entre os átomos do que nas outras duas ligações.

Os complexos **CI: II.a-me**, **CI: III.a-me** e **CI: III.a-cat1-me** apresentam um *BCP* entre os monômeros do formaldeído e do TMSCN (ou do seu isômero), o que indica a interação entre eles, possivelmente, através de interações de van der Waals, uma vez que $\nabla^2\rho > 0$ e $\rho < 0,10$.

A isomerização do TMSCN ocorre por um mecanismo de conflito, pois o **TS1** apresenta um caminho de ligação curvo característico desse tipo de mecanismo. Já a adição do TMSCN (ou de seu isômero) ao formaldeído (de modo catalisado ou não) ocorre através de um mecanismo de bifurcação, uma vez que os estados de transição envolvidos (**TS2-me**, **TS3-me** e **TS2-cat1-me**) apresentam a formação de um *RCP* que envolve os átomos que passam por mudanças de conectividade.

3.10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A cianossililação dos aldeídos provavelmente ocorre através de mecanismos concertados e que envolvem a formação de estados de transição com anéis de cinco membros, tanto na presença quanto na ausência da MIL-101(Cr). Além disso, provavelmente a propriedade catalítica dessa *MOF* se deve à presença de sítios ácidos de Lewis que podem ocorrer em defeitos de sua estrutura cristalina. Nesse caso, uma possível maneira de otimizar a propriedade catalítica desse material seria através de sua preparação através de rotas sintéticas que proporcionassem a presença de tais defeitos.

3.11. REFERÊNCIAS

- [1] Khan, N.-u. H.; Kureshy, R. I.; Abdi, S. H. R.; Agrawal, S.; Jasra, R. V. *Metal catalyzed asymmetric cyanation reactions. Coordination Chemistry Reviews*, v. 252, n. 5-7, p. 593-623, 2008.

- [2] Thirupathi, B.; Patil, M. K.; Reddy, B. M. *Activation of trimethylsilyl cyanide and mechanistic investigation for facile cyanosilylation by solid acid catalysts under mild and solvent-free conditions. Applied Catalysis A: General*, v. 384, n. 1-2, p. 147-153, 2010.
- [3] Tao, J. C.; Guo, Y.; Li, S. H. *Understanding the role of the bifunctional titanium catalyst in cyanosilylation of ketones: A computational study. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 899, n. 1-3, p. 61-70, 2009.
- [4] Song, J. J.; Gallou, F.; Reeves, J. T.; Tan, Z. L.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *Activation of TMSCN by N-heterocyclic carbenes for facile cyanosilylation of carbonyl compounds. Journal of Organic Chemistry*, v. 71, n. 3, p. 1273-1276, 2006.
- [5] Khan, N. U. H.; Agrawal, S.; Kureshy, R. I.; Abdi, S. H. R.; Mayani, V. J.; Jasra, R. V. *Asymmetric addition of trimethylsilyl cyanide to aldehydes promoted by chiral polymeric vanadium(V) salen complex as an efficient and recyclable catalyst. Tetrahedron: Asymmetry*, v. 17, n. 18, p. 2659-2666, 2006.
- [6] Prakash, G. K. S.; Vaghoo, H.; Panja, C.; Surampudi, V.; Kultyshev, R.; Mathew, T.; Olah, G. A. *Effect of carbonates/phosphates as nucleophilic catalysts in dimethylformamide for efficient cyanosilylation of aldehydes and ketones. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 104, n. 9, p. 3026-3030, 2007.
- [7] Ros, A.; Diez, E.; Marques-Lopez, E.; Martin-Zamora, E.; Vazquez, J.; Iglesias-Siguenza, J.; Pappalardo, R. R.; Alvarez, E.; Lassaletta, J. M.; Fernandez, R. *Experimental and theoretical studies on the asymmetric cyanosilylation of C(2)-symmetric hydrazones. Tetrahedron: Asymmetry*, v. 19, n. 8, p. 998-1004, 2008.
- [8] Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S. *Catalytic properties of MIL-101. Chemical Communications*, n. 35, p. 4192-4194, 2008.
- [9] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador,

P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.

[10] Foresman, J. B.; Frisch, A. E.; Gaussian, I. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian, Inc., 1996.

[11] Ahlrichs, R.; Bar, M.; Haser, M.; Horn, H.; Kolmel, C. *ELECTRONIC-STRUCTURE CALCULATIONS ON WORKSTATION COMPUTERS - THE PROGRAM SYSTEM TURBOMOLE*. *Chemical Physics Letters*, v. 162, n. 3, p. 165-169, 1989.

[12] Ahlrichs, R. *Efficient evaluation of three-center two-electron integrals over Gaussian functions*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 6, n. 22, p. 5119-5121, 2004.

[13] Levine, I. N. *Molecular spectroscopy*. Wiley, 1975.

[14] Pauling, L.; Wilson, E. B. *Introduction to Quantum Mechanics: With Applications to Chemistry*. Dover Publications, 1985.

[15] Tolman, R. C. *The Principles of Statistical Mechanics*. Dover Publications, 1938.

[16] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books, 1997.

[17] Lu, T.; Chen, F. *Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer*. *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012.

[18] Anson, C. E.; Bourke, J. P.; Cannon, R. D.; Jayasooriya, U. A.; Molinier, M.; Powell, A. K. *Crystal structures of the isomorphous prototypic oxo-centered trinuclear complexes Cr₃O(OOCCH₃)₆(H₂O)₃ Cl center dot 6H₂O and Fe₃O(OOCCH₃)₆(H₂O)₃ Cl center dot 6H₂O*. *Inorganic Chemistry*, v. 36, n. 6, p. 1265-&, 1997.

[19] Figuerola, A.; Tangoulis, V.; Ribas, J.; Hartl, H.; Brudgam, I.; Maestro, M.; Diaz, C. *Synthesis, crystal structure, and magnetic studies of oxo-centered trinuclear chromium(III) complexes: Cr-3(mu(3)-O)(mu(2)-PhCOO)(6)(H₂O)(3) NO₃ center dot 4H₂O center dot 2CH₃OH, a case of spin-frustrated system, and Cr-3(mu(3)-O)(mu(2)-PhCOO)(2)(mu(2)-OCH₂CH₃)(2)(bpy)(2)(NCS)(3), a new type of Cr₃O core*. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n. 26, p. 11017-11024, 2007.

[20] Reis, M.; dos Santos, A. M.; Físicas, C. B. d. P. **Magnetismo molecular**. Editora Livraria da Física, 2011.

[21] Kralovec, J. A.; Potvin, M. A.; Wright, J. H. D.; Watson, L. V.; Ewart, H. S.; Curtis, J. M.; Barrow, C. J. *Chromium(III)-docosahexaenoic acid complex: Synthesis and characterization*. *Journal of Functional Foods*, v. 1, n. 3, p. 291-297, 2009.

[22] Kato, H.; Nakata, K.; Nagasawa, A.; Yamaguchi, T.; Sasaki, Y.; Ito, T. *Preparation and properties of oxo-centered trinuclear chromium(III) complexes with bridging optically-*

active amino-acids, $Cr_3(\text{Mu-3-O})(\text{Mu-O}, \text{O}'\text{-amino-acid})_6(\text{H}_2\text{O})_3^{7+}$. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 64, n. 11, p. 3463-3465, 1991.

[23] Blake, A. B.; Sinn, E.; Yavari, A.; Murray, K. S.; Moubaraki, B. *Oxo-centred trinuclear acetate complexes containing mixed-metal clusters. Crystal structure of a chromium(III)iron(III)nickel(II) complex and magnetic properties of a dichromium(III)magnesium(II) complex.* **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 1, p. 45-49, 1998.

[24] Baranwal, B. P.; Fatma, T.; Varma, A. *Synthesis, spectral and thermal characterization of nano-sized, oxo-centered, trinuclear carboxylate-bridged chromium(III) complexes of hydroxycarboxylic acids.* **Journal of Molecular Structure**, v. 920, n. 1-3, p. 472-477, 2009.

[25] Pap, J. S.; Kaizer, J.; Giorgi, M.; Speier, G. *Molecular and electronic structure of a trinuclear oxo-centred Iron(III) complex with trigonal bipyramidal metal sites.* **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 9, p. 1069-1073, 2010.

[26] Stride, J. A.; Jayasooriya, U. A.; Eckert, J. *Dynamics of ligated water molecules in oxo-centered trinuclear carboxylates: An incoherent inelastic neutron scattering study.* **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 1-2, p. 116-121, 1999.

[27] Dubicki, L.; Day, P. *ELECTRONIC-SPECTRUM OF TRINUCLEAR CHROMIUM(III) ACETATE.* **Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1868-&, 1972.

[28] Yu, K.; Kiesling, K.; Schmidt, J. R. *Trace Flue Gas Contaminants Poison Coordinatively Unsaturated Metal-Organic Frameworks: Implications for CO₂ Adsorption and Separation.* **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 38, p. 20480-20488, 2012.

[29] Su, Z. S.; Hu, C. W.; Qin, S.; Feng, X. M. *A quantum chemical study on the mechanism of chiral N-oxides-catalyzed Strecker reaction.* **Tetrahedron**, v. 62, n. 17, p. 4071-4080, 2006.

[30] Schoenebeck, F.; Houk, K. N. *Theoretical study of the catalysis of cyanohydrin formation by the cyclic dipeptide catalyst cyclo (S)-His-(S)-Phe.* **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 1464-1472, 2009.

[31] Itazaki, M.; Nakazawa, H. *Iron-catalyzed silylcyanation of aldehydes and ketones with silyl cyanide prepared from silane and acetonitrile.* **Chemistry Letters**, v. 34, n. 7, p. 1054-1055, 2005.

[32] Aguirre-Diaz, L. M.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A. *Indium metal-organic frameworks as catalysts in solvent-free cyanosilylation reaction.* **Crystengcomm**, v. 15, n. 45, p. 9562-9571, 2013.

- [33] Corma, A.; Garcia, H.; Xamena, F. *Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis*. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606-4655, 2010.
- [34] Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $CU_3(BTC)(2)$* . **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1-2, p. 81-88, 2004.
- [35] Alaerts, L.; Seguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework $Cu_3(btc)(2)$ ($BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate$)*. **Chemistry- A European Journal**, v. 12, n. 28, p. 7353-7363, 2006.
- [36] Grimme, S. *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1463-1473, 2004.
- [37] Grimme, S. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006.
- [38] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, 2010.
- [39] Valvekens, P.; Vermoortele, F.; De Vos, D. *Metal-organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites*. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 6, p. 1435-1445, 2013.
- [40] Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Alaerts, L.; Matthessen, R.; Carlier, B.; Fernandez, E. V. R.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; De Vos, D. E. *Tuning the catalytic performance of metal-organic frameworks in fine chemistry by active site engineering*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 20, p. 10313-10321, 2012.
- [41] Leus, K.; Vandichel, M.; Liu, Y.-Y.; Muylaert, I.; Musschoot, J.; Pyl, S.; Vrielinck, H.; Callens, F.; Marin, G. B.; Detavernier, C.; Wiper, P. V.; Khimyak, Y. Z.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; Van der Voort, P. *The coordinatively saturated vanadium MIL-47 as a low leaching heterogeneous catalyst in the oxidation of cyclohexene*. **Journal of Catalysis**, v. 285, n. 1, p. 196-207, 2012.
- [42] Batista, P. K.; Alves, D. J. M.; Rodrigues, M. O.; de Sa, G. F.; Junior, S. A.; Vale, J. A. *Tuning the catalytic activity of lanthanide-organic framework for the cyanosilylation of aldehydes*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 68-71, 2013.

- [43] D'Vries, R. F.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Angeles Monge, M. *Lanthanide metal-organic frameworks: Searching for efficient solvent-free catalysts. Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 21, p. 11349-11355, 2012.
- [44] Phuengphai, P.; Youngme, S.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Catalytic properties of a series of coordination networks: cyanosilylation of aldehydes catalyzed by Zn(II)-4,4'-bpy-carboxylato complexes. Dalton Transactions*, v. 39, n. 34, p. 7936-7942, 2010.
- [45] Neogi, S.; Sharma, M. K.; Bharadwaj, P. K. *Knoevenagel condensation and cyanosilylation reactions catalyzed by a MOF containing Coordinatively unsaturated Zn(II) centers. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 299, n. 1-2, p. 1-4, 2009.
- [46] Burgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *STEREOCHEMISTRY OF REACTION PATHS AT CARBONYL CENTERS. Tetrahedron*, v. 30, n. 12, p. 1563-1572, 1974.
- [47] Storm, D. R.; Koshland, D. E. *EFFECT OF SMALL CHANGES IN ORIENTATION ON REACTION-RATE. Journal of the American Chemical Society*, v. 94, n. 16, p. 5815-&, 1972.
- [48] Swain, C. G.; Boyles, H. B. *THE MECHANISM OF ADDITION OF GRIGNARD REAGENTS TO KETONES. Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 2, p. 870-872, 1951.
- [49] Ashby, E. C.; Duke, R. B.; Neumann, H. M. *CONCERNING ADDITION OF GRIGNARD REAGENTS TO KETONES . EVIDENCE FOR A TERMOLECULAR MECHANISM. Journal of the American Chemical Society*, v. 89, n. 8, p. 1964-&, 1967.
- [50] Williams, I. H.; Spangler, D.; Femec, D. A.; Maggiora, G. M.; Schowen, R. L. *THEORETICAL-MODELS FOR SOLVATION AND CATALYSIS IN CARBONYL ADDITION. Journal of the American Chemical Society*, v. 105, n. 1, p. 31-40, 1983.

Capítulo 4: Considerações finais e perspectivas

O estudo eletrônico da *MOF* MIL-101(Cr) mostrou o estado quarteto como sendo o mais estável entre todas as possibilidades de multiplicidades de spins possíveis (2, 4, 6, 8 e 10), para os aglomerados trinucleares de íons Cr(III) oxo-centrados. Portanto, o estado fundamental dos modelos utilizados para a MIL-101(Cr) sugere a ocorrência de frustração de spin do sistema.

Estudos preliminares deste trabalho com o modelo mais simplificado do catalisador e do substrato indicaram que a reação de cianossililação do formaldeído não deve ocorrer através de mecanismos iônicos, isto é, que levam à formação de espécies carregadas. A explicação para esta observação é a de que a formação de cianeto, através da ionização do TMSiCN, é a etapa cineticamente mais desfavorável de ambos os mecanismos iônicos, catalisado e não catalisado, pois envolve uma etapa altamente energética (com energia de ativação superior a $168,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Desse modo, o catalisador MIL-101(Cr) não atuaria aumentando a velocidade da reação, já que não interfere na etapa limitante do processo, a qual foi observada como sendo a formação do nucleófilo nos mecanismos iônicos. Assim, uma vez que essa *MOF* apresenta a possibilidade de atuar como ácido de Lewis, auxiliando a etapa do ataque nucleofílico ao substrato e não atua na etapa limitante da reação de cianossililação, os mecanismos iônicos não justificam o desempenho catalítico da MIL-101(Cr) para a reação de interesse. Por isso, outros mecanismos que não consideram a ionização do TMSiCN foram estudados, tanto para a reação não catalisada quanto para a reação catalisada, cujas energias de ativação são apresentadas na Tabela 4.1 e as constantes de velocidade da etapa limitante dos mecanismos na Tabela 4.2.

A análise dos dois mecanismos concertados não catalisados estudados neste trabalho mostrou que aquele no qual ocorre a isomerização do cianeto de trimetil-silano (Mecanismo 1) apresentou tendência de favorecimento, tanto termodinâmico quanto cinético, em acordo com os efeitos estéreos e eletrônicos dos substratos na reação de cianossililação. Além disso, a energia de ativação da etapa limitante foram menores no Mecanismo 1 para o formaldeído e o acetaldeído do que no Mecanismo 2 (Tabela 4.1). Por outro lado, ambos os mecanismos apresentaram energias de ativação muito similares para o benzaldeído (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Energias de ativação (ΔG^\ddagger)^(a) da etapa limitante dos mecanismo de cianossililação estudados.

Programa	Mecanimo	Energia de ativação (ΔG^\ddagger)		
		Substrato		
		Formaldeído	Acetaldeído	Benzaldeído
Gaussian09 ao nível	1	42,1	47,1	50,6
	2	51,9	55,3	48,6
	3 ^(cat1)	30,0	38,8	40,4
PBE/6-311++G(d,p)	5 ^(cat1)	39,2	47,8	49,7
	Turbomole6.5 ao nível	1	40,2	46,6
	2	50,8	-	-
PBE/def2-TZVP	3 ^(cat2)	37,4	44,8	49,6

(a) Os valores energéticos são dados em kcal mol⁻¹ e foram estimados à 298,15 K.

(cat1) Mecanismos estudados utilizando-se o modelo cat1 para simular o sítio catalítico da MIL-101(Cr).

(cat2) Mecanismo estudado utilizando-se o modelo cat2 para simular o sítio catalítico da MIL-101(Cr).

A utilização de um modelo de aglomerado metálico que melhor descreve o ambiente químico nos poros da MIL-101(Cr) resultou em constantes de velocidades próximas às do processo não catalisado, enquanto a utilização do menor modelo sugeriu um aumento de cerca de dez milhões para a velocidade da reação (Tabela 4.2). Uma maneira de se melhorar a descrição do modelo que mais se aproxima do ambiente cristalino real da *MOF* seria através da inclusão de efeitos de dispersão, como a correção de dispersão de Grimme.^[1-3] Contudo, esses valores de correção, para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs do sistema em estudo, podem não ser suficientes para demonstrar a propriedade catalítica do material estudado, como pode ser observado pelas geometrias otimizadas (Figura B.2 do Apêndice B). Nas geometrias que envolvem as estruturas dos modelos da MIL-101(Cr), pode-se observar que a interação entre o substrato e os ligantes da *MOF* não será elevada, já que essas espécies não se apresentam em uma geometria apropriada para uma interação satisfatória. Além disso, o íon de Cr(III) torna-se um ácido de Lewis menos eficientes quando quatro benzoatos constituem a estrutura do modelo, uma vez que o grupo fenila apresenta maior capacidade de estabilização do íon metálico por deslocalização eletrônica do que o hidrogênio. Isso também pode justificar a queda de eficiência catalítica no modelo melhorado da MIL-101(Cr). Alguns trabalhos já indicaram a presença de defeitos, na estrutura cristalina do material, como explicação para a propriedade catalítica de *MOFs*.^[4-7] Além disso, a catálise pode ocorrer em defeitos superficiais do material. Desse caso, considerando-se que a catálise ocorra em pontos

de defeitos do sólido, provavelmente, o menor modelo utilizado neste trabalho para representar os sítios catalíticos da MIL-101(Cr) é mais adequado do que o modelo estendido.

Neste trabalho, observou-se que a reação de cianossililação de aldeídos, catalisada ou não pela MIL-101(Cr), tende a ocorrer através de um estado de transição que passa por um ciclo de cinco membros, o qual irá apresentar o ângulo de entrada do grupo nucleófilo próximo ao limite inferior da faixa de ângulos de Bürgi-Dunitz. A extensão deste estudo para compostos cetônicos seria interessante para uma descrição mais ampla da adição de TMSCN a compostos carbonílicos, em ambos os processos, catalisado e não catalisado.

Tabela 4.2. Constantes de velocidade (k)^(a) da etapa limitante dos mecanismo de cianossililação estudados.

Programa	Mecanimo	Constantes de velocidade (k)		
		Substrato		
		Formaldeído	Acetaldeído	Benzaldeído
Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p)	1	$8,7 \times 10^{-19}$	$1,9 \times 10^{-22}$	$5,5 \times 10^{-25}$
	2	$5,5 \times 10^{-26}$	$2,0 \times 10^{-28}$	$1,5 \times 10^{-23}$
	3 ^(cat1)	$6,1 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$1,6 \times 10^{-17}$
	5 ^(cat1)	$1,2 \times 10^{-16}$	$5,9 \times 10^{-23}$	$2,4 \times 10^{-24}$
Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP	1	$2,2 \times 10^{-17}$	$4,5 \times 10^{-22}$	$1,0 \times 10^{-24}$
	2	$3,7 \times 10^{-25}$	-	-
	3 ^(cat2)	$2,5 \times 10^{-15}$	$9,3 \times 10^{-21}$	$2,9 \times 10^{-24}$

(a) Constantes de velocidade dadas em s^{-1} e estimadas à 298,15 K.

(cat1) Mecanismos estudados utilizando-se o modelo cat1 para simular o sítio catalítico da MIL-101(Cr).

(cat2) Mecanismo estudado utilizando-se o modelo cat2 para simular o sítio catalítico da MIL-101(Cr).

Averiguou-se também a possibilidade da MIL-101(Cr) atuar como um catalisador bifuncional, isto é, que apresenta tanto o caráter ácido quanto o caráter básico de Lewis. Nesse sentido, foi observado que essa *MOF* tende a atuar apenas como um ácido de Lewis na reação de cianossililação de aldeídos catalisada. Isso foi verificado através da comparação dos valores das energias de ativação, dos mecanismos catalisados que consideravam a atuação da MIL-101(Cr) nas diferentes maneiras, sendo que aquela na qual a *MOF* atuou como catalisador bifuncional apresentou maior energia de ativação para o processo, com valores bem próximos aos obtidos para os mecanismos não catalisados.

A propriedade catalítica da MIL-101(Cr) foi investigada. Os resultados indicam que essa *MOF* atua como um ácido de Lewis, em que, provavelmente, os sítios catalíticos do material ocorrem em defeitos de sua estrutura cristalina. Nesse caso, a preparação desse sólido

através de rotas sintéticas que induzem defeitos em sua estrutura pode melhorar o desempenho catalítico da *MOF* estudada.

4.1. REFERÊNCIAS

- [1] Grimme, S. *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 1463-1473, 2004.
- [2] Grimme, S. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006.
- [3] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, 2010.
- [4] Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Alaerts, L.; Mattheessen, R.; Carlier, B.; Fernandez, E. V. R.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; De Vos, D. E. *Tuning the catalytic performance of metal-organic frameworks in fine chemistry by active site engineering. Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 20, p. 10313-10321, 2012.
- [5] Leus, K.; Vandichel, M.; Liu, Y.-Y.; Muylaert, I.; Musschoot, J.; Pyl, S.; Vrielinck, H.; Callens, F.; Marin, G. B.; Detavernier, C.; Wiper, P. V.; Khimyak, Y. Z.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; Van der Voort, P. *The coordinatively saturated vanadium MIL-47 as a low leaching heterogeneous catalyst in the oxidation of cyclohexene. Journal of Catalysis*, v. 285, n. 1, p. 196-207, 2012.
- [6] Valvekens, P.; Vermoortele, F.; De Vos, D. *Metal-organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites. Catalysis Science & Technology*, v. 3, n. 6, p. 1435-1445, 2013.
- [7] Vermoortele, F.; Vandichel, M.; Van de Voorde, B.; Ameloot, R.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; De Vos, D. E. *Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal-Organic Frameworks. Angewandte Chemie-International Edition*, v. 51, n. 20, p. 4887-4890, 2012.

Apêndice A: Esquemas reacionais

Esquemas reacionais dos mecanismos catalisados e não catalisados sem ionização do TMSCN para a cianossilação dos três substratos estudados (formaldeído, acetaldeído e benzaldeído) são esquematizados nas figuras a seguir. Através desses mecanismos, a possibilidade de ataque nucleofílico em ambas as faces dos compostos carbonílicos pró-quirais pode ser facilmente observada.

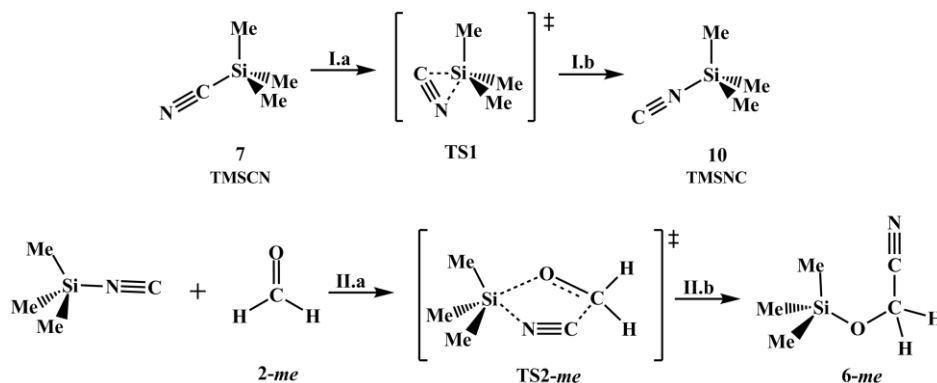


Figura A.1. Mecanismo 1 para a cianossilação não catalisada do formaldeído.

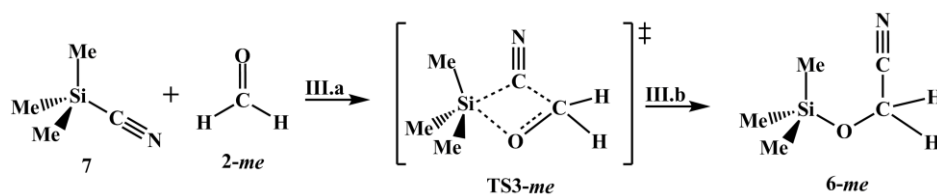


Figura A.2. Mecanismo 2 para a cianossilação não catalisada do formaldeído.

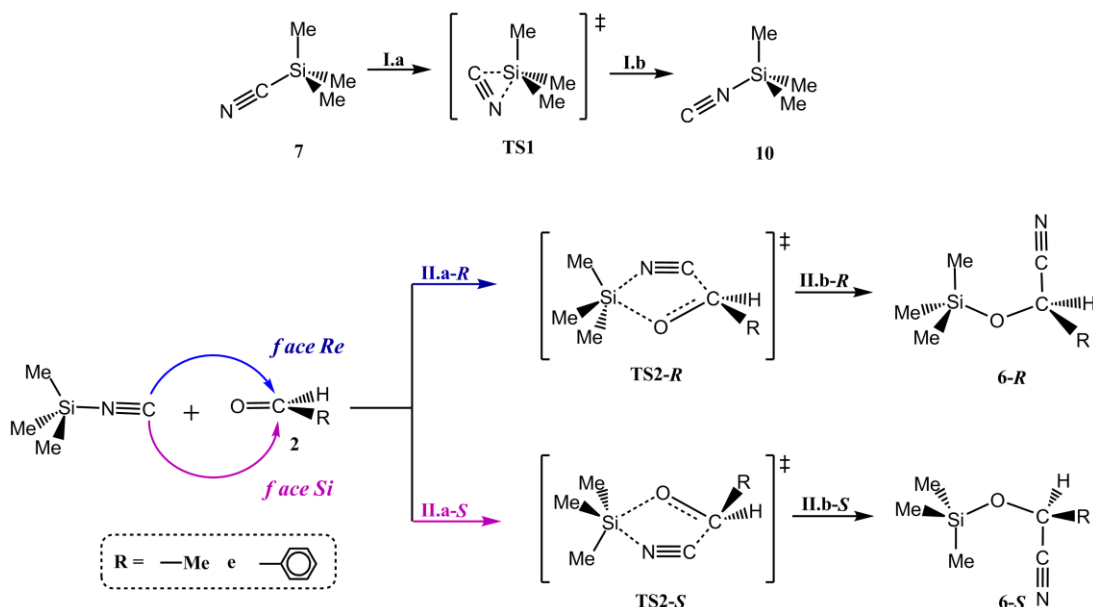


Figura A.3. Mecanismo 1 para a cianossilação não catalisada de aldeídos pró-quirais.

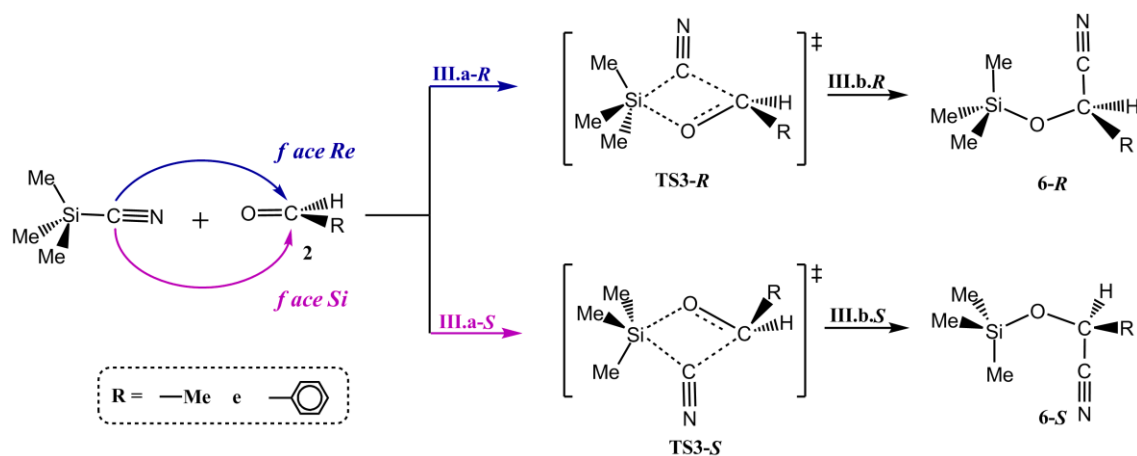


Figura A.4. Mecanismo 2 para a cianossilação não catalisada de aldeídos pró-quirais.

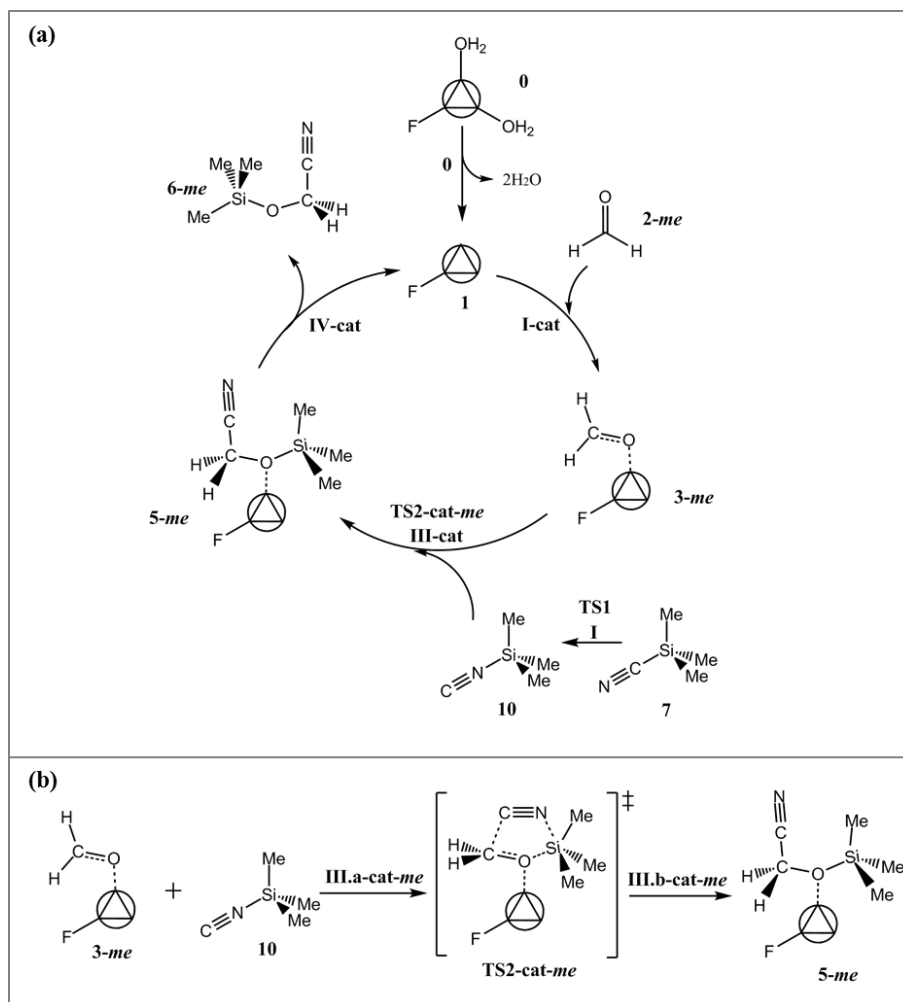


Figura A.5. Mecanismo 3 para a cianossilação catalisada do formaldeído (a) e esquema de formação do estado de transição $TS2-cat-me$ (b).

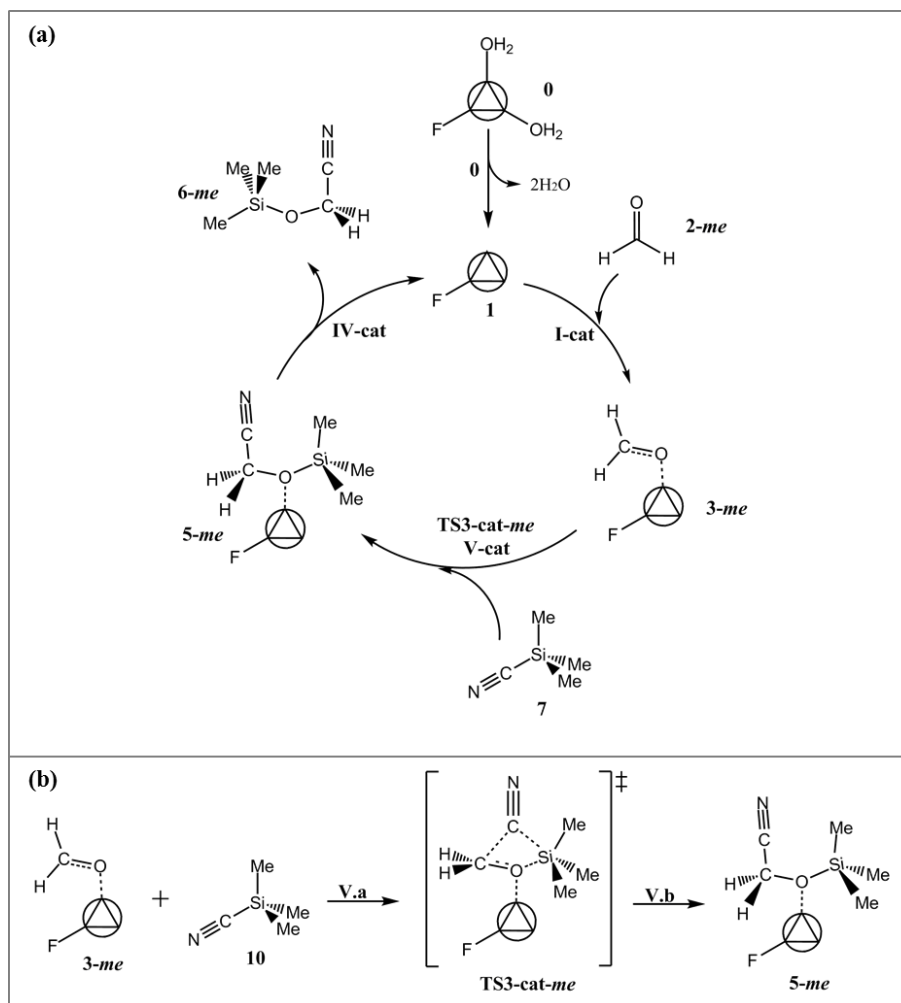


Figura A.6. Mecanismo 4 para a cianossilação catalisada do formaldeído (a) e esquema de formação do estado de transição TS3-cat-me (b).

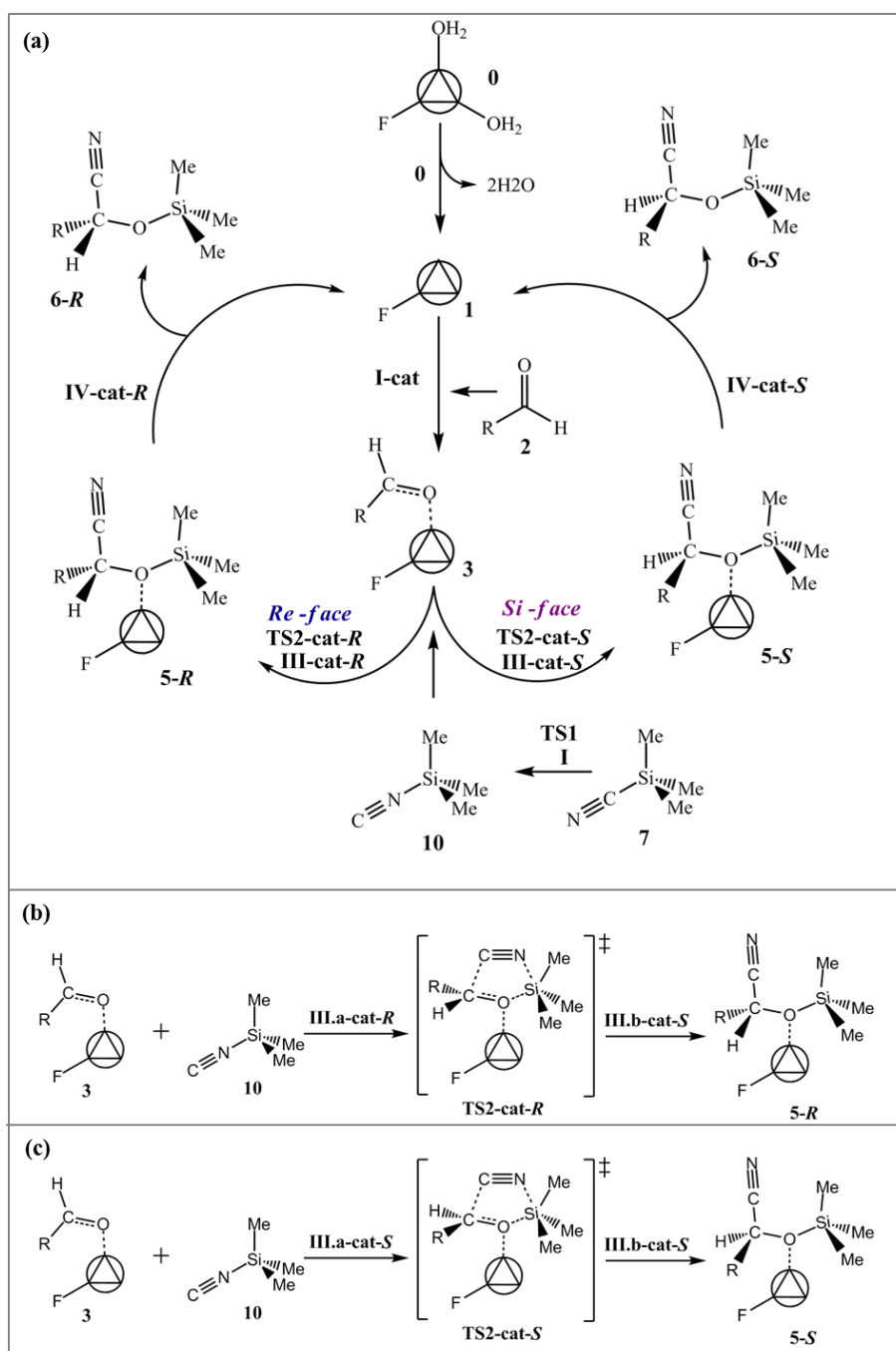


Figura A.7. Mecanismo 3 para a cianossilação catalisada de aldeídos pró-quirais (a) com esquemas de formação dos estados de transição TS2-cat-R (b) e TS2-cat-S (c).

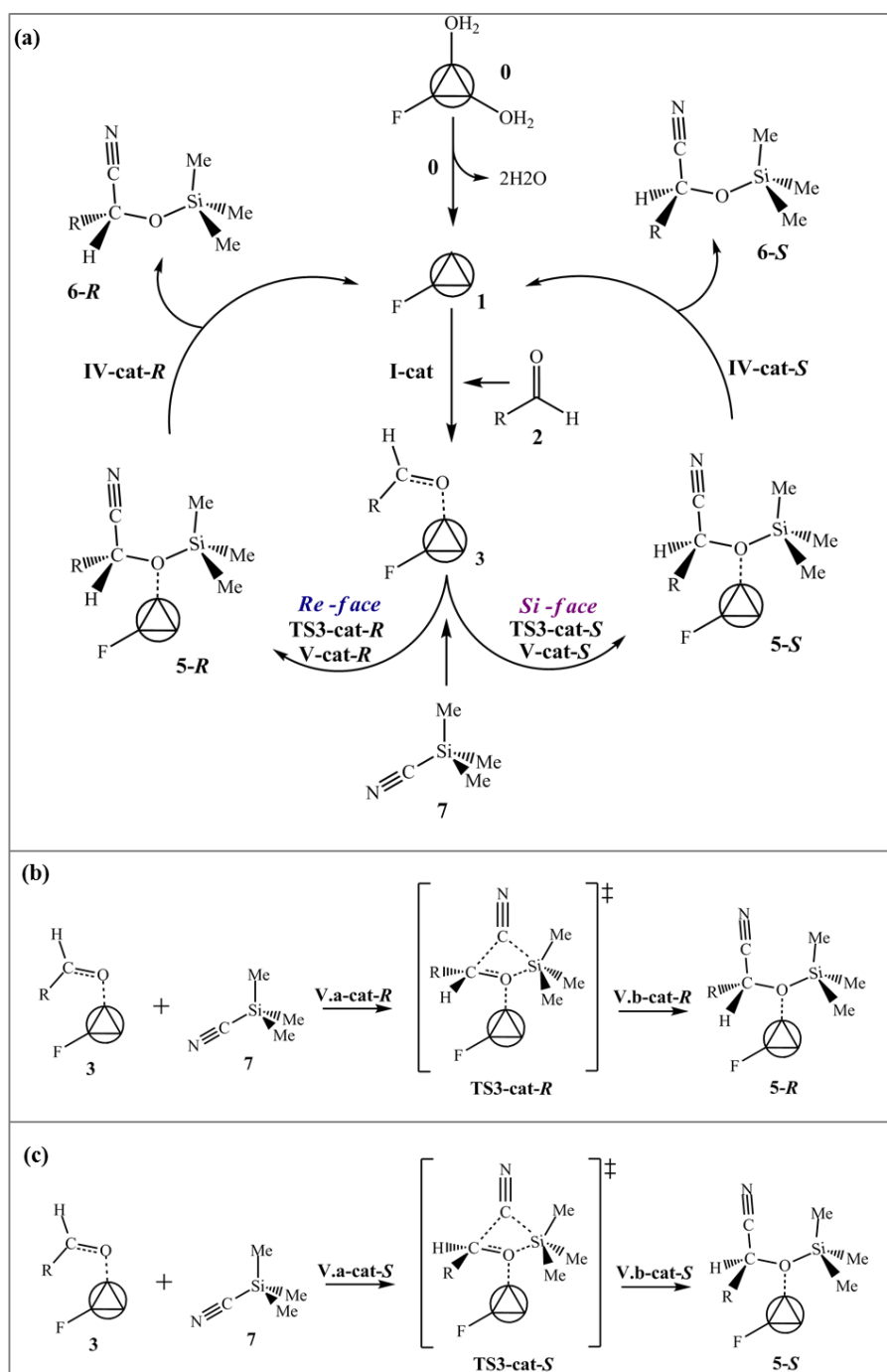
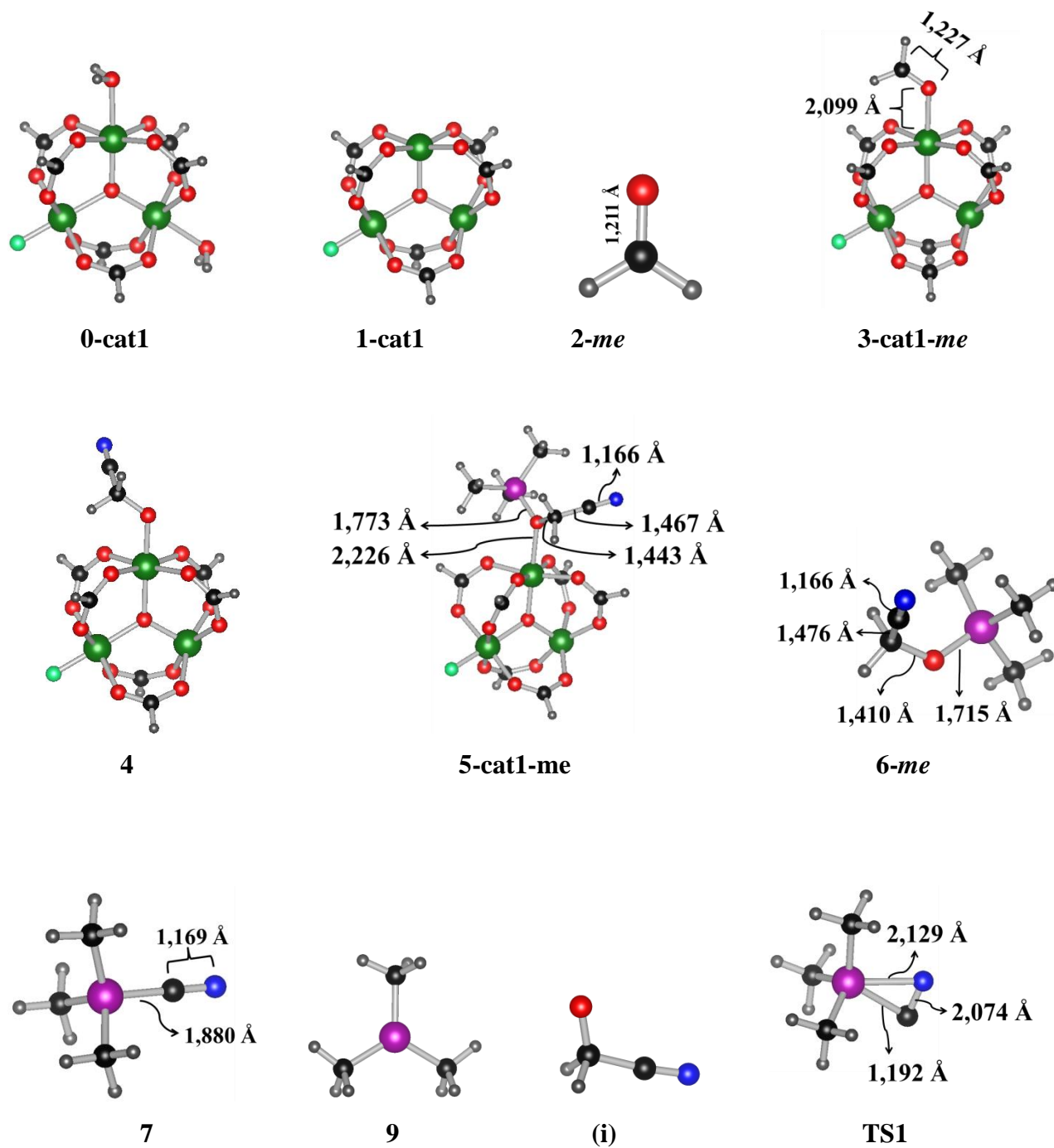


Figura A.8. Mecanismo 4 para a cianossilação catalisada de aldeídos pró-quirais (a) com esquemas de formação do TS2-cat-R (b) e TS2-cat-S (c).

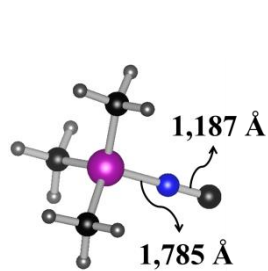
Apêndice B: Geometrias otimizadas

Todas as geometrias otimizadas no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p) são apresentadas na Figura B.1. As geometrias otimizadas no Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP que são diferentes daquelas obtidas no Gaussian09 também são apresentadas nessa figura.

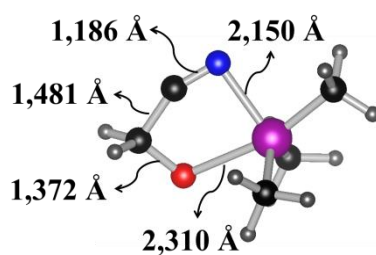


A Figura B.1 continua na próxima página.

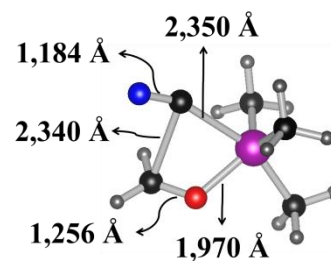
Continuação da Figura B.1.



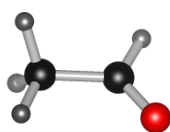
10



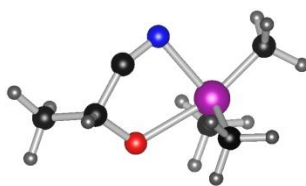
TS2-me



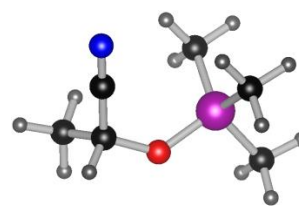
TS3-me



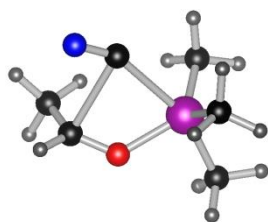
2-ac



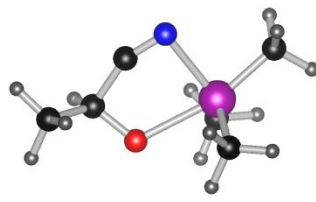
TS2-R-ac



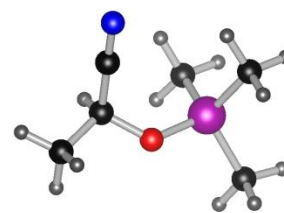
6-R-ac



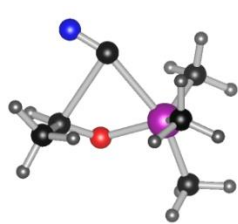
TS3-R-ac



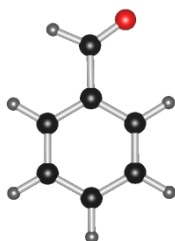
TS2-S-ac



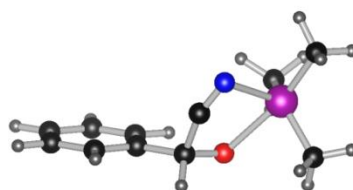
6-S-ac



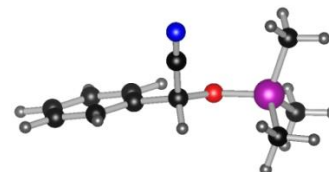
TS3-S-ac



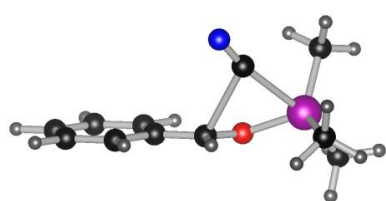
2-bz



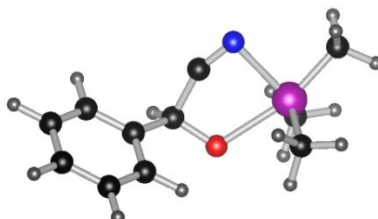
TS2-R-bz



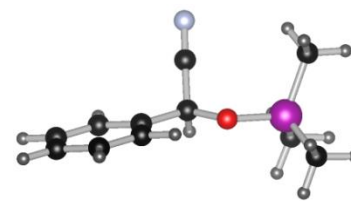
6-R-bz



TS3-R-bz



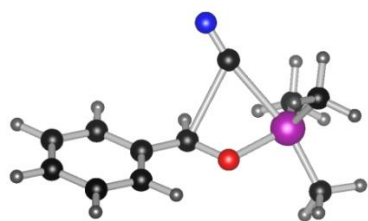
TS2-S-bz



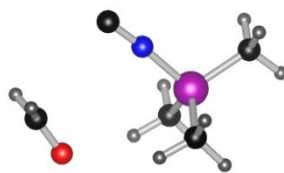
6-S-bz

A Figura B.1 continua na próxima página.

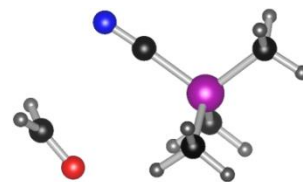
Continuação da Figura B.1.



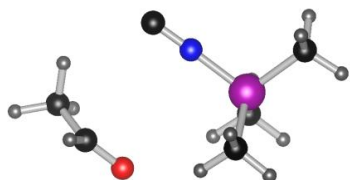
TS3-S-bz



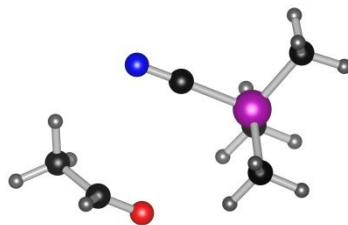
CI: II.a-me



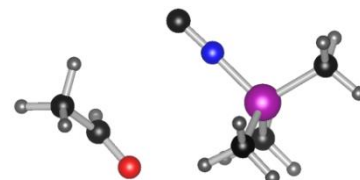
CI: III.a-me



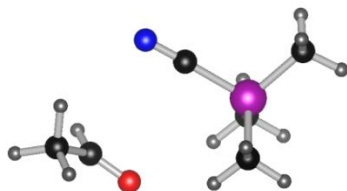
CI: II.a-R-ac



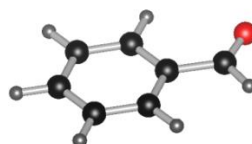
CI: III.a-R-ac



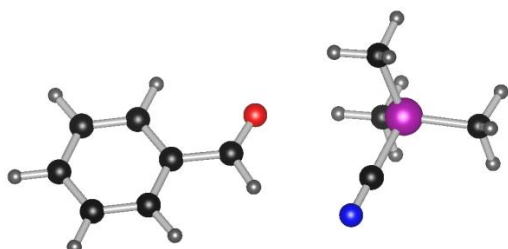
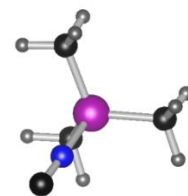
CI: II.a-S-ac



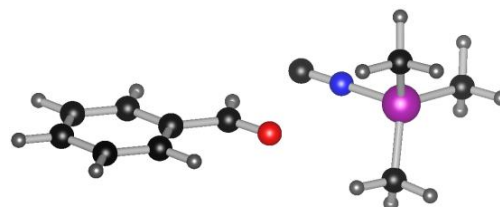
CI: III.a-S-ac



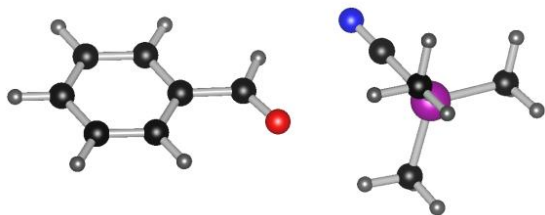
CI: II.a-R-bz



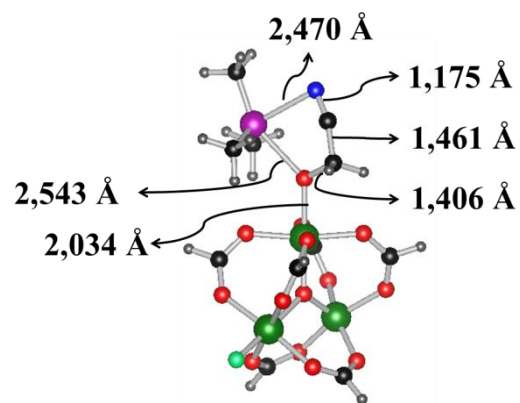
CI: III.a-R-bz



CI: II.a-S-bz



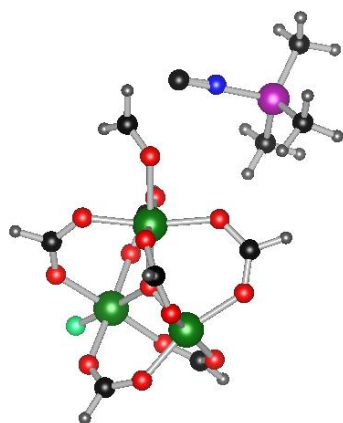
CI: III.a-S-bz



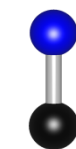
TS2-cat1-me

A Figura B.1 continua na próxima página.

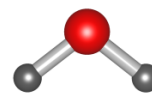
Continuação da Figura B.1.



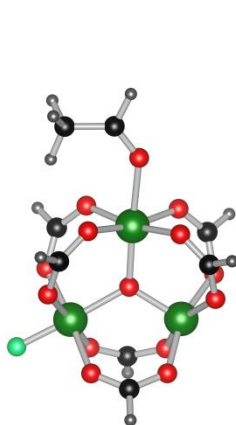
Cl: III.a-cat1-me



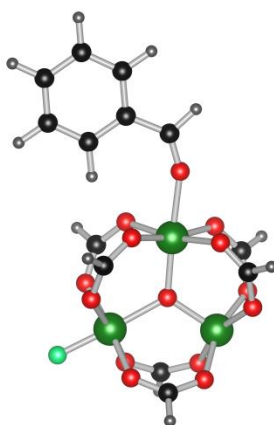
8



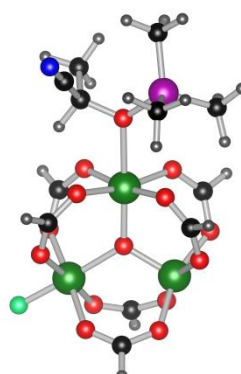
H₂O



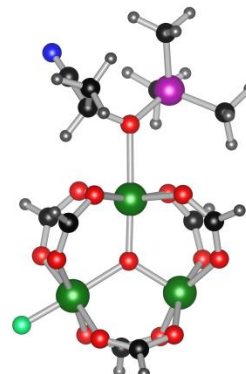
3-cat1-ac



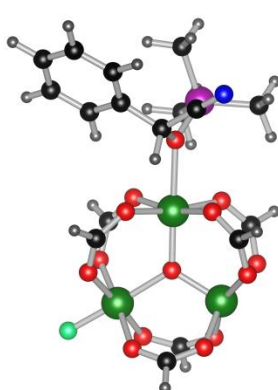
3-cat1-bz



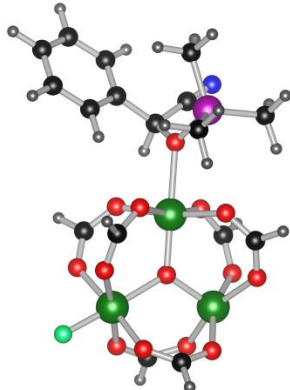
5-cat1-R-ac



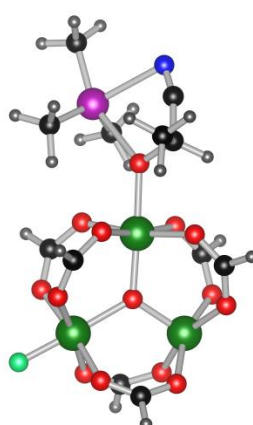
5-cat1-S-ac



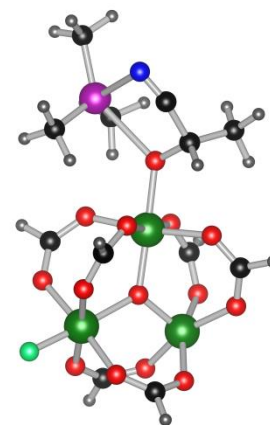
5-cat1-R-bz



5-cat1-S-bz

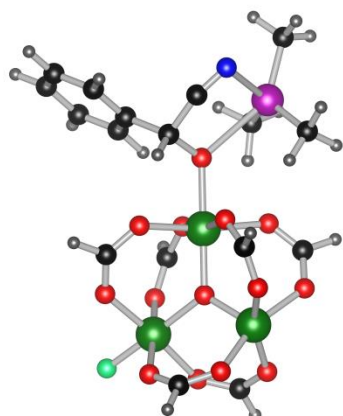


TS2-cat1-R-ac

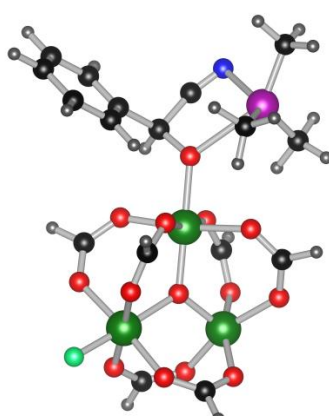


TS2-cat1-S-ac

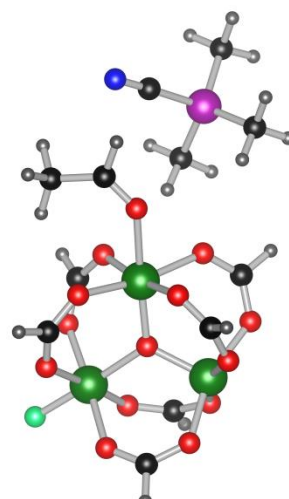
A Figura B.1 continua na próxima página.



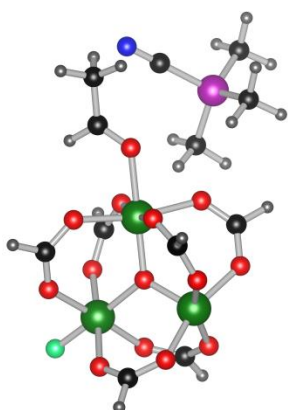
TS2-cat1-R-bz



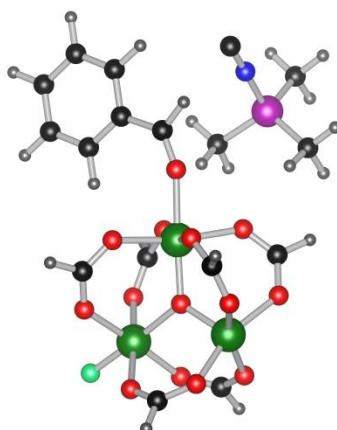
TS2-cat1-S-bz



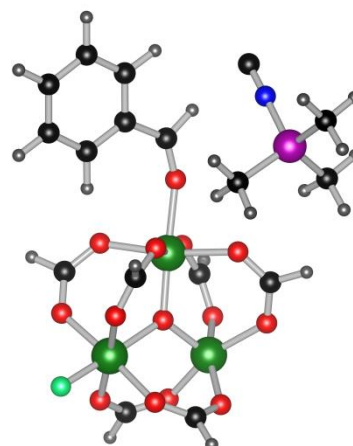
CI: III.a-cat1-R-ac



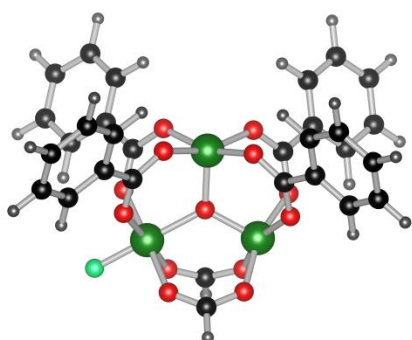
CI: III.a-cat1-S-ac



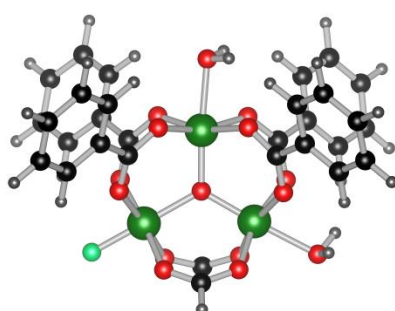
CI: III.a-cat1-R-bz



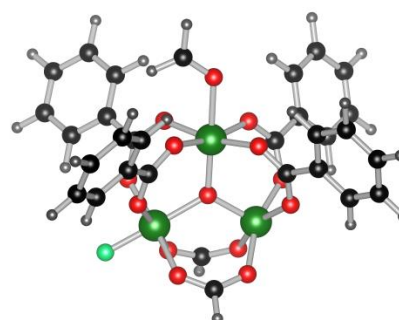
CI: III.a-cat1-S-bz



1-cat2

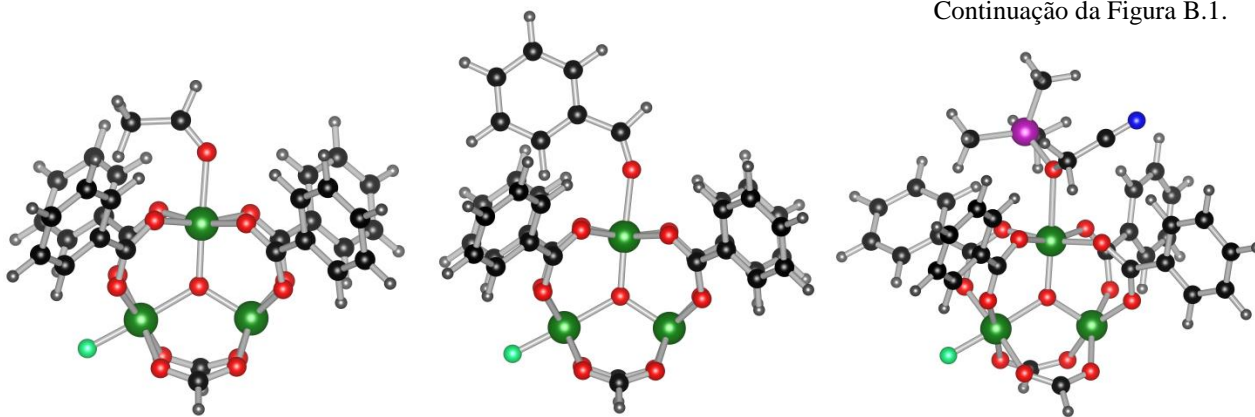


0-cat2



3-cat2-me

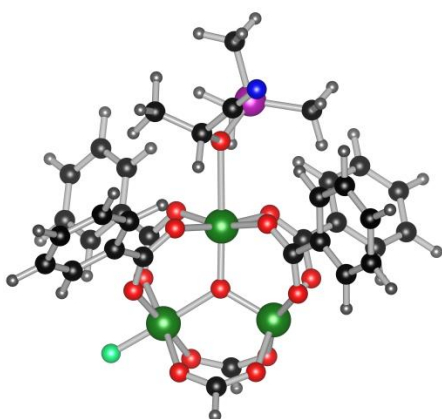
A Figura B.1 continua na próxima página.



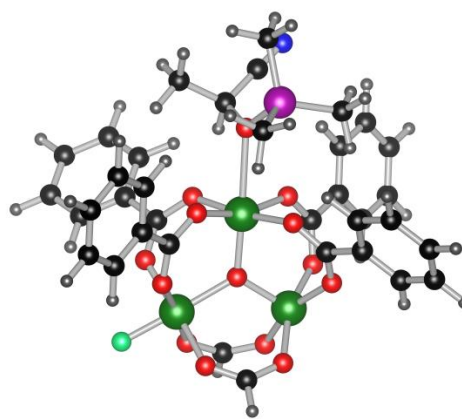
3-cat2-ac

3-cat2-bz

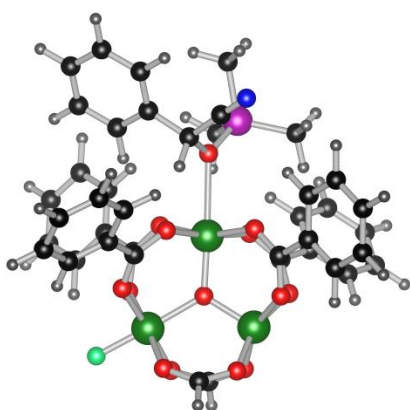
5-cat2-me



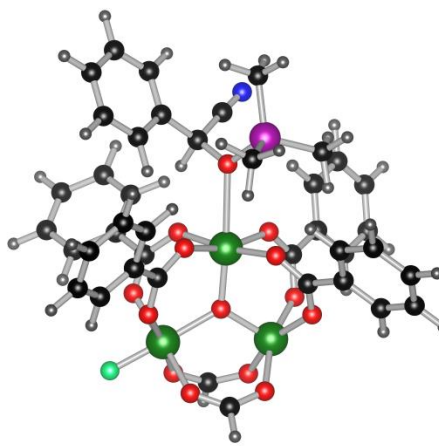
5-cat2-R-ac



5-cat2-S-ac

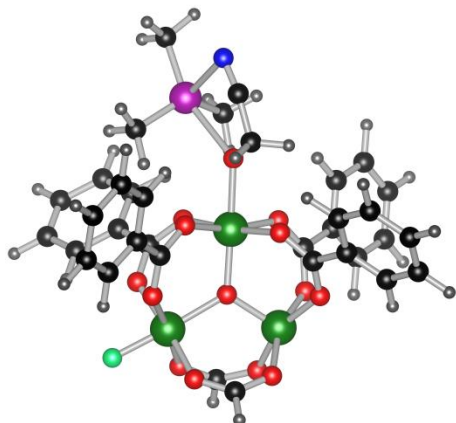


5-cat2-R-bz

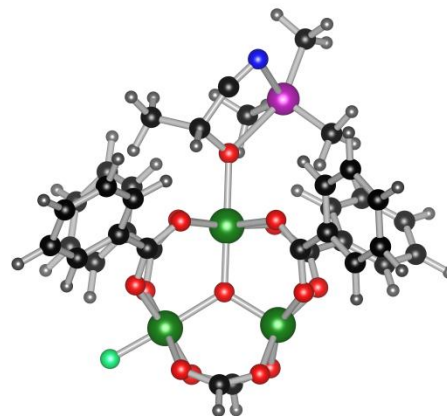


5-cat2-S-bz

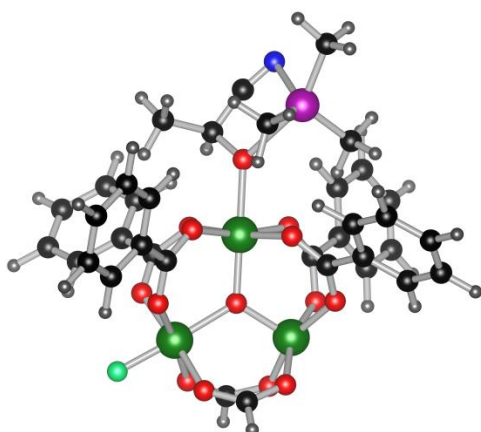
A Figura B.1 continua na próxima página.



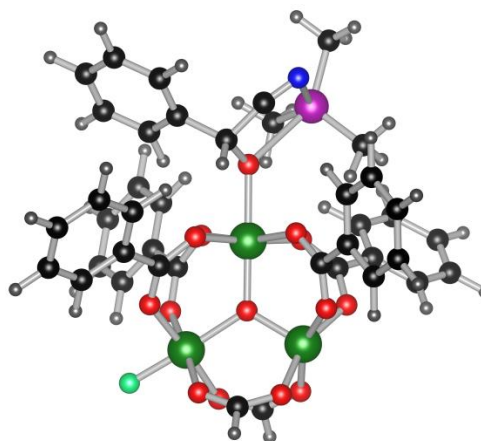
TS2-cat2-me



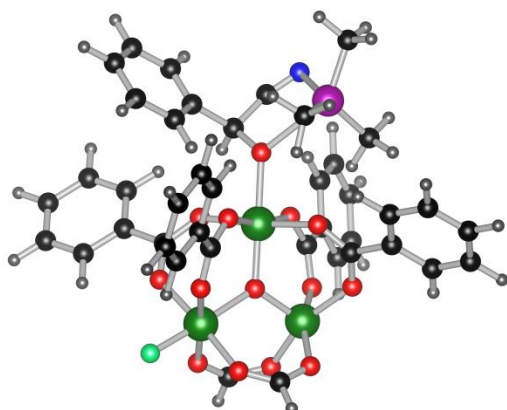
TS2-cat2-R-ac



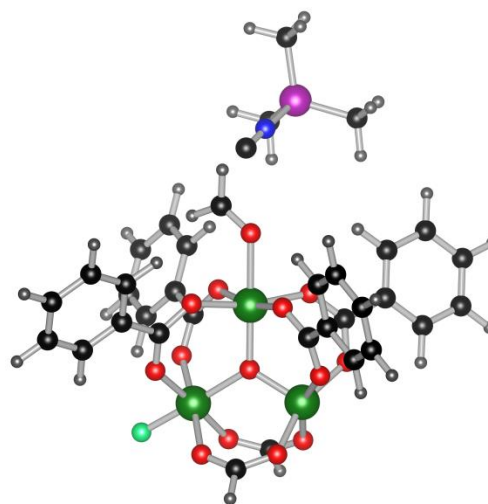
TS2-cat2-S-ac



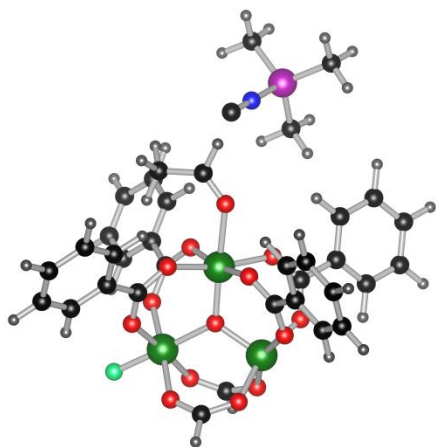
TS2-cat2-R-bz



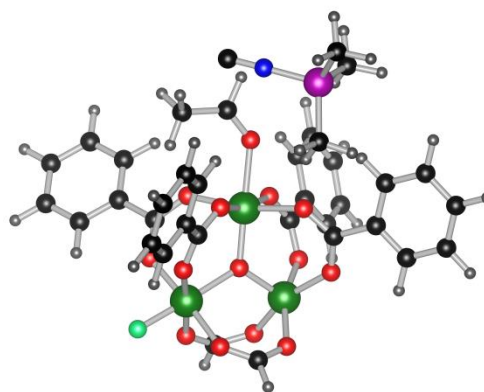
TS2-cat2-S-bz



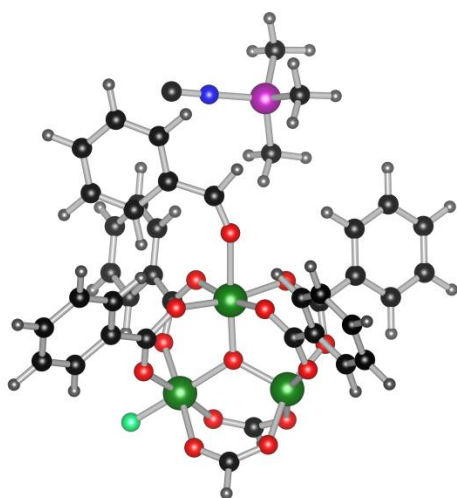
CI: III.a-cat2-me



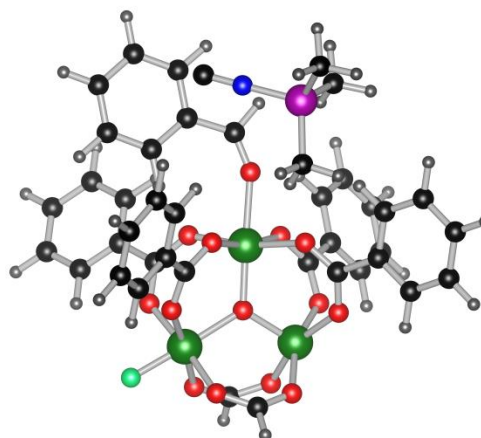
CI: III.a-cat2-R-ac



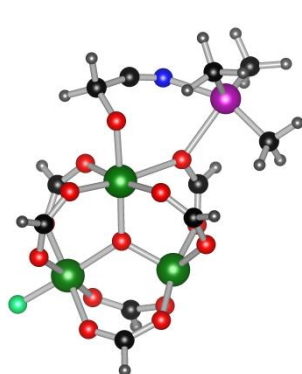
CI: III.a-cat2-S-ac



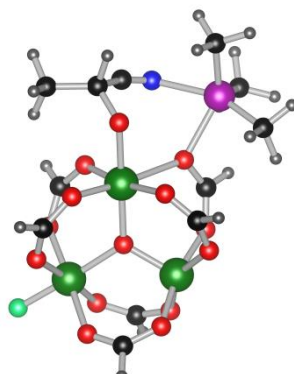
CI: III.a-cat2-R-bz



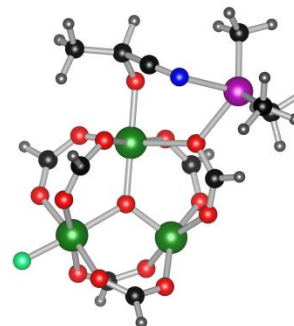
CI: III.a-cat2-S-bz



TS4-cat1-me



TS4-cat1-R-ac



TS4-cat1-S-ac

A Figura B.1 continua na próxima página.

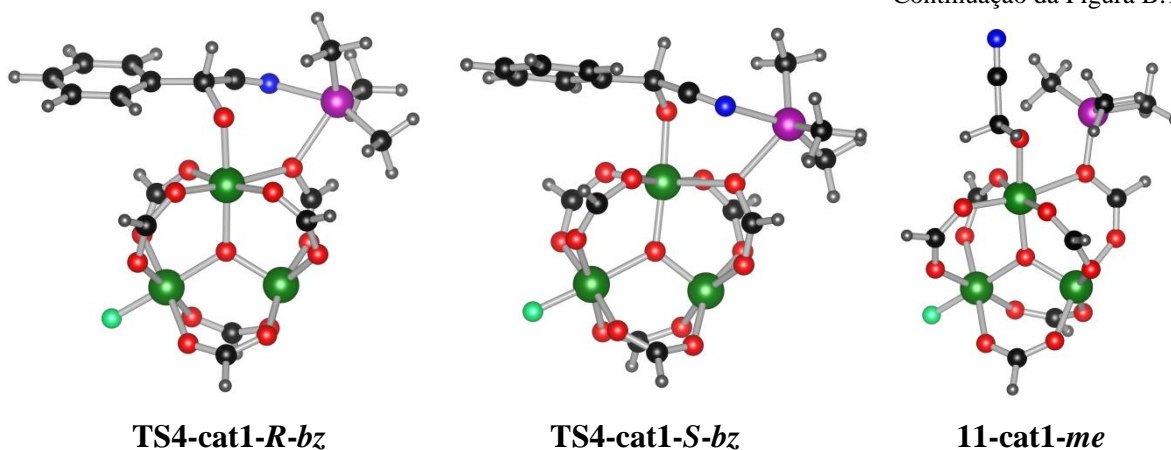


Figura B.1. Geometrias otimizadas no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p) e geometrias otimizadas no Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP que são diferentes daquelas obtidas no Gaussian09. Para os complexos de interação (CI) é indicada a etapa de reação correspondente para sua formação. Legenda: Carbono (preto), cromo (verde escuro), nitrogênio (azul), silício (violeta), hidrogênio (cinza), oxigênio (vermelho) e flúor (verde claro).

Apêndice C: Número de onda imaginário dos estados de transição

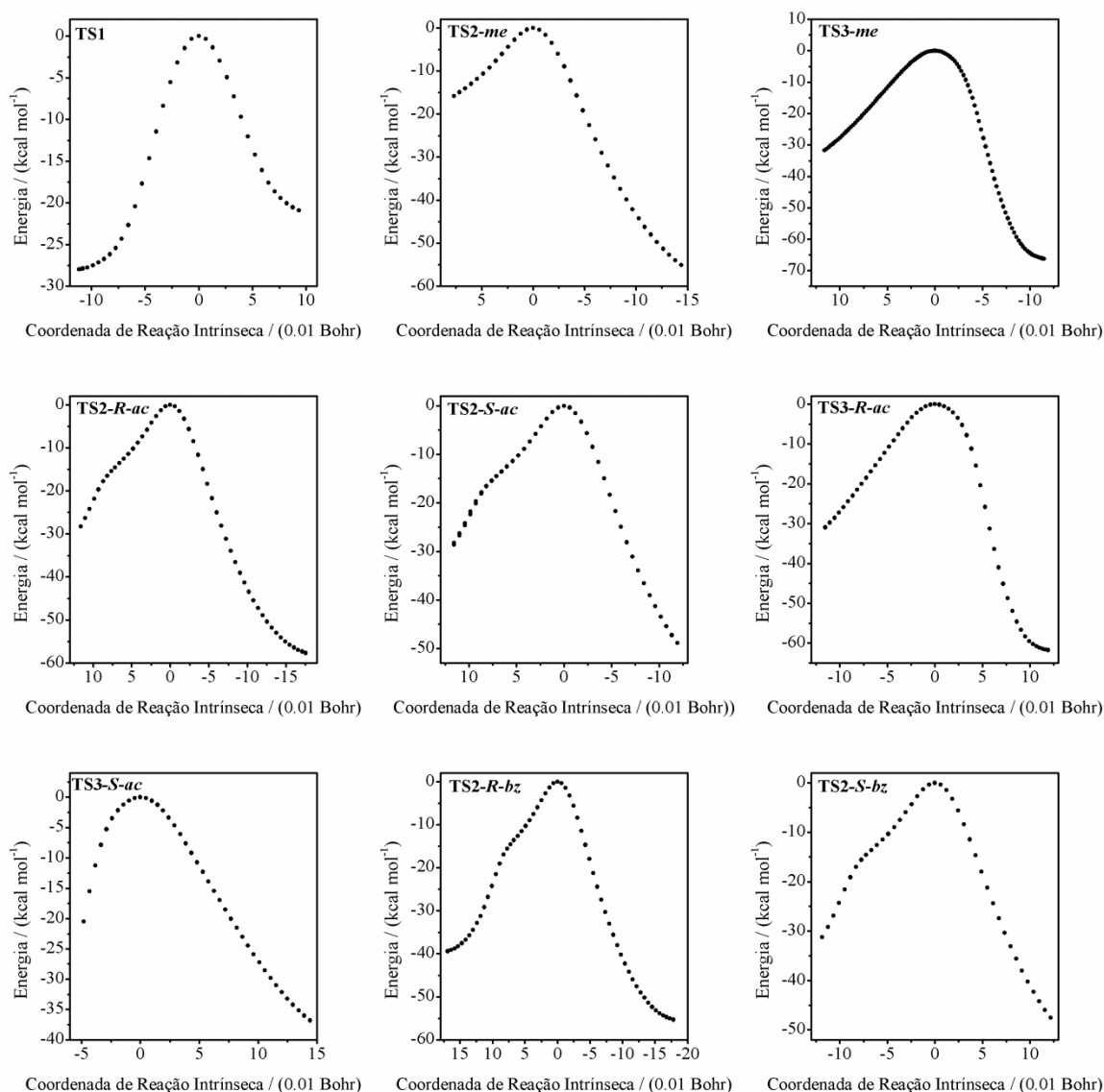
O valor do número de onda imaginário dos estados de transição caracterizados neste trabalho é apresentado na Tabela C.1 a seguir.

Tabela C.1. Valor do número de onda imaginário para os estados de transição caracterizados no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p) e no Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP.

Estado de transição	Número de onda imaginário / cm^{-1}	
	Gaussian09	Turbomole6.5
TS2- <i>me</i>	297 <i>i</i>	288 <i>i</i>
TS3- <i>me</i>	243 <i>i</i>	238 <i>i</i>
TS2- <i>R-ac</i>	290 <i>i</i>	280 <i>i</i>
TS2- <i>S-ac</i>	290 <i>i</i>	280 <i>i</i>
TS3- <i>R-ac</i>	228 <i>i</i>	–
TS3- <i>S-ac</i>	228 <i>i</i>	–
TS2- <i>R-bz</i>	286 <i>i</i>	275 <i>i</i>
TS2- <i>S-bz</i>	286 <i>i</i>	275 <i>i</i>
TS3- <i>R-bz</i>	217 <i>i</i>	–
TS3- <i>S-bz</i>	217 <i>i</i>	–
TS2-cat1- <i>me</i>	192 <i>i</i>	202 <i>i</i>
TS2-cat1- <i>R-ac</i>	206 <i>i</i>	–
TS2-cat1- <i>S-ac</i>	208 <i>i</i>	–
TS2-cat1- <i>R-bz</i>	208 <i>i</i>	–
TS2-cat1- <i>S-bz</i>	209 <i>i</i>	–
TS2-cat2- <i>me</i>	–	213 <i>i</i>
TS2-cat2- <i>R-ac</i>	–	225 <i>i</i>
TS2-cat2- <i>S-ac</i>	–	225 <i>i</i>
TS2-cat2- <i>R-bz</i>	–	222 <i>i</i>
TS2-cat2- <i>S-bz</i>	–	222 <i>i</i>
TS4-cat1- <i>me</i>	195 <i>i</i>	–
TS4-cat1- <i>R-ac</i>	178 <i>i</i>	–
TS4-cat1- <i>S-ac</i>	178 <i>i</i>	–
TS4-cat1- <i>R-bz</i>	187 <i>i</i>	–
TS4-cat1- <i>S-bz</i>	187 <i>i</i>	–

Apêndice D: Coordenadas de Reação Intrínseca

O gráfico da variação energética em função da Coordenada de Reação Intrínseca é apresentado para todos os estados de transição caracterizados neste trabalho nas Figuras D.1 e D.2. Através da análise estrutural, observou-se que os estados de transição realmente conectam os reagentes e produtos propostos para as etapas correspondentemente. Os gráficos para os estados de transição caracterizados no Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p) são apresentados na Figura D.1, e para aqueles caracterizados no Turbomole6.5 ao nível PBE/def2-TZVP na Figura D.2. As pequenas irregularidades observadas nos gráficos da Figura D.2 ocorrem porque uma coordenada (distância ou ângulo de ligação) do estado de transição a qual deve estar relacionada à Coordenada de Reação Intrínseca é escolhida, ao invés desta própria coordenada, para se esboçar os gráficos de variação energética ao se utilizar o programa Turbomole6.5.



A Figura D.1 continua na próxima página.

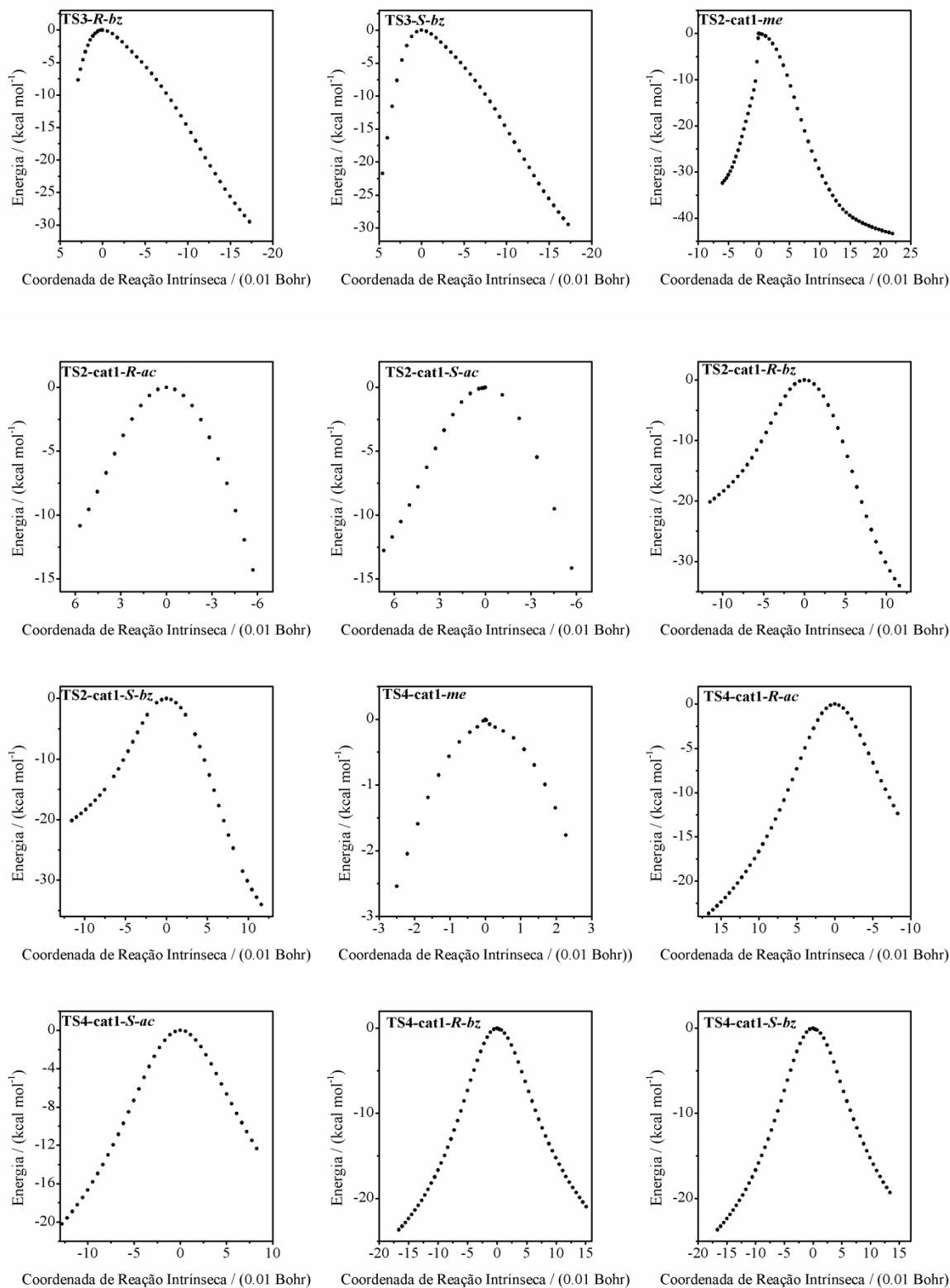


Figura D.1. Variação da energia total ao longo da Coordenada de Reação Intrínseca para todos os estados de transição caracterizados no Gaussian09. O nível zero de energia corresponde à energia do estado de transição e a variação do valor da coordenada é tomada também em relação ao seu valor nesta espécie.

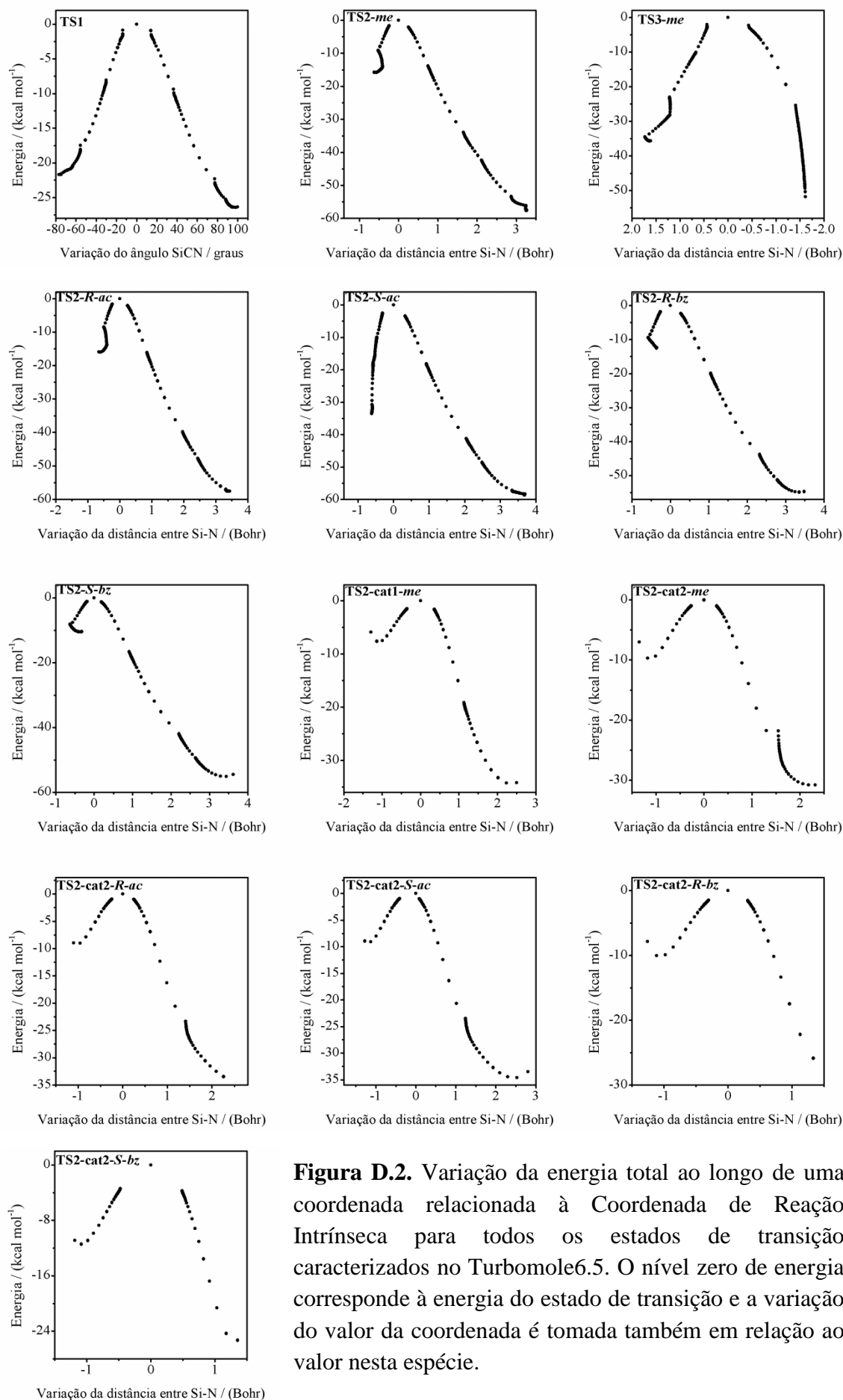
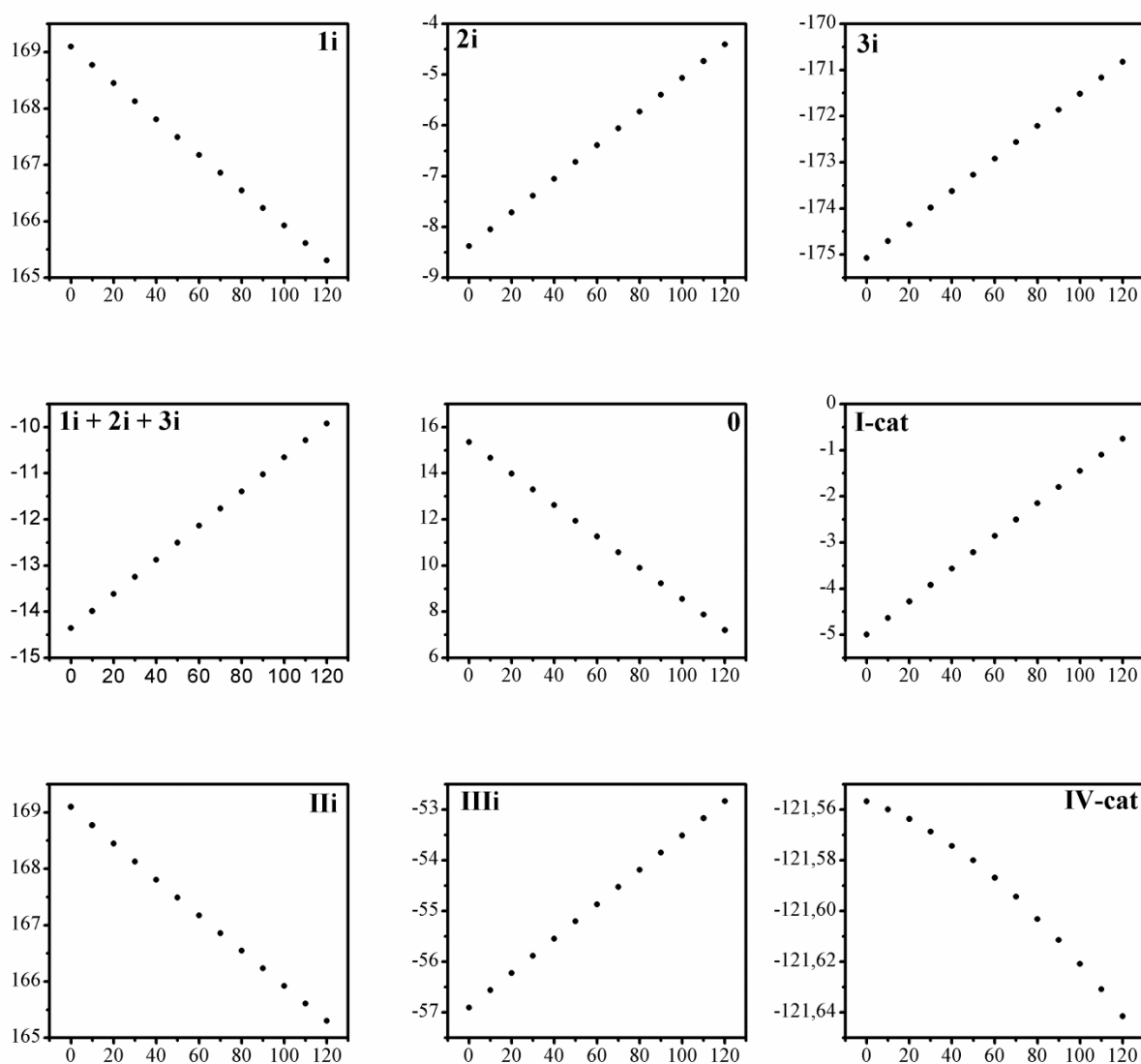


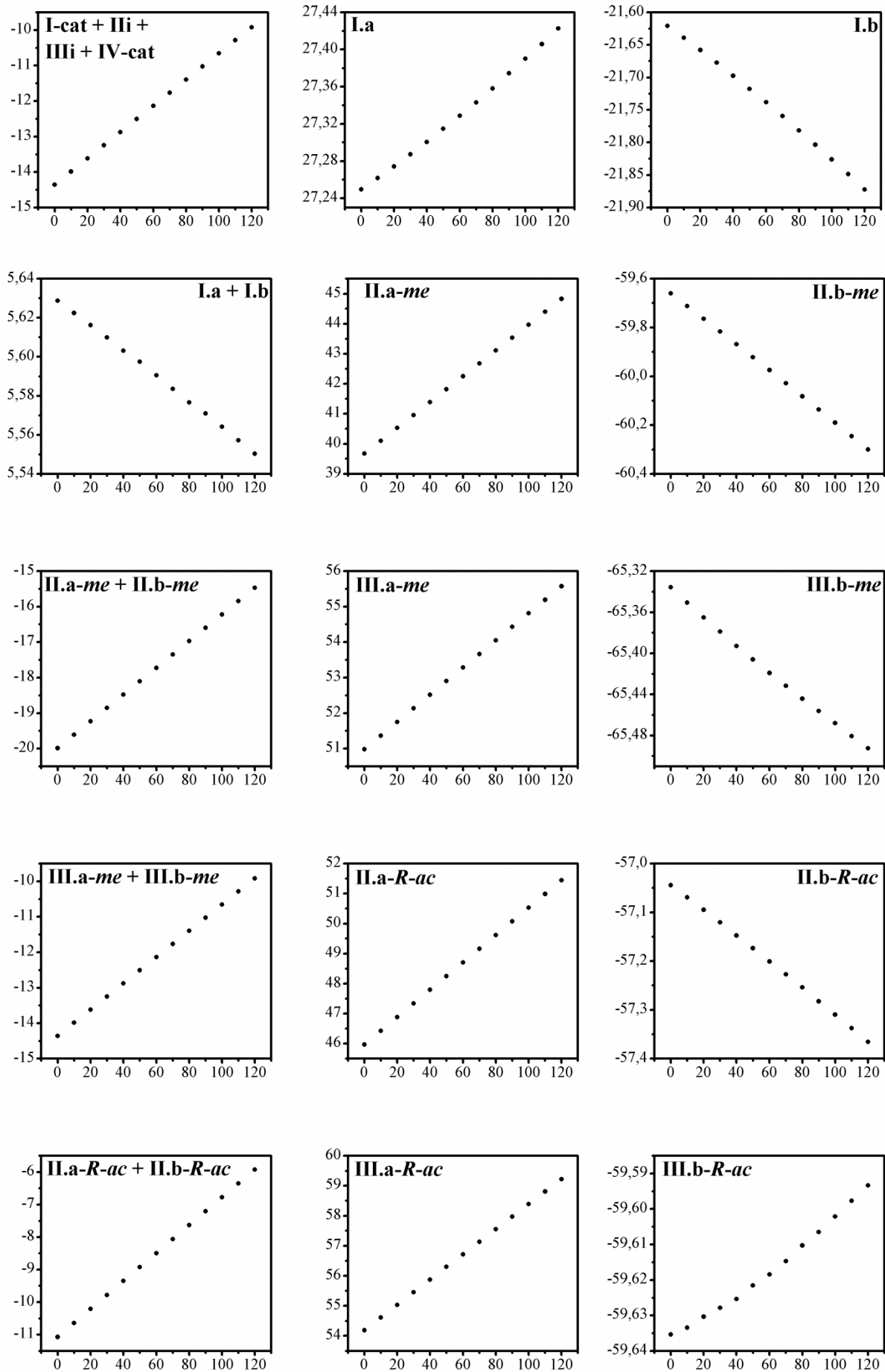
Figura D.2. Variação da energia total ao longo de uma coordenada relacionada à Coordenada de Reação Intrínseca para todos os estados de transição caracterizados no Turbomole6.5. O nível zero de energia corresponde à energia do estado de transição e a variação do valor da coordenada é tomada também em relação ao valor nesta espécie.

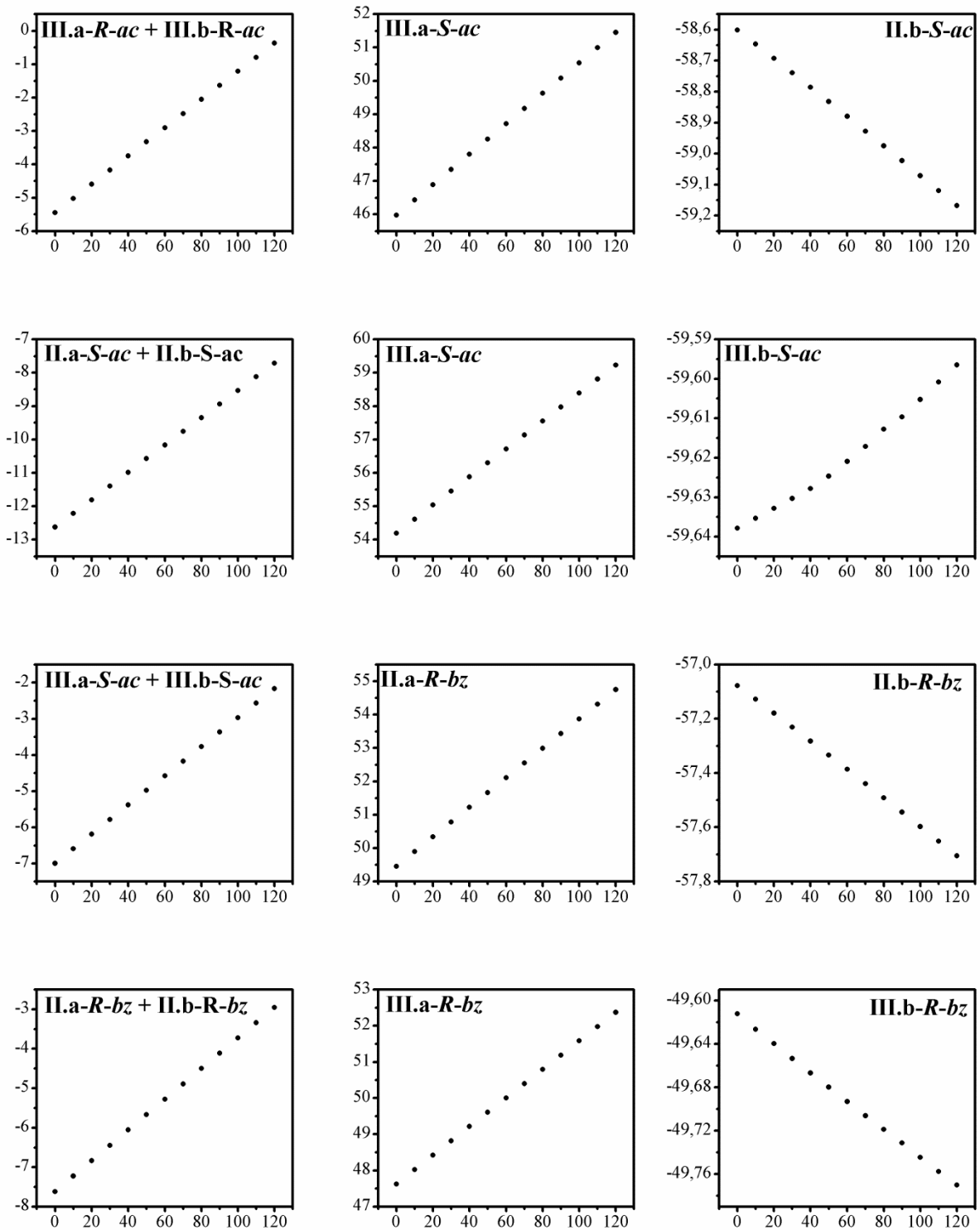
Apêndice E: Termodinâmica

O gráfico da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para as etapas reacionais de alguns mecanismos na faixa de temperatura de 0 a 120 °C são apresentados na Figura E.1. Entre os mecanismos escolhidos encontram-se: os mecanismos que envolvem a ionização do TMSCN para a cianossililação do formaldeído; os Mecanismos 1 e 2 de cianossililação dos três aldeídos estudados (formaldeído, acetaldeído e benzaldeído) e, o Mecanismo 3 de cianossililação do formaldeído. Naqueles em que está envolvida a presença do catalisador, o modelo cat1 foi empregado para a simulação da MIL-101(Cr).



A Figura E.1 continua na próxima página.





A Figura E.1 continua na próxima página.

Continuação da Figura E.1.

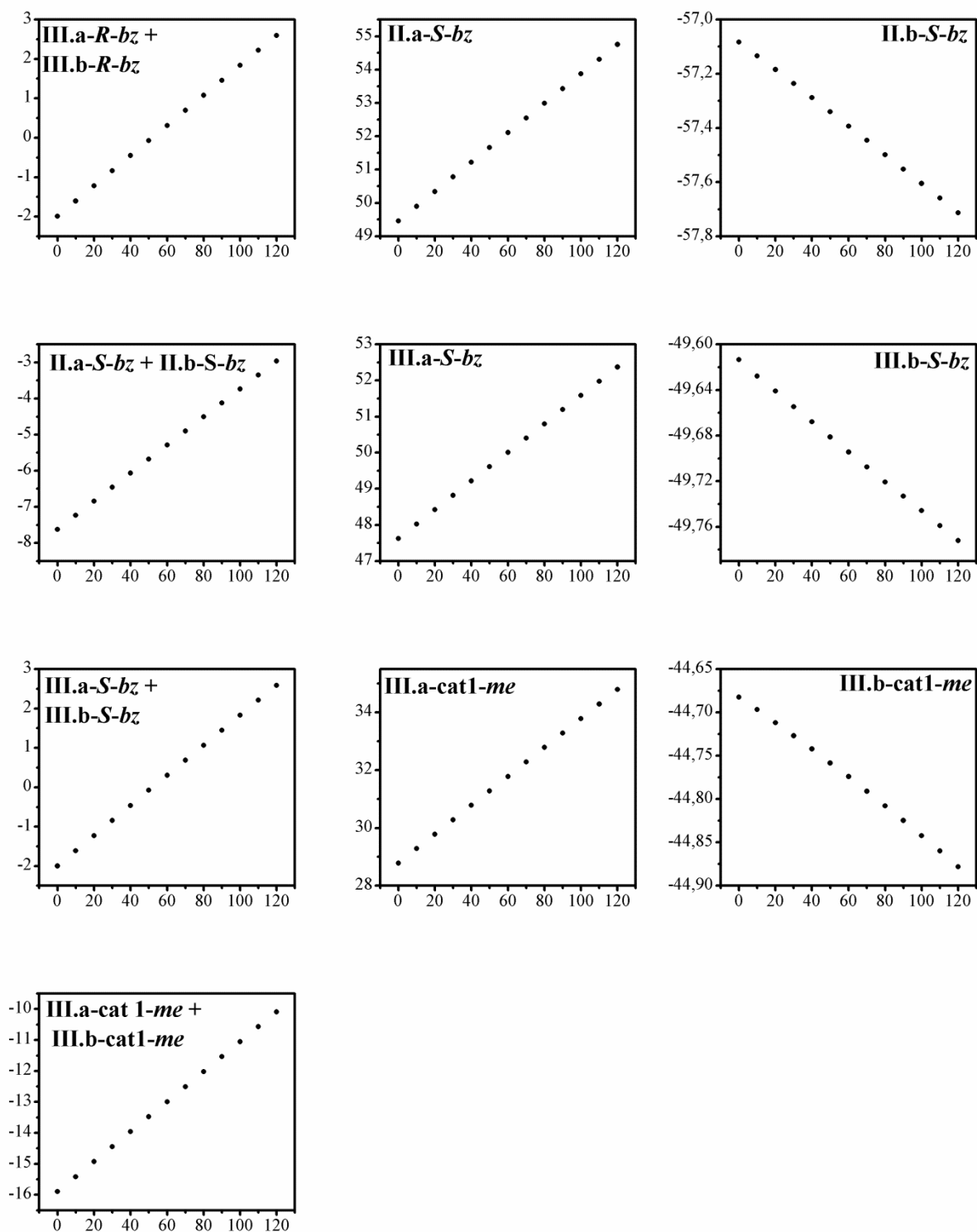


Figura E.1. Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) em kcal mol⁻¹ (coordenada) em função da temperatura em graus Celsius (abscissa) para todas as etapas reacionais envolvidas nos mecanismos não catalisados de cianossililação de todos os substrato estudados (formaldeído, acetaldeído e benzaldeído), bem como do mecanismo catalisado que envolve a ionização do TMS-CN e do Mecanismo 3 utilizando-se o formaldeído como substrato, determinada no programa Gaussian09 ao nível PBE/6-311++G(d,p).

A variação energética em função da temperatura da formação dos complexos de interação envolvidos nos mecanismos selecionados para o estudo da termodinâmica de reação é apresentada na Figura E.2 a seguir.

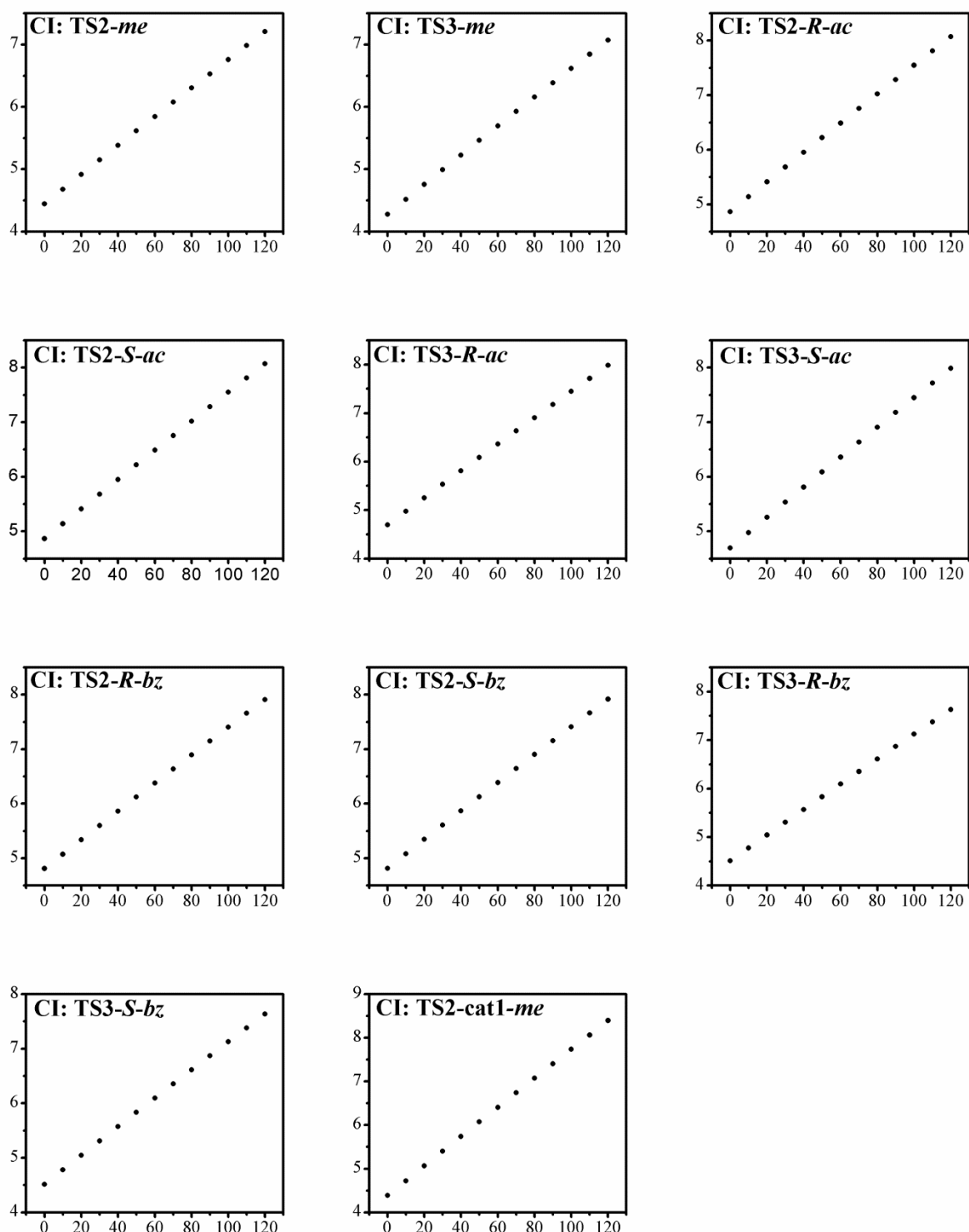


Figura E.2. Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) em kcal mol^{-1} (coordenada) em função da temperatura em graus Celsius (abcissa) para a formação de todos os complexos de interação dos mecanismos selecionados para o estudo da termodinâmica de reação.