

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

Aline de Oliveira

**Propriedades estruturais, eletrônicas e caracterização de
sítios ácidos e básicos de Lewis das redes metalorgânicas
 M_2DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S)**

Orientador: Prof. Dr. Heitor Avelino De Abreu
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/DQ. 1310^a

T. 596^a

Aline de Oliveira

**Propriedades estruturais, eletrônicas e caracterização de
sítios ácidos e básicos de Lewis das redes metalorgânicas
M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S)**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Doutora em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2018

O481p Oliveira, Aline de.
2018 Propriedades estruturais, eletrônicas e
T caracterização de sítios ácidos e básicos de Lewis das
redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O
ou S) [manuscrito] /Aline de Oliveira
x, 190 f.: il.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.
Coorientador: Guilherme Ferreira de Lima

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico química - Teses 2. Catálise - Teses
3. Compostos de coordenação - Teses 4. Materiais porosos
- Teses 5. Química quântica - Teses I. Abreu, Heitor
Avelino de Orientador II. Lima, Guilherme Ferreira de
Coorientador III. Título.

CDU 043

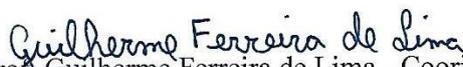


"Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Caracterização de Sítios Ácidos e Básicos de Lewis das Redes Metalorgânicas M_2 DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S)"

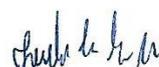
Aline de Oliveira

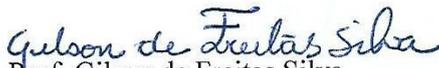
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

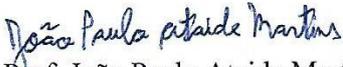

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador
UFMG


Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Coorientador
UFMG


Prof. Ricardo Luiz Longo
UFPE


Prof. Josefredo Rodriguez Pliego Junior
UFSJ


Prof. Gilson de Freitas Silva
UFMG


Prof. João Paulo Ataíde Martins
UFMG

Belo Horizonte, 23 de novembro de 2018.

AGRADECIMENTOS

“No meio do caminho tinha uma pedra / Tinha uma pedra no meio do caminho [...]”

(No meio do caminho, Carlos Drummond de Andrade, 1924)

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para a superação de cada obstáculo ao longo de minha formação profissional. Em muitos momentos, ao longo da caminhada, situações singulares acontecem em nossas vidas e graças a todos vocês cada pedra encontrada foi um aprendizado rumo a me tornar uma profissional e ser humano melhor. Por isso, expresso a minha gratidão à cada um.

Ao meu orientador, Prof. Heitor Avelino De Abreu, pelos oito (talvez um pouco mais) anos de convivência, pela amizade, por apoiar minhas decisões nem sempre muito padrões durante o percurso acadêmico, pela orientação e por acreditar que eu seria capaz.

Ao meu coorientador, Prof. Guilherme Ferreira de Lima, por me ouvir como um amigo, pelos conselhos, pela orientação, por acompanhar o meu trabalho e me incentivar, me encorajando a sempre seguir em frente.

À Profa. Renata Diniz por sempre nos ajudar em momentos que nos faltava algum conhecimento e ao Prof. Hélio Anderson Duarte pelas contribuições científicas à minha formação profissional.

Aos colegas e amigos que encontrei no GPQIT: Antônio, Juliana, Mirele, Selma, Alexandre, Paulo, Walber, Maurício, Maicon, Jessyca, Matheus, Pâmela e Fernando.

Às secretárias Alessandra e Carol pela receptividade e eficiência com as partes burocráticas.

À Maria Paula e Tia Lú pela leitura de meus textos com tanto carinho e dedicação.

Às pessoas de Luz que encontrei na Petrobras: Afrânio, Caio, Israel e Maristela.

Aos meus pais, Vânia e Roberto; aos meus irmãos, Renato e Ricardo; à minha avó, Dorocila; às minhas cunhadas, Tábata e Tatiane; aos meus tios e primos.

Ao meu sobrinho afilhado, Arthur, por sempre oferecer o abraço mais cativante, a alegria mais sincera e inocente, além de trazer tanta alegria à nossa família.

Ao André, pelo amor, por cuidar de mim com dedicação, por me dar suporte nas empreitadas da vida e aos seus familiares por me acolherem com carinho.

Às amigas que ultrapassaram as barreiras do tempo e da distância, Ester e Natália, e suas famílias pela acolhida.

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

A Deus, Meu Pai do Céu, por sempre zelar por mim.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
SUMÁRIO	ii
LISTA DE ABREVIACÕES	ix
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
PREFÁCIO	ix
Capítulo 1: Introdução	1
1.1. Objetivo geral	7
1.2. Objetivos específicos	8
Capítulo 2: Metodologias teóricas	9
2.1. VARIÁVEIS BÁSICAS: FUNÇÃO DE ONDA E DENSIDADE ELETRÔNICA	9
2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	10
2.2.1. Fundamentos	11
2.2.2. Funcionais de troca e correlação	15
2.3. FUNÇÕES DE BASE	20
2.4. PSEUDOPOTENCIAIS	21
2.5. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL.....	22
2.6. A TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS	24
2.7. FUNÇÕES DE LOCALIZAÇÃO DE ELÉTRONS	26
2.8. DETALHES COMPUTACIONAIS.....	26
2.8.1. Modelos do estado sólido.....	27
2.8.2. Modelos moleculares	27
Capítulo 3: Compreendendo as MOFs M₂DEBDC e as reações de interesse	29
3.1. A REDE METALORGÂNICA M ₂ DEBDC	29
3.2. A REAÇÃO DE CIANOSSILILAÇÃO DE ALDEÍDOS	40
3.3. A REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO A EPÓXIDOS	43
3.4. OS SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS DAS REDES METALOGÂNICAS M ₂ DEBDC	45
Capítulo 4: Propriedades estruturais e eletrônicas das MOFs M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S)	46
4.1. ESTRUTURAS CRISTALINAS	46
4.2. PROTOCOLO DE CÁLCULOS.....	48
4.3. CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS MATERIAIS	50

4.4. NÍVEL TEÓRICO.....	56
4.5. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS REDES METALORGÂNICAS M ₂ DEBDC	70
4.6. ANÁLISE TOPOLÓGICA DA DENSIDADE ELETRÔNICA DAS REDES METALORGÂNICAS M ₂ DEBDC	76
4.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
Capítulo 5: Adsorção de água nas MOFs M ₂ DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).....	85
5.1. ADSORÇÃO DE ÁGUA NAS REDES METALORGÂNICAS M ₂ DOBDC.....	85
5.2. ADSORÇÃO DE ÁGUA NAS REDES METALORGÂNICAS M ₂ DSBDC	92
5.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
Capítulo 6: A reação de cianossililação de aldeídos catalisada pelas MOFs M ₂ DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S).....	96
6.1. REAÇÃO DE CIANOSSILILAÇÃO DE ALDEÍDOS NÃO CATALISADA	96
6.2. REAÇÃO DE CIANOSSILILAÇÃO DE ALDEÍDOS CATALISADA.....	98
6.3. UMA INVESTIGAÇÃO COM MODELO DE AGLOMERADO METÁLICO.....	106
6.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
Capítulo 7: A reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos catalisada pelas MOFs M ₂ DEBDC (M = Mg ou Co e E = O ou S)	112
7.1. REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE CO ₂ A EPÓXIDOS NÃO CATALISADA.....	112
7.2. REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE CO ₂ A EPÓXIDOS CATALISADA.....	114
7.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	119
Capítulo 8: Conclusões	120
REFERÊNCIAS	124
APÊNDICES	141
Apêndice A: Dados estruturais da rede metalorgânica Co ₂ DOBDC.....	141
Apêndice B: Dados estruturais da rede metalorgânica Mn ₂ DOBDC	143
Apêndice C: Estruturas de bandas e valores de <i>band gaps</i>	144
Apêndice D: Dados das redes metalorgânicas M ₂ DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) com e sem inclusão de orbitais <i>d</i> para os átomos de enxofre	154
Apêndice E: Comparação das MOFs M ₂ DOBDC com as M ₂ DSBDC (M = Mg, Co ou Mn)	166
Apêndice F: Adsorção de água nas MOFs M ₂ DOBDC (M = Mg, Co ou Mn)	174
Apêndice G: Cianossililação de aldeídos	178
Apêndice H: Cianossililação de aldeídos catalisada empregando-se o modelo de aglomerado metálico	185
Apêndice I: Reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos.....	190

LISTA DE ABREVIações

AFMAFM	Interações antiferromagnéticas tanto intracadeias como intercadeias
BCP	<i>Bond Critical Point</i>
BDC	Benzeno-1,4-dicarboxilato
BP	<i>Bond Path</i>
BTC	Benzeno-1,3,5-tricarboxilato
CC	<i>Coupled Cluster</i>
CCD	<i>Coupled Cluster Doubles</i>
CCF	<i>CO₂ Capture and Fixation</i>
CCP	<i>Cage Critical Point</i>
CCS	<i>CO₂ Capture and Storage</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster Singles and Doubles</i>
CI	Configuração de Interação
CPO	<i>Coordination Polymer of Oslo</i>
CUK	<i>Cambridge University</i>
CUS	<i>Coordinatively Unsaturated Sites</i>
DCI	<i>Doubly excited Configuration Interaction</i>
DEA	Dietanolamina
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOBDC	2,5-dihidroxo-benzeno-1,4-dicarboxilato
DOS	<i>Density of States</i>
DR-UV-VIS	<i>Diffuse Reflectance UV-VIS Spectroscopy</i>
DSBDC	2,5-disulfidril-benzeno-1,4-dicarboxilato
DUT	<i>Dresden University Technology</i>
ECDD	<i>Electron Charge Density Difference</i>
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino
ELF	<i>Electron Localization Function</i>
FMAFM	Interações ferromagnéticas intracadeias e antiferromagnéticas intercadeias
FMFM	Interações ferromagnéticas intra e intercadeias
GBRV	Garrity-Bennet-Rabe-Vanderbilt
GF	<i>Gaussian Function</i>

GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg e Kohn
HKUST	<i>Hong-Kong University of Science and Technology</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Ic	Índice de transferência de carga global
ILDOS	<i>Integrated Local Density of States</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IRC	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KS	Kohn e Sham
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LSDA	<i>Local Spin-Density Approximation</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MC-PDFT	<i>Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory</i>
MEA	Monoetanolamina
MEP	<i>Minimum Energy Path</i>
MIL	MIL (<i>Matériaux de L'Institut Lavoisier</i>)
MM	<i>Molecular Mechanics</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
MP2	Métodos de perturbação de Mller-Plesset de segunda ordem
MP3	Métodos de perturbação de Mller-Plesset de terceira ordem
NC	<i>Norm-Conserving</i>
NCP	<i>Nuclear Critical Point</i>
NEB	<i>Nudged Elastic Band</i>
NPD	<i>Neutron Powder Diffraction</i>
NU	<i>Nottingham University</i>
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
PBC	<i>Periodic Boundary Conditions</i>
PC	<i>Primitive Cell</i>
PCI	Porcentagem do Caráter Iônico
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>

PW	<i>Plane Wave</i>
QM	<i>Quantum Mechanics</i>
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>
RCP	<i>Ring Critical Point</i>
SBU	<i>Secondary Building Units</i>
SC	<i>Supercell</i>
SCF	<i>Self-Consistent-Field</i>
SDCI	<i>Singly and Doubly excited Configuration Interaction</i>
SSSP	<i>Standard Solid State Pseudopotentials</i>
STO	<i>Slater Type Orbital</i>
TEA	Trietanolamina
TMS	Trimetil-silil
TMSCN	Cianeto de trimetil-silano
TMSNC	Isocianeto de trimetil-silano
UFF	<i>Universal Force Field</i>
US	<i>Ultrasoft</i>
vdW-DF	<i>van der Waals Density Functional</i>
WFT	<i>Wave Function Theory</i>
XRPD	<i>X-Ray Powder Diffraction</i>

RESUMO

Propriedades estruturais, eletrônicas e caracterização de sítios ácidos e básicos de Lewis das redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S)

As redes metalorgânicas (do inglês: *Metal-Organic Frameworks* – MOFs) constituem uma classe de materiais porosos com uma diversidade muito grande de estruturas químicas. Por isso, apresentam características promissoras para serem utilizadas em estocagem de gases, métodos de separação, como sensores, na liberação controlada de fármacos, como magnetos e na catálise. A compreensão das características químicas desses materiais ao nível molecular pode auxiliar no planejamento de novas MOFs com propriedades ajustadas a um determinado propósito específico de uso. Uma ferramenta utilizada para o entendimento de processos químicos ao nível molecular é a simulação computacional empregando-se a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: *Density Functional Theory* – DFT). As redes metalorgânicas de fórmula química M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S) constituídas pelos cátions metálicos divalentes $M(II)$ e pelos ligantes orgânicos DOBDC (2,5-dihidroxo-benzeno-1,4-dicarboxilato) e DSBDC (2,5-disulfidril-benzeno-1,4-dicarboxilato) apresentam características muito interessantes. Essas MOFs possuem uma grande densidade de sítios metálicos coordenativamente insaturados em um ambiente químico bem determinado, além de possuírem canais com diâmetros de aproximadamente 15 Å. Simulações computacionais das MOFs M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S) foram realizadas empregando-se a DFT. Diferentes níveis teóricos foram investigados e aqueles que forneceram dados dos materiais em melhor acordo com os da literatura foram PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US para as MOFs Mg_2DEBDC , Co_2DEBDC e Mn_2DEBDC , respectivamente. As investigações indicaram que os materiais constituídos pelo cátion $Mg(II)$ são os que apresentam os melhores sítios ácidos de Lewis, enquanto que aqueles constituídos pelo ligante DSBDC são os que apresentam sítios básicos de Lewis mais disponíveis para interações com substratos. Foi observado também que esses materiais podem ser ordenados na seguinte ordem crescente de flexibilidade estrutural para acomodar moléculas reagentes em seus canais: $Mg_2DOBDC < Co_2DOBDC < Mg_2DSBDC \approx Co_2DSBDC < Mn_2DOBDC \approx Mn_2DSBDC$. Uma avaliação desses sólidos como catalisadores para a reação de cianossililação de aldeídos foi realizada, tendo-se observado indícios de uma performance catalítica superior da MOF Mn_2DOBDC em relação à Mg_2DOBDC , como observado experimentalmente. Uma investigação preliminar das redes metalorgânicas M_2DEBDC como catalisadores para a cicloadição de dióxido de carbono foi realizada, indicando que a interação das moléculas do CO_2 ocorre com os sítios básicos de Lewis do sólido, enquanto os epóxidos interagem com os sítios ácidos.

Palavras-chave: catálise, cianossililação de aldeídos, DFT, redes metalorgânicas e MOF-74.



ABSTRACT

Structural, electronic properties and characterization of acidic and basic Lewis sites of the metal-organic frameworks M₂DEBDC (M = Mg, Co or Mn and E = O or S)

Metal-Organic Frameworks (MOFs) constitute a class of porous materials with a very large diversity of chemical structures. Therefore, the MOFs present promising characteristics to be used in gas storage, separation methods, as sensors, in controlled drugs release devices, as magnets, and in catalysis. The understanding of the chemical characteristics of these materials at molecular level can assist in the design of new MOFs with optimized properties to a specific purpose of use. A tool used to understand chemical processes at the molecular level is the computational simulation using the Density Functional Theory (DFT). The metal-organic frameworks of the chemical formula M₂DEBDC (M = Mg, Co or Mn and E = O or S) consisting of the divalent metallic cations M(II) and the organic ligands DOBDC (2,5-dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylate) or by DSBDC (2,5-disulfhydrylbenzene-1,4-dicarboxylate) exhibit very interesting characteristics. These MOFs have a high density of coordinatively unsaturated metallic sites in a well-determined chemical environment, besides having channels with diameters around 15 Å. Computational simulations of the MOFs M₂DEBDC (M = Mg, Co or Mn and E = O or S) were performed using DFT. Different theoretical levels were investigated and the ones that provided data of the materials in better agreement with the literature were PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US and PBE-D2+U5,5+J0/US to the MOFs Mg₂DEBDC, Co₂DEBDC and Mn₂DEBDC, respectively. The investigations indicated that the materials composed by the Mg(II) cations present the best Lewis acidic sites, whereas the ones composed by the ligand DSBDC present the Lewis basic sites most available to interactions with substrates. It has also been observed that these materials can be classified in the following increasing order of structural flexibility to accommodate reagent molecules in their channels: Mg₂DOBDC < Co₂DOBDC < Mg₂DSBDC ≈ Co₂DSBDC < Mn₂DOBDC ≈ Mn₂DSBDC. An evaluation of these solids as catalysts for the cyanosilylation of aldehydes reaction was performed, which shows evidences of a superior catalytic performance of the MOF Mn₂DOBDC in comparison to Mg₂DOBDC, as it was experimentally observed. A preliminary investigation of the solids M₂DEBDC as catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides was performed, indicating that the interaction of the CO₂ molecules occurs with the Lewis basic sites of the MOFs, while the epoxides interact with the acidic sites.

Keywords: catalysis, cyanosilylation, DFT, Metal-Organic Frameworks and MOF-74.

PREFÁCIO

Esta tese compõe um dos requisitos parciais para a obtenção do grau de Doutora em Ciências (Química) no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O projeto de pesquisa para a tese de doutorado foi iniciado em março de 2015 com previsão de término em fevereiro de 2019. O exame de qualificação ocorreu no dia 30 de maio de 2017 e a banca foi composta pelos professores da UFMG: Dra. Ana Paula de Carvalho Teixeira, Dr. João Paulo Ataíde Martins e Dr. João Pedro Braga. O principal objetivo desta tese é a avaliação dos potenciais sítios catalíticos das redes metalorgânicas (do inglês: *Metal-Organic Frameworks* – MOFs) derivadas da MOF-74 para a reação de cianossililação de aldeídos. Desse modo, pode-se determinar as características moleculares importantes a serem consideradas no planejamento de redes metalorgânicas como catalisadores de alta eficiência para a preparação das cianoidrinas. Outra reação interessante é a cicloadição de dióxido de carbono aos epóxidos, um importante processo para a fixação de CO₂. As redes metalorgânicas investigadas foram as resultantes da combinação dos cátions Mg(II), Co(II) e Mn(II) com os ligantes orgânicos 2,5-dihidroxo-benzeno-1,4-dicarboxilato (DOBDC) e 2,5-disulfidril-benzeno-1,4-dicarboxilato (DSBDC), que constituem os materiais denotados como M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).

A tese foi estruturada em oito capítulos, além de referências e apêndices. No Capítulo 1, são indicados a relevância da realização deste trabalho e seus objetivos. Definições e aspectos importantes para compreensão das redes metalorgânicas também são apresentados. No Capítulo 2, são abordados os fundamentos gerais das metodologias teóricas empregadas para a simulação computacional dos materiais e das reações de interesse. No Capítulo 3, é feita uma revisão bibliográfica para o aprofundamento no entendimento da estrutura das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S), além das reações de cianossililação de aldeídos e cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos. Com a descrição aprofundada dos sistemas, deseja-se facilitar a compreensão dos caminhos investigativos executados para a obtenção dos resultados, bem como das discussões e interpretações que justificam as conclusões evidenciadas. Os Capítulos de 1 a 3 compuseram também o relatório que foi apresentado no exame de qualificação. No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos, com discussões a respeito da escolha do nível teórico para a simulação computacional das redes metalorgânicas e a elucidação das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais. No Capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados de adsorção de água nas MOFs investigadas, de modo

que é evidenciado que os níveis teóricos empregados para o estudo dos materiais é adequado para a investigação dos processos de interesse. No Capítulo 6 é exposto o estudo da reação de cianossililação catalisada pelas redes metalorgânicas e no Capítulo 7 é apresentada uma perspectiva sobre o estudo da reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos. No Capítulo 8, são sintetizadas as conclusões da tese. Então, as referências bibliográficas consultadas e analisadas são listadas. Finalmente, nos Apêndices relacionados à cada capítulo são fornecidos resultados e discussões suplementares.

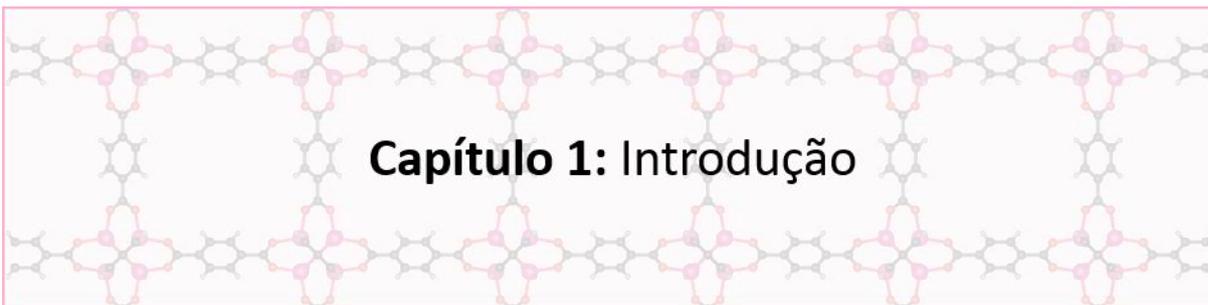
Dois artigos relacionados à esta tese foram publicados. O primeiro^[1] define os níveis teóricos adequados para a investigação das redes metalorgânicas M₂DOBDC e discute suas propriedades estruturais e eletrônicas. O segundo^[2] foi resultado de um convite para publicação em uma edição especial sobre redes metalorgânicas da revista *Polyhedron*. Neste artigo são apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas das M₂DSBDC e comparações com as das M₂DOBDC (M = Mg or Mn). Além disso, também traz os resultados e discussões a respeito da investigação dos sítios ácidos e básicos de Lewis desses materiais atuando como catalisadores na reação de cianossililação de aldeídos.

[1] de Oliveira, A.; de Lima, G. F.; De Abreu, H. A., *Structural and electronic properties of M-MOF-74 (M = Mg, Co or Mn)*. *Chemical Physics Letters*, 2018, 691, 283-290.

[2] de Oliveira, A.; Alves, J. S.; de Lima, G. F.; De Abreu, H. A., *Acidic and basic sites of M₂DEBDC (M = Mg or Mn and E = O or S) acting as catalysts for cyanosilylation of aldehydes*. *Polyhedron*, 2018, 154, 98-107.

O currículo Lattes da autora da tese pode ser consultado no endereço eletrônico:

<http://lattes.cnpq.br/6143634759991676>



Capítulo 1: Introdução

As redes metalorgânicas (do inglês: *Metal-Organic Frameworks* – MOFs) constituem uma classe de materiais que ganhou bastante destaque nas últimas duas décadas, com mais de 70.000 estruturas já reportadas na literatura^[3-7] e 137.000 possibilidades previstas.^[8] As MOFs são sólidos cristalinos e porosos, cuja estrutura é baseada em ligações fortes entre aglomerados metálicos (chamados de nós metálicos) e ligantes orgânicos divergentes (chamados de espaçadores).^[3-6, 9-11] Uma vasta combinação pode ser feita entre os mais variados aglomerados metálicos e ligantes orgânicos divergentes, resultando em materiais com características bastante diversificadas, o que tornam as redes metalorgânicas promissoras para uma grande gama de aplicações, como em estocagem de gases,^[12-17] métodos de separação,^[18-21] sensores,^[22-24] liberação controlada de fármacos^[25-27] e catálise.^[9, 28-31] A previsão e o entendimento das potencialidades de aplicação de uma MOF é altamente dependente da compreensão do seu comportamento ao nível molecular, sendo o tamanho e o ambiente químico dos poros desses materiais determinados pelo tamanho e funcionalidades dos ligantes orgânicos, bem como dos nós metálicos que os constituem.

Os aglomerados metálicos constituintes das MOFs são frequentemente representados por figuras geométricas chamadas de Unidades de Construção Secundária (do inglês: *Secondary Building Units* – SBUs).^[11, 32-34] As SBUs podem ser do tipo finita, como um *paddlewheel*^a, um octaedro e um prisma trigonal (Figura 1.1 (a)), ou então infinita, tal como uma haste de metais que se estende infinitamente ao longo de um eixo (Figura 1.1 (b)). Os ligantes orgânicos mais comuns são o BDC (benzeno-1,4-dicarboxilato), o BTC (benzeno-1,3,5-tricarboxilato) e o DOBDC (2,5-dihidroxo-benzeno-1,4-dicarboxilato) – Figura 1.1 (c). Por exemplo, a combinação do octaedro com o BDC resulta na estrutura da MOF-5^[35] (Figura 1.1 (d)) e a combinação da SBU infinita com o DOBDC resulta na estrutura da MOF-74^[36] (Figura 1.1 (e)).

^a A SBU do tipo *paddlewheel* é representada por um quadrado como figura geométrica, embora a geometria dos grupos carboxilatos coordenados aos metais do aglomerado metálico seja semelhante à uma roda de pás.

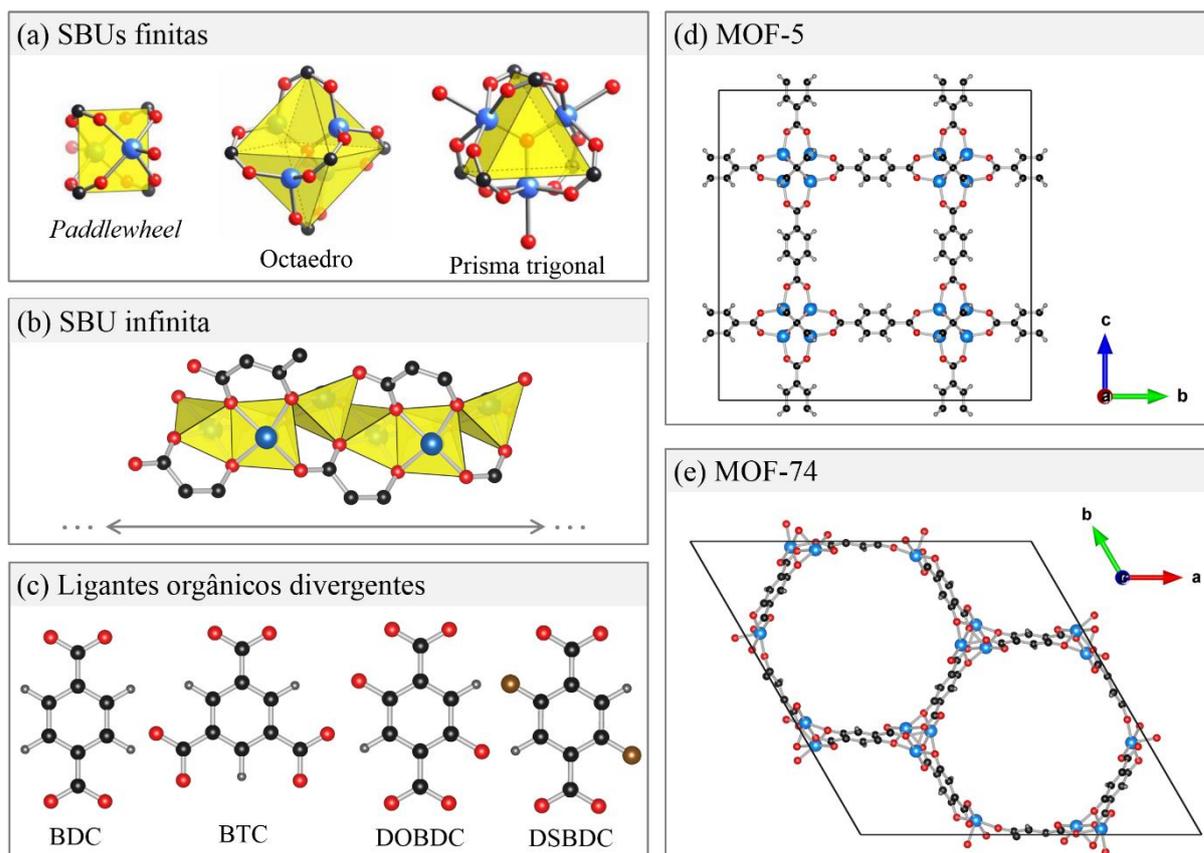


Figura 1.1. As MOFs e suas unidades constituintes. (a) SBUs finitas, retiradas de Rowsell *et al.*^[10] (b) SBU infinita. (c) Ligantes orgânicos divergentes. A combinação do octaedro com o BDC resulta na estrutura da MOF-5 (d) e a combinação da SBU infinita com o DOBDC resulta na estrutura da MOF-74 (e). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), íon metálico (azul), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC), em uma recomendação provisória, sugere que a nomenclatura das MOFs baseada no local ou grupo de pesquisa que realizou a síntese do material seja mantida até que se estabeleça uma nomenclatura sistemática.^[37] Assim, as MOFs sintetizadas pelo grupo do professor Omar M. Yaghi (pioneiro em trabalhos com estes materiais) são designadas pelo acrônimo MOF seguido por um número, sendo o átomo metálico que constitui a estrutura dado como prefixo da designação, como em Zn-MOF-74.^[38] As MOFs preparadas pelo grupo de pesquisa do professor Helmer Fjellvåg são designadas pelo acrônimo CPO (do inglês: *Coordination Polymer of Oslo*) seguido de um número e posteriormente do átomo metálico que constitui o material, como em CPO-27-Co.^[36] Outros exemplos de acrônimos^b utilizados para a designação desses materiais são MIL, HKUST, CUK, NU e

^b Os acrônimos referem-se a: MIL (*Matériaux de L'Institut Lavoisier*), HKUST (*Hong-Kong University of Science and Technology*), CUK (*Cambridge University*), NU (*Nottingham University*) e DUT (*Dresden University Technology*).

DUT.^[16, 39] Outra forma de designação das MOFs, também sugerida pela IUPAC e frequentemente encontrada na literatura, consiste na representação dos metais e dos ligantes que constituem os sólidos em suas respectivas proporções da fórmula molecular.^[31, 37, 40] Neste segundo tipo de designação, a Zn-MOF-5 é designada de ZnBDC, enquanto as MOFs Zn-MOF-74 e CPO-27-Co são designadas como Zn₂DOBDC e Co₂DOBDC, respectivamente.

A possibilidade de variar o tamanho dos poros e a natureza das estruturas das MOFs, sem alterar sua topologia básica, deu origem à metodologia chamada de química reticular, que consiste em sínteses cujo objetivo é conectar blocos de construção moleculares para formação de estruturas pré-determinadas.^[32, 34, 41, 42] Por exemplo, a MOF-74 (Figura 1.1 (e)) pode ser utilizada como base para a preparação de outras MOFs. A partir da combinação da SBU infinita (Figura 1.1 (b)) com ligantes orgânicos maiores, obtêm-se novos materiais com poros mais largos baseados na mesma topologia, o que dá origem à série isorreticular chamada de IRMOF-74 (Figura 1.2).^[43] Deng *et al.*^[43] mostraram ser possível a inclusão da vitamina B12 e da proteína mioglobina nos canais de algumas das MOFs dessa série, indicando seu potencial para uso em medicina.

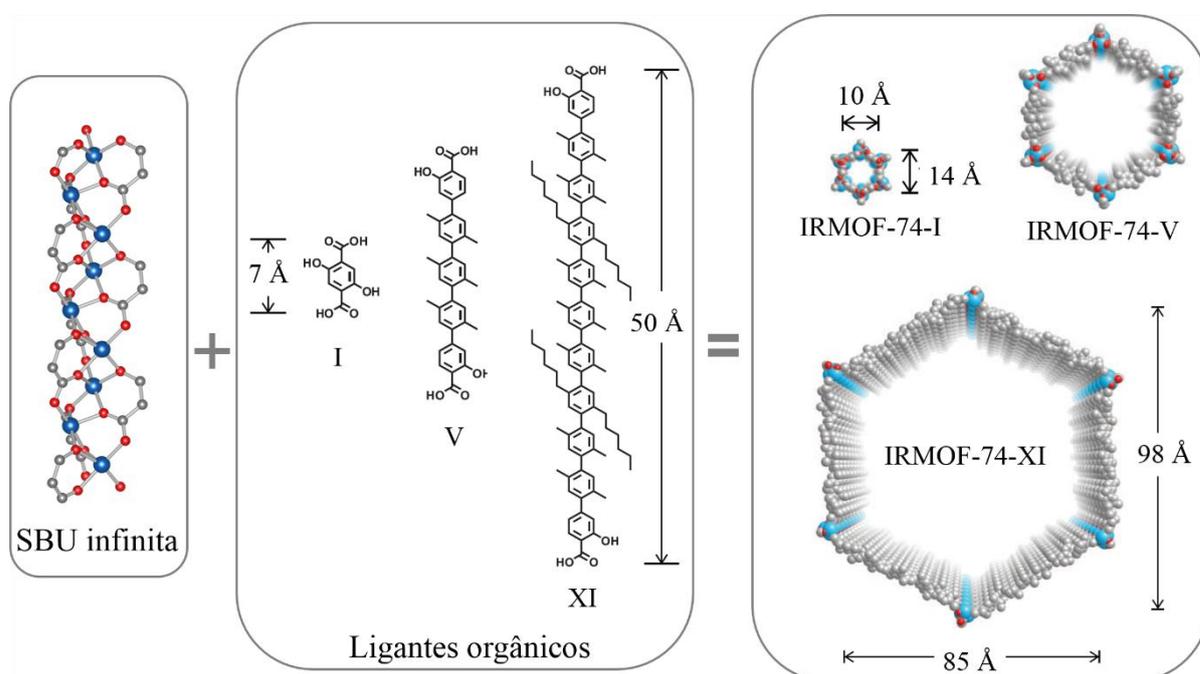


Figura 1.2. Alguns exemplos de MOFs da série isorreticular IRMOF-74. Os ligantes orgânicos e os canais das MOFs foram retirados de Deng *et al.*^[43] Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (cinza) e íon metálico (azul).

A preparação de MOFs baseadas em topologias já conhecidas por meio da substituição do ligante orgânico original por um ou mais ligantes que apresentam outros grupos funcionais, em proporções variadas, também é factível. Esses sólidos são designados de MTV-MOFs, em

que MTV refere-se à multivariabilidade de funções químicas presentes nos espaçadores orgânicos.^[44] Esse tipo de estratégia torna possível a preparação de materiais com propriedades melhoradas como, por exemplo, aumento de 84% na capacidade de estocagem de hidrogênio da MTV-MOF-5-AHI (Figura 1.3) em relação à MOF-5 (Figura 1.1 (d)).^[44]

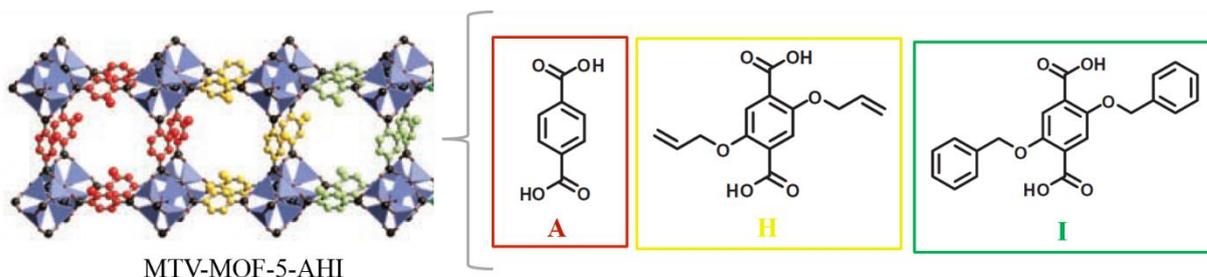


Figura 1.3. Estrutura ilustrativa para a MTV-MOF-5-AHI e dos ligantes A, H e I presentes em sua constituição. Figura modificada de Deng *et al.*^[44]

Similarmente, os cátions constituintes dos aglomerados metálicos podem ser variados. Assim, uma mesma topologia de MOF pode ser obtida com diferentes cátions metálicos, o que dá origem às séries isomórficas como, por exemplo, a M-MOF-74 (ou M₂DOBDC), em que M pode ser Zn,^[38] Co,^[36] Mg,^[45] Cu,^[46] Mn,^[47] Ni,^[48] Fe,^[49] e Cd.^[50] Mais de um cátion também pode ser incorporado dentro de uma única estrutura, levando à formação das MM-MOFs, em que MM refere-se a metais misturados (do inglês: *Mixed-Metals*). Wang *et al.*^[51] reportaram a síntese das MM-MOF-74 com até dez diferentes metais divalentes em uma única rede. Jiao *et al.*^[52] mostraram que a estabilidade em água dos materiais Mg,Ni-MOF-74 e Mg,Co-MOF-74 pode ser ajustada pelo controle das proporções na rede de Mg/Ni e Mg/Co, respectivamente.

Modificações pós-sintéticas^[53] podem ser realizadas tanto nas SBUs quanto nos ligantes orgânicos desses materiais, bem como a introdução de nanopartículas^[54] em seus poros. Este último processo dá origem aos materiais chamados de NP@MOF, em que NP refere-se a nanopartículas. Labari *et al.*^[55] modificaram a Ni-MOF-74 por meio da ligação dos anéis aromáticos dos conectores orgânicos da MOF com o composto organometálico tetracarbonilmolibdênio(0) – [Mo(CO)₄] – permitindo a preparação de um catalisador eficiente para a hidrodessulfurização de derivados do petróleo. Chen *et al.*^[56] encapsularam uma liga de ródio e níquel na Ni-MOF-74 e mostraram que o sólido resultante apresentou aumento da atividade catalítica para hidrogenação seletiva de alquinos para o alqueno *cis* em relação às nanopartículas e à MOF separadamente. Além disso, mostraram também que o catalisador sólido poderia ser recuperado de modo magnético, com o emprego de um ímã.

As MOFs, por serem sólidos cristalinos altamente porosos constituídos por nós inorgânicos e espaçadores orgânicos bem caracterizados, podem combinar as qualidades de

catalisadores heterogêneos^[57, 58] – facilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores – com as dos catalisadores homogêneos^[29, 31, 57] – alta eficiência, seletividade, controle e condições moderadas de reação. No entanto, estudos relacionados ao potencial catalítico das MOFs ainda são incipientes na literatura.^[9, 28, 57, 59] Ademais, toda a versatilidade estrutural desses materiais pode levar ao planejamento de catalisadores com comportamentos observados em enzimas, o que proporcionaria processos sintéticos mais eficientes.^[57]

Os catalisadores foram descobertos e desenvolvidos devido à necessidade de utilização de produtos – tais como agroquímicos, fármacos, combustíveis e outros compostos químicos – em quantidades suficientes a um custo razoável.^[60] Atualmente, mais de 90% de toda a indústria química faz uso de catalisadores^[60] e um dos maiores desafios relacionados ao planejamento, preparação e otimização de novos materiais catalíticos é o entendimento, ao nível molecular, dos processos catalisados.^[57] Estudos nesta área envolvendo as MOFs são bastante promissores, porque a compreensão dos mecanismos de reação, da geometria dos estados de transição e da etapa determinante dos processos podem auxiliar no planejamento e síntese de sólidos com sítios ativos que proporcionem maior eficiência ao propósito de uso.^[57]

O entendimento ao nível molecular da interação da água com as redes metalorgânicas M₂DOBDC permitiu que fosse sugerido um novo material com maior estabilidade à umidade,^[61, 62] o que confirma a importância e a necessidade dos estudos teóricos de mecanismos de reação para o planejamento e síntese de materiais com características otimizadas. Tan *et al.*,^[61] com o auxílio de cálculos teóricos, propuseram um mecanismo de dissociação da água catalisado pela MOF M₂DOBDC, o qual justifica a baixa estabilidade do material em ambiente úmido e temperaturas maiores do que 150 °C. Posteriormente, Zaluaga *et al.*^[62] indicaram uma modificação no espaçador da MOF para melhorar sua estabilidade à umidade, fundamentada na compreensão do papel catalítico da rede metalorgânica M₂DOBDC para a reação de dissociação da água. A modificação sugerida consiste na substituição dos grupos fenolatos por grupos tiofenolatos na estrutura do material, por meio da substituição do ligante DOBDC pelo ligante 2,5-disulfidril-benzeno-1,4-dicarboxilato (DSBDC – Figura 1.1 (c)), resultando nas MOFs do tipo M₂DSBDC. Desse modo, os autores estimaram, também por meio de cálculos teóricos, que essa modificação torna o processo de dissociação da água cineticamente menos favorável por um fator de 10⁷ vezes.

As MOFs M₂DOBDC já foram testadas experimentalmente como catalisadores em algumas reações, tais como: hidrodessulfurização de derivados do petróleo,^[55] cicloadição de CO₂ aos epóxidos,^[63-65] oxidação de cicloexeno,^[66] desidrogenação de boranos de amônia,^[67, 68] hidroxilação de fenol,^[69] cianossililação de aldeídos,^[70] oxidação do estireno,^[70]

condensação de Knoevenagel,^[71] adição de Michael^[71], acilação de Friedel-Crafts,^[72] expansão de anel,^[73] oxidação de ligação C-H benzílica,^[74] eterificação de ligação C-H *sp*²,^[75] ligação cruzada de fenóis com haletos de arila,^[76] arilação de azóis,^[77] aminação oxidativa de ligação C-H *sp*³,^[78] hidroacilação de alcinos^[79] e oxidação aeróbica de álcoois.^[80] Estudos teóricos dos mecanismos envolvidos nesses processos catalisados foram realizados apenas para a condensação de Knoevenagel e para a adição de Michael.^[71] Por isso, este tipo de estudo, o qual permite a obtenção de informações ao nível molecular dos processos catalisados pela M₂DOBDC, carece de atenção científica. Uma compreensão dos fatores estruturais que tornam esse material um bom catalisador para as reações já investigadas experimentalmente e que são de grande interesse em química sintética faz-se necessária.

A cianossililação de aldeídos (Figura 1.4) proporciona uma rota conveniente para a obtenção das cianoidrinas, as quais são intermediários bastante versáteis para a preparação de diversos compostos de interesse industrial, bem como para a síntese de fármacos e agroquímicos.^[81-89] A utilização de catalisadores para essa reação oferece vantagens ambientais importantes na preparação das cianoidrinas de interesse, pois orientam a reação no sentido dos produtos desejados e limitam a produção de subprodutos indesejáveis.^[57, 58, 60, 90] Além disso, o conhecimento de catalisadores heterogêneos com poros acessíveis a moléculas volumosas, tais como as de interesse biológico, ainda é limitado.^[81, 82, 88] O papel desempenhado por sítios ácidos e básicos de Lewis em sistemas catalisados para cianossililação de aldeídos é bem conhecido, de modo que essa reação é frequentemente empregada para avaliação da propriedade catalítica de novos materiais.^[70, 91]

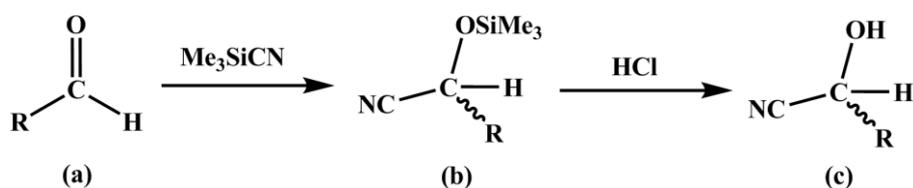


Figura 1.4. Adição de cianeto de trimetil-silano (Me₃SiCN, em que Me é o grupo metila) a aldeídos (a), para a formação do éter de trimetil-silano (b). Em seguida, hidrólise ácida com ácido clorídrico (HCl) para a obtenção da cianoidrina (c).

Outra reação de grande interesse é a cicloadição de dióxido de carbono aos epóxidos (Figura 1.5). Devido à natureza inerte do CO₂, são necessários eficientes catalisadores para que o processo ocorra.^[63-65] Contudo, um catalisador ideal ainda é um desafio.^[63, 92] O maior interesse ambiental nessa reação é a possibilidade de captura do CO₂ gasoso e sua fixação, pois esse gás é acumulado na atmosfera devido, principalmente, à queima de combustíveis fósseis^[93] contribuindo para o aquecimento global.^[94, 95] Além disso, o CO₂ é um bloco de construção de

apenas um átomo de carbono muito atrativo em síntese orgânica e a cicloadição de CO₂ aos epóxidos leva à obtenção de carbonatos cíclicos que apresentam grande valor como monômeros; intermediários na síntese de fármacos e em química fina; como solventes polares apróticos e em aplicações biomédicas.^[63]

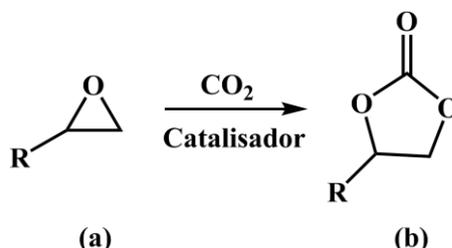


Figura 1.5. Cicloadição de dióxido de carbono aos epóxidos (a) para a formação de carbonatos cíclicos (b) em um processo catalisado.

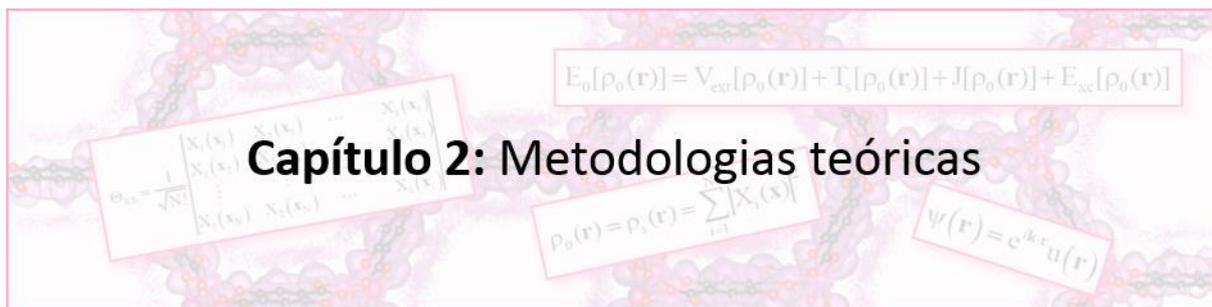
A necessidade de compreensão ao nível molecular da atuação das MOFs em processos catalíticos, além da importância sintética e ambiental em se preparar catalisadores apropriados e eficientes para as reações de cianossililação de aldeídos e cicloadição de CO₂ aos epóxidos, indica a grande relevância em se realizar estudos teóricos com propostas de mecanismos de reação nos estudos destes dois processos utilizando-se MOFs como catalisadores. Neste contexto, a M₂DOBDC é uma ótima candidata a ser investigada, uma vez que suas propriedades catalíticas para ambas as reações já foram observadas,^[63-65, 70] além de apresentar elevada estabilidade química e térmica em relação a outras MOFs.^[96] Existem ainda as redes metalorgânicas do tipo M₂DSBDC, com estabilidade à umidade superior e que permitiriam não só a avaliação da influência da natureza dos cátions metálicos que constituem ambas as classes de materiais, como também a substituição de uma base dura (fenolato) por uma base macia (tiofenolato) nos processos catalisados. O objetivo desta tese é avaliar, ao nível molecular, as propriedades catalíticas das M₂DEBDC para a reação de cianossililação de aldeídos, por meio de simulações computacionais. Assim, elucidar características relevantes dessa classe de materiais que devem ser consideradas para o planejamento de novas MOFs, mais eficientes para a preparação das cianoidrinas, além de se obter informações relevantes sobre a natureza de sítios ácidos e básicos de Lewis desses sólidos. A reação de cicloadição de dióxido de carbono aos epóxidos é apresentada como uma perspectiva de estudo que pode contribuir para a síntese de redes metalorgânicas com propriedades otimizadas para a fixação de CO₂.

1.1. Objetivo geral

Compreender a influência dos sítios ácidos e básicos de Lewis das redes metalorgânicas M₂DEBDC na reação de cianossililação de aldeídos catalisada por estes materiais.

1.2. Objetivos específicos

- 1.2.1.** Determinar protocolos adequados para simulação computacional das redes metalorgânicas M_2DEBDC ;
- 1.2.2.** Identificar os fatores estruturais e eletrônicos importantes dos sólidos M_2DEBDC para o desempenho como catalisador destes materiais na reação de cianossililação de aldeídos;
- 1.2.3.** Verificar a influência da natureza do íon metálico que compõe as MOFs M_2DEBDC para a reação de interesse catalisada por estes materiais;
- 1.2.4.** Verificar a influência dos grupos fenolatos nas redes metalorgânicas M_2DOBDC e dos tiofenolatos nas M_2DSBDC para o processo de cianossililação de aldeídos;
- 1.2.5.** Identificar fatores eletrônicos e estéreos dos substratos que influenciem o processo;
- 1.2.6.** Determinar características moleculares importantes a serem consideradas no planejamento de redes metalorgânicas como catalisadores de alta eficiência para a reação de cianossililação de aldeídos;
- 1.2.7.** Indicar os sítios preferenciais de adsorção dos reagentes envolvidos na reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos nas redes metalorgânicas M_2DEBDC ;
- 1.2.8.** Apresentar, como perspectiva de desenvolvimento da área, a identificação dos fatores estruturais relevantes para o planejamento de MOFs como catalisadores eficientes para o processo de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos.



Neste capítulo é feita uma abordagem das ideias gerais dos fundamentos teóricos empregados em química quântica para a realização de simulações computacionais. Os tratamentos matemáticos aprofundados das metodologias podem ser consultados nas referências citadas no decorrer deste texto. As simulações computacionais dos átomos, das moléculas, dos aglomerados, dos sistemas biológicos e dos sólidos permitem que informações importantes sejam obtidas, as quais podem auxiliar na interpretação de observações experimentais. Além disso, esse tipo de estudo pode ainda ser utilizado com o objetivo preditivo, uma vez que é possível o cálculo de propriedades físico-químicas com elevada precisão. Assim, as simulações computacionais são bastante empregadas como ferramenta colaborativa na preparação de novas moléculas e sólidos com propriedades ajustadas para aplicações tecnológicas mais eficientes. Neste trabalho, a ferramenta é utilizada para compreensão ao nível molecular das redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S) e da atuação destes sólidos como catalisadores nas reações de cianossilação de aldeídos e cicloadição de CO_2 a epóxidos. Por isso, é importante o conhecimento das metodologias teóricas que permitem a obtenção de resultados com exatidão adequada e das que podem auxiliar na obtenção de informações relevantes dos sistemas de interesse.

2.1. VARIÁVEIS BÁSICAS: FUNÇÃO DE ONDA E DENSIDADE ELETRÔNICA

A descrição de átomos, moléculas, aglomerados, sólidos e outros sistemas eletrônicos por meio da mecânica quântica é feita empregando-se a função de onda ou a densidade eletrônica como variável básica das equações a serem resolvidas.^[97-99] As metodologias baseadas no primeiro tipo de variável compõem a Teoria da Função de Onda (do inglês: *Wave Function Theory* – WFT) e as baseadas no segundo tipo compõem a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: *Density Functional Theory* – DFT).^[100, 101] Existem diferentes níveis de aproximações na WFT^[102] para resolução de problemas multieletrônicos como, por exemplo, método de Hartree-Fock^[103, 104] (HF), métodos de perturbação^{c[105]} (MP2, MP3 e outros),

^c Exemplos de métodos de perturbação são os de Møller-Plesset de segunda (MP2) e terceira (MP3) ordem.

métodos de interação de configuração^{d[106]} (CI, SDCI, DCI e outros) e métodos de *coupled cluster*^{e[102]} (CC, CCSD, CCD e outros). Diferentes níveis de aproximações também são empregados na DFT^[107, 108] na tentativa de obtenção do resultado mais próximo possível do problema de estrutura eletrônica exato. Além disso, é possível demonstrar para ambas as teorias que a solução exata existe, embora ocorram dificuldades práticas em sua determinação.^[109, 110] Na WFT a dificuldade é proveniente do impedimento de se resolver as equações matemáticas, por levarem a um elevado custo computacional. No caso da DFT, a dificuldade resulta do desconhecimento do funcional da densidade exato, uma vez que a resolução das equações é mais simples.^[101, 109-111]

O primeiro método da WFT amplamente utilizado foi o de HF.^[103, 104] Esse método aproxima a função de onda como um determinante único de Slater^[112] para a resolução da equação de Schrödinger^[113] e não descreve corretamente a correlação entre os elétrons, pois apenas uma fração dessa correlação é considerada por meio do operador de troca. Por isso, na tentativa de melhor contabilizar esse efeito, surgem as demais metodologias WFT, as quais utilizam mais de um determinante para composição da função de onda. Contudo, essa melhoria na descrição da correlação entre os elétrons ocorre com um aumento considerável do custo computacional, o que torna proibitivo o estudo de sistemas com mais de 20 átomos.^[97] Embora seja uma contribuição pequena para os sistemas, a correlação eletrônica é muito importante para a descrição de problemas de interesse químico. Por outro lado, na DFT, as principais e maioria das metodologias empregam apenas um determinante na resolução de suas equações e conseguem descrever com elevada precisão sistemas com até 200 átomos com custo computacional razoável.^[97] Por isso, a DFT ganhou bastante destaque nas últimas décadas para a descrição de problemas de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos.^[100]

2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A densidade eletrônica como variável básica para o estudo de sólidos é empregada pelos físicos desde 1900, quando Drude descreveu os elétrons dos metais como um gás de elétrons livres, com densidade eletrônica uniforme fazendo uso da teoria cinética dos gases.^[114, 115] Isso foi feito apenas três anos após a descoberta dos elétrons por Thomson.^[116] Drude desprezou as interações elétron-elétron e elétron-íon, mas conseguiu estimar propriedades relacionadas à

^d Exemplos de métodos de Configuração de Interação (CI) são: SDCI (*Singly and Doubly excited Configuration Interaction*) e DCI (*Doubly excited Configuration Interaction*).

^e Exemplos de métodos de *Coupled Cluster* (CC) são: CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*) e CCD (*Coupled Cluster Doubles*).

condutividade térmica e elétrica dos metais, com algumas das falhas do modelo sendo corrigidas apenas em 1927 por Sommerfeld.^[115, 117] As correções foram possíveis devido à descrição da distribuição da velocidade eletrônica pela distribuição quântica de Fermi-Dirac,^[118, 119] no lugar da distribuição clássica de Maxwell-Boltzman, inicialmente utilizada por Drude. As deficiências remanescentes na teoria de Sommerfeld para descrição de sólidos ocorrem devido à negligência das interações elétron-elétron e elétron-íon.^[115] Ainda em 1927, Thomas^[120] e Fermi,^[121] de modo independente, obtiveram uma expressão para a energia total de um gás homogêneo de elétrons tratando a energia cinética de modo quanto-estatística, incluindo tais interações. Em 1930, logo após o desenvolvimento do método de HF, Dirac adiciona às expressões de Thomas e Fermi a energia de troca para um gás de elétrons expressa como um funcional da densidade eletrônica.^[122]

Todos os avanços iniciais obtidos por meio do emprego da densidade eletrônica como variável básica para a descrição de sólidos a indicaram como uma variável promissora para o estudo desse tipo de sistema. Além disso, a densidade eletrônica é um observável que pode ser medido experimentalmente por difração de raios X, diferentemente da função de onda empregada nos métodos WFT, o que a torna bastante atrativa.^[107] Contudo, os fundamentos básicos da DFT foram estabelecidos apenas em 1964 por Honhenberg e Kohn (HK),^[123] por meio de dois teoremas que provam que a densidade eletrônica pode ser utilizada para a descrição exata de problemas de estrutura eletrônica, possibilitando a determinação de todas as propriedades dos sistemas. Outra vantagem seria a de que, por meio da DFT, em princípio, a dimensionalidade do problema multieletrônico também seria reduzida em comparação com métodos WFT, uma vez que com a utilização da função de onda necessita-se de $4N$ coordenadas (em que N é o número de elétrons do sistema) a serem consideradas, sendo $3N$ coordenadas espaciais e $1N$ coordenadas de spin. Enquanto que com a utilização da densidade eletrônica, em princípio, apenas três coordenadas espaciais deveriam ser consideradas.^[107]

Os teoremas de HK provam que a DFT é uma teoria exata, mas nada dizem a respeito da sua implementação para simulação de problemas eletrônicos. A metodologia que obteve maior sucesso para esse propósito foi a sugerida por Kohn e Sham em 1965,^[124] a qual permitiu a aplicação prática da densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) como variável básica no estudo de sistemas eletrônicos moleculares.^[101]

2.2.1. Fundamentos

Os dois teoremas de Honhenberg e Kohn (HK)^[123] estabelecem os fundamentos básicos da DFT. O primeiro teorema estabelece, por meio de prova por contradição, que o potencial

externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental ($\rho_0(\mathbf{r})$), além de uma constante aditiva. Dessa maneira, garante que a energia do estado fundamental do sistema eletrônico ($E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$) pode ser escrita como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, como expresso pela equação (2.2.1), na qual os argumentos de uma função encontram-se entre parênteses e os argumentos de um funcional entre colchetes.

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})] + T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.1)$$

Os funcionais $V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})]$, $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ determinam a energia de atração elétron-núcleo, a energia cinética eletrônica e a energia de repulsão elétron-elétron, respectivamente. Os funcionais $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ são universais, completamente independentes do sistema. Por outro lado, $V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})]$, é dependente do sistema e determinado pelo número de elétrons, das coordenadas nucleares e do número atômico dos núcleos.

O segundo teorema de HK, por meio do princípio variacional,^[125] afirma que a energia do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica do estado fundamental exata, ou seja, $E[\rho_{\text{tent}}(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$, em que $\rho_{\text{tent}}(\mathbf{r})$ é uma densidade eletrônica tentativa para o problema.

O funcional da equação (2.2.1) pode ser reescrito como na equação (2.2.2), em que $F_{\text{HK}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é um funcional universal desconhecido, denominado de funcional de HK (equação (2.2.3)). A maior complexidade no problema de muitos elétrons abordado via DFT consiste na determinação desse funcional por não apresentar uma forma analítica conhecida. No entanto, pode-se explicitar as contribuições conhecidas para esse funcional, o que equivale a explicitar as frações conhecidas de $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})]$.

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})] + F_{\text{HK}}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.2)$$

$$F_{\text{HK}}[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.3)$$

A fração conhecida de $V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é o funcional clássico de repulsão eletrônica, representado por $J[\rho_0(\mathbf{r})]$. O restante pode ser expresso como um funcional não clássico ($E_{\text{ncl}}[\rho_0(\mathbf{r})]$), que leva em consideração os efeitos quânticos de troca e correlação entre os elétrons, além da correção para autointeração eletrônica. Assim, $V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ pode ser calculado como expresso pela equação (2.2.4).

$$V_{\text{ee}}[\rho_0(\mathbf{r})] = J[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho_0(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.4)$$

Uma maneira de explicitar a fração conhecida de $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ é escrevê-la em termos da energia cinética de um sistema não interagente de elétrons ($T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$) cuja forma é conhecida.

A fração restante ($T_c[\rho_0(\mathbf{r})]$) corresponde à diferença de energia cinética total do sistema eletrônico real interagente e o sistema não interagente de elétrons. De modo que $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ pode ser escrito como na equação (2.2.5).

$$T[\rho_0(\mathbf{r})] = T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + T_c[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.5)$$

Assim, o funcional de HK é reescrito (equação (2.2.6)) em termos das frações conhecidas ($T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $J[\rho_0(\mathbf{r})]$) e desconhecidas ($T_c[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $E_{\text{ncl}}[\rho_0(\mathbf{r})]$), em que os termos desconhecidos são somados para comporem o funcional de troca e correlação ($E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]$). Este último funcional (equação (2.2.7)) é responsável por contabilizar todos os efeitos que apresentam formas não conhecidas exatamente, tais como energia de troca, energia de correlação, correção para autointeração eletrônica e a fração desconhecida da energia cinética do sistema eletrônico real interagente.

$$F_{\text{HK}}[\rho_0(\mathbf{r})] = T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.6)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] = T_c[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.7)$$

Kohn e Sham (KS)^[124] estabeleceram um caminho que permitiu resolver essas equações e calcular a energia total do sistema. Na metodologia de KS, a densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem ($\rho_0(\mathbf{r})$) é gerada a partir da solução de um problema auxiliar de um sistema de elétrons que não interagem, sendo este último definido de modo a fornecer a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente (equação (2.2.8)). Como variável básica do sistema não interagente de elétrons é utilizado um determinante de Slater (neste contexto chamado de determinante de KS, equação (2.2.9)), no qual os spin-orbitais ($X(\mathbf{x})$) são chamados de orbitais de KS e permitem o cálculo da densidade eletrônica do sistema não interagente ($\rho_s(\mathbf{r})$).

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |X_i(\mathbf{x})|^2 \quad (2.2.8)$$

$$\Theta_{\text{KS}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(\mathbf{x}_1) & X_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & X_N(\mathbf{x}_1) \\ X_1(\mathbf{x}_2) & X_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & X_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(\mathbf{x}_N) & X_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & X_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.9)$$

O funcional $T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$ é calculado em termos da energia cinética exata para um problema de férmions não interagentes (equação (2.2.10), empregando-se a notação *Bra* e *Ket*^[99, 102]) por meio da qual a maior fração da energia cinética do sistema interagente é contabilizada na metodologia de KS.

$$T_s[\rho_0(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle X_i(\mathbf{x}) | \nabla^2 | X_i(\mathbf{x}) \rangle \quad (2.2.10)$$

Assim, a energia total do sistema interagente pode ser calculada em termos dos funcionais de forma conhecida ($T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$, $J[\rho_0(\mathbf{r})]$ e $V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})]$) e do funcional de forma desconhecida ($E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]$) como expresso pela equação (2.2.11).

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})] + T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.2.11)$$

Embora o formalismo de KS seja exato, a expressão exata do funcional de troca e correlação não é conhecida. Então, na prática, as equações são resolvidas de modo a calcular tanto quanto possível as frações de contribuição para energia por meio das expressões conhecidas para um sistema de elétrons não interagentes. A fração cuja descrição matemática é desconhecida é aproximada por meio do funcional de troca e correlação. O sucesso em se resolver um problema de estrutura eletrônica por meio da DFT, empregando-se a metodologia de KS, está baseada na expressão adequada do funcional $E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]$, o qual deve conter todas as informações necessárias para a correta descrição do problema de estrutura eletrônica.^[107, 126]

Para a resolução do sistema não interagente auxiliar utilizado na metodologia de KS é empregado um determinante de Slater. De modo que a dimensionalidade do problema DFT por meio dessa metodologia passa a ser igual a $4N$ (como nos métodos WFT) e não igual a três, como sugerido inicialmente para o tratamento do sistema por meio da utilização da densidade eletrônica, a qual é completamente descrita em três dimensões no espaço real. Algumas metodologias foram desenvolvidas na tentativa de manter igual a três a dimensionalidade do problema DFT. Essas metodologias são chamadas em inglês de *orbital free DFT*.^[127] Contudo, embora haja progressos nessa área, esse tipo de metodologia é apropriado para o tratamento de poucas classes de problemas, tais como sistemas de muitos átomos metálicos, e permanece menos preciso do que a metodologia de KS para DFT.^[101, 128]

As equações da metodologia de KS para DFT são resolvidas de modo iterativo (assim como as equações da WFT), isto é, por um procedimento que gera uma sequência de soluções aproximadas que melhoram a cada iteração executada, em que o algoritmo no contexto da química quântica é designado de método do Campo Autoconsistente (do inglês: *Self-Consistent-Field* – SCF).^[99, 129-131] A solução final é obtida dentro de um critério de convergência, que para o caso da metodologia em discussão é a de que uma pequena melhora dos orbitais de KS não afete, dentro de um parâmetro pré-estabelecido, o valor calculado para a energia eletrônica do sistema.

Embora o determinante de KS não apresente o mesmo significado físico do determinante de Slater na WFT, ou seja, não é a função de onda associada do problema

eletrônico, Janak^[132] demonstrou, pela primeira vez em 1978, que o potencial de ionização (ou função trabalho, no caso de sólidos) – I , equação (2.2.12) – e a afinidade eletrônica – A , equação (2.2.13) – podem ser determinados a partir das energias dos orbitais de KS exatos. Assim, por meio da DFT, em princípio, é possível estimar propriedades importantes, tal como o *band gap* (E_{gap}) dos sólidos semicondutores, que corresponde à diferença de energia entre o nível desocupado menos energético e o nível ocupado mais energético do sistema. Esse *gap* de energia pode ser calculado como na equação (2.2.14), em que E_N é a energia do sistema neutro, E_{N-1} é a energia do sistema após a subtração de um elétron do sistema e E_{N+1} é a energia do sistema após a adição de um elétron.

$$I = E_{N-1} - E_N \quad (2.2.12)$$

$$A = E_N - E_{N+1} \quad (2.2.13)$$

$$E_{gap} = I - A = E_{N-1} + E_{N+1} - 2E_N \quad (2.2.14)$$

A descrição de sistemas eletrônicos por meio da DFT pela metodologia de KS ganhou destaque a partir de 1990, quando funcionais de troca e correlação apropriados foram propostos.^[133, 134]

2.2.2. Funcionais de troca e correlação

No formalismo de KS para a DFT, o funcional de troca e correlação ($E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$) é a fração do funcional da energia total do sistema eletrônico (equação (2.2.10)) responsável por contabilizar os efeitos não clássicos da interação eletrônica, que são os termos de troca, correlação e autointeração eletrônica, além da fração desconhecida da energia cinética do sistema eletrônico real interagente de elétrons. A forma analítica exata do funcional $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ não é conhecida e não se sabe como melhorar cada vez mais um funcional para a obtenção do funcional exato. Por isso, funcionais aproximados são utilizados na prática. Os funcionais de troca e correlação devem satisfazer algumas relações exatas, as quais quando impostas aos funcionais aproximados levam à uma melhoria significativa desses funcionais.^[107, 108, 126] A abordagem de um problema via DFT leva, invariavelmente, à escolha de um funcional de troca e correlação.

Das contribuições não clássicas da interação eletrônica, o termo de troca pode ser associado à correlação entre elétrons de spins paralelos.^[102] Na WFT o operador de troca surge do requerimento de antissimetria da função de onda associada ao conjunto de partículas Fermiônicas (resultado do princípio da indistinguibilidade de Férmions), o que indica que a descrição dessa interação também deve ser considerada em DFT, a qual corresponde à maior

fração do funcional de troca e correlação.^[107, 134] É interessante reconhecer dois tipos de efeitos de correlação eletrônica. Um deles é chamado de correlação estática ou local e o outro de correlação dinâmica ou não local. O primeiro tipo depende de um determinado ponto do sistema, enquanto o segundo depende de grandezas avaliadas simultaneamente em diferentes pontos do espaço.^[101] Uma contribuição importante de correlação local ocorre quando no sistema estudado há a presença de átomos com orbitais semipreenchidos, a qual é designada também de correlação forte.^[135, 136] Por outro lado, a contribuição de troca para $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é um tipo de correlação não local.^[111] Um outro exemplo de correlação não local são as interações de van der Waals, as quais são fenômenos quânticos de interação eletrônica que ocorrem em distâncias maiores do que de ligações químicas e que decaem rapidamente com a distância.^[137] Para que um funcional de troca e correlação seja o mais universal possível, isto é, mais próximo do funcional $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ exato, ele deve ser capaz de descrever tanto quanto possível todas as contribuições para a energia eletrônica total cujas expressões matemáticas não são conhecidas. Desse modo, este funcional poderá ser utilizado para a simulação da maior parte dos problemas de interesse de físicos e químicos.^[101]

Os funcionais de troca e correlação podem ser dispostos em diferentes classes. A primeira classe de funcionais desenvolvidos é chamada de Aproximação da Densidade Local (do inglês: *Local Density Approximation* – LDA). Nessa classe, as contribuições de troca e correlação do funcional $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ são dependentes somente da densidade eletrônica do sistema (equação (2.2.15)).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_0(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.2.15)$$

Em que $\varepsilon_{xc}(\rho_0(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás uniforme (ou homogêneo) de elétrons e pode ser dividida nas contribuições de troca ($\varepsilon_x(\rho_0(\mathbf{r}))$) e correlação ($\varepsilon_c(\rho_0(\mathbf{r}))$) como indicado na equação (2.2.16).

$$\varepsilon_{xc}(\rho_0(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho_0(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho_0(\mathbf{r})) \quad (2.2.16)$$

Além disso, a contribuição de troca é calculada por meio da expressão exata obtida para descrição de um gás homogêneo de elétrons (equações (2.2.17) e (2.2.18)), a qual foi deduzida por Bloch e Dirac em 1930,^[122, 138] sendo frequentemente designada de funcional de troca de Slater.^[107] Dentro dessa aproximação, quando se considera a densidade eletrônica total em termos da densidade eletrônica dos elétrons de spin *up* e spin *down*, o funcional é do tipo Aproximação da Densidade de Spin Local (do inglês: *Local Spin-Density Approximation* – LSDA). Um exemplo de um funcional de troca e correlação dessa classe é o SVWN.^[139]

$$\varepsilon_x(\rho_0(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} (\rho_0(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (2.2.17)$$

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho_0(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int (\rho_0(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.2.18)$$

A maior parte dos problemas de interesse físicos e químicos envolvem sistemas cuja densidade eletrônica usualmente não é uniforme, tais como átomos, moléculas e sólidos. Uma maneira de se incluir uma melhora na descrição desse tipo de sistema é feito por meio da introdução de informações a respeito do gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho(\mathbf{r})$). A maneira bem-sucedida de incluir essa informação deu origem aos funcionais de troca e correlação do tipo Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês: *Generalized Gradient Approximation* – GGA). Exemplos de funcionais dessa classe são PW91,^[140] PBE^[141] e BLYP.^[142, 143] Uma maneira de melhorar os funcionais GGA é por meio da inclusão de termos que dependem da segunda derivada da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$) ou por meio da inclusão da densidade de energia cinética (equação (2.2.19)). Ambas as inclusões incorporam efeitos físicos semelhantes e dão origem aos funcionais de troca e correlação chamados de meta-GGA.^[101] Exemplos de funcionais desse tipo são o PKZB^[144] e TPSS.^[145] Nessas duas últimas classes de funcionais, a correlação local é melhor descrita.^[100]

$$\tau = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} |\nabla X_i(\mathbf{x})|^2 \quad (2.2.19)$$

Existem também os funcionais híbridos (ou global-híbridos), os quais incluem em sua expressão uma fração fixa do termo de troca obtido no método de HF.^[107] Desse modo, esses funcionais incluem uma apreciável contribuição de correlação não local para os sistemas. Exemplos de funcionais dessa classe são o B97^[146] e o B3LYP.^[139, 143, 147, 148] Uma das desvantagens desse tipo de funcional de troca e correlação é o elevado custo computacional resultante do algoritmo a ser implementado, especialmente para a simulação de sistemas periódicos, tais como os sólidos cristalinos.^[100] Há ainda os funcionais híbridos-meta-GGAs, que incorporam as características das duas últimas classes discutidas até aqui, como o MPW1B95^[149] e o M06-2X.^[150] Quando funcionais híbridos incluem também termos que dependem de orbitais de KS desocupados, eles são chamados de funcionais duplamente híbridos (do inglês: *doubly hybrid* ou *double hybrid functionals*), sendo o MC3BB^[151] um exemplo. O termo de troca do método de HF também pode ser incluído de modo que a fração adicionada varie espacialmente, dando origem à classe dos funcionais híbridos separados por intervalos (do inglês: *range-separated hybrid functionals*) como o RSHXPBE.^[152] Caso a fração do termo de troca aumente com a distância inter-eletrônica, tem-se os chamados funcionais corrigidos de longo alcance (do inglês: *long-range corrected functionals*), como o LC- ω PBE.^[153-156] Nas classes de funcionais apresentados neste parágrafo os efeitos de correlação

não locais, tais como o termo de troca e as interações de van der Waals, são incluídos por meio da utilização do termo de troca obtido no método de HF.^[100]

A classe de funcionais de troca e correlação que incluem as interações de van der Waals por meio de funcionais da densidade baseados na interpretação física desse tipo de interação, tentando abranger todos os tipos de sistema eletrônico, são chamados de funcionais da densidade de van der Waals (do inglês: *van der Waals Density Functionals* – vdW-DF).^[137] Exemplos de funcionais dessa classe são VV10,^[157] BEEF-vdW,^[158] vdW-DF1^[159] e vdW-DF2.^[160] Assim como as classes de funcionais híbridos, essa classe de funcionais também apresenta elevado custo computacional.^[135]

Na metodologia de KS para DFT a maneira de se melhorar as descrições dos sistemas eletrônicos é por meio da melhora do funcional de troca e correlação, o qual deve se aproximar tanto quanto possível de sua forma exata desconhecida.^[107, 108, 124] No contexto da teoria de KS, caso o funcional $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ seja conhecido exatamente, o emprego de um determinante de Slater único é suficiente para resolução exata dos problemas de estrutura eletrônica.^[134] Contudo, existem algumas metodologias que propõem a utilização de dois determinantes (do inglês: *Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory* – MC-PDFT),^[161] na tentativa de melhor descrever os efeitos de correlação eletrônica local. Essas metodologias são baseadas no fato de que na WFT a correlação eletrônica é incluída por meio do emprego de mais de um determinante de Slater para a construção da função de onda.^[102] Contudo, essa abordagem em DFT apresenta um elevado custo computacional, assim como ocorre no caso das metodologias de WFT que empregam mais de um determinante de Slater.^[134]

Dentre os funcionais de troca e correlação descritos na literatura, aqueles do tipo LDA (ou LSDA) e GGA são os que apresentam os menores custos computacionais e, portanto, neste quesito, tornam-se importantes para a simulação de sistemas com muitos átomos (consequentemente com muitos elétrons). Contudo, tais funcionais não consideram importantes efeitos de correlação eletrônica necessários para os estudos de muitos sistemas de interesse. Existem abordagens alternativas para a inclusão nesses funcionais dos efeitos de correlação local (necessária para a descrição de sistemas que apresentam átomos com orbitais semi-preenchidos) e dos efeitos de correlação não local (necessária para a descrição das interações de van der Waals) que não incorporam um considerável custo computacional.^[162, 163]

A correlação local é importante para o estudo de materiais que são isolantes de Mott.^[164-166] Estes materiais, por apresentarem elétrons desemparelhados em seus átomos constituintes das células unitárias, deveriam ser condutores pela teoria de bandas (porque a banda de valência não se encontraria completamente ocupada), porém na realidade são materiais isolantes. Uma

maneira de incluir essa correlação eletrônica é por meio da descrição sugerida por Hubbard em WFT,^[167-171] a qual pode ser implementada na DFT por meio de termos corretivos aos funcionais de troca e correlação, como proposto por Anisimov *et al.*^[172-176] Esses termos corretivos podem ser obtidos por meio de metodologias teóricas ou de modo semi-empírico e são representados por parâmetros de Coulomb (U) e de troca (J), os quais constituem o parâmetro de Hubbard efetivo (U_{eff}).^[162, 177, 178] O valor deste último geralmente é dado como U-J em elétrons-volt.^[162] A inclusão do termo corretivo de Hubbard de modo semi-empírico é feita pelo ajuste dos parâmetros para cada funcional e sistema de modo a descreverem valores de propriedades experimentais.^[162] Essa correção é contabilizada nos cálculos dentro de cada iteração do ciclo SCF, por isso contribui para a determinação da estrutura eletrônica do sistema. Com a inclusão desse tipo de correlação nas simulações computacionais, melhores descrições magnéticas e eletrônicas dos sistemas podem ser obtidas, tais como os valores de *band gap*.^[101, 134, 135, 174]

As aproximações mais utilizadas para inclusão de efeitos de interações de van der Waals de modo corretivo, com baixo custo computacional, são as sugeridas por Grimme *et al.*: D1,^[179] D2,^[180] D3^[181] e D3(BJ).^[182] Estas aproximações foram progressivamente desenvolvidas na tentativa de se obter melhores aproximações de forma menos empírica.^[163] No entanto, a abordagem D2 é a mais empregada em simulações computacionais^[182] e oferece qualidade equivalente à D3.^[133] Nessas aproximações, a correção é contabilizada nos cálculos apenas após cada iteração do ciclo SCF, de modo que não leva à melhora da descrição da estrutura eletrônica do sistema.^[101] A inclusão de modo semi-empírico de efeitos de correlação que não são bem descritos pelos funcionais LDA e GGA, sem aumento considerável do custo computacional das simulações, é uma excelente alternativa para propósitos práticos.^[135]

A escolha do funcional de troca e correlação deve ser feita em acordo com as propriedades que se deseja estudar, tendo em vista que não existe um funcional universal capaz de descrever todos os tipos de sistemas e todas as propriedades físicas e químicas. Além disso, os resultados devem ser obtidos com um custo computacional praticável. Haoyu *et al.*^[101] avaliaram 83 funcionais de troca e correlação descritos na literatura, considerando todas as classes existentes, e observaram que o PBE encontra-se entre os oito funcionais locais que apresentam melhor performance. Além disso, esse funcional é o que apresenta menor custo computacional quando comparado ao conjunto dos melhores funcionais avaliados. Melhores resultados empregando-se o PBE podem ser obtidos por meio do emprego de correções semi-empíricas, como a adição dos parâmetros de Hubbard e da dispersão de Grimme.

A designação dos funcionais de troca e correlação, em geral, é feita com a sigla dos nomes de seus desenvolvedores e, algumas vezes, com um número como sufixo, o qual é indicador do ano de publicação do funcional. Ademais, a parte de troca pode ser combinada com a parte de correlação de funcionais diferentes. Nesse caso, o funcional de troca e correlação resultante é designado pela junção da sigla dos desenvolvedores da parte de troca com a da parte de correlação, nessa ordem.

Uma vez que o funcional de troca e correlação tenha sido escolhido, deve-se também escolher um conjunto de funções de base para a descrição dos orbitais de KS.

2.3. FUNÇÕES DE BASE

Os spin-orbitais (ou orbitais de KS) podem apresentar diferentes formas matemáticas. O conjunto de funções utilizadas para a resolução do problema em química quântica é chamado de conjunto de funções de base.^[102, 109, 125, 130, 183] Essas funções podem ser do Tipo Orbital de Slater, S_{nlm} , (do inglês: *Slater Type Orbital* – STO) como expresso na equação (2.3.1).

$$S_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A_{STO} r^{n-1} e^{\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.3.1)$$

Em que A_{STO} é uma constante de normalização, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são harmônicos esféricos e o parâmetro ζ (expoente orbital) apresenta valor arbitrário. Esses parâmetros são escolhidos de modo a descreverem 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 torna os cálculos computacionalmente demorados. Uma alternativa é a utilização de funções de base do tipo Gaussiana (G_{nlm}) (equação (2.3.2)) cujas integrais resultantes são mais facilmente resolvidas.

$$G_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A_{GF} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.3.2)$$

Em que A_{GF} é uma constante de normalização para as 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. Existem diferentes classes de funções Gaussianas, tais como as desenvolvidas por Pople *et al.*^[184] (exemplo 6-311++G(d,p)); Dunning *et al.*^[185] (exemplo auc-cc-pVTZ) e as de Ahlrichs *et al.*^[186] (exemplo TZVPP).

As funções de base do tipo STO e GF são aplicadas principalmente no estudo de moléculas e são, geralmente, centradas nos átomos. No caso de sistemas periódicos, tais como os sólidos cristalinos, esses tipos de funções apresentam elevado custo computacional para a resolução das equações. Para esses sistemas, a melhor escolha são as funções de base do tipo Ondas Planas^[115, 187] (do inglês: *Plane Wave* – PW) como sugerido por Bloch^[188] (equação (2.3.3)), em que $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ é uma onda plana e $u(\mathbf{r})$ é uma função com a periodicidade do sistema. Este último tipo de função de base, juntamente com Condições de Contorno Periódicas (do inglês: *Periodic Boundary Conditions* – PBCs), simplificam a resolução das equações da química quântica para sistemas periódicos.

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \quad (2.3.3)$$

Para as três classes de funções de base apresentadas, existem dificuldades em se descrever as regiões mais internas dos átomos, o que pode ser resolvido por meio da metodologia dos pseudopotenciais.

2.4. PSEUDOPOTENCIAIS

Os processos químicos dependem predominantemente dos elétrons de valência, que são aqueles envolvidos na formação das ligações químicas.^[125] Assim, os elétrons internos dos átomos podem ser contabilizados por meio de um pseudopotencial, o qual deve descrever tanto quanto possível o potencial do núcleo e dos elétrons internos sentido pelos elétrons de valência.^[130] Essa abordagem é interessante para a redução do custo computacional das simulações realizadas com o emprego dos três tipos de funções de base apresentadas, uma vez que diminui o número de funções a serem consideradas nos cálculos, além de permitir a inclusão parcial de efeitos relativísticos.^[130, 189] Para as STOs e GFs, o custo computacional aumenta conforme aumenta o número de elétrons a serem descritos. Assim, com a contribuição dos elétrons internos sendo considerada por meio do pseudopotencial, menos orbitais devem ser contabilizados nos cálculos, o que reduz o custo computacional. Em relação às PWs, a motivação é a de que para uma boa descrição das regiões mais internas dos átomos, cuja função de onda apresenta muitas oscilações, é necessário um grande número de funções desse tipo. Assim, a descrição dessa região por meio do pseudopotencial evita que seja necessário a utilização de muitas funções. A Figura 2.4.1 ilustra de forma esquemática a construção de um pseudopotencial e de sua respectiva pseudofunção de onda.

Alguns exemplos de pseudopotenciais empregados em cálculos com GFs são LanL2DZ,^[190] CEP-4G^[191] e SDDALL.^[192] No caso do cálculo de sistemas periódicos com

ondas planas existem os pseudopotenciais do tipo Norma Conservada^[193] (do inglês: *Norm-Conserving* – NC) e os Ultra Suaves^[194] (do inglês: *Ultrasoft* – US).

As simulações computacionais por meio da DFT requerem que sejam escolhidos um funcional de troca e correlação e um conjunto de funções de base. Aos funcionais podem ser adicionados termos corretivos e as funções de base podem ser tratadas dentro da abordagem de pseudopotenciais. O conjunto de metodologias a serem empregadas nos cálculos é chamado de nível teórico. Neste trabalho, os níveis teóricos são representados da seguinte maneira: (Funcional de troca e correlação)-(correção para dispersão)+(correção de Hubbard)/(conjunto de funções de base ou tipo de pseudopotencial). Assim, por exemplo, tem-se: PBE-D2+U4+J1/US, que indica que foi utilizado o funcional de troca e correlação PBE, ao qual foram incluídos o método D2 para correção de dispersão e os parâmetros U e J para correção de Hubbard (com valores dos parâmetros iguais a 4 e 1 eV, respectivamente), tendo sido empregado um pseudopotencial do tipo US. Outro exemplo seria B3LYP/6-311++G(d,p), que indica que foi utilizado o funcional de troca e correlação B3LYP e o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p).

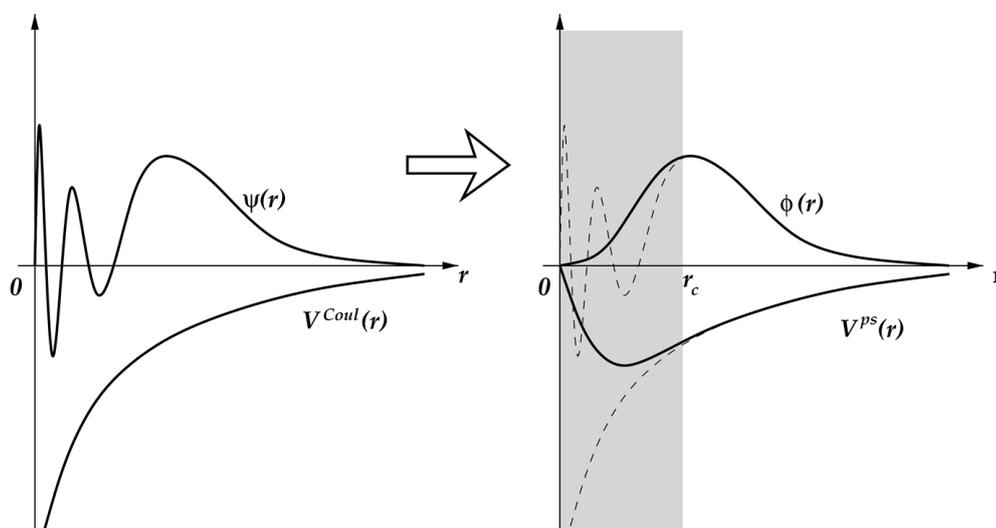


Figura 2.4.1. Ilustração esquemática da construção de uma pseudofunção de onda $\phi(r)$ e de seu pseudopotencial $V^{PS}(r)$, para representação de uma função de onda de valência $\psi(r)$ e seu potencial de Coulomb $V^{Coul}(r)$ reais, respectivamente. r_c é um raio de corte para o qual as pseudo funções coincidem com as funções reais. Fonte: página 76 do livro do autor Kaxiras, 2003.^[195]

2.5. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

A Superfície de Energia Potencial (do inglês: *Potential Energy Surface* – PES) de sistemas moleculares é uma hiper-superfície que relaciona a energia potencial de um sistema às posições de seus átomos constituintes.^[125] Os pontos críticos (pontos cujo gradiente é nulo)

dessa superfície podem ser pontos de mínimo, máximo ou de sela. O caráter desses pontos é verificado por meio do cálculo da Hessiana da PES para o ponto avaliado.^[102] A Hessiana é necessária também para o cálculo dos modos normais de vibração pela aproximação harmônica, sendo por meio dos autovalores (frequências harmônicas de vibração ou fônons) correspondentes a esses modos que se pode caracterizar os pontos estacionários.^[183] Os pontos de mínimo da PES apresentam todos os autovalores reais positivos e, por isso, são caracterizados como estruturas estáveis, tais como produtos e reagentes. Por outro lado, aqueles que apresentam apenas um autovalor imaginário são pontos de sela de primeira ordem na PES e correspondem aos estados de transição. As frequências de vibração (ou fônons no estado sólido) podem ser utilizadas também para o cálculo das contribuições térmicas para as energias dos sistemas por meio da termodinâmica estatística.^[183, 196, 197] Contudo, a avaliação da PES por meio do cálculo da Hessiana apresenta um elevado custo computacional, tornando-se proibitiva em estudos com muitos átomos.^[198]

Existem, na literatura, diversos algoritmos implementados para se encontrar os pontos críticos de uma PES, mais próximos de uma geometria sugerida inicialmente na simulação computacional, sem a necessidade de determinação de toda a superfície.^[102, 125, 199-205] Os produtos e reagentes (pontos de mínimo na PES) de uma reação são conectados por meio de um caminho reacional que passa por um estado de transição (ponto de sela).^[206] Essa trajetória específica que fornece o menor aumento de energia é chamada de Caminho de Energia Mínimo (do inglês: *Minimum Energy Path* – MEP). O algoritmo mais empregado para determinação desse caminho reacional em simulações não periódicas é chamado de Coordenada de Reação Intrínseca^[207, 208] (do inglês: *Intrinsic Reaction Coordinate* – IRC) e no caso dos sistemas periódicos é o NEB^[209-213] (do inglês: *Nudged Elastic Band*).

O gráfico do valor de energia do sistema reacional em função da coordenada de reação contém a informação da energia de ativação (ΔG^\ddagger), que é a diferença energética entre o estado de transição e os reagentes.^[196, 214] Por meio da ΔG^\ddagger pode-se calcular a constante de velocidade da reação utilizando-se a equação de Eyring^[214] (equação (2.5.1)), obtendo-se, portanto, informações a respeito da cinética do processo.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (2.5.1)$$

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.

2.6. A TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

Muitas das propriedades, bem como a reatividade das moléculas e sólidos, podem ser explicadas por meio do caráter das ligações químicas entre os átomos que os constituem. Por isso, metodologias que permitem a análise das características dessas ligações tornam-se ferramentas importantes para compreensão ao nível molecular de fenômenos físicos e químicos. A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (do inglês: *Quantum Theory of Atoms in Molecules* – QTAIM) proposta por Richard Bader^[215-219] baseia-se na análise topológica da densidade eletrônica como meio de obtenção de informações a respeito do caráter das ligações químicas, bem como de outras informações relevantes, tais como as cargas atômicas^[220] (neste contexto, chamadas de cargas de Bader).

Aos pontos críticos (identificados pelo valor nulo do gradiente) da densidade eletrônica (ρ) são atribuídos significados químicos.^[215, 216] Esses pontos podem ser diferenciados por meio da análise das curvaturas (λ_1 , λ_2 e λ_3) em três eixos ortogonais, as quais apresentam valores reais ou nulos, e são os elementos da diagonal da matriz Hessiana (\mathbf{H}), que pode ser diagonalizada por ser simétrica e real (equação (2.6.1)).^[215, 216]

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

Os pontos críticos são representados por um par de valores (ω , σ), em que ω é igual ao número de curvaturas não nulas e σ é a soma algébrica dos sinais das curvaturas de ρ no ponto em análise.^[216, 220] As estruturas químicas que são geometrias de mínimo na PES apresentam valores de ω igual a três em todos os pontos críticos, os quais são diferenciados pelos valores de σ .^[221] Os pontos que apresentam valor de σ igual a -3 ocorrem nas posições dos núcleos atômicos e são designados de Pontos Críticos Nucleares (do inglês: *Nuclear Critical Point* – NCP). Aqueles que apresentam valor de 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^[222] (do inglês: *Bond Path* – BP). Entretanto, 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.^[223]

Pontos críticos com valor de σ igual a +1 ocorrem quando os caminhos de ligação formam um anel entre os átomos conectados e são designados de Pontos Críticos de Anel (do inglês: *Ring Critical Point* – RCP), localizando-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 σ é igual a +3 no interior desse espaço, cuja designação é Ponto Crítico de Gaiola (do inglês: *Cage Critical Point* – CCP).

A Porcentagem do Caráter Iônico (PCI) de uma ligação química pode ser calculada como sugerido por Pauling^[224] (equação (2.6.2)), por meio da diferença de eletronegatividade ($x_A - x_B$) entre os pares de átomos (A e B) da ligação. Contudo, a densidade eletrônica do sistema deve conter toda informação necessária para uma classificação do caráter predominante de suas ligações químicas, independentemente da definição arbitrária de escalas de eletronegatividade.^[225]

$$PCI = (1 - e^{-0,25(x_A - x_B)^2}) \cdot 100 \quad (2.6.2)$$

Os valores da densidade eletrônica nos BCPs (ρ_{BCP}), bem como o valor do Laplaciano (traço da matriz Hessiana, $\nabla^2 \rho_{BCP} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$), podem ser utilizados para indicar o caráter da interação entre o par de átomos conectados por um caminho de ligação.^[216, 220] Os valores de ρ_{BCP} maiores do que 0,10 u.a. indicam um compartilhamento da densidade eletrônica, isto é, que há uma ligação de caráter covalente entre o par de núcleos. Já 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. O sinal do Laplaciano em um ponto indica as regiões de concentração e diminuição da densidade eletrônica. Assim, quando $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ a densidade eletrônica é localmente concentrada e tem-se uma ligação de caráter covalente. Por outro lado, quando $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ a densidade eletrônica é localmente diminuída, tem-se uma interação de camada fechada. Nas ligações covalentes polares há um significativo acúmulo de densidade eletrônica entre os núcleos, como nas interações compartilhadas, porém o Laplaciano pode assumir valores positivos ou negativos.^[216, 220]

A razão entre a carga de Bader ($Q(\Omega)$) e o estado de oxidação nominal ($OS(\Omega)$) de um núcleo atômico (Ω) fornece uma medida do afastamento do sistema real de um modelo totalmente iônico ideal. A média dessas razões para todos os átomos (Z) que constituem a célula unitária de um sólido é chamado de índice de transferência de carga global (I_c), o qual foi sugerido por Mori-Sánchez *et al.*^[225] (equação (2.6.3)). Para os sistemas constituídos por um único elemento tem-se que $Q(\Omega) = OS(\Omega) = 0$ e assume-se que $I_c = 0,00$. Assim, sólido covalentes apresentam valores de I_c próximos de 0,00, enquanto sólidos iônicos apresentam

valores de I_c próximos de 1,00. Desse modo, as cargas de Bader podem ser utilizadas para indicar o caráter predominante das ligações envolvidas em um sistema.

$$I_c = \frac{1}{Z} \left[\sum_{\Omega=1}^Z \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \right] \quad (2.6.3)$$

2.7. FUNÇÕES DE LOCALIZAÇÃO DE ELÉTRONS

Outra maneira de se obter informações a respeito do caráter das ligações químicas é por meio da Função de Localização de Elétrons (do inglês: *Electron Localization Function* – ELF), a qual foi sugerida originalmente por Becke e Edgecombe em 1990^[226] para trabalhos com WFT. A extensão para aplicação em DFT foi realizada por Savin *et al.* em 1992.^[227] Essa função permite que os elétrons internos e os elétrons de valência sejam localizados, sendo que para os últimos ainda é possível identificá-los como pares de elétrons não ligantes e ligantes.^[226-228] A ELF, tanto para WFT quanto para DFT, apresenta a forma dada pela equação (2.7.1), em que o parâmetro χ corresponde à razão entre funções que são relacionadas à probabilidade de encontrar um elétron com spin paralelo ao elétron de um ponto de referência de um sistema qualquer D e de um gás homogêneo de elétrons D^0 (equação (2.7.2)). Quanto menor o valor de D , menor é a probabilidade de se encontrar um elétron de mesmo spin que um elétron de referência, o que corresponde a maior localização do elétron de referência.

$$ELF = \frac{1}{1+\chi^2} \quad (2.7.1)$$

$$\chi = \frac{D}{D^0} \quad (2.7.2)$$

A ELF é definida de modo que seja adimensional, sendo sua imagem o intervalo $[0, +1]$. Um valor igual a +1 corresponde à localização perfeita do elétron de referência, assim valores próximos de um ocorrem quando na vizinhança de um elétron nenhum outro com o mesmo spin pode ser encontrado, tal como ocorre em pares de elétrons em ligações covalentes (o que indicaria o caráter covalente de uma ligação) ou pares de elétrons não ligantes. Valores de ELF pequenos (próximo de zero) são típicos de regiões entre duas camadas atômicas, tal como ocorre em ligações de caráter predominantemente iônico. Para um gás de elétrons homogêneo o valor da ELF é igual a 0,5, o que pode também ser interpretado como uma ligação metálica.

2.8. DETALHES COMPUTACIONAIS

A seguir são apresentados alguns detalhes gerais das metodologias empregadas neste trabalho para as simulações computacionais do estado sólido e dos modelos moleculares, cujos resultados e discussões são apresentados nos Capítulos 4 a 7.

2.8.1. Modelos do estado sólido

Os cálculos foram executados no pacote de programas Quantum Espresso^[229] versão 5.0.2 e o critério de convergência de energia dos ciclos SCF foi de 10^{-9} Ry. Pseudopotenciais do tipo US foram avaliados. O algoritmo utilizado para otimização das posições atômicas e dos parâmetros de rede foi o BFGS,^[201-204] em que como critério de convergência para as posições dos átomos foi empregado a variação de energia igual a 10^{-5} Ry. e para as forças foi empregado o critério de 10^{-4} Ry Bohr⁻¹. A integração na zona de Brillouin foi feita com base no esquema de Monkhorst-Pack.^[230] As variações energéticas dos processos estudados foram calculadas como a diferença das energias eletrônicas dos produtos pela dos reagentes.

Dois funcionais de troca e correlação do tipo GGA foram avaliados (PBE^[141] e PW91^[140]). O método D2^[180] foi empregado para inclusão das interações de van der Waals, em que foi considerado 200 Bohr como raio de corte para as interações e o valor de 0,75 como parâmetro de escala global. A correlação local entre os elétrons dos átomos que apresentam elétrons desemparelhados na camada de valência foi considerada por meio da inclusão da correção de Hubbard pelo método de Cococcioni e Girancoli,^[231] em que os valores para os parâmetros U e J foram avaliados por comparação dos resultados obtidos com dados experimentais.

A Densidade de Estados (do inglês: *Density of States* – DOS), a Densidade de Estados Projetada (do inglês: *Projected Density of States* – PDOS), a Densidade de Estados Local Integrada (do inglês: *Integrated Local Density of States* – ILDOS), a aplicação da QTAIM e o cálculo da ELF foram realizados empregando-se critérios de convergência mais rigorosos com o objetivo de se obter uma melhor descrição da densidade eletrônica dos sistemas. O programa Critic2^[232] foi utilizado para a análise topológica da densidade eletrônica dos sistemas baseada na QTAIM.

Os cálculos de fônons para caracterização das estruturas como mínimo na PES e para o cálculo da contribuição térmica para o cálculo de propriedades termodinâmicas não foram executados, em função do elevado custo computacional deste tipo de cálculo para os sistemas investigados.

2.8.2. Modelos moleculares

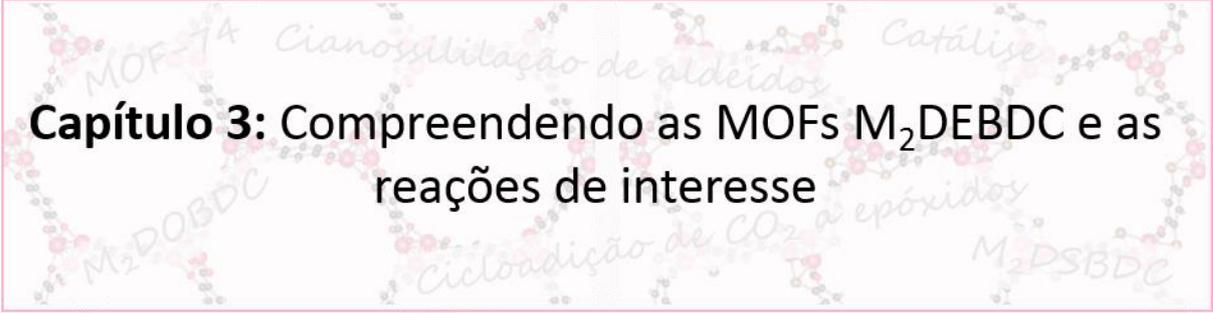
Os cálculos foram executados nos pacotes computacionais de estrutura eletrônica Gaussian09^[233] versão A.02 e no ORCA^[234] versão 3.0.2. As otimizações de geometrias realizadas no programa Gaussian09 seguiram o critério de convergência de 10^{-7} Hartree para a

energia e 10^{-6} Hartree Bohr⁻¹ para as forças, sem quaisquer restrições de simetria. Os estados de transição foram otimizados empregando-se o método QST3.^[110]

Os cálculos executados no programa ORCA3.0.2. seguiram o critério de convergência de 5×10^{-6} Hartree para energia e 10^{-4} Hartree Bohr⁻¹ para as forças, também sem nenhuma restrição de simetria. Os estados de transição foram otimizados utilizando-se o algoritmo EF.^[235] Em ambos os programas, as geometrias dos pontos estacionários foram caracterizadas por meio da análise vibracional. Assim, aquelas que apresentaram todas as frequências com valores reais positivos foram caracterizadas como geometrias de mínimo, ou seja, intermediários estáveis, e aquelas que apresentaram apenas uma frequência imaginária foram caracterizadas como pontos de sela, ou seja, estados de transição na superfície de energia potencial. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em fase gasosa para cada etapa dos mecanismos estudados, considerando um processo no qual os produtos são formados a partir dos reagentes (reagentes \rightarrow produtos), foi calculada como expresso na equação (2.8.1).

$$\Delta G = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{term}} \quad (2.8.1)$$

Em que ΔE^{ele} é a variação da energia eletrônica e ΔG^{term} é a correção térmica para a energia livre de Gibbs. O valor de ΔG^{term} é dependente da temperatura (a qual é igual a 298,15 K, a menos que seja informado o contrário) e é calculado por meio da termodinâmica estatística, após o cálculo das frequências harmônicas das moléculas envolvidas no processo reacional.^[183, 197] Diferentes funcionais de troca e correlação e conjuntos de funções de base foram avaliadas para a escolha do melhor nível teórico a ser utilizado no estudo dos mecanismos de reação.



Capítulo 3: Compreendendo as MOFs M₂DEBDC e as reações de interesse

Uma revisão bibliográfica é apresentada neste capítulo. Aspectos importantes da estrutura das redes metalorgânicas M₂DEBDC, bem como das reações de cianossilação de aldeídos e cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos, são dissertados para auxiliar a compreensão das simulações computacionais realizadas.

3.1. A REDE METALORGÂNICA M₂DEBDC

A rede metalorgânica MOF-74 foi descrita pela primeira vez, em 2005, em um trabalho do grupo do professor Omar M. Yaghi, cujo objetivo era a preparação e caracterização de materiais cristalinos baseados em SBUs do tipo hastes infinitas, tendo sido preparada a Zn-MOF-74.^[38] Independentemente, o grupo do professor Helmer Fjellvåg sintetizou a CPO-27-Co,^[36] com a mesma topologia de rede da Zn-MOF-74, empregando íons de Co(II) em vez de íons de Zn(II), e caracterizou-a em termos magnéticos por ser constituída por cátions de camada aberta.^[36] Ambos os materiais deram origem à série isomórfica de sólidos cuja fórmula molecular é M₂DOBDC, em que M é um cátion metálico divalente e DOBDC é o ligante 2,5-dihidroxi-benzeno-1,4-dicarboxilato. Na SBU que constitui essa série, os cátions metálicos encontram-se em uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada (Figura 3.1.1 (a)), sendo Sítios Coordenativamente Insaturados (do inglês: *Coordinatively Unsaturated Sites* – CUS). Uma aresta da pirâmide é compartilhada entre os íons M(II), os quais se estendem infinitamente ao longo de um eixo em uma disposição helicoidal. Os ligantes conectam as hastes metálicas de maneira que a rede metalorgânica M₂DOBDC apresenta uma topologia de colmeia com canal unidimensional, cujo diâmetro da janela de abertura é em torno de 15 Å (Figura 3.1.1 (b)). Os canais são constituídos por seis cadeias helicoidais de dois tipos, os quais são um par de hastes enantioméricas, sendo três hastes de um tipo e três de outro que se alternam na formação dos canais (Figura 3.1.1 (c)). Assim, poder-se-ia esperar por estereosseletividade em processos que envolvem os sítios metálicos coordenativamente insaturados. Contudo, a rede contém uma quantidade racêmica do par de cadeias como consequência da presença de um centro de inversão. Por isso, a estereosseletividade não ocorre na prática.^[45]

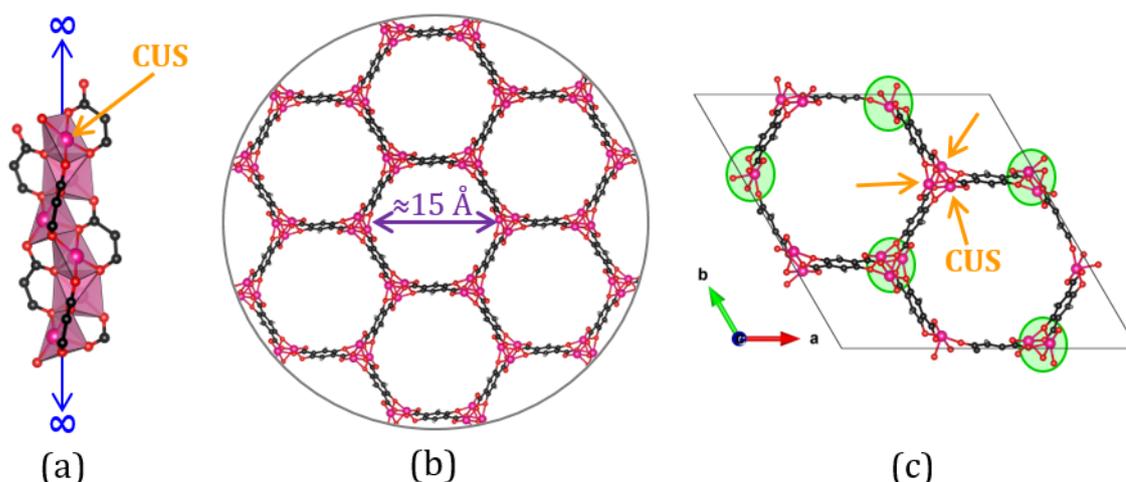


Figura 3.1.1. SBU infinita (a), representação da topologia de colmeia (b) e célula unitária convencional da rede metalorgânica M₂DOBDC. Em (a) é destacado a geometria do tipo pirâmide de base quadrada em torno dos cátions metálicos e em (b) é indicado a medida aproximada do diâmetro dos canais do material. Em (c) as hastes metálicas circuladas em verde são equivalentes entre si e imagens especulares das hastes não circuladas. Os CUSs são indicados em (a) e (c). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), íon metálico (rosa) e oxigênio (vermelho).

A rede metalorgânica M₂DOBDC cristaliza-se em formato de agulhas hexagonais, como ilustrado na Figura 3.1.2 por imagens obtidas empregando-se microscopia eletrônica de varredura da Co₂DOBDC^[63] e microscopia óptica da Zn₂DOBDC.^[61] A célula unitária convencional da MOF-74 determinada por experimentos de difração de raios X é do tipo trigonal, do grupo espacial R-3 (148), e apresenta 162 átomos (Figura 3.1.1 (c)).

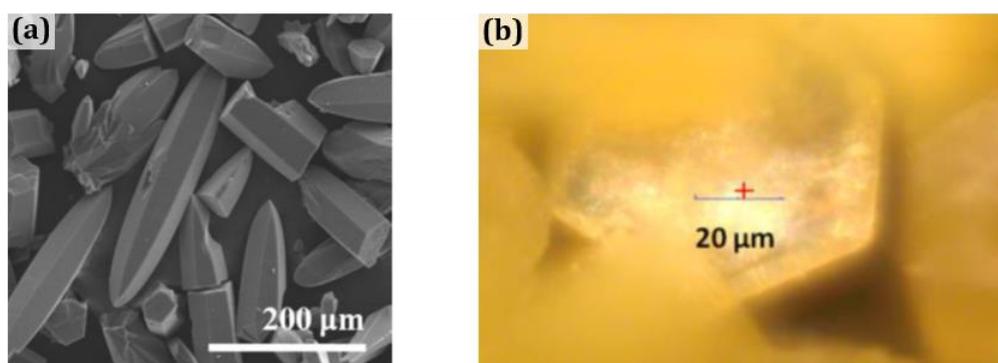


Figura 3.1.2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da MOF Co₂DOBDC (a) e por microscopia óptica da MOF Zn₂DOBDC (b). Fontes: (a) Cho *et al.*^[63] e (b) Tan *et al.*^[61]

Os parâmetros de rede das MOFs M₂DOBDC já sintetizadas são apresentados na Tabela 3.1.1. Nesta tabela também é fornecido o raio iônico dos cátions divalentes com número de coordenação igual a cinco que constituem esses sólidos. A variação dos parâmetros de rede pode ser racionalizada por meio da avaliação desses raios iônicos. Com exceção da MOF

Zn₂DOBDC, no caso dos cátions dos elementos da primeira linha dos metais de transição, os vetores de rede tendem a ser maiores para aqueles materiais que são constituídos por cátions com raios iônicos maiores. Assim, a rede metalorgânica Mn₂DOBDC apresenta os maiores parâmetros de rede, sendo constituída pela espécie Mn(II), que é o cátion dos elementos da primeira linha de metais de transição com maior raio iônico da série isomórfica. Analogamente, o sólido Ni₂DOBDC apresenta os menores parâmetros de rede, já que é constituído pelo cátion metálico cujo raio iônico é o menor da série avaliada. O raio iônico do cátion Ni(II) é 16% menor do que o do cátion Mn(II), sendo os parâmetros de rede *a* e *c* 1,7% e 3,8% menores, respectivamente. A espécie Cd(II) é o cátion com maior raio iônico, dentre todos aqueles que já foram reportados para a preparação da rede metalorgânica M₂DOBDC, e o único da segunda linha dos metais de transição.^[50] O vetor de rede *a* da MOF Cd₂DOBDC é 4,7% maior do que o da Mn₂DOBDC, sendo seu raio iônico 16% maior.

Tabela 3.1.1. Parâmetros de rede das MOFs M₂DOBDC e correspondentes raios iônicos dos cátions metálicos divalentes que constituem as estruturas cristalinas.

MOF	Parâmetros de rede			Raio iônico ^(a) /
	<i>a</i> / Å	<i>c</i> / Å	Trabalho	Å
Zn ₂ DOBDC	25,9322	6,8365	Rosi <i>et al.</i> , 2005 ^[38]	0,68
Mg ₂ DOBDC	26,0261	6,7587	Dietzel <i>et al.</i> , 2008 ^[45]	0,66
Co ₂ DOBDC	26,1102	6,7192	Dietzel <i>et al.</i> , 2005 ^[36]	0,67
Mn ₂ DOBDC	26,230	7,035	Zhou <i>et al.</i> , 2008 ^[47]	0,75
Cu ₂ DOBDC	25,9972	6,2587	Sanz <i>et al.</i> , 2013 ^[46]	0,65
Fe ₂ DOBDC	26,098	6,851	Bloch <i>et al.</i> , 2011 ^[49]	-
Ni ₂ DOBDC	25,7856	6,7701	Dietzel <i>et al.</i> , 2006 ^[48]	0,63
Cd ₂ DOBDC	27,463	6,652	Díaz-García <i>et al.</i> , 2014 ^[50]	0,87

(a) Dados retirados de Shannon, 1976.^[236]

A célula unitária convencional da MOF M₂DOBDC no grupo espacial R-3 (148) pode ser reduzida a uma primitiva trigonal do grupo P-3 (147) (Figura 3.1.3). Neste processo, a representação da estrutura cristalina do sólido é reduzida em um terço e, então, o número de átomos contidos na célula unitária passa a ser de apenas 54 átomos. Esse processo de redução é interessante porque diminui o número de átomos a serem avaliados.

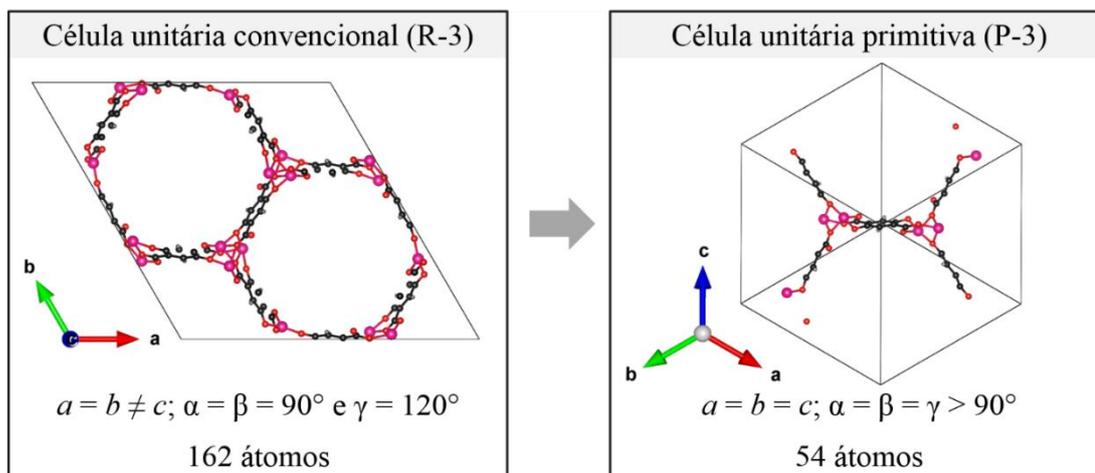


Figura 3.1.3. Células unitárias da rede metalorgânica M₂DOBDC no grupo espacial R-3 (à esquerda) e no grupo espacial P-3 (à direita). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), íon metálico (rosa) e oxigênio (vermelho).

A simulação computacional da rede metalorgânica M₂DOBDC no estado sólido, empregando-se condições de contorno periódicas, pode ser realizada considerando-se diferentes redes com uma base atômica. Alguns pesquisadores^[47, 237-247] utilizaram em seus estudos a estrutura cristalina descrita pelo grupo espacial R-3 com 162 átomos como base (Figura 3.1.3). Esses trabalhos envolvem estudos da interação de pequenas moléculas – tais como CO₂, CO, H₂, H₂O, H₂S e N₂ – com o sólido. Trabalhos envolvendo o estudo de interações com moléculas maiores, mecanismos catalíticos, descrição detalhada do material e/ou funcionais de troca e correlação mais elaborados, os quais exigem maior custo computacional, em geral foram realizados empregando-se a célula unitária primitiva.^[59, 248-252] Existem ainda, trabalhos nos quais a estrutura cristalina da MOF M₂DOBDC é descrita por uma supercélula, resultante da replicação da célula unitária do grupo espacial R-3^[71] ou P-3^[253] em uma das três direções cristalográficas. Isso é feito com o objetivo de se evitar interações entre os substratos coordenados aos cátions metálicos do material,^[71] quando da translação da célula unitária para gerar o sólido, ou em simulações que envolvem menores custos computacionais.^[254]

Os cátions Mg(II), Zn(II) e Cd(II) são de camada fechada, isto é, não apresentam elétrons desemparelhados. Os demais cátions da série isomórfica M₂DOBDC apresentam uma configuração eletrônica com elétrons desemparelhados nos orbitais 3*d*. Para a MOF M₂DOBDC foi demonstrado, experimentalmente, por espectroscopia Mössbauer^[49] e por medidas de susceptibilidade magnética,^[255] que o cátion Fe(II) é do tipo spin alto. Essa observação também foi verificada em cálculos empregando-se DFT para esse material.^[244, 248] No trabalho teórico de Zhang *et al.*^[248] foi observado que os cátions Co(II), Mn(II) e Ni(II) também são do tipo spin alto no estado fundamental e Lee *et al.*^[244] estendem essa observação para os cátions Ti(II),

V(II) e Cr(II). Outros trabalhos também observaram a tendência do cátion metálico constituinte da rede metalorgânica M₂DOBDC se encontrar nessa configuração,^[47, 247] tendo sido adotada em muitos estudos sem justificativa por análise prévia.^[59, 71, 239, 242, 243, 245] Portanto, há uma concordância na literatura, indicando que todos os cátions da série isomórfica M₂DOBDC com configuração de valência em orbitais 3*d* semipreenchidos podem ser considerados como de spin alto, e assim, todos eles apresentam o número máximo possível de elétrons desemparelhados.

Os seis íons metálicos do tipo spin alto da célula unitária primitiva da rede metalorgânica M₂DOBDC (Figura 3.1.4(a)) podem apresentar spins *up* ou *down*. A disposição aleatória desses dois valores de spin possíveis nos seis cátions resulta em 64 (2⁶) possibilidades de configurações eletrônicas para representação do sólido por meio desta estrutura cristalina. Das 64 combinações, 16 delas são linearmente independentes.^[252]

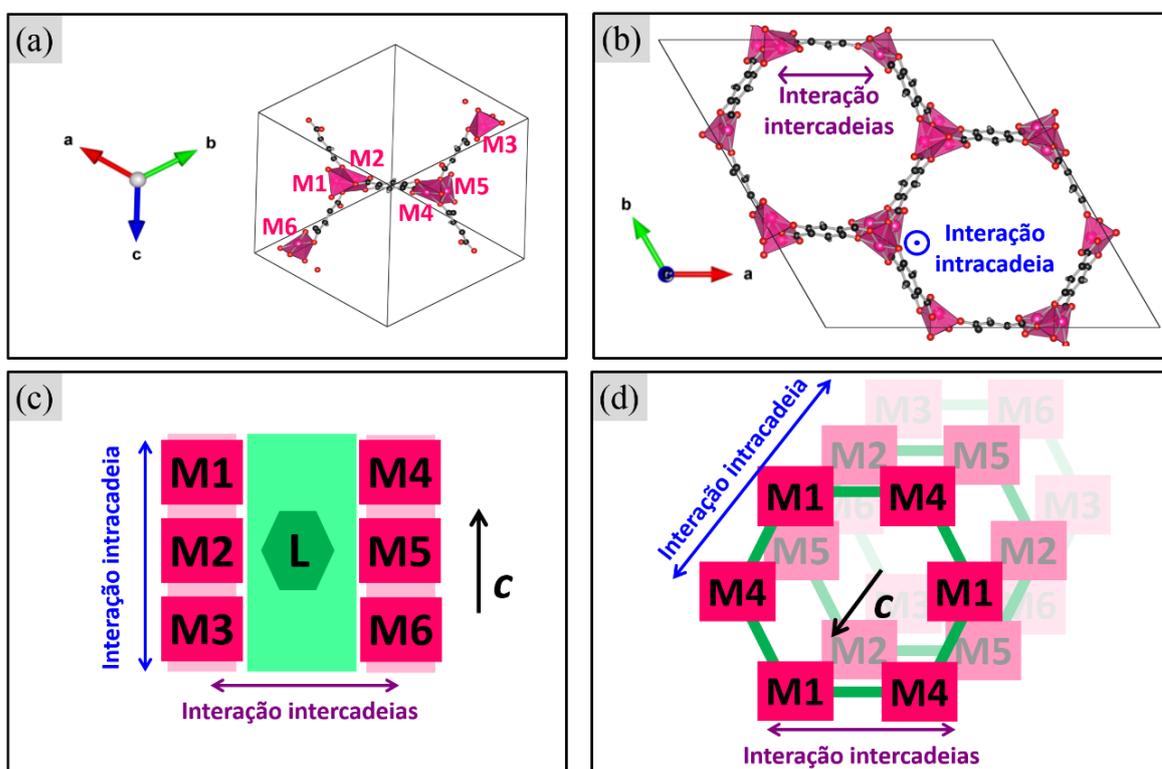


Figura 3.1.4. (a) Célula unitária primitiva da rede metalorgânica M₂DOBDC, na qual são indicados os íons metálicos de sua estrutura. (b) Célula unitária do material no grupo espacial R-3, com indicação dos tipos de interações magnéticas entre os cátions, sendo inter e intracadeias de metais, em que esta última ocorre entre os metais ao longo do eixo *c* cristalográfico. (c) e (d) são esquemas da disposição dos íons metálicos em um canal da MOF, em que os metais são representados em rosa e os ligantes em verde. Uma vista lateral e uma do interior do canal são ilustradas em (c) e (d), respectivamente. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), íon metálico (rosa) e oxigênio (vermelho).

A maneira com que os seis cátions metálicos compõem os canais do sólido é esquematizada na Figura 3.1.4 (c e d). Os íons de 1 a 3 fazem parte de uma mesma haste metálica e os de 4 a 6 fazem parte de outra, sendo que ambas compõem o canal hexagonal da MOF M₂DOBDC. A configuração eletrônica mais favorável dos seis cátions é dependente das interações entre eles, as quais podem ser ferromagnéticas ou antiferromagnéticas.^[256] Em uma interação ferromagnética, os elétrons dos elementos interagentes apresentam o mesmo valor de spin; enquanto em uma interação antiferromagnética, os elementos interagentes apresentam valores de spin contrários. Os cátions da rede metalorgânica M₂DOBDC interagem entre si ao longo da mesma haste metálica, chamada de interação intracadeia, e entre as hastes metálicas vizinhas (intermediada pelo anel aromático do ligante), chamada de interação intercadeias. As direções dessas interações são indicadas na Figura 3.1.4 (b, c e d). Dentre as 64 configurações eletrônicas que podem ocorrer na célula unitária primitiva da MOF M₂DOBDC constituída por cátions de camada aberta são importantes destacar três delas (Figura 3.1.5).

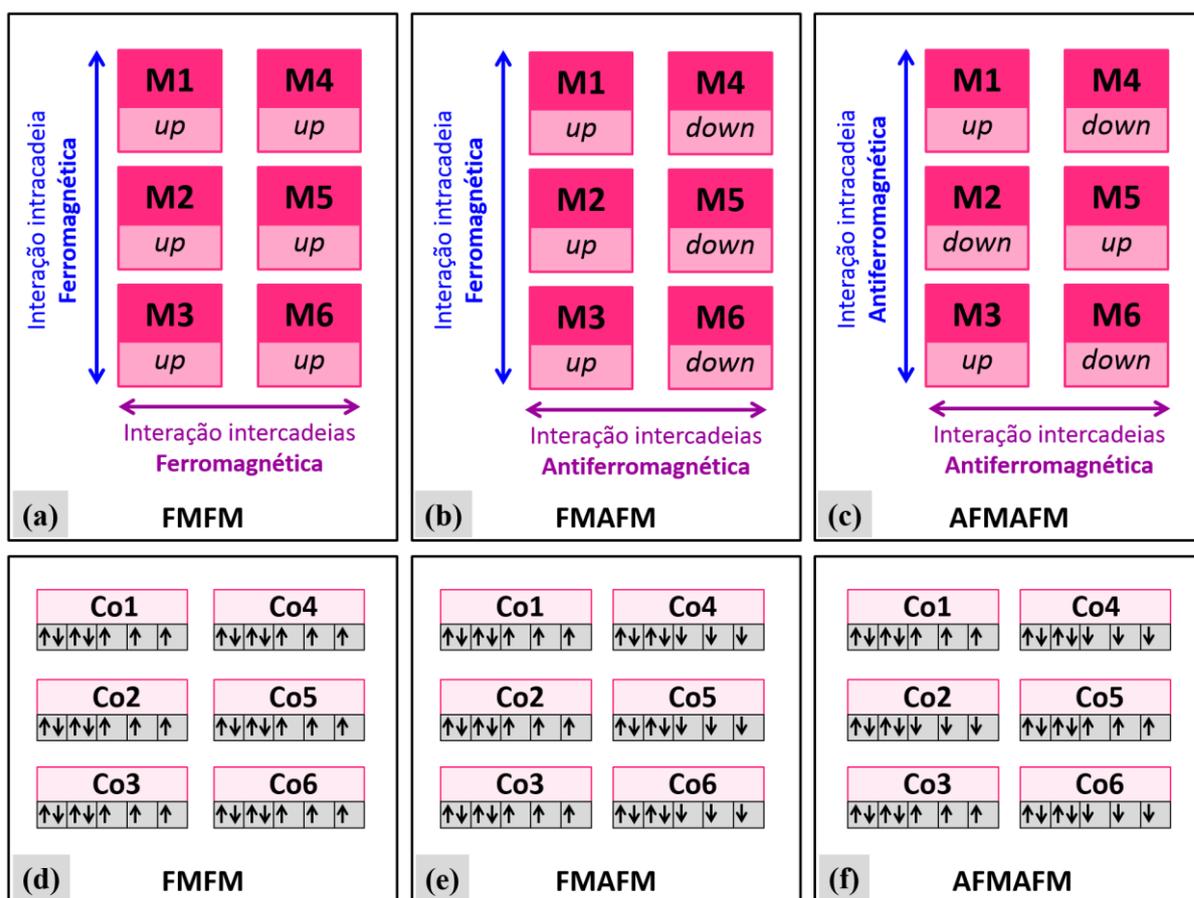


Figura 3.1.5. Configurações eletrônicas relevantes para as MOFs M₂DOBDC, quando constituídas por um íon metálico de camada aberta, em que são indicados os tipos de interação entre e ao longo das hastes (a), (b) e (c). Ilustração dos estados para a Co₂DOBDC (d), (e) e (f).

Em uma das configurações, todos os íons metálicos encontram-se com o mesmo valor de spin, isto é, todos com spin *up* ou spin *down*, como representado na Figura 3.1.5 (a). Esse estado é resultante de interações ferromagnéticas intra e intercadeias, o qual será designado neste trabalho de FMFM. Outra configuração ocorre com os íons metálicos apresentando o mesmo valor de spin ao longo da haste, contudo com valor contrário às hastes vizinhas (Figura 3.1.5 (b)). Este segundo estado é resultante de interações ferromagnéticas intracadeias e antiferromagnéticas intercadeias, cujo estado será designado de FMAFM. A terceira delas ocorre com os íons metálicos apresentando valores de spin contrários de modo alternado ao longo das hastes, e também valores de spin contrários entre as hastes vizinhas do canal hexagonal da rede metalorgânica M₂DOBDC. Este último estado, designado de AFMAFM (Figura 3.1.5 (c)), é resultante de interações antiferromagnéticas tanto intra quanto intercadeias. Exemplos destes três tipos de configurações eletrônicas são ilustrados na Figura 3.1.5 (d a f) para a MOF Co₂DOBDC.

Simulações computacionais envolvendo a MOF M₂DOBDC, constituída por cátions metálicos de camada aberta, devem descrever adequadamente a configuração eletrônica dos íons metálicos dentro da célula unitária. Embora os trabalhos da literatura indiquem a configuração spin alto para o cátion metálico, alguns deles – tais como os estudos de Zhou *et al.*^[47] e Tan *et al.*^[251] – não indicam como esses íons se combinam na célula unitária para a descrição da estrutura do sólido. Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a rede metalorgânica Fe₂DOBDC mostram que esse material encontra-se em um estado FMAFM em temperaturas próximas de 4 K, passando para uma configuração do tipo AFMAFM a partir de 25 K na presença de um campo magnético de 0,1 Tesla.^[255] Comportamento semelhante foi observado para a MOF Co₂DOBDC, com temperatura de transição em 8 K, empregando-se a mesma técnica experimental e um campo magnético de 2 Tesla.^[36] Zhang *et al.*^[248] e Canepa *et al.*,^[252] utilizando cálculos em condições de contorno periódicas aos níveis PBE+U/PAW e PBE/US, respectivamente, observaram que os cálculos teóricos empregando DFT indicam corretamente as transições entre as configurações eletrônicas dos sólidos Fe₂DOBDC e Co₂DOBDC. Na ausência de campo magnético, tanto a MOF Fe₂DOBDC^[255] quanto a Co₂DOBDC^[36] encontram-se em uma configuração do tipo AFMAFM também em baixas temperaturas. Van de Voorde *et al.*^[240] mostraram que não ocorrem diferenças significativas no cálculo de energias de adsorção na rede metalorgânica Cu₂DOBDC ao nível vdW-DF2/PAW quando se emprega os estados FMFM ou AFMAFM para descrição do sólido, e utilizaram o estado FMFM em todo o estudo de adsorção de compostos de enxofre presentes em derivados do petróleo. Valvekens *et al.*,^[71] Valenzano *et*

al.^[59, 239] e *Rana et al.*^[247] também empregaram o estado FMFM para a descrição do sólido em simulações computacionais. *Kim et al.*,^[242] *Park et al.*,^[243] *Lee et al.*^[244] e *Maximoff et al.*^[245] consideraram uma configuração FMAFM.

Estudos teóricos no estado sólido envolvendo a MOF M₂DOBDC já foram realizados empregando-se funcionais de troca e correlação, tais como: PBE, RPBE, PBEPZ, B3LYP e PW91.^[47, 59, 71, 238, 239, 242, 243, 245, 248, 252] Em muitos trabalhos, a descrição de interações de dispersão foi incluída por meio dos métodos de Grimme (D, D2, D3 e D3(BJ)).^[59, 71, 238, 239, 242, 243, 257, 258] Para inclusão desse tipo de interação, funcionais do tipo vdW-DF também já foram empregados.^[237, 240, 241, 244, 246, 247, 249, 251] As funções de base obtidas pelos métodos de pseudopotenciais US e NC, além da metodologia PAW^f, são geralmente empregados quando os programas Quantum Espresso, SIESTA e VASP são utilizados, respectivamente.^[47, 71, 237, 240-252] No programa Crystal são usadas funções de onda localizadas do tipo Gaussianas.^[59, 238, 239] Os parâmetros de Hubbard são empregados em alguns dos estudos que envolvem a simulação da rede metalorgânica M₂DOBDC constituída por cátions metálicos de camada aberta, para melhora da descrição eletrônica dos sistemas.^[242, 243, 245, 248]

Aglomerados metálicos podem ser utilizados como modelos para o estudo dos sólidos. Esses modelos devem apresentar características estruturais relevantes para a simulação do material que representam. Diferentes modelos de aglomerados já foram empregados em estudos teóricos para representação da MOF M₂DOBDC.^[71, 239, 240] *Valvekens et al.*^[71] recortaram da estrutura cristalina do sólido uma fita com nove íons metálicos e sete ligantes orgânicos completos, em que os grupos fenolatos e carboxilatos não coordenados aos cátions metálicos foram saturados com átomos de hidrogênio, como representado na Figura 3.1.6 (a). Estudos de mecanismo das reações de condensação de Knoevenagel e adição de Michael catalisadas pelo material foram estudados com esse modelo de aglomerado ao nível B3LYP-D3/6-31G(*d*) no programa Gaussian09. *Valenzano et al.*^[239] utilizaram três modelos, todos recortados da estrutura sólida da MOF (Figura 3.1.6 (b)), os quais foram empregados para avaliar a adsorção de CO e CO₂ no material. O modelo 0B consiste de três cátions metálicos, com dois ânions metanoatos e quatro hidróxidos, tendo sido empregado em cálculos ao nível CCSD(T)/CBS, realizados no código MOLPRO2006.^[259] Os outros dois modelos foram empregados para cálculos ao nível MP2/aug-cc-pVDZ, sendo o menor deles (3B) constituído por três íons metálicos com dois ânions 2-oxido-benzoatos, um ânion fenolato e um ligante metanoato; e o

^f Na metodologia PAW (do inglês: *Projector Augmented Wave*) os elétrons dos átomos são divididos em duas regiões. Os elétrons de caroço são representados por funções de onda expandidas em orbitais atômicos, enquanto que os elétrons de valência são descritos por ondas planas.

maior contendo seis cátions metálicos, cinco ligantes 2-oxido-benzoatos, um fenolato e um ânion metanoato.

Van de Voorde *et al.*^[240] realizaram o estudo da interação de tiofenos na rede metalorgânica M₂DOBDC empregando um modelo de aglomerado bastante simplificado, o qual representa apenas o ambiente mais próximo aos cátions metálicos coordenativamente insaturados (Figura 3.1.6 (c)). As geometrias das estruturas foram otimizadas ao nível PBE/VTZ no programa Gaussian09 e cálculos de energia no ponto foram realizados ao nível CCSD(T)/CBS no programa MOLPRO2010.^[260] Em todos os três estudos realizados com modelos de aglomerados metálicos, os cátions metálicos foram considerados do tipo spin alto e, nos casos de mais de um cátion presente no modelo, interações ferromagnéticas foram consideradas entre eles.

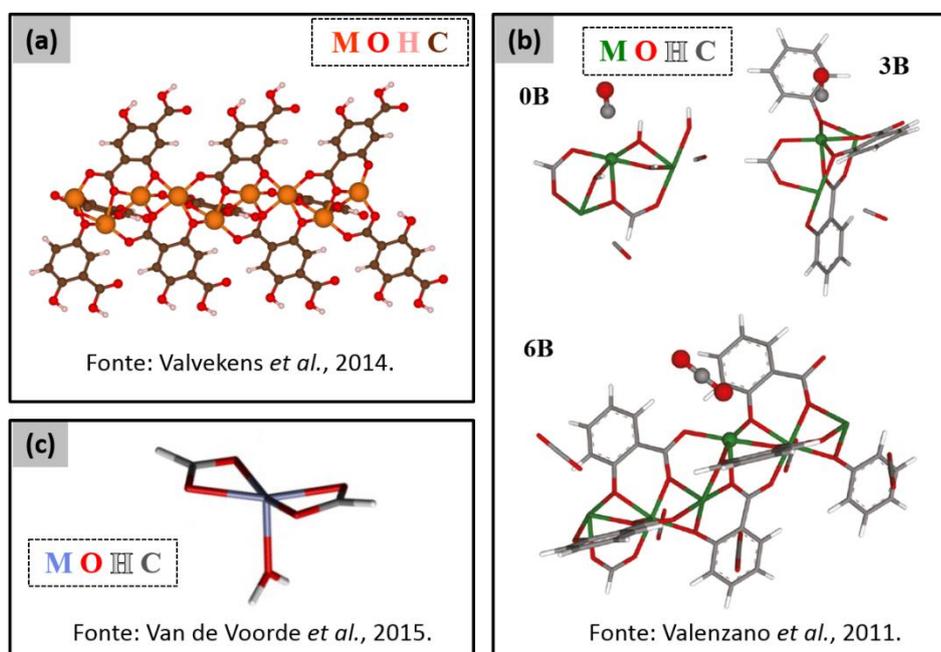


Figura 3.1.6. Modelos de aglomerados metálicos para simulação da MOF M₂DOBDC. Legenda de átomos: indicado para cada caso dentro do retângulo tracejado, sendo M o íon metálico. Fontes: (a) Valvekens *et al.*^[71], (b) Valenzano *et al.*^[239] e (c) Van de Voorde *et al.*^[240]

A estrutura da rede metalorgânica M₂DOBDC e toda a sua possibilidade de modificação química a torna um material bastante promissor em diversas aplicações. Entre todas as possibilidades, destacam-se a estocagem de gases,^[261] métodos de separação,^[262-268] catálise^[55, 70-72, 240] e como magneto 1D.^[248, 252] Já foi mostrado que a modificação do ligante da MOF pode melhorar a separação de H₂ e CO₂,^[53] e a razão de metais da rede pode ser empregada para controlar a eficiência da catálise na oxidação do estireno.^[269] Uma limitação de aplicação das MOFs M₂DOBDC é a perda da disponibilidade dos sítios coordenativamente insaturados, os

quais funcionam como sítios ácidos de Lewis, após o aquecimento dos sólidos na presença de umidade à 150 °C.^[270-273] Entretanto, já foi indicado, por meio de simulações computacionais empregando-se DFT ao nível vdW-DF/PAW, que a substituição do ligante DOBDC pelo ligante DSBDC (2,5-disulfidril-benzeno-1,4-dicarboxilato) leva a um processo de dissociação da água catalisada pelo sítio ácido de Lewis 10⁷ vezes cineticamente menos favorável.^[62] Essa alteração do ligante equivale à substituição do grupo fenolato pelo grupo tiofenolato na rede metalorgânica, o que resultou na melhora da estabilidade à umidade do material. Por isso, a rede metalorgânica M₂DSBDC é uma boa alternativa em muitas aplicações nas quais os sólidos são sujeitos a temperaturas elevadas na presença de água.

O primeiro membro da série M₂DSBDC foi sintetizado em 2013^[274] com o objetivo de se preparar um material que combinasse elevadas área superficial e condutividade elétrica. Em 2015, foi preparada a rede metalorgânica Fe₂DSBDC,^[275] tendo sido realizadas também simulações computacionais das MOFs M₂DEBDC (M = Fe ou Mn e E = O ou S) ao nível PBEsol/PAW para comparação dos valores de *band gap* e das PDOS destes sólidos.^[276] A MOF Zn₂DSBDC foi simulada ao nível vdW-DF/PAW em 2016 por Zuluaga *et al.*^[62] indicando a maior estabilidade à umidade das redes metalorgânicas constituídas pelo DSBDC relativamente às de DOBDC. Estudos envolvendo os sólidos M₂DSBDC são mais recentes na literatura e apresentam um menor número de publicações em relação às redes metalorgânicas M₂DOBDC. Em função da semelhança entre as estruturas das MOFs M₂DOBDC e M₂DSBDC, as discussões relacionadas às possibilidades de configurações eletrônicas dos materiais constituídos pelo DOBDC são válidas também para os de DSBDC.

As MOFs M₂DOBDC (M = Co, Ni, Mg, Zn e Mn) já foram avaliadas experimentalmente como catalisadores na reação de cianossililação do benzaldeído por Yao *et al.*,^[70] com o objetivo de avaliar a propriedade ácida de Lewis desses materiais e verificar a influência da natureza do cátion metálico. A reação catalisada foi conduzida em solução de diclorometano sob atmosfera de nitrogênio, em que foi observado que a reação de cianossililação do benzaldeído ocorre com maior velocidade na seguinte ordem decrescente dos metais constituintes da rede metalorgânica M₂DOBDC: Mn > Mg > Zn > Ni > Co (Figura 3.1.7).

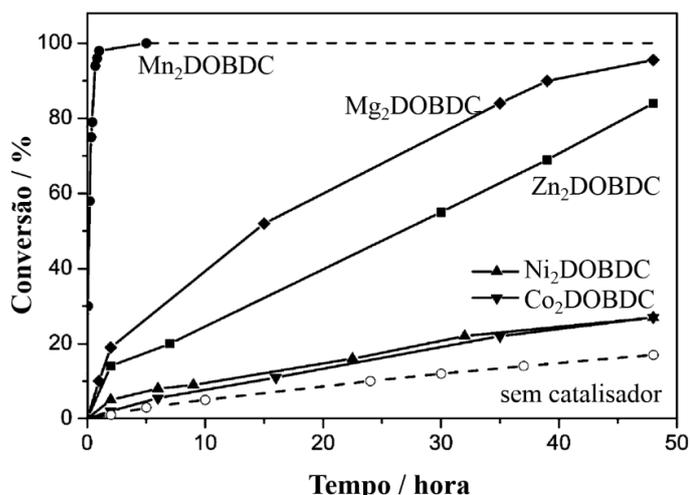


Figura 3.1.7. Conversão do benzaldeído na reação de cianossililação catalisada pelos materiais M₂DOBDC (M = Co, Ni, Mg, Zn e Mn) em função do tempo. Adaptado de: Yao *et al.*^[70]

As redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Mg ou Co) apresentam atividade catalítica para a reação de cicloadição de dióxido de carbono ao óxido de estireno (Figura 3.1.8).^[63, 64] A reação é conduzida misturando-se o óxido de estireno em solução de clorobenzeno e mantendo-se o reator a pressão de dióxido de carbono constante.

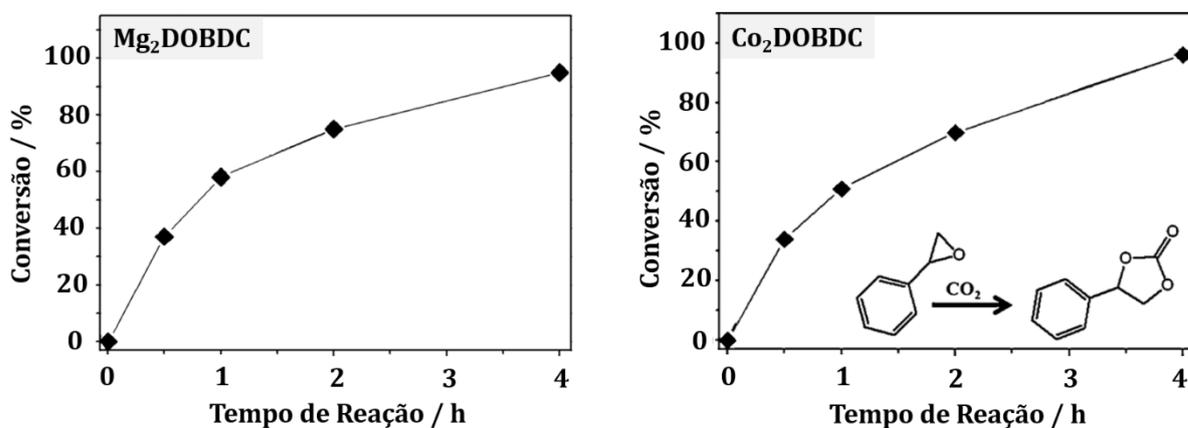


Figura 3.1.8. Conversão do óxido de estireno na reação de cicloadição de dióxido de carbono catalisada pelos materiais Mg₂DOBDC (esquerda) e Co₂DOBDC (direita) em função do tempo. Gráficos adaptados de: Yang *et al.*^[64] e Cho *et al.*^[63] respectivamente.

A elucidação dos mecanismos de reação para as reações de cianossililação de aldeídos e cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos desempenha papel fundamental para a compreensão da influência da natureza dos cátions metálicos coordenativamente insaturados das redes metalorgânicas M₂DOBDC nos processos catalisados. Além disso, informações a respeito da influência dos potenciais sítios básicos de Lewis, que são o carboxilato e o fenolato do ligante orgânico, também poderiam ser obtidas. Uma maneira de se avaliar a natureza destes

sítios é por meio da investigação das MOFs M₂DSBDC, permitindo a comparação entre ambas as séries isomórficas que apresentam sítios básicos diferentes.

Nesta tese, foram investigados os mecanismos de reação envolvidos na cianossililação de aldeídos catalisada pelas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S), uma vez que as MOFs Mg₂DOBDC e Mn₂DOBDC foram observadas como as que melhor catalisam esse processo (Figura 3.1.7).^[70] Para a reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos é interessante a avaliação das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Co e E = O ou S), uma vez que já foram investigadas experimentalmente como catalisadores para este processo as MOFs Mg₂DOBDC^[64] e Co₂DOBDC.^[63] A compreensão da estrutura das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S), bem como das reações de cianossililação de aldeídos e cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos, é de grande importância para auxiliar a simulação computacional destes materiais como catalisadores para os processos de interesse.

3.2. A REAÇÃO DE CIANOSSILILAÇÃO DE ALDEÍDOS

A reação de cianossililação de aldeídos corresponde à adição de cianeto de trimetilsilano (TMSCN) aos aldeídos e proporciona uma rota conveniente para a síntese das cianoidrinas (Figura 3.2.1), as quais são intermediários bastante versáteis para a preparação de diversos compostos de interesse industrial, bem como para a síntese de fármacos e agroquímicos.^[81-89] O átomo de carbono do grupo químico aldoxila (grupo químico carbonila dos aldeídos), com exceção daquele presente no formaldeído, é um centro pró-quiral. Assim, a formação da quarta ligação desse átomo de carbono pode levar à formação dos produtos de configuração *R* ou *S*, dependendo da face enantiotópica em que o ataque nucleofílico ocorra (Face *Re* ou *Si*, respectivamente). Além disso, o ângulo de ataque do nucleófilo ao átomo de carbono do grupo aldoxila é favorecido em um ângulo α entre o nucleófilo, o átomo de carbono e o de oxigênio na faixa de 100 a 110°, que é chamado ângulo de Bürgi-Dunitz.^[277] Os detalhes da adição do TMSCN aos aldeídos são esquematizados na Figura 3.2.1.

Existem duas razões para explicação da ocorrência do ângulo preferencial de ataque nucleofílico às carbonilas. Uma delas é a repulsão causada pelos elétrons no orbital π ligante (π_{ligante}) da carbonila à aproximação dos elétrons no orbital HOMO (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital*, que é o orbital ocupado de mais alta energia) do nucleófilo. A outra razão 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, o qual receberá densidade eletrônica do nucleófilo.

A adição de TMSCN a compostos carbonílicos, além de permitir a preparação das cianoidrinas, é também um importante procedimento sintético para a formação de ligação química entre átomos de carbono.^[86, 278]

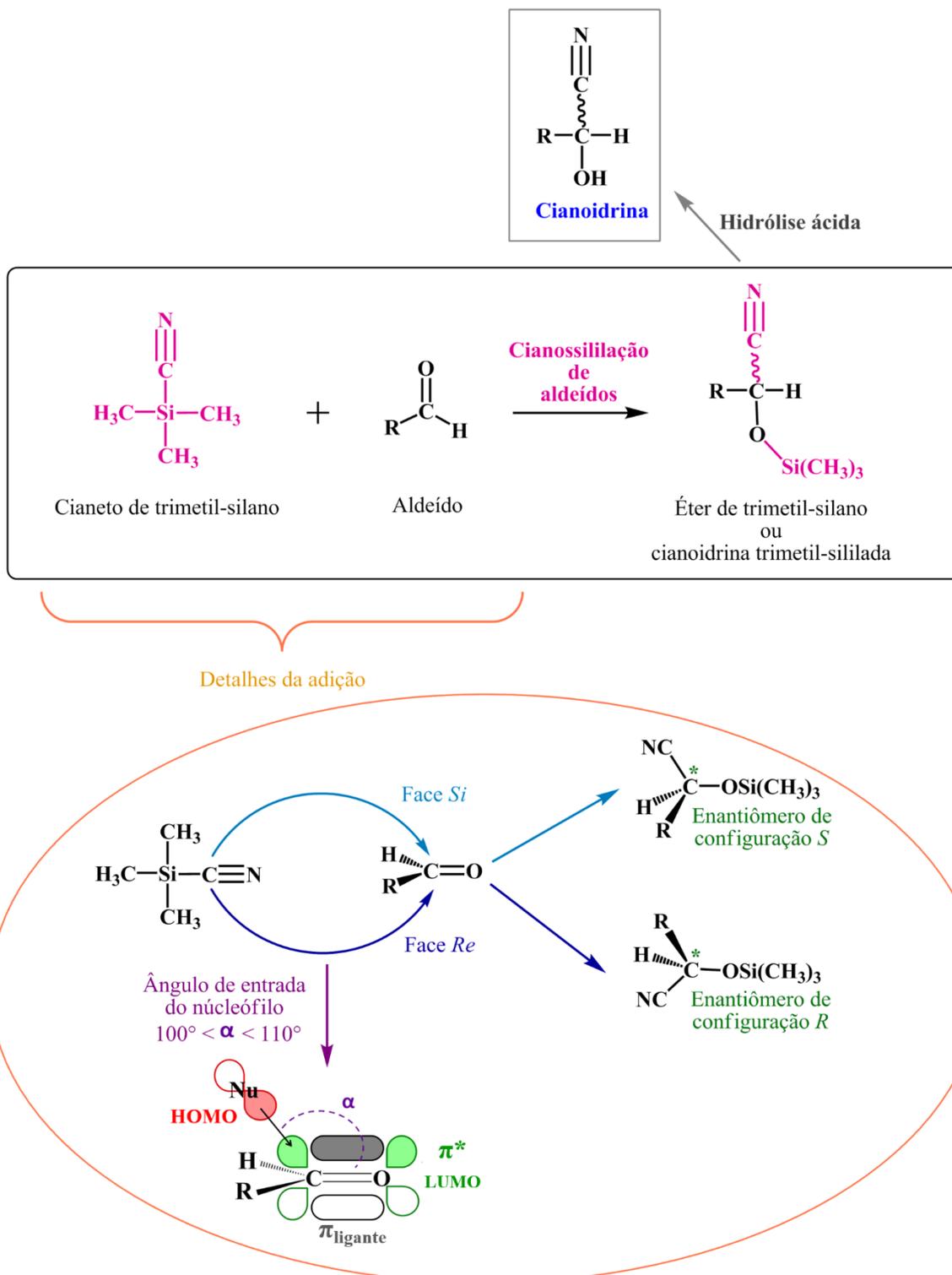


Figura 3.2.1. Esquematização da reação de cianossilação de aldeídos e hidrólise ácida do produto obtido para a preparação da cianoidrina. Detalhes mecanísticos da adição do cianeto de trimetil-silano aos aldeídos são esquematizados na elipse.

Ambientes quirais podem levar à enantiosseletividade da reação de cianossililação de aldeídos, uma vez que podem diferenciar as faces do grupo aldoxila, fazendo com que o ataque nucleofílico seja preferencial em uma dessas faces. A enantiosseletividade em uma reação resulta na produção em quantidades desiguais dos enantiômeros, o que é calculado por meio do excesso enantiomérico.^[279] 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 na reação. Uma maneira de se induzir a enantiosseletividade em uma reação é por meio da utilização de catalisadores quirais, os quais podem orientar a reação no sentido de obtenção do produto desejado, limitando a produção de subprodutos indesejáveis. Outra vantagem do emprego de catalisadores é a redução do custo energético do processo, devido à diminuição da energia de ativação da reação, o que resulta também em processos mais rápidos.^[57] Alguns exemplos de catalisadores empregados na reação de cianossililação de aldeídos são sais de metais alcalinos, tais como fluoreto de cério (CsF); alcóxidos de metais alcalinos; fosfinas; fosfatos; complexos de vanádio, titânio e alumínio; e as MOFs.^[28, 29, 81-87]

Os processos catalisados de cianossililação de aldeídos podem envolver duas espécies químicas (Figura 3.2.2).^[82, 85, 87, 89, 280] Uma delas atua como um ácido de Lewis, na qual o aldeído se coordena e, então, torna-se mais susceptível ao ataque do nucleófilo. A outra, geralmente uma base de Lewis, ativa o TMS-CN após isomerização a isocianeto de trimetil-silano (TMSNC), facilitando a saída do grupo cianeto por meio da estabilização do grupo trimetil-silil (TMS). Muitos catalisadores são planejados com ambas as características e, por isso, são designados de bifuncionais.^[89, 280] Como a importância da presença dessas duas espécies é bem conhecida para sistemas catalisados de cianossililação de aldeídos, essa reação é também empregada para avaliar a propriedade catalítica de novos materiais.^[70, 91]

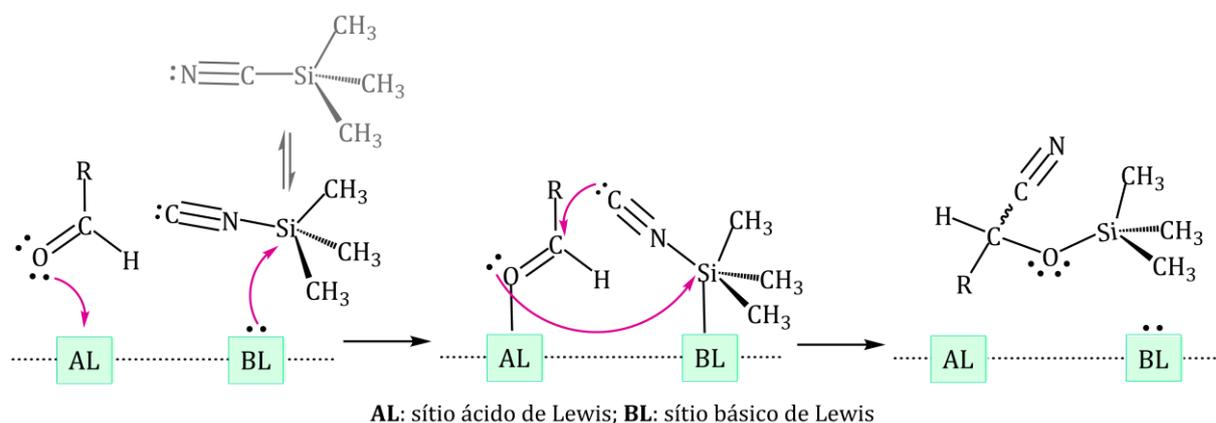


Figura 3.2.2. Sítios ácidos e básicos de Lewis em processos catalisados de cianossililação de aldeídos.

3.3. A REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO A EPÓXIDOS

O dióxido de carbono é uma molécula muito estável^g, apresentando entalpia de formação e variação da energia livre de Gibbs de formação padrões^[281] iguais a $\Delta_f H^\circ = -94,0$ kcal mol⁻¹ e $\Delta_f G^\circ = -94,3$ kJ mol⁻¹, respectivamente, sendo portanto bastante inerte.^[65, 282] O CO₂ é um dos principais contribuintes para o aquecimento global e a sua principal fonte é a queima de combustíveis fósseis, segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês: *The Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC*).^[93] Por isso, torna-se importante o desenvolvimento de metodologias que evitem a emissão desse gás para a atmosfera. Existem dois conjuntos de metodologias empregados na tentativa de tratar esse problema.^[64] O primeiro deles consiste na Captura do CO₂ e sua Estocagem (do inglês: *CO₂ Capture and Storage – CCS*). Nas metodologias CCS o gás é capturado de uma corrente gasosa e, em seguida, é recuperado no estado gasoso. O segundo conjunto de metodologias consiste na Captura do CO₂ e sua Fixação (do inglês: *CO₂ Capture and Fixation – CCF*). Nas metodologias CCF o dióxido de carbono é capturado e utilizado como insumo para produção de outras substâncias químicas.

Dentre os compostos frequentemente sugeridos para serem empregados em metodologias CCS, encontram-se as alcaloaminas (compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura os grupos funcionais hidroxil e amino), zeólitas (aluminossilicatos porosos), carvão ativado e as MOFs.^[283] Atualmente, na indústria, são empregadas soluções de alcaloaminas, tais como a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a trietanolamina (TEA). Neste caso, o CO₂ é capturado pela formação de carbamatos (Figura 3.3.1). Uma desvantagem deste processo é a alta quantidade de energia necessária para a recuperação das alcaloaminas e regeneração do dióxido de carbono.^[63, 64] Por isso, os demais compostos tem sido investigados como uma alternativa para implementação prática mais vantajosa energeticamente.^[238, 247]

As metodologias CCF possibilitam que o CO₂ seja capturado e convertido em produtos de interesse.^[284] Exemplos de produtos industrialmente obtidos utilizando-se o dióxido de carbono como matéria prima são a ureia, o ácido salicílico e os carbonatos cíclicos.^[282] Considerando a estabilidade da molécula de CO₂, processos do tipo CCF utilizam-se de catalisadores.^[285] Os carbonatos cíclicos são interessantes por serem matéria prima importante para produção de polímeros, de fármacos e de produtos de química fina, além de serem frequentemente empregados como solventes polares apróticos.^[63] Esses compostos podem ser

^g Pode-se comparar os valores de $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$ do CO₂ aos do metano, iguais a -17,9 e -12,1 kcal mol⁻¹, respectivamente, e aos do formaldeído -26,0 e -24,5 kcal mol⁻¹, respectivamente, como exemplos.^[281]

obtidos por meio da cicloadição de dióxido de carbono aos epóxidos, uma reação com economia atômica de 100%. Dentre as substâncias que catalisam esse processo encontram-se sais de metais alcalinos, líquidos iônicos, sais orgânicos, fenóis, polióis, aminoácidos, éteres de coroa, biopolímeros, zeólitas e MOFs.^[282] Contudo, um catalisador com boa performance e com estabilidade adequada ainda é um desafio.^[282]

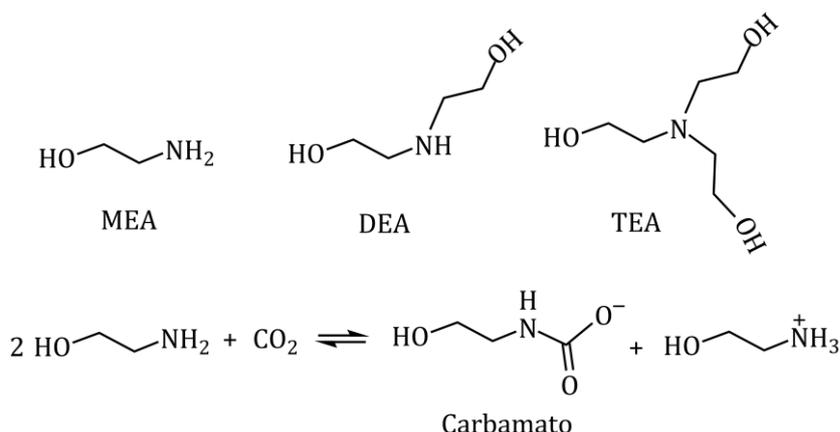
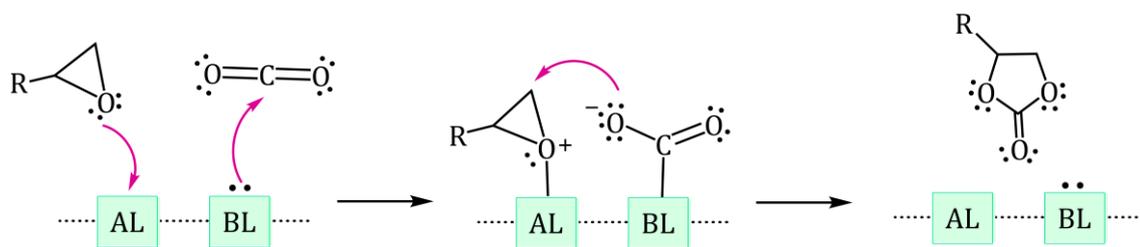


Figura 3.3.1. Estruturas das alcoaminas monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e a trietanolamina (TEA) (acima) e formação do carbamato da MEA (abaixo).

A cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos pode ser catalisada por compostos que apresentam sítios ácidos ou básicos de Lewis, sendo que melhores performances catalíticas são obtidas quando ambos os sítios estão presentes no meio reacional.^[285-287] Os sítios ácidos de Lewis, em geral, são cátions metálicos coordenativamente insaturados, nos quais os epóxidos se coordenam.^[282, 284, 288, 289] Sais orgânicos de quaternários de amônio frequentemente são adicionados como co-catalisadores, em que seus contra-íons haletos atuam facilitando a abertura do epóxido.^[289-291] Além disso, os sítios básicos de Lewis podem interagir com a molécula de dióxido de carbono, facilitando a adição da molécula ao epóxido.^[63-65, 282, 284] Assim, enquanto o sítio ácido de Lewis ativa o epóxido, o sítio básico ativa a molécula de CO₂ para o processo (Figura 3.3.2).



AL: sítio ácido de Lewis; **BL:** sítio básico de Lewis

Figura 3.3.2. Sítios ácidos e básicos de Lewis em processos catalisados de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos.

3.4. OS SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS DAS REDES METALORGÂNICAS M₂DEBDC

Os potenciais sítios ácidos e básicos de Lewis das redes metalorgânicas M₂DEBDC são destacados em suas unidades representadas na Figura 3.4.1. Os cátions metálicos divalentes coordenativamente insaturados podem atuar como sítios ácidos de Lewis. Nas MOFs constituídas pelo ligante DOBDC, os prováveis sítios básicos de Lewis são os grupos fenolatos e carboxilatos. Nas constituídas pelo ligante DSBDC, os prováveis sítios básicos de Lewis são os grupos tiofenolatos e carboxilatos. Os sítios destacados na Figura 3.4.1 foram avaliados como potenciais sítios catalíticos dos sólidos M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S) para as reações de cianossililação de aldeídos e cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos.

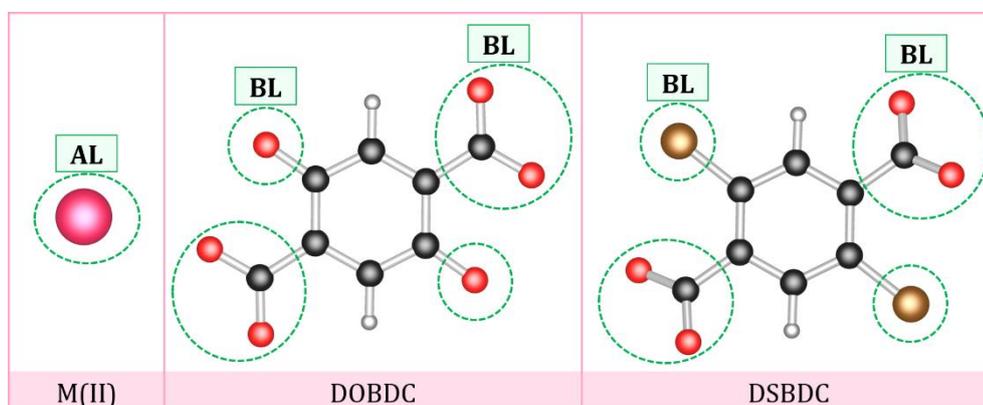
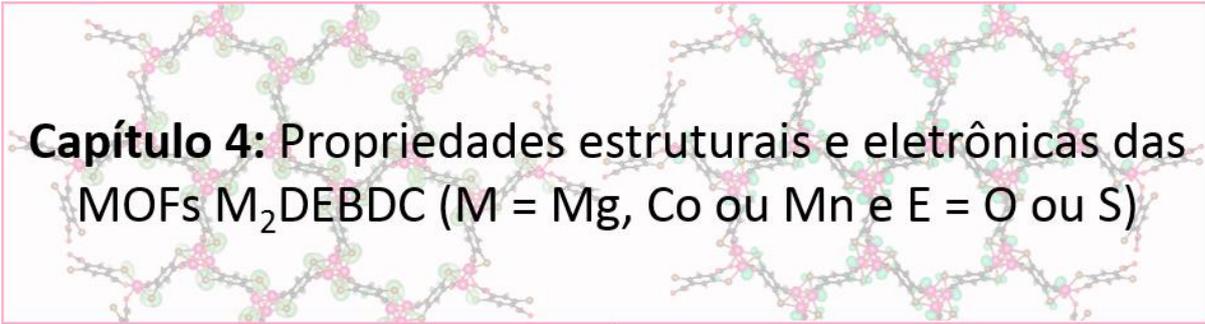


Figura 3.4.1. Potenciais sítios ácidos (AL) e básicos (BL) de Lewis das unidades constituintes das redes metalorgânicas M₂DEBDC destacados pelas circunferências verdes. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cátion metálico (rosa), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).



Capítulo 4: Propriedades estruturais e eletrônicas das MOFs M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S)

A compreensão ao nível molecular das MOFs M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S), acessível por meio de simulações computacionais, pode auxiliar o planejamento de novos materiais com propriedades otimizadas, além de contribuir para o melhor entendimento de processos já investigados experimentalmente com esses materiais. As simulações computacionais desses sólidos cristalinos podem ser realizadas empregando-se PBC. Assim, a escolha de estruturas cristalinas adequadas para a representação dessas MOFs, bem como a escolha de níveis teóricos para reprodução acurada de propriedades estruturais e eletrônicas já conhecidas desses sólidos, se fazem necessárias. Neste capítulo, são apresentados os estudos realizados para a definição das estruturas cristalinas e níveis teóricos para a simulação dos sólidos M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S). Propriedades estruturais e eletrônicas que possam contribuir para a melhor compreensão do desempenho catalítico desses materiais também foram elucidadas, empregando-se as estruturas cristalinas e níveis teóricos escolhidos. Salvo por indicação contrária, M se referirá aos átomos de Mg, Co ou Mn e E aos átomos de O ou S na fórmula M_2DEBDC .

4.1. ESTRUTURAS CRISTALINAS

A célula unitária convencional da Co_2DOBDC , determinada em experimentos de difração de raios X por Dietzel *et al.*,^[36] foi reduzida a uma célula unitária primitiva (Figura 3.1.3, página 32). Essa estrutura cristalina foi utilizada para a construção das demais, por meio da substituição dos átomos de cobalto por átomos de magnésio e manganês, para gerar as células unitárias primitivas das MOFs Mg_2DOBDC e Mn_2DOBDC , respectivamente. Por sua vez, as células primitivas (do inglês: *Primitive Cells* – PCs) dos três sólidos foram empregadas para a construção das redes metalorgânicas M_2DSBDC , por meio da substituição do grupo fenolato pelo tiofenolato no ligante orgânico. As PCs (Figura 4.1.1) foram utilizadas nos cálculos executados com a finalidade de determinação do protocolo das simulações computacionais, definição da configuração eletrônica dos íons metálicos e do nível teórico mais adequado para

a descrição dos sólidos, além da obtenção de propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais.

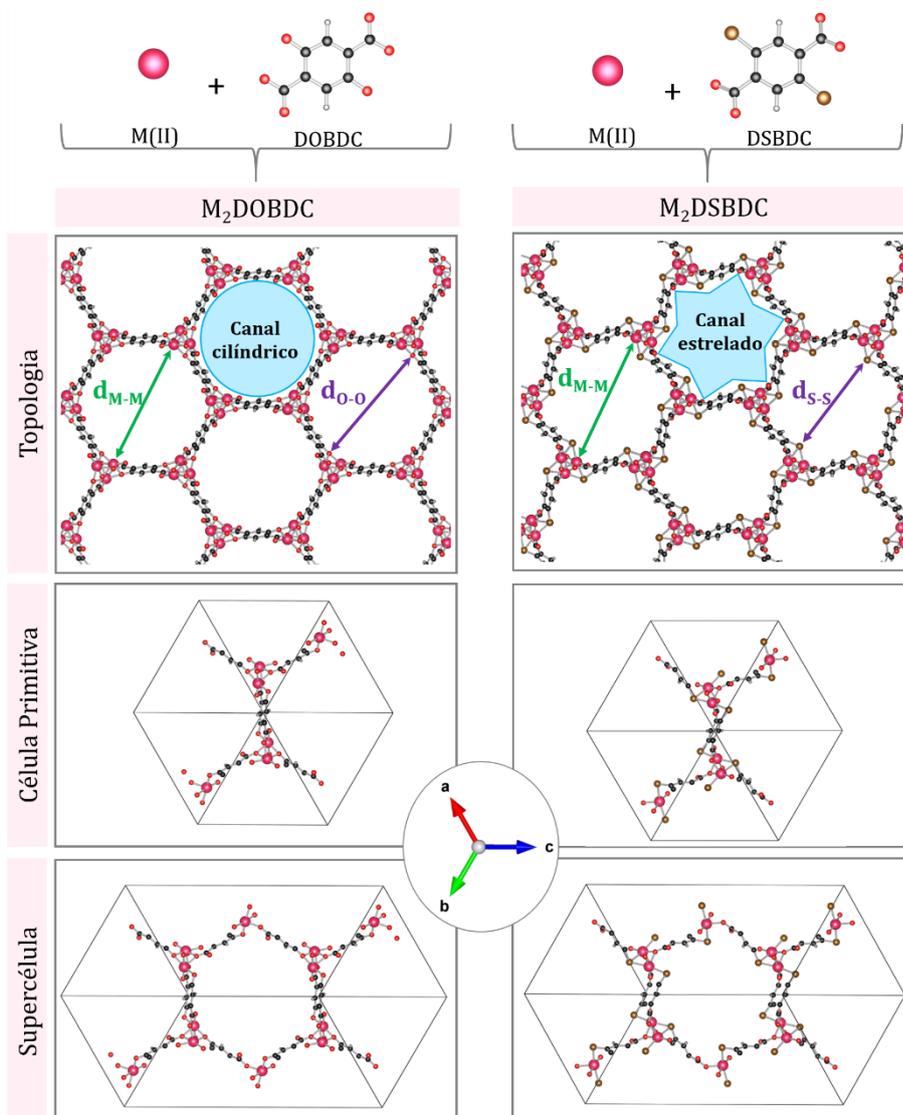


Figura 4.1.1. Topologia, célula primitiva e supercélula das redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S) após otimização das estruturas cristalinas. As distâncias d_{M-M} , d_{O-O} e d_{S-S} correspondem às distâncias entre cátions metálicos, átomos de oxigênio do grupo fenolato e átomos de enxofre do grupo tiofenolato diametralmente opostos, respectivamente. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cátion metálico (rosa), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

Nos estudos dos mecanismos de reação catalisados pelas redes metalorgânicas M_2DEBDC , se fez necessário o emprego de supercélulas (do inglês: *Supercells* – SC) a fim de se evitar interações indesejadas entre os substratos envolvidos nas reações empregando-se o modelo periódico. Os cátions metálicos coordenativamente insaturados destas MOFs são sítios com potencial atividade catalítica. A replicação da célula unitária primitiva para a constituição do sólido resulta em uma distância entre os CUS cristalograficamente equivalentes da PC de aproximadamente 7 Å (Figura 4.1.2). Com o objetivo de aumentar esta distância entre sítios

equivalentes da célula unitária do material é que foi proposta uma supercélula, de modo a evitar possíveis interações indesejadas entre o substrato coordenado em um cátion metálico e sua réplica quando da constituição do sólido a partir da célula unitária. A SC proposta (Figura 4.1.1) foi construída por meio da replicação da PC ao longo de seu vetor cristalino c e essa estrutura cristalina passou a ser considerada como uma célula unitária para representação do sólido. Desse modo, os sítios equivalentes passam a se distanciar por aproximadamente 14 Å (Figura 4.1.2), um valor que é mais do que duas vezes maior que a maior dimensão do benzaldeído (6 Å), um dos substratos investigados nesta tese.

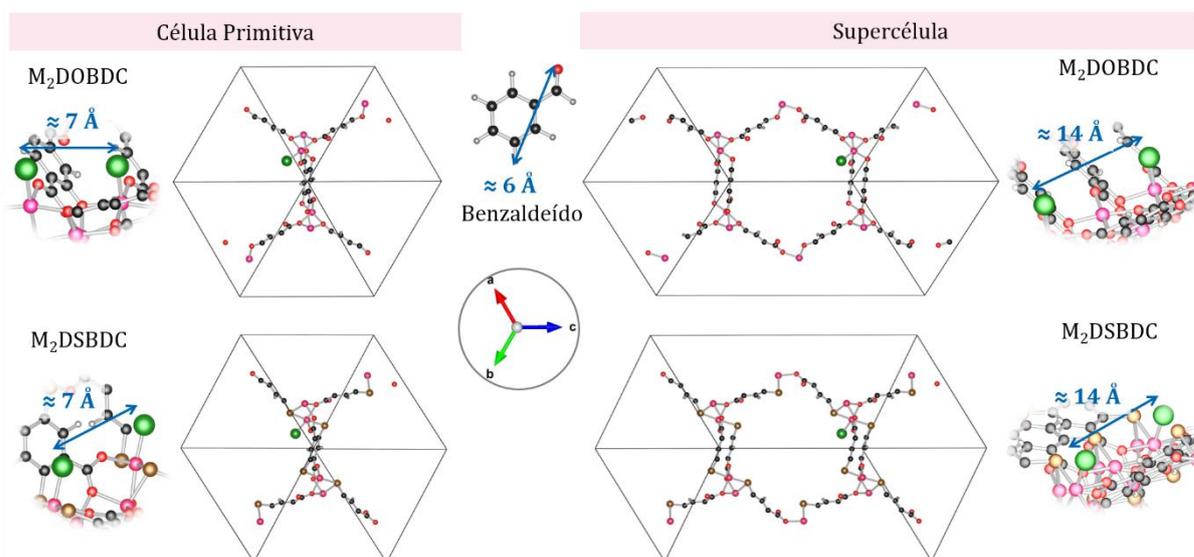


Figura 4.1.2. Célula primitiva e supercélula das redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S). As indicações das distâncias entre dois sítios cristalograficamente equivalentes (marcados em verde) são dadas em azul. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cátion metálico (rosa), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

4.2. PROTOCOLO DE CÁLCULOS

As simulações computacionais das redes metalorgânicas M_2DEBDC foram executadas empregando-se os funcionais de troca e correlação PBE^[140] e PW91.^[141] Para inclusão de efeitos de dispersão o método D2 de Grimme^[180] foi utilizado para ambos os funcionais. Pseudopotenciais do tipo US foram empregados, sendo que para o funcional de troca e correlação PBE foi utilizada a biblioteca GBRV^[292] (Garrity-Bennet-Rabe-Vanderbilt) e para o PW91 foi utilizada a biblioteca SSSP^[293] (do inglês: *Standard Solid State Pseudopotentials*). A configuração de valência dos átomos envolvidos nos estudos deste trabalho, para ambos os pseudopotenciais avaliados, é dada na Tabela 4.2.1. Os cátions metálicos são divalentes na formação da estrutura das redes metalorgânicas M_2DEBDC . Desse modo, na simulação do

material tem-se que o Mg(II) é um íon de camada fechada, enquanto os íons Co(II) e Mn(II) são de camada aberta.

Tabela 4.2.1. Configuração de valência dos elementos envolvidos no estudo em estado sólido das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S) para os pseudopotenciais US avaliados.

Elemento	Configuração de valência	
	PBE/US	PW91/US
H	1s ¹	1s ¹
C	2s ² 2p ²	2s ² 2p ²
O	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁴
S	3s ² 3p ⁴ (3s ² 3p ⁴ 3d ²) ^(a)	–
Mg	2s ² 2p ⁶ 3s ^{1,70}	3s ² 3p ⁰
Co	3s ² 3p ⁶ 3d ⁷ 4s ¹ 4p ⁰	4s ² 4p ⁰ 3d ⁷
Mn	3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁴ 4p ⁰	3s ² 4s ² 3p ⁶ 3d ⁵
Si	3s ² 3p ²	3s ² 3p ²
N	2s ² 2p ³	2s ² 2p ³
F	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁵

(a) As redes metalorgânicas M₂DSBDC não foram simuladas com o funcional de troca e correlação PW91. Além disso, dois pseudopotenciais do funcional PBE foram avaliados para o átomo de enxofre, um da biblioteca GBRV e o outro da SSSP (configuração dos elétrons de valência entre parênteses).

O pacote de programas Quantum Espresso^[229] foi empregado para os cálculos com PBC. Antes da otimização das posições atômicas e parâmetros de rede das células unitárias utilizadas para a simulação das MOFs M₂DEBDC, foi feita a determinação de parâmetros de cálculo que garantem a adequada descrição dos problemas em tempos de cálculos plausíveis. Assim, cálculos de energia no ponto foram realizados para verificar a convergência da energia de corte das ondas planas dos pseudopotenciais US para a energia cinética (*E_{cutwfc}*) e da energia cinética para a densidade de carga e potencial (*E_{cutrho}*); da malha de pontos *k*; e da variável *degauss*, necessária para definição da ocupação dos estados eletrônicos, uma vez que foi empregado o método de Marzari-Vanderbilt^[294] para descrição dessas ocupações. A determinação dos melhores parâmetros para os cálculos em estado sólido das redes metalorgânicas foi feita utilizando-se a célula unitária primitiva e a supercélula desses materiais, para ambos os níveis de cálculos avaliados (PBE-D2/US e PW91-D2/US). Em todos os casos, foram determinados que os melhores parâmetros são aqueles da Tabela 4.2.2, os quais garantem uma convergência da energia eletrônica dos sistemas de 1 mRy (0,3 kcal mol⁻¹) por átomo da célula unitária.

A escolha do nível teórico mais adequado para a descrição das MOFs foi baseada na investigação dos materiais M₂DOBDC, os quais apresentam um maior número de dados obtidos por meio de experimentos ou simulações computacionais disponíveis na literatura. O nível de cálculo escolhido foi estendido para o estudo dos sólidos M₂DSBDC. A definição da configuração eletrônica dos cátions das MOFs também foi realizada por meio da investigação das redes metalorgânicas M₂DOBDC e estendido para as M₂DSBDC.

Tabela 4.2.2. Melhores parâmetros de cálculos para o estudo das MOFs M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S) aos níveis teóricos PBE-D2/US e PW91-D2/US, empregando-se tanto a célula unitária primitiva quanto a supercélula.

Parâmetro	<i>Ecutwfc</i>	<i>Ecutrho</i>	Malha de pontos <i>k</i>	<i>degauss</i>
Valor escolhido	50 Ry	500 Ry	1 1 1	0,02 Ry

4.3. CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS MATERIAIS

As configurações eletrônicas dos elementos metálicos Mg, Mn e Co são, respectivamente: [Ne]3s²; [Ar]3d⁵4s² e [Ar]3d⁷4s². Assim, os cátions divalentes apresentam a seguinte configuração eletrônica, na mesma ordem: [Ne]; [Ar]3d⁵ e [Ar]3d⁷. Isso indica que o íon Mg(II) não apresenta elétrons desemparelhados, enquanto os demais apresentam no mínimo um orbital semipreenchido, sendo o máximo de cinco elétrons desemparelhados para o Mn(II) e o máximo de três para o Co(II). A literatura^[47, 247, 248] indica, como já discutido no Capítulo 3, que ambos os cátions são do tipo spin alto na estrutura das MOFs M₂DOBDC. Por isso, a importância da investigação das configurações eletrônicas desses cátions na estrutura cristalina do material para a adequada simulação desses sólidos.

A rede metalorgânica Mg₂DOBDC é constituída por um cátion metálico de camada fechada, o íon Mg(II). Ainda assim, foram realizados testes considerando-se que esse cátion pudesse apresentar um par de elétrons desemparelhados. Para o caso da célula unitária primitiva, a qual apresenta seis íons Mg(II), foram avaliadas as magnetizações totais iguais a 12, 10, 8, 6, 4, 2 e 0 μ_B. O valor 12 μ_B está relacionado à configuração eletrônica na qual todos os elétrons de valência dos íons metálicos apresentam o mesmo valor de spin e os demais valores relacionam-se às configurações nas quais ocorre o emparelhamento de um par de elétrons em sequência. Testes semelhantes foram feitos para a supercélula, a qual contém 12 íons de Mg(II), sendo que neste caso foram também considerados os valores de magnetizações totais iguais a 24, 22, 20, 18, 16 e 14 μ_B. Os cálculos foram executados sem otimização de geometria e aos níveis teóricos PBE-D2/US e PW91-D2/US.

Os testes de magnetização total feitos para a MOF Mg₂DOBDC mostraram, como esperado, que a configuração eletrônica que resulta na menor energia para este material é aquela na qual todos os elétrons dos íons Mg(II) estão emparelhados, ou seja, cuja magnetização total é igual a zero. Isso foi observado em ambos os níveis teóricos e tanto para a célula unitária primitiva quanto para a supercélula, o que indica que a estrutura cristalina utilizada para os cálculos não influencia esse resultado.

Diferentemente do íon Mg(II), os íons Co(II) e Mn(II) são de camada aberta. Empregando-se a célula unitária primitiva para a avaliação da rede metalorgânica Co₂DOBDC, foram avaliadas as magnetizações totais iguais a $\sum_{x=0}^9 2X \mu_B$ (em que X é um número natural), sendo o valor $18 \mu_B$ relacionado à configuração eletrônica na qual cada um dos seis íons Co(II) apresentam três elétrons de valência desemparelhados com o mesmo valor de spin. Por outro lado, o valor nulo relaciona-se à configuração na qual ocorre o emparelhamento de todos os elétrons dos íons de Co(II) da célula unitária primitiva. Os valores de magnetização intermediários relacionam-se às configurações resultantes de emparelhamentos eletrônicos, indo de todos os elétrons desemparelhados até todos emparelhados. No caso da avaliação da MOF Mn₂DOBDC, foram avaliados os valores de magnetização total iguais a $\sum_{x=0}^{15} 2X \mu_B$ (em que X é um número natural). O valor igual a $30 \mu_B$ relaciona-se à configuração eletrônica na qual cada um dos seis íons de Mn(II) da célula unitária primitiva apresenta cinco elétrons de valência desemparelhados com o mesmo valor de spin. Os demais valores seguem o mesmo raciocínio feito para a rede metalorgânica Co₂DOBDC.

A avaliação dessas magnetizações totais foi realizada aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US sem a inclusão de parâmetros de Hubbard e também com a inclusão do parâmetro U, ao qual foram atribuídos os valores de 2, 4 e 6 eV, em cálculos de energia no ponto tanto para a célula unitária primitiva da MOF Co₂DOBDC quanto da Mn₂DOBDC. As simulações com a inclusão do parâmetro de Hubbard foram realizadas para verificar se ocorriam diferenças significativas na descrição magnética dos sistemas. Os dados energéticos indicaram que o estado mais estável é aquele no qual todos os elétrons dos metais em orbitais *d* semipreenchidos apresentam o mesmo valor de spin (magnetização total máxima, igual à $18 \mu_B$ para a célula unitária primitiva da rede metalorgânica Co₂DOBDC e igual a $30 \mu_B$ no caso da Mn₂DOBDC). Isto foi observado independentemente do valor do parâmetro de Hubbard empregado. Além disso, foi observado que a diferença energética entre o estado de magnetização nula e o de máxima magnetização aumenta ao se aumentar o valor do parâmetro de Hubbard (Tabela 4.3.1).

Os trabalhos de Dietzel *et al.*^[36] e Canepa *et al.*,^[252] como já discutido no Capítulo 3, mostraram que o estado FMAFM (Figura 3.1.5 (b), página 34) corresponde à configuração eletrônica abaixo de 8 K para a rede metalorgânica Co₂DOBDC e o estado AFMAFM (Figura 3.1.5 (c)) à configuração eletrônica em temperaturas superiores, na presença de um campo magnético. Isso significa que esse material passa por uma transição de fase metamagnética. Já a MOF Mn₂DOBDC é descrita por uma configuração do tipo AFMAFM, de acordo com o trabalho de Zhang *et al.*,^[248] em todo o intervalo de temperatura avaliado mesmo aplicando-se um campo magnético. Tanto o estado FMAFM quanto o AFMAFM resultam em uma magnetização total igual a zero para os sistemas. Portanto, os resultados de magnetização total obtidos não descreveram adequadamente os sistemas em estudo, porque indicaram a magnetização máxima como a mais estável.

Tabela 4.3.1. Diferença de energia eletrônica (ΔE^{ele})^(a) do estado correspondente à todos os elétrons emparelhados no sólido em relação ao estado com o máximo de elétrons de valência desemparelhados, para as células unitárias primitivas das redes metalorgânicas Co₂DOBDC e Mn₂DOBDC aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US.

Parâmetro de Hubbard (U) / (eV)	$\Delta E^{\text{ele}} / (\text{kcal mol}^{-1})$			
	Co ₂ DOBDC		Mn ₂ DOBDC	
	PBE-D2/US	PW91-D2/US	PBE-D2/US	PW91-D2/US
0	2,0	1,5	4,9	4,7
2	3,2	1,9	7,3	6,8
4	4,6	2,3	9,5	8,8
6	5,9	5,1	11,4	10,4

(a) $E^{\text{ele}} = E_{M=0} - E_{M=m}$, em que $E_{M=0}$ e $E_{M=m}$ são, respectivamente, a energia eletrônica do sistema com magnetização total nula e máxima.

Os valores de magnetização total não fornecem informações de como os íons metálicos de camada aberta se organizam no material, para resultarem na configuração eletrônica do material como um todo. Além disso, esse tipo de cálculo não restringe ou induz à descrição de uma configuração eletrônica específica, assim o cálculo pode convergir para qualquer uma das configurações eletrônicas na célula unitária que corresponde a magnetização total designada. Por isso, uma investigação das 64 configurações eletrônicas possíveis nas células unitárias primitivas das redes metalorgânicas M₂DOBDC, constituídas pelos cátions metálicos com elétrons desemparelhados na camada de valência, foi realizada. Cálculos de energia no ponto foram executados permitindo-se a relaxação dos valores de spin iniciais nos cátions tanto da MOF Co₂DOBDC quanto da Mn₂DOBDC, aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US.

A magnetização absoluta, isto é, a soma dos valores absolutos dos magnétons de Bohr presentes no sistema, foi determinada como aproximadamente $18 \mu_B$ para todos os 64 estados nos cálculos da rede metalorgânica Co₂DOBDC, e como aproximadamente $30 \mu_B$ para a Mn₂DOBDC, em ambos os níveis teóricos avaliados. Isto indica que os cátions metálicos encontram-se em uma configuração do tipo spin alto, em acordo com os trabalhos da literatura,^[47, 247, 248] como já discutido no Capítulo 3. Na Figura 4.3.1, pode-se observar a energia eletrônica dos sistemas em função dos 64 estados possíveis das MOFs Co₂DOBDC e Mn₂DOBDC, em relação ao estado mais estável encontrado para cada uma delas que foram os estados 22 e 26, respectivamente. Foi verificado que as 64 configurações podem ser agrupadas em três conjuntos.

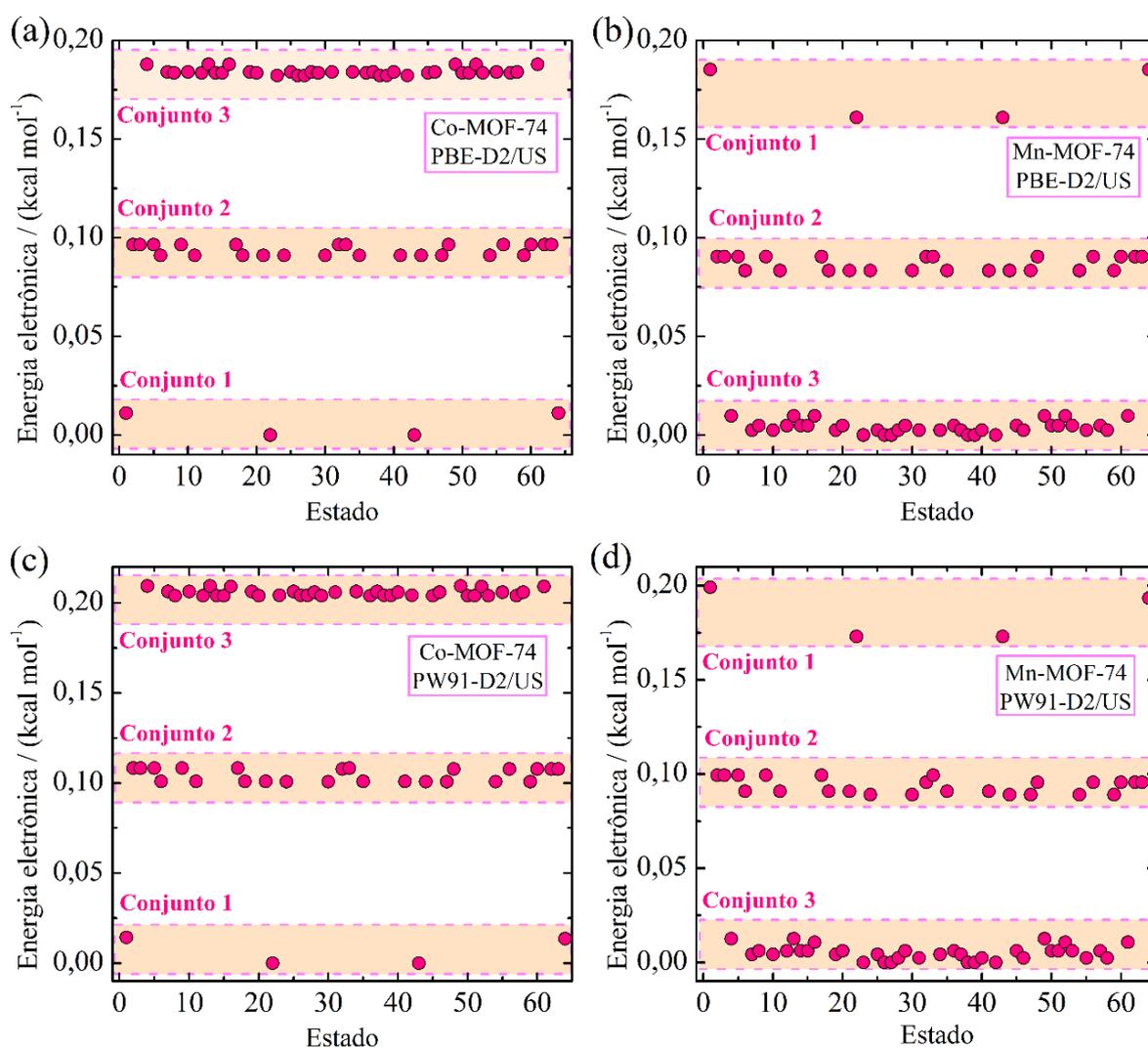


Figura 4.3.1. Energia eletrônica em função dos estados de configuração eletrônica das redes metalorgânicas Co₂DOBDC (a e c) e Mn₂DOBDC (b e d), aos níveis teóricos PBE-D2/US (a e b) e PW91-D2/US (c e d). A energia eletrônica do estado menos energético para cada MOF (estado 22 para a Co₂DOBDC e 26 para a Mn₂DOBDC) foi deslocada para zero.

Com os cálculos que permitiram a relaxação dos valores de spin dos elétrons, foi observado que para a rede metalorgânica Co₂DOBDC o estado de menor energia é o 22 (degenerado ao 43) o qual resulta da interação ferromagnética ao longo das cadeias de metais e antiferromagnética entre as cadeias (Figura 3.1.5 (b), página 34). Isto é o que se observa experimentalmente em baixas temperaturas na presença de um campo magnético. Uma configuração do tipo FMFM (Figura 3.1.5 (a)) corresponde ao estado 1 (degenerado ao estado 64). Os estados 22, 43, 1 e 64 fazem parte do conjunto 1 (Figura 4.3.1 (a e c)) e diferem pouco em energia, sendo o estado 22 mais estável do que o 1 em 0,01 kcal mol⁻¹ ao nível PBE-D2/US (também igual à 0,01 kcal mol⁻¹ ao nível PW91-D2/US). Esta diferença energética foi calculada como sendo igual à 0,62 kcal mol⁻¹ por Zhang *et al.*^[248] ao nível PBE+U4+J1/PAW. A diferença observada pode corresponder ao fato de que os cálculos realizados neste trabalho para esta análise não incluíram parâmetros de Hubbard, os quais melhoram a descrição dos valores de *band gap* e propriedades magnéticas de sistemas com forte correlação eletrônica entre os orbitais *d* semipreenchidos. Uma maneira de se melhorar a descrição obtida seria por meio da inclusão desse parâmetro, o que já mostrou aumentar as diferenças energéticas entre os estados, como discutido para os testes de magnetização total (Tabela 4.3.1).

Os estados que correspondem à interação AFMAFM (Figura 3.1.5 (c), página 34) são os de número 14 e 51, os quais estão entre as configurações eletrônicas menos estáveis da MOF Co₂DOBDC (conjunto 3 da Figura 4.3.1 (a e c)). Esses estados são menos estáveis do que o estado 1 em 0,20 kcal mol⁻¹ ao nível PBE-D2/US (igual a 0,20 kcal mol⁻¹ ao nível PW91-D2/US), sendo que no trabalho de Zhang *et al.*^[248] a configuração AFMAFM se mostrou mais estável do que a FMFM em 0,80 kcal mol⁻¹.

Em relação à MOF Mn₂DOBDC observou-se uma inversão entre os conjuntos 1 e 3 (Figura 4.3.1 (b e d)) quando comparado à Co₂DOBDC (Figura 4.3.1 (a e c)). Desse modo, os estados 14 e 51, correspondentes à interação AFMAFM, se encontram no conjunto mais estável (conjunto 3), enquanto os estados 22 e 43 (interação FMAFM) encontram-se no conjunto menos estável (conjunto 1). Além disso, os estados correspondentes à interação ferromagnética inter e intracadeias correspondem aos menos estáveis. Os estados AFMAFM são mais estáveis do que os FMFM em 0,18 kcal mol⁻¹ ao nível PBE-D2/US (igual à 0,20 kcal mol⁻¹ ao nível PW91-D2/US), e os estados FMAFM são mais estáveis em 0,02 kcal mol⁻¹ ao nível PBE-D2/US (também igual a 0,02 kcal mol⁻¹ ao nível PW91-D2/US). No trabalho de Zhang *et al.*,^[248] esses valores são iguais à 2,99 kcal mol⁻¹ e 0,92 kcal mol⁻¹, respectivamente, indicando, novamente, que uma fonte de diferença entre os valores está relacionada à inclusão ou não dos parâmetros de Hubbard. Esses valores energéticos são resumidos na Tabela 4.3.2.

A inversão dos conjuntos 1 e 3 da rede metalorgânica Mn₂DOBDC em relação à Co₂DOBDC pode estar relacionada ao fato de que este último sólido passa por uma transição de fase metamagnética em 8 K, de modo que o estado com interações FMAFM é mais estável do que o correspondente às interações AFMAFM. Isto não é observado para a Mn₂DOBDC, para a qual não há evidências desse tipo de transição e a interação AFMAFM é mais favorável do que a FMAFM, também em temperaturas próximas de 0 K.

Tabela 4.3.2. Diferenças energéticas (ΔE^{ele}) do estado FMFM em relação aos estados AFMAFM e FMAFM nas redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Co ou Mn).

Nível de cálculo	$\Delta E^{\text{ele}} / (\text{kcal mol}^{-1})$			
	Co ₂ DOBDC		Mn ₂ DOBDC	
	FMFM-AFMAFM	FMFM-FMAFM	FMFM-AFMAFM	FMFM-FMAFM
PBE-D2/US	-0,20	0,01	0,18	0,02
PW91-D2/US	-0,20	0,01	0,20	0,02
PBE+U4+J1/PAW ^(a)	0,80	0,62	2,99	0,92

(a) Dados do trabalho de Zhang *et al.*^[248]

As tendências observadas aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US foram as mesmas, indicando bom acordo entre ambos os métodos. Além disso, foi observado que os 64 estados são todos praticamente degenerados, uma vez que a maior diferença energética observada entre eles foi de 0,20 kcal mol⁻¹. Os dados também indicaram que a inclusão do parâmetro de Hubbard pode aumentar as diferenças energéticas entre os estados dos sistemas. Considerando as condições reacionais dos mecanismos que serão estudados neste trabalho, a configuração eletrônica é resultante de uma interação antiferromagnética inter e intracadeias metálicas, para as MOFs M₂DOBDC (M = Co ou Mn). Por isso, as otimizações de geometria destes materiais foram executadas com esta configuração (estado 14, Figura 3.1.5 (c), página 34) e também as para as M₂DSBDC (M = Co ou Mn).

Foi realizada uma comparação do tempo gasto no cálculo de um ciclo SCF dos modelos de células unitárias primitivas e supercélulas das redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Mg, Co e Mn), em ambos os níveis de cálculos avaliados (PBE-D2/US e PW91-D2/US). Para o mesmo modelo de MOF não foram observadas diferenças capazes de restringirem o emprego de um dos níveis para os propósitos deste estudo. Assim, o tempo de cálculo não constituiu um fator determinante para escolha do nível teórico a ser empregado na investigação desses sólidos.

4.4. NÍVEL TEÓRICO

Após as escolhas dos parâmetros de cálculos (Tabela 4.2.2, página 50) e dos estados de magnetização a serem empregados, bem como da avaliação do tempo de cálculo dos níveis teóricos PBE-D2/US e PW91-D2/US, foram realizadas as otimizações das posições atômicas e dos parâmetros de rede das células unitárias das MOFs M₂DOBDC. Dessa maneira, foram obtidos dados estruturais e eletrônicos dos materiais, os quais podem ser comparados a valores experimentais e teóricos existentes na literatura, permitindo a avaliação do desempenho de diferentes níveis teóricos para a descrição dos sólidos.

Neste trabalho as estruturas cristalinas empregadas nos cálculos foram as células unitárias primitivas e supercélulas (Figura 4.1.1, página 47). Contudo, os resultados de refinamento de difração de raios X das redes metalorgânicas encontrados na literatura fornecem os dados de estrutura cristalina no grupo espacial R-3 (3.1.1 (c), página 30). Portanto, para comparações dos dados, é necessária a conversão dos parâmetros das células unitárias trigonais, do grupo espacial P-3 para R-3. Essa transformação é feita pelas operações vetoriais das equações (4.4.1), em que os vetores de rede a , b e c são do grupo R-3 enquanto a' , b' e c' são do P-3. Essas transformações entre os grupos espaciais podem ser consultadas nas Tabelas Internacionais para Cristalografia.^[295]

$$\begin{aligned} a &= b' - a' \\ b &= a' - c' \\ c &= a' + b' + c' \end{aligned} \tag{4.4.1}$$

Os parâmetros de rede da célula unitária primitiva da MOF Mg₂DOBDC, os quais foram transformados para o grupo espacial R-3 e obtidos aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US, são apresentados na Tabela 4.4.1, juntamente com dados da literatura. São fornecidos também os resultados obtidos ao nível PBE/US, para verificação da importância da inclusão do efeito de dispersão na descrição deste sólido. Os cálculos realizados neste trabalho não incluem o efeito da temperatura na otimização dos modelos, de modo que uma comparação com dados experimentais obtidos em baixa temperatura é mais adequada para verificação do desempenho dos funcionais avaliados. Assim, a simulação realizada pode ser melhor comparada com os dados experimentais obtidos pela difração de nêutrons de policristais do material à temperatura de 20 K,^[296] cujos dados são destacados em negrito na Tabela 4.4.1 e são utilizados como referência para as comparações.

Tabela 4.4.1. Parâmetros de rede para a MOF Mg₂DOBDC no grupo espacial R-3 determinados por diferentes métodos. Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por difração de nêutrons de policristais (em negrito) estão indicados entre parênteses.

Parâmetros de rede		Método	Trabalho
$a = b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$		
26,039 (0,46)	6,860 (-0,04)	PBE-D2/US ^(a)	Este trabalho
25,973 (0,20)	6,843 (-0,28)	PW91-D2/US	Este trabalho
26,134 (0,82)	6,942 (1,16)	PBE/US	Este trabalho
25,921	6,8625	NPD^(b) à 20 K	Queen <i>et al.</i>^[296]
26,212 (1,12)	6,984 (1,77)	B3LYP-D/GF ^(c)	Valenzano <i>et al.</i> ^[238]
26,109 (0,73)	6,969 (1,55)	B3LYP/GF	Valenzano <i>et al.</i> ^[59]
26,212 (1,12)	6,969 (1,55)	B3LYP-D/GF	Valenzano <i>et al.</i> ^[239]
26,05 (0,50)	6,91(0,69)	PBE/PAW ^(d)	Lee <i>et al.</i> ^[244]
26,12 (0,77)	6,93 (0,98)	vdW-DF1/PAW	Koh <i>et al.</i> ^[297]
26,212 (1,12)	7,009 (2,13)	PBE/NC ^(e)	Poloni <i>et al.</i> ^[250]
26,011 (0,35)	6,945 (1,20)	PBE-D2/NC	Poloni <i>et al.</i> ^[250]
26,503 (2,25)	7,044 (2,64)	vdW-PBE/NC	Poloni <i>et al.</i> ^[250]
26,368 (1,72)	6,963 (1,46)	vdW-optB88/NC	Poloni <i>et al.</i> ^[250]
26,162 (0,93)	6,934 (1,04)	vdW-DF2/NC	Poloni <i>et al.</i> ^[250]
25,892 (-0,11)	6,974 (1,62)	XRPD ^(f)	Zhou <i>et al.</i> ^[47]
26,02 (0,38)	6,721 (-2,06)	XRPD	Caskey <i>et al.</i> ^[298]
25,881 (-0,15)	6,879 (0,24)	NPD à 298 K	Wu <i>et al.</i> ^[299]
25,892 (-0,11)	6,974 (1,62)	NPD à 298 K	Xiao <i>et al.</i> ^[300]

(a) Pseudopotencial do tipo Ultra Suave (do inglês: *Ultrasoft* – US). (b) Difração de nêutrons de policristais (do inglês, *Neutron Powder Diffraction* – NPD). (c) Conjunto de funções de bases Gaussianas (do inglês: *Gaussian Function* – GF). (d) Método *Projector Augmented Wave* (PAW). (e) Pseudopotencial do tipo Norma Conservada (do inglês: *Norm Conserving* – NC). (f) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Nenhum dos parâmetros de rede obtidos por meio de cálculos teóricos para a MOF M₂DOBDC diferiu mais do que 3% do valor de referência (Tabela 4.4.1). Ademais, os parâmetros de rede determinados neste trabalho aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US foram aqueles que mais se aproximaram do valor de referência, diferindo menos do que 0,50%. Os parâmetros de rede destes dois níveis teóricos diferem menos do que 0,25% entre si, mostrando bom acordo. Entretanto, como o pseudopotencial PBE-D2/US considera mais elétrons de valência do que o PW91-D2/US, o primeiro pode ser mais adequado para o estudo de mecanismos de reação, pois explicitando oito elétrons a mais para o átomo de magnésio (Tabela

4.2.1, página 49) pode levar a uma melhor descrição da interação do catalisador com os substratos.

A inclusão das interações de dispersão para a simulação da rede metalorgânica Mg₂DOBDC mostrou ser importante, uma vez que resultou em valores dos parâmetros de rede mais próximos do valor de referência, como pode ser observado pela comparação dos dados obtidos aos níveis PBE/US e PDE-D2/US da Tabela 4.4.1. A inclusão da dispersão por meio do método semi-empírico de Grimme^[180] mostrou-se mais eficiente para a melhora da descrição dos parâmetros de rede do material do que os funcionais vdW-DF, cujos dados já foram descritos na literatura,^[250] tais como aqueles dos níveis teóricos vdW-DF1/PAW, vdW-PBE/NC, vdW-optB88/NC e vdW-DF2/NC. O mesmo foi observado por Rana *et al.*,^[247] os quais verificaram que alguns funcionais vdW-DF melhor descrevem as energias de interação das MOFs M₂DOBDC com a molécula de dióxido de carbono, em detrimento da piora da descrição de parâmetros estruturais dos materiais, sendo o vdW-PBE/NC um exemplo.

Os comprimentos de ligação da MOF Mg₂DOBDC são maiores – próximo de 0,7% – ao nível PBE/US do que ao nível PBE-D2/US (Tabela 4.4.2), assim como ocorre para os parâmetros de rede (Tabela 4.4.1). Foi observado ainda que não ocorrem diferenças significativas para os comprimentos de ligação e ângulos obtidos empregando-se a célula unitária primitiva ou a supercélula, em um mesmo nível teórico, o que indica que estes dados independem da unidade de repetição utilizada. Além disso, os comprimentos de ligação e os ângulos observados para este sólido neste trabalho não diferem mais do que 1% dos valores da literatura determinados aos níveis B3LYP-D/GF^[238] e PBE/PAW,^[244] como apresentado na Tabela 4.4.2.

Os materiais Co₂DOBDC e Mn₂DOBDC são constituídos pelos íons metálicos Co(II) e Mn(II), os quais apresentam as configurações $3d^7$ e $3d^5$, respectivamente, apresentando assim orbitais d semipreenchidos. Sabe-se que funcionais de troca e correlação do tipo GGA padrões, tais como os empregados neste trabalho, não descrevem adequadamente a forte correlação eletrônica entre os elétrons em orbitais d semipreenchidos.^[248] Uma maneira de se contornar esse problema é por meio da utilização dos parâmetros de Hubbard, os quais acrescentam uma correlação eletrônica ao sistema de modo que se obtém melhores descrições magnéticas e eletrônicas dos materiais, melhorando, por exemplo, valores de *band gap*.^[301]

Tabela 4.4.2. Comprimentos de ligação e ângulos da rede metalorgânica Mg₂DOBDC determinados por diferentes métodos.

Comprimento de ligação ^(a) / Å						Ângulo ^(b) / °	Nível teórico	Trabalho
Mg-O _{eq}	Mg-O _{ax}	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -O _{fen}	<Mg-O-Mg		
2,034	2,028	1,412	1,483	1,279	1,347	91,7	PBE-D2/US ^(c)	Este trabalho (PC ^(d))
2,027	2,022	1,409	1,480	1,277	1,345	91,7	PW91-D2/US	Este trabalho (PC)
2,048	2,031	1,412	1,484	1,280	1,349	91,9	PBE/US	Este trabalho (PC)
2,034	2,028	1,412	1,483	1,279	1,347	91,7	PBE-D2/US	Este trabalho (SC ^(e))
2,027	2,021	1,409	1,480	1,277	1,346	91,6	PW91-D2/US	Este trabalho (SC)
-	-	1,414	1,491	1,270	1,348	-	B3LYP-D/GF ^(f)	Valenzano <i>et al.</i> ^[238]
2,04	2,02	-	-	-	-	-	PBE/PAW ^(g)	Lee <i>et al.</i> ^[244]

(a) Os comprimentos de ligações são os seguintes: Mg-O_{eq} (distância média entre os íons de Mg(II) e o átomo de oxigênio da posição equatorial), Mg-O_{ax} (distância média entre o íon Mg(II) e o átomo de oxigênio da posição axial), C_{ar}-C_{ar} (distância média entre os átomos de carbono ligados do anel aromático), C_{ar}-C_{carb} (distância média entre os átomos de carbono do anel aromático e o átomo de carbono do grupo carboxilato), C_{carb}-O_{carb} (distância média entre o átomo de carbono do grupo carboxilato e o átomo de oxigênio deste mesmo grupo químico) e C_{ar}-O_{fen} (distância média entre o átomo de carbono do anel aromático e o átomo de oxigênio do grupo fenolato). (b) Ângulo entre Mg(II), oxigênio e Mg(II) que constituem a haste infinita de átomos metálicos da MOF Mg₂DOBDC. (c) Pseudopotencial do tipo Ultra Suave (do inglês: *Ultrasoft* – US). (d) Cálculo realizado com a célula unitária primitiva (do inglês: *Primitive Cell* – PC). (e) Cálculo realizado com a célula unitária primitiva replicada em *c*, ou seja, com a supercélula (do inglês: *Supercell* – SC). (f) Conjunto de funções de bases Gaussianas (do inglês: *Gaussian Function* – GF). (g) Método *Projector Augmented Wave* (PAW).

Os valores de parâmetros de Hubbard a serem empregados dependem de uma avaliação para cada sistema.^[302] Por outro lado, sólidos constituídos por átomos de camada fechada, como a MOF Mg₂DOBDC, são bem descritos pelos funcionais GGA padrões, não necessitando da adição desses parâmetros para a inclusão de correlações eletrônicas importantes para simulações dos sistemas. A determinação dos melhores parâmetros de Hubbard foi realizada para cálculos com os funcionais PBE e PW91, empregando-se pseudopotenciais do tipo US e correção das interações de dispersão por meio do método D2 de Gimme, uma vez que os valores destes parâmetros não foram encontrados na literatura para simulação das redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Co ou Mn) nesses níveis teóricos. Assim, as células unitárias primitivas dos sólidos foram otimizadas empregando-se diferentes valores de U_{eff} e, posteriormente, foram realizados cálculos de pós-processamento para obtenção das estruturas de bandas, o que permitiu a determinação dos valores de *band gap*. Os dados estruturais e eletrônicos obtidos foram comparados com dados disponíveis na literatura, de modo a possibilitar a escolha mais adequada dos valores dos parâmetros de Hubbard para cada caso.

Os parâmetros de Hubbard podem ser escolhidos empiricamente ou por meio de métodos de primeiros princípios.^[162, 231] Wang *et al.*^[303] determinaram os melhores parâmetros de Hubbard para descrição de valores energéticos envolvidos em reações de oxidação de óxidos dos metais de transição 3d, por comparação com dados experimentais. Os valores de U_{eff} iguais a 4,0 e 3,3 eV foram indicados para o estudo dos óxidos MnO e CoO, respectivamente, ao serem empregados funcionais de troca e correlação do tipo GGA com pseudopotenciais do tipo PAW. Nesse trabalho foi observado que os parâmetros determinados tenderam a uma melhor descrição também dos valores de *band gap* dos óxidos estudados, contudo nenhuma avaliação de dados estruturais é apresentada. Mann *et al.*^[302] determinaram, por primeiros princípios, os parâmetros de Hubbard para o estudo das redes metalorgânicas do tipo M₂DOBDC com o funcional de troca e correlação PBE, realizando a correção de efeitos de dispersão com o funcional vdW-DF2, por cálculos no ponto, empregando-se pseudopotenciais do tipo US. Os valores determinados para U_{eff} foram iguais a 5,5 e 5,3 eV, respectivamente, para os elementos Mn e Co. Outra observação feita foi que os parâmetros encontrados descrevem adequadamente as energias de ligação do dióxido de carbono além dos parâmetros de rede das MOFs. Considerando-se os dados da literatura, a avaliação do desempenho do valor de U igual a 5,5 eV na descrição da rede metalorgânica Mn₂DOBDC aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US foi realizada nesta tese. No caso da Co₂DOBDC tanto o valor de 3,3 eV quanto o de 5,3 eV foram avaliados, uma vez que Mann *et al.*^[302] observaram que no caso do átomo de cobalto qualquer valor de U_{eff} entre 2 e 6 eV pode levar a resultados consistentes com dados experimentais do

material. Além desses parâmetros, a otimização das posições atômicas e parâmetros de rede dos materiais Co₂DOBDC e Mn₂DOBDC foi realizada aos níveis PBE-D2/US e PW91-D2/US sem a inclusão dos parâmetros de Hubbard e com as seguintes inclusões: U = 4,0 eV e J = 1,0 eV; e U = 4,0; 6,0; e 8,0 eV com J = 0,0 eV.

Os valores dos parâmetros de rede da MOF Co₂DOBDC, convertidos para a célula unitária convencional, obtidos neste trabalho, são apresentados na Tabela 4.4.3 juntamente com valores experimentais. Os erros percentuais em relação aos dados de referência de Dietzel *et al.*,^[36] os quais estão marcados em negrito, são dados entre parênteses. Os parâmetros de rede experimentais não diferem mais do que 0,5%, já os erros dos dados teóricos em relação aos dados de referência são menores do que 3,0%, em que erros maiores do que 2,0% ocorrem somente aos níveis PBE-D2+U6+J0/US e PW91-D2/US. Dentre todos os níveis teóricos avaliados, os que levaram aos menores erros dos valores de parâmetro de rede foram PBE-D2/US e PBE-D2+U4+J0/US. Em relação ao funcional PW91 os menores erros foram obtidos ao nível PW91-D2+U3,3+J0/US. Uma comparação dos parâmetros de rede da MOF Co₂DOBDC em termos da célula unitária primitiva com dados de Zhang *et al.*^[248] é feita no Apêndice A^h, em que são observadas diferenças menores do que 2% entre os parâmetros de rede de todos os níveis teóricos.

Os dados estruturais da rede metalorgânica Co₂DOBDC são apresentados na Tabela 4.4.4. Destes dados apenas o comprimento de ligação entre o cátion Co(II) e o átomo de oxigênio em posição axial são comparados com o valor experimental de Dietzel *et al.*^[36] (dado em negrito), sendo os erros percentuais dados entre parênteses. Os erros dos comprimentos de ligação tenderam a ser maiores do que os observados para os parâmetros de rede. Em sua grande maioria, os erros foram menores do que 4,0%, com erros maiores observados quando os valores de U são iguais ou superiores a 5,3 eV. Os níveis teóricos com melhores resultados foram PBE-D2/US e PW91-D2/US, nos quais não é feita a inclusão dos parâmetros de Hubbard.

Para todos os níveis avaliados no estudo da MOF Co₂DOBDC, as ligações entre os átomos de carbono do anel aromáticos (C_{ar}-C_{ar}) foram menores do que as ligações entre o átomo de carbono do anel aromático e o átomo de carbono da carbonila (C_{ar}-C_{carb}), como pode ser observado na Tabela 4.4.4. Além disso, as ligações entre os átomos de carbono da carbonila e os átomos de oxigênio deste mesmo grupo químico (C_{carb}-O_{carb}) são também menores do que as ligações entre o átomo de carbono do anel aromático e o de oxigênio do grupo fenolato (C_{ar}-O_{fen}), o que indica um maior caráter de dupla ligação no primeiro tipo de ligação na estrutura

^h Os dados complementares a este capítulo são apresentados nos Apêndices de A a E.

do sólido. Foi observado um alongamento ao longo do eixo z para a geometria em torno do cátion Co(II), como pode ser observado por meio dos dados da Tabela 4.4.4, devido aos menores valores dos comprimentos de ligação com os átomos de oxigênio em posição equatorial em relação aos átomos de oxigênio em posição axial. Esta distorção é esperada para cátions Co(II) em campo fraco pela Teoria do Campo Cristalino (TCC), uma vez que resulta em um valor mais negativo para a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC), ou seja, em uma maior estabilização adicional, como ocorre no efeito Jahn-Teller.^[304] Uma discussão mais detalhada a respeito dessa tendência é apresentada no Apêndice A. Neste Apêndice também é feita uma comparação dos dados estruturais obtidos com aqueles fornecidos por Zhang *et al.*^[248]

Tabela 4.4.3. Parâmetros de rede para a MOF Co₂DOBDC na célula unitária convencional (grupo espacial R-3) determinados por diferentes métodos. Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses.

Parâmetros de rede		Método	Trabalho
$a = b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$		
25,983 (0,3)	6,782 (-0,5)	PBE-D2/US	Este trabalho
26,166 (1,0)	6,836 (0,3)	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho
26,162 (1,0)	6,784 (-0,5)	PBE-D2+U3,3+J0/US	Este trabalho
26,100 (0,7)	6,836 (0,3)	PBE-D2+U4+J0/US	Este trabalho
26,269 (-1,4)	6,777 (-0,6)	PBE-D2+U5,3+J0/US	Este trabalho
26,299 (2,5)	6,784 (-0,5)	PBE-D2+U6+J0/US	Este trabalho
26,377 (1,8)	6,799 (-0,3)	PBE-D2+U8+J0/US	Este trabalho
26,598 (2,7)	6,759 (-0,9)	PW91-D2/US	Este trabalho
26,218 (1,2)	6,827 (0,1)	PW91-D2+U4+J1/US	Este trabalho
26,210 (1,2)	6,819 (0,0)	PW91-D2+U3,3+J0/US	Este trabalho
26,269 (1,4)	6,818 (0,0)	PW91-D2+U4+J0/US	Este trabalho
26,237 (1,3)	6,771 (-0,7)	PW91-D2+U5,3+J0/US	Este trabalho
26,349 (1,7)	6,823 (0,1)	PW91-D2+U6+J0/US	Este trabalho
26,291 (1,5)	6,827 (0,1)	PW91-D2+U8+J0/US	Este trabalho
25,906	6,817	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[36]
25,846 (-0,2)	-	XRPD	Botas <i>et al.</i> ^[305]
25,948 (0,2)	6,838 (0,3)	XRPD	Zhou <i>et al.</i> ^[47]

(a) Difração de Raios X de Policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Tabela 4.4.4. Comprimentos de ligações e ângulos da rede metalorgânica Co₂DOBDC determinados por diferentes métodos.

Comprimento de ligação ^(a) / Å						Ângulo ^(b) / °	Método	Trabalho
Co-O _{eq}	Co-O _{ax} ^(d)	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -O _{fen}	<Co-O-Co		
2,014	2,039 (-1,4)	1,412	1,475	1,281	1,351	93,1	PBE-D2/US	Este trabalho
2,052	2,122 (2,7)	1,411	1,480	1,280	1,352	92,3	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho
2,051	2,121(2,6)	1,410	1,483	1,279	1,351	92,4	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho (SC ^(c))
2,038	2,147 (3,9)	1,410	1,480	1,279	1,351	92,5	PBE-D2+U3,3+J0/US	Este trabalho
2,048	2,111 (2,1)	1,410	1,480	1,279	1,351	92,4	PBE-D2+U4+J0/US	Este trabalho
2,039	2,117 (6,6)	1,408	1,478	1,277	1,350	92,0	PBE-D2+U5,3+J0/US	Este trabalho
2,051	2,207 (6,8)	1,411	1,482	1,280	1,352	91,6	PBE-D2+U6+J0/US	Este trabalho
2,066	2,231 (7,9)	1,411	1,483	1,280	1,352	91,4	PBE-D2+U8+J0/US	Este trabalho
2,002	2,089 (1,1)	1,408	1,469	1,280	1,345	89,7	PW91-D2/US	Este trabalho
2,047	2,146 (3,8)	1,408	1,476	1,278	1,351	91,8	PW91-D2+U4+J1/US	Este trabalho
2,047	2,204 (2,4)	1,410	1,481	1,280	1,354	91,7	PW91-D2+U3,3+J0/US	Este trabalho
2,038	2,146 (3,8)	1,408	1,478	1,277	1,350	92,9	PW91-D2+U4+J0/US	Este trabalho
2,040	2,217 (7,3)	1,408	1,478	1,278	1,350	92,0	PW91-D2+U5,3+J0/US	Este trabalho
2,053	2,159 (4,5)	1,408	1,478	1,277	1,350	92,0	PW91-D2+U6+J0/US	Este trabalho
2,064	2,199 (6,4)	1,408	1,479	1,278	1,350	91,5	PW91-D2+U8+J0/US	Este trabalho
-	2,067	-	-	-	-	-	XRPD ^(d)	Dietzel <i>et al.</i> ^[36]
2,015	2,09 (1,1)	-	-	-	-	90 ~ 93	PBE+U4+J1/PAW	Zhang <i>et al.</i> ^[248]

(a) Os comprimentos de ligações são os seguintes: Co-O_{eq} (distância média entre os íons de Co(II) e o átomo de oxigênio da posição equatorial), Co-O_{ax} (distância média entre o íon Co(II) e o átomo de oxigênio da posição axial), C_{ar}-C_{ar} (distância média entre os átomos de carbono ligados do anel aromático), C_{ar}-C_{carb} (distância média entre os átomos de carbono do anel aromático e o átomo de carbono do grupo carboxilato), C_{carb}-O_{carb} (distância entre o átomo de carbono do grupo carboxilato e o átomo de oxigênio deste mesmo grupo químico) e C_{ar}-O_{fen} (distância média entre o átomo de carbono do anel aromático e o átomo de oxigênio do grupo fenolato). (b) Ângulo entre Co(II), oxigênio e Co(II) que constituem a haste infinita de átomos metálicos da MOF Co₂DOBDC. (c) Dado obtido com cálculo executado empregando-se a supercélula, todos os demais dados da tabela obtidos neste trabalho foram feitos com a célula unitária primitiva. (d) Dados entre parênteses correspondem ao erro percentual em relação ao dado em negrito, obtido por Difração de Raios X de Policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Os valores dos parâmetros de rede da MOF Mn₂DOBDC, convertidos para a célula unitária convencional e obtidos neste trabalho, são apresentados na Tabela 4.4.5 juntamente com valores de uma referência experimental. Os erros percentuais em relação aos dados de referência de Zhou *et al.*,^[47] os quais estão marcados em negrito, são dados entre parênteses. Com exceção do módulo do vetor de rede *c* obtido ao nível PW91-D2+U4+J1/US, cujo erro foi de 5,7%, os parâmetros de rede determinados aos níveis avaliados apresentaram erros menores ou iguais a 3,0%. Maiores concordâncias com os dados experimentais foram obtidas com o funcional PBE, com erros menores ou iguais a 1,5%, sendo o melhor resultado obtido ao nível teórico PBE-D2/US. Considerando o funcional PW91, o melhor resultado foi obtido também para o nível no qual não são incluídos os parâmetros de Hubbard (PW91-D2/US). Comparações com os dados de Zhang *et al.*^[248] são feitas no Apêndice B, tendo sido observada boa concordância entre os dados (diferenças menores que 4,0%).

Os dados estruturais da rede metalorgânica Mn₂DOBDC são apresentados na Tabela 4.4.6. Destes dados, apenas o comprimento de ligação entre o cátion Mn(II) e os átomos de oxigênio das posições equatorial e axial podem ser comparados com dados disponíveis na literatura, que são os valores obtidos por Zhang *et al.*^[248] ao nível PBE+U4+J1/PAW. Assim como ocorreu para a MOF Co₂DOBDC, os comprimentos de ligação apresentaram diferenças maiores do que as obtidas para os parâmetros de rede. Contudo, foram observadas diferenças de até 9,1% ao nível PW91-D2/US. Os ângulos entre os cátions Mn(II) (<Mn-O-Mn) aos níveis teóricos avaliados encontram-se dentro da faixa observada por Zhang *et al.*^[248] Além disso, as ligações C_{ar}-C_{ar} foram menores do que as C_{ar}-C_{carb}, sendo as ligações C_{carb}-O_{carb} também menores do que as C_{ar}-O_{fen}, o que pode estar relacionado ao caráter de dupla ligação entre os átomos envolvidos na estrutura do sólido. Foi observada ainda uma distorção com alongamento nas ligações entre o cátion Mn(II) e os átomos de oxigênio em posição axial em relação às com os átomos de oxigênio em posição equatorial (Tabela 4.4.6) em todos os níveis teóricos avaliados. Assim, ocorre distorção com alongamento das ligações do eixo z (posição axial), ainda que o efeito Jahn-Teller não seja previsto para o cátion Mn(II) em um campo fraco (configuração do tipo spin alto do metal), pois os cinco orbitais do cátion se encontram semipreenchidos.

A estrutura eletrônica de bandas foi determinada para os três materiais em todos os níveis teóricos avaliados e os gráficos de energia em função do caminho de pontos *k* encontram-se no Apêndice C. Esse caminho percorrido na primeira zona de Brillouin foi sugerido por Setyawan *et al.*^[306] para um sistema romboédrico com ângulo α maior do que 90°, designado de RHL-2. Para as redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Co ou Mn) foram determinadas as

estruturas de bandas total e também as dos elétrons de spin *up* e de spin *down*. O *band gap* direto no ponto Γ dos sólidos foram determinados em todos os níveis avaliados utilizando-se as estruturas de bandas e todos os dados encontram-se no Apêndice C (Tabela C.1). A comparação desses valores com os da literatura auxiliaram na escolha do melhor nível teórico para descrição eletrônica das redes metalorgânicas.

Por meio de uma avaliação qualitativa das estruturas de bandas (Apêndice C), observa-se que para as três MOFs estudadas em todos os níveis teóricos avaliados, o *band gap* com menor variação energética é do tipo indireto, envolvendo os pontos k Γ , Z ou Q. O *band gap* direto no ponto Γ ocorre com uma variação energética um pouco maior do que o indireto de menor variação energética (diferenças menores do que 0,30 eV). Há também uma tendência geral da existência de *gaps* internos, superior e inferior, como ilustrado para a rede metalorgânica Mg₂DOBDC ao nível PBE-D2/US na Figura 4.4.1. A estrutura de bandas para esta MOF empregando-se a supercélula como unidade de repetição básica dos cálculos apresenta o mesmo perfil da obtida com a célula unitária primitiva (Apêndice C, Figuras C.1 e C.2).

Tabela 4.4.5. Parâmetros de rede para a rede metalorgânica Mn₂DOBDC na célula unitária convencional (grupo espacial R-3) determinados por diferentes métodos. Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses.

Parâmetros de rede		Método	Trabalho
$a = b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$		
26,302 (0,3)	7,029 (-0,1)	PBE-D2/US	Este trabalho
26,539 (1,2)	7,054 (0,3)	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho
26,504 (1,0)	7,050 (0,2)	PBE-D2+U4+J0/US	Este trabalho
26,555 (1,2)	6,975 (-0,9)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho
26,568 (1,3)	7,081 (0,7)	PBE-D2+U6+J0/US	Este trabalho
26,630 (1,5)	7,107 (1,0)	PBE-D2+U8+J0/US	Este trabalho
26,774 (2,1)	7,049 (0,2)	PW91-D2/US	Este trabalho
26,885 (2,5)	7,438 (5,7)	PW91-D2+U4+J1/US	Este trabalho
26,960 (2,8)	7,127 (1,3)	PW91-D2+U4+J0/US	Este trabalho
26,982 (2,9)	7,155 (1,7)	PW91-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho
26,969 (2,8)	7,207 (2,4)	PW91-D2+U6+J0/US	Este trabalho
27,023 (3,0)	7,206 (2,4)	PW91-D2+U8+J0/US	Este trabalho
26,230	7,035	XRPD	Zhou <i>et al</i> ^[47]

(a) Difração de Raios X de Policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Tabela 4.4.6. Comprimentos de ligações e ângulos da rede metalorgânica Mn₂DOBDC determinados por diferentes métodos.

Comprimento de ligação ^(a) / Å						Ângulo ^(b) / °	Método	Trabalho
Mn-O _{eq} ^(c)	Mn-O _{ax} ^(c)	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -O _{fen}	<Mn-O-Mn		
2,101 (1,1)	2,129 (-7,0)	1,411	1,478	1,282	1,350	92,3	PBE-D2/US	Este trabalho
2,145 (6,6)	2,244 (-5,1)	1,412	1,483	1,281	1,348	92,3	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho
2,141 (5,8)	2,228 (-5,3)	1,412	1,485	1,281	1,348	92,3	PBE-D2+U4+J0/US	Este trabalho
2,150 (-4,9)	2,227 (5,8)	1,411	1,485	1,281	1,349	91,8	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho
2,154 (-4,7)	2,227 (5,8)	1,411	1,489	1,280	1,348	92,1	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho (SC ^(d))
2,154 (7,0)	2,253 (-4,7)	1,412	1,486	1,281	1,347	89,8	PBE-D2+U6+J0/US	Este trabalho
2,169 (8,2)	2,277 (-4,0)	1,412	1,487	1,281	1,347	91,7	PBE-D2+U8+J0/US	Este trabalho
2,109 (1,5)	2,136 (-6,7)	1,576	1,473	1,281	1,348	90,3	PW91-D2/US	Este trabalho
2,152 (6,9)	2,251 (-4,8)	1,410	1,481	1,279	1,348	92,2	PW91-D2+U4+J1/US	Este trabalho
2,148 (4,3)	2,195 (-5,0)	1,410	1,481	1,279	1,348	91,0	PW91-D2+U4+J0/US	Este trabalho
2,430 (7,5)	2,223 (5,6)	1,410	1,482	1,279	1,348	91,0	PW91-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho
2,181 (7,2)	2,256 (-3,5)	1,410	1,484	1,278	1,348	91,9	PW91-D2+U6+J0/US	Este trabalho
2,183 (9,1)	2,296 (-3,4)	1,411	1,484	1,279	1,348	91,0	PW91-D2+U8+J0/US	Este trabalho
2,105	2,26	-	-	-	-	86 ~ 93	PBE+U4+J1/PAW	Zhang <i>et al</i> ^[248]

(a) Os comprimentos de ligações são os seguintes: Mn-O_{eq} (distância média entre os íons de Mn(II) e o átomo de oxigênio da posição equatorial), Mn-O_{ax} (distância média entre o íon Mn(II) e o átomo de oxigênio da posição axial), C_{ar}-C_{ar} (distância média entre os átomos de carbono ligados do anel aromático), C_{ar}-C_{carb} (distância média entre os átomos de carbono do anel aromático e o átomo de carbono do grupo carboxilato), C_{carb}-O_{carb} (distância entre o átomo de carbono do grupo carboxilato e o átomo de oxigênio deste mesmo grupo químico) e C_{ar}-O_{fen} (distância média entre o átomo de carbono do anel aromático e o átomo de oxigênio do grupo fenolato). (b) Ângulo entre Mn(II), oxigênio e Mn(II) que constituem a haste infinita de átomos metálicos da MOF Mn₂DOBDC. (c) Dados entre parênteses correspondem ao erro percentual em relação ao dado em negrito. (d) Dado obtido com cálculo executado empregando-se a supercélula, todos os demais dados da tabela obtidos neste trabalho foram feitos com a célula unitária primitiva.

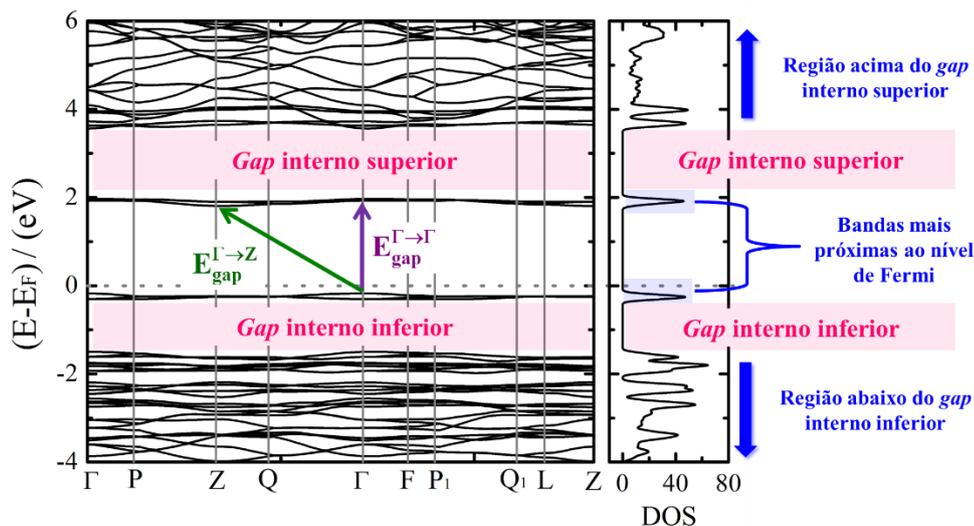


Figura 4.4.1. Estrutura de bandas (à esquerda) e DOS (à direita) da rede metalorgânica Mg₂DOBDC ao nível PBE-D2/US. São indicados os *gaps* internos que ocorrem acima e abaixo do nível de Fermi. Também são representadas duas transições, a direta no ponto Γ ($E_{\text{gap}}^{\Gamma \rightarrow \Gamma}$) e a menos energética do ponto Γ para o Z ($E_{\text{gap}}^{\Gamma \rightarrow Z}$) sendo esta última indireta. O nível de Fermi foi deslocado para o zero.

Os valores de *band gap* direto no ponto Γ da MOF Mg₂DOBDC (Figura 4.4.2) são iguais aos níveis PBE-D2/US e PBE/US, porém os parâmetros estruturais ao primeiro nível (Tabela 4.4.1, página 57) melhor se aproximam dos dados experimentais. A maior diferença do valor de *band gap* em relação ao dado de referência de Lee *et al.*^[244] ocorre ao nível PW91-D2/US. Considerando os dados estruturais e eletrônicos da rede metalorgânica Mg₂DOBDC, o nível teórico mais adequado para a simulação do material é o PBE-D2/US.

Em todos os níveis teóricos avaliados para a simulação das redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Co ou Mn) as estruturas de bandas dos elétrons de spin *up* e *down* não apresentaram diferenças significativas entre si e nem em relação às respectivas estruturas de bandas totais. Observou-se que a inclusão dos parâmetros de Hubbard são especialmente importantes para a simulação da MOF Co₂DOBDC, uma vez que na ausência desses parâmetros não ocorre o *band gap* direto no ponto Γ , cujo valor experimental é de 2,02 eV^[305] (Figuras C.3 e C.4 do Apêndice C). Para a rede metalorgânica Mn₂DOBDC, a inclusão dos parâmetros de Hubbard leva a um aumento dos valores de *band gap*, em relação aos níveis teóricos nos quais não é feita a inclusão (Figura C.6 e C.7 do Apêndice C).

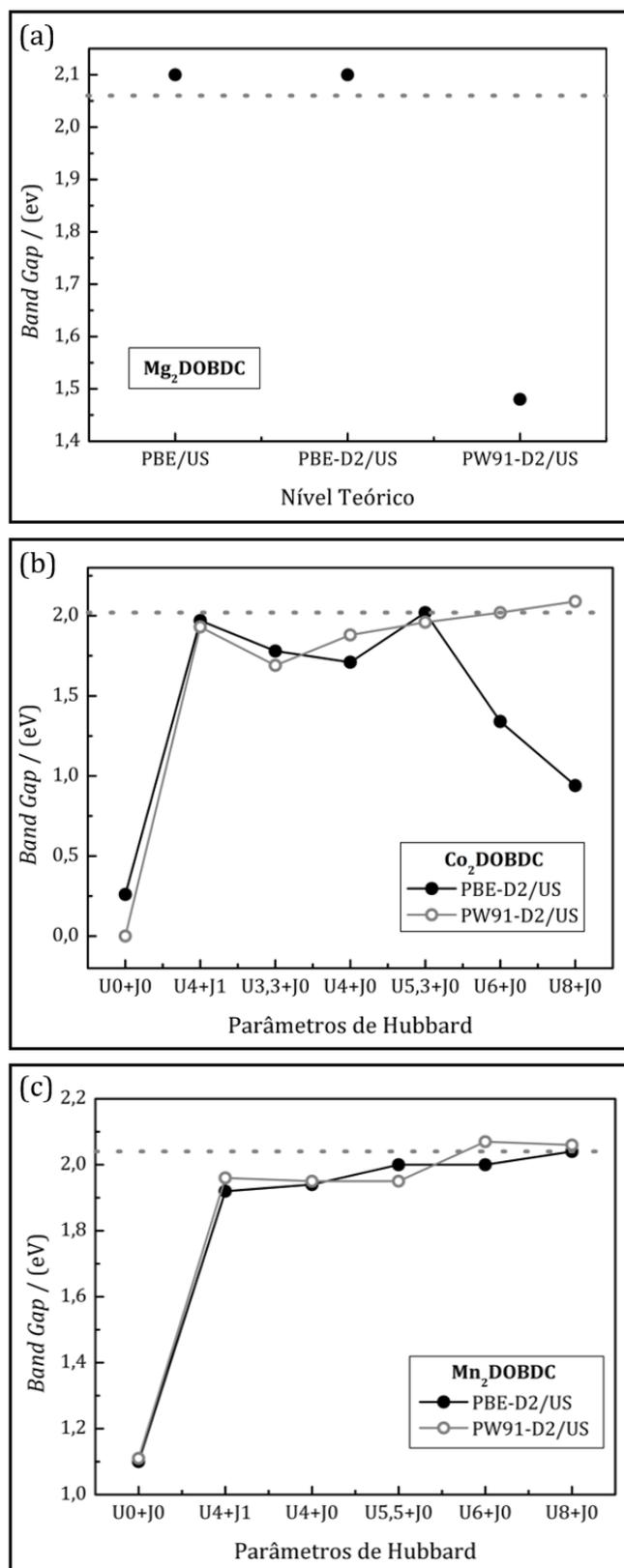


Figura 4.4.2. Valores de *band gaps* em função do nível teórico ou dos parâmetros de Hubbard. As linhas pontilhadas representam valores da literatura (a) obtido ao nível teórico PBE/PAW por Lee *et al.*^[244] para a MOF Mg_2DOBDC , (b) obtido por meio de espectroscopia UV-VIS de refletância difusa por Botas *et al.*^[305] para a Co_2DOBDC e (c) obtido ao nível teórico PBE+U4/PAW por Lee *et al.*^[244] para a Mn_2DOBDC .

Embora os melhores dados estruturais com os funcionais PBE e PW91 sejam obtidos sem a inclusão dos parâmetros de Hubbard, os valores de *band gap* direto no ponto Γ da MOF Co₂DOBDC (Figura 4.4.2) se afastam expressivamente do experimental (erro de até 100% ao nível PW91-D2/US). Erros nulos para o *band gap* direto no ponto Γ ocorrem aos níveis PBE-D2+U5,3+J0/US e PW91-D2+U6+J0/US, os quais se encontram entre os níveis teóricos avaliados que levaram aos maiores erros para os parâmetros de rede (Tabela 4.4.3, página 62) e estruturais (Tabela 4.4.4, página 63). A menor concordância do valor do *band gap* no ponto Γ com o valor experimental ocorre ao nível PBE-D2+U8+J0/US, com erro de -53,5%, quando se emprega parâmetros de Hubbard. O nível PBE-D2+U4+J1/US é o que resultou na melhor descrição conjunta dos dados estruturais e eletrônicos da rede metalorgânica Co₂DOBDC, cujos erros quando comparados aos dados experimentais foram todos menores do que 3,0%.

A diferença do valor de *band gap* direto no ponto Γ da MOF Mn₂DOBDC (Figura 4.4.2) em relação ao valor de referência de Lee *et al.*^[244] é nula ao nível PBE-D2+U8+J0/US, para o qual foi observado um dos maiores erros para os parâmetros de rede (Tabela 4.4.5) e para os dados estruturais (Tabela 4.4.6). O nível teórico mais adequado para a simulação da rede metalorgânica Mn₂DOBDC é o PBE-D2+U5,5+J0/US, pois apresenta bons resultados estruturais e eletrônicos para o material quando comparados a dados de referência da literatura, além do valor do parâmetro de Hubbard empregado já ter sido sugerido por Mann *et al.*^[302] para um nível teórico próximo. É interessante observar que o nível PBE-D2+U6+J0/US leva a resultados equivalentes.

Portanto, considerando os dados estruturais e eletrônicos para cada uma das três MOFs, M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn), os níveis teóricos mais indicados para a simulação desses sólidos são PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US, respectivamente. A inclusão de parâmetros de Hubbard para a descrição dos átomos de carbono e oxigênio também foi avaliada e não foi observada nenhuma melhora nos resultados (Apêndice C, Figura C.5, C.8 e Tabela C.2). Os parâmetros de rede aos níveis escolhidos (Tabela 4.4.7) seguem a mesma tendência observada experimentalmente, cujos dados já foram transcritos na Tabela 3.1.1 (Capítulo 3, página 31), o que indica o bom desempenho das metodologias adotadas. Os valores de *band gap* direto no ponto Γ para estes sólidos (Tabela 4.4.7) permitem classificá-los como semicondutores, uma vez que todos são menores do que 3,00 eV.^[307] As estruturas cristalinas das MOFs foram otimizadas aos níveis escolhidos empregando-se a supercélula e, assim como observado para a Mg₂DOBDC, foi constatado que o tipo da célula unitária empregada (PC ou SC) não leva a diferenças nos comprimentos de ligação e ângulos entre os átomos que constituem os materiais (Tabela 4.4.4 e Tabela 4.4.6).

Tabela 4.4.7. Parâmetros de rede da célula unitária convencional e valores de *band gap* direto no ponto Γ das MOFs M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn) aos níveis que melhor permitem a simulação desses materiais.

MOF	Nível Teórico	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	<i>Band Gap</i> / eV
Mg ₂ DOBDC	PBE-D2/US	26,039	6,860	2,10
Co ₂ DOBDC	PBE-D2+U4+J1/US	26,166	6,836	1,97
Mn ₂ DOBDC	PBE-D2+U5,5+J0/US	26,555	6,975	2,00

Assim como as M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn), as redes metalorgânicas M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) foram simuladas aos níveis PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US, respectivamente, nos estudos de adsorção de água, na avaliação dos sítios ácidos e básicos de Lewis dos materiais e na investigação dos mecanismos das reações objetos de estudos deste trabalho. Foi realizada a avaliação do emprego de dois pseudopotenciais diferentes do tipo US do funcional PBE para os átomos de enxofre, um da biblioteca GBRV^[292] (configuração de valência: $3s^2 3p^4$) e outro da biblioteca SSSP^[293] (configuração de valência: $3s^2 3p^4 3d^2$). Isto foi feito para verificar a necessidade de inclusão de orbitais *d* para a descrição deste elemento, uma vez que é comum a observação da expansão do octeto para o átomo de enxofre.^[304] Porém, não foram observadas diferenças significativas entre os dados de ambas as simulações computacionais (Apêndice D). Por isso, optou-se por realizar os demais estudos envolvendo as MOFs M₂DSBDC com o pseudopotencial para o átomo de enxofre da biblioteca GBRV, o qual não inclui orbitais *d* no nível de valência do elemento, de modo que os pseudopotenciais de todos os átomos tivessem como origem a mesma biblioteca.

4.5. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS REDES METALORGÂNICAS M₂DEBDC

As MOFs M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn) foram preparadas por Dietzel *et al.*,^[45] Dietzel *et al.*^[36] e Zhou *et al.*,^[47] respectivamente. Em relação às redes metalorgânicas M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn), a de manganês foi sintetizada por Sun *et al.*,^[274] enquanto as preparações das demais ainda não foram relatadas na literatura. As simulações computacionais indicaram que a substituição do grupo fenolato nas MOFs M₂DOBDC pelo grupo tiofenolato, para obtenção das M₂DSBDC, leva a uma mudança da topologia dos canais destes sólidos, apresentando uma forma cilíndrica na primeira classe de materiais e uma forma estrelada na segunda (Figura 4.1.1, página 47). A distância entre os cátions metálicos diametralmente opostos nos canais (d_{M-M}) das MOFs com DSBDC não diferem mais do que 1 Å das distâncias

medidas nas MOFs com DOBDC (Tabela 4.5.1). Contudo, a distância entre os átomos de enxofre diametralmente opostos (d_{S-S}) dos sólidos M₂DSBDC são menores em pelo menos 2,5 Å do que a distância entre os átomos de oxigênio diametralmente opostos dos grupos fenolatos (d_{O-O}) nos canais das redes metalorgânicas M₂DOBDC. Esta aproximação dos átomos de enxofre torna o espaço livre dos canais das MOFs M₂DSBDC menor do que o das M₂DOBDC.

A topologia estrelada dos canais das redes metalorgânicas M₂DSBDC ocorre devido ao raio do sulfeto (1,84 Å) ser maior do que o raio do óxido (1,40 Å) (raios iônicos consultados no trabalho de Shannon^[236]). Como o raio do sulfeto é maior, os comprimentos de ligações desse ânion com os cátions metálicos e com os átomos de carbono do anel aromático também são maiores do que as ligações análogas envolvendo o átomo de oxigênio do grupo fenolato (Tabela 4.5.1), o que explica a observação de que a distância d_{S-S} é menor do que a d_{O-O} . O ângulo entre o cátion metálico, o átomo de enxofre e outro cátion metálico da mesma haste (<M-S-M em torno de 76,6°) foi menor do que o ângulo análogo considerando os átomos de oxigênio (<M-O-M em torno de 92,3°) (Tabela 4.5.1), o que também pode ser um resultado do maior raio do ânion sulfeto. As distorções envolvendo os grupos tiofenolatos que resultam na topologia estrelada dos canais são também o que permite que os cátions metálicos das MOFs M₂DSBDC permaneçam no mesmo arranjo observado nas M₂DOBDC.

A maior alteração do tamanho dos vetores de rede da célula unitária convencional ocorreu com o vetor c quando o fenolato é substituído pelo grupo tiofenolato. Esta é a direção das hastes metálicas, portanto a alteração do vetor c também está relacionada ao maior raio iônico do sulfeto em relação ao óxido. A repetição dos átomos na estrutura das redes metalorgânicas M₂DEBDC ocorre a cada três cátions metálicos em sequência ao longo das hastes. As distâncias entre cátions cristalograficamente equivalentes ao longo das hastes são iguais a 6,860, 6,836 e 7,166 Å nas MOFs M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn, respectivamente) e iguais a 7,261, 7,169 e 7,463 Å nas M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn, respectivamente). Portanto, o tamanho do vetor de rede c destes materiais está relacionado aos raios de M e E (raio iônico das espécies Mg(II), Co(II) e Mn(II) são iguais a 0,66, 0,67 e 0,75, respectivamente^[236]).

Tabela 4.5.1. Parâmetros de rede^(a), distâncias^(b), comprimentos de ligação^(c) e ângulos^(d) para as redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).

Dado estrutural		MOF					
		Mg ₂ DOBDC	Mg ₂ DSBDC	Co ₂ DOBDC	Co ₂ DSBDC	Mn ₂ DOBDC	Mn ₂ DSBDC
Parâmetros de rede / Å	$a = b$	26,039	25,730	26,166	26,105	26,555	27,211
	c	6,860	7,261	6,836	7,165	6,975	7,463
Distâncias / Å	d _{M-M}	16,049	16,028	15,988	16,176	16,052	16,790 (-1,4) ^(e)
	d _{O-O}	16,049	–	16,398	–	16,447	–
	d _{S-S}	–	12,723	–	13,285	–	13,909 (0,51)
Comprimentos de ligação / Å	M-O _{eq}	2,034	2,050	2,052	2,083	2,150	2,202 (0,63)
	M-S	–	2,490	–	2,393	–	2,518 (-4,3)
	M-O _{ax}	2,028	2,061	2,122	2,159	2,227	2,212 (-1,3)
	C _{ar} -O _{fen}	1,347	–	1,352	–	1,348	–
	C _{ar} -S	–	1,779	–	1,771	–	1,777 (0,57)
Ângulo / °	<M-O-M	91,7	94,4	92,3	89,9	92,1	91,0 (-4,3)
	<M-S-M	–	74,8	–	78,1	–	78,3 (-3,6)
Método		PBE-D2/US		PBE-D2+U4+J1/US		PBE-D2+U5,5+J0/US	

(a) Os parâmetros de rede são dados no grupo espacial R-3. (b) As distâncias são representadas na Figura 4.1.1. (c) Os comprimentos de ligação M-O_{eq} e M-O_{ax} correspondem, respectivamente, à distância média entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio das posições equatorial e axial. M-S corresponde à distância média entre os cátions metálicos e os átomos de enxofre. C_{ar}-O_{fen} e C_{ar}-S correspondem, respectivamente, à distância média entre o átomo de carbono do anel aromático e o átomo de oxigênio do grupo fenolato ou o átomo de enxofre do grupo tiofenolato. (d) O ângulo <M-O-M (ou <M-S-M) corresponde ao ângulo médio considerando um cátion metálico, um átomo de oxigênio (ou átomo de enxofre) e outro cátion metálico da mesma haste. (e) Os dados entre parênteses correspondem à diferença percentual em relação ao valor determinado em experimentos de Difração de Raios X de Policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction – XRPD*) por Sun *et al.*^[274]

Os comprimentos de ligação observados nas estruturas dos sólidos obtidas com as SCs diferiram menos do que 1% em relação aos dados obtidos com as PCs (Tabela E.1, Apêndice E), indicando a equivalência das redes metalorgânicas M₂DEBDC representadas por ambas as células unitárias. Os comprimentos de ligação que não envolvem os cátions metálicos foram praticamente iguais em todos os sólidos estudados, com diferenças menores do que 1%. Maiores alterações foram observadas nas ligações que envolviam os cátions metálicos, com diferenças maiores do que 2% quando o fenolato é substituído pelo grupo tiofenolato. Os átomos de oxigênio e enxofre dos grupos fenolatos e tiofenolatos, respectivamente, estão em posições equatoriais e *trans* em torno dos cátions. No entanto, a troca do primeiro grupo pelo segundo também afetou os comprimentos de ligação dos cátions metálicos com o átomo de oxigênio do grupo carboxilato em posição equatorial (M-O_{eq}), que foram maiores nas M₂DSBDC (Tabela 4.5.1), uma vez que os átomos de enxofre podem indiretamente forçar o afastamento entre os átomos de oxigênio e os cátions metálicos. Os comprimentos de ligação envolvendo os cátions metálicos foram maiores nas Mn₂DEBDC e Co₂DEBDC do que nas Mg₂DEBDC, em função do raio iônico, como explicado anteriormente.

A estrutura eletrônica de bandas das redes metalorgânicas M₂DSBDC foram determinadas (Apêndice D, Figuras D.1 a D.6). As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva dos sólidos e o caminho de pontos *k* percorrido foi aquele também empregado para as MOFs M₂DOBDC. Os valores de *band gap* foram pouco afetados pela substituição do grupo fenolato pelo tiofenolato. O *band gap* direto no ponto Γ das M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn) foram iguais a 2,10, 1,97 e 2,00 eV, respectivamente, enquanto esses valores foram 2,15, 1,73 e 2,00 eV para as M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn), respectivamente.

A análise da Densidade de Estados (do inglês: *Density of States* – DOS) e da Densidade de Estados Projetada (do inglês: *Projected Density of States* – PDOS) permite que propriedades químicas desses materiais sejam previstas e compreendidas. Há uma contribuição significativa de estados dos átomos de magnésio na banda de condução (acima do *gap* interno superior), indicando uma possível atividade ácida de Lewis destes átomos na estrutura cristalina da MOF Mg₂DOBDC (Figura 4.5.1). Há também uma contribuição significativa de estados dos átomos de oxigênio na banda de valência (abaixo do *gap* interno inferior), indicando o caráter básico de Lewis desses átomos na rede. Em torno do nível de Fermi, tanto na banda de valência quanto na de condução, há um predomínio dos átomos de carbono. Estas prevalências são ilustradas pela Densidade de Estados Local Integrada (do inglês: *Integrated Local Density of States* – ILDOS) na Figura 4.5.1. O mesmo perfil foi observado para as redes metalorgânicas

Co_2DOBDC (Figura E.1) e Mn_2DOBDC (Figura E.2, no Apêndice E). Uma análise mais detalhada dos estados dos cátions metálicos e átomos de oxigênio encontra-se no Apêndice E.

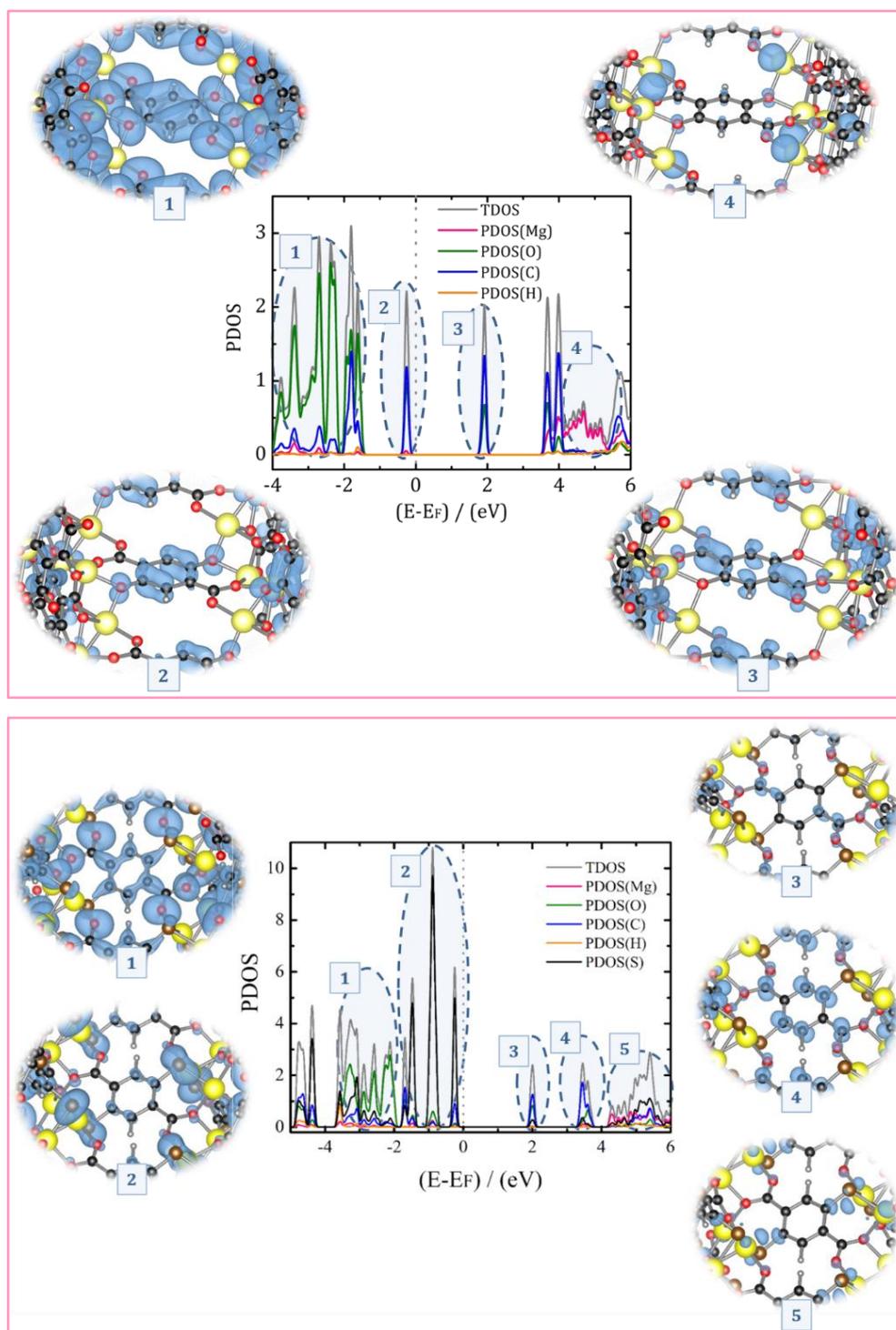


Figura 4.5.1. PDOS sobre os átomos das redes metalorgânicas Mg_2DOBDC (acima) e Mg_2DSBDC (abaixo) ao nível teórico PBE-D2/US. TDOS corresponde à soma da PDOS de todos os átomos. Nas elipses são representadas as ILDOS das respectivas regiões destacadas em azul no gráfico da PDOS. Os dados da ILDOS foram calculados em 100 pontos ao longo dos vetores de rede da célula unitária primitiva, e a isosuperfície usada foi igual a 0,01 a.u. O nível de Fermi foi deslocado para zero no gráfico da PDOS. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

As estruturas eletrônicas de bandas das redes metalorgânicas M₂DSBDC foram muito similares às das M₂DOBDC. A principal diferença observada ocorreu nos materiais M₂DEBDC (M = Mg ou Mn), que foi um desdobramento da banda de condução na MOF M₂DSBDC em relação à M₂DOBDC. Pela inspeção das PDOS e das ILDOS (Figuras 4.5.1 e E.2), é possível observar um desdobramento dos estados predominantemente localizados nos átomos de carbono e oxigênio (região 3 do gráfico de PDOS das MOFs M₂DOBDC em comparação com as regiões 3 e 4 do PDOS das M₂DSBDC).

Embora tenha se observado que os perfis das estruturas de bandas e *band gaps* sejam bastante similares, há uma diferença importante entre os estados de fronteira envolvidos nas transições correspondentes aos *band gaps*. Os estados que contribuem para a banda de condução são predominantemente localizados sobre os átomos de carbono tanto nas redes metalorgânicas M₂DOBDC quanto nas M₂DSBDC (Figuras 4.5.1, E.1 e E.2). Contudo, as fronteiras das bandas de valência consistem de estados predominantemente localizados sobre os átomos de carbono nos sólidos M₂DOBDC e sobre os átomos de enxofre nos M₂DSBDC.

Espera-se que os átomos de oxigênio e enxofre sejam sítios básicos de Lewis nas redes metalorgânicas. Os estados de fronteira na banda de valência foram localizados sobre os átomos de carbono nos sólidos M₂DOBDC (região 2 nas Figuras 4.5.1, E.1 e E.2 para os materiais de DOBDC) e os estados predominantemente localizados sobre os átomos de oxigênio ocorrem em níveis menos energéticos (região 1 nas Figuras 4.5.1, E.1 e E.2 para os materiais de DOBDC). Por outro lado, os estados predominantemente localizados sobre os átomos de enxofre ocorreram na fronteira da banda de valência nos sólidos M₂DSBDC (região 2 nas Figuras 4.5.1, E.1 e E.2 para os materiais de DSBDC). Isto indica que as MOFs modificadas com os grupos tiofenolatos podem apresentar sítios básicos mais eficientes do que as redes metalorgânicas M₂DOBDC. Além disso, os estados localizados sobre os átomos de enxofre são direcionados para o interior dos canais dos materiais, sugerindo uma boa disponibilidade destes sítios básicos (Figura 4.5.2 para uma representação dos estados nas MOFs Mg₂DEBDC e Figuras E.3 e E.4 para os demais sólidos).

Os cátions de magnésio (Figura 4.5.2), cobalto (Figura E.3) e manganês (Figura E.4) apresentam uma significativa contribuição de estados na banda de condução nos seis sólidos avaliados, indicando o possível caráter ácido de Lewis destes sítios. Embora tenha sido observado que estes estados estão direcionados para o interior dos canais, aqueles dos materiais M₂DSBDC parecem estar menos disponíveis espacialmente, em função da geometria estrelada dos canais destes sólidos, com os átomos de enxofre bloqueando os cátions.

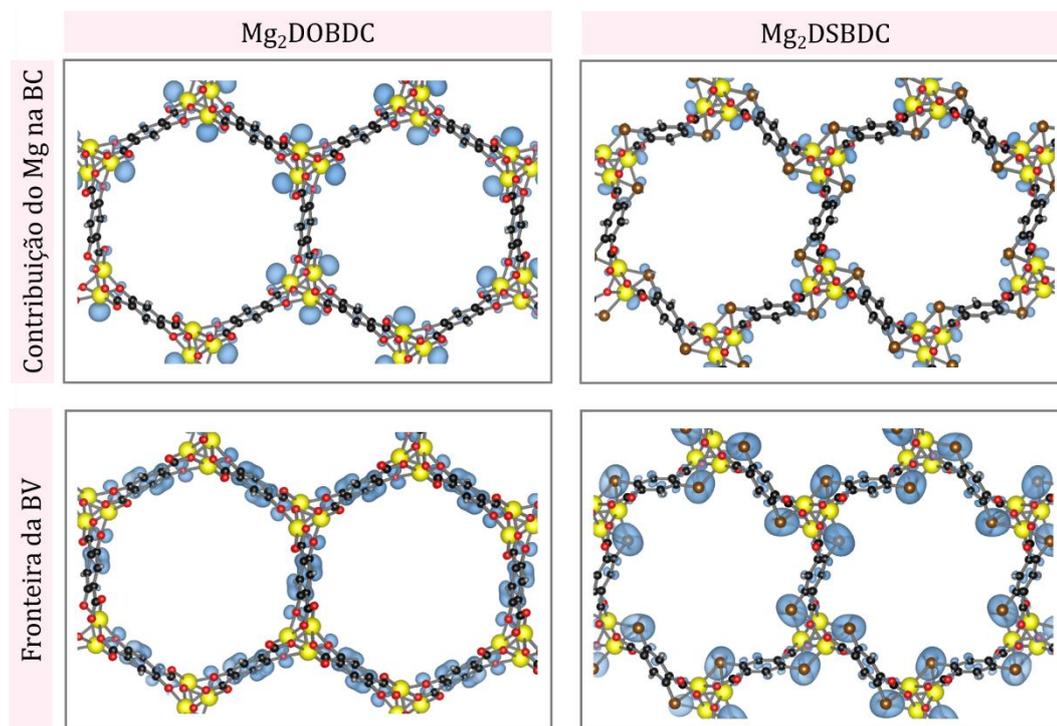


Figura 4.5.2. ILDOS dos átomos de magnésio na Banda de Condução (BC) e fronteira da Banda de Valência (BV) das redes metalorgânicas Mg_2DEBDC ($E = O$ ou S) ao nível teórico PBE-D2/US. Os dados da ILDOS foram calculados em 100 pontos ao longo dos vetores de rede da célula unitária primitiva, e a isosuperfície usada foi igual a 0,01 a.u. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

4.6. ANÁLISE TOPOLÓGICA DA DENSIDADE ELETRÔNICA DAS REDES METALORGÂNICAS M_2DEBDC

Informações sobre a reatividade das MOFs podem ser obtidas por meio da avaliação de sua estrutura química como um todo, isto é, por meio do entendimento das características das ligações químicas e das cargas de seus átomos constituintes, bem como de sua estrutura cristalina. A ELF e a QTAIM são metodologias que auxiliam a obtenção desses tipos de informações. A ELF calculada para a MOF Mg_2DOBDC ao nível PBE-D2/US permitiu a visualização dos canais do material (Figura 4.6.1) pela indicação de ausência de pares de elétrons nas regiões desses canais (valor da ELF igual a zero). Por meio desta análise, pode-se observar também que as ligações envolvendo os cátions de magnésio e os átomos de oxigênio são predominantemente iônicas, como pode ser verificado pelo valor de ELF próximo de zero entre estes átomos (Figura 4.6.1 e Tabela 4.6.1). Observou-se ainda que as ligações entre os átomos de carbono do anel aromático, como esperado, são predominantemente covalentes, com compartilhamento do par de elétrons de modo bastante simétrico. O mesmo ocorre para as ligações $C_{ar}-C_{carb}$, para as quais verificou-se valores de ELF próximos de um. Por outro lado,

foram observadas ligações covalentes polares para $C_{carb}-O_{carb}$ e $C_{ar}-O_{fen}$, uma vez que foi verificado um elevado valor de ELF entre os átomos envolvidos, contudo, de modo desigual e com maiores valores em torno do átomo de oxigênio por ser o mais eletronegativo.

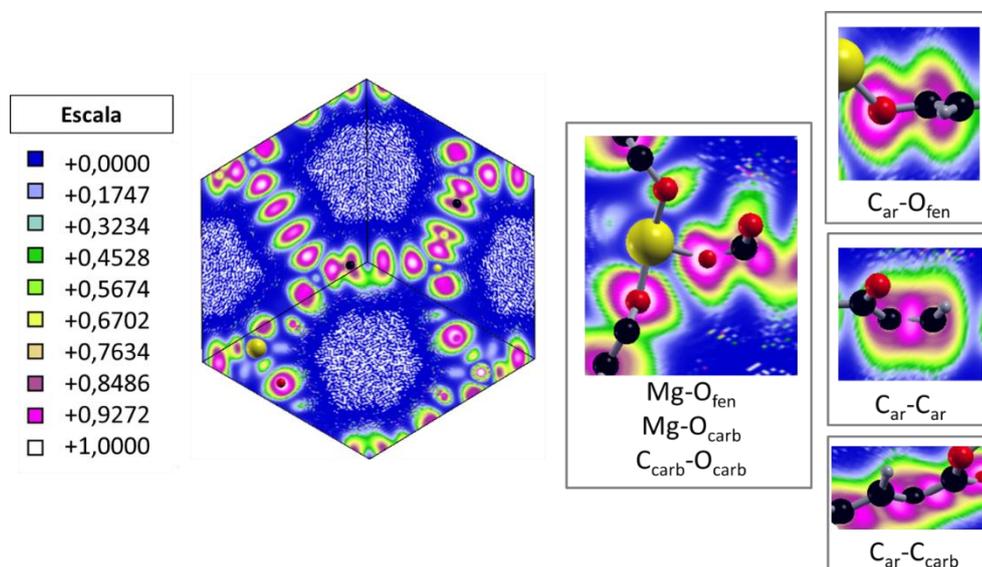


Figura 4.6.1. ELF calculada para a rede metalorgânica Mg_2DOBDC ao nível PBE-D2/US. Na célula unitária do material (à esquerda) é possível observar nitidamente os canais da MOF. Algumas ligações químicas presentes no sólido são destacadas à direita. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), magnésio (amarelo) e hidrogênio (cinza).

Tabela 4.6.1. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e do Laplaciano ($\nabla^2\rho_{BCP}$) para alguns pontos críticos de ligação observados nas redes metalorgânicas Mg_2DEBDC ($E = O$ ou S) ao nível teórico PBE-D2/US. Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos.

Ligação	ρ_{BCP} / u.a.		$\nabla^2\rho_{BCP}$ / u.a.		ELF	
	DOBDC	DSBDC	DOBDC	DSBDC	DOBDC	DSBDC
Mg- O_{eq}	0,0425	0,0416	0,2886	0,2618	0,00	0,00
Mg-S	–	0,0340	–	0,1490	–	0,20
Mg- O_{ax}	0,0433	0,0410	0,2793	0,2237	0,00	0,00
$C_{ar}-C_{ar}$	0,2165	0,2986	-0,0929	-1,0008	0,93	0,93
$C_{ar}-C_{carb}$	0,1884	0,2681	-0,0074	-0,7546	0,93	0,93
$C_{carb}-O_{carb}$	0,4855	0,3480	-0,1109	-3,3020	0,85	0,85
$C_{ar}-O_{fen}$	0,2661	–	-0,1735	–	0,85	–
$C_{ar}-S$	–	0,1901	–	-0,2657	–	0,93
$C_{ar}-H \cdots O_{carb}$	0,0097	0,0043	0,0242	0,0134	0,01	0,01

A análise via QTAIM da MOF Mg₂DOBDC, também ao nível PBE-D2/US, fornece informações complementares às da ELF. Por meio desta metodologia, também foi verificado o caráter iônico das ligações entre os cátions Mg(II) e os átomos de oxigênio, uma vez que a densidade eletrônica no ponto crítico destas ligações apresentou valores menores do que 0,10 u.a. e o Laplaciano maior do que zero (Tabela 4.6.1). Além disso, foi verificado também o caráter covalente das demais ligações avaliadas (C_{ar}-C_{ar}, C_{ar}-C_{carb}, C_{carb}-O_{carb} e C_{ar}-C_{fen}), para as quais foram observados valores de densidade eletrônica maiores do que 0,10 u.a. nos respectivos BCPs. Por meio da QTAIM foi possível ainda constatar a presença de ligações de hidrogênio não convencionais (Tabela 4.6.1 – C_{ar}-H...O_{carb}). Esse tipo de interação ocorre em BCPs para os quais a densidade eletrônica está entre 0,002 e 0,035 u.a. e o Laplaciano está entre 0,024 e 0,139 u.a., segundo critérios de Koch e Popelier^[308] para identificação de ligações de hidrogênio não convencionais do tipo C-H...O. Isto foi observado para os BCPs que envolvem um átomo de oxigênio do grupo carboxilato e o hidrogênio ligado ao átomo de carbono do anel aromático (Figura 4.6.2) da MOF Mg₂DOBDC. Esta interação pode ser importante para a estabilização da estrutura cristalina do material.

As informações obtidas pelas metodologias de ELF e QTAIM para a rede metalorgânica Mg₂DOBDC também são válidas para a MOF Co₂DOBDC ao nível PBE-D2+U4+J1/US, cujos dados encontram-se no Apêndice E (Figura E.6 e Tabela E.2). Já para a MOF Mn₂DOBDC ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US, cujos dados também se encontram no Apêndice E (Figura E.6 e Tabela E.3), a única discordância em relação às outras duas MOFs é o que se refere à constatação das ligações de hidrogênio não convencionais, as quais não foram identificadas. Isto pode estar correlacionado com a maior distância entre o átomo de oxigênio do grupo carboxilato e o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono do anel aromático. Os parâmetros de rede da MOF Mn₂DOBDC (Tabela 4.5.1, página 72) foram significativamente maiores do que os dos outros dois sólidos constituídos pelo DOBDC, o que pode ser relacionado ao maior raio iônico do cátion Mn(II) (0,75 Å) em relação aos cátions Mg(II) (0,66 Å) e Co(II) (0,67 Å) – raios iônicos retirados do trabalho de Shannon.^[236] Por isso, maiores distâncias entre os mesmos pontos ao longo da haste metálica do material (localizada na direção do vetor *c* da célula unitária convencional) podem ter sido observadas. Conseqüentemente, a distância entre os átomos de hidrogênio e oxigênio relacionados à possível ligação de hidrogênio não convencional é maior para a rede metalorgânica Mn₂DOBDC, como de fato foi observado, sendo esta distância igual a 2,660, 2,716, 2,868 Å para as MOFs Mg₂DOBDC, Co₂DOBDC e Mn₂DOBDC, respectivamente. Em termos da distância dos átomos de oxigênio e do átomo de carbono ligado ao de hidrogênio (C...O), estas distâncias são 3,333; 3,366 e 3,583 Å para os

sólidos, na mesma ordem. Assim, o critério de Desiraju^[309] para a distância $C \cdots O$ entre 3,0 e 4,0 Å é obedecido, porém os critérios de Koch e Popelier^[308] para a densidade eletrônica e Laplaciano no BCP não são satisfeitos. A ausência da ligação de hidrogênio não convencional na MOF Mn_2DOBDC , pode conferir maior flexibilidade para a estrutura deste sólido em relação às outras MOFs constituídas pelo ligante DOBDC.

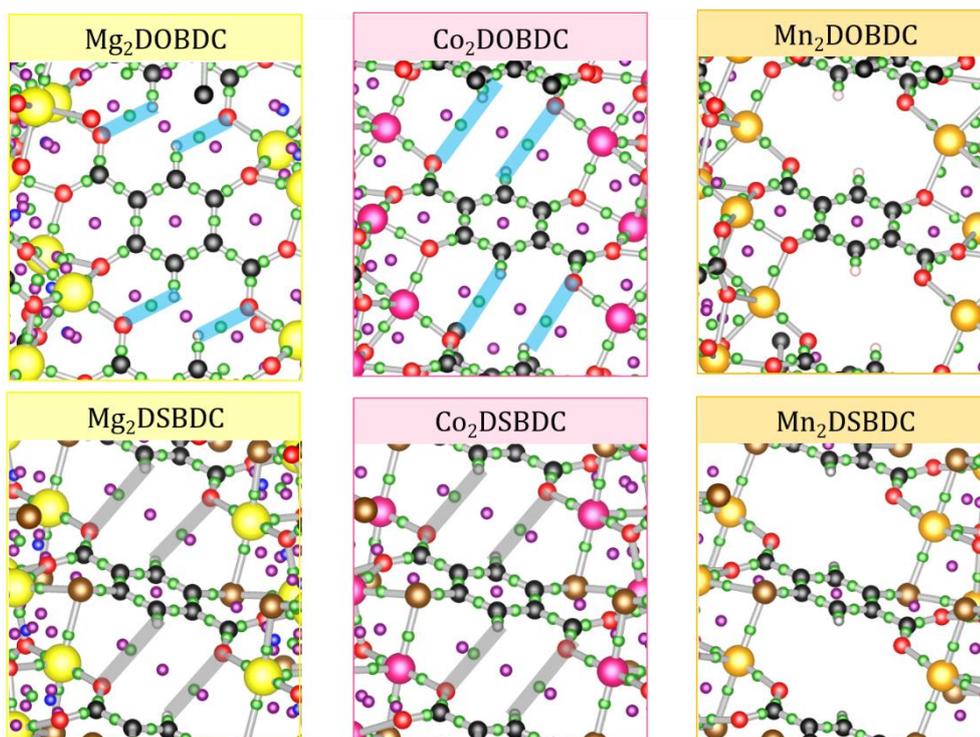


Figura 4.6.2. Pontos críticos calculados pela metodologia QTAIM para as redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S). Os cálculos foram executados aos níveis teóricos PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US para os materiais constituídos pelos átomos de magnésio, cobalto e manganês, respectivamente. Os pontos críticos de ligação que caracterizam as ligações de hidrogênio não convencionais são destacados pelas barras azuis. Os pontos críticos de ligação que caracterizam uma interação entre o átomo de carbono do grupo carboxilato e o átomo de hidrogênio ligado ao carbono do anel aromático são destacados pelas barras cinzas. Legenda de átomos: carbono (preto), oxigênio (vermelho), hidrogênio (cinza), enxofre (marrom), magnésio (amarelo), cobalto (rosa) e manganês (laranja). Legenda de pontos críticos: BCP (verde) e RCP (violeta).

Os cálculos de ELF e QTAIM também foram aplicados para a análise da densidade eletrônica obtida para as redes metalorgânicas M_2DSBDC (Tabelas 4.6.1, E.2 e E.3). Por meio da ELF (Figuras 4.6.3 e E.7) também foi possível observar os canais dos materiais devido à ausência de densidade eletrônica na região ($ELF = 0,00$). As ligações entre os átomos de carbono do anel aromático, como esperado, são predominantemente covalentes ($ELF = 0,93$) com compartilhamento de elétrons de modo simétrico, assim como foi observado para as MOFs

M_2 DOBDC. O mesmo ocorreu com as ligações $C_{\text{ar}}-C_{\text{carb}}$ com valores de ELF próximos de um. Ligações covalentes polares foram observadas entre os átomos de carbono e oxigênio do grupo carboxilato, uma vez que elevados valores de ELF ocorreram entre os átomos envolvidos (ELF = 0,83), porém de um modo não simétrico, com valores mais altos próximos aos átomos de oxigênio. Outra similaridade com os sólidos constituídos pelo ligante DOBDC foi o caráter predominantemente iônico (ELF = 0,00) das ligações entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio.

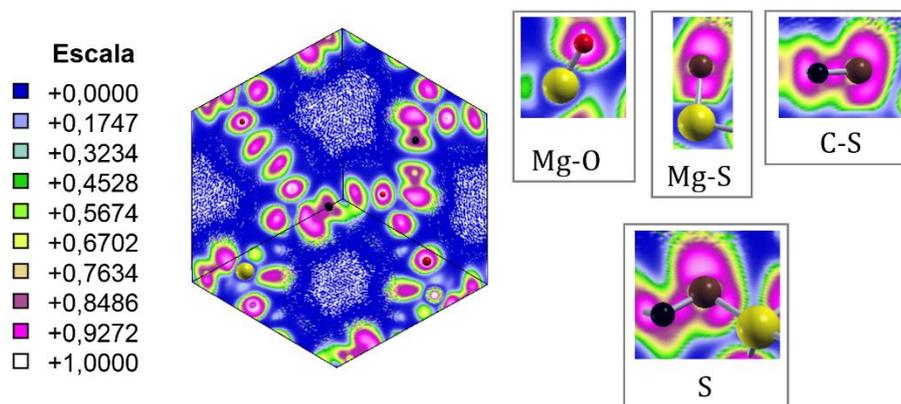


Figura 4.6.3. ELF calculada para a rede metalorgânica Mg_2 DSBDC ao nível teórico PBE-D2/US. Valores próximos de 1,00 indicam alto caráter covalente e alta probabilidade de encontrar um par de elétrons. Valores próximos de 0,00 indicam alto caráter iônico e baixa probabilidade de encontrar um par de elétrons. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

As ligações envolvendo os átomos de enxofre nas redes metalorgânicas M_2 DSBDC em comparação com as ligações dos átomos de oxigênio do grupo fenolato das M_2 DOBDC apresentaram um maior caráter covalente. A ligação entre os átomos de carbono e enxofre do grupo tiofenolato ($C_{\text{ar}}-S$) apresentaram um maior caráter covalente (ELF = 0,93) e de um modo mais simétrico nas MOFs M_2 DSBDC do que as ligações entre os átomos de carbono e oxigênio dos grupos fenolatos ($C_{\text{ar}}-O_{\text{fen}}$) nas M_2 DOBDC (ELF = 0,85). Embora as ligações entre os cátions metálicos e os átomos de enxofre (M-S) tenham apresentado caráter predominantemente iônico (ELF = 0,20), essas ligações apresentaram um maior caráter covalente do que as observadas para as ligações entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio dos grupos fenolatos ($M-O_{\text{fen}}$). Tais observações podem ser relacionadas à menor eletronegatividade dos átomos de enxofre em comparação aos átomos de oxigênio. A ELF (Figuras 4.6.3 e E.7) também realça os pares de elétrons não ligantes dos átomos de enxofre (valor de ELF próximo de 1,00), o que não foi observado para os átomos de oxigênio dos grupos fenolatos nas MOFs M_2 DOBDC. Isto corrobora a observação feita anteriormente com os dados da ILDOS, que

sugeriram os grupos tiofenolatos como melhores sítios básicos de Lewis do que o grupo fenolato dos materiais avaliados.

A Porcentagem do Caráter Iônico (PCI) das ligações (Tabela 4.6.2) foi calculada utilizando-se a diferença de eletronegatividade entre o par de átomos como sugerido por Pauling^[224] (equação (2.6.2), página 25). Observou-se que as ligações envolvendo os cátions metálicos e os átomos de enxofre apresentam um caráter em torno de 40% menos iônico do que as ligações com os átomos de oxigênio. O índice de transferência de carga global (Ic) sugerido por Mori-Sánchez *et al.*^[225] (equação (2.6.3), página 26) também foi calculado para os materiais (Tabela 4.6.3). Na escala desse índice, valores próximos de 1,00 indicam caráter predominantemente iônico para um sólido, enquanto que valores próximos de 0,00 indicam caráter predominantemente covalente. Portanto, ocorreu uma redução de aproximadamente 0,20 no caráter iônico das MOFs quando o grupo fenolato é substituído pelo grupo tiofenolato, independentemente do cátion metálico que constitui os materiais.

Tabela 4.6.2. Porcentagem do Caráter Iônico (PCI) de ligações entre átomos presentes nas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).

PCI / (%)							
Mg-O	Mg-S	Co-O	Co-S	Mn-O	Mn-S	C-O	C-S
73,4	34,5	51,4	11,5	59,4	18,3	22,1	0,0

Tabela 4.6.3. Índice de transferência de carga global (Ic) calculado para cada uma das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).

MOF	Ic	Nível Teórico
Mg ₂ DOBDC	0,64	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	0,44	PBE-D2/US
Co ₂ DOBDC	0,59	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	0,38	PBE-D2+U4+J1/US
Mn ₂ DOBDC	0,60	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	0,40	PBE-D2+U5,5+J0/US

Os dados obtidos por QTAIM para as redes metalorgânicas M₂DSBDC concordaram com os obtidos com a ELF (Tabelas 4.6.1, E.2 e E.3), em que as ligações predominantemente covalentes foram caracterizadas por BCPs com densidades eletrônicas maiores do que 0,20 u.a. e valores negativos de Laplaciano.^[216, 220] Enquanto que as ligações com caráter

predominantemente iônico foram caracterizadas por BCPs cujos valores de densidade eletrônica foram menores do que 0,10 u.a. e Laplaciano positivo.^[216, 220]

As distâncias entre os átomos de carbono do anel aromático, que estão ligados aos átomos de hidrogênio, e o átomo de oxigênio do grupo carboxilato (C_{ar}···O_{carb}) ocorreram entre 3,0 e 4,0 Å nas redes metalorgânicas M₂DSBDC (iguais a 3,565, 3,449 e 3,934 Å quando M é Mg, Co ou Mn, respectivamente). Isto indica que ligações de hidrogênio não convencionais podem ocorrer nos materiais, segundo o critério de Desiraju,^[309] devido à distância característica deste tipo de interação. A análise via QTAIM das densidades eletrônicas destes materiais indicam BCPs para a interação C_{ar}-H···O_{carb} nas MOFs Mg₂DSBDC e Co₂DSBDC (Figura 4.6.2). Nestes pontos críticos a densidade eletrônica foi igual a 0,0043 u.a. e o Laplaciano igual a 0,0134 u.a. para o primeiro material e iguais a 0,0055 e -0,0003 u.a., respectivamente, para o segundo. Portanto, os pontos críticos encontrados nas MOFs M₂DSBDC (M = Mg ou Co) entre os átomos de hidrogênio e oxigênio das interações C_{ar}-H···O_{carb} não permite classificá-las como ligações de hidrogênio não convencionais, segundo os critérios de Koch e Popelier^[308] (densidade eletrônica entre 0,002 a 0,035 u.a. e Laplaciano entre 0,024 e 0,139 u.a.). Assim, os BCPs encontrados indicam uma interação entre os átomos de H e O mais fraca que a observada nos sólidos M₂DOBDC (M = Mg ou Co), para os quais a interação é do tipo ligação de hidrogênio não convencional. BCPs não foram encontrados para uma possível interação do tipo C_{ar}-H···O_{carb} na rede metalorgânica Mn₂DSBDC, assim como estes pontos críticos não foram encontrados para a Mn₂DOBDC. Considerando-se que esta interação seja importante para a flexibilidade das estruturas cristalinas, os materiais da série M₂DEBDC podem ser ordenados na seguinte ordem crescente de flexibilidade: Mg₂DOBDC < Co₂DOBDC < Mg₂DSBDC ≈ Co₂DSBDC < Mn₂DOBDC ≈ Mn₂DSBDC.

As cargas de Bader médias para os cátions metálicos dos materiais foram estimadas (Tabela 4.6.4). Tanto para os sólidos constituídos pelo ligante DOBDC quanto pelo DSBDC, as cargas positivas dos cátions seguiram a ordem crescente Co(II) < Mn(II) < Mg(II). Portanto, nesta ordem também pode estar a força ácida de Lewis dos materiais. A mesma ordem das cargas médias foi observada por Vazhappilly *et al.*^[310]

Tabela 4.6.4. Cargas de Bader médias dos cátions metálicos das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).

MOF	Cátion Metálico	Carga de Bader / u.a.	Nível teórico
Mg ₂ DOBDC	Mg(II)	+1,74	PBE-D2/US
Co ₂ DOBDC	Co(II)	+1,41	PBE-D2+U4+J1/US
Mn ₂ DOBDC	Mn(II)	+1,56	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mg ₂ DSBDC	Mg(II)	+1,71	PBE-D2/US
Co ₂ DSBDC	Co(II)	+1,23	PBE-D2+U4+J1/US
Mn ₂ DSBDC	Mn(II)	+1,43	PBE-D2+U5,5+J0/US

4.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

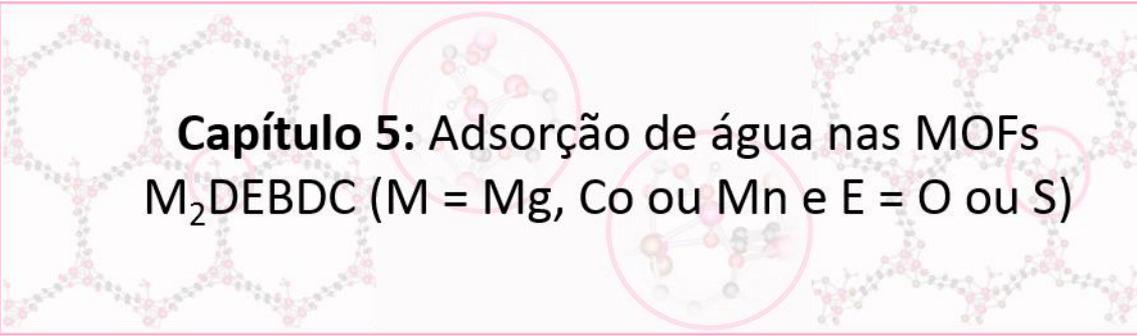
As propriedades estruturais e eletrônicas das redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn) foram avaliadas utilizando-se condições de contorno periódicas em metodologias com cálculos DFT e ondas planas. Os níveis teóricos PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US utilizados para simular as MOFs Mg₂DOBDC, Co₂DOBDC e Mn₂DOBDC, respectivamente, foram os que melhor forneceram dados em acordo com os experimentais. A inclusão da interação de dispersão por meio do método D2 de Grimme foi importante para a descrição dos parâmetros estruturais dos sólidos. A inclusão da correlação local entre os elétrons por meio dos parâmetros de Hubbard foi especialmente importante na simulação da MOF Co₂DOBDC para obtenção da melhor descrição dos estados eletrônicos. Os cálculos de PDOS indicaram a potencial atividade ácida de Lewis dos cátions metálicos e da basicidade de Lewis dos átomos de oxigênio da série M₂DOBDC. A análise de ELF indicou que as ligações envolvendo os cátions metálicos e os átomos de oxigênio são predominantemente iônicas, enquanto as demais ligações nestes três materiais são predominantemente covalentes.

As redes metalorgânicas M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) também foram investigadas em cálculos DFT aos níveis PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US, respectivamente. A substituição dos grupos fenolatos nas MOFs M₂DOBDC pelos grupos tiofenolatos para a obtenção das M₂DSBDC levou a uma modificação da topologia do canal dos sólidos, de uma geometria do tipo cilíndrica nos materiais de DOBDC para uma do tipo estrelada nos de DSBDC. Esta mudança pode ser relacionada ao maior raio do ânion sulfeto em comparação com o raio do óxido, o que resulta em comprimentos de ligações maiores entre os átomos de enxofre com os cátions metálicos e com os átomos de carbono do anel aromático do que as ligações envolvendo os átomos de oxigênio. Os canais estrelados das redes

metalorgânicas M₂DSBDC é que possibilitam os cátions metálicos dos sólidos permanecerem no mesmo arranjo observado nas M₂DSBDC.

A análise da estrutura eletrônica de bandas, PDOS e ILDOS dos sólidos M₂DEBDC, indicaram que as MOFs modificadas com o grupo tiofenolato podem ter sítios básicos de Lewis mais eficientes do que os materiais M₂DOBDC, uma vez que a contribuição principal dos estados localizados sobre os átomos de enxofre ocorreram na fronteira da banda de valência das MOFs M₂DSBDC, enquanto os estados predominantemente localizados sobre os átomos de oxigênio ocorreram em níveis menos energéticos na banda de valência das M₂DOBDC. Além disso, os estados localizados sobre os átomos de enxofre são direcionados para o interior dos canais, sugerindo boa disponibilidade dos sítios básicos de Lewis. Os cálculos de ELF indicaram uma redução do caráter iônico dos sólidos M₂DSBDC quando comparados aos M₂DOBDC, o que foi confirmado pelo índice de transferência de carga global com valores 0,20 menores para os materiais de DSBDC. Embora tenha sido observada uma interação entre o átomos de hidrogênio ligado ao carbono do anel aromático e o átomo de oxigênio do grupo carboxilato das MOFs M₂DSBDC (M = Mg ou Co) por meio da análise de QTAIM, sua natureza foi diferente daquela observada nas M₂DOBDC (M = Mg ou Co) a qual foi do tipo ligação de hidrogênio não convencional. Considerando que estas interações sejam importantes para a flexibilidade das estruturas cristalinas da série M₂DEBDC, pode-se ordenar os materiais na seguinte ordem crescente de flexibilidade: Mg₂DOBDC < Co₂DOBDC < Mg₂DSBDC ≈ Co₂DSBDC < Mn₂DOBDC ≈ Mn₂DSBDC. Além disso, as ligações de hidrogênio não convencionais podem tornar os átomos de oxigênio do grupo carboxilato menos disponíveis como sítios básicos em aplicações catalíticas destes materiais.

Os cálculos DFT indicaram que as cargas de Bader positivas são maiores nos cátions de magnésio e, em seguida, nos de manganês e cobalto, respectivamente, em ambas as séries (M₂DOBDC e M₂DSBDC). Assim, os materiais constituídos por Mg(II) podem apresentar sítios ácidos de Lewis mais fortes do que os demais materiais. Portanto, o desempenho catalítico dessas MOFs pode depender de dois fatores. Um deles é a flexibilidade das estruturas para acomodar os substratos envolvidos nos processos reacionais (maior flexibilidade dos materiais de manganês) e da força ácida dos cátions metálicos coordenativamente insaturados (maior para os materiais de magnésio). Este melhor entendimento das propriedades estruturais e eletrônicas das redes metalorgânicas M₂DEBDC pode auxiliar na preparação de novos materiais com propriedades ajustadas aos seus propósitos de uso, além de melhorar o entendimento de processos já descritos na literatura.



Capítulo 5: Adsorção de água nas MOFs M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S)

As redes metalorgânicas M₂DEBDC são submetidas a um processo de aquecimento a vácuo, frequentemente após a troca de solvente, para eliminação de água ou outros solventes presentes na rota de síntese.^[70] Esse processo é executado para disponibilizar a maior quantidade possível de cátions coordenativamente insaturados (CUSs ilustrados na Figura 3.1.1 da página 30), os quais se encontram em um ambiente químico bem descrito^[71, 311] e apresentam papel importante na aplicação desses sólidos em catálise, estocagem e separação de gases.^[3-5]

A água está presente no ar na forma de vapor, além disso, em alguns casos é interessante utilizar as redes metalorgânicas em meio aquoso.^[311, 312] A água pode se coordenar aos CUSs dos sólidos dessa classe de materiais ou interagir por meio de ligações de hidrogênio com os ligantes orgânicos, degradando ou não a estrutura dos materiais.^[61, 96, 311, 312] Assim, a compreensão das redes metalorgânicas na presença de água é importante para definição de condições adequadas para a aplicação dos sólidos, além de poder auxiliar o planejamento de materiais com maior estabilidade à umidade.^[311] Alguns estudos já foram realizados nesse sentido com as redes metalorgânicas M₂DEBDC.^[18, 246, 249, 311] O mecanismo de dissociação da água nesses sólidos foi estudado por Tan *et al.*^[61] e Zuluaga *et al.*,^[62] os quais observaram que a substituição do grupo fenolato pelo tiofenolato nos ligantes orgânicos aumenta a estabilidade da MOF Zn₂DEBDC à hidrólise em temperaturas superiores a 150 °C. Desse modo, foi indicado que a série de materiais M₂DSBDC deve ser mais estável em ambientes úmidos do que a M₂DOBDC. Na literatura são encontrados dados experimentais e teóricos da interação da água com as MOFs constituídas pelo espaçador DOBDC, permitindo a avaliação do desempenho dos níveis teóricos escolhidos neste trabalho para a simulação dos materiais M₂DOBDC por meio da comparação de dados estruturais e energéticos. A investigação da adsorção da água nas MOFs M₂DSBDC permite ainda a previsão de tendências desses sólidos na presença de água.

5.1. ADSORÇÃO DE ÁGUA NAS REDES METALORGÂNICAS M₂DOBDC

O estudo da adsorção de água nas redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn) foi realizado empregando-se tanto a célula unitária primitiva (PC) quanto a supercélula

(SC) para representação da estrutura cristalina desses materiais. Considerando a PC, dois modelos foram avaliados. Em um deles apenas uma molécula de água foi coordenada a um dos seis cátions metálicos da PC e no outro todos os cátions foram saturados com água, isto é, seis moléculas de água foram coordenadas aos seis sítios disponíveis (Figura 5.1.1). No caso do emprego da SC, três modelos foram avaliados, em um deles apenas uma molécula foi coordenada a um dos doze cátions coordenativamente insaturados. Em outro, duas moléculas de água foram coordenadas, uma em cada um dos canais (Figura 5.1.2). No último, aos doze sítios disponíveis foram coordenadas moléculas de água, resultando em um modelo de saturação total dos cátions metálicos, equivalente ao segundo modelo investigado com a PC. O número de moléculas de água por célula unitária foi variado para se obter informações relacionadas ao grau de hidratação dos materiais.

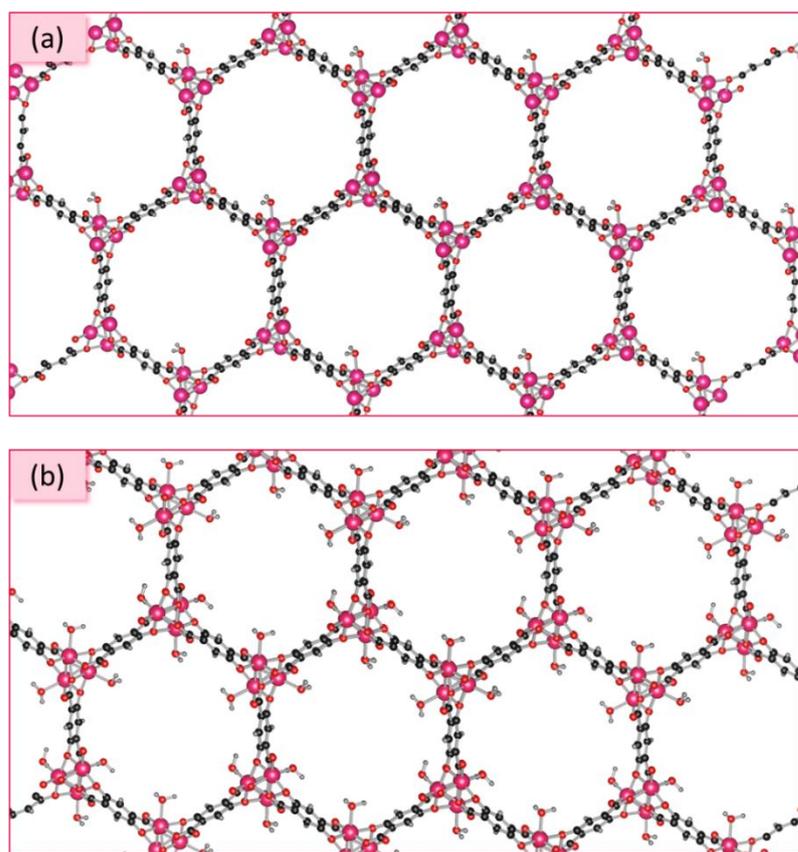


Figura 5.1.1. Recortes da estrutura das MOFs M_2DOBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn) interagindo com moléculas de água. A estrutura do sólido foi obtida por meio da célula unitária primitiva do material replicada três vezes nos três vetores cristalinos. Em (a) apenas uma molécula de água foi coordenada na célula primitiva e em (b) seis moléculas de água foram coordenadas, ou seja, todos os cátions metálicos foram saturados. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), íon metálico (rosa) e hidrogênio (cinza).

Os parâmetros de rede obtidos no estudo com a PC resultaram em erros menores do que 2%, em média, quando comparados com dados experimentais nos casos das MOFs

Mg_2DOBDC (Tabela 5.1.1) e Co_2DOBDC (Tabela F.2 do Apêndice Fⁱ), as quais apresentam dados obtidos por difração de raios X disponíveis na literatura. No caso do sólido Mn_2DOBDC , para o qual não existem dados experimentais, os parâmetros de rede obtidos pelos diferentes níveis teóricos avaliados não diferiram mais do que 4% entre si (Tabela F.5).

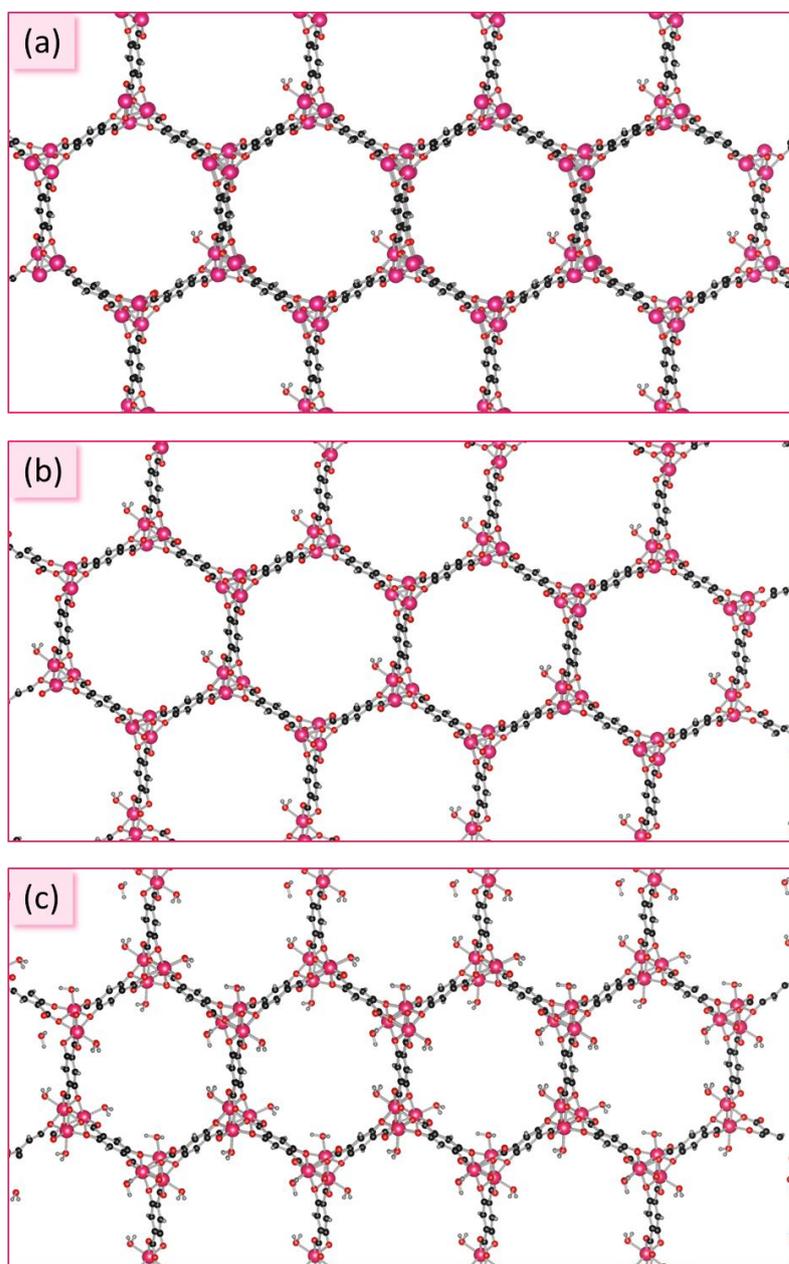


Figura 5.1.2. Recortes da estrutura das MOFs $M_2\text{DOBDC}$ ($M = \text{Mg, Co ou Mn}$) interagindo com moléculas de água. A estrutura do sólido foi obtida por meio da supercélula do material replicada três vezes nos três vetores cristalinos. Foram coordenadas uma (a), duas (b) e doze (c) moléculas de água na supercélula. Em (c) todos os cátions metálicos encontram-se saturados. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), íon metálico (rosa) e hidrogênio (cinza).

ⁱ Os dados complementares a este capítulo são apresentados no Apêndice F.

Tabela 5.1.1. Parâmetros de rede da MOF Mg₂DOBDC na célula unitária convencional (grupo espacial R-3) após interação com a água, em diferentes níveis teóricos para a simulação com a célula unitária primitiva. Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses. O número (n) de moléculas de água adicionadas à célula unitária primitiva foi igual a um ou seis.

n	Parâmetros de Rede				Método	Trabalho
	$a = b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha = \beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$		
1	26,002 (-0,1)	6,863 (1,5)	90,0 (0,0)	119,6 (-0,3)	PBE-D2/US	Este Trabalho
	25,859 (-0,6)	6,846 (1,3)	90,0 (0,0)	119,1 (-0,8)	PW91-D2/US	Este trabalho
6	25,811 (-0,8)	6,903 (2,1)	90,1 (0,1)	118,8 (-1,0)	PBE-D2/US	Este Trabalho
	25,709 (-1,2)	6,882 (1,8)	90,1 (0,1)	118,6 (-1,2)	PW91-D2/US	Este trabalho
–	26,026	6,759	90,0	120,0	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[45]

(a) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Tabela 5.1.2. Comprimentos de ligação da rede metalorgânica Mg₂DOBDC após interação com a água, em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses. O número (n) de moléculas de água adicionadas à célula unitária foi igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula unitária	Comprimento de ligação / Å					Método	Trabalho
		Mg-O _{eq}	Mg _w -O _{eq}	Mg-O _{ax}	Mg _w -O _{ax}	Mg _w -O _w		
1	PC	2,037	2,066 (1,1)	2,027	2,104 (-2,9)	2,140 (-0,4)	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	2,028	2,058 (0,7)	2,022	2,094 (-3,3)	2,128 (-0,9)	PW91-D2/US	Este Trabalho
6	PC	-	2,060 (0,8)	-	2,111 (-2,5)	2,168 (0,9)	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	-	2,057 (0,6)	-	2,074 (-4,2)	2,154 (0,3)	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	SC	2,033	2,067 (1,1)	2,025	2,103 (-2,9)	2,139 (-0,4)	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	SC	2,027	2,061 (0,8)	2,019	2,096 (-3,2)	2,130 (-0,8)	PW91-D2/US	Este Trabalho
2	SC	2,037	2,067 (1,1)	2,023	2,098 (-3,1)	2,141 (-0,3)	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	2,030	2,060 (0,8)	2,013	2,088 (-3,6)	2,130 (-0,8)	PW91-D2/US	Este Trabalho
12	SC	-	2,056 (0,6)	-	2,082 (-3,9)	2,144 (-0,2)	PBE-D2/US	Este Trabalho
12	SC	-	2,048 (0,2)	-	2,071 (-4,4)	2,141 (-0,3)	PW91-D2/US	Este Trabalho
-	-	-	2,044	-	2,166	2,148	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[45]

(a) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Os comprimentos das ligações avaliadas nos estudos com a PC e com a SC, diferiram, em geral, menos do que 5% de seus valores determinados experimentalmente, no caso das redes metalorgânicas Mg_2 DOBDC (Tabelas 5.1.2 e Tabela F.1) e Co_2 DOBDC (Tabelas F.3 e F.4). Em relação à MOF Mn_2 DOBDC, os dados obtidos aos níveis teóricos empregados neste estudo diferiram menos do que 2% (Tabelas F.6 e F.7). Contudo, avaliando-se a ligação entre o átomo de oxigênio da água e o cátion $Mn(II)$, determinado por Zhang *et al.*^[313] ao nível PBE-D/DNP, foram observadas diferenças de até 6%.

Em relação aos materiais constituídos pelo ligante DOBDC antes da adsorção de moléculas de água, os comprimentos de ligação dos cátions metálicos nos quais as moléculas de água se coordenam foram mais afetadas do que dos cátions que permanecem coordenativamente insaturados. Foi observado um aumento dos comprimentos das ligações dos cátions metálicos com os átomos de oxigênio nas posições equatoriais e axiais. Além disso, as ligações entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio da molécula de água (M_w-O_w) foram maiores do que as ligações M_w-O_{ax} . As ligações M_w-O_w quando M é o cátion $Mg(II)$ foram menores do que quando M é o cátion $Co(II)$ que, por sua vez, é menor do que a ligação Mn_w-O_w . Isto pode estar relacionado ao raio iônico dos cátions metálicos, que seguem a mesma ordem (Tabela 3.1.1, página 31). As moléculas de água coordenaram-se aos cátions metálicos com os átomos de hidrogênio voltados para os átomos de oxigênio do ligante das MOFs (Figura 5.1.3).

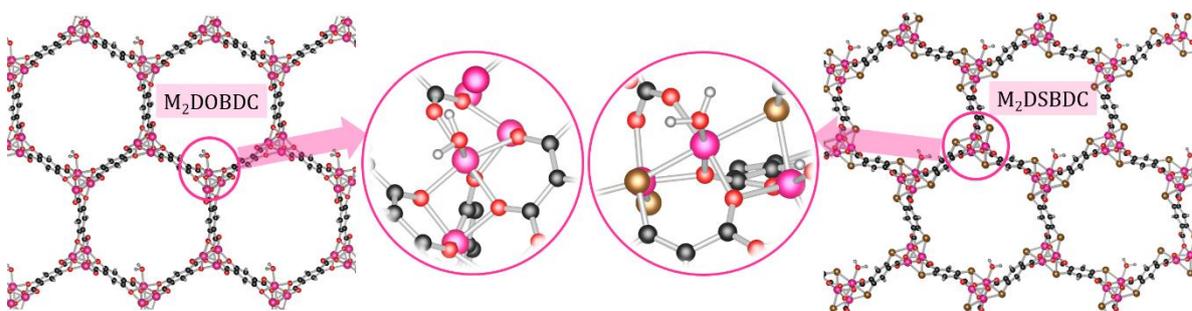


Figura 5.1.3. Topologia das redes metalorgânicas M_2 DOBDC (esquerda) e M_2 DSBDC (direita) obtidas pelo recorte da célula unitária primitiva com uma molécula de água adsorvida replicada três vezes ao longo dos três vetores cristalinos. As geometrias de adsorção da água nas MOFs foram destacadas nas circunferências. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cátion metálico (rosa), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

As energias de adsorção por molécula de água (ΔE_{ads}) foram calculadas por meio da equação (5.1.1), em que n é o número de moléculas de água coordenadas na célula unitária, E_{MOF+nH_2O} é a energia eletrônica da MOF com a(s) molécula(s) de água coordenada(s), E_{MOF}

é a energia eletrônica da MOF e $E_{\text{H}_2\text{O}}$ é a energia eletrônica da água. Esta última energia foi simulada centrando-se a molécula de água em uma caixa cúbica com 15 Å de aresta.

$$\Delta E_{\text{ads}} = \frac{(E_{\text{MOF}+n\text{H}_2\text{O}}) - (E_{\text{MOF}} + nE_{\text{H}_2\text{O}})}{n} \quad (5.1.1)$$

As energias de adsorção por molécula de água na rede metalorgânica Mg₂DOBDC não diferiram mais do que 2 kcal mol⁻¹ nos diferentes níveis teóricos e graus de hidratação (valores de n diferente por célula unitária) avaliados (Tabela 5.1.3). Canepa *et al.*^[246] e Lopez *et al.*^[249] também observaram que não ocorreram diferenças significativas considerando-se diferentes valores de n para o cálculo de ΔE_{ads} . Igual resultado foi observado para as MOFs Co₂DOBDC (Tabela 5.1.4) e Mn₂DOBDC (Tabela 5.1.5), para as quais foi verificado que os valores obtidos sem e com a inclusão dos parâmetros de Hubbard também resultam em diferenças menores do que 2 kcal mol⁻¹. As correções térmicas para as energias de adsorção da água nas redes metalorgânicas M₂DOBDC são menores do que 1 kcal mol⁻¹, como determinado por Lee *et al.*^[244] e Canepa *et al.*^[246] Considerando-se o elevado custo computacional para a obtenção deste tipo de contribuição energética, essa correção não foi realizada para nenhum dos processos estudados neste trabalho.

As energias de adsorção da água calculadas nesta tese concordaram com os dados disponíveis na literatura (Tabelas 5.1.3 a 5.1.5), sendo a interação da molécula de água mais forte com a rede metalorgânica Mg₂DOBDC do que com as demais. Isto está em acordo com o fato de que ácidos mais duros, tal como o cátion Mg(II), interagem mais fortemente com o átomo de oxigênio (base dura), do que ácidos mais macios, tais como Co(II) e Mn(II).^[304] Assim, os níveis teóricos investigados permitem que uma tendência adequada das interações sejam feitas a um custo computacional praticável para os propósitos deste trabalho, tendo sido observado otimização das posições atômicas e dos parâmetros de rede da supercélula em 15 dias em cálculos paralelos com quatro processadores.

Considerando o bom desempenho da descrição do processo de adsorção da água nos sólidos M₂DOBDC aos níveis teóricos avaliados, além de que os dados estruturais e eletrônicos das redes metalorgânicas Mg₂DOBDC, Co₂DOBDC e Mn₂DOBDC foram melhor descritos aos níveis teóricos PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US, respectivamente, estes foram os níveis empregados para o estudo dos demais processos de interesse desta tese.

Tabela 5.1.3. Energia de adsorção da água (ΔE_{ads})^(a) na rede metalorgânica Mg₂DOBDC em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). O número (n) de moléculas de água consideradas por célula unitária foi igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula Unitária	$\Delta E_{\text{ads}} / (\text{kcal mol}^{-1})$	Método	Trabalho
1	PC	-21,3	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	-20,6	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	SC	-21,3	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	-21,3	PBE-D2/US	Este Trabalho
12	SC	-20,4	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	-22,1	PW91-D2/US	Este Trabalho
6	PC	-21,5	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	SC	-22,2	PW91-D2/US	Este Trabalho
2	SC	-22,1	PW91-D2/US	Este Trabalho
12	SC	-21,1	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	-18,2	vdW-DF/GIPAW	Lopez <i>et al.</i> ^[249]
6	PC	-17,5	vdW-DF/GIPAW	Lopez <i>et al.</i> ^[249]
1	PC	-18,2	vdW-DF/US	Canepa <i>et al.</i> ^[246]
6	PC	-17,5	vdW-DF/US	Canepa <i>et al.</i> ^[246]
1	PC	-16,3	vdW-DF2/PAW	Lee, <i>et al.</i> ^[244]
1	(a)	-19,0	ω B97X-D/def2-SVP ^(b)	Yu, <i>et al.</i> ^[18]

(a) As energias de adsorção da água (ΔE_{ads}) foram calculadas por meio da equação (5.1.1). (b) A simulação foi realizada empregando-se um modelo de aglomerado metálico.

Tabela 5.1.4. Energia de adsorção da água (ΔE_{ads})^(a) na rede metalorgânica Co₂DOBDC em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). O número (n) de moléculas de água consideradas por célula unitária foi igual a um, dois, seis ou doze. (CONTINUA NA PRÓXIMA PÁGINA)

n	Célula Unitária	$\Delta E_{\text{ads}} / (\text{kcal mol}^{-1})$	Método	Trabalho
1	PC	-17,3	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	-16,5	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	SC	-17,1	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	-17,1	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	-17,2	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	-18,3	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	-17,4	PW91-D2/US	Este Trabalho

1	PC	-17,8	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	-17,4	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
1	SC	-17,5	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
2	SC	-17,0	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
12	SC	-16,7	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
1	PC	-12,9	vdW-DF2/PAW	Lee <i>et al.</i> ^[244]

(a) As energias de adsorção da água (ΔE_{ads}) foram calculadas por meio da equação (5.1.1).

Tabela 5.1.5. Energia de adsorção da água (ΔE_{ads})^(a) na rede metalorgânica Mn₂DOBDC em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). O número (n) de moléculas de água consideradas por célula unitária foi igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula Unitária	(ΔE_{ads}) / (kcal mol ⁻¹)	Método	Trabalho
1	PC	-16,1	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	-16,0	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	-15,9	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	-17,0	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	-17,5	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	-17,1	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	-17,5	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
1	PC	-17,8	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
6	PC	-17,1	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
1	SC	-17,8	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
2	SC	-17,7	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
12	SC	-17,0	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
6	PC	-24,4	PBE-D/DNP	Zhang <i>et al.</i> ^[313]
1	PC	-13,6	vdW-DF2/PAW	Lee <i>et al.</i> ^[244]

(a) As energias de adsorção da água (ΔE_{ads}) foram calculadas por meio da equação (5.1.1).

5.2. ADSORÇÃO DE ÁGUA NAS REDES METALORGÂNICAS M₂DSBDC

A adsorção da água nas redes metalorgânicas M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) foi investigada pela coordenação de uma molécula de água em um dos seis cátions da célula unitária primitiva das MOFs aos níveis teóricos PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US, respectivamente. Foram observadas diferenças menores do que 1% entre os dados estruturais (Tabelas D.16 a D.19) e menores do que 1 kcal mol⁻¹ para as energias de

adsorção da água (Tabela D.20) com a inclusão de orbitais *d* para descrever os átomos de enxofre. Por isso, essa inserção não foi considerada relevante para a simulação das redes metalorgânicas M₂DSBDC. O parâmetro *c* dos sólidos M₂DSBDC hidratados foram até 6% maiores do que os mesmos parâmetros dos sólidos M₂DOBDC hidratados (Tabela 5.2.1). Essa relação também foi observada para os materiais não hidratados, como discutido no Capítulo 4. Enquanto a molécula de água coordenou-se aos cátions metálicos das MOFs M₂DOBDC com os átomos de hidrogênio voltados para os de oxigênio dos grupos fenolatos e carboxilatos, nas M₂DSBDC a molécula de água foi reorientada, fazendo com que os átomos de hidrogênio dessa molécula não se encontrem direcionados aos átomos de enxofre e oxigênio dos grupos tiofenolatos e carboxilatos, respectivamente (Figura 5.1.3).

Tabela 5.2.1. Parâmetros de rede das MOFs M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S) após a adsorção de uma molécula de água por célula unitária primitiva.

MOF	Parâmetros de Rede		Nível Teórico
	$a = b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	
Mg ₂ DOBDC	26,002	6,863	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	26,716	7,252	PBE-D2/US
Co ₂ DOBDC	26,105	6,839	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	26,616	7,181	PBE-D2+U4+J1/US
Mn ₂ DOBDC	26,551	7,099	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	26,910	7,463	PBE-D2+U5,5+J0/US

Os comprimentos de ligação das redes metalorgânicas M₂DSBDC hidratadas diferiram em média menos do que 3% dos valores obtidos para as M₂DOBDC hidratadas (Tabela 5.2.2). Assim como observado nas MOFs constituídas de DOBDC, nas de DSBDC também foi observado que os comprimentos de ligação envolvendo os cátions metálicos nos quais as moléculas de água se coordenam foram mais afetados do que os dos cátions que permaneceram coordenativamente insaturados. Nessas ligações ocorre um aumento das distâncias entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio em posição equatorial (M_w-O_{eq}) e axial (M_w-O_{ax}). As ligações entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio da molécula de água (M_w-O_w) foram maiores do que M_w-O_{ax} nas MOFs M₂DOBDC, ocorrendo o inverso nas M₂DSBDC. Assim como observado para as redes metalorgânicas M₂DOBDC, Mg_w-O_w < Co_w-O_w < Mn_w-O_w nas M₂DSBDC (Tabela 5.2.2), provavelmente em função dos raios dos cátions seguirem a mesma ordem.

Tabela 5.2.2. Comprimentos de ligação e ângulos das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S) após a adsorção de uma molécula de água por célula unitária primitiva.

MOF	Comprimento de ligação / Å							Nível Teórico
	M-O _{eq}	M _w -O _{eq}	M-S _{eq}	M _w -S _{eq}	M-O _{ax}	M _w -O _{ax}	M _w -O _w	
Mg ₂ DOBDC	2,037	2,066	–	–	2,027	2,104	2,140	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	2,035	2,052	2,498	2,553	2,065	2,163	2,120	PBE-D2/US
Co ₂ DOBDC	2,050	2,082	–	–	2,124	2,158	2,204	PBE-D2+U4+J0/US
Co ₂ DSBDC	2,079	2,086	2,440	2,440	2,144	2,219	2,214	PBE-D2+U4+J0/US
Mn ₂ DOBDC	2,150	2,183	–	–	2,243	2,350	2,328	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	2,198	2,215	2,529	2,577	2,214	2,308	2,302	PBE-D2+U5,5+J0/US
MOF	Comprimento de ligação / Å					Ângulo / °		Nível Teórico
	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -S	C _{ar} -O _{phen}	<M-O-M	<M-S-M	
Mg ₂ DOBDC	1,413	1,472	1,278	–	1,347	91,4	–	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	1,411	1,493	1,277	1,771	–	94,3	75,4	PBE-D2/US
Co ₂ DOBDC	1,409	1,480	1,277	–	1,349	93,3	–	PBE-D2+U4+J0/US
Co ₂ DSBDC	1,410	1,494	1,277	1,769	–	91,9	80,6	PBE-D2+U4+J0/US
Mn ₂ DOBDC	1,413	1,487	1,279	–	1,348	92,3	–	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	1,410	1,498	1,275	1,775	–	91,4	79,1	PBE-D2+U5,5+J0/US

A energia de adsorção da água foi mais negativa nas redes metalorgânicas constituídas pelo cátion metálico Mg(II), tanto para a série M₂DOBDC quanto para a M₂DSBDC (Tabela 5.2.3), o que pode ser explicado em termos da natureza dos sítios interagentes, como discutido anteriormente, de modo que o ácido mais duro (Mg(II)) interage mais fortemente com o átomo de oxigênio (base dura) do que os ácidos mais macios (Co(II) e Mn(II)).^[304]

Tabela 5.2.3. Energia de adsorção de uma molécula de água (ΔE_{ads})^(a) por célula unitária primitiva das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).

MOF	$\Delta E_{\text{ads}} / (\text{kcal mol}^{-1})$	Nível Teórico
Mg ₂ DOBDC	-21,3	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	-27,3	PBE-D2/US
Co ₂ DOBDC	-17,8	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	-14,8	PBE-D2+U4+J1/US
Mn ₂ DOBDC	-17,8	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	-16,1	PBE-D2+U5,5+J0/US

(a) As energias de adsorção da água (ΔE_{ads}) foram calculadas por meio da equação (5.1.1).

5.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os níveis teóricos PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US empregados para a simulação das redes metalorgânicas constituídas pelos cátions Mg(II), Co(II) e Mn(II) mostraram-se adequados para a descrição do processo de adsorção de água nos sólidos M₂DEBDC. Os valores das energias de adsorção da água não variaram com o número de moléculas de água adicionadas por célula unitária, ou seja, é independente do grau de hidratação dos materiais. Portanto, não há efeito cooperativo entre as moléculas de água no processo de adsorção. Essas energias foram mais negativas para as MOFs constituídas pelos cátions de Mg(II), indicando que a interação da molécula de água é mais forte nestes materiais, o que está de acordo com a observação de que ácidos mais duros (tal como Mg(II)) interagem mais fortemente com o átomo de oxigênio (base dura), do que os ácidos mais macios Co(II) e Mn(II).

Capítulo 6: A reação de cianossililação de aldeídos catalisada pelas MOFs M_2DEBDC ($M = Mg$ ou Mn e $E = O$ ou S)

A reação de cianossililação de aldeídos corresponde à adição de cianeto de trimetil-silano (TMSCN) aos aldeídos, levando à formação de cianoidrinas (Figura 1.4, página 6). Essa reação é frequentemente empregada para avaliar as propriedades catalíticas dos materiais, uma vez que sítios ácidos e básicos de Lewis podem desempenhar papel importante na cinética desse processo.^[70, 91] Experimentalmente, foi observado que as MOFs Mg_2DOBDC e Mn_2DOBDC são as que melhor catalisam essa reação (Figura 3.1.7, página 39).^[70] Por isso, foram investigados, neste trabalho, os mecanismos de reação envolvidos na cianossililação de aldeídos catalisada pelas redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg$ ou Mn e $E = O$ ou S). O processo não catalisado também foi investigado para proporcionar comparações com o catalisado. Neste capítulo, na fórmula M_2DEBDC M se referirá aos átomos de Mg ou Mn e E aos de O ou S , a menos que seja expresso o contrário.

6.1. REAÇÃO DE CINOSSILILAÇÃO DE ALDEÍDOS NÃO CATALISADA

A cianossililação dos aldeídos não catalisada foi investigada com PBC ao nível teórico PBE-D2/US no programa Quantum Espresso^[229] por meio do mesmo mecanismo sugerido por de Oliveira *et al.*^[314] (Figura 6.1.1). As moléculas foram centradas em uma caixa cúbica com 15 Å de aresta. As estruturas otimizadas que correspondem aos reagentes, produtos e intermediários da cianossililação dos aldeídos são ilustradas na Figura G.1 do Apêndice G^j. O mecanismo consiste na isomerização do TMSCN a TMSNC (isocianeto de trimetil-silano), seguida da adição do produto isomerizado aos aldeídos (Figura 6.1.1). Mecanismo análogo foi proposto por Tao *et al.*^[280] para a cianossililação de cetonas. A isomerização do grupo ciano (–CN) ao isociano (–NC) é bastante recorrente na literatura em estudos de mecanismos químicos.^[315, 316] Os aldeídos investigados como substratos foram o formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído, de modo que efeitos estéreos e eletrônicos dessas espécies pudessem ser avaliados. O acetaldeído e o benzaldeído são pró-quirais, mas como no sistema reacional não há constituinte enantiomérico os valores energéticos e estruturais para obtenção dos produtos

^j Os dados complementares a este capítulo são apresentados nos Apêndices G e H.

de configuração *R* ou *S* são os mesmos^[314] e, por isso, neste trabalho são apresentados apenas os valores para o enantiômero de configuração *R*.

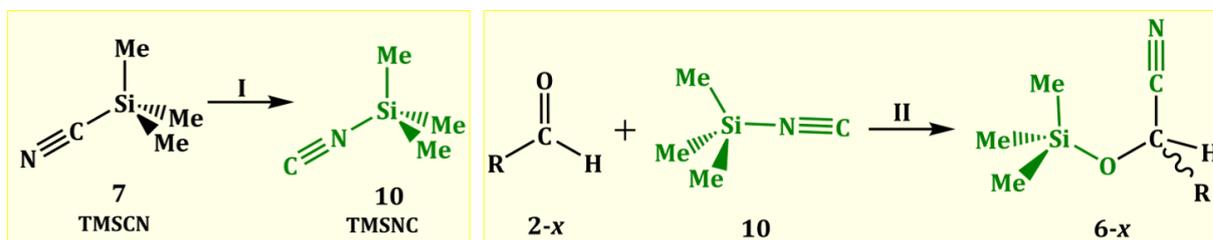


Figura 6.1.1. Mecanismo de cianossililação de aldeídos não catalisada. O grupo R pode ser hidrogênio, metila ou fenila, de modo que o sufixo *x* pode ser *me*, *ac* ou *bz*, respectivamente. Etapa I (esquerda) corresponde à isomerização do TMS-CN e a etapa II (direita) à adição do TMS-NC ao aldeído.

A isomerização do TMS-CN ocorre com um aumento da energia eletrônica de 5,9 kcal mol⁻¹ (Tabela 6.1.1), o que torna essa espécie mais ativa para a adição nucleofílica subsequente. O TMS-NC inicialmente interage com os aldeídos havendo a formação de um complexo de interação (IC-*me*, IC-*ac* e IC-*bz*, apresentados na Figura G.1). A variação energética envolvida nesta etapa (IC-II, Tabela 6.1.1) indicam um processo menos favorável para o formaldeído do que para os demais substratos, o que está relacionado com as possibilidades de interações de van der Waals maiores quanto maiores são os grupos R ligados ao aldeído. As interações envolvidas na formação desses complexos são resultado de um equilíbrio entre as forças de repulsão estérea e atrativas de van der Waals, o que explica a formação do complexo de interação do acetaldeído ser mais favorável energeticamente do que do benzaldeído. Foi observado, também, que a variação energética do processo de formação das cianoidrinas trimetil-sililadas (2-*x* + 7 → 6-*x*) segue a seguinte ordem crescente de favorecimento termodinâmico: benzaldeído < acetaldeído < formaldeído (Tabela 6.1.1), assim como observado por de Oliveira *et al.*^[314] ao nível teórico PBE-D3/def2-TZVP.

Tabela 6.1.1. Variação da energia eletrônica (ΔE) para as etapas do mecanismo não catalisado de cianossililação^(a) do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) ao nível teórico PBE-D2/US.

Etapa	Processo	$\Delta E / (\text{kcal mol}^{-1})$		
		<i>x</i> = <i>me</i>	<i>x</i> = <i>ac</i>	<i>x</i> = <i>bz</i>
I	7 → 10	5,9	5,9	5,9
II	2- <i>x</i> + 10 → 6- <i>x</i>	-37,4	-33,1	-28,3
Total ^(b)	2- <i>x</i> + 7 → 6- <i>x</i>	-31,6	-27,2	-22,4
IC-II	2- <i>x</i> + 10 → IC- <i>x</i>	-5,1	-7,8	-7,0

(a) O mecanismo está esquematizado na Figura 6.1.1. (b) Corresponde à soma de todas as etapas do mecanismo (I+II).

6.2. REAÇÃO DE CIANOSSILILAÇÃO DE ALDEÍDOS CATALISADA

Os processos catalisados de cianossililação de aldeídos podem envolver duas espécies químicas.^[85, 89] Uma delas atua como ácido de Lewis, no qual o aldeído coordena-se e, então, torna-se mais susceptível ao ataque nucleofílico. A outra atua como uma base de Lewis e interage com o TMSCN, facilitando a saída do grupo cianeto, por meio da estabilização do grupo trimetil-silil (TMS). A importância dessas duas espécies é bem conhecida em processos catalisados de cianossililação.^[89] Por isso, esta reação é útil para avaliar as propriedades catalíticas de novos materiais.^[70, 91]

Os parâmetros de Hubbard escolhidos para simular as redes metalorgânicas Mn₂DEBDC como catalisadores na reação de cianossililação de aldeídos foram baseados nos estudos do Capítulo 4. Esses estudos apontaram os parâmetros de Hubbard iguais a $U = 5,5$ e $J = 0,0$ eV como os mais apropriados para descreverem as propriedades estruturais e eletrônicas do sólido Mn₂DOBDC quando se utiliza o funcional PBE e pseudopotenciais do tipo US para simular essa MOF. Além disso, as energias de adsorção da água na Mn₂DOBDC foram iguais a $-16,1$; $-17,5$ e $-17,8$ kcal mol⁻¹ aos níveis teóricos PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US, respectivamente, indicando que a inclusão dos parâmetros de Hubbard pouco afeta os cálculos dessas variações energéticas. Alguns estudos da literatura mostram que os parâmetros de Hubbard levam a diferenças no cálculo de variações energéticas menores do que 2 kcal mol⁻¹ nos seguintes processos: adsorção de hidrocarbonetos leves na MOF Fe₂DOBDC^[242] e adsorção de CO₂ nas redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu).^[244] As energias de adsorção do benzaldeído nos sólidos Mn₂DEBDC foram calculadas incluindo-se diferentes valores de parâmetros de Hubbard para se descrever os átomos de manganês. As energias de adsorção diferiram menos do que 2 kcal mol⁻¹ quando comparado com os valores observados ao se empregar os parâmetros de Hubbard iguais a $U = 5,5$ e $J = 0,0$ eV (Figura G.2).

Considerando as redes metalorgânicas M₂DEBDC como catalisadores para a reação de cianossililação de aldeídos, enquanto o aldeído pode interagir com os cátions coordenativamente insaturados, o que facilita o ataque nucleofílico à carbonila, o TMSCN pode interagir com os átomos de oxigênio dos grupos carboxilato ou fenolato dos sólidos constituídos pelo ligante DOBDC. No caso das MOFs M₂DSBDC, essa última interação pode ocorrer com os átomos de oxigênio do grupo carboxilato ou com o átomo de enxofre do grupo tiofenolato. A isomerização do TMSCN para a formação do TMSNC é uma etapa importante para o mecanismo de cianossililação de aldeídos,^[314] uma vez que a espécie TMSNC é a adicionada

ao grupo carbonila. Por isso, a interação dessa espécie com os possíveis sítios básicos de Lewis das redes metalorgânicas M_2DEBDC foi investigada (Figura 6.2.1).

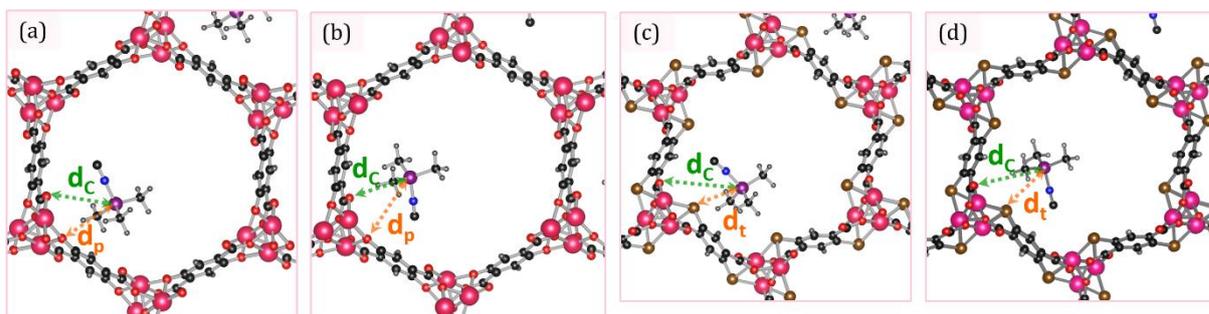


Figura 6.2.1. Representação das estruturas otimizadas da interação do TMSNC com os possíveis sítios básicos de Lewis das redes metalorgânicas M_2DEBDC . A interação do TMSNC com os grupos fenolato e carboxilato das MOFs M_2DOBDC são representados em (a) e (b), respectivamente. A interação do TMSNC com os grupos tiofenolato e carboxilato das MOFs M_2DSBDC são representados em (c) e (d), respectivamente. As distâncias representadas por d_p , d_t e d_c correspondem às distâncias entre o átomo de silício e os seguintes átomos: átomo de oxigênio do grupo fenolato, átomo de enxofre do grupo tiofenolato e átomo de oxigênio do grupo carboxilato, respectivamente. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cátion metálico (rosa), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho), silício (violeta) e enxofre (marrom).

As distâncias de interação entre o átomo de silício do TMSNC e os átomos de oxigênio e enxofre das M_2DEBDC foram todas maiores do que 4 \AA (Tabela 6.2.1) nas estruturas otimizadas. Esses valores altos podem ter ocorrido devido ao efeito de repulsão estérica com a aproximação do TMSNC aos sítios básicos de Lewis. As energias de interação (ΔE_{sb}) do TMSNC com as redes metalorgânicas M_2DOBDC foram em torno de $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 6.2.2) e esses valores foram mais negativos (energias de interação em torno de $-26,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) nas M_2DSBDC , portanto um processo mais favorável para a formação dos complexos de interação. Os valores de ΔE_{sb} foram pouco influenciados pela natureza dos cátions ($Mg(II)$ ou $Mn(II)$) na constituição dos materiais. Contudo, foram bastante influenciados pela natureza dos grupos fenolato ou tiofenolato, com a formação do complexo de interação sendo termodinamicamente mais favorável nas MOFs M_2DSBDC , provavelmente devido à alta polarizabilidade dos átomos de enxofre, o que favorece as interações de van der Waals. Além disso, o grupo tiofenolato atuando como um sítio básico encontra-se em uma disposição espacial mais favorável para interação com o TMSNC.

Por meio da análise de QTAIM não foram observados pontos críticos relacionados à ligação entre os átomos de oxigênio e enxofre das MOFs M_2DEBDC com o átomo de silício do TMSNC (Figura G.3). Contudo, alguns pontos críticos com baixa densidade eletrônica (menores do que $0,002 \text{ u.a.}$) foram observados entre os canais dos materiais e a molécula de

TMSNC, indicando interações fracas, tais como as de van der Waals.^[216, 220] A Diferença de Densidade de Carga de Elétron (do inglês: *Electron Charge Density Difference* – ECDD) foi calculada para cada um dos complexos de interação representados na Figura 6.2.1, por meio da subtração da densidade eletrônica dos reagentes da dos produtos (ECDD = $\rho(\text{produtos}) - \rho(\text{reagentes})$). Valores positivos e negativos de ECDD indicam, respectivamente, o acúmulo e a diminuição de densidade eletrônica em determinadas regiões após uma interação entre as espécies. A ECDD (Figura G.4) indicou rearranjo da densidade eletrônica em baixos valores de isosuperfície (valores menores do que 0,005 u.a.), corroborando com a hipótese de que as interações entre o TMSNC e os canais das redes metalorgânicas M₂DEBDC são do tipo van der Waals.

Tabela 6.2.1. Distâncias de interação do TMSNC com as redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S).

Estrutura	Distâncias / Å			Nível Teórico
	d _p	d _t	d _c	
(a) com M = Mg	4,362	–	4,630	PBE-D2/US
(b) com M = Mg	5,061	–	4,281	PBE-D2/US
(c) com M = Mg	–	4,027	5,995	PBE-D2/US
(d) com M = Mg	–	4,259	5,258	PBE-D2/US
(a) com M = Mn	4,270	–	4,644	PBE-D2+U5,5+J0/US
(b) com M = Mn	5,250	–	4,265	PBE-D2+U5,5+J0/US
(c) com M = Mn	–	4,126	5,007	PBE-D2+U5,5+J0/US
(d) com M = Mn	–	4,261	5,040	PBE-D2+U5,5+J0/US

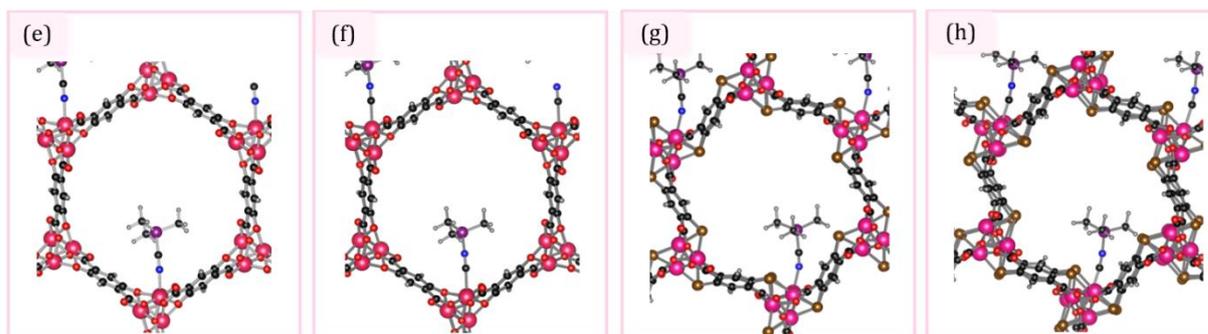
(a) As distâncias são esquematizadas na Figura 6.2.1, em que as estruturas (a), (b), (c) e (d) são representadas para um cátion metálico qualquer. As distâncias d_p, d_t e d_c foram medidas do átomo de silício e os seguintes átomos: átomo de oxigênio do grupo fenolato, átomo de enxofre do grupo tiofenolato e átomo de oxigênio do grupo carboxilato, respectivamente.

A coordenação das espécies TMSNC e TMSNC nos cátions metálicos das MOFs M₂DEBDC (Figura 6.2.2) foi investigada, uma vez que essas espécies podem competir pelos sítios ácidos de Lewis. As energias de coordenação (ΔE_{sa}) das espécies TMSNC e TMSNC foram bastante próximas (Tabela 6.2.3) independentemente do cátion metálico que constitui a MOF, com o valor mais negativo observado igual a -23,8 kcal mol⁻¹, para a interação do TMSNC com a rede metalorgânica Mg₂DSBDC. Além disso, a interação do TMSNC foi mais forte com os canais das M₂DSBDC próximo aos sítios básicos (Figura 6.2.1 e Tabela 6.2.2) do que com os sítios ácidos (Figura 6.2.2 e Tabela 6.2.3).

Tabela 6.2.2. Energias de interação (ΔE_{sb})^(a) do TMSNC com as redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S).

Estrutura	ΔE_{sb} / (kcal mol ⁻¹)	Nível Teórico
(a) com M = Mg	-10,6	PBE-D2/US
(b) com M = Mg	-9,6	PBE-D2/US
(c) com M = Mg	-26,6	PBE-D2/US
(d) com M = Mg	-25,4	PBE-D2/US
(a) com M = Mn	-10,6	PBE-D2+U5,5+J0/US
(b) com M = Mn	-9,1	PBE-D2+U5,5+J0/US
(c) com M = Mn	-27,2	PBE-D2+U5,5+J0/US
(d) com M = Mn	-25,7	PBE-D2+U5,5+J0/US

(a) As energias de interação foram calculadas como a diferença entre as energias dos produtos e dos reagentes. O produto é o complexo de interação formado pelo TMSNC interagindo com os canais das MOFs M₂DEBDC ($E_{interação}$), os reagentes são a molécula de TMSNC (E_{TMSNC}) e a MOF M₂DEBDC (E_{M_2DEBDC}). $\Delta E_{sb} = E_{interação} - E_{TMSNC} - E_{M_2DEBDC}$. (b) As energias de interação foram calculadas para a formação das estruturas (a), (b), (c) e (d) esquematizadas na Figura 6.2.1.


Figura 6.2.2. Representação das estruturas otimizadas da interação das espécies TMSNC e TMSNC com os possíveis sítios ácidos de Lewis das redes metalorgânicas M₂DEBDC. As coordenações do TMSNC são representadas em (e) e (g), e as do TMSNC em (f) e (h). As MOFs M₂DOBDC são representadas em (e) e (f) e as M₂DSBDC em (g) e (h). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cátion metálico (rosa), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho), silício (violeta) e enxofre (marrom).

O mecanismo de cianossililação de aldeídos catalisado pela rede metalorgânica M₂DEBDC (Figura 6.2.3) foi investigado baseado no proposto para a MOF MIL-101(Cr) por de Oliveira *et al.*^[314] As etapas do mecanismo e as geometrias iniciais de todas as espécies foram análogas àquelas propostas para a cianossililação de aldeídos catalisada pela MOF MIL-101(Cr), que é um material que também apresenta CUS em sua estrutura.

A atividade catalítica da rede metalorgânica M₂DOBDC (M = Mn, Mg, Zn, Ni ou Co) foi investigada experimentalmente para a cianossililação do benzaldeído,^[70] evidenciando que os melhores catalisadores são os constituídos por Mn(II) e Mg(II), com a MOF Mn₂DOBDC

apresentando um desempenho superior. O mecanismo proposto (Figura 6.2.3) para a avaliação do potencial catalítico das redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S) considera os CUSs dos sólidos como sítios ácidos de Lewis para a coordenação dos aldeídos, enquanto o TMSNC (após a isomerização do TMSCN) interage com os canais dos materiais próximo aos sítios básicos de Lewis (grupos fenolatos ou tiofenolatos). Os substratos investigados foram o formaldeído (*me*), o acetaldeído (*ac*) e o benzaldeído (*bz*). No mecanismo, os aldeídos coordenam-se à um CUS da MOF e, em seguida, o TMSNC é adicionado ao substrato coordenado. Os produtos permanecem coordenados ao catalisador e são liberados em uma etapa subsequente para a reconstituição da MOF. As geometrias otimizadas são apresentadas nas Figuras G.1, G.5 e G.6.

Tabela 6.2.3. Energia de coordenação (ΔE_{sa})^(a) das espécies TMSCN e TMSNC nas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S).

Estrutura	ΔE_{sa} / (kcal mol ⁻¹)	Nível Teórico
(e) ^(b) com M = Mg	-21,9	PBE-D2/US
(f) com M = Mg	-22,8	PBE-D2/US
(g) com M = Mg	-23,0	PBE-D2/US
(h) com M = Mg	-23,8	PBE-D2/US
(e) com M = Mn	-20,7	PBE-D2+U5,5+J0/US
(f) com M = Mn	-20,9	PBE-D2+U5,5+J0/US
(g) com M = Mn	-21,2	PBE-D2+U5,5+J0/US
(h) com M = Mn	-22,1	PBE-D2+U5,5+J0/US

(a) As energias de coordenação foram calculadas como a diferença entre as energias eletrônicas dos produtos e dos reagentes. O produto é a molécula de TMSCN ou de TMSNC coordenada no cátion metálico da MOF M₂DEBDC ($E_{coordenação}$), os reagentes são as espécies TMSCN (E_{TMSCN}) ou TMSNC (E_{TMSNC}) e a MOF M₂DEBDC ($E_{M2DEBDC}$). $\Delta E_{sa} = E_{coordenação} - E_{TMSCN} - E_{M2DEBDC}$ ou $\Delta E_{sa} = E_{coordenação} - E_{TMSNC} - E_{M2DEBDC}$. (b) As energias de coordenação foram calculadas para a formação das estruturas (e), (f), (g) e (h) esquematizadas na Figura 6.2.2.

A coordenação dos aldeídos nas redes metalorgânicas M₂DEBDC (etapa I-cat, Tabela 6.2.4) ocorreu na seguinte ordem crescente de favorecimento termodinâmico: formaldeído < acetaldeído < benzaldeído. Isto pode ser explicado em termos das interações de dispersão entre os substratos e o ambiente químico dos canais das MOFs, que são maiores para o benzaldeído. No caso da coordenação do benzaldeído nos sólidos Mg₂DEBDC foi observado um aumento de 3,6 kcal mol⁻¹ nessa etapa para o Mg₂DSBDC em relação ao Mg₂DOBDC, indicando que o processo de coordenação é termodinamicamente mais favorável quando E = O. No caso das redes metalorgânicas Mn₂DEBDC ocorreu um aumento na energia de coordenação de 5,1 kcal

mol⁻¹ para o benzaldeído quando E = S, indicando que a coordenação dos aldeídos é também termodinamicamente mais favorável na MOF constituída pelo DOBDC.

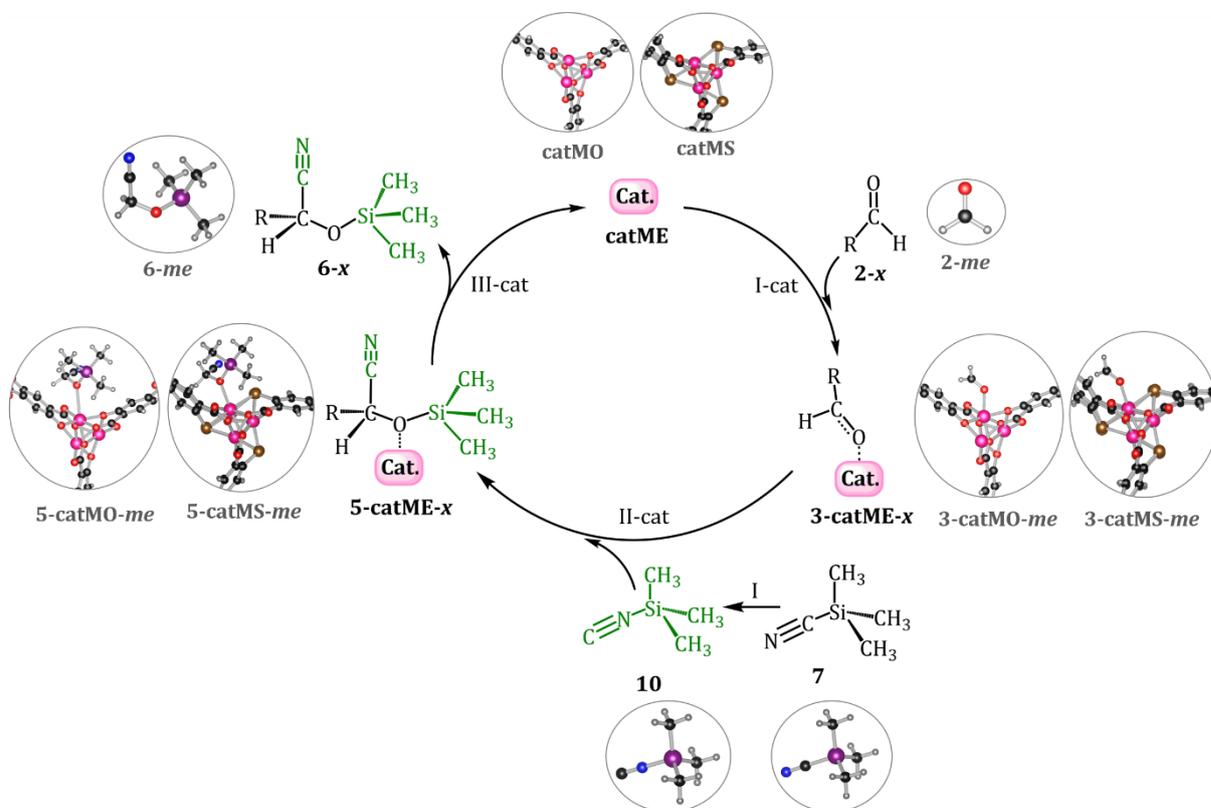


Figura 6.2.3. Mecanismo para a cianossilação de aldeídos catalisada pela rede metalorgânica M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S). O radical R pode ser: o átomo de hidrogênio, o grupo metila ou o grupo fenila, tal que o sufixo *x* pode ser *me*, ou *ac* ou *bz*, respectivamente. Exemplos de geometrias otimizadas para a cianossilação do formaldeído são representadas nas circunferências. Todas as geometrias otimizadas são ilustradas no Apêndice G (Figuras G.1, G.5 e G.6). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cátion metálico (rosa), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho), silício (violeta) e enxofre (marrom).

As energias de coordenação do formaldeído e do acetaldeído nas redes metalorgânicas M₂DOBDC foram próximas às energias de coordenação das espécies TMSNCN e TMSNC, indicando que essas moléculas competem pelos CUS destes materiais (Tabelas 6.2.3 e 6.2.4). Além disso, a interação do TMSNC com os canais das MOFs M₂DOBDC próxima aos sítios básicos foi mais fraca do que a coordenação dessas espécies nos sítios ácidos (Tabela 6.2.2). Por outro lado, o benzaldeído (o substrato investigado experimentalmente por Yao *et al.*^[70]) interagiu mais fortemente (em torno de -12 kcal mol⁻¹) com os cátions metálicos das MOFs M₂DOBDC do que o TMSNC (Tabelas 6.2.3 e 6.2.4). Assim, o benzaldeído interage com os sítios ácidos enquanto o TMSNC interage com os canais dos sólidos. Considerando as redes metalorgânicas M₂DSBDC, foi observado que o TMSNC interage mais fortemente com os

canais das MOFs do que com os CUS, assim os sítios ácidos ficam mais disponíveis para a coordenação dos aldeídos.

Tabela 6.2.4. Variação da energia eletrônica (ΔE) de todas as etapas envolvidas no mecanismo^(a) para a cianossililação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) catalisada pelas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S).

Etapa	Processo	$\Delta E / (\text{kcal mol}^{-1})$		
		<i>x = me</i>	<i>x = ac</i>	<i>x = bz</i>
I	7 \rightarrow 10	5,9	5,9	5,9
I-cat	2- <i>x</i> + catMO \rightarrow 3-catMO- <i>x</i>	-17,2 (-17,2) ^(b)	-21,3 (-22,7)	-34,0 (-31,7)
II-cat	3-catMO- <i>x</i> + 10 \rightarrow 5-catMO- <i>x</i>	-40,6 (-43,5)	-30,8 (-32,5)	-20,1 (-25,3)
III-cat	5-catMO- <i>x</i> \rightarrow 6- <i>x</i> + catMO	20,4 (23,3)	19,1 (22,2)	26,1 (28,6)
Total ^(c)	2- <i>x</i> + 7 \rightarrow 6- <i>x</i>	-31,6	-27,2	-22,4
IC-cat-II	3-catMO- <i>x</i> + 10 \rightarrow IC-catMO- <i>x</i>	-14,1 (-13,9)	-16,4 (-14,6)	-8,0 (-7,2)

Etapa	Processo	$\Delta E / (\text{kcal mol}^{-1})$		
		<i>x = me</i>	<i>x = ac</i>	<i>x = bz</i>
I	7 \rightarrow 10	5,9	5,9	5,9
I-cat	2- <i>x</i> + catMS \rightarrow 3-catMS- <i>x</i>	-17,7 (-15,0)	-22,7 (-19,8)	-30,4 (-26,6)
II-cat	3-catMS- <i>x</i> + 10 \rightarrow 5-catMS- <i>x</i>	-40,4 (-43,8)	-28,1 (-34,1)	-19,8 (-24,7)
III-cat	5-catMS- <i>x</i> \rightarrow 6- <i>x</i> + catMS	20,6 (21,3)	17,8 (20,9)	21,9 (23,0)
Total	2- <i>x</i> + 7 \rightarrow 6- <i>x</i>	-31,6	-27,2	-22,4
IC-cat-II	3-catMS- <i>x</i> + 10 \rightarrow IC-catMS- <i>x</i>	-16,7 (-16,5)	-15,7 (-15,5)	-10,9 (-11,0)

(a) O mecanismo está esquematizado na Figura 6.2.3. (b) Os valores entre parênteses foram obtidos para M = Mn e os de fora para M = Mg. (c) Corresponde à soma de todas as etapas do mecanismo. $\Delta E_{\text{Total}} = \Delta E_{\text{I}} + \Delta E_{\text{I-cat}} + \Delta E_{\text{II-cat}} + \Delta E_{\text{III-cat}}$

A etapa de adição do TMSNC (etapa II-cat, Tabela 6.2.4) para a formação da cianoidrina trimetil-sililada foi termodinamicamente mais favorável para o formaldeído, do que para o acetaldeído e benzaldeído, respectivamente, com diferenças em torno de 10 kcal mol⁻¹ entre os substratos em todos os materiais. A mesma ordem foi observada no mecanismo não catalisado (Etapa II, Tabela 6.1.1). Isto pode ter ocorrido devido aos efeitos de repulsão estérea dos substratos (maiores para o benzaldeído) com a aproximação do TMSNC. A melhor tendência catalítica foi observada para as redes metalorgânicas Mn₂DEBDC em comparação às Mg₂DEBDC. Na etapa II-cat do mecanismo, o aldeído está coordenado no catalisador quando, então, ocorre a adição do TMSNC. Assim, a natureza do CUS desempenha papel importante no processo. A variação da energia eletrônica dessa etapa foi mais negativa para as Mn₂DEBDC, considerando-se todos os aldeídos investigados. Além disso, a MOF Mn₂DSBDC

levou à valores ainda mais favoráveis para a formação das cianoidrinas trimetil-sililadas do que as demais MOFs, apresentando o melhor desempenho, com a etapa II-cat para o acetaldeído sendo até 6 kcal mol⁻¹ termodinamicamente mais favorável na MOF Mn₂DSBDC do que na Mg₂DSBDC.

A liberação do produto formado (etapa III-cat, Tabela 6.2.4) do sítio catalítico ocorreu com uma variação energética positiva, indicando a necessidade de fornecimento de energia para a reconstituição de todos os catalisadores. A eliminação da cianoidrina trimetil-sililada do benzaldeído apresentou o maior valor energético, provavelmente devido à maior estabilização deste produto por meio de interações de dispersão com os canais dos catalisadores.

A formação dos complexos de interação (etapa IC-cat-II, Tabela 6.2.4) entre o aldeído coordenado e o TMSNC foi termodinamicamente mais favorável para o acetaldeído e menos favorável para o benzaldeído, indicando que as forças de repulsão estéreas predominam em relação às de van der Waals em todos os materiais. A mesma ordem foi observada para o processo análogo sem catalisador (etapa IC-II, Tabela 6.1.1), contudo com menor favorecimento termodinâmico. Essa etapa pode ser importante para auxiliar a formação dos complexos ativados, que podem facilitar a adição do TMSNC aos aldeídos. Em geral, a formação dos complexos de interação foi termodinamicamente mais favorável nas redes metalorgânicas M₂DSBDC do que nas M₂DOBDC, sugerindo uma melhor performance catalítica das MOFs constituídas pelo ligante DSBDC. Os complexos de interação foram avaliados por meio da QTAIM e da ECDD (Figuras G.7 e G.8, respectivamente). Os pontos críticos encontrados entre o TMSNC e o aldeído coordenado nos catalisadores ocorreram com baixa densidade eletrônica (valores menores do que 0,002 u.a.), indicando que as interações foram do tipo de van der Waals. Essa observação foi confirmada pelo baixo valor de isosuperfície (menor do que 0,005 u.a.) requerido para que o rearranjo da densidade eletrônica fosse verificado após a formação dos complexos de interação.

O desempenho catalítico das redes metalorgânicas M₂DEBDC para a reação de cianossililação de aldeídos pode ser explicado considerando os seguintes fatores: (a) a carga positiva dos cátions metálicos, (b) a flexibilidade estrutural e (c) as interações de dispersão do TMSNC com os canais das MOFs. Considerando o fator (a), o cátion de magnésio apresentou uma maior carga de Bader do que o de manganês e, portanto, poderia apresentar uma melhor performance como catalisador ácido de Lewis. Em relação ao fator (b), a flexibilidade das estruturas das redes metalorgânicas Mn₂DEBDC foram maiores do que das Mg₂DEBDC, devido à ausência da interação entre o átomo de hidrogênio do anel aromático com o átomo de oxigênio do grupo carboxilato. Além disso, a adição do TMSNC ao aldeído coordenado no

catalisador foi até 6 kcal mol⁻¹ menor nas MOFs Mn₂DEBDC, indicando que a formação das cianoidrinas trimetil-sililadas é mais favorável quando os cátions das MOFs são da espécie Mn(II). Portanto, para explicar a observação experimental de que a rede metalorgânica Mn₂DOBDC é um melhor catalisador do que a Mg₂DOBDC,^[70] a flexibilidade para acomodar as moléculas reagentes indicou ser um fator mais importante do que a força ácida de Lewis dos cátions metálicos, na comparação destas duas MOFs. O terceiro fator (c) indicou que os sólidos M₂DSBDC devem desempenhar melhor propriedade catalítica do que os M₂DOBDC. Nas MOFs constituídas pelo ligante DSBDC, a interação do TMSNC é mais forte com os canais dos materiais em uma posição apropriada para a adição nos aldeídos coordenados do que com os sítios ácidos. Por outro lado, nas MOFs constituídas pelo ligante DOBDC pode ocorrer uma competição pelos CUSs entre o TMSNC e os aldeídos.

6.3. UMA INVESTIGAÇÃO COM MODELO DE AGLOMERADO METÁLICO

Modelos de aglomerados metálicos são frequentemente empregados para simulação de materiais que apresentam um grande número de átomos a serem tratados em cálculos teóricos, possibilitando estudos que, de outro modo, seriam muito custosos computacionalmente ou mesmo proibitivos considerando-se os recursos atualmente disponíveis.^[314, 317, 318] Além disso, esses modelos permitem que uma melhor descrição pontual de um determinado material seja obtida, em função das metodologias quânticas disponíveis, em relação às simulações que empregam PBC.^[317, 318] Os modelos de aglomerados devem ser tais que representem tanto quanto possível o real ambiente químico da região de interesse do material que se pretende investigar, garantindo que haja correspondência entre o modelo e o material como um todo. Nesta seção são apresentados resultados obtidos com a simulação da MOF Mg₂DOBDC por um modelo de aglomerado metálico, com o objetivo de se obter informações a respeito das energias de ativação envolvidas no processo de cianossililação de aldeídos. Detalhes para a escolha do melhor nível teórico (LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*)), bem como do melhor modelo de aglomerado metálico que representa o sólido, para este estudo, são fornecidos no Apêndice H.

O mecanismo de reação de cianossililação de aldeídos não catalisada (Figuras 6.1.1 e H.1) ocorre por meio da isomerização do TMSCN ao TMSNC na primeira etapa do mecanismo. Este processo ocorre com uma energia de ativação igual a 29,1 kcal mol⁻¹ ao nível LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*), valor bem próximo ao encontrado por Tao *et al.*^[280] de 28,4 kcal mol⁻¹ em um

estudo que também empregou DFT, ao nível B3LYP/BS1^k (o valor encontrado pelo método NEB ao nível PBE-D2/US foi de 27,4 kcal mol⁻¹, indicando bom acordo entre as metodologias). Além disso, a variação da energia livre de Gibbs para a isomerização foi de 3,3 kcal mol⁻¹, também bastante próximo do valor 3,1 kcal mol⁻¹ encontrado por Tao *et al.*^[280] A segunda etapa envolve a adição do TMSNC ao composto carbonílico, em que foi observado que a energia de ativação do processo é maior para o benzaldeído, seguido do acetaldeído e do formaldeído (Tabela 6.3.1). Isto indica que a cianossililação do formaldeído é cineticamente mais favorecida do que a dos demais substratos. Em termos termodinâmicos, a cianossililação do formaldeído também foi mais a favorecida, uma vez que o valor de ΔG para o processo global é mais negativo para o formaldeído e em seguida para o acetaldeído e o benzaldeído (Tabela 6.3.1). Portanto, os favorecimentos cinéticos e termodinâmicos seguiram a mesma tendência, o que pode ser explicado em termos do impedimento estérico e da susceptibilidade do átomo de carbono carbonílico dos aldeídos em passarem por ataques nucleofílicos. A mesma tendência termodinâmica foi observada nos cálculos com PBC, além de se ter observado boas concordâncias entre os valores das variações das energias eletrônicas (Tabelas 6.1.1 e 6.3.1).

Tabela 6.3.1. Variações das energias livres de Gibbs (ΔG) para as etapas do mecanismo não catalisado de cianossililação^(a) do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) obtidas ao nível LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*). A variação da energia eletrônica (ΔE) é fornecida entre parênteses.

Etapa	Processo	$\Delta G (\Delta E) / (\text{kcal mol}^{-1})$		
		<i>x = me</i>	<i>x = ac</i>	<i>x = bz</i>
I.a	7 \rightarrow TS1	28,1 (28,9)	28,1 (28,9)	28,1 (28,9)
I.b	TS1 \rightarrow 10	-24,8 (-25,1)	-24,8 (-25,1)	-24,8 (-25,1)
I	7 \rightarrow 10	3,3 (3,8)	3,3 (3,8)	3,3 (3,8)
II.a	2- <i>x</i> + 10 \rightarrow TS2- <i>x</i>	49,9 (35,4)	55,4 (40,2)	57,3 (42,7)
II.b	TS2- <i>x</i> \rightarrow 6- <i>x</i>	-70,5 (-70,6)	-67,9 (-68,6)	-66,5 (-67,2)
II	2- <i>x</i> + 10 \rightarrow 6- <i>x</i>	-20,6 (-35,2)	-12,5 (-28,4)	-9,2 (-24,5)
Total ^(b)	2- <i>x</i> + 7 \rightarrow 6- <i>x</i>	-17,3 (-31,5)	-9,1 (-24,7)	-5,9 (-20,8)

(a) O mecanismo está esquematizado na Figura H.1. (b) Corresponde à soma de todas as etapas do mecanismo (I.a + I.b + II.a + II.b).

Considerando-se o efeito de impedimento estérico, os aldeídos com grupos mais volumosos oferecem maiores interações de repulsão para a formação do estado de transição, o

^k A função de base BS1 (do inglês: *Basis Set 1*) é definida no trabalho de Tao *et al.*,^[280] em que são utilizadas funções de base 6-31G(*d,p*) para descrição dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Para o átomo de silício é empregado o pseudopotencial LANL2DZ com uma modificação.

que faz com que a energia de ativação seja maior do que para os substratos com grupos menores, o que também influi, em certo grau, na estabilidade do produto formado. Em relação à susceptibilidade dos aldeídos em passarem por reações de adição nucleofílica, deve-se considerar a estabilidade oferecida pelo grupo ligado à aldoxila, a qual sofrerá a adição. Assim, um átomo de hidrogênio oferece menor estabilização do que uma metila ou um grupo fenila, o que torna a energia de ativação menor para a adição do TMSNC ao formaldeído, por este substrato ser mais reativo do que os demais. As estruturas otimizadas são representadas na Figura H.4.

Por meio do gráfico de ΔG em função do caminho de reação (Figura 6.3.1), pode-se observar claramente o favorecimento cinético e termodinâmico da cianossililação do formaldeído em relação aos demais substratos estudados.

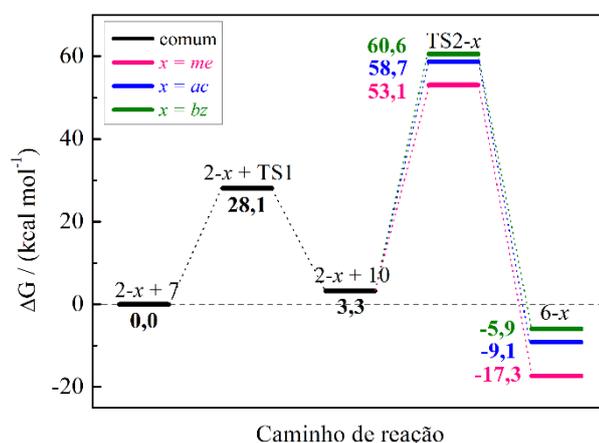


Figura 6.3.1. Variações das energias livres de Gibbs (ΔG) em função do caminho de reação de cianossililação não catalisada do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) ao nível teórico LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*). Os patamares em preto são comuns a todos os aldeídos.

A reação de cianossililação de aldeídos catalisada pela rede metalorgânica Mg₂DOBDC foi investigada simulando-se o sólido por meio de um aglomerado metálico (Figura 6.3.2). O mecanismo estudado foi aquele no qual a MOF é considerada como um catalisador ácido de Lewis (Figura 6.2.3). Os cálculos foram executados ao nível teórico LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*) no programa Gaussian09.^[233] As estruturas otimizadas, tanto aquelas que são mínimos na superfície de energia potencial (compostos intermediários do mecanismo) quanto as estruturas que são pontos de sela de primeira ordem (estados de transição) são representadas na Figura H.4. Os resultados completos foram obtidos apenas para o formaldeído e o acetaldeído, não tendo sido alcançado a convergência para o benzaldeído.

As variações das energias eletrônicas das etapas do mecanismo catalisado (Tabela 6.3.2) apresentaram as mesmas tendências observadas nos cálculos empregando-se PBC (Tabela

6.2.4), indicando uma boa concordância entre os modelos da MOF Mg₂DOBDC. No entanto, com as simulações moleculares foi possível caracterizar os estados de transição envolvidos na etapa II-cat, que corresponde à adição do TMSNC ao aldeído coordenado no cátion metálico do material. A barreira energética da etapa II-cat foi igual a 22,7 e 34,1 kcal mol⁻¹, respectivamente, para o formaldeído e o acetaldeído. No caso do acetaldeído, esta barreira foi maior do que aquela envolvida na isomerização do TMSCN (28,9 kcal mol⁻¹), de modo que a etapa limitante do mecanismo catalisado proposto para este substrato foi a etapa II-cat, como pode ser observado no perfil energético deste mecanismo ilustrado na Figura 6.3.3. Além disso, foi observada uma redução de 12,7 e 6,1 kcal mol⁻¹ na energia de ativação da etapa II-cat para o formaldeído e o acetaldeído, respectivamente.

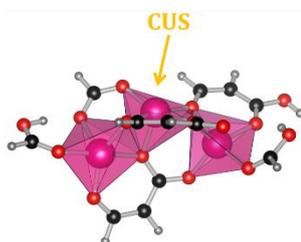


Figura 6.3.2. Aglomerado metálico utilizado para a representação da rede metalorgânica Mg₂DOBDC nas simulações computacionais ao nível teórico LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (rosa), oxigênio (vermelho).

Tabela 6.3.2. Variação da energia eletrônica (ΔE) de todas as etapas do mecanismo catalisado pela MOF Mg₂DOBDC para a cianossililação do formaldeído (*me*) e do acetaldeído (*ac*) ao nível LC- ω PBE /6-311++G(*d,p*) no programa Gaussian09.

Etapas	Processo	$\Delta E / (\text{kcal mol}^{-1})$	
		<i>x=me</i>	<i>x=ac</i>
I	7 \rightarrow 10	3,7	3,7
I-cat	1 + 2- <i>ac</i> \rightarrow 3-catMg- <i>x</i>	-13,6	-15,5
II-cat	3-catMg- <i>x</i> + 10 \rightarrow 5-catMg- <i>x</i>	-35,6	-25,3
III-cat	5-catMg- <i>x</i> \rightarrow 1 + 6- <i>x</i>	14,0	12,4
Total ^(a)	2- <i>x</i> + 7 \rightarrow 6- <i>x</i>	-31,5	-24,7

(a) O mecanismo está esquematizado na Figura 6.2.3. (b) Corresponde à soma de todas as etapas do mecanismo (I-cat + II-cat + III-cat).

Estudos de difusão de pequenas moléculas dentro dos poros da MOF Mg₂DOBDC foram realizados por Canepa *et al.*^[246] Nessa investigação, realizada ao nível teórico vdW-DF/US, foram sugeridos quatro mecanismos de difusão. A menor barreira energética correspondente a um desses mecanismos foi igual a 1,4 kcal mol⁻¹ (0,9 kcal mol⁻¹ após correção

térmica). Esse valor é muito menor do que a barreira energética estimada para a isomerização do TMSCN ou para a etapa II-cat do mecanismo de cianossilação dos aldeídos. Desse modo, a difusão de substratos, tais como formaldeído, acetaldeído e benzaldeído, para o interior dos canais dos sólidos provavelmente não é o processo limitante para o desempenho do papel catalítico dos materiais e, então, o processo deve ser cineticamente controlado por ativação e não por difusão.

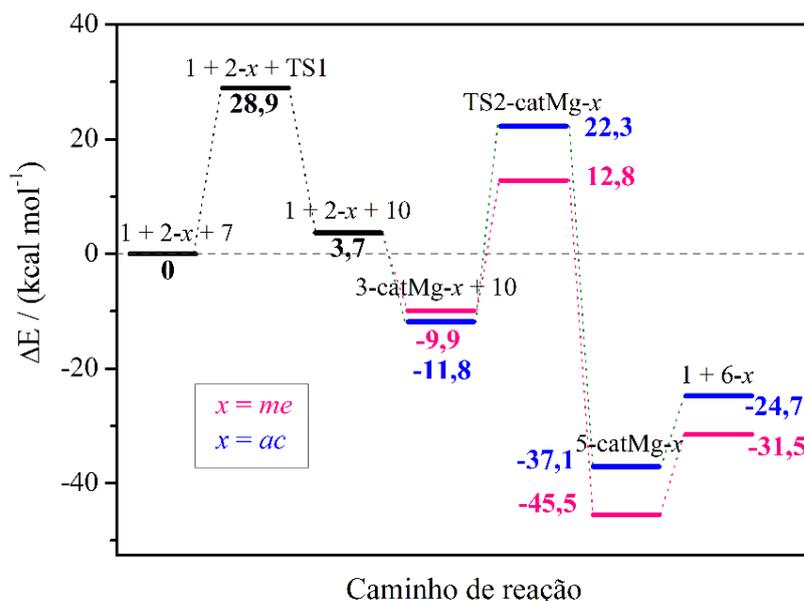
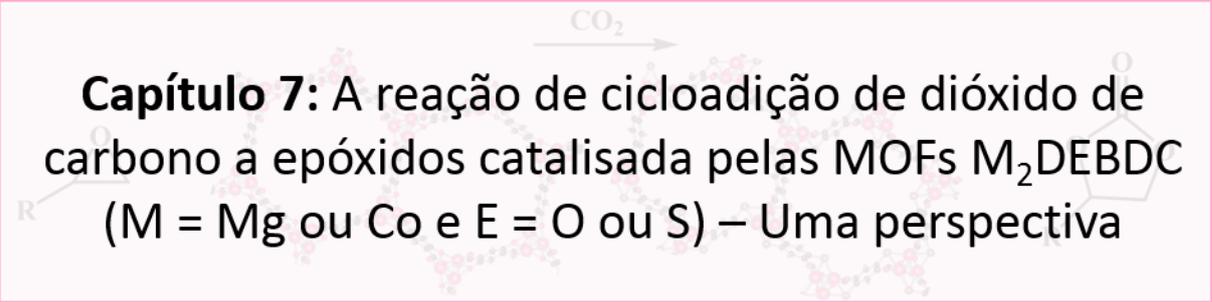


Figura 6.3.3. Variações da energia eletrônica (ΔE) em função do caminho de reação de cianossilação do formaldeído (*me*) e do acetaldeído (*ac*) catalisado pela rede metalorgânica Mg₂DOBDC ao nível teórico LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*). Os patamares em preto são comuns a ambos os aldeídos.

6.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As simulações indicaram que a carga de Bader é mais positiva no cátion de magnésio do que no de manganês nas redes metalorgânicas M₂DEBDC. Assim, os materiais constituídos por Mg(II) devem apresentar sítios ácidos de Lewis mais fortes do que aqueles constituídos pela espécie Mn(II). Contudo, como observado experimentalmente para a cianossilação de aldeídos catalisada pelas redes metalorgânicas M₂DOBDC,^[70] o mecanismo investigado indicou uma performance superior para as MOFs Mn₂DEBDC, o que pode estar relacionado à maior flexibilidade para acomodar as moléculas reagentes nos sólidos constituídos pelo cátion Mn(II). Foi observado também que, o TMSNC interagiu mais fortemente com os canais dos sólidos M₂DSBDC em uma posição apropriada para ser adicionado aos aldeídos coordenados nos cátions metálicos, do que com os sítios ácidos de Lewis. Por outro lado, nos sólidos M₂DOBDC foi observada a possibilidade de competição pelos sítios ácidos de Lewis entre o

TMSNC e os aldeídos. Assim, a comparação do grupo fenolato com o tiofenolato sugeriu que os materiais constituídos pelo ligante DSBDC apresentam melhores propriedades catalíticas do que os constituídos pelo DOBDC. Com a simulação da MOF Mg₂DOBDC por meio de um aglomerado metálico foi possível verificar uma redução de até 12,7 kcal mol⁻¹ na energia de ativação da etapa de adição do TMSNC aos aldeídos coordenados no material, corroborando com a observação experimental do papel catalítico deste material para o processo de cianossililação de aldeídos. Além disso, foi possível prever que este processo é cineticamente controlado por ativação e não por difusão.



Capítulo 7: A reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos catalisada pelas MOFs M_2DEBDC ($M = Mg$ ou Co e $E = O$ ou S) – Uma perspectiva

A reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos corresponde à adição de CO_2 ao grupo epóxido (ciclo de três membros) com formação de carbonatos cíclicos (ciclo de cinco membros) (Figura 1.5, página 7). Para catalisar esse processo usualmente é empregado um catalisador ácido de Lewis e um co-catalisador com função básica.^[282, 284, 288-291] Desse modo, o epóxido coordena-se ao sítio ácido, tornando esse substrato mais susceptível à um ataque nucleofílico, enquanto o dióxido de carbono interage com o sítio básico, tornando o CO_2 um melhor nucleófilo (Figura 3.3.2, página 44).

As redes metalorgânica Mg_2DOBDC ^[64] e Co_2DOBDC ^[63] já foram experimentalmente avaliadas como catalisadores para a reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos. Esses dois trabalhos experimentais verificaram que a difusão dos substratos nos poros dos sólidos não afeta a velocidade da reação, a qual ocorre mesmo sem se utilizar um solvente. Além disso, observaram que essas MOFs desempenham papel catalítico sem necessidade de adição de um co-catalisador, tal como um sal quaternário de amônio, indicando que os materiais devem apresentar sítios ácidos e básicos com força suficiente para atuarem como catalisadores bifuncionais.

A avaliação ao nível molecular da atividade catalítica das redes metalorgânicas M_2DOBDC ($M = Mg$ ou Co) é de fundamental importância para que novos sólidos possam ser preparados com propriedades ajustadas para a fixação de CO_2 . A natureza dos prováveis sítios básicos de Lewis desses materiais pode ser também avaliada por meio da investigação das MOFs Mg_2DSBDC e Co_2DSBDC . Algumas análises iniciais do processo de cicloadição de dióxido de carbono são apresentadas neste capítulo, no qual M se referirá aos átomos de Mg ou Co e E aos de O ou S na fórmula M_2DEBDC a menos que seja expresso o contrário.

7.1. REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE CO_2 A EPÓXIDOS NÃO CATALISADA

A investigação da reação de cicloadição de dióxido de carbono não catalisada é interessante por permitir comparações com o processo catalisado, especialmente das energias de ativação. Algumas etapas deste processo foram investigadas de modo molecular ao nível LC- ω PBE/6-311++G(d,p) no programa Gaussian09^[233] e, também, empregando-se PBC no

programa Quantum Espresso^[229] ao nível PBE-D2/US, com as moléculas sendo centradas em uma caixa cúbica com 15 Å de aresta. A avaliação de diferentes epóxidos é interessante para se identificar fatores eletrônicos e estéreos dos substratos que influenciam o processo, por isso os epóxidos apresentados na Figura 7.1.1 foram estudados, em que os grupos R apresentam diferentes efeitos sobre os átomos de carbono C_A e C_B dos epóxidos para a adição do dióxido de carbono.

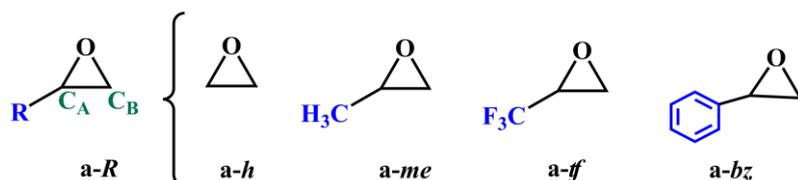


Figura 7.1.1. Substratos investigados na reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos. O grupo R ligado ao carbono C_A pode ser o hidrogênio (*h*), a metila (*me*), o trifluorometil (*tf*) e a fenila (*bz*).

A cicloadição de dióxido de carbono aos epóxidos não catalisada pode ocorrer por pelo menos três modos distintos (Figura 7.1.2). O primeiro deles é por meio do ataque nucleofílico do epóxido ao carbono do dióxido de carbono, seguido da ciclização para formação do carbonato (Mecanismo 1). O segundo é por meio do ataque nucleofílico de um átomo de oxigênio do CO₂ a um dos átomos de carbono do grupo epóxido, seguida de ciclização para formação do carbonato (Mecanismo 2). O terceiro modo seria por meio da adição do CO₂ ao epóxido de maneira concertada, em uma única etapa (Mecanismo 3). Este último modo já foi investigado por meio de cálculos DFT em que foram observadas energias de ativação iguais a 63 e 60,14 kcal mol⁻¹ aos níveis teóricos CAM-B3LYP/6-31G(*d,p*)^[319] e B3LYP/6-311G(*d,p*)^[320] respectivamente, para a cicloadição de dióxido de carbono ao óxido de propileno (*a-me*, Figura 7.1.1).

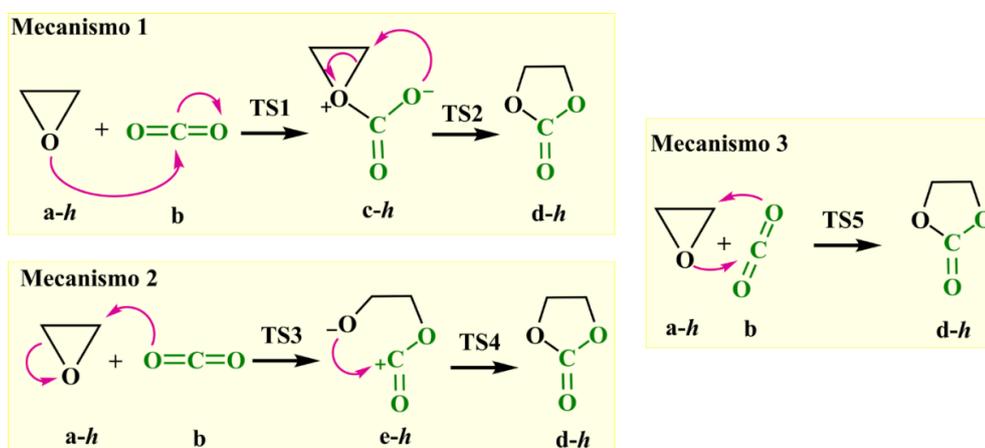


Figura 7.1.2. Mecanismos de cicloadição de dióxido de carbono não catalisados. Os estados de transição que devem estar envolvidos em cada uma das etapas foram designados de TS.

As variações energéticas das etapas dos mecanismos de 1 a 3 (Figura 7.1.2) obtidas neste trabalho são apresentadas na Tabela 7.1.1 e as estruturas otimizadas são ilustradas nas Figuras I.1 e I.2 do Apêndice I¹. A variação da energia eletrônica (ΔE) da formação do carbonato cíclico por meio da adição do CO₂ ao epóxido foi mais negativa, em torno de 2,5 kcal mol⁻¹, para os substratos *a-h* e *a-me* em relação aos *a-tf* e *a-bz*, considerando-se ambas as metodologias empregadas. Assim, o processo parece ser mais favorável quanto menor é o grupo *R* ligado ao grupo epóxido (Figura 7.1.1). As variações das energias livres de Gibbs para formação do produto foram menores do que zero, indicando que a cicloadição de CO₂ é termodinamicamente favorável para os epóxidos avaliados, assim como observado para o óxido de propileno (*a-me*) por Foltran *et al.*^[319] com ΔG -10,4 kcal mol⁻¹ ao nível teórico CAM-B3LYP/6-31G(*d,p*).

Tabela 7.1.1. Variação da energia eletrônica (ΔE), da energia de correção térmica à 25 °C (ΔG_{term}) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG)^(a) para algumas das etapas da cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos de modo não catalisado.^(b) Os valores são dados em kcal mol⁻¹.

Processo	ΔE	ΔG_{term}	ΔG
<i>a-h</i> + b → <i>c-h</i>	45,1	13,0	58,0
<i>c-h</i> → <i>d-h</i>	-64,3	1,2	-63,1
<i>a-h</i> + b → <i>d-h</i>	-19,2 (-15,7) ^(c)	14,1	-5,1
<i>a-h</i> + b → IC- <i>h-1</i>	-2,2	5,8	3,6
<i>a-h</i> + b → IC- <i>h-2</i>	-0,3	4,3	3,9
<i>a-me</i> + b → <i>d-me</i>	-19,3 (-15,8)	14,2	-5,1
<i>a-tf</i> + b → <i>d-tf</i>	-16,6 (-13,5)	14,1	-2,5
<i>a-bz</i> + b → <i>d-bz</i>	-16,9 (-13,4)	13,7	-3,2

(a) $\Delta G = \Delta E + \Delta G_{\text{term}}$. (b) As etapas estão esquematizadas na Figura 7.1.2. (c) Os valores entre parênteses foram obtidos ao nível PBE-D2/US e os de fora ao nível LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*).

7.2. REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE CO₂ A EPÓXIDOS CATALISADA

As redes metalorgânicas podem apresentar sítios ácidos, básicos ou ambos. Kim *et al.*^[65] sugeriram mecanismos baseados em dados experimentais, para o processo de cicloadição de CO₂ a epóxidos de modo catalisado, considerando essas três possibilidades de materiais. Maina *et al.*^[286] verificaram que a presença simultânea de sítios ácidos e básicos nas MOFs resultam em melhores performances quando comparadas aos sólidos que apresentam apenas um dos tipos de sítios. Assim, as redes metalorgânicas que apresentam tanto sítios ácidos de Lewis quanto

¹ Os dados complementares a este capítulo são apresentados no Apêndice I.

sítios básicos são potenciais catalisadores bifuncionais para a cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos, dispensando o emprego de co-catalisadores no sistema reacional.^[321, 322]

As MOFs M₂DEBDC contêm cátions coordenativamente insaturados, os quais podem atuar como sítios ácidos de Lewis. Como potenciais sítios básicos de Lewis, as redes metalorgânicas M₂DOBDC apresentam os grupos carboxilato e fenolato, enquanto as M₂DSBDC apresentam os grupos carboxilato e tiofenolato. Por isso, na avaliação destes materiais como catalisadores para o processo de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos, deve-se investigar a interação das moléculas reagentes com os possíveis sítios ácidos e básicos de Lewis dos sólidos.

A coordenação do epóxido por meio de seu átomo de oxigênio no sítio ácido de Lewis das MOFs é geralmente considerada como a primeira etapa do ciclo catalítico.^[65, 323] Por outro lado, o dióxido de carbono deve interagir com os sítios básicos.^[65] As adsorções dos epóxidos e do CO₂ nas redes metalorgânicas M₂DEBDC foram investigadas empregando-se o programa Quantum Espresso,^[229] em que foram realizados cálculos aos níveis teóricos PBE-D2/US e PBE-D2+U4+J1/US nas simulações dos materiais Mg₂DEBDC e Co₂DEBDC, respectivamente. As supercélulas dos sólidos foram empregadas nos cálculos com PBC e foram investigados os substratos *a-h*, *a-me*, *a-tf* e *a-bz* (Figura 7.1.1). Alguns resultados preliminares são apresentados neste capítulo. As estruturas otimizadas são ilustradas na Figura 7.2.1.

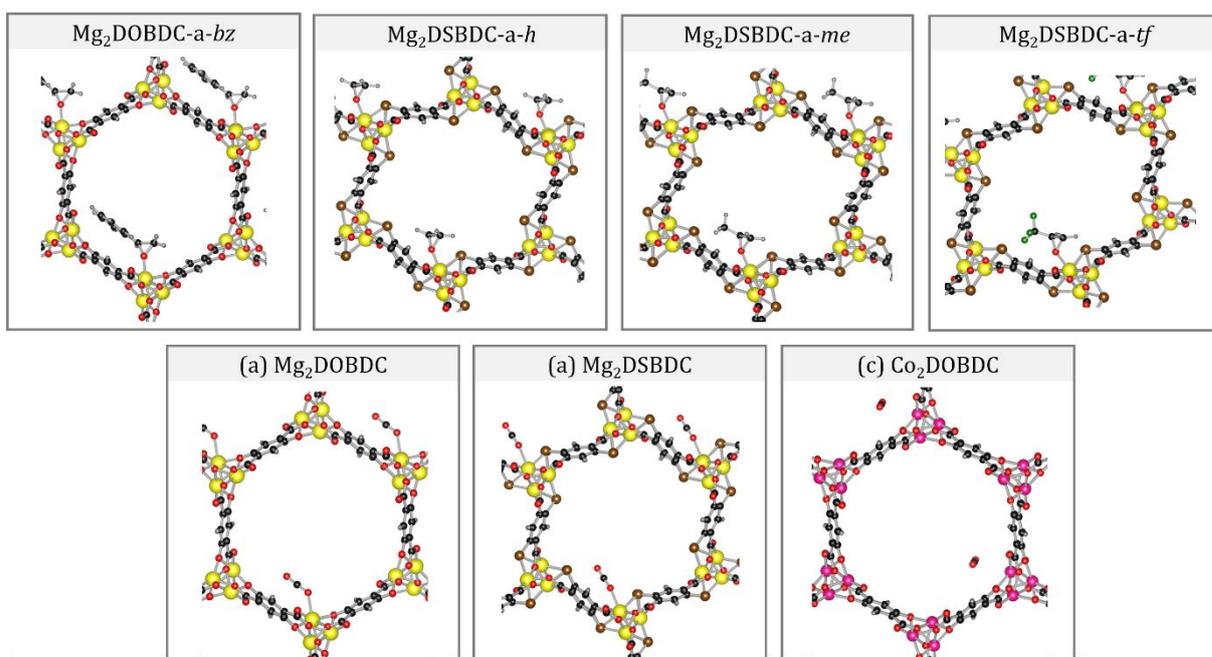


Figura 7.2.1. Estruturas otimizadas da adsorção dos epóxidos *a-h*, *a-me*, *a-tf* e *a-bz* e do dióxido de carbono nas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Co e E = O ou S). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), cobalto (rosa), flúor (verde), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

A adsorção do CO₂ nos materiais foi simulada considerando-se seis possibilidades (de (a) a (f)). Na primeira (a), uma única molécula de CO₂, por meio de um de seus átomos de oxigênio, é coordenada a um cátion metálico da supercélula do sólido. Na segunda (b), aos doze cátions metálicos das supercélulas das MOFs são coordenadas moléculas de CO₂ por meio de um de seus átomos de oxigênio. Na terceira (c), uma única molécula de CO₂ é aproximada de um dos grupos fenolatos (ou tiofenolato) da supercélula dos sólidos. Na quarta possibilidade (d), uma única molécula de dióxido de carbono é aproximada de um grupo carboxilato da supercélula. Na quinta (e) e na sexta (f), todos os 12 cátions metálicos da supercélula são saturados com CO₂ e em (e) mais uma molécula de CO₂ é aproximada de um grupo fenolato (ou tiofenolato), enquanto em (f) esta última molécula de CO₂ é aproximada de um grupo carboxilato. A avaliação das diferentes possibilidades de adsorção do dióxido de carbono é interessante por fornecer informações sobre os sítios preferências de adsorção desta molécula. Considera-se como sítios primários de adsorção do CO₂ os cátions coordenativamente insaturados das MOFs, enquanto os grupos carboxilatos e fenolatos podem atuar como sítios de adsorção secundária, isto é, que são ocupados após a saturação de todos os CUSs presentes no material.^[239, 247]

A adsorção dos epóxidos nos cátions metálicos das MOFs M₂DEBDC foi simulada, tendo sido observadas variações negativas para as energias eletrônicas do processo (Tabela 7.2.1). Os dados de variações das energias eletrônicas já obtidos indicaram que o CO₂ adsorve mais fracamente nos sólidos do que os epóxidos, independentemente do sítio ao qual o dióxido de carbono é adsorvido (Tabela 7.2.1). Desse modo, os epóxidos devem se coordenar nos sítios ácidos de Lewis, enquanto o CO₂ interage com os sítios básicos.

A coordenação do dióxido de carbono no cátion Mg(II) foi termodinamicamente mais favorável na rede metalorgânica Mg₂DOBDC do que na Mg₂DSBDC (Tabela 7.2.1), o que pode estar relacionado ao maior impedimento estérico do sítio no canal estrelado na MOF constituída pelo ligante DSBDC. As variações de energia eletrônica do processo de coordenação do CO₂ nos cátions metálicos do sólido Mg₂DOBDC descritas na literatura variam entre -9,8 a -13,3 kcal mol⁻¹ em níveis teóricos tais como vdW-DF/US, B3LYP-D/TZVP, PBE-D2/PAW e optB88-vdW/PAW,^[237-239, 244, 247, 249] tendo sido verificado também que a correção térmica para o cálculo das entalpias de adsorção são menores do que 0,5 kcal mol⁻¹.^[244, 247] O valor experimental da entalpia de adsorção do dióxido de carbono na MOF Mg₂DOBDC é igual a -11,2 kcal mol⁻¹.^[238] O valor de ΔE determinado neste trabalho ao nível teórico PBE-D2/US foi igual a -10,1 kcal mol⁻¹, considerando uma correção térmica em torno de 0,5 kcal mol⁻¹, este nível descreve bem o processo de interesse.

Tabela 7.2.1. Variações da energia eletrônica (ΔE) para os processos de coordenação dos epóxidos aos cátions metálicos e de adsorção de dióxido de carbono^(a) nas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Co e E = O ou S).

	Processo	ΔE / (kcal mol ⁻¹)	Nível Teórico
Adsorção de epóxidos	Mg ₂ DOBDC + a-bz → Mg ₂ DOBDC-a-bz	-34,7	PBE-D2/US
	Mg ₂ DSBDC + a-h → Mg ₂ DSBDC-a-h	-20,3	PBE-D2/US
	Mg ₂ DSBDC + a-me → Mg ₂ DSBDC-a-me	-23,7	PBE-D2/US
	Mg ₂ DSBDC + a-tf → Mg ₂ DSBDC-a-tf	-19,4	PBE-D2/US
	Co ₂ DOBDC + a-h → Co ₂ DOBDC-a-h	-14,5	PBE-D2+U4+J1/US
Adsorção de CO ₂	Mg ₂ DOBDC + CO ₂ → (a) Mg ₂ DOBDC	-10,1	PBE-D2/US
	Mg ₂ DSBDC + CO ₂ → (a) Mg ₂ DSBDC	-6,9	PBE-D2/US
	Mg ₂ DSBDC + 13CO ₂ → (e) Mg ₂ DSBDC	-6,6	PBE-D2/US
	Mg ₂ DSBDC + 13CO ₂ → (f) Mg ₂ DSBDC	-6,6	PBE-D2/US
	Co ₂ DOBDC + CO ₂ → (a) Co ₂ DOBDC	-7,9	PBE-D2/US
	Co ₂ DOBDC + CO ₂ → (c) Co ₂ DOBDC	-6,4	PBE-D2+U4+J1/US

(a) As estruturas otimizadas são representadas na Figura 7.2.1 e as possibilidades de adsorção de (a) e (c) são descritas no texto.

A coordenação da molécula de CO₂ ao cátion metálico das redes metalorgânicas Mg₂DOBDC e Mg₂DSBDC ocorreu pelo átomo de oxigênio da molécula e em ângulos de 122 e 128°, respectivamente. Esse ângulo foi observado como sendo igual a 126 e 129° na MOF constituída pelo ligante DOBDC, aos níveis vdW-DF/US^[237] e B3LYP-D/TZVP,^[238] respectivamente. Esta observação indica, novamente, a boa concordância dos dados obtidos neste trabalho com dados da literatura.

Um mecanismo para a cicloadição de dióxido de carbono catalisada pelas redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Mg ou Co) foi sugerido por Xu *et al.* em 2018.^[324] Nesse trabalho, as redes metalorgânicas foram simuladas por meio de um recorte nas estrutura cristalinas compreendendo três canais e, ao longo do eixo *c* cristalográfico da célula unitária convencional, três cátions metálicos (Figura 7.2.2 (a)). Os cálculos foram executados com a aproximação QM/MM que faz uso da Mecânica Quântica (do inglês: *Quantum Mechanics* – QM) para descrever a região na qual ocorre o processo químico de interesse e a Mecânica Molecular (do inglês: *Molecular Mechanics* – MM) para descrever o restante do sistema sob investigação. Os cálculos com QM foram realizados empregando-se DFT ao nível teórico B3LYP-D3BJ/6-311G(2d,p) e para a região simulada com MM foi empregado o Campo de Força Universal (do inglês: *Universal Force Field* – UFF).^[325, 326]

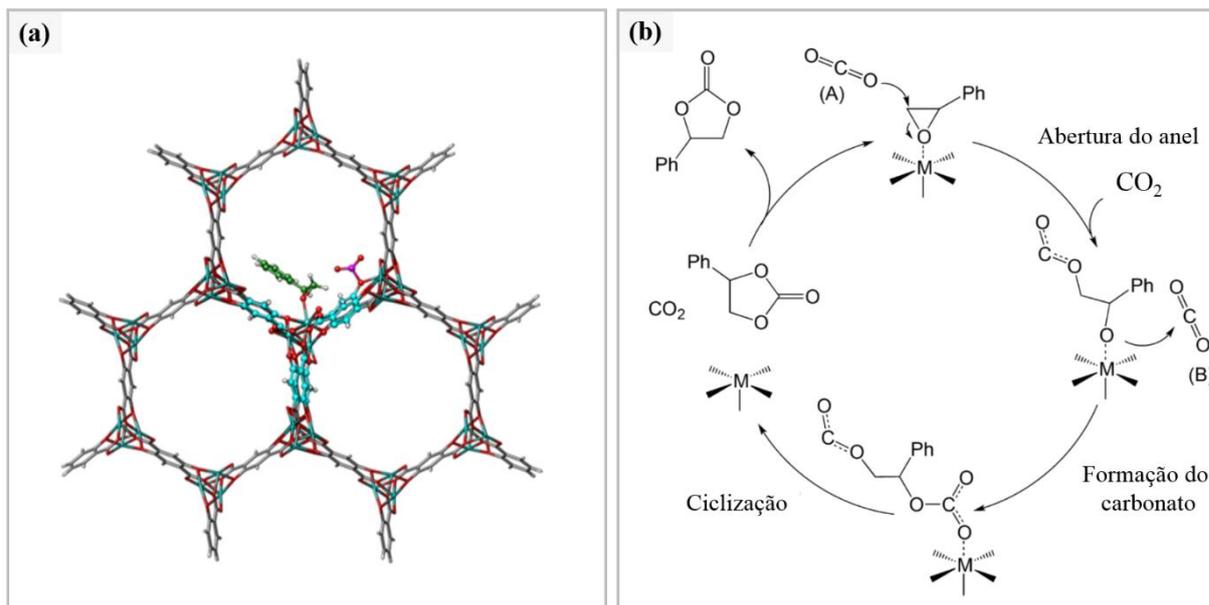


Figura 7.2.2. (a) Modelo empregado para a descrição das redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Mg ou Co) no trabalho de Xu *et al.*,^[324] no qual os átomos otimizados empregando-se QM estão mostrados na forma de bola e bastão. (b) Mecanismo de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos sugerido por Xu *et al.*^[324] As imagens (a) e (b) foram adaptadas de Xu *et al.*^[324]

O mecanismo da reação de cicloadição de dióxido de carbono catalisada pelas redes metalorgânicas M₂DOBDC sugerido por Xu *et al.*^[324] considera que o epóxido é coordenado ao cátion metálico (sítio ácido de Lewis do sólido), o que facilita o ataque nucleofílico pela molécula de CO₂ (Figura 7.2.2). Além disso, esse mecanismo sugere que ocorre a participação de duas moléculas de CO₂ (moléculas A e B). A molécula A interage com um grupo fenolato (um sítio básico de Lewis do sólido) fora da esfera de coordenação do metal no qual se encontra o epóxido (Figura 7.2.2 (a)), enquanto a molécula B é adicionada a este substrato (Figura 7.2.2 (b)), de modo que um intermediário que contém ambas as moléculas de CO₂ é formado. O dióxido de carbono A atua facilitando a abertura do anel do epóxido, sendo incorporado ao produto obtido quando se emprega a MOF Co₂DOBDC como catalisador, enquanto B é incorporada ao produto quando se emprega a rede metalorgânica Mg₂DOBDC como catalisador. Embora tenha sido observada essa diferença, a energia de ativação da etapa determinante da reação é similar para ambos os catalisadores (em torno de 26 kcal mol⁻¹).

Xu *et al.*^[324] avaliaram também sobre o favorecimento cinético do ataque nucleofílico do dióxido de carbono no átomo C_A ou no C_B do epóxido (Figura 7.1.1) e verificaram que a barreira energética é menor para o ataque em C_B, o que pode estar relacionado ao menor impedimento estérico do átomo de carbono do anel epóxido.

A avaliação das redes metalorgânicas M₂DSBDC como catalisadores no mecanismo sugerido por Xu *et al.*^[324] é de grande relevância para melhor compreensão do papel catalítico

dos sítios básicos de Lewis desses sólidos para a cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos. Além disso, seria interessante avaliar também a possibilidade do grupo carboxilato como um sítio catalítico com caráter básico de Lewis para o processo, uma vez que Queen *et al.*^[296] observaram por meio de difração de nêutrons de policristais, bem como Nijem *et al.*^[237] e Lopes *et al.*^[249] constataram por meio de cálculos teóricos, que o grupo carboxilato é o segundo sítio de adsorção preferencial do dióxido de carbono, sendo o primeiro os cátions metálicos. Além disso, Xu *et al.*^[324] sugerem uma maior carga do cátion de cobalto em relação ao de magnésio para explicar o favorecimento cinético de algumas barreiras energéticas quando a MOF Co₂DOBDC é empregada como catalisador. Contudo, nesta tese e no trabalho de Vazhappilly *et al.*^[310] foi observada uma maior carga para o cátion de magnésio, de modo que uma melhor compreensão da influência de aspectos estruturais e eletrônicos das redes metalorgânicas é necessária para se identificar diferenças de desempenho catalítico dos cátions metálicos que constituem os sólidos.

7.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As simulações computacionais realizadas nesta tese indicaram que a reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos é um processo termodinamicamente favorável, além de que quanto menor o grupo R ligado ao grupo epóxi (Figura 7.1.1) mais favorável é a reação. A investigação dos processos de adsorção dos epóxidos e do dióxido de carbono nas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Co e E = O ou S) indicaram que a molécula de CO₂ adsorve mais fracamente nos sólidos do que os epóxidos, independentemente do sítio ao qual essa molécula é adsorvida. Assim, enquanto os epóxidos se coordenam aos cátions metálicos (sítios ácidos de Lewis), o CO₂ deve interagir com os sítios básicos.

Uma comparação das energias de ativação descritas na literatura para o processo de cicloadição de dióxido de carbono não catalisado^[320] (em torno de 60 kcal mol⁻¹) e catalisado^[324] (em torno de 26 kcal mol⁻¹) pode ser realizada, o que sugere que o processo catalisado reduz mais do que em 30 kcal mol⁻¹ a barreira energética desse processo. O estudo ao nível molecular dos mecanismos envolvendo as redes metalorgânicas M₂DEBDC como catalisadores na reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos é importante para auxiliar o planejamento de novos sólidos com propriedades otimizadas para processos de fixação de CO₂, de modo a auxiliar a redução de emissão deste gás para a atmosfera. Nesse sentido, alguns pontos ainda precisam ser esclarecidos, tais como a influência da natureza dos sítios ácidos e básicos de Lewis dos catalisadores e dos aspectos estruturais e eletrônicos das redes metalorgânicas que podem levar a diferenças no desempenho catalítico dos materiais.



Capítulo 8: Conclusões

As redes metalorgânicas apresentam uma vasta possibilidade estrutural. Esses sólidos podem ser obtidos pela combinação de diversos cátions metálicos e ligantes orgânicos divergentes, os quais compõem as unidades básicas das MOFs. Além disso, é possível combinar mais de um tipo dessas unidades, aumentando ainda mais as possibilidades estruturais dessa classe de materiais. Na literatura existem diversos trabalhos que descrevem novas redes metalorgânicas, com tamanhos e formas de poros distintos. Novas metodologias de sínteses e de modificações pós-sintéticas também são investigadas, além de testes de aplicações destes materiais em diversas áreas, como em estocagem de gases, métodos de separação, magnetos, catalisadores, liberação controlada de fármacos e sensores. O entendimento ao nível molecular desses sólidos em suas diversas aplicações pode auxiliar a preparação de redes metalorgânicas com propriedades ajustadas para um propósito de uso específico. Contudo, poucos trabalhos foram desenvolvidos neste sentido e uma maneira de se melhor compreender estes materiais ao nível molecular é por meio de simulações computacionais. Este tipo de estudo ainda é um desafio para essa classe de sólidos, em função do grande número de átomos que devem ser tratados em cálculos teóricos.

As MOFs M_2DOBDC já foram avaliadas como catalisadores para os processos de cianossililação de aldeídos e cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos, mostrando um bom desempenho catalítico. A primeira reação é interessante principalmente por auxiliar a obtenção de informações a respeito dos sítios ácidos e básicos de Lewis dos materiais. A segunda deve-se à uma necessidade de redução da emissão de dióxido de carbono na atmosfera. A compreensão dos sólidos M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S) ao nível molecular pode contribuir para o planejamento de redes metalorgânicas com propriedades catalíticas otimizadas.

As propriedades estruturais e eletrônicas das redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S) foram avaliadas nesta tese empregando-se PBC em cálculos DFT com ondas planas. Diferentes níveis teóricos foram investigados e aqueles que melhor forneceram dados dos materiais em acordo com os da literatura foram PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US para as MOFs Mg_2DEBDC , Co_2DEBDC e Mn_2DEBDC , respectivamente. Foi observada ainda a importância da inclusão da dispersão por meio do

método D2 de Grimme e da inclusão da correlação local entre os elétrons por meio dos parâmetros de Hubbard para a descrição dos parâmetros estruturais dos materiais.

Os cátions metálicos coordenativamente insaturados das redes metalorgânicas M₂DEBDC foram caracterizados, por meio de análises de PDOS e ILDOS, como potenciais sítios ácidos de Lewis, enquanto que os átomos de oxigênio e enxofre das MOFs constituídas pelos ligantes DOBDC e DSBDC, respectivamente, foram caracterizados como potenciais sítios básicos de Lewis dos materiais. Esta análise também indicou que as MOFs modificadas com o grupo tiofenolato podem ter sítios básicos de Lewis mais eficientes do que os materiais M₂DOBDC, devido à observação de que a contribuição principal dos estados localizados sobre os átomos de enxofre ocorre na fronteira da banda de valência dos sólidos M₂DSBDC, além de serem direcionados para o interior dos canais, apresentando assim boa disponibilidade. Por outro lado, nas MOFs M₂DOBDC os estados predominantemente localizados sobre os átomos de oxigênio, os possíveis sítios básicos, ocorrem em níveis menos energéticos na banda de valência e, portanto, são menos disponíveis.

A avaliação da ELF sugeriu que as ligações envolvendo os cátions metálicos são predominantemente iônicas nas redes metalorgânicas M₂DEBDC, enquanto as demais ligações nestes materiais são predominantemente covalentes. Além disso, foi observada uma redução do caráter iônico dos sólidos constituídos pelo ligante DSBDC quando comparados aos constituídos pelo ligante DOBDC, uma vez que foi observada uma redução de 0,20 no valor do índice de transferência de carga global nas MOFs M₂DSBDC.

Ligações de hidrogênio não convencionais envolvendo os átomos de hidrogênio ligado ao carbono do anel aromático e o átomo de oxigênio do grupo carboxilato dos sólidos foram observadas nas MOFs M₂DOBDC (M = Mg ou Co) por meio da análise de QTAIM. Nas redes metalorgânicas M₂DSBDC (M = Mg ou Co) foi observado uma interação envolvendo esses átomos, contudo mais fraca. Já para os materiais constituídos pelo cátion metálico Mn(II) não foi verificado nenhum tipo de interação nessas regiões dos sólidos. Considerando que a flexibilidade das estruturas cristalinas da série M₂DEBDC depende dessa interação, estes materiais podem ser ordenados na seguinte ordem crescente de flexibilidade: Mg₂DOBDC < Co₂DOBDC < Mg₂DSBDC ≈ Co₂DSBDC < Mn₂DOBDC ≈ Mn₂DSBDC.

As cargas atômicas estimadas pela QTAIM foram mais positivas nos cátions de magnésio, e em seguida, nos de manganês e cobalto, respectivamente, em todos os materiais avaliados. Desse modo, as MOFs constituídas pelo cátion Mg(II) devem apresentar sítios ácidos de Lewis mais fortes do que os demais materiais. Assim, o desempenho catalítico dessas MOFs pode depender de dois fatores, que são: (a) a flexibilidade das estruturas para acomodarem os

substratos (maior flexibilidade dos sólidos constituídos pelo cátion Mn(II) e pelo ligante DSBDC) e (b) da força ácida dos cátions metálicos coordenativamente insaturados (maior para os materiais constituídos pelo cátion Mg(II)).

A topologia dos canais das MOFs constituídas pelo ligante DOBDC foram do tipo cilíndrica, enquanto que as constituídas pelo ligante DSBDC foram do tipo estrelada. Essa diferença foi correlacionada ao maior raio do ânion sulfeto em comparação com o raio do óxido. Embora os canais das duas séries de materiais apresentem topologias diferentes, os cátions metálicos ao longo das hastes dos sólidos apresentam o mesmo arranjo.

Os níveis teóricos PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US mostraram-se adequados para a simulação do processo de adsorção de água nas redes metalorgânicas Mg₂DEBDC, Co₂DEBDC e Mn₂DEBDC, respectivamente. O cálculo da energia de adsorção por molécula de água foi independente do grau de hidratação dos materiais e foram mais negativos para as MOFs constituídas pelos cátions de Mg(II). Assim, a interação do átomo de oxigênio (base dura) da água é mais forte com o ácido avaliado mais duro (cátion Mg(II)).

Na investigação da reação de cianossililação de aldeídos foi observado uma performance superior para as MOFs Mn₂DEBDC em relação às Mg₂DEBDC, assim como foi observado experimentalmente, o que pode estar relacionado à maior flexibilidade para acomodar as moléculas reagentes nos sólidos constituídos pelo cátion Mn(II). Nas redes metalorgânicas constituídas pelo ligante DSBDC foi observado uma interação mais forte do TMSNC com os canais dos sólidos do que com os sítios ácidos de Lewis. Ao passo que, naqueles constituídos pelo ligante DOBDC foi observada a possibilidade de competição pelos sítios ácidos de Lewis entre o TMSNC e os aldeídos. Desse modo, a comparação do grupo fenolato com o tiofenolato sugeriu que as redes metalorgânicas M₂DSBDC apresentam melhores propriedades catalíticas do que as M₂DOBDC. A simulação da MOF Mg₂DOBDC por meio de um aglomerado metálico indicou uma redução de até 22,6 kcal mol⁻¹ na energia de ativação da etapa determinante da reação de cianossililação de aldeídos de modo catalisado.

Na investigação da reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos foi observado que este processo é termodinamicamente favorável, além de que quanto menores os radicais ligados ao ciclo epóxi mais favorável é o processo. O estudo dos processos de adsorção dos epóxidos e do dióxido de carbono nas MOFs M₂DEBDC (M = Mg ou Co e E = O ou S) sugeriu que a molécula de CO₂ interage mais fracamente com os materiais do que os epóxidos, independentemente do sítio ao qual essa molécula é adsorvida. Desse modo, o CO₂ deve adsorver nos sítios básicos, enquanto os epóxidos se coordenam aos cátions metálicos (sítios

ácidos de Lewis). A investigação, ao nível molecular, dos mecanismos envolvendo as redes metalorgânicas M_2DEBDC como catalisadores na reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos pode auxiliar o planeamento de novos materiais com propriedades ajustadas para processos de fixação de CO_2 , contribuindo com o desenvolvimento de tecnologias para redução da emissão desse gás para a atmosfera. Por isso, alguns pontos merecem ser investigados, tal como a influência da natureza do sítio básico de Lewis nos catalisadores, bem como os aspectos estruturais e eletrônicos das MOFs que podem gerar diferenças no desempenho catalítico dos materiais.

Esta tese contribuiu para o melhor entendimento ao nível molecular das redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg, Co$ ou Mn e $E = O$ ou S), bem como de seus potenciais sítios ácidos e básicos de Lewis. Os resultados obtidos foram publicados em periódicos internacionais.^[1, 2]

REFERÊNCIAS

- [1] de Oliveira, A.; de Lima, G. F.; De Abreu, H. A. Structural and electronic properties of M-MOF-74 (M = Mg, Co or Mn). **Chemical Physics Letters**, v. 691, p. 283-290, 2018.
- [2] de Oliveira, A.; Alves, J. S.; de Lima, G. F.; De Abreu, H. A. Acidic and basic sites of M₂DEBDC (M = Mg or Mn and E = O or S) acting as catalysts for cyanosilylation of aldehydes. **Polyhedron**, v. 154, p. 98-107, 2018.
- [3] Ramos, A. L. D.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, p. 123-133, 2014.
- [4] Farrusseng, D. **Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage**. Wiley, 2011.
- [5] MacGillivray, L. R. **Metal-Organic Frameworks: Design and Application**. Wiley, 2010.
- [6] 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. 974-987, 2013.
- [7] Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal-Organic Frameworks for Past, Present, and Future. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 7, p. 2618-2625, 2017.
- [8] Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 83-89, 2012.
- [9] Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Xamena, F. Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? **Acs Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 361-378, 2014.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Hu, Y. H.; Zhang, L. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. **Advanced Materials**, v. 22, n. 20, p. E117-E130, 2010.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.

- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Liu, G.-l.; Qin, Y.-j.; Jing, L.; Wei, G.-y.; Li, H. Two novel MOF-74 analogs exhibiting unique luminescent selectivity. **Chemical Communications**, v. 49, n. 17, p. 1699-1701, 2013.
- [25] 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. 14261-14271, 2009.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Corma, A.; Garcia, H.; Xamena, F. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606-4655, 2010.
- [30] 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.
- [31] Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, n. 41, p. 7502-7513, 2009.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] Dietzel, P. D. C.; Morita, Y.; Blom, R.; Fjellvag, H. An in situ high-temperature single-crystal investigation of a dehydrated metal-organic framework compound and field-induced magnetization of one-dimensional metal-oxygen chains. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 39, p. 6354-6358, 2005.
- [37] Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Ohrstrom, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
- [38] Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1504-1518, 2005.
- [39] 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.

- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] Deng, H. X.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gandara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 336, n. 6084, p. 1018-1023, 2012.
- [44] Deng, H.; 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.
- [45] Dietzel, P. D. C.; Blom, R.; Fjellvag, H. Base-induced formation of two magnesium metal-organic framework compounds with a bifunctional tetratopic ligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 23, p. 3624-3632, 2008.
- [46] Sanz, R.; Martinez, F.; Orcajo, G.; Wojtas, L.; Briones, D. Synthesis of a honeycomb-like Cu-based metal-organic framework and its carbon dioxide adsorption behaviour. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 7, p. 2392-2398, 2013.
- [47] Zhou, W.; Wu, H.; Yildirim, T. Enhanced H₂ Adsorption in Isostructural Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 46, p. 15268-15269, 2008.
- [48] Dietzel, P. D. C.; Panella, B.; Hirscher, M.; Blom, R.; Fjellvag, H. Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework. **Chemical Communications**, n. 9, p. 959-961, 2006.
- [49] Bloch, E. D.; Murray, L. J.; Queen, W. L.; Chavan, S.; Maximoff, S. N.; Bigi, J. P.; Krishna, R.; Peterson, V. K.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Smit, B.; Bordiga, S.; Brown, C. M.; Long, J. R. Selective Binding of O₂ over N₂ in a Redox-Active Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 37, p. 14814-14822, 2011.
- [50] Díaz-García, M.; Sánchez-Sánchez, M. Synthesis and characterization of a new Cd-based metal-organic framework isostructural with MOF-74/CPO-27 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 248-254, 2014.
- [51] Wang, L. J.; Deng, H. X.; Furukawa, H.; Gandara, F.; Cordova, K. E.; Peri, D.; Yaghi, O. M. Synthesis and Characterization of Metal-Organic Framework-74 Containing 2, 4, 6, 8, and 10 Different Metals. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 12, p. 5881-5883, 2014.
- [52] Jiao, Y.; Morelock, C. R.; Burtch, N. C.; Mounfield, W. P.; Hungerford, J. T.; Walton, K. S. Tuning the Kinetic Water Stability and Adsorption Interactions of Mg-MOF-74 by Partial Substitution with Co or Ni. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 49, p. 12408-12414, 2015.
- [53] Wang, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1315-1329, 2009.
- [54] Hermes, S.; Fischer, R. A.; Khodeir, L.; Schroeder, F.; Schmid, R.; Schroeter, M. K.; Tissler, A.; Fischer, R.; Woell, C.; Muhler, M. Metal@MOF: Perspectives of metal organic open frameworks as novel host matrices for imbedding functional nanoparticles. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 231, 2006.
- [55] Larabi, C.; Nielsen, P. K.; Helveg, S.; Thieuleux, C.; Johansson, F. B.; Brorson, M.; Quadrelli, E. A. Bulk Hydrodesulfurization Catalyst Obtained by Mo(CO)₆ Grafting on the Metal-Organic Framework Ni-2(2,5-dihydroxoterephthalate). **ACS Catalysis**, v. 2, n. 4, p. 695-700, 2012.
- [56] Chen, L. N.; Li, H. Q.; Zhan, W. W.; Cao, Z. M.; Chen, J. Y.; Jiang, Q. R.; Jiang, Y. Q.; Xie, Z. X.; Kuang, Q.; Zheng, L. S. Controlled Encapsulation of Flower-like Rh-Ni Alloys with MOFs via

- Tunable Template Dealloying for Enhanced Selective Hydrogenation of Alkyne. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 45, p. 31059-31066, 2016.
- [57] Fechete, I.; Wang, Y.; Vedrine, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2-27, 2012.
- [58] Vedrine, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour. **Applied Catalysis a-General**, v. 474, p. 40-50, 2014.
- [59] Valenzano, L.; Vitillo, J. G.; Chavan, S.; Civalleri, B.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Lamberti, C. Structure-activity relationships of simple molecules adsorbed on CPO-27-Ni metal-organic framework: In situ experiments vs. theory. **Catalysis Today**, v. 182, n. 1, p. 67-79, 2012.
- [60] Armor, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 3-9, 2011.
- [61] Tan, K.; Zuluaga, S.; Gong, Q. H.; Canepa, P.; Wang, H.; Li, J.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T. Water Reaction Mechanism in Metal Organic Frameworks with Coordinatively Unsaturated Metal Ions: MOF-74. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 23, p. 6886-6895, 2014.
- [62] Zuluaga, S.; Fuentes-Fernandez, E. M. A.; Tan, K.; Xu, F.; Li, J.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T. Understanding and controlling water stability of MOF-74. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 14, p. 5176-5183, 2016.
- [63] Cho, H. Y.; Yang, D. A.; Kim, J.; Jeong, S. Y.; Ahn, W. S. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 35-40, 2012.
- [64] Yang, D. A.; Cho, H. Y.; Kim, J.; Yang, S. T.; Ahn, W. S. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 4, p. 6465-6473, 2012.
- [65] Kim, J.; Kim, S. N.; Jang, H. G.; Seo, G.; Ahn, W. S. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 453, p. 175-180, 2013.
- [66] Lee, J. S.; Halligudi, S. B.; Jang, N. H.; Hwang, D. W.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K. Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework, Nickel(II) Dihydroxyterephthalate and its Catalytic Properties in Oxidation of Cyclohexene. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1489-1495, 2010.
- [67] Srinioas, G.; Ford, J.; Zhou, W.; Yildirim, T. Zn-MOF assisted dehydrogenation of ammonia borane: Enhanced kinetics and clean hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3633-3638, 2012.
- [68] Gadipelli, S.; Ford, J.; Zhou, W.; Wu, H.; Udovic, T. J.; Yildirim, T. Nanoconfinement and Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane by Magnesium-Metal-Organic-Framework-74. **Chemistry-a European Journal**, v. 17, n. 22, p. 6043-6047, 2011.
- [69] Bhattacharjee, S.; Choi, J. S.; Yang, S. T.; Choi, S. B.; Kim, J.; Ahn, W. S. Solvothermal Synthesis of Fe-MOF-74 and Its Catalytic Properties in Phenol Hydroxylation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 1, p. 135-141, 2010.
- [70] Yao, H. F.; Yang, Y.; Liu, H.; Xi, F. G.; Gao, E. Q. CPO-27-M as heterogeneous catalysts for aldehyde cyanosilylation and styrene oxidation. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 394, p. 57-65, 2014.
- [71] Valvekens, P.; Vandichel, M.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; De Vos, D. Metal-dioxidoterephthalate MOFs of the MOF-74 type: Microporous basic catalysts with well-defined active sites. **Journal of Catalysis**, v. 317, p. 1-10, 2014.
- [72] Calleja, G.; Sanz, R.; Orcajo, G.; Briones, D.; Leo, P.; Martinez, F. Copper-based MOF-74 material as effective acid catalyst in Friedel Crafts acylation of anisole. **Catalysis Today**, v. 227, p. 130-137, 2014.
- [73] Dang, H. V.; Le, Y. T. N.; Tran, D. T. M.; Phan, A. N. Q.; Phan, N. T. S. Synthesis of Benzo 1,4 thiazines via Ring Expansion of 2-Aminobenzothiazoles with Terminal Alkynes Under Metal-Organic Framework Catalysis. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 5, p. 1383-1395, 2018.
- [74] Guo, C. Y.; Zhang, Y. H.; Zhang, Y.; Wang, J. D. An efficient approach for enhancing the catalytic activity of Ni-MOF-74 via a relay catalyst system for the selective oxidation of benzylic C-H bonds under mild conditions. **Chemical Communications**, v. 54, n. 30, p. 3701-3704, 2018.

- [75] Tran, C. B.; Duong, X. N. T.; Lu, H. D.; Cao, T. T. V.; Truong, T. Auxiliary-directed etherification of sp^2 C-H bonds under heterogeneous metal-organic framework catalysis: synthesis of ethenzamide. **Rsc Advances**, v. 8, n. 5, p. 2829-2836, 2018.
- [76] Leo, P.; Orcajo, G.; Briones, D.; Calleja, G.; Sanchez-Sanchez, M.; Martinez, F. A Recyclable Cu-MOF-74 Catalyst for the Ligand-Free O-Arylation Reaction of 4-Nitrobenzaldehyde and Phenol. **Nanomaterials**, v. 7, n. 6, 2017.
- [77] Nguyen, H. T. T.; Doan, D. N. A.; Truong, T. Unprecedented salt-promoted direct arylation of acidic sp^2 C-H bonds under heterogeneous Ni-MOF-74 catalysis: Synthesis of bioactive azole derivatives. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 426, p. 141-149, 2017.
- [78] Nguyen, H. T. H.; Nguyen, O. T. K.; Truong, T.; Phan, N. T. S. Synthesis of imidazo 1,5-a pyridines via oxidative amination of the $C(sp^3)$ -H bond under air using metal-organic framework Cu-MOF-74 as an efficient heterogeneous catalyst. **Rsc Advances**, v. 6, n. 42, p. 36039-36049, 2016.
- [79] Nguyen, N. B.; Dang, G. H.; Le, D. T.; Truong, T.; Phan, N. T. S. Synthesis of 1,2-Dicarbonyl-3-enes by Hydroacylation of 1-Alkynes with Glyoxal Derivatives Using Metal-Organic Framework Cu/MOF-74 as Heterogeneous Catalyst. **Chempluschem**, v. 81, n. 4, p. 361-369, 2016.
- [80] Kim, B. R.; Oh, J. S.; Kim, J.; Lee, C. Y. Aerobic Oxidation of Alcohols over Copper-containing Metal-Organic Frameworks. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 36, n. 12, p. 2799-2800, 2015.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] 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.
- [91] Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S. Catalytic properties of MIL-101. **Chemical Communications**, n. 35, p. 4192-4194, 2008.

- [92] Ma, J.; Sun, N. N.; Zhang, X. L.; Zhao, N.; Mao, F. K.; Wei, W.; Sun, Y. H. A short review of catalysis for CO₂ conversion. **Catalysis Today**, v. 148, n. 3-4, p. 221-231, 2009.
- [93] IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report**. Suíça: The Intergovernmental Panel on Climate Change, 2015.
- [94] Cook, J.; Nuccitelli, D.; Green, S. A.; Richardson, M.; Winkler, B.; Painting, R.; Way, R.; Jacobs, P.; Skuce, A. Quantifying the consensus on anthropogenic global warming in the scientific literature. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 2, p. 1-7, 2013.
- [95] Li, Z. P.; Chen, L. Z.; Xu, S. Z.; Qian, Y. Q. Analytical studies of CO₂ emission in a mixed traffic flow with different vehicles. **Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications**, v. 413, p. 320-328, 2014.
- [96] 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.
- [97] Morgon, N. H. e. C. K. **Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular**. Editora Livraria da Física, 2007.
- [98] Vianna, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. Livraria da Física, 2004.
- [99] Pilar, F. L. **Elementary Quantum Chemistry**. Dover Publications, 2001.
- [100] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 46, p. 10757-10816, 2009.
- [101] Yu, H. S.; Li, S. L.; Truhlar, D. G. Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 13, p. 130901, 2016.
- [102] Szabo, A.; Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publications, 2012.
- [103] 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.
- [104] Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1-2, p. 126-148, 1930.
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] Koch, W.; Holthausen, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Wiley, 2001.
- [108] Parr, R. G.; Yang, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press, USA, 1989.
- [109] Jensen, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Wiley, 2006.
- [110] Dykstra, C. E. **Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years**. Elsevier, 2005.
- [111] Harrison, N. M. An Introduction to Density Functional Theory. In: Catlow, R. S., A.; Walsh, A. (org.). **Computational Approaches to Energy Materials**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2013.
- [112] Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293-1322, 1929.
- [113] Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049-1070, 1926.
- [114] Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, n. 3, p. 566-613, 1900.
- [115] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; de Oliveira, M. L. G. **Física Do Estado Sólido**. Cengage Learning, 2011.
- [116] Thomson, J. J. Cathode Rays. **Philosophical Magazine**, v. 90, n. sup1, p. 25-29, 2010.

- [117] Sommerfeld, A. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Naturwissenschaften**, v. 15, n. 41, p. 825-832, 1927.
- [118] Fermi, E. Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. **Zeitschrift für Physik**, v. 36, n. 11-12, p. 902-912, 1926.
- [119] 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.
- [120] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542-548, 1927.
- [121] Fermi, E. Sul meccanismo dell' emissione nella meccanica ondulatoria. **Atti della Accademia Nazionale dei Lincei**, v. 6, p. 795-800, 1927.
- [122] Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, p. 376-385, 1930.
- [123] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [124] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-&, 1965.
- [125] Levine, I. N. **Quantum Chemistry 6Th Ed.** Prentice-Hall Of India Pvt. Limited, 2010.
- [126] 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.
- [127] Cancio, A. C.; Stewart, D.; Kuna, A. Visualization and analysis of the Kohn-Sham kinetic energy density and its orbital-free description in molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 8, 2016.
- [128] Yip, S. **Handbook of Materials Modeling**. Springer Netherlands, 2007.
- [129] Fock, V. „Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium. **Zeitschrift für Physik**, v. 62, n. 11-12, p. 795-805, 1930.
- [130] Cook, D. B. **Handbook of Computational Quantum Chemistry**. Dover Publications, 2012.
- [131] Slater, J. C. Note on Hartree's Method. **Physical Review**, v. 35, n. 2, p. 210-211, 1930.
- [132] Janak, J. F. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory. **Physical Review B**, v. 18, n. 12, p. 7165-7168, 1978.
- [133] Qi, S.-C.; Hayashi, J.-i.; Zhang, L. Recent application of calculations of metal complexes based on density functional theory. **Rsc Advances**, v. 6, n. 81, p. 77375-77395, 2016.
- [134] Jones, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Reviews of Modern Physics**, v. 87, n. 3, p. 897-923, 2015.
- [135] Hasnip, P. J.; Refson, K.; Probert, M. I. J.; Yates, J. R.; Clark, S. J.; Pickard, C. J. Density functional theory in the solid state. **Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 372, n. 2011, p. 1-26, 2014.
- [136] Cohen, A. J.; Mori-Sanchez, P.; Yang, W. T. Challenges for Density Functional Theory. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 1, p. 289-320, 2012.
- [137] Berland, K.; Cooper, V. R.; Lee, K.; Schroder, E.; Thonhauser, T.; Hyldgaard, P.; Lundqvist, B. I. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. **Reports on Progress in Physics**, v. 78, n. 6, p. 1-41, 2015.
- [138] Bloch, F. Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. **Zeitschrift für Physik**, v. 57, n. 7-8, p. 545-555, 1929.
- [139] 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.
- [140] 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.
- [141] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

- [142] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- [143] 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.
- [144] 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.
- [145] Tao, J. M.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 14, p. 146401-146404, 2003.
- [146] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry .V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 20, p. 8554-8560, 1997.
- [147] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- [148] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.
- [149] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 11, p. 1849-1868, 2008.
- [150] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215-241, 2008.
- [151] Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. Doubly hybrid meta DFT: New multi-coefficient correlation and density functional methods for thermochemistry and thermochemical kinetics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 21, p. 4786-4791, 2004.
- [152] Gerber, I. C.; Angyan, J. G. Hybrid functional with separated range. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 1-3, p. 100-105, 2005.
- [153] Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207-8215, 2003.
- [154] Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 21, p. 8207-8215, 2006.
- [155] Vydrov, O. A.; Heyd, J.; Krukau, A. V.; Scuseria, G. E. Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 7, p. 1-10, 2006.
- [156] Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P. Tests of functionals for systems with fractional electron number. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 15, p. 1-10, 2007.
- [157] Vydrov, O. A.; Van Voorhis, T. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. **Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 24, p. 1-10, 2010.
- [158] Wellendorff, J.; Lundgaard, K. T.; Mogelhoff, A.; Petzold, V.; Landis, D. D.; Norskov, J. K.; Bligaard, T.; Jacobsen, K. W. Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation. **Physical Review B**, v. 85, n. 23, p. 1-23, 2012.
- [159] Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 24, p. 246401-246404, 2004.
- [160] Lee, K.; Murray, É. D.; Kong, L.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. Higher-accuracy van der Waals density functional. **Physical Review B**, v. 82, n. 8, p. 081101-081104, 2010.
- [161] Li Manni, G.; Carlson, R. K.; Luo, S. J.; Ma, D. X.; Olsen, J.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L. Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 9, p. 3669-3680, 2014.

- [162] Cococcioni, M. The LDA+U Approach: A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States. In: Pavarini, E. K., E.; Anders, F.; Jarrel, M. (org.). **Correlated Electrons: From Models to Materials**. Düren: Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute for Advanced Simulation v.2, 2012.
- [163] Ramalho, J. P. P.; Gomes, J. R. B.; Illas, F. Accounting for van der Waals interactions between adsorbates and surfaces in density functional theory based calculations: selected examples. **Rsc Advances**, v. 3, n. 32, p. 13085-13100, 2013.
- [164] Mott, N. F. Metal-insulator transition. **Reviews of Modern Physics**, v. 40, n. 4, p. 677-683, 1968.
- [165] Mott, N. F. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 62, n. 7, p. 416-422, 1949.
- [166] Mott, N. F. The transition to the metallic state. **Philosophical Magazine**, v. 6, n. 62, p. 287-309, 1961.
- [167] Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 276, n. 1364, p. 238-257, 1963.
- [168] Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. 3. Improved solution. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 281, n. 1384, p. 401-419, 1964.
- [169] Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. 2. Degenerate band case **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 277, n. 1368, p. 237-259, 1964.
- [170] Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. 4. Atomic representation. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 285, n. 1403, p. 542-558, 1965.
- [171] Hubbard, J.; Rimmer, D. E.; Hopgood, F. R. A. Weak covalency in transition metal salts. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 88, n. 559P, p. 13-36, 1966.
- [172] Anisimov, V. I.; Gunnarsson, O. Density-functional calculation of effective coulomb interactions in metals. **Physical Review B**, v. 43, n. 10, p. 7570-7574, 1991.
- [173] Anisimov, V. I.; Solovyev, I. V.; Korotin, M. A.; Czyzyk, M. T.; Sawatzky, G. A. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. **Physical Review B**, v. 48, n. 23, p. 16929-16934, 1993.
- [174] Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Physical Review B**, v. 44, n. 3, p. 943-954, 1991.
- [175] Solovyev, I. V.; Dederichs, P. H.; Anisimov, V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. **Physical Review B**, v. 50, n. 23, p. 16861-16871, 1994.
- [176] Liechtenstein, A. I.; Anisimov, V. I.; Zaanen, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Physical Review B**, v. 52, n. 8, p. R5467-R5470, 1995.
- [177] Vaugier, L.; Jiang, H.; Biermann, S. Hubbard U and Hund exchange J in transition metal oxides: Screening versus localization trends from constrained random phase approximation. **Physical Review B**, v. 86, n. 16, p. 165105-165125, 2012.
- [178] Mielke, A. The Hubbard model and its properties. In: Pavarini, E. K., E.; Coleman, P. (org.). **Many-Body Physics: From Kondo to Hubbard**. Düren, Alemanha: Forschungszentrum Jülich, v.5, 2015.
- [179] 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.
- [180] 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.
- [181] 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, p. 1-19, 2010.
- [182] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456-1465, 2011.

- [183] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. University Science Books, 1997.
- [184] Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 10, p. 2797-2803, 1982.
- [185] Jr., T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- [186] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2571-2577, 1992.
- [187] Kittel, C. **Introdução a física do estado sólido**. LTC, 2006.
- [188] Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, v. 52, n. 7, p. 555-600, 1929.
- [189] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045-1097, 1992.
- [190] Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985.
- [191] Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 12, p. 6026-6033, 1984.
- [192] Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H.; Von Szentpály, L. A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 89, n. 5, p. 418-422, 1982.
- [193] Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494-1497, 1979.
- [194] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.
- [195] Kaxiras, E. **Atomic and Electronic Structure of Solids**. Cambridge University Press, 2003.
- [196] Atkins, P. P., J. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- [197] Tolman, R. C. **The Principles of Statistical Mechanics**. Dover Publications, 1938.
- [198] Cramer, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. Wiley, 2005.
- [199] Foresman, J. B.; Frisch, A. E.; Gaussian, I. **Exploring chemistry with electronic structure methods**. Gaussian, Inc., 1996.
- [200] Li, X.; Frisch, M. J. Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 2, n. 3, p. 835-839, 2006.
- [201] BROYDEN, C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations. **IMA Journal of Applied Mathematics**, v. 6, n. 1, p. 76-90, 1970.
- [202] Fletcher, R. A new approach to variable metric algorithms. **The Computer Journal**, v. 13, n. 3, p. 317-322, 1970.
- [203] Goldfarb, D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. **Mathematics of Computation**, v. 24, n. 109, p. 23-26, 1970.
- [204] Shanno, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. **Mathematics of Computation**, v. 24, n. 111, p. 647-656, 1970.
- [205] Peng, C.; Bernhard Schlegel, H. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. **Israel Journal of Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 449-454, 1993.
- [206] Laidler, K. J. **Cinética de reacciones: reacciones homogéneas en fase gaseosa**. Alhambra, 1977.
- [207] Fukui, K. A Formulation of the Reaction Coordinate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 23, p. 4161-4163, 1970.

- [208] Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 363-368, 1981.
- [209] Qian, G.-R.; Dong, X.; Zhou, X.-F.; Tian, Y.; Oganov, A. R.; Wang, H.-T. Variable cell nudged elastic band method for studying solid–solid structural phase transitions. **Computer Physics Communications**, v. 184, n. 9, p. 2111-2118, 2013.
- [210] Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9901-9904, 2000.
- [211] Sheppard, D.; Terrell, R.; Henkelman, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 13, p. 1-11, 2008.
- [212] Trygubenko, S. A.; Wales, D. J. A doubly nudged elastic band method for finding transition states. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 5, p. 2082-2094, 2004.
- [213] Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9978-9985, 2000.
- [214] 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.
- [215] Bader, R. F. W. Atoms in molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 1, p. 9-15, 1985.
- [216] Bader, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory.** Clarendon Press, 1994.
- [217] Bader, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991.
- [218] 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.
- [219] Bader, R. F. W.; Hernández-Trujillo, J.; Cortés-Guzmán, F. Chemical bonding: From Lewis to atoms in molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 4-14, 2007.
- [220] 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.
- [221] 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.
- [222] Bader, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 37, p. 7314-7323, 1998.
- [223] Bader, R. F. W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 38, p. 10391-10396, 2009.
- [224] Pauling, L. **The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry.** Cornell University Press, 1960.
- [225] Mori-Sánchez, P.; Pendás, A. M.; Luaña, V. A Classification of Covalent, Ionic, and Metallic Solids Based on the Electron Density. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.
- [226] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 9, p. 5397-5403, 1990.
- [227] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; Vonscherner, H. G. Electron localization in solid-states structures of the elements - the diamond structure. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 31, n. 2, p. 187-188, 1992.
- [228] Silvi, B.; Savin, A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. **Nature**, v. 371, n. 6499, p. 683-686, 1994.
- [229] Paolo, G.; Stefano, B.; Nicola, B.; Matteo, C.; Roberto, C.; Carlo, C.; Davide, C.; Guido, L. C.; Matteo, C.; Ismaila, D.; Andrea Dal, C.; Stefano de, G.; Stefano, F.; Guido, F.; Ralph, G.; Uwe, G.; Christos, G.; Anton, K.; Michele, L.; Layla, M.-S.; Nicola, M.; Francesco, M.; Riccardo, M.; Stefano, P.; Alfredo, P.; Lorenzo, P.; Carlo, S.; Sandro, S.; Gabriele, S.; Ari, P. S.; Alexander, S.; Paolo, U.;

- Renata, M. W. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 1-20, 2009.
- [230] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [231] Cococcioni, M.; de Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. **Physical Review B**, v. 71, n. 3, p. 1-16, 2005.
- [232] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luana, V. CRITIC2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [233] 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. **Gaussian09**, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- [234] Neese, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.
- [235] Baker, J. AN ALGORITHM FOR THE LOCATION OF TRANSITION-STATES. **Journal of Computational Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 385-395, 1986.
- [236] Shannon, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- [237] Nour, N.; Pieremanuele, C.; Lingzhu, K.; Haohan, W.; Jing, L.; Timo, T.; Yves, J. C. Spectroscopic characterization of van der Waals interactions in a metal organic framework with unsaturated metal centers: MOF-74–Mg. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 1-8, 2012.
- [238] Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Palomino, G. T.; Arean, C. O.; Bordiga, S. Computational and Experimental Studies on the Adsorption of CO, N₂, and CO₂ on Mg-MOF-74. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 25, p. 11185-11191, 2010.
- [239] Valenzano, L.; Civalleri, B.; Sillar, K.; Sauer, J. Heats of Adsorption of CO and CO₂ in Metal-Organic Frameworks: Quantum Mechanical Study of CPO-27-M (M = Mg, Ni, Zn). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 44, p. 21777-21784, 2011.
- [240] Van de Voorde, B.; Hezinova, M.; Lannoeye, J.; Vandekerckhove, A.; Marszalek, B.; Gil, B.; Beurroies, I.; Nachtigall, P.; De Vos, D. Adsorptive desulfurization with CPO-27/MOF-74: an experimental and computational investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 16, p. 10759-10766, 2015.
- [241] Li, Y. S.; Wang, X. J.; Xu, D. Y.; Chung, J. D.; Kaviani, M.; Huang, B. L. H₂O Adsorption/Desorption in MOF-74: Ab Initio Molecular Dynamics and Experiments. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 23, p. 13021-13031, 2015.
- [242] Kim, H.; Park, J.; Jung, Y. The binding nature of light hydrocarbons on Fe/MOF-74 for gas separation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 45, p. 19644-19650, 2013.
- [243] Park, J.; Kim, H.; Jung, Y. Origin of Selective Guest-Induced Magnetism Transition in Fe/MOF-74. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 15, p. 2530-2534, 2013.
- [244] Lee, K.; Howe, J. D.; Lin, L. C.; Smit, B.; Neaton, J. B. Small-Molecule Adsorption in Open-Site Metal-Organic Frameworks: A Systematic Density Functional Theory Study for Rational Design. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 3, p. 668-678, 2015.
- [245] Maximoff, S. N.; Smit, B. Redox chemistry and metal-insulator transitions intertwined in a nanoporous material. **Nature Communications**, v. 5, p. 1-9, 2014.

- [246] Canepa, P.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T. Diffusion of Small Molecules in Metal Organic Framework Materials. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 2, p. 1-5, 2013.
- [247] Rana, M. K.; Koh, H. S.; Hwang, J.; Siegel, D. J. Comparing van der Waals Density Functionals for CO₂ Adsorption in Metal Organic Frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 32, p. 16957-16968, 2012.
- [248] Zhang, Q.; Li, B.; Chen, L. First-Principles Study of Microporous Magnets M-MOF-74 (M = Ni, Co, Fe, Mn): the Role of Metal Centers. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 16, p. 9356-9362, 2013.
- [249] Lopez, M. G.; Canepa, P.; Thonhauser, T. NMR study of small molecule adsorption in MOF-74-Mg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 15, p. 154704-154610, 2013.
- [250] Poloni, R.; Smit, B.; Neaton, J. B. CO₂ Capture by Metal-Organic Frameworks with van der Waals Density Functionals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 20, p. 4957-4964, 2012.
- [251] Tan, K.; Zuluaga, S.; Gong, Q. H.; Gao, Y. Z.; Nijem, N.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J. Competitive Coadsorption of CO₂ with H₂O, NH₃, SO₂, NO, NO₂, N₂, O₂, and CH₄ in M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni): The Role of Hydrogen Bonding. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 6, p. 2203-2217, 2015.
- [252] Canepa, P.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T. When metal organic frameworks turn into linear magnets. **Physical Review B**, v. 87, n. 9, p. 094407-094411, 2013.
- [253] Wang, X. J.; Guo, R. Q.; Xu, D. Y.; Chung, J.; Kaviany, M.; Huang, B. L. Anisotropic Lattice Thermal Conductivity and Suppressed Acoustic Phonons in MOF-74 from First Principles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 46, p. 26000-26008, 2015.
- [254] Wang, N.; Mundstock, A.; Liu, Y.; Huang, A.; Caro, J. Amine-modified Mg-MOF-74/CPO-27-Mg membrane with enhanced H₂/CO₂ separation. **Chemical Engineering Science**, v. 124, p. 27-36, 2015.
- [255] Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Krishna, R.; Zadrozny, J. M.; Brown, C. M.; Long, J. R. Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites. **Science**, v. 335, n. 6076, p. 1606-1610, 2012.
- [256] Reis, M.; Santos, A. M. **Magnetismo Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2011.
- [257] Vlaisavljevich, B.; Huck, J.; Hulvey, Z.; Lee, K.; Mason, J. A.; Neaton, J. B.; Long, J. R.; Brown, C. M.; Alfè, D.; Michaelides, A.; Smit, B. Performance of van der Waals Corrected Functionals for Guest Adsorption in the M₂(dobdc) Metal-Organic Frameworks. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 21, p. 4139-4151, 2017.
- [258] Cockayne, E. Thermodynamics of the Flexible Metal-Organic Framework Material MIL-53(Cr) From First-Principles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 8, p. 4312-4317, 2017.
- [259] Werner, H. J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; M.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Lloyd, J. S.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T., MOLPRO, version 2006, a package of ab initio programs. 2006.
- [260] Werner, H.-J.; Knowles, P.; Knizia, G.; Manby, F.; Schütz, M. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. **WIREs Comput Mol Sci**, v. 2, n. 2, p. 242-253, 2012.
- [261] Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. Methane Storage in Metal-Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 32, p. 11887-11894, 2013.
- [262] Katz, M. J.; Howarth, A. J.; Moghadam, P. Z.; DeCoste, J. B.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. High volumetric uptake of ammonia using Cu-MOF-74/Cu-CPO-27. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 10, p. 4150-4153, 2016.
- [263] Oh, H.; Savchenko, I.; Mavrandonakis, A.; Heine, T.; Hirscher, M. Highly Effective Hydrogen Isotope Separation in Nanoporous Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Direct Measurement and Theoretical Analysis. **ACS Nano**, v. 8, n. 1, p. 761-770, 2014.
- [264] Bae, T.-H.; Long, J. R. CO₂/N₂ separations with mixed-matrix membranes containing Mg₂(dobdc) nanocrystals. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, p. 3565-3569, 2013.

- [265] Mundstock, A.; Bohme, U.; Barth, B.; Hartmann, M.; Caro, J. Propylene/Propane Separation in Fixed-Bed Adsorber and Membrane Permeation. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 85, n. 11, p. 1694-1699, 2013.
- [266] Bohme, U.; Barth, B.; Paula, C.; Kuhnt, A.; Schwieger, W.; Mundstock, A.; Caro, J.; Hartmann, M. Ethene/Ethane and Propene/Propane Separation via the Olefin and Paraffin Selective Metal-Organic Framework Adsorbents CPO-27 and ZIF-8. **Langmuir**, v. 29, n. 27, p. 8592-8600, 2013.
- [267] Liu, J.; Tian, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P. Selective CO₂ Capture from Flue Gas Using Metal-Organic Frameworks-A Fixed Bed Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 17, p. 9575-9581, 2012.
- [268] Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R. CO₂/CH₄, CH₄/H₂ and CO₂/CH₄/H₂ separations at high pressures using Mg₂(dobdc). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 481-487, 2012.
- [269] Fu, Y. H.; Xu, L.; Shen, H. M.; Yang, H.; Zhang, F. M.; Zhu, W. D.; Fan, M. H. Tunable catalytic properties of multi-metal-organic frameworks for aerobic styrene oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 135-141, 2016.
- [270] Kizzie, A. C.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. Effect of Humidity on the Performance of Microporous Coordination Polymers as Adsorbents for CO₂ Capture. **Langmuir**, v. 27, n. 10, p. 6368-6373, 2011.
- [271] Liu, J.; Benin, A. I.; Furtado, A. M. B.; Jakubczak, P.; Willis, R. R.; LeVan, M. D. Stability Effects on CO₂ Adsorption for the DOBDC Series of Metal-Organic Frameworks. **Langmuir**, v. 27, n. 18, p. 11451-11456, 2011.
- [272] Schoenecker, P. M.; Carson, C. G.; Jasuja, H.; Flemming, C. J. J.; Walton, K. S. Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal-Organic Frameworks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 18, p. 6513-6519, 2012.
- [273] DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Killops, K. L.; Browe, M. A.; Mahle, J. J. The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal-organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11922-11932, 2013.
- [274] Sun, L.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dinca, M. Mn₂(2,5-disulfhydrylbenzene-1,4-dicarboxylate): A Microporous Metal-Organic Framework with Infinite (-Mn-S-)(infinity) Chains and High Intrinsic Charge Mobility. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 22, p. 8185-8188, 2013.
- [275] Sun, L.; Hendon, C. H.; Minier, M. A.; Walsh, A.; Dinca, M. Million-Fold Electrical Conductivity Enhancement in Fe₂(DEBDC) versus Mn₂(DEBDC) (E = S, O). **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 19, p. 6164-6167, 2015.
- [276] Sun, L.; Hendon, C. H.; Park, S. S.; Tulchinsky, Y.; Wan, R. M.; Wang, F.; Walsh, A.; Dinca, M. Is iron unique in promoting electrical conductivity in MOFs? **Chemical Science**, v. 8, n. 6, p. 4450-4457, 2017.
- [277] 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.
- [278] 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.
- [279] Solomon, T. W. G.; da Silva Pereira, M. O.; de Oliveira, A. B.; de Ciências Exatas da UFMG, I. **Química Orgânica**. LTC,
- [280] 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.
- [281] Atkins, P. P., J. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- [282] Alves, M.; Grignard, B.; Mereau, R.; Jerome, C.; Tassaing, T.; Detrembleur, C. Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: catalyst design and mechanistic studies. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 13, p. 2651-2684, 2017.
- [283] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 724-781, 2012.

- [284] Trickett, C. A.; Helal, A.; Al-Maythaly, B. A.; Yamani, Z. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. The chemistry of metal–organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion. **Nature Reviews Materials**, v. 2, p. 1-16, 2017.
- [285] Beyzavi, M. H.; Klet, R. C.; Tussupbayev, S.; Borycz, J.; Vermeulen, N. A.; Cramer, C. J.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. A Hafnium-Based Metal–Organic Framework as an Efficient and Multifunctional Catalyst for Facile CO₂ Fixation and Regioselective and Enantioselective Epoxide Activation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 45, p. 15861-15864, 2014.
- [286] Maina, J. W.; Pozo-Gonzalo, C.; Kong, L.; Schutz, J.; Hill, M.; Dumez, L. F. Metal organic framework based catalysts for CO₂ conversion. **Materials Horizons**, v. 4, n. 3, p. 345-361, 2017.
- [287] Bibinaryam, M.; Somboon, C.; Behrooz, M.; Kui, Z.; Mekhman, Y.; Francis, V. CO₂ Cycloaddition to Epoxides by using M-DABCO Metal–Organic Frameworks and the Influence of the Synthetic Method on Catalytic Reactivity. **ChemistryOpen**, v. 6, n. 5, p. 674-680, 2017.
- [288] Wolfgang, K.; Fabian, J.; Marek, M.; Alfons, B. Mixed-Linker Metal–Organic Frameworks as Catalysts for the Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Oxide and CO₂. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 24, p. 3552-3561, 2009.
- [289] Kang, X.-M.; Wang, W.-M.; Yao, L.-H.; Ren, H.-X.; Zhao, B. Solvent-dependent variations of both structure and catalytic performance in three manganese coordination polymers. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 20, p. 6986-6994, 2018.
- [290] Wang, T.-T.; Xie, Y.; Deng, W.-Q. Reaction Mechanism of Epoxide Cycloaddition to CO₂ Catalyzed by Salen-M (M = Co, Al, Zn). **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 39, p. 9239-9243, 2014.
- [291] Lin, Y.-F.; Huang, K.-W.; Ko, B.-T.; Lin, K.-Y. A Bifunctional ZIF-78 heterogeneous catalyst with dual Lewis acidic and basic sites for carbon dioxide fixation via cyclic carbonate synthesis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 22, p. 178-183, 2017.
- [292] Garrity, K. F.; Bennett, J. W.; Rabe, K. M.; Vanderbilt, D. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 446-452, 2014.
- [293] Lejaeghere, K.; Bihlmayer, G.; Björkman, T.; Blaha, P.; Blügel, S.; Blum, V.; Caliste, D.; Castelli, I. E.; Clark, S. J.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Deutsch, T.; Dewhurst, J. K.; Di Marco, I.; Draxl, C.; Dułak, M.; Eriksson, O.; Flores-Livas, J. A.; Garrity, K. F.; Genovese, L.; Giannozzi, P.; Giantomassi, M.; Goedecker, S.; Gonze, X.; Grånäs, O.; Gross, E. K. U.; Gulans, A.; Gygi, F.; Hamann, D. R.; Hasnip, P. J.; Holzwarth, N. A. W.; Iușan, D.; Jochym, D. B.; Jollet, F.; Jones, D.; Kresse, G.; Koepnick, K.; Küçükbenli, E.; Kvashnin, Y. O.; Loch, I. L. M.; Lubeck, S.; Marsman, M.; Marzari, N.; Nitzsche, U.; Nordström, L.; Ozaki, T.; Paulatto, L.; Pickard, C. J.; Poelmans, W.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Richter, M.; Rignanese, G.-M.; Saha, S.; Scheffler, M.; Schlipf, M.; Schwarz, K.; Sharma, S.; Tavazza, F.; Thunström, P.; Tkatchenko, A.; Torrent, M.; Vanderbilt, D.; van Setten, M. J.; Van Speybroeck, V.; Wills, J. M.; Yates, J. R.; Zhang, G.-X.; Cottenier, S. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. **Science**, v. 351, n. 6280, p. 1415-1422, 2016.
- [294] Marzari, N.; Vanderbilt, D.; De Vita, A.; Payne, M. C. Thermal Contraction and Disorder of the Al(110) Surface. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 16, p. 3296-3299, 1999.
- [295] Wondratschek, H.; Müller, U. **International Tables for Crystallography, Symmetry Relations between Space Groups**. Wiley, 2004.
- [296] Queen, W. L.; Brown, C. M.; Britt, D. K.; Zajdel, P.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Site-Specific CO₂ Adsorption and Zero Thermal Expansion in an Anisotropic Pore Network. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 50, p. 24915-24919, 2011.
- [297] Koh, H. S.; Rana, M. K.; Hwang, J.; Siegel, D. J. Thermodynamic screening of metal-substituted MOFs for carbon capture. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 13, p. 4573-4581, 2013.
- [298] Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 33, p. 10870-10871, 2008.
- [299] Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. High-Capacity Methane Storage in Metal–Organic Frameworks M₂(dhtp): The Important Role of Open Metal Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 13, p. 4995-5000, 2009.

- [300] Xiao, D. J.; Bloch, E. D.; Mason, J. A.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Planas, N.; Borycz, J.; Dzubak, A. L.; Verma, P.; Lee, K.; Bonino, F.; Crocella, V.; Yano, J.; Bordiga, S.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L.; Brown, C. M.; Long, J. R. Oxidation of ethane to ethanol by N₂O in a metal-organic framework with coordinatively unsaturated iron(II) sites. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 590-595, 2014.
- [301] Albers, R. C.; Christensen, N. E.; Svane, A. Hubbard- U band-structure methods. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 34, p. 1-11, 2009.
- [302] Mann, G. W.; Lee, K.; Cococcioni, M.; Smit, B.; Neaton, J. B. First-principles Hubbard U approach for small molecule binding in metal-organic frameworks. **Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 17, p. 1-8, 2016.
- [303] Wang, L.; Maxisch, T.; Ceder, G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. **Physical Review B**, v. 73, n. 19, p. 1-6, 2006.
- [304] Shriver, D. F.; Atkins, P. W. **Química inorgânica**. Bookman, 2003.
- [305] Botas, J. A.; Calleja, G.; Sanchez-Sanchez, M.; Orcajo, M. G. Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10834-10844, 2011.
- [306] Setyawan, W.; Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299-312, 2010.
- [307] Singh, R. J. **Solid State Physics**. Dorling Kindersley, 2012.
- [308] Koch, U.; Popelier, P. L. A. Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 24, p. 9747-9754, 1995.
- [309] Desiraju, G. R. DESIRAJU: C-H ... O Hydrogen Bonding and the Deliberate Design of Organic Crystal Structures. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 211, n. 1, p. 63-74, 1992.
- [310] Vazhappilly, T.; Ghanty, T. K.; Jagatap, B. N. Computational Modeling of Adsorption of Xe and Kr in M-MOF-74 Metal Organic Frame Works with Different Metal Atoms. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 20, p. 10968-10974, 2016.
- [311] Tan, K.; Nijem, N.; Gao, Y.; Zuluaga, S.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J. Water interactions in metal organic frameworks. **Crystengcomm**, v. 17, n. 2, p. 247-260, 2015.
- [312] Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5594-5617, 2014.
- [313] Zhang, M.; Huang, X.; Chen, Y. DFT insights into the adsorption of NH₃-SCR related small gases in Mn-MOF-74. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 41, p. 28854-28863, 2016.
- [314] de Oliveira, A.; Mavrandonakis, A.; de Lima, G. F.; De Abreu, H. A. Cyanosilylation of Aldehydes Catalyzed by MIL-101(Cr): A Theoretical Investigation. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 26, p. 7813-7820, 2017.
- [315] 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.
- [316] 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.
- [317] Perkins, P. G.; Stewart, J. J. P. Cluster model for solids. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 76, n. 0, p. 520-533, 1980.
- [318] Seel, M. Atomic clusters and cluster models in solid state physics. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 34, n. S22, p. 265-274, 1988.
- [319] Foltran, S.; Mereau, R.; Tassaing, T. Theoretical study on the chemical fixation of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by ammonium and guanidinium salts. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 6, p. 1585-1597, 2014.
- [320] Guo, C.-H.; Wu, H.-S.; Zhang, X.-M.; Song, J.-Y.; Zhang, X. A Comprehensive Theoretical Study on the Coupling Reaction Mechanism of Propylene Oxide with Carbon Dioxide Catalyzed by Copper(I) Cyanomethyl. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 24, p. 6710-6723, 2009.

- [321] Beyzavi, M. H.; Stephenson, C. J.; Liu, Y.; Karagiari, O.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Metal–Organic Framework-Based Catalysts: Chemical Fixation of CO₂ with Epoxides Leading to Cyclic Organic Carbonates. **Frontiers in Energy Research**, v. 2, n. 63, p. 1-10, 2015.
- [322] Mousavi, B.; Chaemchuen, S.; Moosavi, B.; Zhou, K.; Yusubov, M.; Verpoort, F. CO₂ Cycloaddition to Epoxides by using M-DABCO Metal–Organic Frameworks and the Influence of the Synthetic Method on Catalytic Reactivity. **ChemistryOpen**, v. 6, n. 5, p. 674-680, 2017.
- [323] 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**, v. 2009, n. 24, p. 3552-3561, 2009.
- [324] Xu, K.; Moeljadi, A. M. P.; Mai, B. K.; Hirao, H. How Does CO₂ React with Styrene Oxide in Co-MOF-74 and Mg-MOF-74? Catalytic Mechanisms Proposed by QM/MM Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 1, p. 503-514, 2018.
- [325] Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 25, p. 10024-10035, 1992.
- [326] Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 40, p. 10269-10280, 1993.

APÊNDICES

Apêndice A: Dados estruturais da rede metalorgânica Co₂DOBDC

Os valores dos parâmetros de rede da MOF Co₂DOBDC, em termos da célula unitária primitiva (grupo espacial P-3) e obtidos neste trabalho, são apresentados na Tabela A.1 para uma comparação com os dados de Zhang *et al.*^[248] As diferenças percentuais em relação aos dados de referência de Zhang *et al.*,^[248] os quais estão marcados em negrito, são dados entre parênteses.

Tabela A.1. Parâmetros de rede para a MOF Co₂DOBDC no grupo espacial P-3 determinados por diferentes métodos. As diferenças percentuais em relação aos parâmetros obtidos ao nível teórico PBE+U4+J1/PAW (em negrito) estão indicados entre parênteses.

Parâmetros de rede		Método	Trabalho
$a = b = c / \text{Å}$	$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$		
15,171 (1,0)	117,8 (0,0)	PBE-D2/US	Este trabalho
15,278 (1,7)	117,8 (0,0)	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho
15,174 (1,0)	117,8 (0,0)	PBE-D2+U3,3+J0/US	Este trabalho
15,241 (1,5)	117,8 (0,0)	PBE-D2+U4+J0/US	Este trabalho
15,216 (1,3)	117,9 (0,0)	PBE-D2+U5,3+J0/US	Este trabalho
15,233 (1,4)	117,8 (0,0)	PBE-D2+U6+J0/US	Este trabalho
15,281 (1,7)	117,8 (0,0)	PBE-D2+U8+J0/US	Este trabalho
15,044 (0,1)	117,8 (0,0)	PW91-D2/US	Este trabalho
15,222 (1,3)	117,8 (0,0)	PW91-D2+U4+J1/US	Este trabalho
15,146 (0,8)	117,8 (0,0)	PW91-D2+U3,3+J0/US	Este trabalho
15,281 (1,7)	117,8 (0,0)	PW91-D2+U4+J0/US	Este trabalho
15,197 (1,1)	117,8 (0,0)	PW91-D2+U5,3+J0/US	Este trabalho
15,235 (1,4)	117,8 (0,0)	PW91-D2+U6+J0/US	Este trabalho
15,256 (1,7)	117,8 (0,0)	PW91-D2+U8+J0/US	Este trabalho
15,023	117,8	PBE+U4+J1/PAW	Zhang <i>et al.</i> ^[248]

Quando comparados aos dados de Zhang *et al.*^[248] todos os níveis teóricos avaliados apresentaram diferenças dos valores de parâmetros de rede menores do que 2,0%, sendo a diferença nula para a medida do ângulo da célula unitária primitiva (Tabela A.1). Dentre todos os níveis, os que mais se aproximaram dos dados de referência em análise foram PW91-D2/US e PW91-D2+U3,3+J0/US. Em relação ao funcional PBE foram os níveis teóricos correspondentes (PBE-D2/US e PBE-D2+U3,3+J0/US).

O comprimento médio de ligação entre o cátion Co(II) e os átomos de oxigênio em posições axial e equatorial podem ser comparados com os valores obtidos por Zhang *et al.*^[248] (Tabela A.2). As diferenças tenderam a serem menores do que 4,0%, com diferenças superiores observadas apenas quando o parâmetro de Hubbard U é igual ou maior do que 5,3 eV no caso da ligação em posição axial, sendo a maior concordância observada ao nível PBE-D2+U4+J0/US. As diferenças, entre os comprimentos de ligação avaliados em relação ao dado de referência da Tabela A.2, foram menores para as ligações equatoriais do que para as axiais do cátion Co(II), com diferenças menores do que 2,0%.

Tabela A.2. Comprimentos médios de ligação entre o cátion Co(II) e os átomos de oxigênio das posições axial (Co-O_{ax}) e equatorial (Co-O_{eq}) determinados por diferentes métodos. As diferenças percentuais em relação aos comprimentos obtidos ao nível teórico PBE+U4+J1/PAW (em negrito) estão indicados entre parênteses.

Comprimentos médios de ligação / Å		Método	Trabalho
Co-O _{ax}	Co-O _{eq}		
2,039 (-2,4)	2,014 (0,0)	PBE-D2/US	Este trabalho
2,089 (1,5)	2,052 (1,8)	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho
2,147 (2,7)	2,038 (1,1)	PBE-D2+U3,3/US	Este trabalho
2,111 (1,0)	2,048 (1,6)	PBE-D2+U4+J0/US	Este trabalho
2,204 (5,5)	2,047 (1,6)	PBE-D2+U5,3+J0/US	Este trabalho
2,207 (5,6)	2,051 (1,8)	PBE-D2+U6+J0/US	Este trabalho
2,231(6,7)	2,053 (1,9)	PBE-D2+U8+J0/US	Este trabalho
2,089 (0,0)	2,002 (-0,6)	PW91-D2/US	Este trabalho
2,146 (2,7)	2,047 (1,6)	PW91-D2+U4+J1/US	Este trabalho
2,117 (1,3)	2,039 (1,2)	PW91-D2+U3,3+J0/US	Este trabalho
2,146 (2,7)	2,038 (1,1)	PW91-D2+U4+J0/US	Este trabalho
2,194 (5,0)	2,044 (1,4)	PW91-D2+U5,3/US	Este trabalho
2,159 (3,3)	2,053 (1,9)	PW91-D2+U6+J0/US	Este trabalho
2,199 (5,2)	2,064 (2,4)	PW91-D2+U8+J0/US	Este trabalho
2,09	2,015	PBE+U4+J1/PAW	Zhang <i>et al.</i> ^[248]

As ligações em posição equatorial em torno do cátion Co(II) são menores do que aquelas em posição axial (Tabela A.2), o que indica a ocorrência do efeito Jahn-Teller na geometria em torno deste cátion. O alongamento das ligações em posição axial (sobre o eixo z) é favorecido devido a uma maior estabilização adicional ocasionada pelo desdobramento dos orbitais *d* do átomo metálico (Figura A.1). Desse modo, uma Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) mais negativa pode ocorrer no sistema, tornando a distorção favorável.

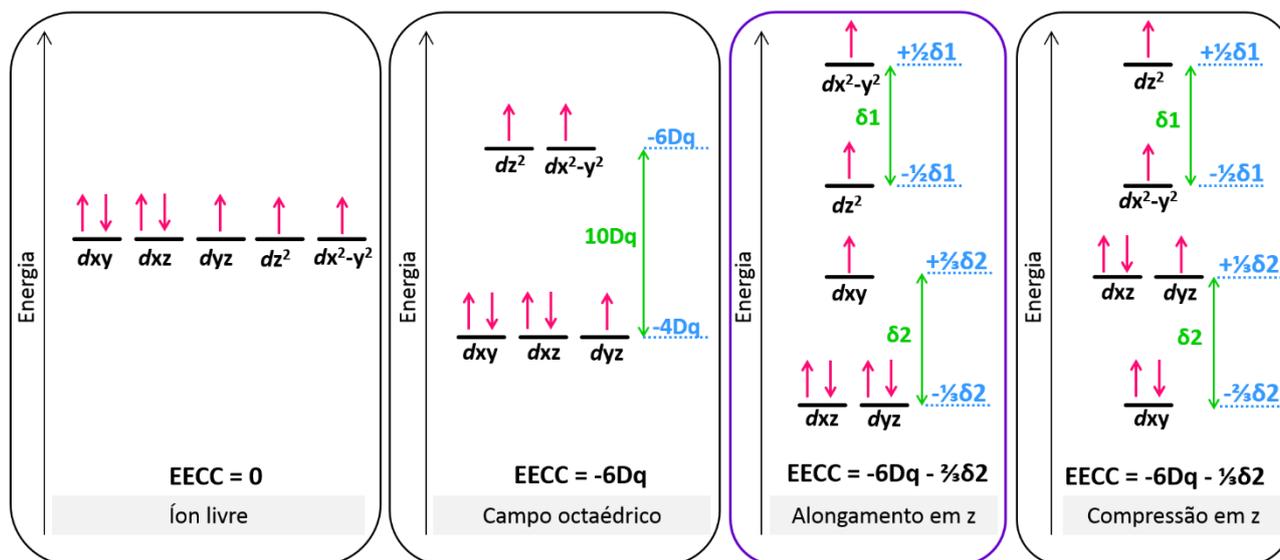


Figura A.1. Desdobramentos dos orbitais *d* do íon Co(II) em diferentes geometrias e seus respectivos valores de Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC).

Apêndice B: Dados estruturais da rede metalorgânica Mn₂DOBDC

Os valores dos parâmetros de rede da MOF Mn₂DOBDC em termos da célula unitária primitiva (grupo espacial P-3) obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela B.1 para uma comparação com os dados de Zhang *et al.*^[248] utilizados como referência. As diferenças percentuais em relação aos dados de referência, marcados em negrito, são dados entre parênteses.

Tabela B.1. Parâmetros de rede para a MOF Mn₂DOBDC no grupo espacial P-3 determinados por diferentes métodos. As diferenças percentuais em relação aos parâmetros obtidos ao nível teórico PBE+U4+J1/PAW (em negrito) estão indicados entre parênteses.

Parâmetros de rede		Método	Trabalho
$a = b = c / \text{Å}$	$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$		
15,362 (2,1)	117,7 (-0,1)	PBE-D2/US	Este trabalho
15,499 (3,1)	117,7 (-0,1)	PBE-D2+U4+J1/US	Este trabalho
15,479 (2,9)	117,7 (-0,1)	PBE-D2+U4+J0/US	Este trabalho
15,512 (3,1)	117,7 (-0,1)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho
15,519 (3,2)	117,7 (-0,1)	PBE-D2+U6+J0/US	Este trabalho
15,556 (3,4)	117,7 (-0,1)	PBE-D2+U8+J0/US	Este trabalho
15,318 (1,8)	117,7 (-0,1)	PW91-D2/US	Este trabalho
15,502 (3,1)	117,7 (-0,1)	PW91-D2+U4+J1/US	Este trabalho
15,459 (2,8)	117,7 (-0,1)	PW91-D2+U4+J0US	Este trabalho
15,500 (3,1)	117,7 (-0,1)	PW91-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho
15,598 (3,7)	117,7 (-0,1)	PW91-D2+U6+J0/US	Este trabalho
15,603 (3,1)	117,7 (-0,1)	PW91-D2+U8+J0/US	Este trabalho
15,04	117,8	PBE+U4+J1/PAW	Zhang <i>et al.</i> ^[248]

A comparação do módulo dos vetores determinados aos níveis avaliados neste trabalho para a célula unitária primitiva da MOF Mn₂DOBDC mostram boa concordância com o valor obtido por Zhang *et al.*,^[248] com diferenças menores do que 4,0% (Tabela B.1). Além disso, os valores dos ângulos desta estrutura cristalina foram sistematicamente iguais a 117,7°, ou seja, 0,1 % menor do que o valor de referência em análise, para todos os níveis teóricos avaliados. A menor diferença dos parâmetros de rede foi apresentada ao nível PW91-D2/US. Com relação ao funcional PBE, a melhor concordância foi obtida ao nível PBE-D2/US.

Apêndice C: Estruturas de bandas e valores de *band gaps*

As estruturas eletrônicas de bandas foram calculadas para os sólidos $M_2\text{DOBDC}$ ($M = \text{Mg, Co}$ ou Mn) em todos os níveis teóricos avaliados (Figuras C.1 a C. 8). Por meio das estruturas de bandas é possível estimar o *band gap* dos materiais, o qual pode ser comparado com valores experimentais auxiliando, assim, na escolha do nível teórico a ser utilizado no estudo de cada uma das MOFs. Os valores de *band gap* direto no ponto Γ são apresentados na Tabela C.1. Os valores de *band gap* calculados nesta tese foram obtidos dos gráficos de estruturas de bandas dos materiais.

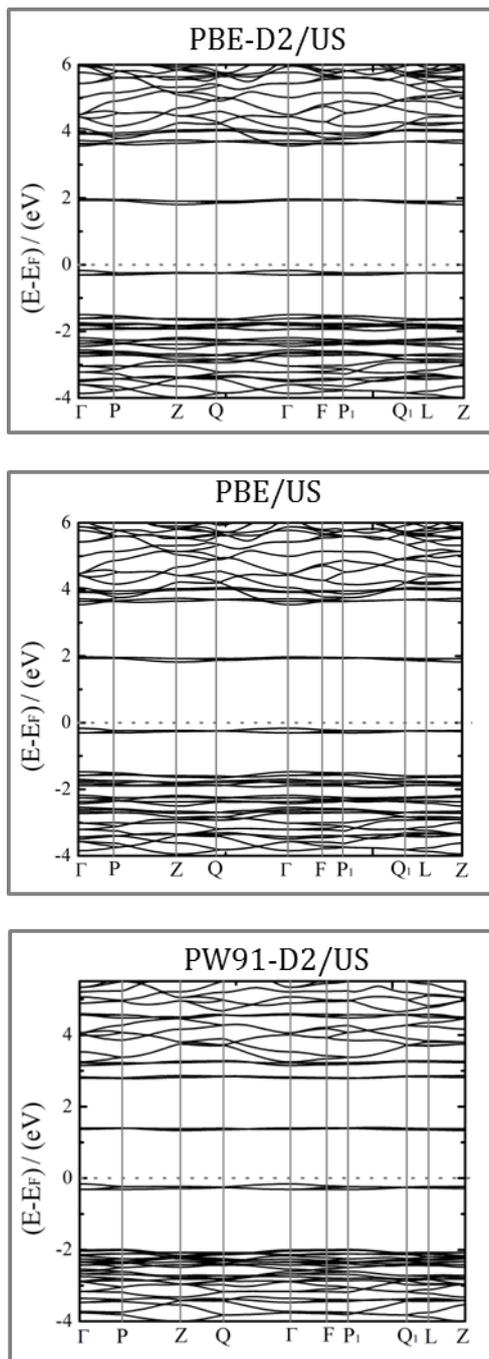


Figura C.1. Estruturas eletrônicas de bandas para a rede metalorgânica Mg_2DOBDC . O nível de Fermi foi deslocado para zero.

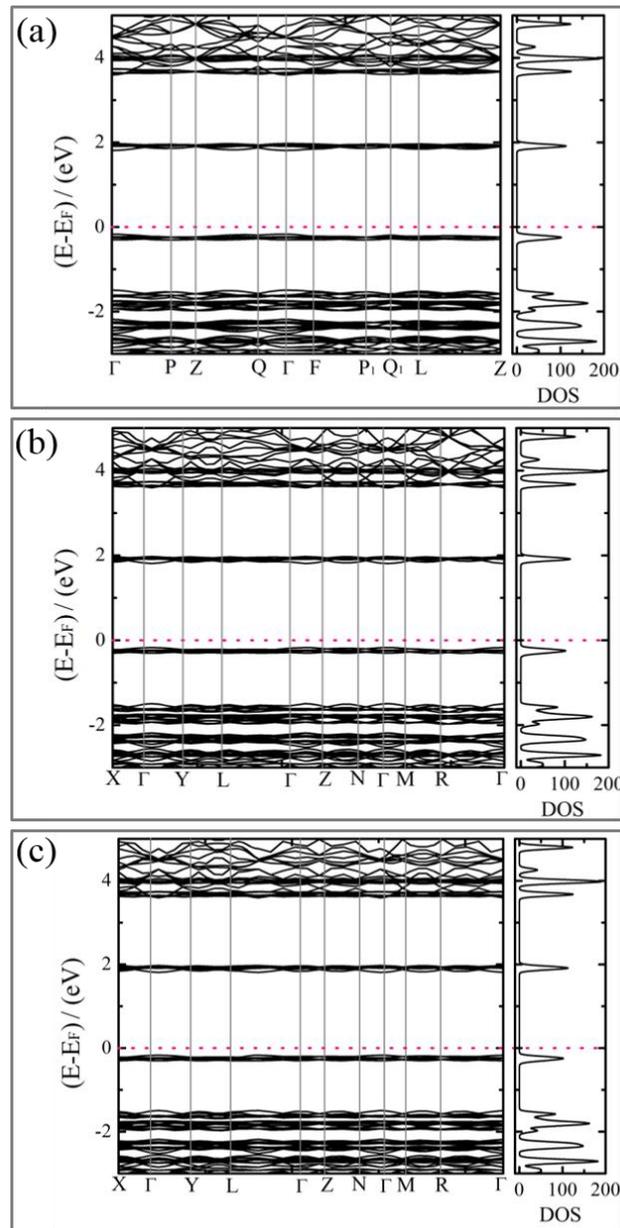


Figura C.2. Estruturas de bandas e DOS calculadas com a supercélula da rede metalorgânica Mg_2DOBDC ao nível PBE-D2/US. Estrutura de bandas no sistema romboédrico (a) e nos sistemas triclinicos (b) e (c). Os caminhos de pontos k foram escolhidos como sugeridos por Setyawan *et al.*^[306] para os sistemas RHL (a); TRI_{1a} e TRI_{2a} (b); TRI_{1b} e TRI_{2b} (c). O nível de Fermi foi deslocado para zero.

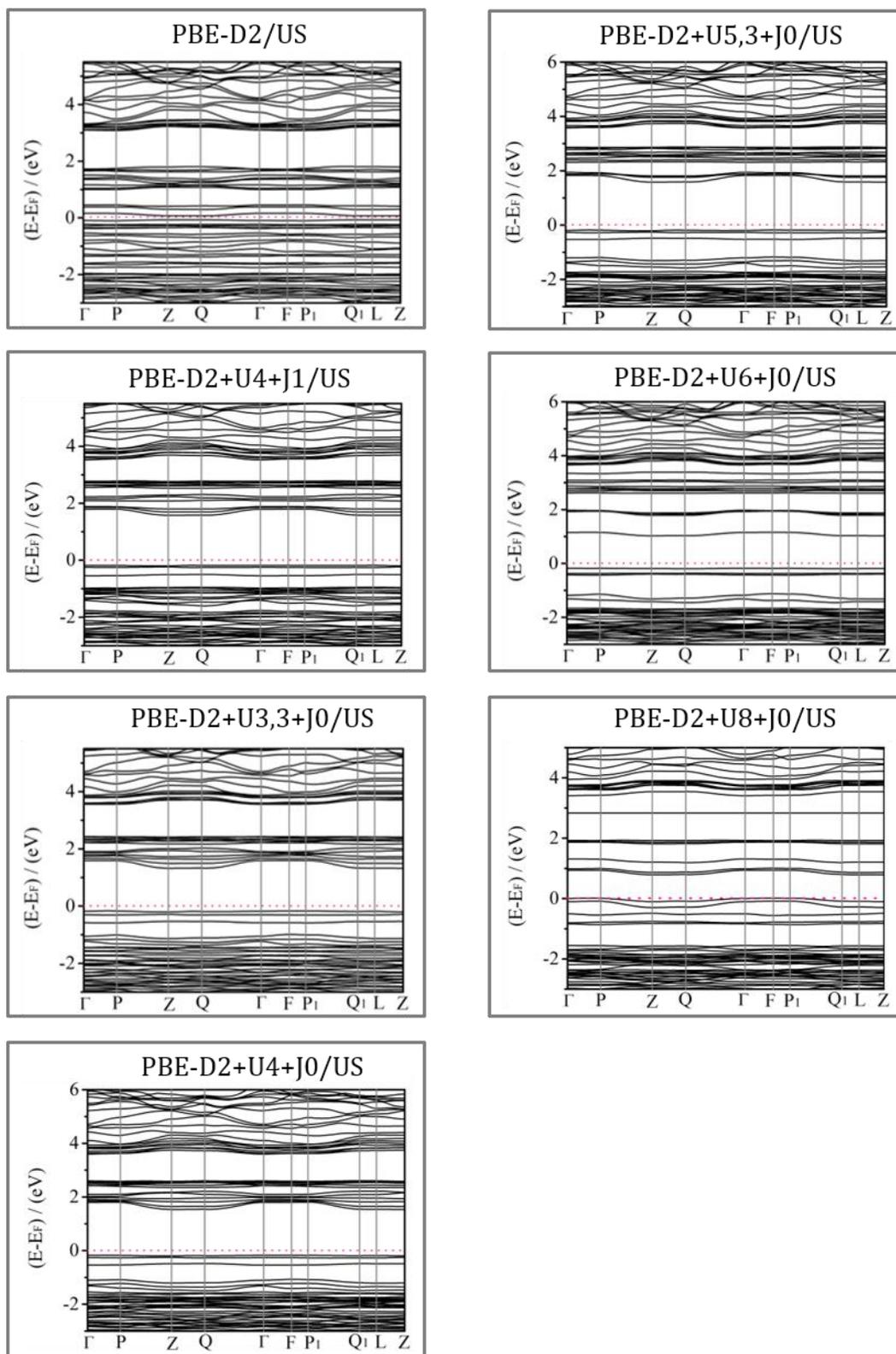


Figura C.3. Estruturas eletrônicas de bandas para a rede metalorgânica Co_2DOBDC obtidas com o funcional de troca e correlação PBE. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

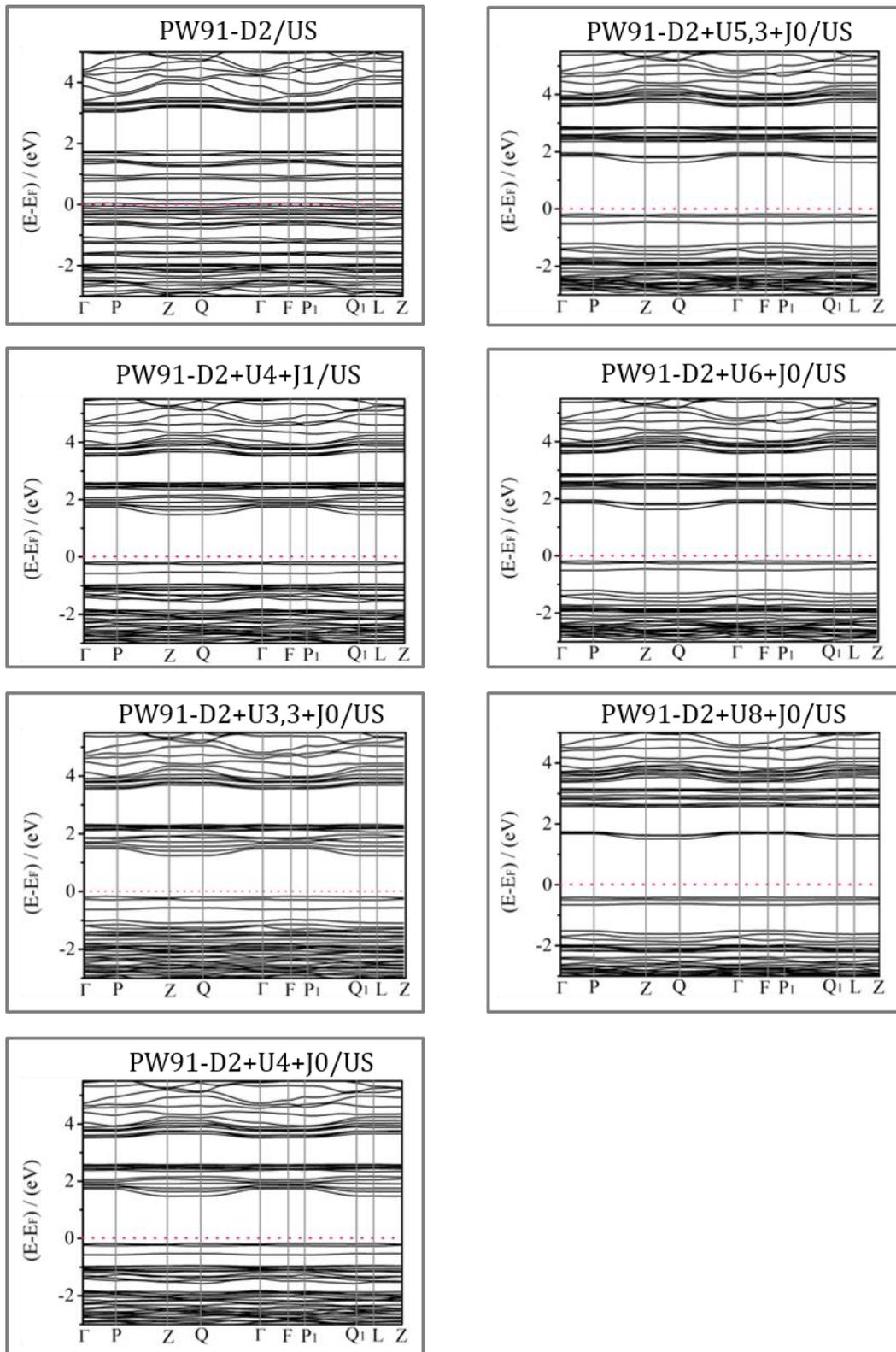


Figura C.4. Estruturas eletrônicas de bandas para a rede metalorgânica Co₂DOBDC obtidas com o funcional de troca e correlação PW91. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

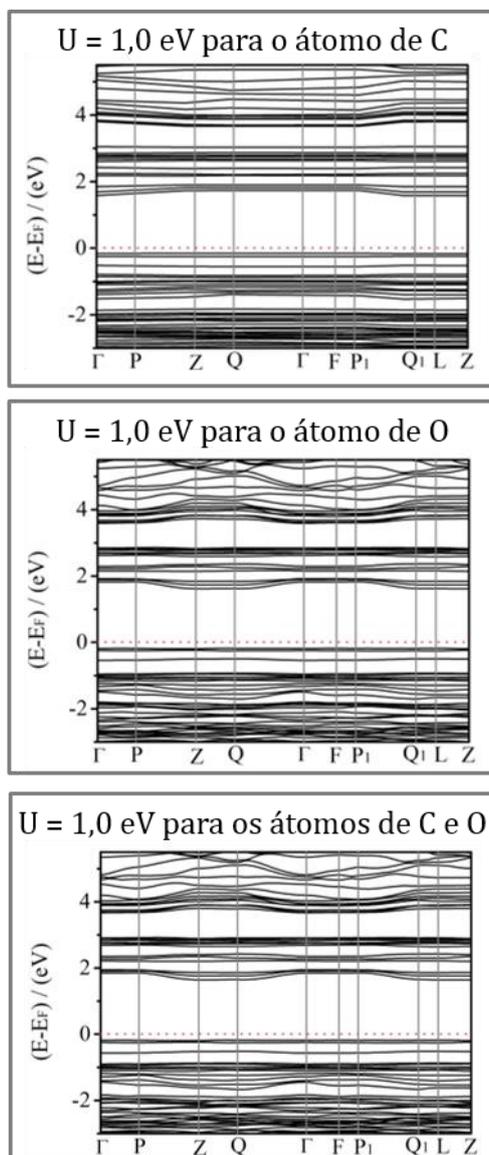


Figura C.5. Estruturas eletrônicas de bandas para a rede metalorgânica Co₂DOBDC obtidas ao nível teórico PBE-D2+U4+J1/US incluindo parâmetros de Hubbard para os átomos de carbono e oxigênio. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

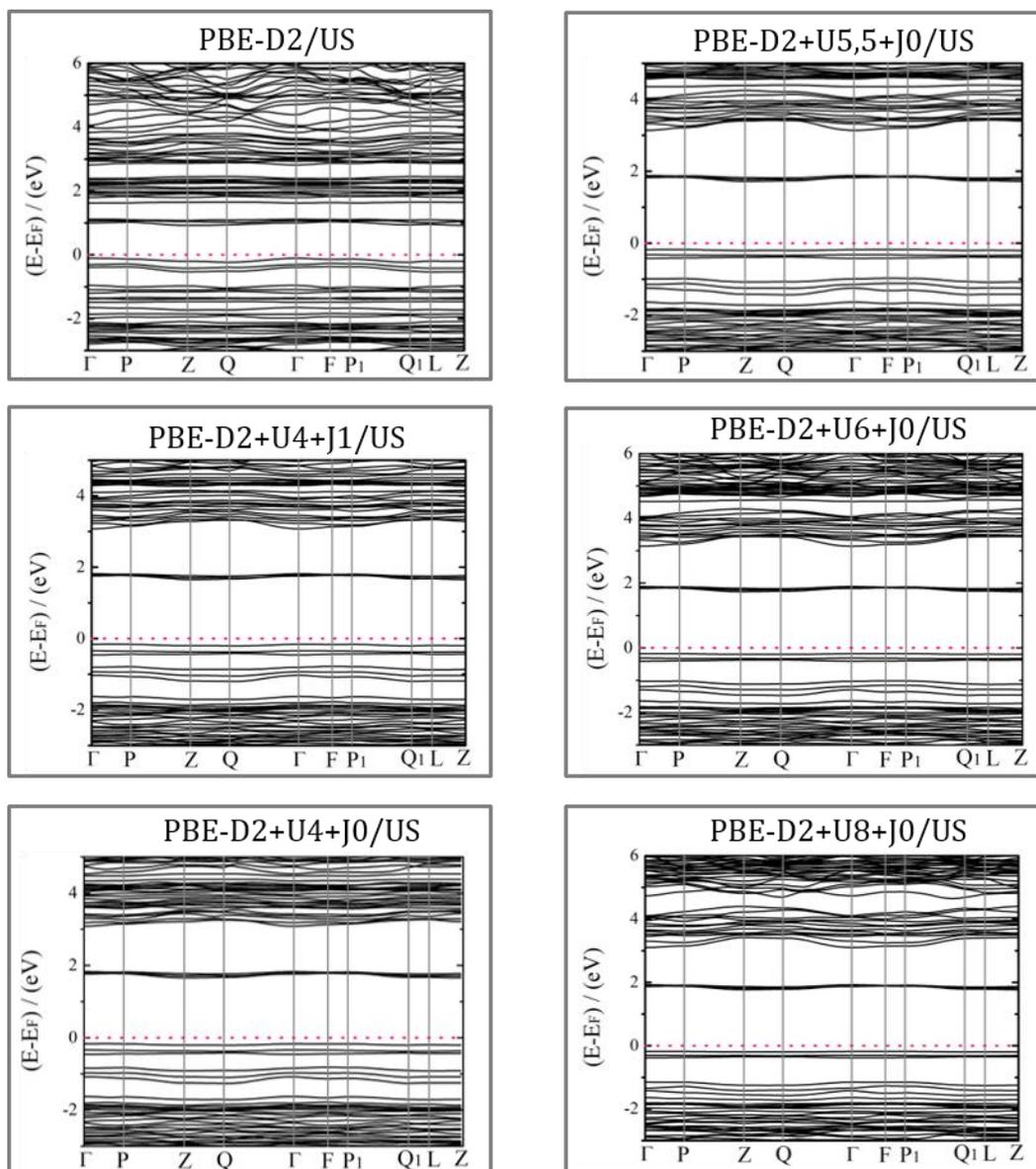


Figura C.6. Estruturas eletrônicas de bandas para a rede metalorgânica Mn₂DOBDC obtidas com o funcional de troca e correlação PBE. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

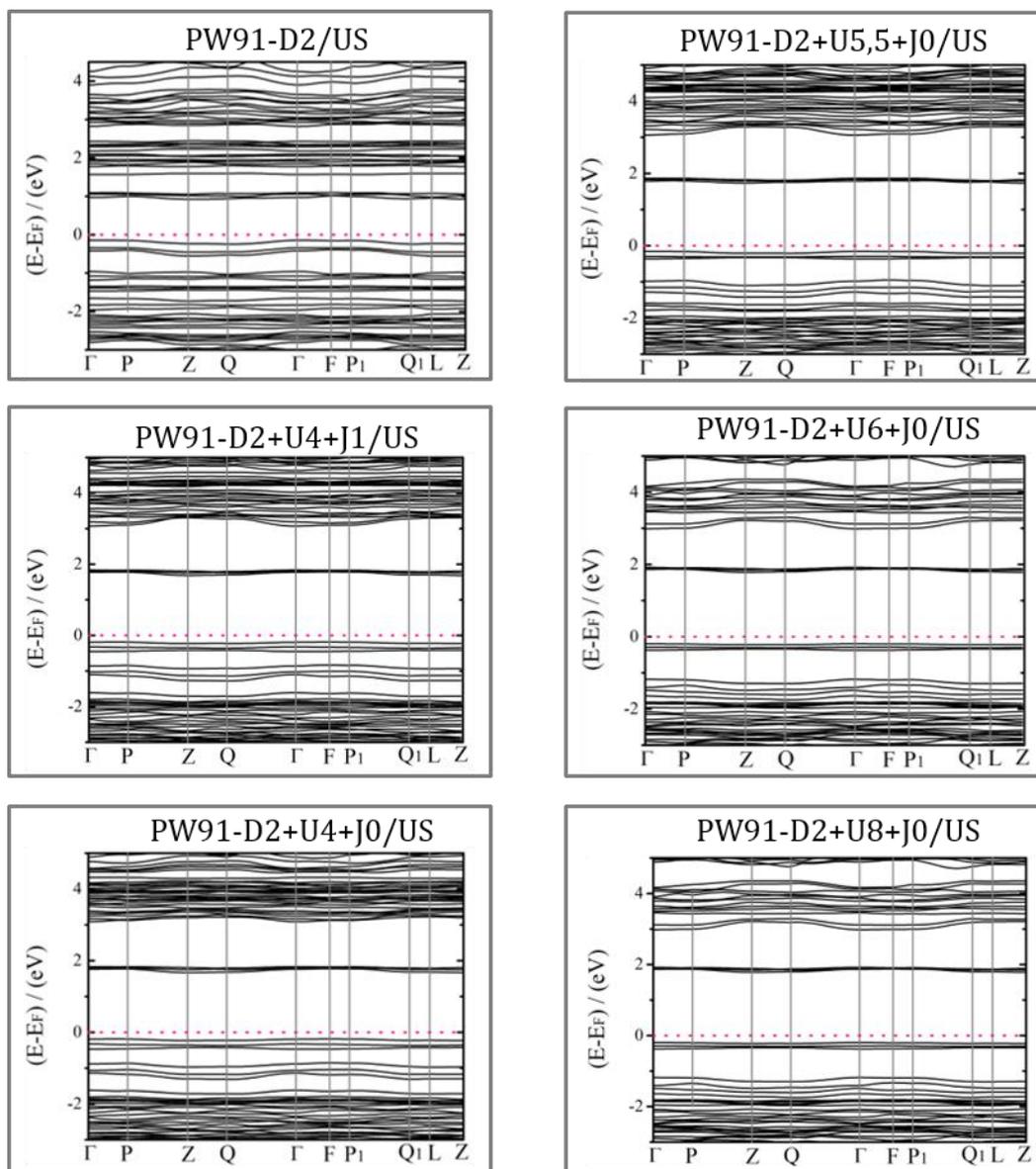


Figura C.7. Estruturas eletrônicas de bandas para a rede metalorgânica Mn_2DOBDC obtidas com o funcional de troca e correlação PW91. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

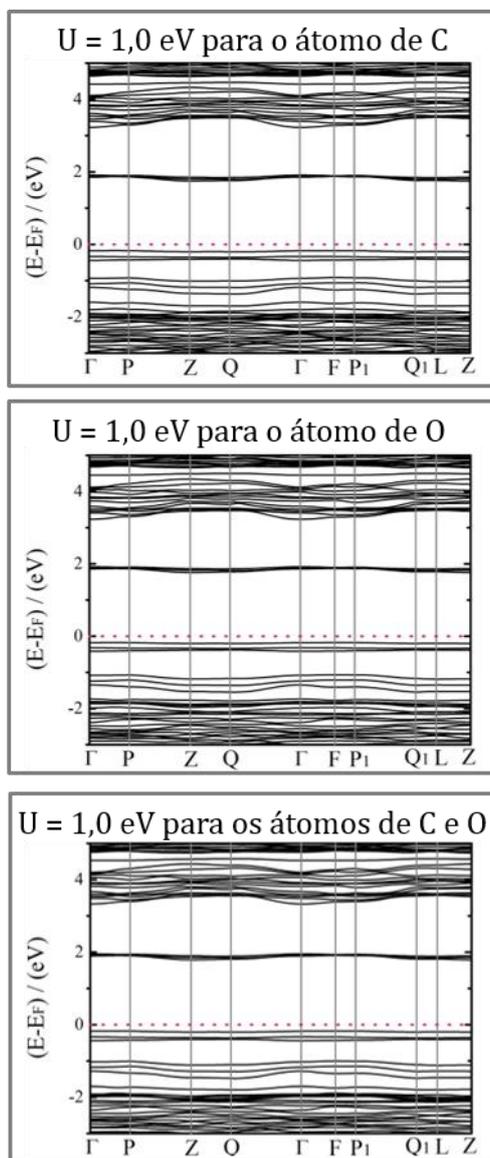


Figura C.8. Estruturas eletrônicas de bandas para a rede metalorgânica Mn_2DOBDC obtidas ao nível teórico PBE-D2+U4+J1/US incluindo parâmetros de Hubbard para os átomos de carbono e oxigênio. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

Tabela C.1. Valores de *Band gap* direto no ponto Γ das redes metalorgânicas M_2 DOBDC (M = Mg, Co ou Mn).

MOF	<i>Band Gap</i> / eV	Metodo	Trabalho
Mg ₂ DOBDC	2,10 (1,9) ^(a)	PBE-D2/US	Este Trabalho
	1,48 (-28,2)	PW91-D2/US	Este Trabalho
	2,10 (1,9)	PBE/US	Este Trabalho
	2,06	PBE/PAW	Lee <i>et al.</i> ^[244]
Co ₂ DOBDC	0,26 (-87,1)	PBE-D2/US	Este Trabalho
	1,97 (-2,5)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	1,78 (-11,9)	PBE-D2+U3,3+J0/US	Este Trabalho
	1,71 (-15,4)	PBE-D2+U4+J0/US	Este Trabalho
	2,02 (0,0)	PBE-D2+U5,3+J0/US	Este Trabalho
	1,34 (-33,7)	PBE-D2+U6+J0/US	Este Trabalho
	0,94 (-53,5)	PBE-D2+U8+J0/US	Este Trabalho
	0,00 (100,0)	PW91-D2/US	Este Trabalho
	1,93 (-4,5)	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	1,69 (-16,3)	PW91-D2+U3,3+J0/US	Este Trabalho
	1,88 (-6,9)	PW91-D2+U4+J0/US	Este Trabalho
	1,96 (-3,0)	PW91-D2+U5,3+J0/US	Este Trabalho
	2,02 (0,0)	PW91-D2+U6+J0/US	Este Trabalho
	2,09 (3,5)	PW91-D2+U8+J0/US	Este Trabalho
	1,85 (-8,4)	PBE+U3,3+J0/PAW	Lee <i>et al.</i> ^[244]
2,02	DR-UV-VIS ^(b)	Botas <i>et al.</i> ^[305]	
Mn ₂ DOBDC	1,10 (-46,1)	PBE-D2/US	Este Trabalho
	1,92 (-5,9)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	1,94 (-4,9)	PBE-D2+U4+J0/US	Este Trabalho
	2,00 (-2,0)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
	2,00 (2,0)	PBE-D2+U6+J0/US	Este Trabalho
	2,04 (0,0)	PBE-D2+U8+J0/US	Este Trabalho
	1,11 (-45,6)	PW91-D2/US	Este Trabalho
	1,96 (-3,9)	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	1,95 (-4,4)	PW91-D2+U4+J0/US	Este Trabalho
	1,95 (-4,4)	PW91-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
	2,07 (1,5)	PW91-D2+U6+J0/US	Este Trabalho
	2,06 (1,0)	PW91-D2+U8+J0/US	Este Trabalho
2,04	PBE+U4/PAW	Lee <i>et al.</i> ^[244]	

(a) Os dados entre parênteses correspondem às diferenças percentuais em relação ao dado em negrito da coluna, considerando a mesma MOF. (b) Espectroscopia UV-VIS de Reflectância Difusa (do inglês: *Diffuse Reflectance UV-VIS Spectroscopy* – DR-UV-VIS).

Os dados estruturais e eletrônicos das redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Co ou Mn) obtidos aos níveis PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+U0/US com a inclusão de parâmetros de Hubbard para os átomos de carbono e oxigênio são dados na Tabela C2.

Table C.2. Parâmetros de rede,^(a) comprimentos de ligação,^(b) ângulos^(c) e *band gaps* para as redes metalorgânicas M₂DOBDC (M = Co ou Mn) obtidos aos níveis PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+U0/US com a inclusão de parâmetros de Hubbard para os átomos de carbono e oxigênio.

MOF	Parâmetros de rede		Comprimento de ligação		Ângulo	<i>Band Gaps</i> / eV	Parâmetros de Hubbard para os átomos de C e/ou O	Método	Trabalho
	<i>a</i> = <i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	M-O _{eq} / Å	M-O _{ax} / Å	M-O-M / °				
Co ₂ DOBDC	26,092 (0,7)	6,738 (-1,2)	2,040	2,167 (4,8)	92,4 (1,0)	1,91 (-5,4)	U = 1,0 eV para o átomo de C	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	26,161 (1,0)	6,829 (0,2)	2,043	2,123 (2,7)	92,3 (0,9)	2,02 (0,0)	U = 1,0 eV para o átomo de O	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	26,095 (0,7)	6,813 (-0,1)	2,047	2,122 (2,7)	92,1 (0,7)	2,09 (3,5)	U = 1,0 eV para os átomos de C e O	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	25,906	6,817	–	2,067	91,5	–	–	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[36]
	–	–	–	–	–	2,02	–	DR-UV-VIS ^(a)	Botas <i>et al.</i> ^[305]
Mn ₂ DOBDC	26,501 (1,0)	7,046 (0,2)	2,148	2,256	92,2 (1,3)	2,03 (-0,5)	U = 1,0 eV para o átomo de C	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
	26,533 (1,2)	7,096 (0,9)	2,149	2,231	91,9 (1,0)	2,03 (-0,5)	U = 1,0 eV para o átomo de O	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
	26,478 (0,9)	7,059 (0,3)	2,146	2,244	90,0 (-1,1)	2,09 (2,5)	U = 1,0 eV para os átomos de C e O	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
	26,230	7,035	–	–	91,0	–	–	XRPD	Zhou <i>et al.</i> ^[47]
	–	–	–	–	–	2,04	–	PBE+U4/PAW	Lee, <i>et al.</i> ^[244]

(a) Os parâmetros de rede são dados no grupo especial R-3. Os dados entre parênteses correspondem à diferença percentual em relação ao dado em negrito da mesma coluna, considerando a mesma MOF.

(b) Os comprimentos de ligação M-O_{eq} e M-O_{ax} correspondem a, respectivamente, distâncias médias entre os cátions metálicos e o átomo de oxigênio em posições equatorial e axial. (c) O ângulo M-O-M é o ângulo médio considerando um cátion metálico, um átomo de oxigênio e outro cátion metálico da mesma haste.

Apêndice D: Dados das redes metalorgânicas M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) com e sem inclusão de orbitais *d* para os átomos de enxofre

A expansão do octeto é frequentemente descrita para os átomos de enxofre.^[304] Por isso, dois pseudopotenciais do tipo US do PBE foram avaliados para os cálculos deste elemento nos materiais M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn). Um dos pseudopotenciais é da biblioteca GBRV^[292] (configuração de valência: 3s² 3p⁴) e o outro da biblioteca SSSP^[293] (configuração de valência: 3s² 3p⁴ 3d²). Contudo, não foram observadas diferenças significativas entre os dados obtidos com ambos os pseudopotenciais (Tabelas D.1 a D.21 e Figuras D.1 a D.7). Os cálculos realizados com o funcional da biblioteca SSSP recebem o sufixo *Sd* na designação do nível teórico.

Tabela D.1. Distâncias para a medida do diâmetro dos canais das MOFs.

MOF	Nível Teórico	Distância / Å		
		d _{M-M}	d _{O-O}	d _{S-S}
Mg ₂ DOBDC	PBE-D2/US	16,049	16,443	–
Mg ₂ DSBDC	PBE-D2/US	16,028	–	12,723
Mg ₂ DSBDC	PBE-D2/US <i>Sd</i>	16,019	–	12,714
Co ₂ DOBDC	PBE-D2+U4+J1/US	15,988	16,398	–
Co ₂ DSBDC	PBE-D2+U4+J1/US	16,176	–	13,285
Co ₂ DSBDC	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>	16,496	–	13,284
Mn ₂ DOBDC	PBE-D2+U5,5+J0/US	16,052	16,447	–
Mn ₂ DSBDC	PBE-D2+U5,5+J0/US	16,790	–	13,909
Mn ₂ DSBDC	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>	16,947	–	13,681

Tabela D.2. Parâmetros de rede para as M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) na célula unitária convencional (grupo espacial R-3).

MOF	Parâmetros de rede		Método
	<i>a</i> = <i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	
Mg ₂ DSBDC	25,730	7,261	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	25,716	7,259	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	26,105	7,165	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	26,102	7,169	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	27,211 (1,2) ^(a)	7,463 (-3,6)	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	26,935 (0,2)	7,468 (3,5)	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	26,878	7,742	XRD (Sun <i>et al.</i>)

(a) Os dados entre parêntese correspondem à diferença percentual em relação ao dado de Sun *et al.*^[274] em negrito.

Tabela D.3. Parâmetros de rede para as M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) na célula unitária primitiva (grupo espacial P-3).

MOF	Parâmetros de rede		Método
	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> / Å	$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$	
Mg ₂ DSBDC	15,051	117,5	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	15,043	117,5	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	15,258	117,6	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	15,257	117,6	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	15,907	117,6	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	15,750	117,6	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.4. Parâmetros de rede para as redes metalorgânicas M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) Supercélula.

MOF	Parâmetros de rede				Método
	$a = b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha = \beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	
Mg ₂ DSBDC	15,620	30,141	58,7	110,8	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	15,613	30,128	58,7	110,8	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	15,065	30,177	62,6	117,4	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	15,040	30,105	62,5	117,5	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	15,684	30,182	58,6	110,3	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	15,684	30,182	58,6	110,3	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.5. Comprimentos de ligação e ângulos das redes metalorgânicas M₂DSBDC.

MOF	Comprimento de ligação / Å							Ângulo / °		Célula Unitária	Método
	M-O _{eq}	M-O _{ax}	M-S	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -S	<M-O-M	<M-S-M		
Mg ₂ DSBDC	2,050	2,061	2,490	1,409	1,494	1,278	1,779	94,4	74,8	PC	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	2,049	2,061	2,490	1,409	1,494	1,278	1,775	94,4	74,7	PC	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Mg ₂ DSBDC	2,050	2,061	2,490	1,409	1,494	1,278	1,779	94,4	74,8	SC	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	2,490	2,061	2,490	1,409	1,494	1,278	1,775	94,4	74,7	SC	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	2,083	2,159	2,393	1,402	1,492	1,279	1,771	89,9	78,1	PC	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	2,079	2,153	2,394	1,410	1,492	1,279	1,768	90,5	78,7	PC	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	2,096	2,128	2,392	1,408	1,495	1,278	1,777	91,0	79,1	SC	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	2,094	2,137	2,392	1,408	1,495	1,278	1,775	90,9	78,9	SC	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	2,202	2,212	2,518	1,409	1,498	1,276	1,777	91,0	78,3	PC	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	2,207	2,213	2,519	1,409	1,497	1,276	1,775	91,1	78,4	PC	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	2,210	2,228	2,526	1,408	1,500	1,276	1,784	90,9	78,3	SC	PBE-D2+U5,5+J0/US
	(1,0) ^(a)	(-0,5)	(-4,0)	(0,6)	(-0,3)	(0,9)	(1,0)	(-4,4)	(-3,6)		
Mn ₂ DSBDC	2,210	2,228	2,524	1,408	1,499	1,276	1,780	90,4	78,3	SC	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>
	(1,0)	(-0,5)	(-4,1)	(0,6)	(-0,3)	(0,9)	(0,7)	(-4,9)	(-3,6)		
Mn ₂ DSBDC	2,188	2,240	2,631	1,400	1,504	1,265	1,767	95,1	81,2	—	XRD (Sun <i>et al.</i> ^[275])

(a) Os dados entre parêntese correspondem à diferença percentual em relação ao dado de Sun *et al.*^[275] em negrito.

Tabela D.6. Valores de *Band gap* direto $\Gamma \rightarrow \Gamma$ das redes metalorgânicas M_2DSBDC .

MOF	<i>Band Gap</i> / eV	Método
Mg ₂ DSBDC	2,15	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	2,15	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	1,73	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	1,71	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	2,00	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	2,01	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	2,60	Sun <i>et al.</i> ^[275]

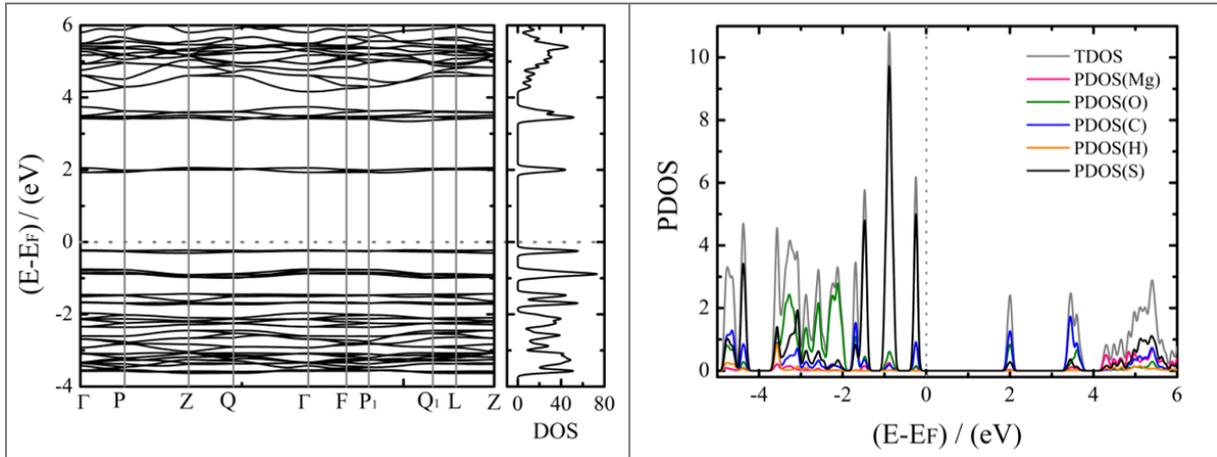


Figura D.1. Estrutura de bandas, DOS (esquerda) e PDOS (direita) para a rede metalorgânica Mg₂DSBDC ao nível teórico PBE-D2/US. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

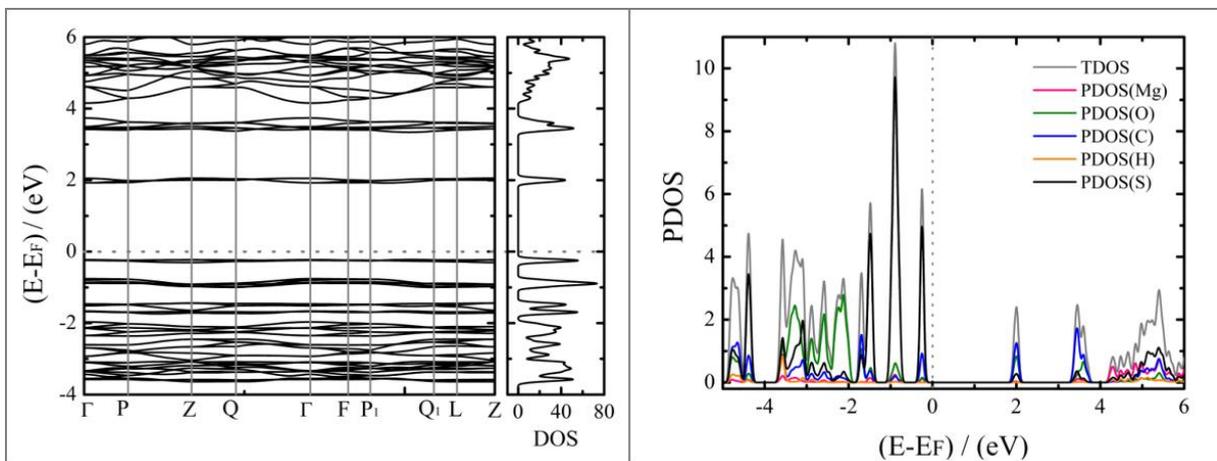


Figura D.2. Estrutura de bandas, DOS (esquerda) e PDOS (direita) para a rede metalorgânica Mg₂DSBDC ao nível teórico PBE-D2/US *Sd*. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

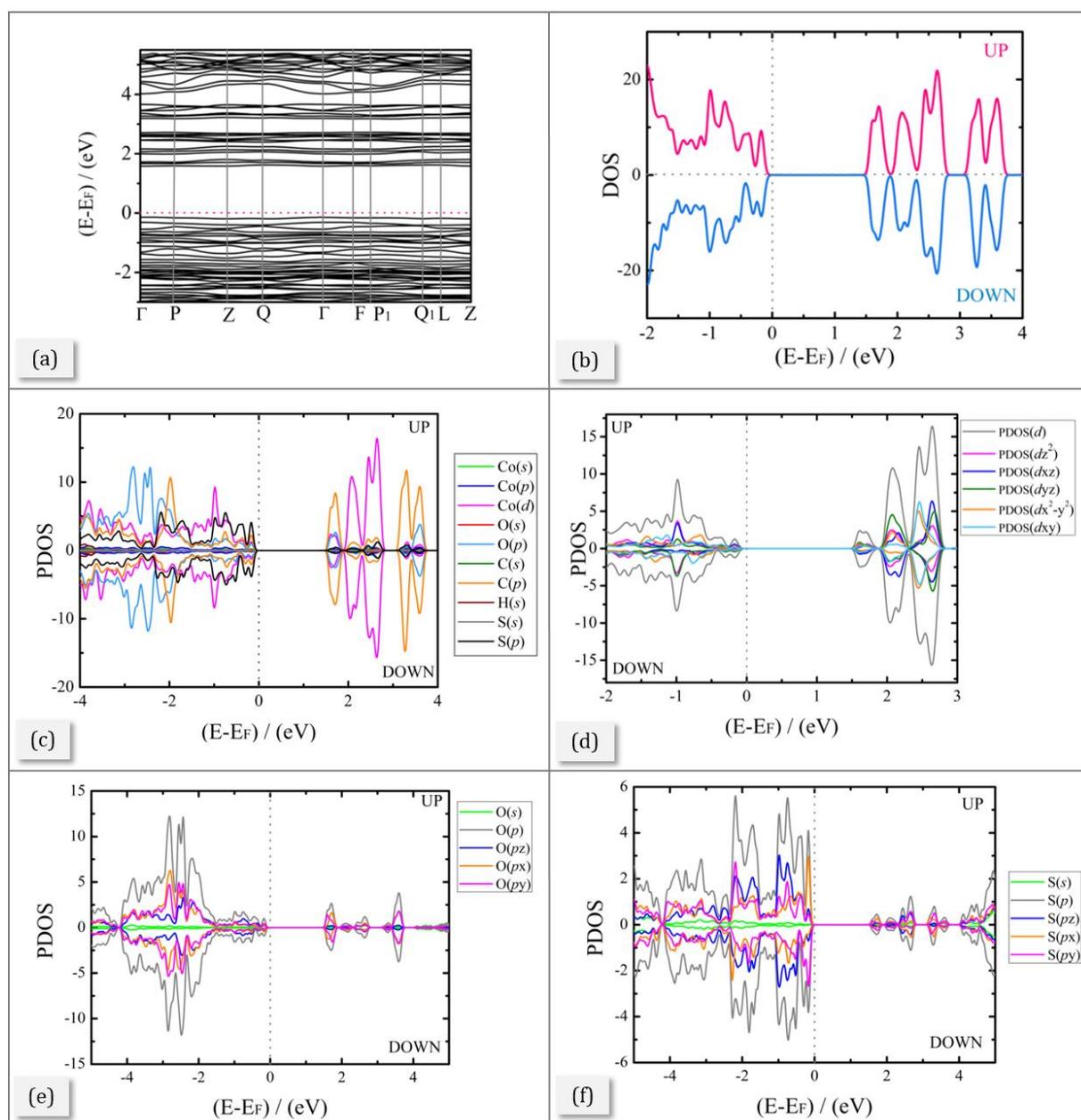


Figura D.3. Estrutura de bandas (a), DOS (b) e PDOS ((c) a (f)) para a rede metalorgânica Co₂DSBDC ao nível PBE-D2+U4+J1/US. (b) DOS e (c) PDOS para todos os átomos da estrutura cristalina; (d) PDOS dos orbitais *d* dos átomos de cobalto; (e) PDOS dos orbitais dos átomos de oxigênio e (f) PDOS dos orbitais dos átomos de enxofre. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

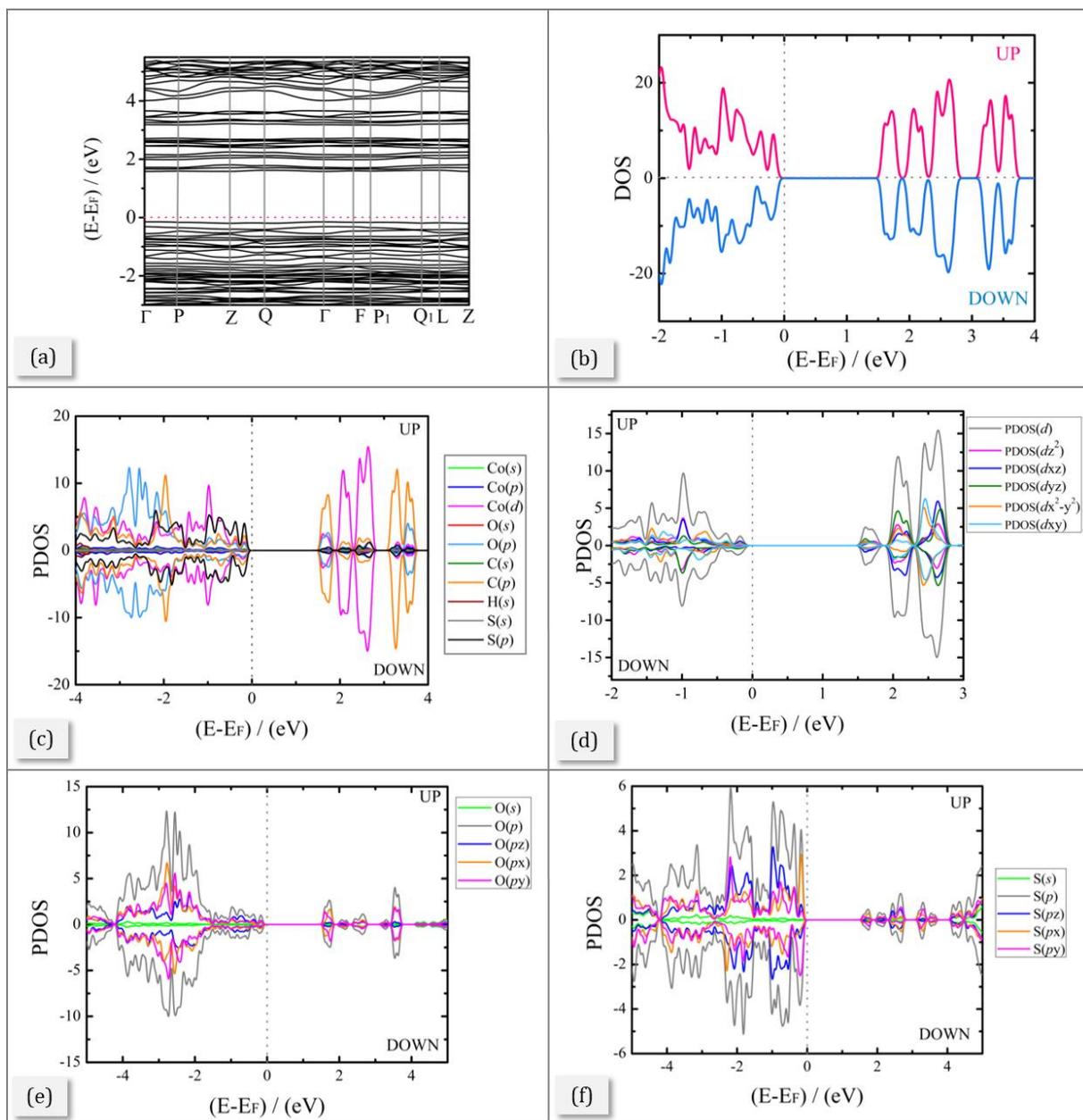


Figura D.4. Estrutura de bandas (a), DOS (b) e PDOS ((c) a (f)) para a rede metalorgânica Co₂DSBDC ao nível PBE-D2+U4+J1/US *Sd*. (b) DOS e (c) PDOS para todos os átomos da estrutura cristalina; (d) PDOS dos orbitais *d* dos átomos de cobalto; (e) PDOS dos orbitais dos átomos de oxigênio e (f) PDOS dos orbitais dos átomos de enxofre. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

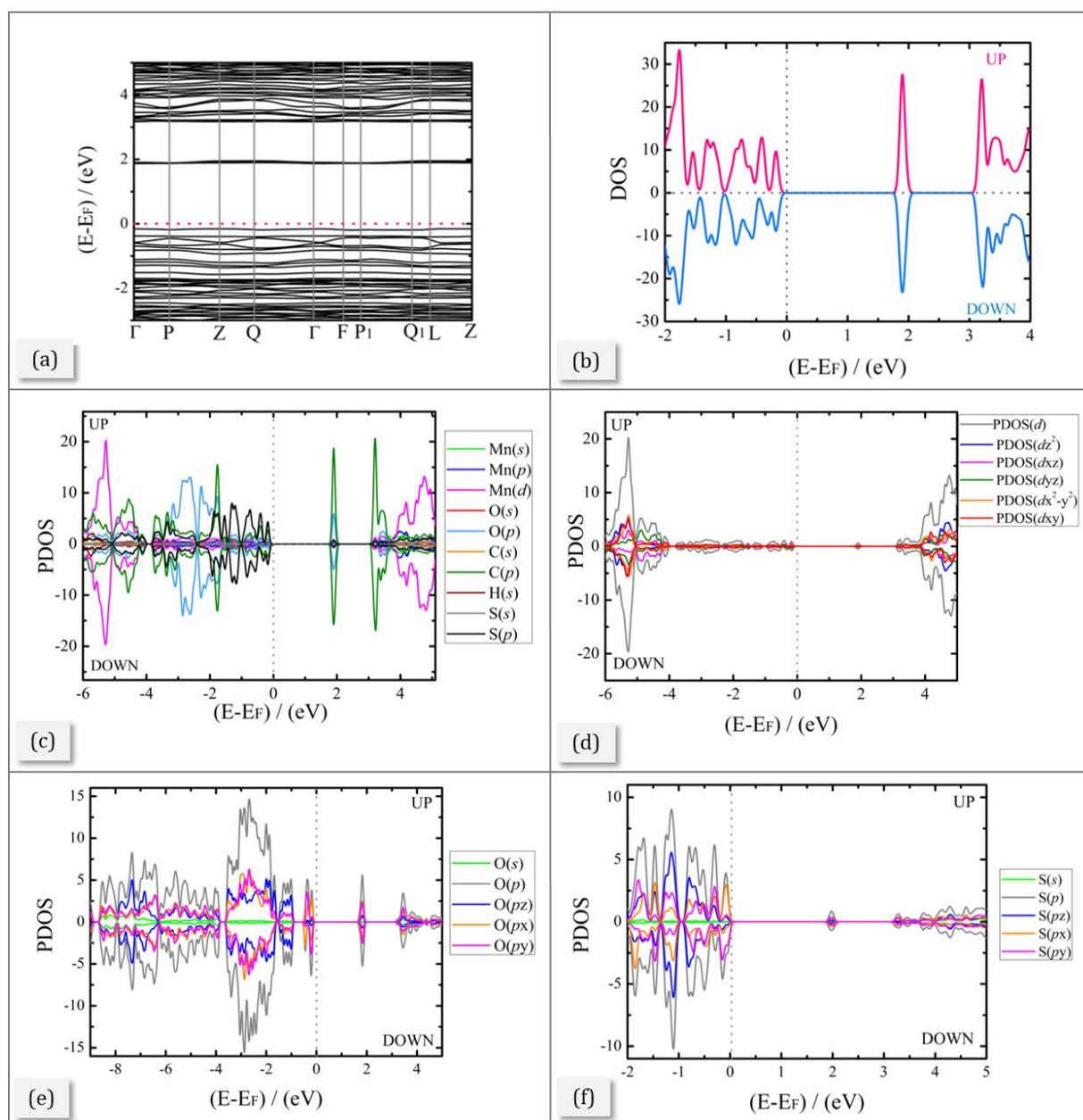


Figura D.5. Estrutura de bandas (a), DOS (b) e PDOS ((c) a (f)) para a rede metalorgânica Mn₂DSBDC ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US. (b) DOS e (c) PDOS para todos os átomos da estrutura cristalina; (d) PDOS dos orbitais *d* dos átomos de manganês; (e) PDOS dos orbitais dos átomos de oxigênio e (f) PDOS dos orbitais dos átomos de enxofre. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

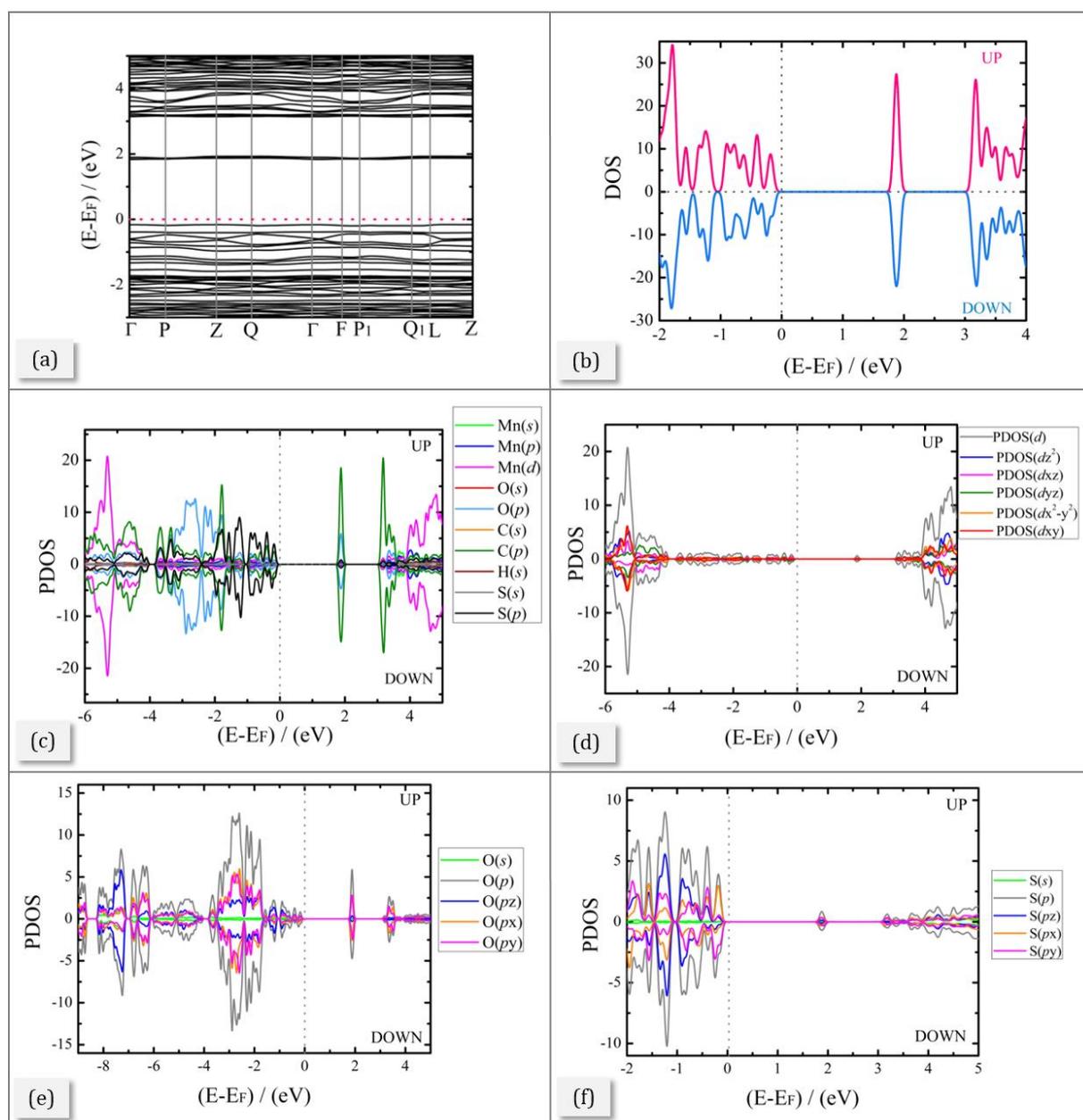


Figura D.6. Estrutura de bandas (a), DOS (b) e PDOS ((c) a (f)) para a rede metalorgânica Mn₂DSBDC ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US *Sd*. (b) DOS e (c) PDOS para todos os átomos da estrutura cristalina; (d) PDOS dos orbitais *d* dos átomos de manganês; (e) PDOS dos orbitais dos átomos de oxigênio e (f) PDOS dos orbitais dos átomos de enxofre. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

Tabela D.7. Cálculo da transferência de carga pelo parâmetro I_c para as MOFs M₂DSBDC.

MOF	I_c	Nível Teórico
Mg ₂ DSBDC	0,44	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	0,44	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	0,38	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	0,39	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	0,40	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	0,41	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

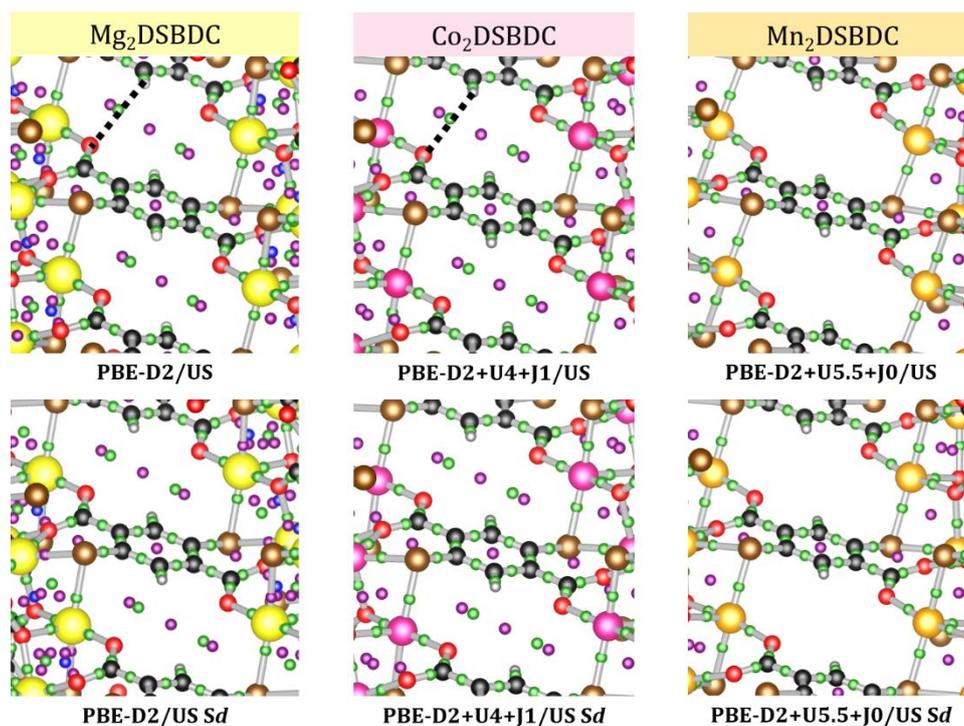


Figura D.7. Pontos críticos para as MOFs M_2 DSBDC. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), enxofre (marrom), magnésio (amarelo), cobalto (rosa), manganês (laranja) e hidrogênio (cinza). Legenda de pontos críticos: Ponto Crítico de Ligação (verde) e Ponto Crítico de Anel (violeta).

Tabela D.8. Distâncias relacionadas às interações $C_{ar}-H \cdots O_{carb}$ nas MOFs M_2 DSBDC.

MOF	Nível teórico	$C_{ar} \cdots O_{carb}$	$H \cdots O_{carb}$
Mg_2 DSBDC	PBE-D2/US	3,565	2,863
Mg_2 DSBDC	PBE-D2/US <i>Sd</i>	3,560	2,858
Co_2 DSBDC	PBE-D2+U4+J1/US	3,449	2,727
Co_2 DSBDC	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>	3,449	2,726
Mn_2 DSBDC	PBE-D2+U5,5+J0/US	3,934	3,271
Mn_2 DSBDC	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>	3,844	3,154

Tabela D.9. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e de seu Laplaciano ($\nabla^2 \rho_{BCP}$) para alguns pontos críticos de ligação presentes na rede metalorgânica Mg_2 DSBDC. Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos. Os dados foram obtidos ao nível PBE-D2/US.

Ligação	ρ_{BCP} / (u.a.)	$\nabla^2 \rho_{BCP}$ / (u.a.)	ELF
Mg- O_{eq}	0,0416	0,2618	0,00
Mg- O_{ax}	0,0410	0,2237	0,00
$C_{ar}-C_{ar}$	0,2986	-1,0008	0,93
$C_{ar}-C_{carb}$	0,2681	-0,7546	0,93
$C_{carb}-O_{carb}$	0,3480	-3,3020	0,85
$C_{ar}-S$	0,1901	-0,2657	0,93
Mg-S	0,0340	0,1490	0,20
$C_{ar}-H \cdots O_{carb}$	0,0043	0,0134	0,01

Tabela D.10. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e de seu laplaciano ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) para alguns pontos críticos de ligação presentes na rede metalorgânica Mg_2DSBDC . Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos. Os dados foram obtidos ao nível PBE-D2/US *Sd*.

Ligação	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	ELF
Mg-O _{eq}	0,0417	0,2860	0,00
Mg-O _{ax}	0,0412	0,1275	0,00
C _{ar} -C _{ar}	0,2986	-0,9331	0,93
C _{ar} -C _{carb}	0,2685	-0,7258	0,93
C _{carb} -O _{carb}	0,3479	-0,4868	0,85
C _{ar} -S	0,1913	-0,3060	0,93
Mg-S	0,0322	-0,2501	0,20
C _{ar} -H...O _{carb}	0,0043	0,1661	0,01

Tabela D.11. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e de seu laplaciano ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) para alguns pontos críticos de ligação presentes na rede metalorgânica Co_2DSBDC . Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos. Os dados foram obtidos ao nível PBE-D2+U4+J1/US.

Ligação	$\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	ELF
Co-O _{eq}	0,0666	0,3204	0,00
Co-O _{ax}	0,0547	0,2556	0,00
C _{ar} -C _{ar}	0,2975	-0,9655	0,93
C _{ar} -C _{carb}	0,2679	-0,7531	0,93
C _{carb} -O _{carb}	0,3541	-0,3773	0,85
C _{ar} -S	0,1942	-0,3830	0,93
Co-S	0,0652	0,0960	0,20
C _{ar} -H...O _{carb}	0,0055	-0,0003	0,01

Tabela D.12. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e de seu laplaciano ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) para alguns pontos críticos de ligação presentes na rede metalorgânica Co_2DSBDC . Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos. Os dados foram obtidos ao nível PBE-D2+U4+J1/US *Sd*.

Ligação	$\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	ELF
Co-O _{eq}	0,0664	0,3052	0,00
Co-O _{ax}	0,0538	0,2314	0,00
C _{ar} -C _{ar}	0,2973	-0,9606	0,93
C _{ar} -C _{carb}	0,2683	-0,8052	0,93
C _{carb} -O _{carb}	0,3534	-0,3249	0,85
C _{ar} -S	0,1958	-0,4486	0,93
Co-S	0,0661	0,1175	0,20
C _{ar} -H...O _{carb}	0,0055	-0,0001	0,01

Tabela D.13. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e de seu laplaciano ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) para alguns pontos críticos de ligação presentes na rede metalorgânica Mn_2DSBDC . Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos. Os dados foram obtidos ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US.

Ligação	$\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	ELF
Mn-O _{eq}	0,0524	0,2327	0,00
Mn-O _{ax}	0,0518	0,2225	0,00
C _{ar} -C _{ar}	0,2982	-0,9797	0,93
C _{ar} -C _{carb}	0,2854	-0,1224	0,93
C _{carb} -O _{carb}	0,3536	-0,6315	0,85
C _{ar} -S	0,1914	-0,2961	0,93
Mn-S	0,0533	0,1027	0,20

Tabela D.14. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e de seu laplaciano ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) para alguns pontos críticos de ligação presentes na rede metalorgânica Mn_2DSBDC . Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos. Os dados foram obtidos ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US *Sd*.

Ligação	$\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / (\text{u.a.})$	ELF
Mn-O _{eq}	0,0526	0,2263	0,00
Mn-O _{ax}	0,0519	0,2139	0,00
C _{ar} -C _{ar}	0,2980	-0,9619	0,93
C _{ar} -C _{carb}	0,2666	-0,7630	0,93
C _{carb} -O _{carb}	0,3750	-0,4411	0,85
C _{ar} -S	0,1923	-0,3773	0,93
Mn-S	0,0536	0,1178	0,20

Tabela D.15. Cargas de Bader dos cátions metálicos e dos átomos de oxigênio e enxofre das redes metalorgânicas M_2DSBDC (M = Mg, Co ou Mn).

MOF	Carga de Bader / u.a.			Método
	M	O	S	
Mg ₂ DSBDC	+1,71	-1,86	-0,62	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	+1,71	-1,87	-0,58	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	+1,23	-1,77	-0,38	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	+1,23	-1,77	-0,36	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	+1,43	-1,82	-0,48	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	+1,43	-1,82	-0,47	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.16. Parâmetros de rede para as M_2DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) na célula unitária convencional (grupo espacial R-3) após a adsorção de uma molécula de água por célula unitária primitiva.

MOF	Parâmetros de rede		Método
	$a = b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	
Mg ₂ DSBDC	26,716	7,252	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	26,722	7,249	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	26,616	7,181	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	26,225	7,191	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	26,910	7,463	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	26,885	7,466	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.17. Parâmetros de rede para as M_2DSBDC (M = Mg, Co ou Mn) na célula unitária primitiva (grupo espacial P-3) após a adsorção de uma molécula de água por célula unitária primitiva.

MOF	Parâmetros de rede		Método
	$a = b = c / \text{Å}$	$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$	
Mg ₂ DSBDC	15,424	117,6	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	15,427	117,6	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	15,358	117,6	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	15,255	117,6	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	15,558	117,5	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	15,547	117,5	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.18. Comprimentos de ligação e ângulos das M₂DSBDC após a adsorção de uma molécula de água por célula unitária primitiva.

MOF	Comprimento de ligação / Å							Célula Unitária	Método
	M-O _{eq}	M _w -O _{eq}	M-S _{eq}	M _w -S _{eq}	M-O _{ax}	M _w -O _{ax}	M _w -O _w		
Mg ₂ DSBDC	2,035	2,052	2,498	2,553	2,065	2,163	2,120	PC	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	2,048	2,039	2,498	2,552	2,066	2,166	2,121	PC	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	2,079	2,086	2,440	2,440	2,144	2,219	2,214	PC	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	2,082	2,084	2,439	2,444	2,149	2,239	2,219	PC	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	2,198	2,215	2,529	2,577	2,214	2,308	2,302	PC	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	2,197	2,216	2,529	2,582	2,216	2,304	2,308	PC	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.19. Comprimentos de ligação e ângulos das M₂DSBDC após a adsorção de uma molécula de água por célula unitária primitiva.

MOF	Comprimento de ligação / Å				Ângulo / °		Célula Unitária	Método
	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -S	<M-O-M	<M-S-M		
Mg ₂ DSBDC	1,411	1,493	1,277	1,771	94,3	75,4	PC	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC	1,411	1,492	1,278	1,767	94,3	75,4	PC	PBE-D2/US <i>Sd</i>
Co ₂ DSBDC	1,410	1,494	1,277	1,769	91,9	80,6	PC	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC	1,410	1,492	1,278	1,766	91,9	80,5	PC	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
Mn ₂ DSBDC	1,410	1,498	1,275	1,775	91,4	79,1	PC	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC	1,410	1,498	1,275	1,772	91,5	79,1	PC	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.20. Energia de adsorção da água (ΔE_{ads}) nas $M_2\text{DSBDC}$. Para o cálculo de ΔE_{ads} foi utilizada uma molécula de água por célula unitária primitiva.

MOF	ΔE_{ads}	Método
$Mg_2\text{DSBDC}$	-27,3	PBE-D2/US
$Mg_2\text{DSBDC}$	-27,4	PBE-D2/US <i>Sd</i>
$Co_2\text{DSBDC}$	-14,8	PBE-D2+U4+J1/US
$Co_2\text{DSBDC}$	-14,0	PBE-D2+U4+J1/US <i>Sd</i>
$Mn_2\text{DSBDC}$	-16,1	PBE-D2+U5,5+J0/US
$Mn_2\text{DSBDC}$	-15,7	PBE-D2+U5,5+J0/US <i>Sd</i>

Tabela D.21. Variações da energia eletrônica (ΔE) de todas as etapas do mecanismo de cianossililação catalisada^(a) do formaldeído (*me*), do acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*) pela MOF $Mg_2\text{DSBDC}$ aos níveis teóricos PBE-D2/US (dados fora dos parênteses) e PBE-D2/US *Sd* (entre parênteses).

Etapa	Processo	$\Delta E / (\text{kcal mol}^{-1})$		
		<i>x = me</i>	<i>x = ac</i>	<i>x = bz</i>
I	$7 \rightarrow 10$	5,9 (5,9)	5,9 (5,9)	5,9 (5,9)
I-cat	$2-x + \text{catSMg} \rightarrow 3\text{-catSMg-}x$	-17,7 (-17,7)	-22,7 (-22,7)	-30,4 (-30,4)
II-cat	$3\text{-catSMg-}x + 10 \rightarrow 5\text{-catSMg-}x$	-40,4 (-40,0)	-28,1 (-29,1)	-19,8 (-19,7)
III-cat	$5\text{-catSMg-}x \rightarrow 6-x + \text{catSMg}$	20,6 (20,3)	17,8 (18,8)	21,9 (21,8)
Total ^(b)	$2-x + 7 \rightarrow 6-x$	-31,6 (-31,6)	-27,2 (-27,2)	-22,4 (-22,4)
IC-cat-II	$3\text{-catSMg-}x + 10 \rightarrow \text{IC-catSMg-}x$	-16,7 (-16,5)	-15,7 (-15,6)	-10,9 (-10,7)

(a) O mecanismo é esquematizado na Figura 6.2.3. (b) Corresponde à soma de todas as etapas do mecanismo catalisado (I+I-cat+II-cat+III-cat).

Apêndice E: Comparação das MOFs M₂DOBDC com as M₂DSBDC (M = Mg, Co ou Mn)

Os comprimentos de ligação e ângulos determinados pela simulação computacional tanto com a célula unitária primitiva quanto com a supercélula para as redes metalorgânicas M₂DEBDC são apresentados na Tabela E.1. Os dados desta tabela já foram apresentados em outras, que são: Tabela 4.4.2, 4.4.4, 4.4.5 e D.5. As PDOS e as ILDOS dos sólidos M₂DEBDC (M = Co ou Mn e E = O ou S) são dadas nas Figuras E.1 a E.4. Uma análise mais detalhada dos estados dos cátions metálicos e átomos de oxigênio (Figura E.5) é dada a seguir.

Tabela E.1. Comprimentos de ligação e ângulos encontrados nas redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S).

MOF	Comprimento de ligação / Å							Ângulo / °		Nível teórico	
	M-O _{eq}	M-O _{ax}	M-S	C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -O _{fen}	C _{ar} -S	<M-O-M		<M-S-M
Mg ₂ DOBDC (PC) ^(a)	2,034	2,028	–	1,412	1,483	1,279	1,347	–	91,7	–	PBE-D2/US
Mg ₂ DOBDC (SC) ^(b)	2,034	2,028	–	1,412	1,483	1,279	1,347	–	91,7	–	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC (PC)	2,050	2,061	2,490	1,409	1,494	1,278	–	1,779	94,4	74,8	PBE-D2/US
Mg ₂ DSBDC (SC)	2,050	2,061	2,490	1,409	1,494	1,278	–	1,779	94,4	74,8	PBE-D2/US
Co ₂ DOBDC (PC)	2,052	2,122	–	1,411	1,480	1,280	1,352	–	92,3	–	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DOBDC (SC)	2,051	2,121	–	1,410	1,483	1,279	1,351	–	92,4	–	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC (PC)	2,083	2,159	2,393	1,402	1,492	1,279	–	1,771	89,9	78,1	PBE-D2+U4+J1/US
Co ₂ DSBDC (SC)	2,096	2,128	2,392	1,408	1,495	1,278	–	1,777	91,0	79,1	PBE-D2+U4+J1/US
Mn ₂ DOBDC (PC)	2,150	2,227	–	1,411	1,485	1,281	1,349	–	91,8	–	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DOBDC (SC)	2,154	2,227	–	1,411	1,489	1,280	1,348	–	92,1	–	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC (PC)	2,202	2,212	2,518	1,409	1,498	1,276	–	1,777	91,0	78,3	PBE-D2+U5,5+J0/US
Mn ₂ DSBDC (SC)	2,210	2,228	2,526	1,408	1,500	1,276	–	1,784	90,9	78,3	PBE-D2+U5,5+J0/US

(a) Dados dos cálculos executados com a Célula Primitiva (do inglês: *Primitive Cell* – PC) do sistema.

(b) Dados dos cálculos executados com a Supercélula (do inglês: *Supercell* – SC) do sistema.

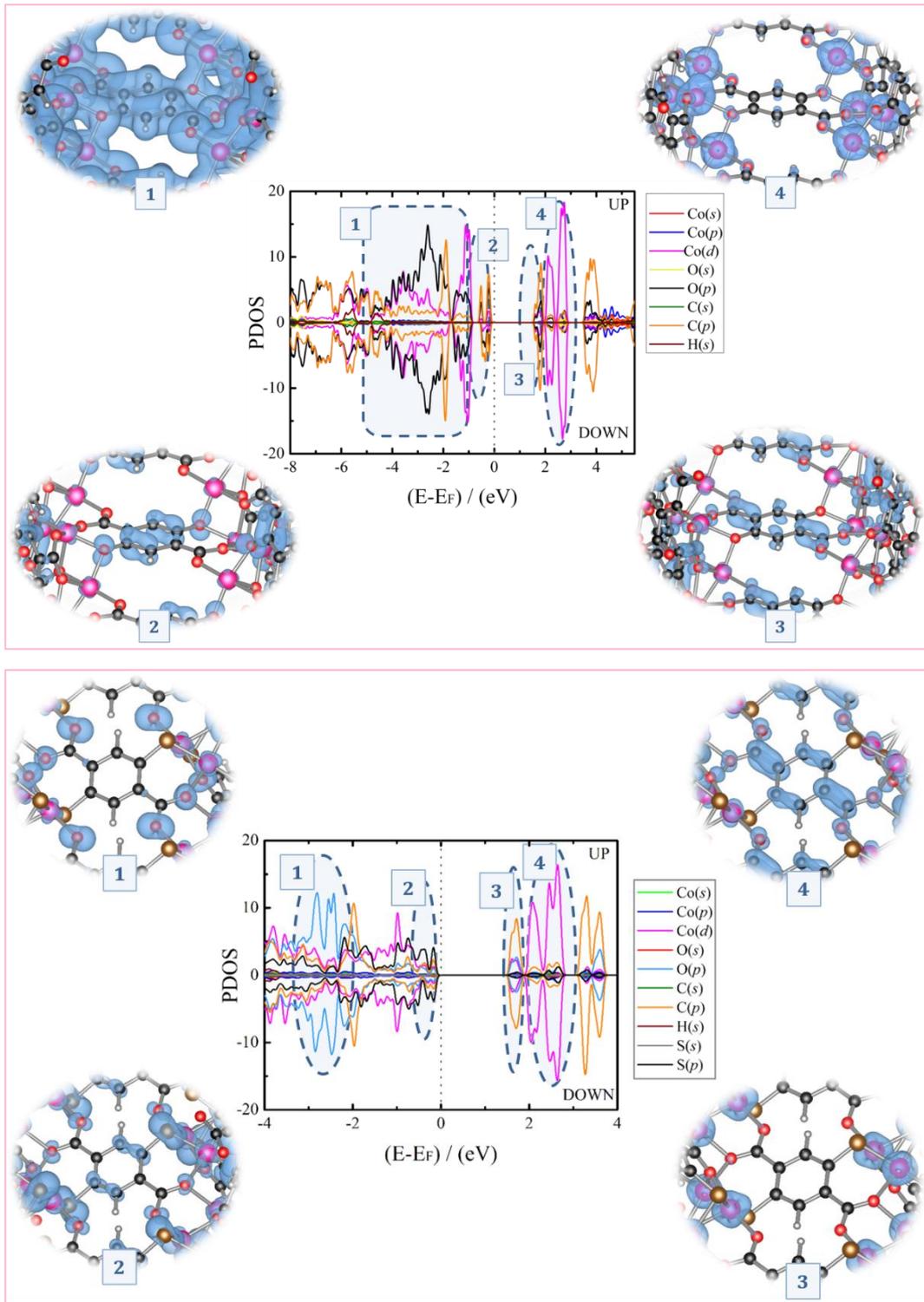


Figura E.1. PDOS sobre os átomos das redes metalorgânicas Co_2DOBDC (acima) e Co_2DSBDC (abaixo) ao nível teórico PBE-D2+U4+J1/US. TDOS corresponde à soma da PDOS de todos os átomos. Nas elipses são representadas as ILDOS das respectivas regiões destacadas em azul no gráfico da PDOS. Os dados da ILDOS foram calculados em 100 pontos ao longo dos vetores de rede da célula unitária primitiva, e a isosuperfície usada foi igual a 0,01 a.u. O nível de Fermi foi deslocado para zero no gráfico de PDOS. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), cobalto (rosa), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

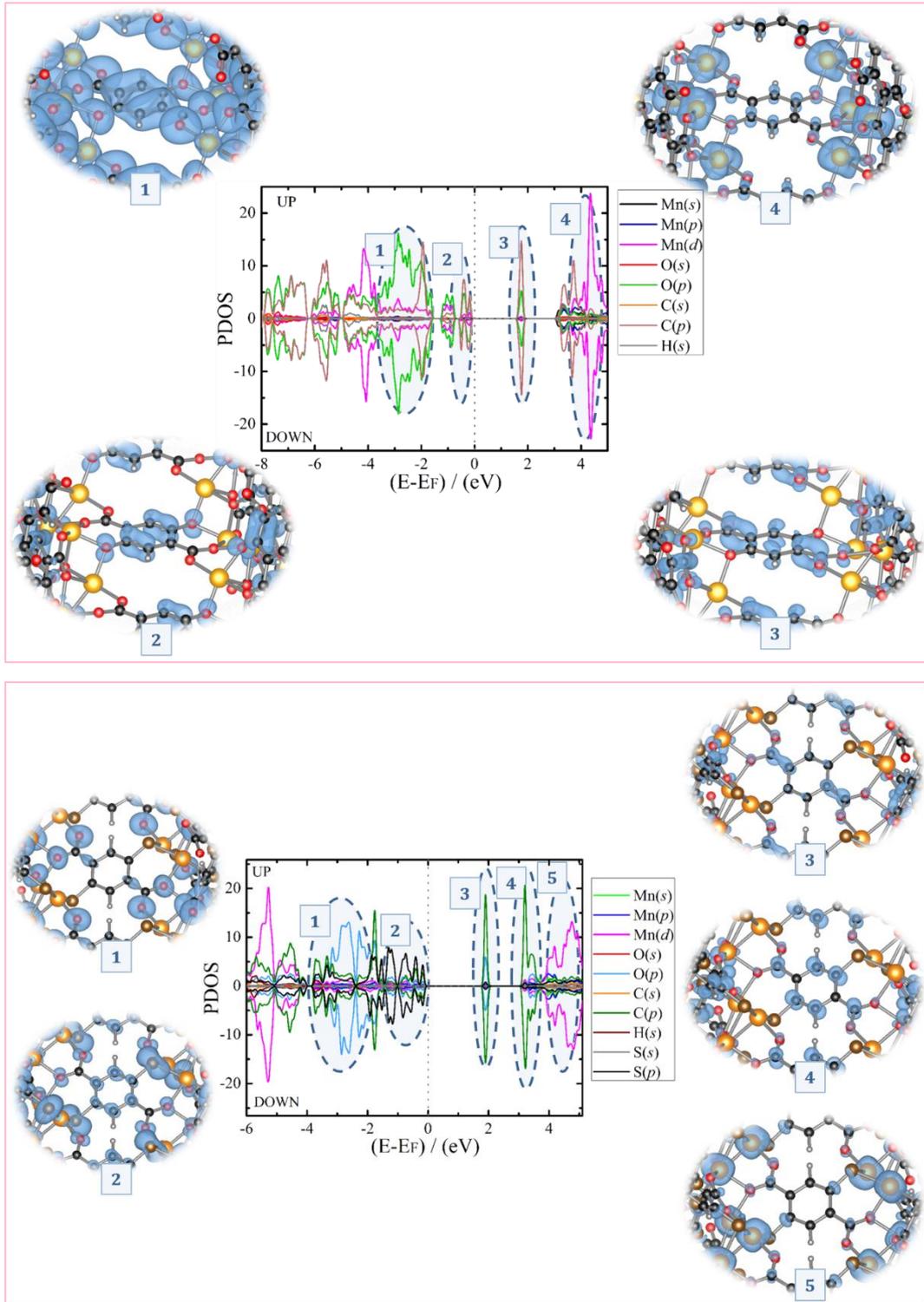


Figura E.2. PDOS sobre os átomos das redes metalorgânicas Mn₂DOBDC (acima) e Mn₂DSBDC (abaixo) ao nível teórico PBE-D2+U5,5+J0/US. TDOS corresponde à soma da PDOS de todos os átomos. Nas elipses são representadas as ILDOS das respectivas regiões destacadas em azul no gráfico da PDOS. Os dados da ILDOS foram calculados em 100 pontos ao longo dos vetores de rede da célula unitária primitiva, e a isosuperfície usada foi igual a 0,01 a.u. O nível de Fermi foi deslocado para zero no gráfico de PDOS. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), manganês (laranja), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

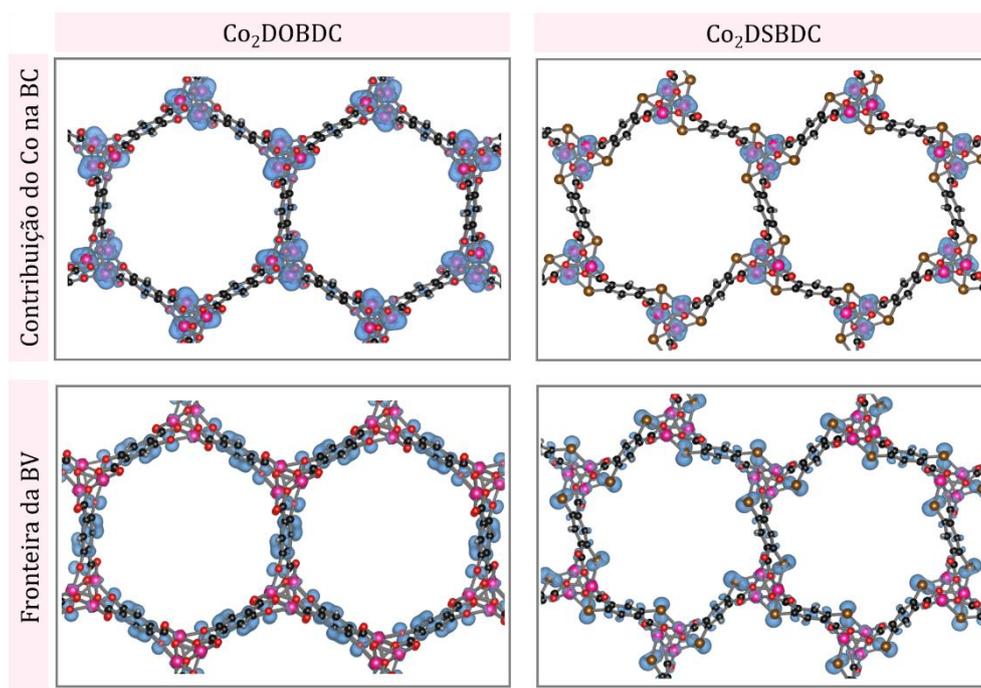


Figura E.3. ILDOS dos átomos de magnésio na Banda de Condução (BC) e fronteira da Banda de Valência (BV) das redes metalorgânicas Co_2DEBDC ($E = \text{O}$ ou S) ao nível teórico PBE-D2+U4+J1/US. Os dados da ILDOS foram calculados em 100 pontos ao longo dos vetores de rede da célula unitária primitiva, e a isosuperfície usada foi igual a 0,01 a.u. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), manganês (laranja), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

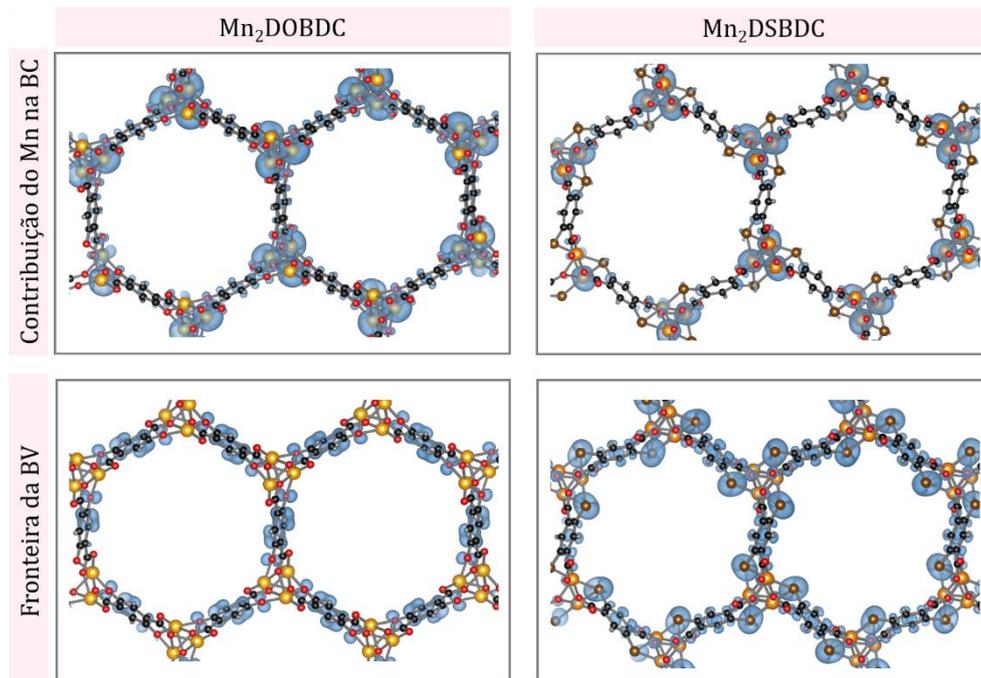


Figura E.4. ILDOS dos átomos de magnésio na Banda de Condução (BC) e fronteira da Banda de Valência (BV) das redes metalorgânicas Mn_2DEBDC ($E = \text{O}$ ou S) ao nível teórico PBE-D2+U5,5+J0/US. Os dados da ILDOS foram calculados em 100 pontos ao longo dos vetores de rede da célula unitária primitiva, e a isosuperfície usada foi igual a 0,01 a.u. Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), manganês (laranja), oxigênio (vermelho) e enxofre (marrom).

A rede metalorgânica Co₂DOBDC simulada em níveis teóricos que não incluem parâmetros de Hubbard levam a inexistência de *band gap* próximo ao nível de Fermi (PW91-D2/US) ou a sua quase inexistência (PBE-D2/US), indicando que o sólido poderia ser classificado como condutor.^[307] Isto estaria em desacordo com o que foi obtido experimentalmente por Botas *et al.*,^[305] os quais mostraram que ocorre um *band gap* direto no ponto Γ de 2,02 eV, assim o material é na realidade um semiconductor. Com a inclusão dos parâmetros de Hubbard, melhores descrições eletrônicas do material são obtidas e, desse modo, também das densidades de estados projetados. Ao nível teórico escolhido para a simulação do sólido (PBE-D2+U4+J1/US), observa-se que nas bandas mais próximas ao nível de Fermi há uma predominância de estados dos orbitais *p* dos átomos de carbono, tanto na banda de valência como na de condução (Figura E.5 (a)). Na banda de condução há maior contribuição de estados dos orbitais *d* dos átomos de cobalto, logo após um pequeno *gap* interno superior. Há também uma participação significativa dos orbitais *d* desses átomos na banda de valência, na região abaixo do *gap* interno inferior. Os orbitais *p* dos átomos de cobalto contribuem mais com estados na banda de condução, enquanto os dos átomos de oxigênio contribuem mais para a banda de valência. Em relação aos orbitais *d* dos átomos de cobalto (Figura E.5 (b)), observa-se maior contribuição de estados dos orbitais *d*_{z²} próximos ao nível de Fermi e também logo após o pequeno *gap* interno superior, o que indica que esses orbitais se encontram disponíveis para interações com os substratos. Os orbitais *d*_{x²-y²} predominam na banda de valência, próximo ao nível de Fermi, e na região abaixo do *gap* interno inferior. Os orbitais *p*_x e *p*_y dos átomos de oxigênio predominam próximo ao nível de Fermi (Figura E.5 (c)), apresentando contribuições semelhantes ao longo de todas as bandas e diferindo em alguma extensão dos orbitais *p*_z. Perfis semelhantes de PDOS foram obtidos em todos os níveis teóricos avaliados que incluíram os parâmetros de Hubbard.

A contribuição de estados das bandas mais próximas ao nível de Fermi da MOF Mn₂DOBDC ao nível teórico PBE-D2+U5,5+J0/US é menos significativa do que no caso das demais MOFs estudadas (Figura E.5 (d) a (f)). Nessas bandas (tanto na de valência como na de condução), assim como para as outras duas MOFs, também há predomínio dos orbitais *p* dos átomos de carbono. Na banda de condução, ocorre predomínio dos orbitais *d* dos átomos de manganês após um pequeno *gap* superior interno (Figura E.5 (d)). Na maior parte da banda de valência ocorre predomínio dos orbitais *p* dos átomos de oxigênio, havendo também uma contribuição significativa dos orbitais *d* dos átomos de manganês. Os cinco orbitais *d* dos átomos de manganês apresentam contribuições semelhantes ao longo tanto da banda de condução quanto na de valência (Figura E.5 (e)). Em relação aos orbitais dos átomos de oxigênio (Figura E.5 (f)), a maior contribuição ocorre para a banda de valência, com predomínios dos orbitais *p*_x e *p*_y em torno do nível de Fermi, os quais também apresentam contribuições semelhantes ao longo das bandas, diferindo um pouco dos orbitais *p*_z.

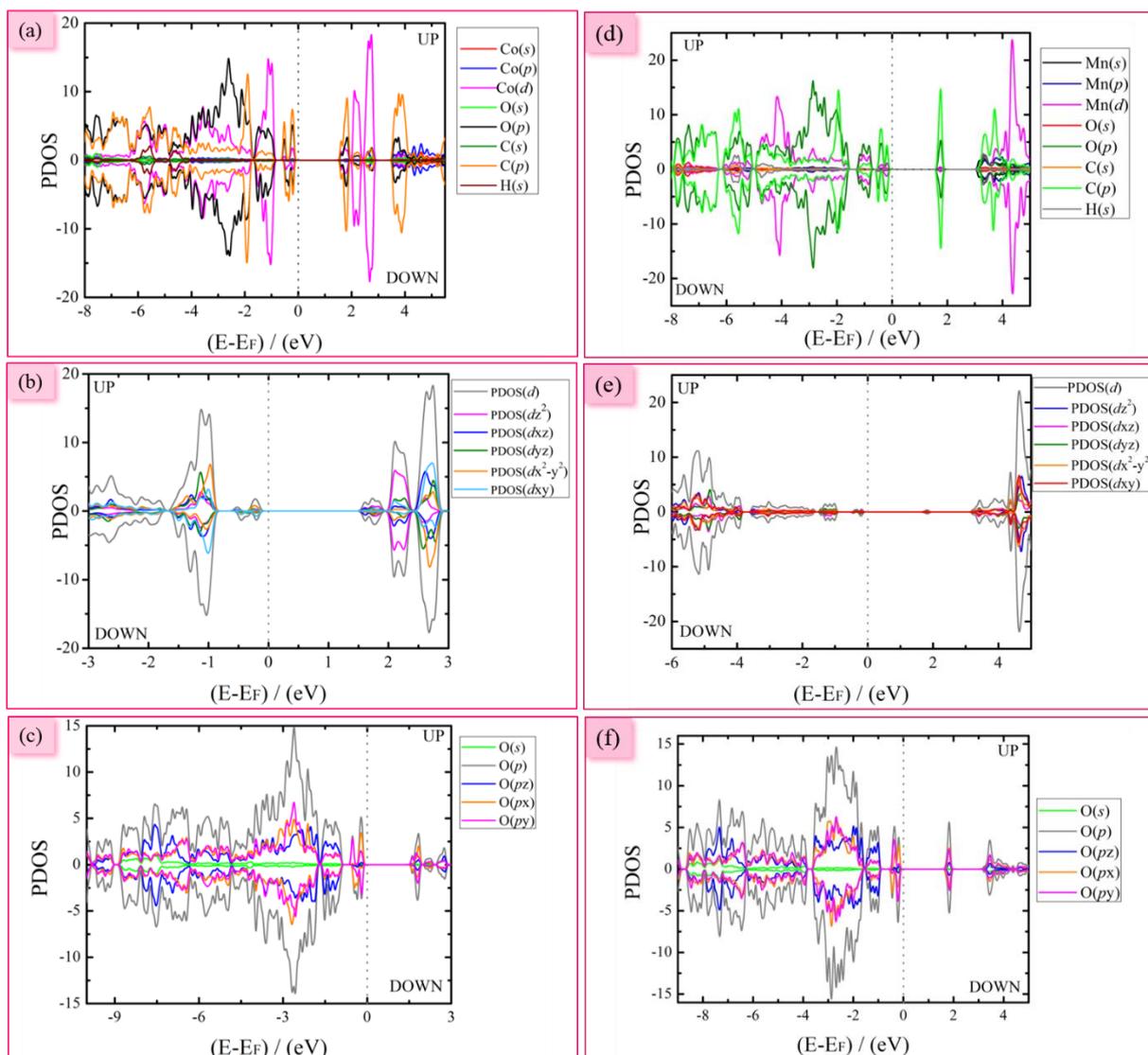


Figura E.5. Diferentes tipos de projeção das densidades de estados para a redes metalorgânicas Co_2DOBDC ao nível teórico PBE-D2+U4+J1/US e para a Mn_2DOBDC ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US. (a) e (d) PDOS para cada tipo de orbital dos átomos que constituem as MOFs; (b) e (e) PDOS dos orbitais d dos átomos metálicos e (c) e (f) PDOS dos orbitais s e p dos átomos de oxigênio. O nível de Fermi foi deslocado para zero.

A ELF calculada para as redes metalorgânicas Co_2DEBDC ao nível PBE-D2+U4+J1/US, bem como da Mn_2DEBDC ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US, são bastante similares à da Mg_2DOBDC ao nível PBE-D2/US. Por meio dessa análise, foi verificado que as ligações envolvendo os cátions metálicos e os átomos de oxigênio são predominantemente do tipo iônica (valor da ELF próximo de zero entre estes átomos) como indicado nas Figuras E.6 e E.7 e Tabelas E.2 e E.3. Observa-se ainda que as ligações entre os átomos de carbono do anel aromático, como esperado, são do tipo covalente assim como para as ligações $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{carb}}$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}_{\text{carb}}$ e $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}_{\text{fen}}$, para as quais verificou-se valores de ELF próximos de um (Tabelas E.2 e E.3).

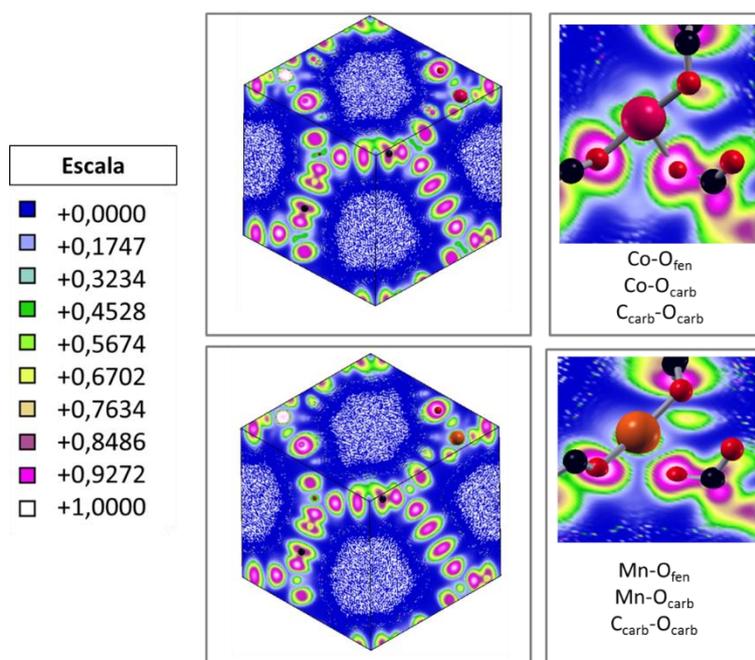


Figura E.6. ELF da rede metalorgânica Co_2DOBDC ao nível PBE-D2+U4+J1/US (acima) e da Mn_2DOBDDC ao nível PBE-D2+U5,5+J0/US (abaixo). Nas células unitárias dos materiais (à esquerda) é possível observar nitidamente os canais das MOFs. Algumas ligações químicas presentes nos sólidos são destacadas à direita. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), cobalto (rosa), manganês (laranja) e hidrogênio (cinza).

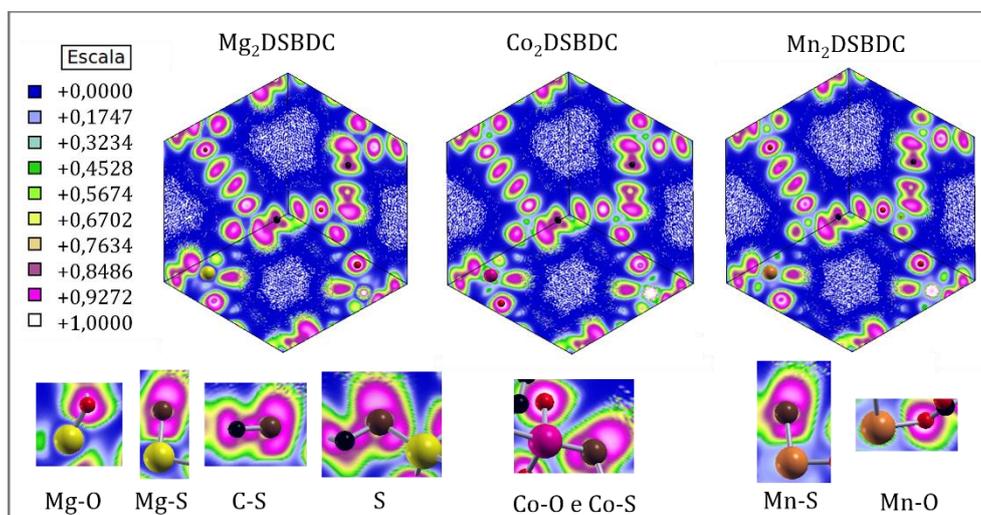


Figura E.7. ELF das redes metalorgânicas M_2DSBDC ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ ou Mn) aos níveis PBE-D2/US, PBE-D2+U4+J1/US e PBE-D2+U5,5+J0/US, respectivamente. Nas células unitárias dos materiais é possível observar nitidamente os canais das MOFs. Algumas ligações químicas presentes nos sólidos são destacadas. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), magnésio (amarelo), cobalto (rosa), manganês (laranja), hidrogênio (cinza) e enxofre (marrom).

Tabela E.2. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e do Laplaciano ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) para alguns pontos críticos de ligação observados nas redes metalorgâncias Co_2DEBDC ($\text{E} = \text{O}$ ou S) ao nível teórico PBE-D2+U4+J1/US. Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos.

Ligação	$\rho_{\text{BCP}} / \text{u.a.}$		$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / \text{u.a.}$		ELF	
	DOBDC	DSBDC	DOBDC	DSBDC	DOBDC	DSBDC
Co-O _{eq}	0,0734	0,0666	0,3419	0,3204	0,00	0,00
Co-S	–	0,0652	–	0,0960	–	0,20
Co-O _{ax}	0,0645	0,0547	0,2777	0,2556	0,00	0,00
C _{ar} -C _{ar}	0,2174	0,2975	-0,0998	-0,9655	0,93	0,93
C _{ar} -C _{carb}	0,1892	0,2679	0,0041	-0,7531	0,93	0,93
C _{carb} -O _{carb}	0,2922	0,3541	0,0777	-0,3773	0,85	0,85
C _{ar} -O _{fen}	0,2632	–	-0,1867	–	0,85	–
C _{ar} -S	–	0,1942	–	-0,3830	–	0,93
C _{ar} -H...O _{carb}	0,0084	0,0055	0,0222	-0,0003	0,01	0,01

Tabela E.3. Valores da densidade eletrônica (ρ_{BCP}) e do Laplaciano ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) para alguns pontos críticos de ligação observados nas redes metalorgâncias Mn_2DEBDC ($\text{E} = \text{O}$ ou S) ao nível teórico PBE-D2+U5,5+J0/US. Valores da ELF para as respectivas ligações também são fornecidos.

Ligação	$\rho_{\text{BCP}} / \text{u.a.}$		$\nabla^2\rho_{\text{BCP}} / \text{u.a.}$		ELF	
	DOBDC	DSBDC	DOBDC	DSBDC	DOBDC	DSBDC
Mn-O _{eq}	0,0609	0,0524	0,2515	0,2327	0,00	0,00
Mn-S	–	0,0533	–	0,1027	–	0,20
Mn-O _{ax}	0,0481	0,0518	0,1808	0,2225	0,00	0,00
C _{ar} -C _{ar}	0,2157	0,2982	-0,0863	-0,9797	0,93	0,93
C _{ar} -C _{carb}	0,1879	0,2854	0,0090	-0,1224	0,93	0,93
C _{carb} -O _{carb}	0,2921	0,3536	0,0564	-0,6315	0,85	0,85
C _{ar} -O _{fen}	0,2660	–	-0,1719	–	0,85	–
C _{ar} -S	–	0,1914	–	-0,2961	–	0,93

Por meio da QTAIM também foi verificado o caráter iônico das ligações que envolvem os cátions metálicos, uma vez que a densidade eletrônica no ponto crítico destas ligações apresentou valores menores do que 0,10 u.a. e o Laplaciano maior do que zero (Tabelas E.2 e E.3). Além disso, foi verificado também o caráter covalente das demais ligações avaliadas (C_{ar}-C_{ar}, C_{ar}-C_{carb}, C_{carb}-O_{carb} e C_{ar}-C_{fen}), para as quais foram observados valores de densidade eletrônica maiores do que 0,10 u.a. e o Laplaciano menor do que zero nos respectivos BCPs. Foram identificadas ligações de hidrogênio não convencionais para a rede metalorgânica Co_2DOBDC , assim como para a Mg_2DOBDC . Contudo, este tipo de interação não foi constatado nos demais sólidos.

Apêndice F: Adsorção de água nas MOFs M₂DOBDC (M = Mg, Co ou Mn)

Os dados estruturais complementares resultantes da investigação da adsorção da água nas MOFs M₂DOBDC são dados nas tabelas deste Apêndice (Tabelas de F.1 a F.7)

Tabela F.1. Comprimentos de ligação e ângulos da rede metalorgânica Mg₂DOBDC após interação com a água, em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses. O número (n) de moléculas de água adicionadas às células unitárias foi igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula unitária	Comprimento de ligação / Å				Ângulo / °	Métodos	Trabalho
		C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -O _{fen}	<Mg-O-Mg		
1	PC	1,413 (-0,4)	1,472 (-0,4)	1,278 (-0,4)	1,347 (-4,4)	91,4	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	1,411(-0,5)	1,479 (-4,0)	1,345 (5,7)	1,345 (-3,4)	91,4	PW91-D2/US	Este Trabalho
6	PC	1,414 (-0,3)	1,490 (-3,2)	1,277 (0,4)	1,341 (-3,7)	92,4	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	1,411 (-0,5)	1,486 (-3,5)	1,275 (0,2)	1,340 (-3,5)	92,7	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	SC	1,412 (-0,4)	1,482 (-3,8)	1,278 (0,5)	1,347 (0,5)	91,6	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	SC	1,409 (-0,6)	1,483 (-3,7)	1,277 (0,4)	1,344 (-3,5)	91,8	PW91-D2/US	Este Trabalho
2	SC	1,413 (-0,4)	1,485 (-3,6)	1,278 (0,5)	1,342 (-3,7)	92,2	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	1,410 (-0,6)	1,481 (-3,8)	1,276 (0,3)	1,346 (-3,4)	92,4	PW91-D2/US	Este Trabalho
12	SC	1,415 (-0,2)	1,495 (-2,9)	1,277 (0,4)	1,335 (-4,2)	93,6	PBE-D2/US	Este Trabalho
12	SC	1,412 (-0,4)	1,492 (-3,1)	1,275 (0,2)	1,333 (-4,3)	93,7	PW91-D2/US	Este Trabalho
–	–	1,418	1,540	1,272	1,393	-	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[45]

(a) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Tabela F.2. Parâmetros de rede da MOF Co₂DOBDC na célula unitária convencional (grupo espacial R-3) após interação com a água, em diferentes níveis teóricos para a simulação com a célula unitária primitiva. Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses. O número (n) de moléculas de água adicionadas à célula unitária foi igual a um ou seis.

n	Parâmetros de Rede				Método	Trabalho
	a = b / Å	c / Å	α = β / °	γ / °		
1	25,936 (-0,7)	6,745 (0,4)	90,0 (0,0)	119,7 (-0,2)	PBE-D2/US	Este Trabalho
	26,105 (0,0)	6,839 (1,8)	90,1 (0,1)	120,0 (0,0)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	26,624 (2,0)	7,081 (5,4)	90,0 (0,0)	120,0 (0,0)	PW91-D2/US	Este trabalho
	25,907 (-0,8)	6,857 (2,1)	89,8 (-0,2)	118,8 (-1,0)	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	25,763 (-1,3)	6,678 (-0,6)	90,0 (0,0)	117,6 (-2,0)	PBE-D2/US	Este Trabalho
	25,983 (-0,5)	6,798 (1,2)	90,2 (0,2)	118,4 (-1,3)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	25,667 (-1,7)	6,663 (-0,8)	90,0 (0,0)	117,2 (-2,3)	PW91-D2/US	Este trabalho
–	26,110	6,719	90,0	120,0	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[36]

(a) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Tabela F.3. Comprimentos de ligação da rede metalorgânica Co₂DOBDC após interação com a água, em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com supercélula (SC). Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses. O número (n) de moléculas de água adicionadas às células unitárias foi igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula unitária	Comprimento de ligação / Å					Métodos	Trabalho
		Co-O _{eq}	Co _w -O _{eq}	Co-O _{ax}	Co _w -O _{ax}	Co _w -O _w		
1	PC	2,017	2,074 (1,4)	2,052	2,032 (-7,2)	2,164 (0,3)	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	2,050	2,082 (1,8)	2,124	2,158 (-1,5)	2,204 (2,1)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
1	PC	2,014	2,067 (1,1)	2,068	2,019 (-7,8)	2,176 (0,8)	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	2,050	2,084 (1,9)	2,152	2,183 (-0,3)	2,216 (2,7)	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	–	2,065 (1,0)	–	2,091 (-4,5)	2,206 (2,2)	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	–	2,074 (1,4)	–	2,096 (-4,3)	2,254 (4,4)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	–	2,065 (1,0)	–	2,111 (-3,6)	2,198 (1,9)	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	SC	2,025	2,048 (0,1)	2,031	2,069 (-5,5)	2,202 (2,0)	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	SC	2,054	2,086 (2,0)	2,121	2,171 (-0,9)	2,219 (2,8)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
2	SC	2,024	2,050 (0,2)	2,038	2,063 (-5,8)	2,202 (2,0)	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	2,053	2,087 (2,1)	2,116	2,165 (-1,1)	2,222 (3,0)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
12	SC	–	2,085 (2,0)	–	2,111 (-3,6)	2,269 (5,1)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
–	–	–	2,045	–	2,190	2,158	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[36]

(a) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Tabela F.4. Comprimentos de ligação e ângulos da rede metalorgânica Co₂DOBDC após interação com a água, em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses. O número (n) de moléculas de água adicionadas às células unitárias pode ser igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula unitária	Comprimento de ligação / Å				Ângulo / °	Métodos	Trabalho
		C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -O _{fen}	<Co-O-Co		
1	PC	1,412 (1,1)	1,478 (-0,7)	1,281 (1,7)	1,349 (-0,3)	92,1	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	1,409 (0,9)	1,480 (-0,6)	1,277 (1,4)	1,349 (-0,3)	93,3	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
1	PC	1,409 (0,9)	1,474 (-1,0)	1,279 (1,6)	1,347 (-0,4)	80,0	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	1,412 (1,1)	1,482 (-0,5)	1,279 (1,6)	1,351 (-0,1)	92,5	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	1,410 (1,0)	1,478 (-0,7)	1,283 (1,9)	1,346 (-0,5)	91,5	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	1,420 (1,7)	1,480 (-0,6)	1,276 (1,4)	1,348 (-0,4)	92,0	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	1,408 (0,9)	1,476 (-0,9)	1,281 (1,7)	1,344 (-0,7)	85,3	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	SC	1,409 (0,9)	1,480 (-0,6)	1,279 (1,6)	1,348 (-0,4)	93,7	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	SC	1,410 (1,0)	1,483 (-0,4)	1,279 (1,6)	1,352 (-0,1)	92,2	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
2	SC	1,411 (1,1)	1,482 (-0,5)	1,279 (1,6)	1,347 (-0,4)	94,0	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	1,411 (1,1)	1,485 (-0,3)	1,278 (1,5)	1,351 (-0,1)	92,9	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
12	SC	1,413 (1,2)	1,494 (0,3)	1,277 (1,4)	1,346 (-0,5)	93,2	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
-	-	1,396	1,489	1,259	1,353	-	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[36]

(a) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

Tabela F.5. Parâmetros de rede da MOF Mn₂DOBDC na célula unitária convencional (grupo espacial R-3) após interação com a água, em diferentes níveis teóricos para a simulação com a célula unitária primitiva. O número (n) de moléculas de água adicionadas à célula unitária foi igual a um ou seis.

n	Parâmetros de Rede				Método	Trabalho
	a = b / Å	c / Å	α = β / °	γ / °		
1	26,318	7,035	90,0	120,2	PBE-D2/US	Este Trabalho
	26,543	7,078	90,0	120,1	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
	26,551	7,099	90,0	120,0	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este trabalho
	25,796	7,047	89,5	116,8	PW91-D2/US	Este Trabalho
	26,413	7,149	89,9	118,8	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	25,988	7,039	90,3	118,1	PBE-D2/US	Este Trabalho
	26,173	7,194	90,3	117,9	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
	25,613	7,043	90,0	115,7	PW91-D2/US	Este trabalho

Tabela F.6. Comprimentos de ligação da rede metalorgânica Mn₂DOBDC após interação com a água, em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). A diferença percentual em relação aos parâmetros obtidos ao nível PBE-D/DNP (em negrito) estão indicados entre parênteses. O número (n) de moléculas de água adicionadas às células unitárias foi igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula unitária	Comprimento de ligação / Å					Métodos	Trabalho
		Mn-O _{eq}	Mn _w -O _{eq}	Mn-O _{ax}	Mn _w -O _{ax}	Mn _w -O _w		
1	PC	2,085	2,135	2,126	2,225	2,297 (4,4)	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	2,146	2,176	2,231	2,350	2,328 (5,8)	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
1	PC	2,150	2,183	2,243	2,350	2,328 (5,8)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
1	PC	2,104	2,112	2,148	2,189	2,301 (4,6)	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	2,152	2,190	2,238	2,298	2,333 (6,0)	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	-	2,120	-	2,251	2,331 (6,0)	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	-	2,212	-	2,252	2,338 (6,3)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
6	PC	-	2,134	-	2,173	2,304 (4,7)	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	SC	2,154	2,189	2,223	2,324	2,325 (5,7)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
2	SC	2,126	2,148	2,116	2,216	2,300 (4,5)	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	2,159	2,189	2,216	2,320	2,330 (5,9)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
12	SC	-	2,202	-	2,268	2,379 (8,1)	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
1	PC	-	-	-	-	2,200	PBE-D/DNP	Zhang, <i>et al.</i> ^[313]

Tabela F.7. Comprimentos de ligação e ângulos da rede metalorgânica Mn₂DOBDC após interação com a água, em diferentes níveis teóricos. As simulações foram realizadas com a célula unitária primitiva (PC) e com a supercélula (SC). O número (n) de moléculas de água adicionadas às células unitárias foi igual a um, dois, seis ou doze.

n	Célula unitária	Comprimento de ligação / Å				Ângulo / °	Métodos	Trabalho
		C _{ar} -C _{ar}	C _{ar} -C _{carb}	C _{carb} -O _{carb}	C _{ar} -O _{fen}			
1	PC	1,413	1,481	1,281	1,345	91,8	PBE-D2/US	Este Trabalho
1	PC	1,413	1,486	1,279	1,346	92,4	PBE-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
1	PC	1,413	1,487	1,279	1,348	92,3	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
1	PC	1,411	1,479	1,280	1,344	92,4	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	PC	1,412	1,486	1,278	1,345	92,0	PW91-D2+U4+J1/US	Este Trabalho
6	PC	1,412	1,482	1,283	1,346	94,1	PBE-D2/US	Este Trabalho
6	PC	1,413	1,493	1,278	1,345	91,3	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
6	PC	1,411	1,482	1,279	1,342	94,1	PW91-D2/US	Este Trabalho
1	SC	1,411	1,488	1,279	1,348	92,4	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
2	SC	1,412	1,485	1,280	1,346	92,6	PBE-D2/US	Este Trabalho
2	SC	1,413	1,490	1,279	1,348	93,0	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho
12	SC	1,412	1,493	1,276	1,347	94,1	PBE-D2+U5,5+J0/US	Este Trabalho

Apêndice G: Cianossilação de aldeídos

As estruturas otimizadas do mecanismo não catalisado de cianossilação de aldeídos empregando-se PBC são ilustradas na Figura G.1.

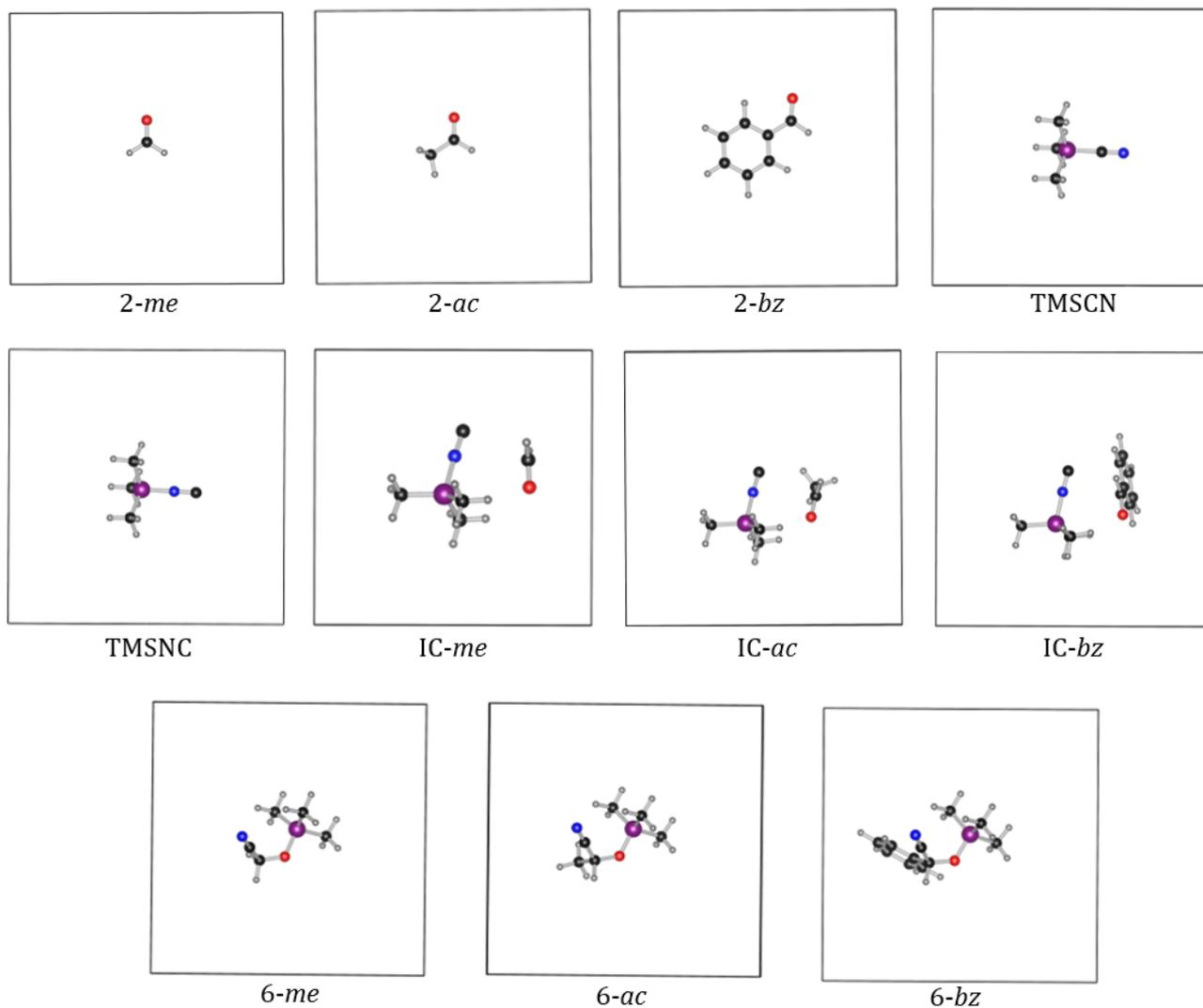


Figura G.1. Estruturas otimizadas ao nível teórico PBE-D2/US do mecanismo não catalisado de cianossilação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*).

Os valores das energias de adsorção do benzaldeído nas MOFs Mn_2DEBDC ($E = O$ ou S) incluindo-se diferentes parâmetros de Hubbard aos átomos de manganês estão ilustrados na Figura G.2. A análise de QTAIM (Figura G.3) e a ECDD (Figura G.4) para a interação da espécie TMSNC com as redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg$ ou Mn e $E = O$ ou S) indicaram uma interação do tipo van der Waals.

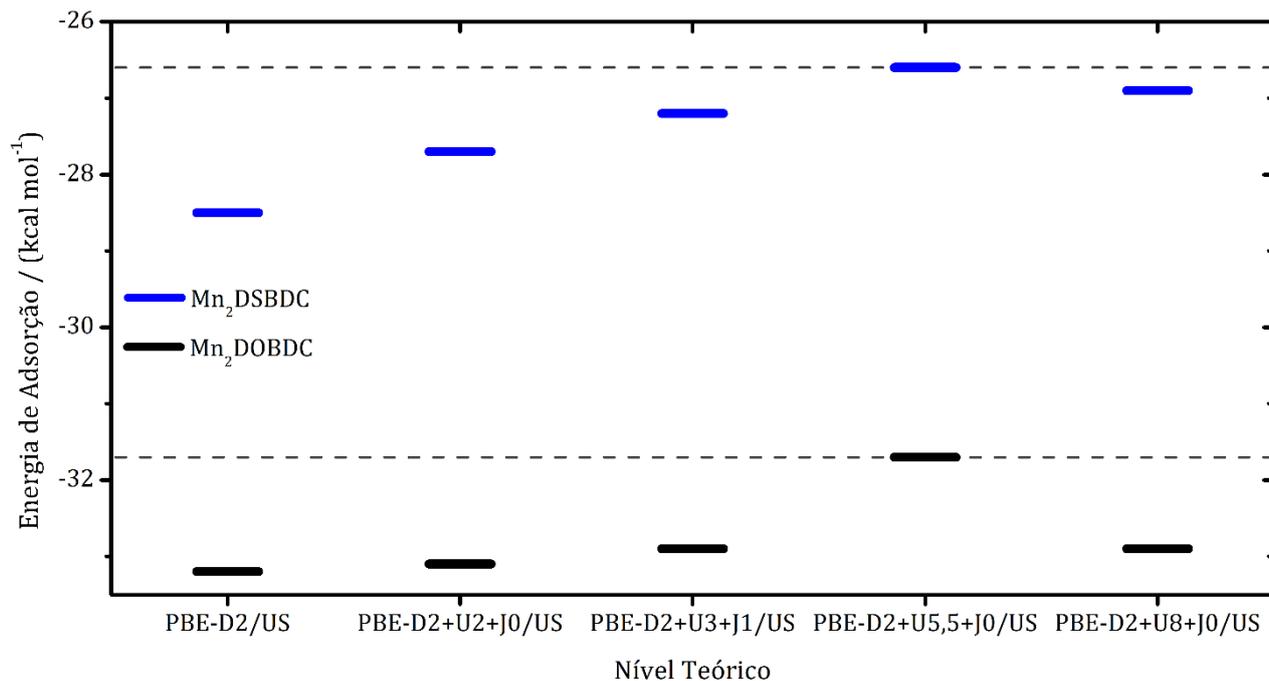


Figura G.2. Energia de adsorção do benzaldeído nas redes metalorgânicas Mn₂DEBDC (E = O ou S) em diferentes níveis teóricos.

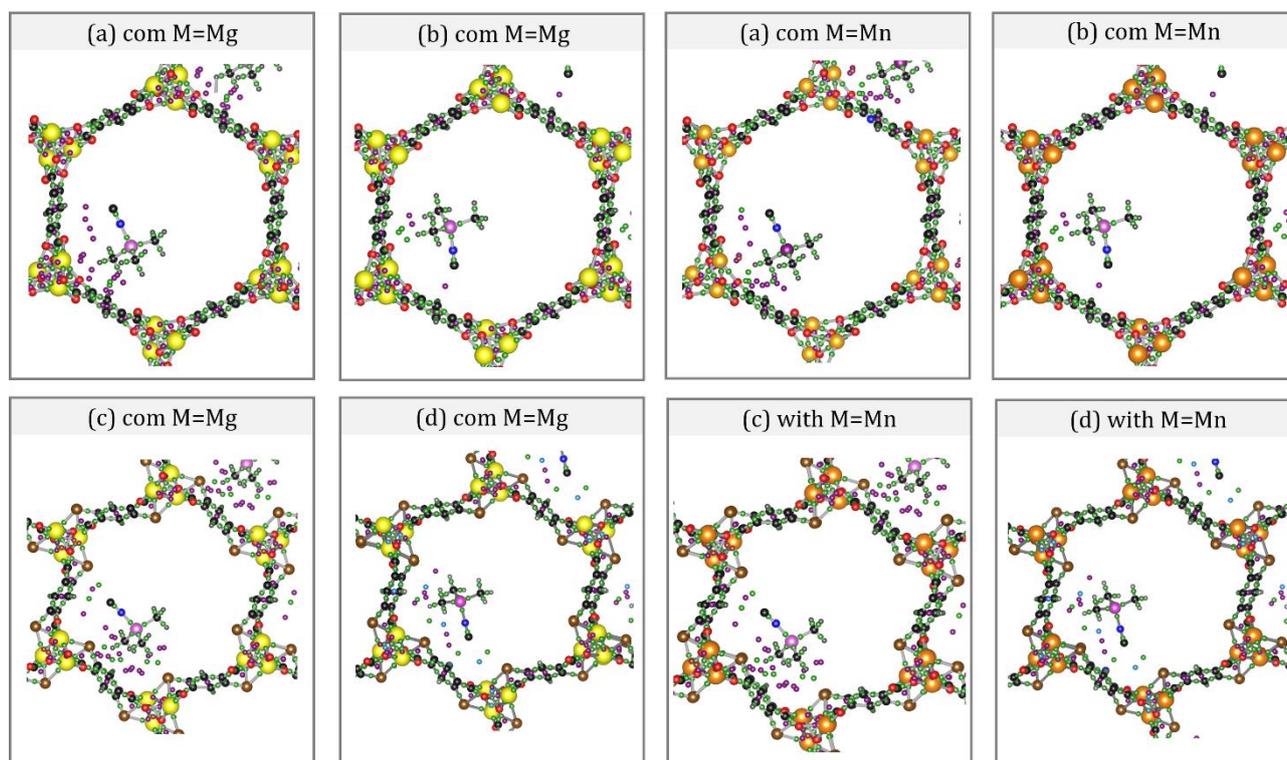


Figura G.3. Pontos críticos determinados para as estruturas de (a) a (b) esquematizadas na Figura 6.2.1 para as redes metalorgânicas M₂DEBDC (M = Mg ou Mn e E = O ou S). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), manganês (laranja), nitrogênio (azul escuro), oxigênio (vermelho), silício (violeta) e enxofre (amarelo). Legenda de pontos críticos: BCP (verde), RCP (esferas menores na cor violeta) e CCP (azul claro).

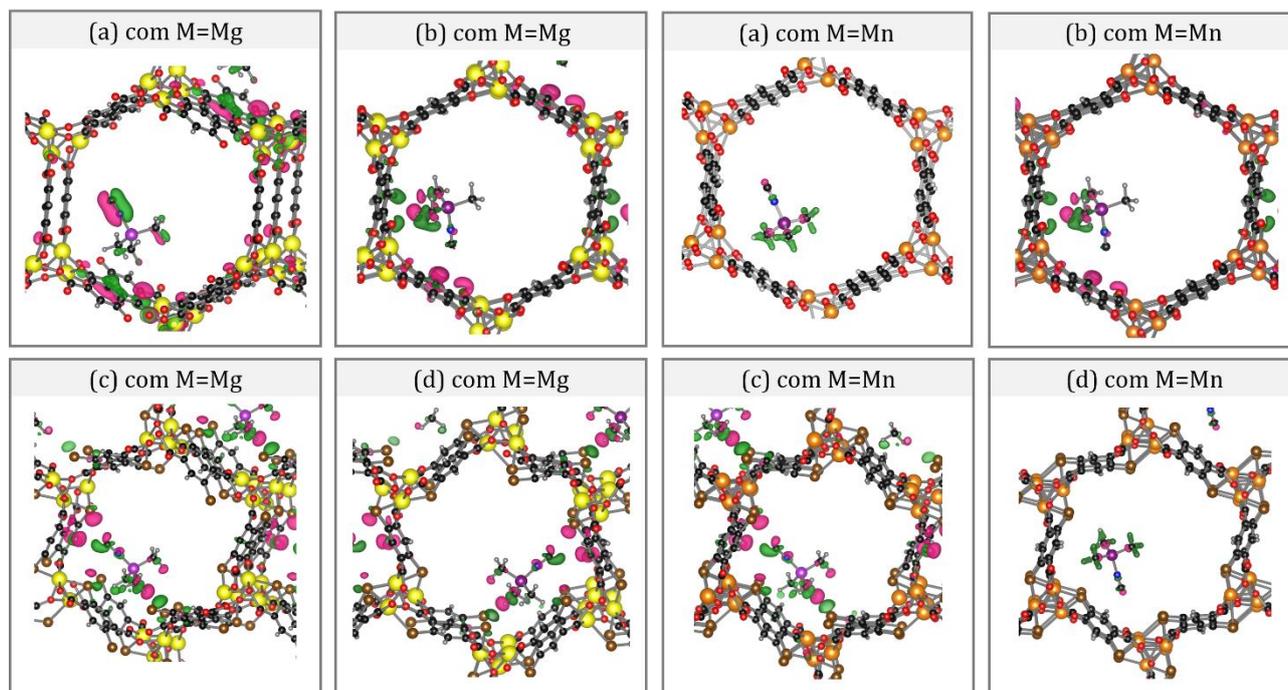


Figura G.4. Diferenças de Densidade de Carga de Elétron determinadas para as estruturas de (a) a (d) esquematizadas na Figura 6.2.1 para as redes metalorgânicas M_2DEBDC ($M = Mg$ ou Mn e $E = O$ ou S). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), manganês (laranja), nitrogênio (azul escuro), oxigênio (vermelho), silício (violeta) e enxofre (amarelo). Áreas na cor verde denotam o aumento e na cor rosa a diminuição da densidade eletrônica. Representação das isosuperfícies de valor igual a 0,005 u.a.

As geometrias otimizadas do mecanismo para cianossililação dos aldeídos catalisada (Figura 6.2.3) pela rede metalorgânica M_2DEBDC ($M = Mg$ ou Mn e $E = O$ ou S) são ilustradas nas Figuras G.1, G.5 e G.6. Os cálculos foram executados no programa Quantum Espresso ao nível PBE-D2/US para os átomos de Mg, C, O, S, H, Si e N, considerando a correção de Hubbard com os parâmetros $U = 5,5$ eV e $J = 0,0$ eV para o átomo de Mn. A supercélula foi empregada para representação da estrutura cristalina da MOF e para os cálculos das moléculas foi considerada uma caixa de 15 Å. Os complexos de interação foram avaliados por meio da QTAIM (Figura G.7) e da ECDD (Figura G.8).

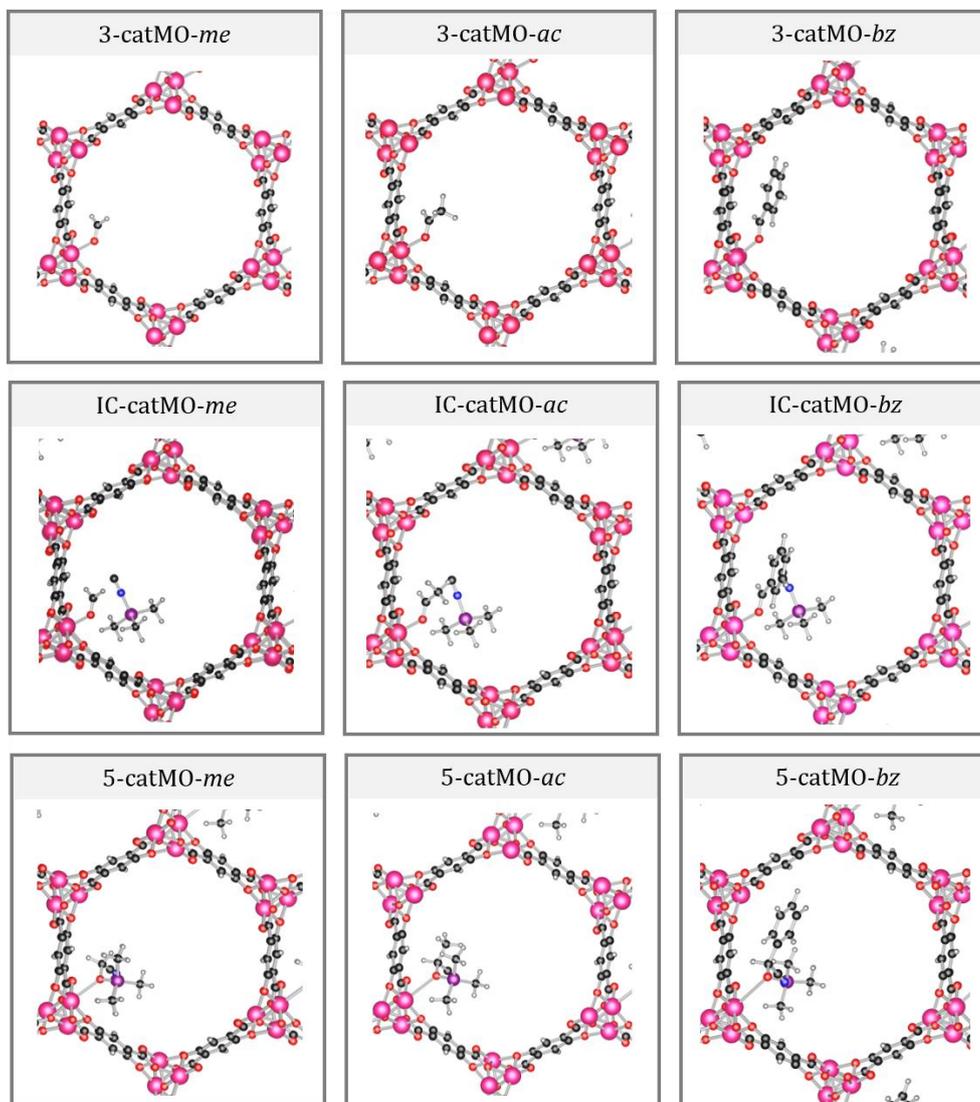


Figura G.5. Representação das estruturas otimizadas do mecanismo para a cianossilação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) catalisada pela rede metalorgânica M_2DOBDC ($M = Mg$ ou Mn). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), manganês (laranja), nitrogênio (azul escuro), oxigênio (vermelho) e silício (violeta).

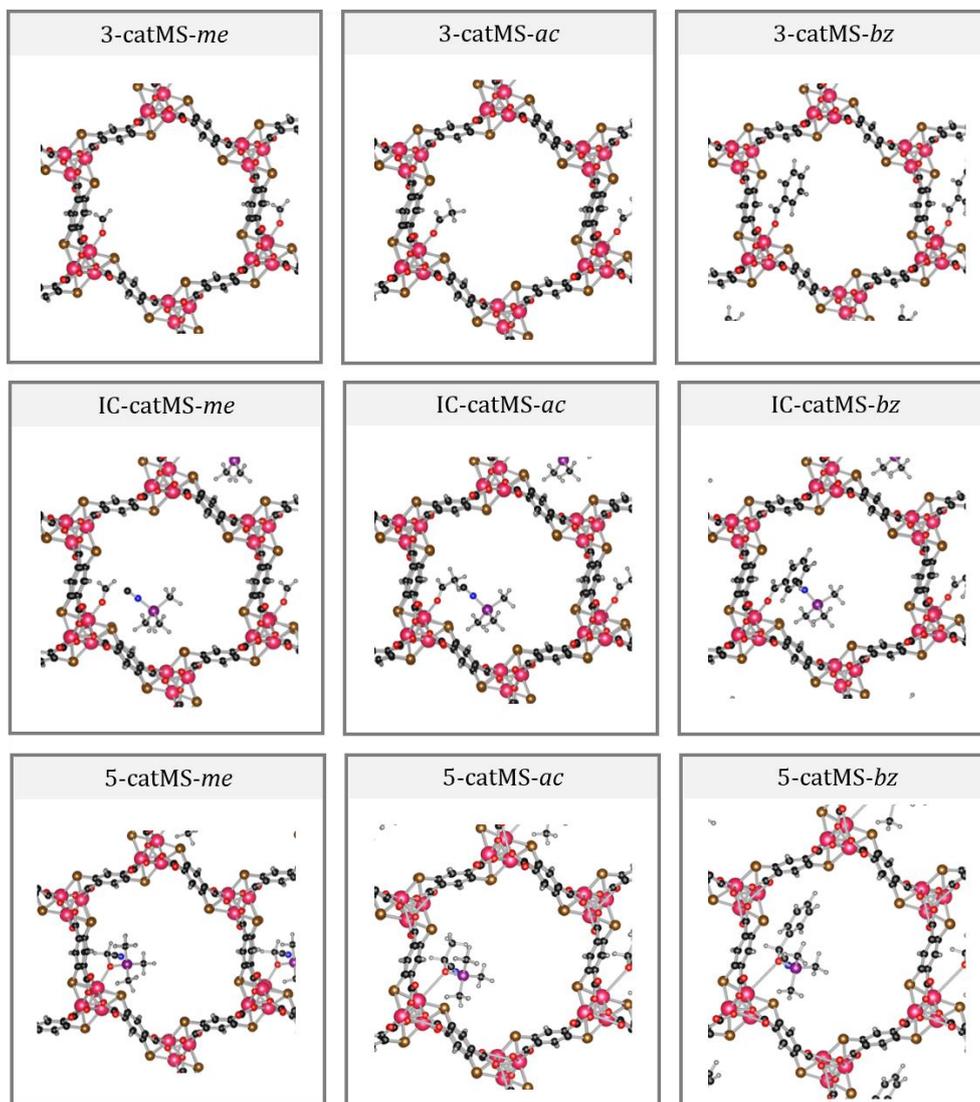


Figura G.6. Representação das estruturas otimizadas do mecanismo para a cianossilação do formaldeído (*me*), acetaldeído (*ac*) e benzaldeído (*bz*) catalisada pela rede metalorgânica M_2DSBDC ($M = Mg$ ou Mn). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), manganês (laranja), nitrogênio (azul escuro), oxigênio (vermelho), silício (violeta) e enxofre (amarelo).

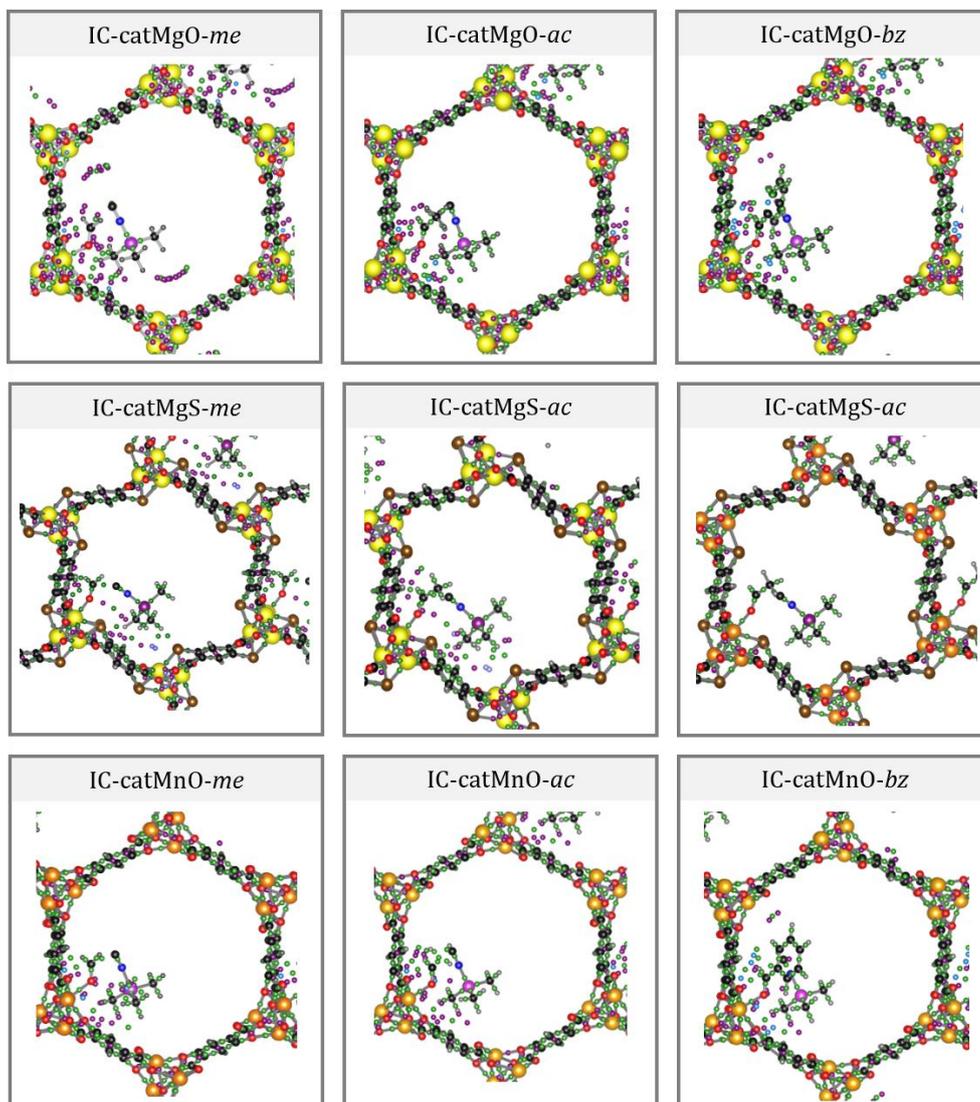


Figura G.7. Pontos críticos encontrados nos complexos de interação do mecanismo catalisado de cianossilação do formaldeído (*me*), do acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*). Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), enxofre (marrom), magnésio (amarelo), manganês (laranja), silício (violeta), nitrogênio (azul) e hidrogênio (cinza). Legenda de pontos críticos: Ponto Crítico de Ligação (verde) e Ponto Crítico de Anel (esfera menor violeta).

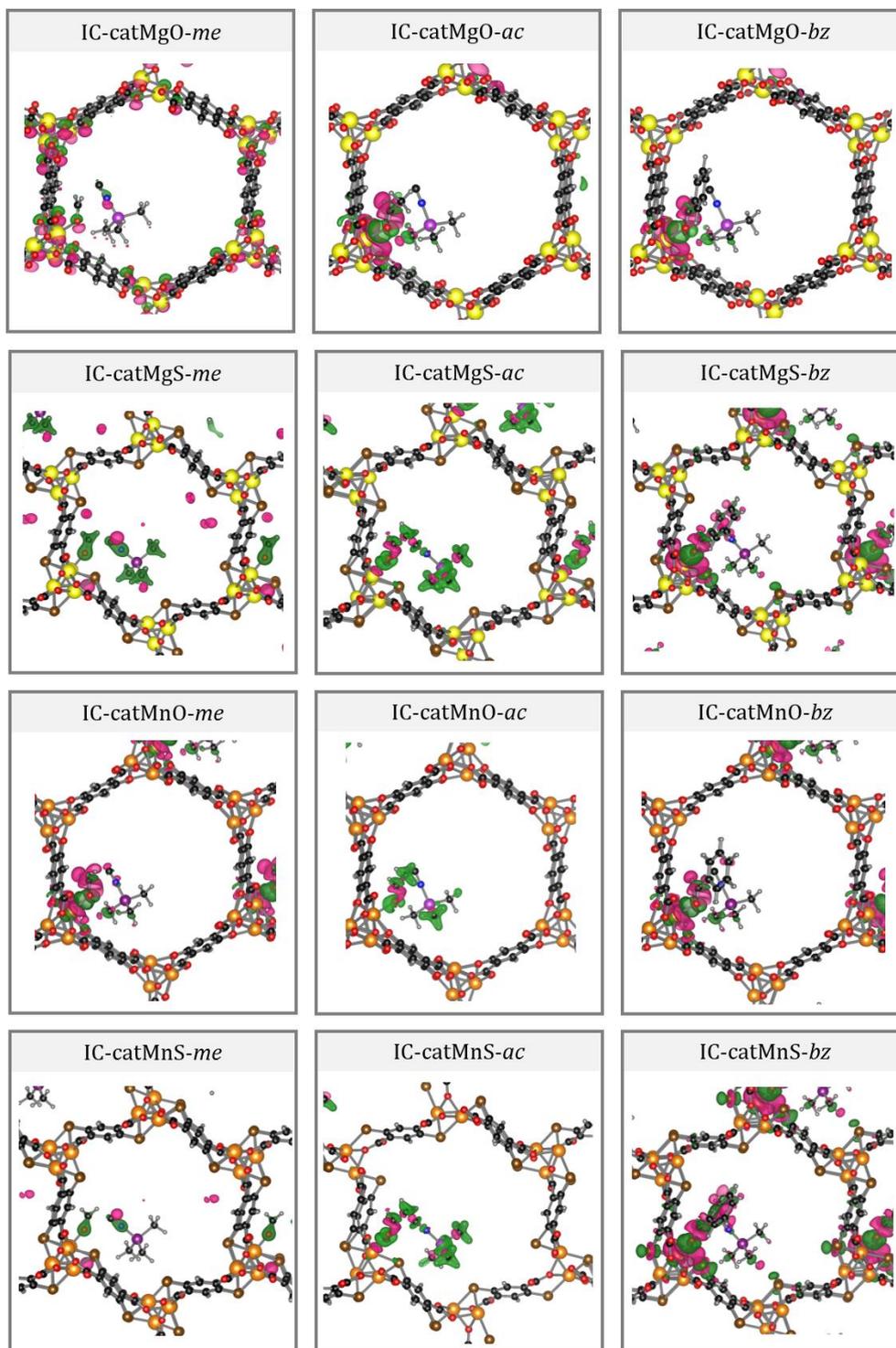


Figura G.8. Diferenças de Densidade de Carga de Elétron determinadas para os complexos de interação do mecanismo catalisado de cianossilação do formaldeído (*me*), do acetaldeído (*ac*) e do benzaldeído (*bz*). Legenda de átomos: carbono (preto), hidrogênio (cinza), magnésio (amarelo), manganês (laranja), nitrogênio (azul escuro), oxigênio (vermelho), silício (violeta) e enxofre (amarelo). Áreas na cor verde denotam o aumento e na cor rosa a diminuição da densidade eletrônica. Representação das isosuperfícies de valor igual a 0,005 u.a.

Apêndice H: Cianossilação de aldeídos catalisada empregando-se o modelo de aglomerado metálico

As simulações moleculares foram executadas em colaboração com a aluna de Iniciação Científica Jessyca Soares Alves, do curso de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O mecanismo não catalisado de cianossilação (Figura 6.1.1, página 97, em detalhes na Figura H.1) do benzaldeído foi utilizado para a investigação do melhor funcional de troca e correlação a ser empregado neste estudo. Para isso, foram feitas comparações entre os valores das variações das energias livres de Gibbs (ΔG) dos diferentes funcionais de troca e correlação com os valores obtidos pelo método de referência MP2 (Tabela H.1), utilizando-se o conjunto de funções de base 6-311++G(*d,p*).

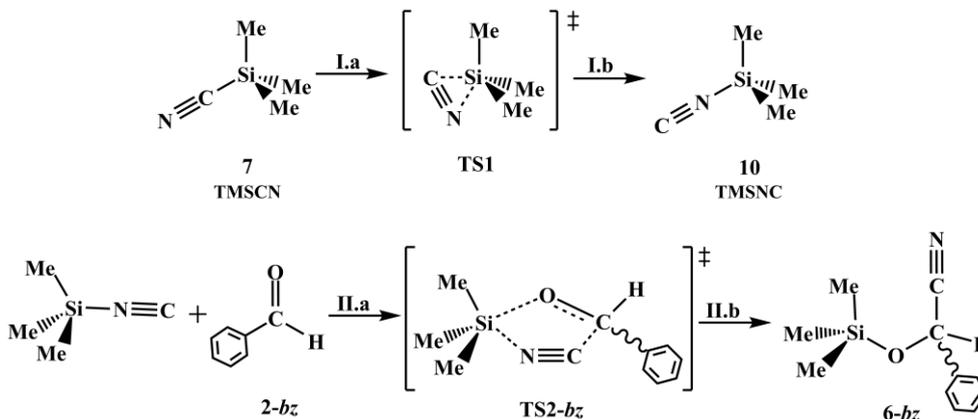


Figura H.1. Mecanismo de cianossilação do benzaldeído não catalisada.

Tabela H.1. Variações das energias livres de Gibbs (ΔG) para as etapas do mecanismo não catalisado de cianossilação^(a) do benzaldeído obtidas utilizando-se diferentes níveis teóricos com o conjunto de funções de base 6-311++G(*d,p*). Os erros percentuais em relação ao valor obtido ao nível MP2/6-311++G(*d,p*) estão indicados entre parênteses.

Método	$\Delta G / (\text{kcal mol}^{-1})$				
	I.a	I.b	II.a	II.b.	Total ^(b)
PBE	27,3(-8)	-21,6 (-11)	50,5 (-10)	-55,8 (-19)	0,5 (-108)
LC- ω PBE	28,1 (-5)	-24,8 (2)	57,3 (3)	-66,5 (-4)	-5,9 (-2)
M06-2X	25,6 (-14)	-24,2 (-1)	56,7 (1)	-67,0 (-3)	-9,0 (50)
B3LYP	28,4 (-4)	-25,4 (4)	64,1 (15)	-63,6 (-8)	2,9 (-148)
PBE-D3 ^(c)	33,4 (12)	-27,8 (14)	48,4 (-13)	-57,1 (-17)	-3,1 (-48)
M06-2X ^(c)	24,9 (-16)	-23,8 (2)	57,1 (2)	-66,9 (-3)	-8,8 (47)
B3LYP-D3 ^(c)	28,2 (-5)	-25,5 (5)	59,7 (7)	-63,6 (-8)	-1,2 (-80)
PBE ^(c)	27,3 (-8)	-21,6 (-11)	53,2 (-5)	-56,2 (-19)	1,97 (-133)
MP2	29,7	-24,4	55,9	-69,2	-6,0

(a) O mecanismo está esquematizado na Figura H.1. (b) Corresponde à soma de todas as etapas do mecanismo (I.a + I.b + II.a + II.b). (c) Valores calculados no programa ORCA3.0.2,^[234] todos os demais foram calculados no programa Gaussian09.^[233]

Os resultados indicaram que o melhor funcional de troca e correlação para o estudo da reação não catalisada de cianossilação de aldeídos é o LC- ω PBE (Tabela H.1). Com este funcional, os erros percentuais dos valores de ΔG para todas as etapas não ultrapassaram 5% em média. Enquanto os demais funcionais apresentaram erros superiores a 14% em média. Além disso, os tempos de cálculos com o LC- ω PBE, no programa Gaussian09,^[233] foram menores do que aqueles gastos por funcionais elaborados, tais como M06-2X e B3LYP. Portanto, o funcional de troca e correlação LC- ω PBE concilia boa performance para descrição

dos dados energéticos com o tempo de cálculo. Por isso, este funcional foi selecionado para o estudo da reação de cianossililação nas simulações moleculares.

A escolha do conjunto de funções de base também foi realizada por meio da avaliação do desempenho para simulação da reação de cianossililação não catalisada do benzaldeído (Figura H.1). Dentre os diferentes conjuntos de funções de base avaliados no programa Gaussian09^[233] (Tabela H.2), aquele que apresentou o menor erro foi o 6-311++G(*d,p*), com um erro médio de todas as etapas em torno de 5%. Em relação ao tempo de cálculo, observou-se que esse conjunto de funções de base requer o dobro de tempo do que o 6-31+G(*d*) para otimização da espécie 2-*bz*, contudo requer menos tempo que os demais. No caso da espécie TS2-*bz*, o tempo de cálculo com os conjuntos de funções de base 6-311++G(*d,p*) e TZVP são bem próximos, já que são de tamanhos semelhantes. Contudo, o primeiro conjunto melhor descreveu os aspectos energéticos e, por isso, foi o selecionado para o estudo da reação não catalisada. Portanto, o nível teórico LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*) foi o que apresentou o melhor compromisso em termos de descrição energética e tempo de cálculo, sendo por isso utilizado para o estudo dos mecanismos das reações por modelos moleculares, utilizando-se o programa Gaussian09.^[233]

Tabela H.2. Variações das energias livres de Gibbs (ΔG) para as etapas do mecanismo não catalisado de cianossililação^(a) do benzaldeído obtidas para diferentes conjuntos de funções de base com os métodos LC- ω PBE e MP2. Os erros percentuais dos cálculos com LC- ω PBE em relação ao valor obtido com MP2 e mesmo conjunto de funções de base são indicados entre parênteses.

Método	Funções de base	$\Delta G / (\text{kcal mol}^{-1})$				
		I.a	I.b	II.a	II.b	Total ^(b)
LC- ω PBE	6-31+G(<i>d</i>)	28,2 (-12)	-25,4 (-2)	57,5 (5)	-66,0 (-4)	-5,7 (-25)
	6-311++G(<i>d,p</i>)	28,1 (-5)	-24,8 (-1)	57,3 (3)	-66,5 (-4)	-5,9 (-2)
	SVP	28,6 (-7)	-26,1 (11)	56,1 (0)	-68,4 (-4)	-9,7 (18)
	TZVP	28,2 (1)	-24,6 (18)	58,2 (-1)	-66,5 (-8)	-4,8 (-20)
	aug-cc-pVDZ	26,2 (-7)	-22,4 (7)	53,8 (-1)	-62,6 (8)	-6,1 (42)
MP2	6-31+G(<i>d</i>)	32,0	-25,8	54,6	-68,4	-7,6
	6-311++G(<i>d,p</i>)	29,7	-22,4	55,9	-69,2	-6,0
	SVP	30,6	-23,6	56,1	-71,3	-8,2
	TZVP	28,0	-20,9	58,8	-71,9	-6,0
	aug-cc-pVDZ	28,1	-21,0	54,6	-58,0	-4,3

(a) O mecanismo está esquematizado na Figura H.1. (b) Corresponde à soma de todas as etapas do mecanismo (I.a + I.b + II.a + II.b).

Alguns modelos de aglomerados metálicos já foram utilizados na literatura para a simulação da rede metalorgânica M₂DOBDC,^[71, 239, 240] como discutido no Capítulo 3, com foco principal na descrição dos sítios ácidos de Lewis, os quais são os cátions metálicos coordenativamente insaturados. No presente trabalho, inicialmente foram empregados dois aglomerados metálicos para a representação do sólido de interesse (Figura H.2, Aglomerados 1 e 2). Todos os modelos foram recortados da estrutura obtida por difração de raios X da MOF Co₂DOBDC, em que os ligantes orgânicos tiveram suas ligações completadas com átomos de hidrogênio de modo a resultarem em aglomerados neutros. Os cátions de Co(II) foram substituídos pelos de Mg(II). A ideia utilizada no recorte destes modelos foi a de que os prováveis sítios catalíticos do material correspondem aos cátions metálicos coordenativamente insaturados e/ou aos átomos de oxigênio constituintes do ligante orgânico DOBDC. A SBU do sólido M₂DOBDC é tal que ocorre repetição dos átomos a cada três íons

metálicos em sequência, por isso, os modelos de aglomerados recortados da estrutura cristalina desse material foram constituídos por três destes íons metálicos.

Os Aglomerados 1 e 2 não se mostraram adequados para o estudo (Figura H.2). O menor deles (Aglomerado 1) não manteve a estrutura de hélice dos três cátions metálicos, apresentando grandes distorções em relação ao sólido em cálculos de otimização de geometria, enquanto o maior (Aglomerado 2) mostrou-se bastante custoso computacionalmente. Uma alternativa foi a utilização de um terceiro aglomerado (Figura H.2 (c)), o qual foi obtido da modificação do Aglomerado 1 por substituição de um ligante formaldeído, por um ácido fórmico, o que enrijeceu a estrutura de hélice dos cátions metálicos devido a uma interação do tipo ligação de hidrogênio.

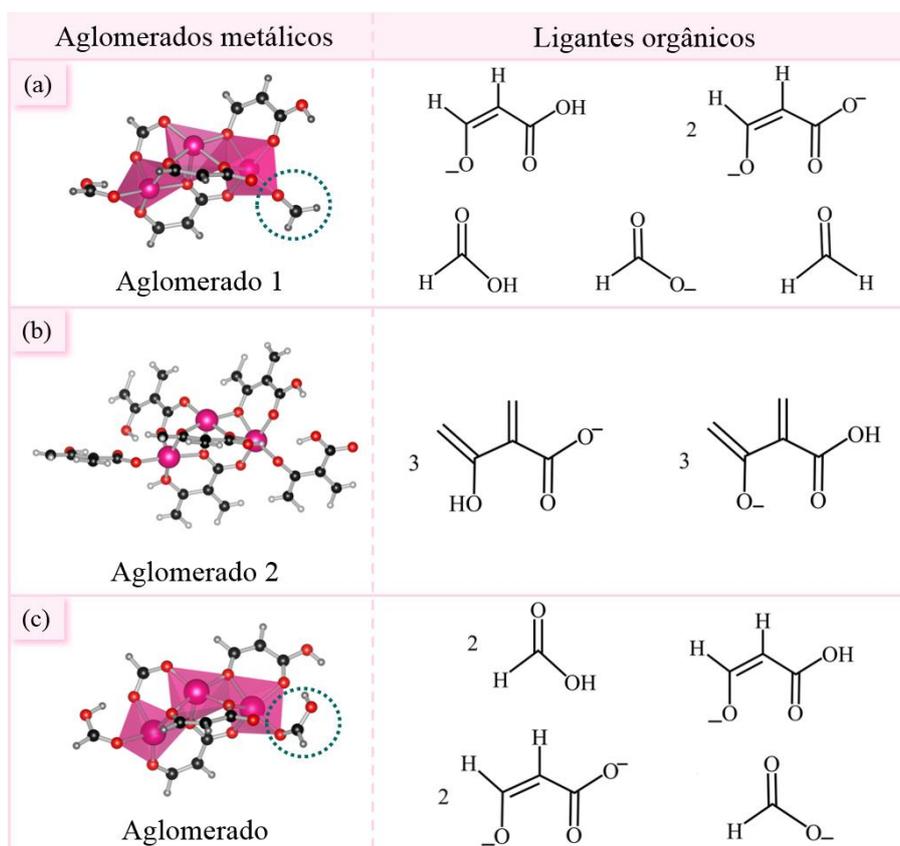


Figura H.2. Aglomerados metálicos utilizados para a simulação dos prováveis sítios catalíticos da rede metalorgânica Mg_2DOBDC . Aglomerado 1 (a) com 41 átomos, Aglomerado 2 (b) com 81 átomos e aglomerado obtido da substituição no Aglomerado 1 de um ligante formaldeído por um ácido fórmico (c), resultando em 42 átomos – os ligantes envolvidos na substituição encontram-se circutados. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), magnésio (rosa) e hidrogênio (cinza).

Os aglomerados metálicos simulados como modelos para a MOF Mg_2DOBDC foram constituídos de três cátions metálicos divalentes, combinados com ligantes orgânicos de modo a resultarem em sistemas neutros. Como todos os átomos constituintes do modelo são do tipo camada fechada foi utilizado o estado configuracional de spin do tipo simpleto nas simulações.

O estudo da adsorção de água empregando-se o modelo de aglomerado para a simulação da rede metalorgânica Mg_2DOBDC foi realizado considerando-se a coordenação de uma e três moléculas de água, sendo que esta última corresponde à saturação de todos os cátions metálicos do sólido (Figura H.3).



Figura H.3. Aglomerados metálicos para simulação da rede metalorgânica Mg_2DOBDC no processo de adsorção de água neste material. Aglomerado metálico com três cátions de $Mg(II)$ coordenativamente insaturados (a) e adsorção de uma (b) ou três (c) moléculas de água neste modelo. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), magnésio (rosa) e hidrogênio (cinza).

Experimentalmente, a MOF hidratada apresenta a ligação Mg_w-O_{ax} maior do que Mg_w-O_{eq} , esta tendência também foi observada no estudo empregando-se PBC (Capítulo 5). Contudo, no estudo com o modelo de aglomerado metálico esta tendência não foi observada. Por isso, o erro percentual observado nos modelos de aglomerados metálicos para a ligação Mg_w-O_{ax} foi maior (Tabela H.3).

Tabela H.3. Comprimentos de ligações da MOF Mg_2DOBDC antes e após interação com a água, em diferentes níveis teóricos. Os erros percentuais em relação aos parâmetros obtidos por XRPD^(a) (em negrito) estão indicados entre parênteses.

Modelo	Distância de ligação / Å			Método	Trabalho
	Mg_w-O_{eq}	Mg_w-O_{ax}	Mg_w-O_w		
Aglomerado	2,029	2,007	-	LC- ω PBE/ 6-311++G(<i>d,p</i>)	Este trabalho
Aglomerado+1H ₂ O	2,064 (1,0)	2,062 (-4,8)	2,148 (0,0)		
Aglomerado+3H ₂ O	2,068 (1,2)	2,038 (-5,9)	2,159 (0,5)		
PC	2,034	2,028	-	PBE-D2/US	Este trabalho
PC+1H ₂ O	2,066 (1,1)	2,104 (-2,9)	2,140 (-0,4)		
PC+6H ₂ O	2,057 (0,6)	2,074 (-4,2)	2,154 (0,3)		
-	2,044	2,166	2,148	XRPD	Dietzel <i>et al.</i> ^[45]

(a) Difração de raios X de policristais (do inglês: *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD).

As energias de adsorção, calculadas em termos da variação da energia eletrônica envolvendo o aglomerado metálico, se aproximaram mais dos valores disponíveis na literatura do que nos estudos realizados com PBC (Tabela H.4). Isto indica que as simulações com o emprego do modelo de aglomerado metálico para representação da MOF M_2DOBDC fornecem informações energéticas que concordam com dados da literatura.

Tabela H.4. Energia de adsorção (ΔE_{ads}) da água por molécula adsorvida na rede metalorgânica Mg_2DOBDC em diferentes níveis teóricos. O número (n) de moléculas de água consideradas para cada tipo de modelo pode ser igual a um, três e seis.

n	Modelo	ΔE_{ads}	Método	Trabalho
1	Aglomerado	-17,0	LC- ω PBE/6-311++G(<i>d,p</i>)	Este trabalho
3	Aglomerado	-15,7	LC- ω PBE/6-311++G(<i>d,p</i>)	Este trabalho
1	PC	-24,0	PBE-D2/US	Este trabalho
6	PC	-20,6	PBE-D2/US	Este trabalho
1	PC	-18,2	vdW-DF/US	Canepa <i>et al.</i> ^[246]
6	PC	-17,5	vdW-DF/US	Canepa <i>et al.</i> ^[246]

As estruturas otimizadas no programa Gaussian09^[233] ao nível LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*) são representadas na Figura H.4. Estas estruturas estão envolvidas nos mecanismos não catalisados (Figura H.1) e

catalisado (Figura 6.2.3, página 103) obtidas para investigação com modelos moleculares para o estudo da reação de cianossililação de aldeídos.

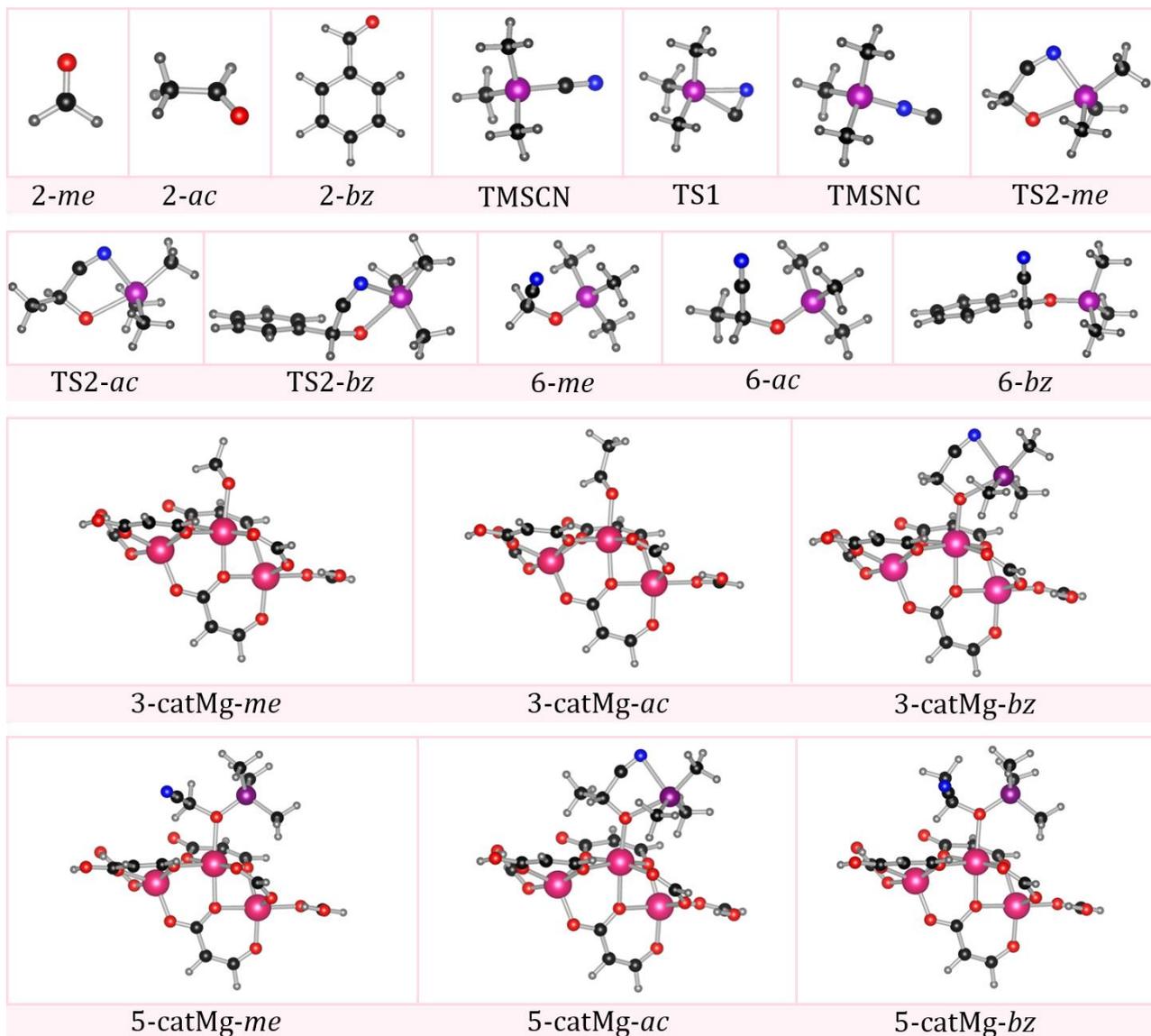


Figura H.4. Estruturas otimizadas no programa Gaussian09 ao nível teórico LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*). Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), magnésio (rosa), silício (violeta), nitrogênio (azul) e hidrogênio (cinza).

Apêndice I: Reação de cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos

As estruturas otimizadas do mecanismo não catalisado de cicloadição de dióxido de carbono aos níveis teóricos LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*) e PBE-D2/US são ilustradas nas Figuras I.1 e I.2, respectivamente.

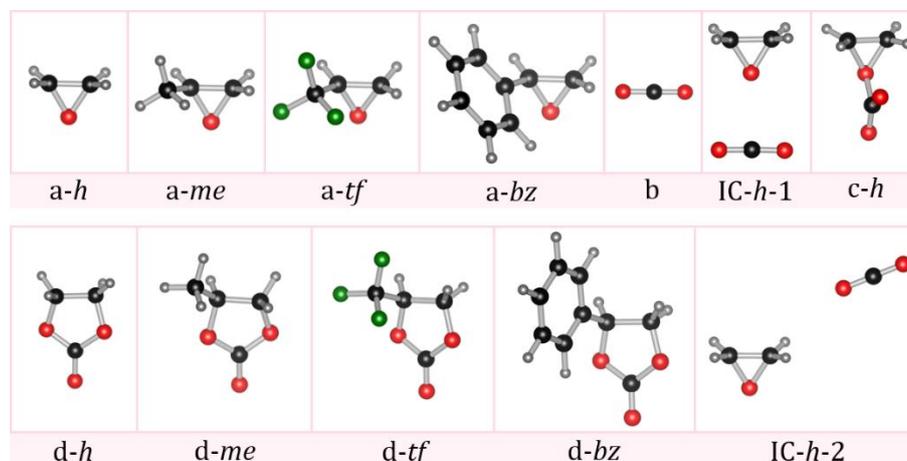


Figura I.1. Estruturas otimizadas no programa Gaussian09 ao nível teórico LC- ω PBE/6-311++G(*d,p*). Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), flúor (verde) e hidrogênio (cinza).

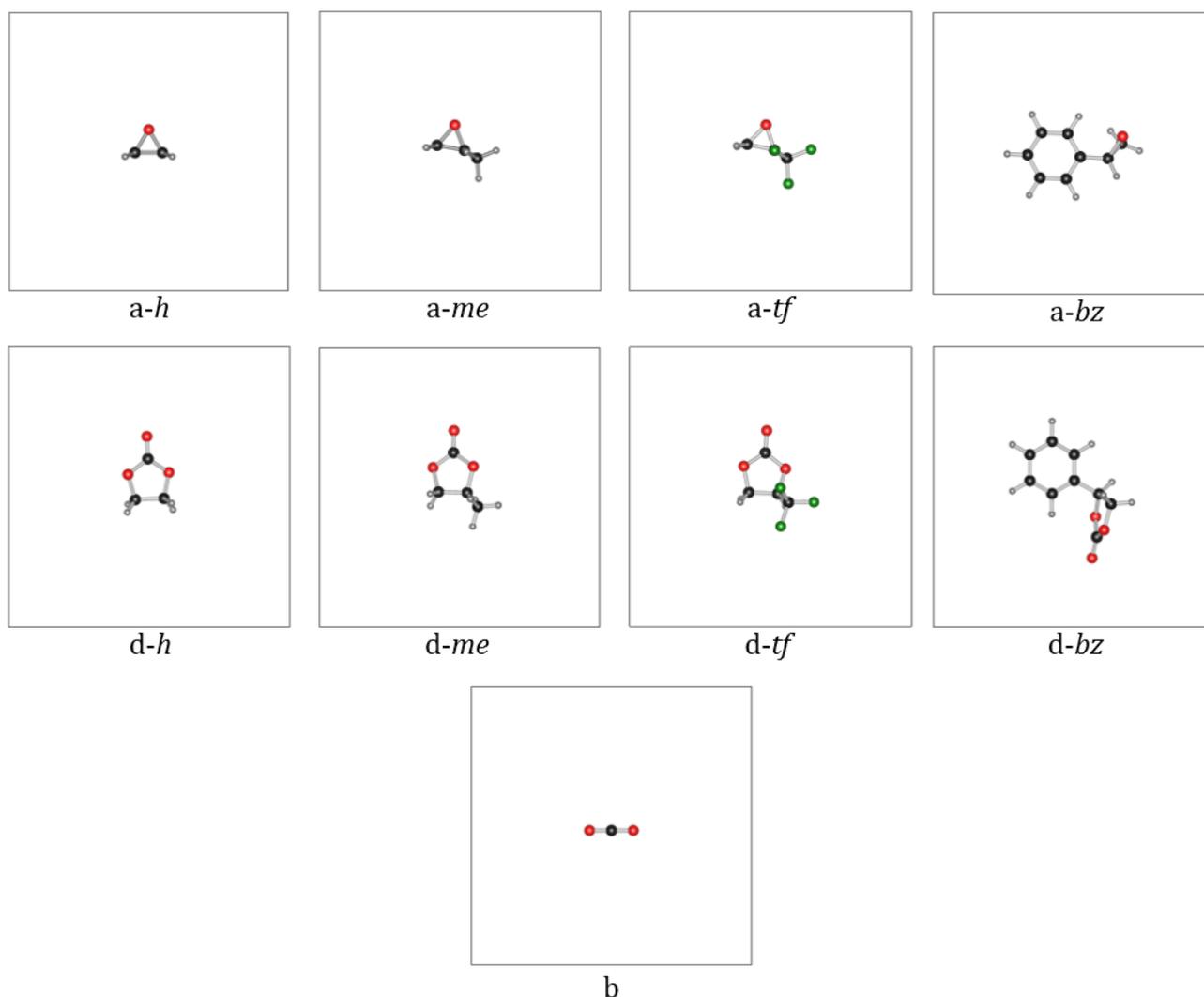


Figura I.2. Estruturas otimizadas no programa Quantum Espresso ao nível teórico PBE-D2/US. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (preto), flúor (verde) e hidrogênio (cinza).