



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

## **Tese de Doutorado**

# **Processos Químicos em Materiais Porosos: Uma Abordagem por Métodos Computacionais**

**Claudia de Figueiredo Braga**

**Recife-PE Brasil**

**Outubro / 2004**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

# **Processos Químicos em Materiais Porosos: Uma Abordagem por Métodos Computacionais**

**Claudia de Figueiredo Braga\***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

**Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo**

**\*Bolsista CNPq**

**Recife-PE Brasil**

**Outubro / 2004**

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

---

**Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE  
(Orientador)

---

**Prof. Dr. Ricardo de Carvalho Ferreira**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

---

**Prof. Dr. Paulo Henrique Menezes da Silva**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

---

**Prof. Dr. João Bosco Paraíso da Silva**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

---

**Prof. Dr. Marcelo Brito Carneiro Leão**  
Departamento de Química da UFRPE

---

**Prof. Dr. Cláudio José de Araújo Mota**  
Instituto de Química da UFRJ

***“Processos Químicos em Materiais Porosos: uma Abordagem por Métodos Computacionais”***

por

**CLAUDIA DE FIGUEIREDO BRAGA**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil

15 de outubro de 2004

*Aos meus pais:  
Maurício e Margarida e  
Às minhas amadas Filhas:  
Isabela e Raíssa.*

*“Imagination is more important than knowledge”.*

*Albert Einstein*

## ***Agradecimentos***

*A Deus, pela permissão de atingir mais um objetivo e por colocar no meu caminho pessoas que me deram segurança para vencer os obstáculos.*

*Ao Prof. Dr. Ricardo Longo, por ter acreditado em mim na execução deste projeto, pelo seu incentivo científico, motivação e acima de tudo por sua amizade.*

*Ao Prof. Dr. Ricardo Ferreira, pelo exemplo de cientista sintonizado com o mundo.*

*Aos Professores do Programa de Pós-Graduação deste Departamento, pelo embasamento teórico dado nas disciplinas.*

*À professora Regiane (UFPB) que me recebeu de forma tão entusiasmada e carinhosa no meu novo posto de trabalho.*

*Aos meus pais, Maurício e Margarida, pelos princípios, educação e pelo seu amor infinito que só os pais tem.*

*Às minhas filhas, Isabela e Raíssa que enchem a minha vida de alegria e amor.*

*A Roberto, pela enorme paciência e por me ensinar a ter Fé.*

*Aos meus irmãos, Mauricio, Marcelo e Júlia que tanto me apoiaram e por serem irmãos na essência da palavra.*

*À minha sogra, sogro, cunhada e sobrinha pela disponibilidade e amor com minhas filhas.*

*A toda a minha família, pela grande torcida.*

*Aos meus amigos do Departamento de Química Fundamental pelos momentos de descontração.*

*Aos meus amigos do Laboratório (LQTC) pelo incentivo e companheirismo durante estes anos.*

*Aos funcionários do departamento, especialmente a Maurílio.*

*Aos meus amigos da SUKYO MAHIKARI pelos momentos de busca e conforto espiritual.*

*A todos aqueles que direta ou indiretamente participaram desta conquista e os que torceram por mim, mesmo sem eu saber.*

## RESUMO

O estudo de processos químicos em sistemas confinados foi realizado utilizando técnicas de modelagem molecular e de simulação computacional. Os sistemas confinadores analisados foram os materiais híbridos metal-orgânicos (MOF's) e as zeólitas.

As MOF's apresentam grande versatilidade em virtude da facilidade de funcionalização da parte orgânica, portanto podem ser gerados ambientes químicos diferentes. A estrutura molecular das MOF's foi estudada com métodos AM1, PM3, HF/6-31G, HF/6-31G\*\*, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G\*\* e com o método ONIOM de duas camadas (HF/6-31G:PM3) e modelada a partir de sua unidade de construção, o complexo  $Zn_4O(PhCOO)_6$  até uma cela unitária saturada com grupos metilas. Comparações com dados cristalográficos mostraram que os métodos semiempíricos (AM1 e PM3) reproduzem satisfatoriamente a estrutura e os métodos HF e B3LYP fornecem resultados quantitativos ligeiramente melhores. Nestes materiais realizou-se o estudo de reações unimoleculares do tipo Claisen para alil-vinil-éter e clorismato, e bimoleculares do tipo Ene e Diels-Alder em cavidades das IRMOF-1, -2, -3 e em IRMOF's ainda inéditas. Os resultados indicam que as IRMOF's analisadas não promoveram interações específicas capazes de modificar as entalpias de ativação ou de reação, exceto no caso do rearranjo do clorismato. Devido ao melhor ajuste à cavidade têm-se maiores interações com os grupos hidrofóbicos e portanto, variação nas entalpias de reação e ativação. Outra aplicação para as IRMOF's (MOF's isoreticulares) refere-se às reações enantiosseletivas. Para tanto, realizou-se a análise conformacional do *ciclo*-[(S)-fenilalanil-(S)-histidil- $H^+$ ], que é um indutor quiral, no interior da cavidade de IRMOF-fen, uma nova IRMOF especificamente desenvolvida para este sistema e funcionalizada com os grupos -Br, - $NH_2$  e - $CH_3$  evidenciando a influência do confinamento nas populações dos confômeros. A complexação do *ciclo*-[(S)-Phe-(S)-His- $H^+$ ] com o benzaldeído numa cavidade da IRMOF-fen foi realizada com o método ONIOM (PBE1PBE/6-31G\*\*:AM1), obtendo-se um complexo estável devido à formação de ligações de hidrogênio, cuja estrutura permite a racionalização da indução assimétrica da adição de  $CN^-$  à carbonila.

O outro sistema confinador estudado, zeólitas, envolveu a modelagem da adsorção do tiofeno em ZSM-5 e modelagem de reações fotocíclicas de tropolonas na presença de indutores quirais em cavidades zeolíticas. O cálculo das cargas para a molécula do tiofeno mostrou que efeitos de correlação eletrônica não são muitos significativos, exceto para o átomo de enxofre que variou de 0,0047 para 0,014 quando calculado com os métodos RHF/6-31G\* e CCSD/6-31G\*, respectivamente. As funções de distribuição radial do tiofeno numa cavidade da ZSM-5 são pouco sensíveis às variações das cargas, exceto para o par S-O, o qual apresenta uma

diminuição no segundo máximo, quando calculado com as cargas OPLS. A modelagem da complexação da *o*-(2-feniletil) tropolona com indutor quiral (-)-efedrina e (+)-efedrina foi realizada em fase gasosa e na cavidade da zeólita tipo L, com o método AM1, tendo como principal conclusão que a cavidade é muito pequena para conter o complexo analisado. O efeito do confinamento foi melhor representado pela modelagem da reação *o*-(2-metilbutil)-(*S*)-tropolona com os mesmo indutores quirais. A reação foi modelada em fase gasosa e na cavidade da zeólita Y, sendo ainda analisados os efeitos dos cátions Na<sup>+</sup> na estabilização do complexo. Foram testadas várias metodologias, sendo o mais adequado para descrever o complexo dentro da cavidade zeolítica o método ONIOM (PBE1PBE/6-31G\*\*:<sup>+</sup>AM1). Os resultados indicam que o complexo é melhor estabilizado dentro da cavidade da zeólita NaY, refletindo qualitativamente a mesma tendência dos resultados experimentais, que apresentam o complexo formado entre a tropolona e (-)-efedrina responsável pelo maior rendimento enantiomérico. O cátion Na<sup>+</sup> apresentou efeitos significativos na estabilização das espécies envolvidas na complexação. As estruturas otimizadas em zeólita NaY possibilitaram a previsão dos produtos da fotoeletrociclicização da tropolona para cada indutor quiral.

## ABSTRACT

Studies of chemical processes in confined spaces were performed with molecular modeling and computational simulation techniques. The confining systems analyzed were metal-organic frameworks (MOF's) and zeolites ZSM-5, L, Y and NaY.

The MOF's have the potential for more flexible rational designs through the control of their architecture and by functionalization of their pores. The molecular structures of the  $Zn_4O(RCOO)_6$  complexes, where  $R = CH_3$  and Ph, the model compounds  $(CH_3COO)_5(Zn_4O)(OOC-C_6H_3X-COO)_6(Zn_4O)(CH_3COO)_5$ , with  $X = H, Br$  and  $NH_2$ , which represent a capped edge of the unit cell, and the methyl capped unit cells of IRMOF-1, -2 and -3 were calculated with AM1 and PM3, with HF/6-31G and HF/6-31G\*\*, with B3LYP/6-31G and B3LYP/6-31G\*\*, and with the two-layers ONIOM(HF/6-31G:PM3) methods. Comparisons with crystallographic results showed that these structures were fairly well reproduced by the semiempirical methods and very well reproduced by the HF and B3LYP methods. The Claisen rearrangements of allyl-vinyl-ether and chorismic acid, and the Ene (ethene + propene) and the Diels-Alder (ethene + 1,3-butadiene) reactions was performed within the cavity of the IRMOF (iso reticular MOF)-1, -2, -3 and in the some new IRMOF's. The results indicate that these IRMOF's had not promoted specific interactions capable of modifying the reaction or the activation enthalpies, except in the case of the chorismic acid rearrangement. The tight fit of this latter molecule in the cavity leads to hydrogen bonds and hydrophobic interactions that lead to changes in the reaction and activation enthalpies when compared to the reaction in gas phase or aqueous solution. The conformational analysis of protonated *cyclo*-[(*S*)-phenylalanyl-(*S*)-histidyl], denoted as *cyclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ], within in a cavity of a new IRMOF-phen, where the organic part is the 2,7-dicarboxate phenanthrene, was performed with the AM1 method. This IRMOF-phen was functionalized with -Br, - $NH_2$  e - $CH_3$ , which presented distinct confinement effects upon the conformer populations, including a selection of only one conformer at room temperature. The complexation of the *cyclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] with benzaldehyde within the IRMOF-fen cavity was performed with the ONIOM (PBE1PBE/6-31G\*\*:AM1) method, yielding a stable complex due to the formation hydrogen bonds and  $\pi$ -stacking interactions, that allows the rationalization for asymmetric addition of cyanide to the carbonyl group.

The other confining systems studied were the ZSM-5, L, Y and NaY zeolites. The chemical processes studied were the adsorption and dynamics of thiophene within the ZSM-5 and the photochemistry pro-chiral tropolones in the presence of chiral inductors within the L, Y and NaY zeolites. The calculated atomic charges of the thiophene showed that the electronic correlation effects and the inclusion of polarization function in the basis sets were insignificant,

except for the atomic charge of the sulfur that varied from 0,0047 to 0,014 when calculated with the RHF/6-31G\* and CCSD/6-31G\* methods, respectively. The radial distribution functions of the thiophene within ZSM-5 were insensible to the calculated atomic charges, except for S-O pair, which presented a decrease of the second maximum when calculated with OPLS charges. The complexation of *o*-(2-phenylethyl)-tropolone with (-)- and (+)-ephedrine chiral inductors was modeled in gas phase and within the zeolite-L with the method AM1, leading to the conclusion that the cavity is too small to accommodate these molecules. A better fit was obtained by modeling complexation of *o*-(2-methylbutyl)-(*S*)-tropolone with same the chiral inductors within the cavity of the zeolites Y and NaY. The methodology also had to be changed to the ONIOM (PBE1PBE/6-31G\*\*:*AM1*) method in order to describe these complexes within the zeolite. The comparisons between the results obtained in the gas phase and within the zeolites Y and NaY showed the effects of the confinement upon the complex stabilities as well as the importance of the Na<sup>+</sup> ion in increasing the stabilization of the complexes within the NaY zeolite. Also, the calculated greater stability of the tropolone-(-)-ephedrine complex compared to tropolone-(+)-ephedrine is compatible with the observed higher enantioselectivity with (-)-ephedrine chiral inductor. The calculated structures of these complexes within the NaY zeolite allowed the prediction of which isomer would be preferentially formed in the tropolone photo-electrocyclization for each chiral inductor.

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
1. Introdução	1
1.1. Estruturas Metal-Orgânicas	4
1.1.1 Propriedades e Construção	4
1.1.2 Materiais Metal-Orgânicos Quirais	10
1.1.3 Adsorção de gás em IRMOF's	11
1.2. Zeólitas	15
1.2.1. Estrutura	16
1.2.2. Composição Química	18
1.2.3. Reações em Zeólitas	18
1.2.4. Reações Fotoquímicas Enantiosseletivas em Zeólitas	19
2. Objetivos	22
2.1. Geral	22
2.2. Específicos	22
2.2.1. Sistema Confinado 1: Estruturas Metal-Orgânicas (MOF's)	22
2.2.2. Sistema Confinado 2: Zeólitas	23
3. Metodologia	24
3.1. Métodos para Obtenção de Estrutura Molecular	25
3.1.1. Métodos de Mecânica Molecular	26
3.1.2. Método <i>ab initio</i> Hartre-Fock (HF)	28
3.1.3. Método DFT	30
3.1.4. Método ONIOM	32
3.2. Simulação por Dinâmica Molecular	35
3.2.1. Escolha do Campo de Força	35
3.2.2. Dinâmica Molecular Restrita: Quaternions	36
3.2.3. Dinâmica Molecular Restrita: Shake (altas frequências)	37

	<b>Pág.</b>
3.2.4. Cálculos do Coeficiente de Difusão	38
3.2.4.1. Deslocamento Quadrático Médio (MSD)	39
3.2.4.2. Velocidade de autocorrelação - VACF	39
3.2.5. Estrutura: Função de distribuição radial (RDF)	40
3.3. Procedimentos Computacionais	40
4. Resultados e discussões	43
4.1. Sistema Confinado 1: Estruturas Metal-Orgânicas (MOF's)	43
4.1.1. Análise dos Métodos Semi-empíricos	44
4.1.2. Adição de Grupos Funcionais	44
4.1.3. Análise estrutural de IRMOF's	47
4.1.4. Análise do Potencial Eletrostático	57
4.1.5. Inserção de Molécula Orgânica na IRMOF-1.	59
4.1.6. Estudo de Reações Uni- e Bimoleculares em IRMOF's	61
4.1.6.1. Reação de ENE	62
4.1.6.2. Reação de Diels-Alder	63
4.1.6.3. Rearranjo de Claisen	65
4.1.7. Reação Enantiosseletiva em IRMOF	74
4.1.7.1. Análise Conformacional do ciclo[(S)-Phenilalanil-(S)-histidil] em IRMOF	74
4.1.7.2. Metodologia ONIOM Aplicada à Catálise Assimétrica em IRMOF-fen.	87
4.2. Sistema Confinado 2 - Zeólitas	89
4.2.1. Modelagem da Adsorção de Tiofeno em Zeólita	89
4.2.1.1. Cálculo de Cargas	92
4.2.1.2. Dependência com o método para Obtenção das Cargas	92
4.2.1.3. Simulação Computacional de Dinâmica Molecular: estrutura.	93
4.2.1. 4. Dinâmica do tiofeno em ZSM-5	95
4.2.2. Modelagem de Reações Quirais em Zeólitas	98

	<b>Pág.</b>
4.2.2.1. Modelagem de Reações Quirais em zeólita Y	103
5. Conclusões e Perspectivas	115
5.1. Conclusões Gerais	115
5.1.1. Redes Híbridas Metal-Orgânicas (MOF's)	116
5.1.2. Zeólitas	117
5.2. Perspectivas	118
APÊNDICE 1 – <i>Structure of Functionalized Porous Metal-Organic Frameworks by Molecular Orbital Methods</i> em Journal of Molecular Structure: THEOCHEM	119

## LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS e SÍMBOLOS

-CH <sub>3</sub>	Metil
-Br	Bromo
-NH <sub>2</sub>	Grupo amino
CN <sup>-</sup>	Cianeto
MOF	<i>Metal Organic Framework</i> – estrutura metal-orgânica
IRMOF	<i>Isorecticular metal organic framework</i> – MOF's isorecticulares
IRMOF-1	MOF isorecticular com uma ponte de 1,4-dicarboxilato-benzeno
IRMOF-2	MOF isorecticular com uma ponte de 2,5-dicarboxilato-1-Br-benzeno
IRMOF-3	MOF isorecticular com uma ponte de 2,5-dicarboxilato-1-NH <sub>2</sub> -benzeno
IRMOF-CH <sub>2</sub> OH	MOF isorecticular com uma ponte de 2,5-dicarboxilato-1-CH <sub>2</sub> OH-benzeno
IRMOF-4CH <sub>2</sub> OH	MOF isorecticular com uma ponte de 3,6-dicarboxilato-1,2,4,5-CH <sub>2</sub> OH-benzeno
IRMOF-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	MOF isorecticular com uma ponte de 2,5-dicarboxilato-1-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> -benzeno
IRMOF-fen	MOF isorecticular com uma ponte de 2,7- dicarboxilato-fenantreno
IRMOF-fen-CH <sub>3</sub>	IRMOF com ponte 2,7-dicarboxilato-1-metil-fenantreno
IRMOF-fen-Br	IRMOF com ponte 2,7-dicarboxilato-9-bromo-fenantreno
<i>ciclo-[(S)-Phe-(S)-His-H<sup>+</sup>]</i>	<i>ciclo-[(S)-fenilalanil-(S)-histidil-H<sup>+</sup>]</i>
HF	Hartree-Fock
MM	Mecânica Molecular
MC	Monte Carlo
MD	<i>Molecular Dynamic</i> – Dinâmica Molecular
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Method 3
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
DFT	<i>Density Functional Theory</i> -Teoria do Funcional da Densidade
OPLS	<i>Optimized Parameters for Liquid Simulations</i>
$T_s[\rho(\vec{r})]$	Energia cinética de um gás de elétrons homogêneo
$U[\rho(\vec{r})]$	Energia eletrostática média
$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$	Energia de troca e correlação
$\Delta_f H$	Varição da entalpia de Formação
$E$	Energia molecular total
$\varepsilon$	Parâmetro de energia de <i>Lennard-Jones</i>
$\sigma$	Parâmetro de distância de <i>Lennard-Jones</i>

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
Tabela 1.1 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares	17
Tabela 1.2 - Composição e propriedades de zeólitas e análogos.	18
Tabela 4.1- Resultados de $\Delta_f H$ para IRMOF-1 de acordo com o método semi-empírico	44
Tabela 4.2 – Efeito do grupo substituinte na entalpia de formação das IRMOF's.	45
Tabela 4.3 - Efeito do grupo substituinte nas cargas (unidade elétrons) de Mulliken dos átomos de carbonos do grupo benzeno dicarboxilato e dos grupos funcionais.	46
Tabela 4.4 – Algumas distâncias de ligação (pm) e ângulos de ligação ( $^\circ$ ) para o $Zn_4O(CH_3COO)_6$ .	48
Tabela 4.5 – Distâncias de ligação (pm), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulo diédrico ( $^\circ$ ) entre o anel benzeno e anel $O_1-Zn-O_2-C_1-O_2'-Zn'$ para $Zn_4O(PhCOO)_6$ .	49
Tabela 4.6 – Frequências vibracionais ( $cm^{-1}$ ) e intensidades ( $km\ mol^{-1}$ ), em parênteses, relacionadas com a parte central $Zn_4O(COO)_6$ para o complexo $Zn_4O(CH_3COO)_6$ .	50
Tabela 4.7 – Distâncias de ligação (pm) e ângulos de ligação ( $^\circ$ ) para uma aresta saturada da cela unitária da IRMOF-1: $(CH_3COO)_5(Zn_4O)(OOC-C_6H_4-COO)_6(Zn_4O)(CH_3COO)_5$ .	52
Tabela 4.8 – Distâncias (pm) e ângulos de ligação ( $^\circ$ ) da cela unitária da IRMOF-1, -2 (X = Br) e -3 (X = $NH_2$ ) saturadas com grupos metila calculados com AM1 e PM3 <sup>a)</sup> ( em parênteses) e dados experimentais (raios-X).	54
Tabela 4.9 – Distâncias (pm) e ângulos ( $^\circ$ ) de ligação da cela unitária da IRMOF-1, -2 (X = Br) e -3 (X = $NH_2$ ) saturada com grupos metila calculadas com o método ONIOM (HF/6-31G:PM3).	56
Tabela 4.10 - Entalpia de formação $\Delta_f H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ) das espécies envolvidas na reação da Figura 4.14, entalpia de ativação $\Delta_a H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ) e de reação $\Delta_r H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ).	62
Tabela 4.11 – Entalpias de formação $\Delta_f H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ) para 1,3-butadieno, eteno, estado de transição e cilcohexeno em fase gasosa e na cavidade das IRMOF-1, -2, -3, IRMOF- $CH_2OH$ e IRMOF- $4CH_2OH$ , entalpias de ativação $\Delta_a H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ) e de reação $\Delta_r H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ).	64
Tabela 4.12 - Entalpias de formação $\Delta_f H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ) para alil-vinil-éter, estado de transição e pentenal-1, entalpias de ativação $\Delta_a H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ) e de reação $\Delta_r H$ ( $kJ\ mol^{-1}$ ).	66

	Pág.
Tabela 4.13 - Entalpia de formação $\Delta_f H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) para ácido clorísmico, estado de transição e ácido prefênico e ligação de hidrogênio (Å) em fase gasosa, solvatado (água) e na cavidade da IRMOF-1, IRMOF-CH <sub>2</sub> OH, IRMOF-4CH <sub>2</sub> OH, entalpias de ativação $\Delta_a H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) e de reação $\Delta_r H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ).	67
Tabela 4.15 – Entalpias de formação $\Delta_f H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) do clorismato, estado de transição e prefenato e ligações de hidrogênio (Å) na cavidade da IRMOF-4CH <sub>2</sub> OH, entalpias de ativação $\Delta_a H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) e de reação $\Delta_r H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ). Método AM1 e carga total igual a -2.	68
Tabela 4.16 – Entalpias de formação $\Delta_f H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) do ácido clorísmico, estado de transição e ácido prefênico, distâncias das ligações de hidrogênio na cavidade da IRMOF-4CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , entalpias de ativação $\Delta_a H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) e de reação $\Delta_r H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ).	69
Tabela 4.17 – Entalpias de formação $\Delta_f H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) dos clorismatos, prefenatos e das distâncias das ligação de hidrogênio (Å) na cavidade da IRMOF-4CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> .	70
Tabela 4.18 - Entalpias de formação $\Delta_f H$ (kJ/mol) e ângulos diédricos otimizados (°) dos principais confôrmeros do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] em fase gasosa e em solução aquosa.	80
Tabela 4.19 – Entalpia de formação relativas $\Delta\Delta_f H$ (kJ/mol) e ângulos diédricos otimizados (°) para os confôrmeros mais prováveis do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] numa cavidade IRMOF-fen (forma não ligada) e quimicamente ligado ao anel fenantreno da IRMOF-fen	81
Tabela 4.20 - Entalpias de formação relativa $\Delta\Delta_f H$ (kJ/mol), e ângulos diédricos otimizados (°) para os confôrmeros mais prováveis do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] dentro da cavidade da IRMOF-fen-CH <sub>3</sub> e IRMOF-fen-Br.	82
Tabela 4.21 - Entalpias de formação relativas $\Delta\Delta_f H$ (kJ/mol) dos confôrmeros do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] dentro da cavidade da IRMOF-fen, IRMOF-fen-CH <sub>3</sub> e IRMOF-fen-Br.	83
Tabela 4.22. – Valores das cargas de Mulliken (HF/6-31G) para o tiofeno isolado e inserido na zeólita calculado por ONIOM.	91
Tabela 4.23 - Análise da dependência das cargas com o ajuste método de ajuste e análise populacional de Mulliken (MP2/6-31G*).	92
Tabela 4.24 – Comparação entre as funções de onda para o cálculo das cargas CHELPG.	93
Tabela 4.25 – Entalpia de formação, $\Delta_f H$ (kJ/mol), para as moléculas envolvidas na complexação da tropolona com a (+)-efedrina e com a (+)-pseudoefedrina, em fase gasosa, solvatado e no interior da uma cavidade da zeólita L.	100
Tabela 4.26 – Resultados para $\Delta H$ em kJ/mol do complexo tropolona-efedrina isolado.	100

	<b>Pág.</b>
Tabela 4.27 – Resultados para $\Delta H$ (kJ/mol) do complexo tropolona-efedrina em zeólita, com geometria fixa para o complexo.	101
Tabela 4.28. - Resultados para $\Delta H$ em kJ/mol do complexo tropolona-efedrina em zeólita, com otimização de geometria para o complexo.	102
Tabela 4.29 - Entalpias de formação $\Delta_f H$ (kJ/mol) das espécies envolvidas na complexação da tropolona em zeólita Y e NaY na presença de efedrina. Método AM1.	105
Tabela 4.30 - Distâncias das ligações de hidrogênio entre a tropolona e (-)-efedrina em fase gasosa (vácuo) e numa cavidade da zeólita Y.	106
Tabela 4.31 - Distâncias das ligações de hidrogênio (Å) para complexo <i>o</i> -(2-metilbutil)-( <i>S</i> )-tropolona com (-)-efedrina em cavidade da zeólita Y com diferentes níveis High:Low implementados no programa PQS.	107
Tabela 4.32 - Distâncias das ligações de hidrogênio para o complexo <i>o</i> -(2-metilbutil)-( <i>S</i> )-tropolona com (-)-efedrina em cavidade da zeólita Y com diferentes níveis High:Low implementados no com programa Gaussian 98.	108
Tabela 4.33 - Distâncias das ligações de hidrogênio (Å) para o complexos em fase gasosa e com na presença do cátion $\text{Na}^+$ e nas cavidade Y e NaY.	109
Tabela 4.34 – Energia (kJ/mol) para as espécies envolvidas na complexação da tropolona-efedrina em fase gasosa (vácuo) e na cavidade zeólitas Y e NaY.	110
Tabela 4.35 – Energia de interação (kJ/mol) das espécies envolvidas na complexação com cavidade das zeólita Y e NaY.	110
Tabela 4.36 – Energias de complexação, $\Delta_r E$ (kJ/mol), em fase gasosa, na presença de $\text{Na}^+$ e nas cavidade das zeólitas Y e NaY.	111

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 – Molécula de hexano dentro de uma cavidade zeólítica.	1
Figura 1.2 – Indutor quiral (-)-norefedrina e metil-tropolona dentro de uma cavidade da zeólita Y. Esferas verdes representam os cátions sódio.	2
Figura 1.3 - (a) Perspectiva de um sítio cúbico distorcido of $Zn_8(SiO_4)$ . (b) Estrutura ORTEP (elipsóide a 50% de probabilidade, átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza) de um conjunto de redes de $[Zn_8(SiO_4)(C_8H_4O_4)]_n$ .	5
Figura 1.4. (a) Unidades de construção presentes na IRMOF-1, onde os átomos de carbono do carboxilato estão em geometria octaédrica, (b) uma cela primitiva cúbica, (c) estrutura cristalina. Átomos são mostrados como esferas O (vermelho); Zn (azul); C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.	6
Figura 1.5 – Estruturas dos espaçadores com diferentes substituintes para o benzeno-1,4- dicarboxilato (BDC). <sup>5</sup>	6
Figura 1.6 – Estruturas dos espaçadores com diferentes substituintes para o benzeno-1,4- dicarboxilato (BDC): 2,5-di-n-propóxido, 2,5-di-n-pentóxido, ciclobutil e benzeno, respectivamente.	7
Figura 1.7 – Ilustração das IRMOF-n ( $n = 1$ a 7, 8, 10, 12, 14 e 16) <sup>5</sup> . A esfera inserida ilustra o volume livre.	8
Figura 1.8 – Percentual de volume livre da série de IRMOF-1 a 16 <sup>5</sup> .	9
Figura 1.9 – Estrutura da MOF-177, $Zn_4O(BTB)_2$ , em detalhe (BTB) benzeno tribenzoato.	9
Figura 1.10 – (A) Unidade de construção secundária (SBU): $[(M_3(\mu_3O)(O_2CR)_6(H_2O)_3)^n]$ , ( $M =$ íon de metal de transição divalente ou trivalente, $O_2CR =$ ânion carboxilato). (B) Estrutura hexagonal com poros largos que é formada com as SBU's.	10
Figura 1.11. Ilustração das IRMOF-1 (A), IRMOF-6 (B) e IRMOF-8 (C).	11
Figura 1.12 – Carboxilatos que formam as IRMOF's (-1, -8, -11, -18).	12
Figura 1.13 - Isotermas de adsorção de hidrogênio em IRMOF-1, -8, -11 e MOF-177.	12
Figura 1.14 - Isotermas de adsorção de nitrogênio em MOF-2, IRMOF-1e MOF-177.	13
Figura 1.15 - Isotermas de adsorção de Ar(g) experimental e calculadas em Cu-BTC a 87,3 K obtidas com diferentes campos de forças.	14
Figura 1.16 – Cela unitária da zeólita Y (A) e estrutura do aluminossilicato (B).	15

	<b>Pág.</b>
Figura 1.17 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares.	16
Figura 1.18 - Estruturas zeolíticas de poros médios (ZSM-5) e poros grandes (Y).	17
Figura 1.19 - Sítios ácidos em zeólitas.	18
Figura 1.20 – Cromatogramas de HPLC, região correspondente ao produto <b>2</b> , da fotorreação da tropolona <b>1</b> na presença de efedrina em vários meios: A, cloro metileno-hexano e (-)-efedrina; B, sílica gel e (-)-efedrina; C, NaY e (-)-efedrina; D, NaY e (+)-efedrina.	20
Figura 1.21 - Indutores quirais: (+)-efedrina e (-)-efedrina.	20
Figura 1.22 - Efeito da presença de água na reação com indução quiral em zeólita MY.	21
Figura 3.1 - Esquema para três camadas do método ONIOM. O sistema real é decomposto num modelo pequeno e num modelo intermediário, correspondentes aos três níveis de teoria “High”, “Medium” e “Low”.	33
Figura 4.1 – Uma cavidade da cela unitária da IRMOF-1.	43
Figura 4.2 – Cela unitária da IRMOF-1. Em detalhe esquema simplificado de uma seção do IRMOF-1 com numeração dos átomos.	45
Figura 4.3 - Estrutura molecular do complexo $Zn_4O(CH_3COO)_6$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.	47
Figura 4.4. Estrutura molecular de uma aresta da cela unitária da IRMOF-1 saturada com grupos metila: $(CH_3COO)_5(Zn_4O)(OOC-C_6H_4-COO)_6(Zn_4O)(CH_3COO)_5$ .	51
Figura 4.5 – Cela unitária da IRMOF-1 saturada com grupos metila. Estrutura obtida com método AM1.	53
Figure 4.6. Cela unitária da IRMOF-1 saturada com grupos metila. Estrutura (a) foi obtida com AM1 e a (b) com PM3.	55
Figura 4.7 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-1.	57
Figura 4.8 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-2 (-Br).	58
Figura 4.9 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-3 (-NH <sub>2</sub> ).	58
Figura 4.10 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-CH <sub>2</sub> OH.	59
Figura 4.11 – Interação benzeno-tiofeno no vácuo.	59
Figura 4.12 – Interação do tiofeno com anel benzeno da IRMOF-1.	60

	<b>Pág.</b>
Figura 4.13 – Interação benzeno-tiofeno no vácuo e tiofeno-benzeno (IRMOF-1) com o método AM1.	60
Figura 4.14 – Reação de Ene entre eteno e propeno, estado de transição e o produto formado.	62
Figura 4.15 – Esquema para reação de Diels-Alder entre 1,3-butadieno e eteno, estado de transição e ciclohexeno.	63
Figura 4.16 – Estado de transição para reação de Diels-Alder no interior da cavidade da IRMOF-4CH <sub>2</sub> OH.	64
Figura 4.17 - Esquema do rearranjo do alil-vinil-éter, estado de transição e 1-pentenal.	65
Figura 4.18 – Estado de transição do rearranjo do alil-vinil-éter no interior da cavidade da IRMOF-1.	65
Figura 4.19 - Esquema do rearranjo de claisen do ácido clorísmico, estado de transição e ácido prefênico.	66
Figura 4.20 – Mecanismo para rearranjo do clorismato a preferato.	68
Figura 4.21 - Ácido prefênico (a) e ácido clorísmico (b) em IRMOF-1.	69
Figura 4.22 – Formas desprotonadas do ácido clorísmico	70
Figura 4.23 – Formas desprotonadas do ácido prefênico	71
Figura 4.24 – Estrutura otimizada do ânion preferato1 na cavidade na IRMOF-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> .	72
Figura 4.25 – Confôrmeros para o clorismato: (A) NAC (“near attack conformation”) e (B) confôrmero de menor energia.	72
Figura 4.26 – Estrutura inicial (A) do NAC e otimizada (B) pseudo-equatorial a IRMOF-4CH <sub>2</sub> OH foi omitida para melhor visualização.	73
Figura 4.27 – Esquema e numeração dos átomos do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Fenilalanil-( <i>S</i> )-Histidil-H <sup>+</sup> ].	75
Figura 4.28 – Esquema e numeração dos átomos do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-fenilalanil-( <i>S</i> )-histidil-H <sup>+</sup> ].	75
Figura 4.29 – IRMOF-fen com grupo <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-fenilalanil-( <i>S</i> )-histidil-H <sup>+</sup> ] ligado à estrutura e no centro da cavidade.	76
Figura 4.30 – Confôrmeros (g <sup>-</sup> , t e g <sup>+</sup> ) para a ligação C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> .	77

	<b>Pág.</b>
Figura 4.31 - Confôrmeros mais estáveis para o dipeptídeo <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] obtidos com o método AM1.	78
Figura 4.32 – Estrutura da IRMOF-fen com <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] forma ligada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.	79
Figura 4.33 – Estruturas otimizadas do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] com posição fixa (PF) no centro da IRMOF-fen e sem restrição de posição.	84
Figura 4.34 – Estruturas otimizadas do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] com posição fixa (PF) no centro da IRMOF-fen-Br e sem restrição de posição.	85
Figura 4.35 - Estruturas otimizadas do <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] com posição fixa (PF) no centro da IRMOF-fen-CH <sub>3</sub> e sem restrição de posição.	86
Figura 4.36 - Cella unitária IRMOF-fen com molécula <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] e benzaldeído inserida na cavidade. Em destaque, o complexo formado entre o <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] e o benzaldeído.	87
Figura 4.37 - Estrutura do complexo entre o <i>ciclo</i> -[( <i>S</i> )-Phe-( <i>S</i> )-His-H <sup>+</sup> ] e o benzaldeído otimizado dentro da cavidade da IRMOF-fen com ONIOM (PBE1PBE:AM1).	88
Figura 4.38 – Molécula de tiofeno inserido em cela unitária de ZSM-5, destaque para o sítio tratado com nível <i>high</i> .	90
Figura 4.39 - Geometria otimizada com campo de força DREIDING.	90
Figura 4.40 - Molécula de tiofeno	91
Figura 4.41 - Efeito das cargas do tiofeno nas funções de distribuição radial	94
Figura 4.42 – Estrutura de uma rede com seis células unitárias da ZSM-5 com molécula de tiofeno adsorvido à cavidade.	95
Figura 4.43 – Modelo rígido.	96
Figura 4.44- Modelo rígido (zeólita) + flexível (tiofeno).	96
Figura 4.45 - Modelo flexível (zeólita + tiofeno).	97
Figura 4.46 – Complexo formado entre <i>o</i> -(2-etilfenil) tropolona e a (+)-efedrina (à direita) e a (+)-pseudoefedrina (à esquerda).	99
Figura 4.47 - Complexo entre tropolona e efedrina otimizado dentro de uma cavidade da zeólita L.	99
Figura 4.48 - Complexo tropolona-(+)-efedrina (à direita) e tropolona-(+)-pseudoefedrina à esquerda dentro da cavidade da zeólita L.	102

	<b>Pág.</b>
Figura 4.49 – Estrutura da cavidade de zeólita Y (A) e da NaY (B) em destaque o átomo de alumínio, que foi trocado por um átomo de silício, e o cátion sódio que neutraliza a carga da zeólita.	104
Figura 4.50 – Complexo tropolona-(-)-efedrina com legenda para os átomos que formam ligações de hidrogênio.	104
Figura 4.51 - Estrutura do complexo tropolona-(-)-efedrina inicial (A) e após otimização (B) com o método AM1.	106
Figura 4.52 – Estruturas do complexo tropolona-(-)efedrina na cavidade Y (A) e NaY (B).	109
Figura 4.53 – Estrutura dos complexos otimizados na cavidade da zeólita NaY (A) tropolona-(+)efedrina e (B) tropolona-(-)efedrina.	112
Figura 4.54 – Estrutura do complexo tropolona-(-)-efedrina e a previsão do produto formado.	113
Figura 4.55 – Esquema proposto para previsão da enantiosseletividade do complexo tropolona-(-)-efedrina em cavidade NaY.	113
Figura 4.56 – Estrutura do complexo tropolona-(+)efedrina e a previsão do produto formado.	114

# Capítulo 1

## Introdução

As reações químicas são desenvolvidas, tradicionalmente, em sistemas com solvente. Os reagentes são envolvidos pelo solvente e procura-se direcionar a formação dos produtos pela manipulação de condições físico-químicas (polaridade, constante dielétrica, viscosidade, temperatura, etc.), além do controle do pH e a utilização de catalisadores, mais recentemente, as vantagens de se promover reações em espaços confinados, estão sendo exploradas.

Em termos práticos, tem-se um meio poroso (Figura 1.1) cujas cavidades são tão pequenas que acomodam apenas algumas moléculas, inclusive em conformações específicas. Logo, as moléculas não podem se mover livremente, portanto, diminui a possibilidade de formar produtos diferentes, ou seja, deve-se aumentar a seletividade.

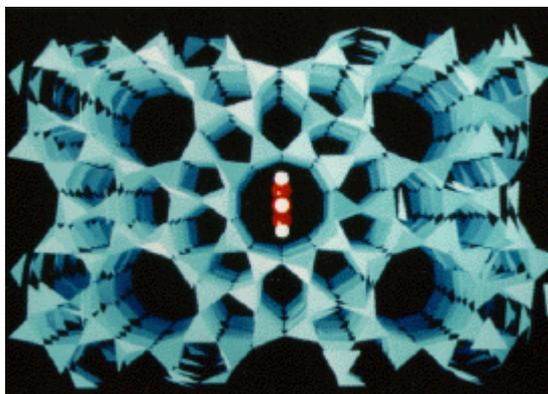


Figura 1.1 – Molécula de hexano dentro de uma cavidade zeolítica.

Reações nas quais as moléculas estão fisicamente confinadas podem levar a aplicações em diversas áreas como síntese assimétrica, química verde, mimetização de catalisadores biológicos (enzimas), geração e armazenamento de energia e novos materiais.

Os materiais porosos tri-dimensionais oferecem vários caminhos para direcionar as reações químicas, tais como: tamanho, forma, quiralidade, possibilidade de adição de outros grupos reativos que podem estar ligados à estrutura ou dentro da cavidade, funcionando, por exemplo, como indutor quiral. Os espaços confinados controlam a difusão dos reagentes,

intermediários e produtos, afetando diretamente o resultado da reação.<sup>1</sup> Logo, é fundamental o conhecimento do uso destes ambientes para controlar dinamicamente as espécies reativas.

As zeólitas são os materiais mais estudados como meios confinadores. Estes aluminossilicatos têm amplo emprego, e seu uso é destacado como catalisador na indústria petroquímica. O controle do tamanho dos poros e da acidez permite a construção destes materiais para aplicações específicas. Estas características levam a grande seletividade quando as zeólitas são usadas em reações fotoquímicas. Por exemplo, as zeólitas MY (M = Li, Na, K, Cs) quando usadas como meio confinador causa uma maior proximidade do substrato pró-quiral e do indutor, levando a excessos enantioméricos (*e.e.*) significativos na ciclização fotoquímica de tropolonas substituídas (Figura 1.2).<sup>2</sup>

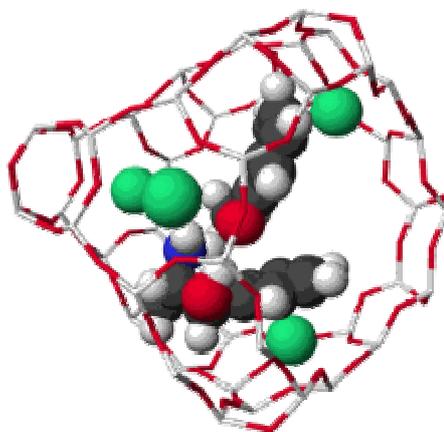


Figura 1.2 – Indutor quiral (-)-norefedrina e metil-tropolona dentro de uma cavidade da zeólita Y. As esferas verdes representam os cátions sódio.

O *e.e.* observado varia num intervalo de zero a 70% dependendo do tamanho do cátion e do indutor quiral e também das dimensões dos poros da zeólita.<sup>3</sup> Além disso, para zeólitas hidratadas o *e.e.* depende significativamente do seu grau de hidratação. Basicamente, se o ajuste das moléculas pró-quiral e do indutor quiral dentro dos poros da zeólita for ideal, um grande *e.e.* é observado. O efeito negativo das moléculas de água observado sobre os *e.e.* 's pode ser explicado pela hidratação das moléculas orgânicas (substrato e indutor quiral) dentro dos poros da zeólita, mantendo-as separadas, de maneira que, a indução é desfavorecida. Além do mais, o processo global é altamente dependente da difusão simultânea das moléculas

<sup>1</sup> Roughi, A. M.; *Chemical & Engineering News*, **78**, 40 (2000).

<sup>2</sup> (a) Ramamurthy, V.; Eaton, D. F.; Caspar, J. V.; *Acc. Chem. Res.*, **25**, 299 (1992); (b) Weiss, R. G.; Ramamurthy, V.; Hammond, G. S.; *Acc. Chem. Res.* **26**, 530 (1993); (c) Chong, K. C. W.; Sivaguru, J.; Shichi, T.; Yoshimi, Y.; Ramamurthy, V.; Scheffer, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2858 (2002).

<sup>3</sup> (a) Jayaraman, S.; Uppili, S.; Natarajan, A.; Joy, A.; Chong, K. C. W.; Netherton, M. R.; Zenova, A.; Scheffer, J. R.; Ramamurthy, V.; *Tetrahedron Letters*, **41**, 8231 (2000); (b) Joy, A.; Scheffer, J. R.; Ramamurthy, V.; *Org. Letters*, **2**, 119 (2000).

pró-quiral e do indutor quiral nas cavidades zeolíticas, o que leva frequentemente a um *e.e.* de 80% nos casos mais favoráveis.

Diante desta problemática, espera-se que a modelagem molecular das interações entre moléculas (incluindo a hidratação), possa contribuir na elucidação do processo global, permitindo um planejamento racional de zeólitas como novos meios reacionais, bem como das moléculas indutor e/ou substratos pró-quirais que sejam otimizadas para um melhor ajuste nas cavidades zeolíticas obtendo-se melhores *e.e.*'s.

Além das zeólitas, outros materiais são possíveis meios para o desenvolvimento da química em espaços confinados, destacando-se as MOF's (metal-organic frameworks). As MOF's são materiais cristalinos porosos e, portanto, uma classe importante de materiais para adsorção e armazenamento de gases, e catálise.<sup>4</sup> Estas MOF's, através de condições experimentais controladas<sup>5</sup>, podem produzir MOF's isoreticulares (IRMOF's), cujas propriedades, tais como, raio da cavidade, densidade e volume livre podem ser continuamente variadas, chegando-se a ter 91% de volume livre (IRMOF-16), sendo o material cristalino de menor densidade.<sup>5</sup> Além do mais, a parte orgânica pode ser funcionalizada, antes da síntese, para promover ambiente químicos diferentes dentro da cavidade das IRMOF's. Logo, estes materiais podem ser usados, também, como novo meio reacional com controle das propriedades químicas, espaciais e inclusive quiral.<sup>6</sup>

## 1.1. Estruturas Metal-Orgânicas

---

<sup>4</sup> Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Nature*, **402**, 276 (1999); (b) Chen, B. L.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science*, **291**, 1021 (2001).

<sup>5</sup> Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science*, **295**, 469 (2002).

<sup>6</sup> Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K.; *Nature*, **404**, 982 (2000).

As sínteses de materiais porosos estáveis (termicamente e sem solventes) com estruturas metal-orgânica (MOF) tiveram sucesso no final da década de 90, desde então, o estado-da-arte tem avançado na construção de estruturas funcionais.<sup>7</sup> O desenvolvimento racional de materiais com porosidade controlada pode levar a aplicações em áreas como separação de gases, armazenamento de moléculas e catálise, onde até então as zeólitas são utilizadas para tais fins.<sup>8</sup> A grande diversidade de topologia e funcionalidade química que pode ser inserida nas MOF's tem mostrado a capacidade de se utilizar tais sistemas não apenas na adsorção, mas de ser um meio reacional especializado. Daí surge o interesse de se preparar materiais porosos quirais. A quiralidade pode surgir do uso de grupos quirais inseridos na estrutura metal-orgânica.

As zeólitas são, geralmente, sintetizadas sob condições drásticas e são pouco susceptíveis a ajustes, tais como funcionalização química e quiralidade. Em contraste, as estruturas metal-orgânicas (MOF's) são sintetizadas sob condições amenas e permite a modulação sistemática de propriedades físicas e químicas via modificação de seus blocos constituintes. Especificamente, a incorporação de espaçadores quirais dentro da estrutura resulta em sólidos porosos quirais que podem possuir grupos quirais ou funcionais dentro de canais abertos ou cavidades. Estes sólidos quirais porosos podem ser aplicados em separação enantiomérica e catálise assimétrica.<sup>9</sup>

### 1.1.1. Propriedades e Construção

A preparação de sólidos a partir de blocos de construção molecular é de grande interesse devido às vantagens que estes oferecem para o desenvolvimento racional de novos materiais. O uso de unidades moleculares discretas num conjunto de redes é um procedimento sintético atrativo, pois permite que reações ocorram próximas a temperatura ambiente, onde a integridade estrutural da unidade de construção pode ser mantida. Os módulos moleculares podem ser planejados direcionando a formação de estruturas alvo para que possuam as propriedades físicas e químicas desejadas.<sup>10</sup>

Um exemplo de sucesso na preparação de estruturas metal-orgânicas é  $[Zn_4O(O_2C-C_6H_4-CO_2)]_n$  que utiliza a química de coordenação metal-carboxilato e estende-se em uma

---

<sup>7</sup> Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Nature*, **427**, 523 (2004).

<sup>8</sup> Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S.; *Nature*, **374**, 792 (1995)

<sup>9</sup> Evans, O. R.; Manke, D. R.; Lin, W.; *Chem. Mater.*, **14**, 3866 (2002).

<sup>10</sup> Eddaoudi, M.; Moler, D.; Li, H.; Reineke, T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319 (2001).

rede tri-dimensional e estabiliza-se quando desolvatado e aquecido a 300°C. Em relação à estabilidade térmica, ainda necessita-se de aprimoramentos, já os materiais formados por zinco-silicato apresentam alta estabilidade térmica (Figura 1.3), que pode ser explicada pela estratégia de síntese de adaptação entre o ânion silicato e o íon zinco, ou seja, o íon Zn(II) em geometria tetraédrica pode se adaptar bem ao ânion silicato. As propriedades térmicas medidas mostraram que este polímero de coordenação possui alta estabilidade térmica e estrutural (500°C), possivelmente devido à alta carga negativa do íon silicato que se combina com íons metálicos no vértice da rede estrutural, permitindo que os compostos orgânicos (ligantes) se coordenem ao Zn(II).<sup>11</sup>

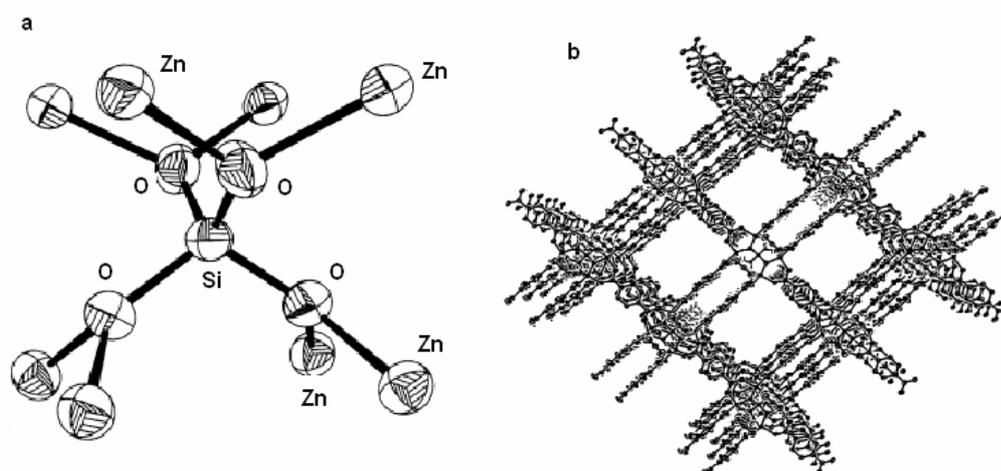


Figura 1.3 - (a) Perspectiva de um sítio cúbico distorcido of  $Zn_8(SiO_4)$ . (b) Estrutura ORTEP (elipsóide a 50% de probabilidade, átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza) de um conjunto de redes de  $[Zn_8(SiO_4)(C_8H_4O_4)]_n$ .

As IRMOF's tem topologia semelhante a  $CaB_6$ ,<sup>12</sup> possuindo um agregado  $Zn_4O$ , com o oxigênio central tetraédrico, ao qual são ligados seis carboxilatos para formar uma unidade de construção secundária (SBU) octaédrica (conforme ilustrada na Figura 1.3.a). Para a IRMOF-1 ilustrada na Figura 1.4-a, estas unidades se reticulam e formam uma estrutura cúbica porosa (Figura 1.4 b-c).

<sup>11</sup>Yang, S. Y.; Long, L. S.; Jiang, Y. B.; Huang, R. B.; Zheng, L. S.; *Chem. Mater.*, **14**, 3229 (2002).

<sup>12</sup>O Keeffe, M.; Hyde, B. G.; *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry* - Mineralogy Society of America, Washington, DC (1996).

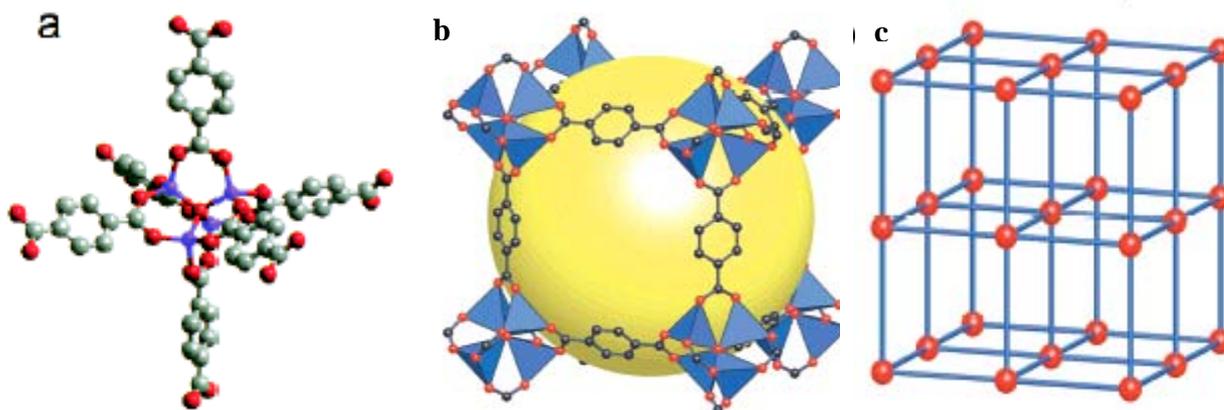


Figura 1.4. (a) Unidades de construções presentes na IRMOF-1, onde os átomos de carbono do carboxilato estão em geometria octaédrica, (b) uma cela primitiva cúbica, (c) estrutura cristalina. Átomos são mostrados como esferas O (vermelho); Zn (azul); C (cinza). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

A versatilidade das MOF's vem da facilidade de modificação dos grupos espaçadores (Figura 1.5 e 1.6).<sup>5</sup> Na IRMOF-2 a 3, o grupo BDC (benzeno dicarboxilato) tem os substituintes:  $-\text{Br}$  e  $-\text{NH}_2$ .

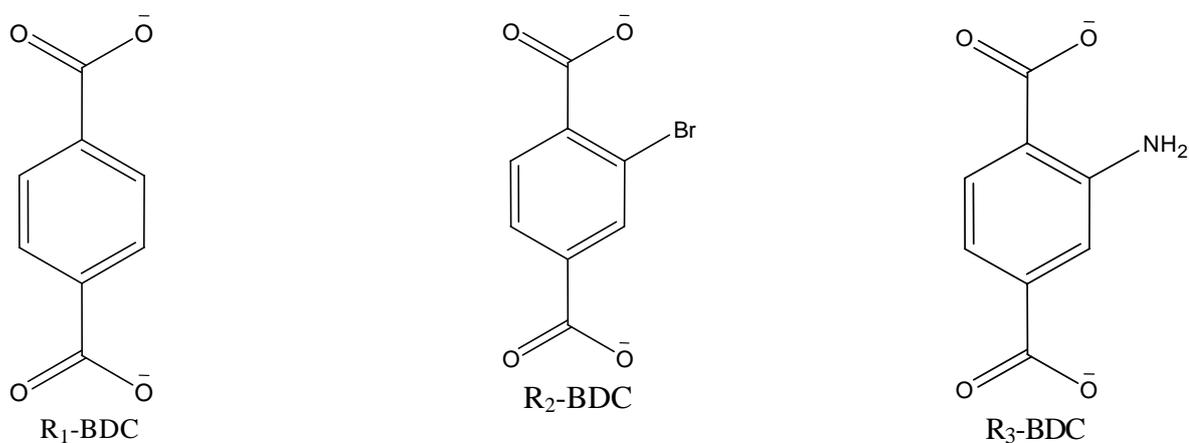


Figura 1.5 – Estruturas dos espaçadores com diferentes substituintes para o benzeno-1,4-dicarboxilato (BDC).

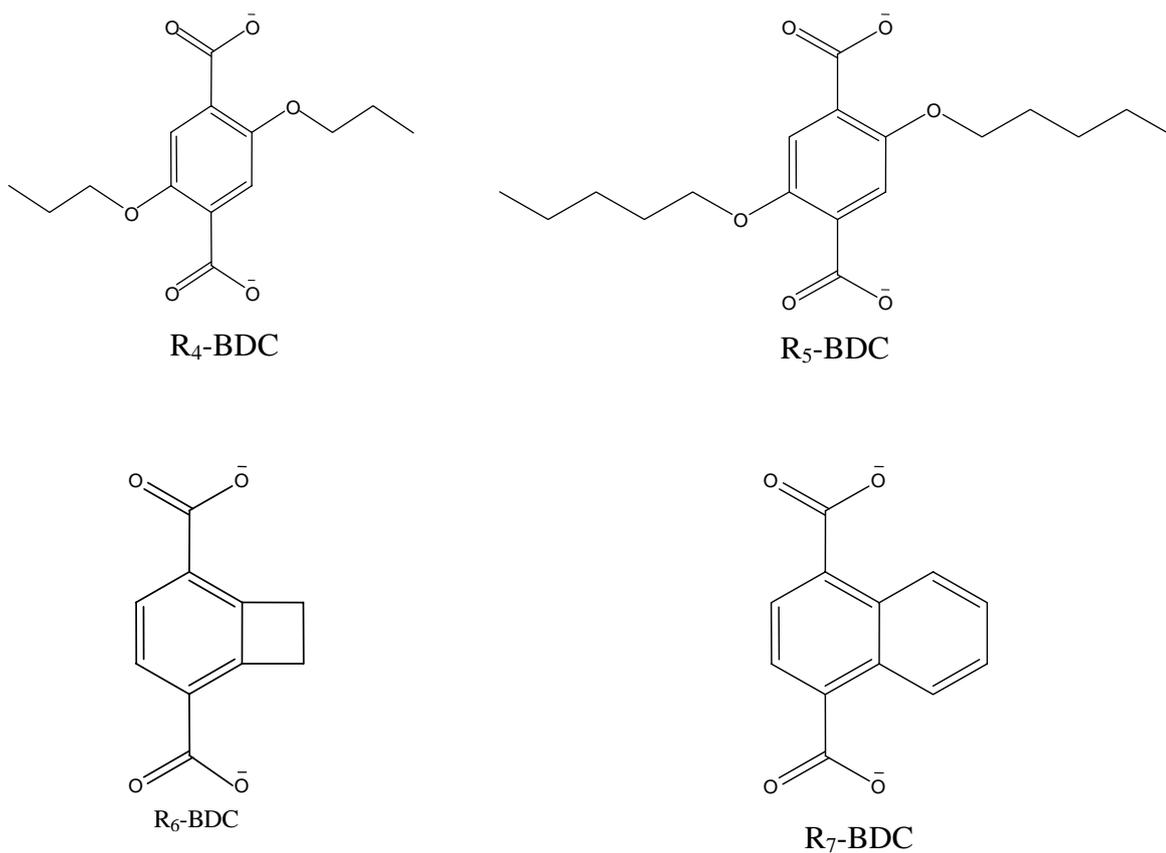


Figura 1.6 – Estruturas dos espaçadores com diferentes substituintes para o benzeno-1,4-dicarboxilato (BDC): 2,5-di-n-propóxido, 2,5-di-n-pentóxido, ciclobutil e benzeno, respectivamente.

Outros grupos espaçadores também podem ser utilizados a fim de se ter maior volume livre no interior dos poros. Na Figura 1.7 tem-se uma amostra das IRMOF's com diversos espaçadores e grupos funcionais.

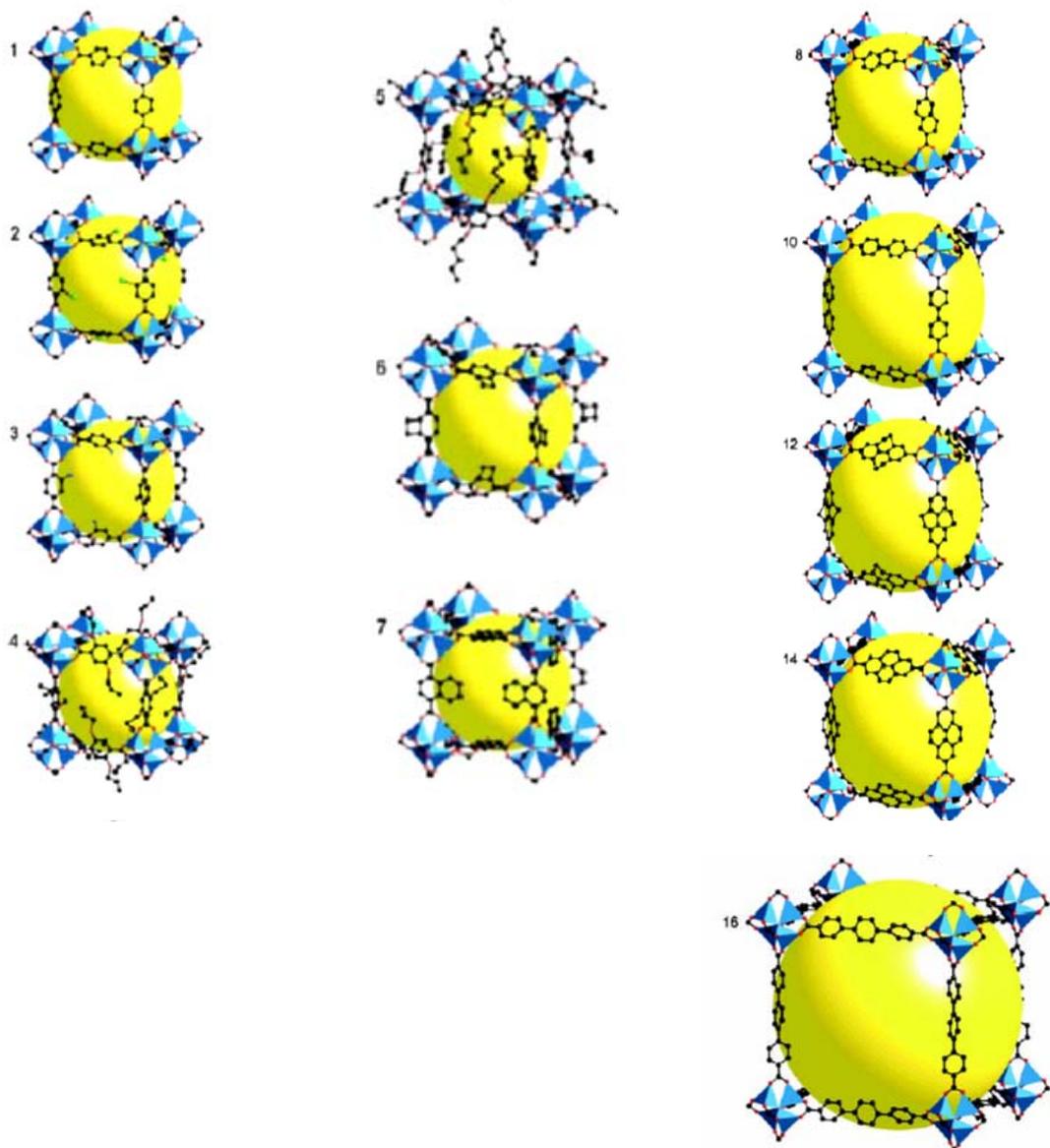


Figura 1.7 – Ilustração das IRMOF-n ( $n = 1$  a  $7, 8, 10, 12, 14$  e  $16$ )<sup>5</sup>. A esfera inserida ilustra o volume livre.

O percentual de volume livre nas IRMOF's é notável, atingindo 91,1% para IRMOF-16. Na série de IRMOF-1 a -16 têm-se uma variação de 55,8 a 91,1%, com incrementos em torno de 5% (Figura 1.8). Pode-se afirmar, que nesta propriedade, as IRMOF-n excedem as zeólitas. Mesmo a IRMOF-5, que tem o menor percentual da série, com 55,8% de volume livre, ainda é maior do que uma das zeólita de maior abertura, a faujasita, com 45 a 50% de volume livre.

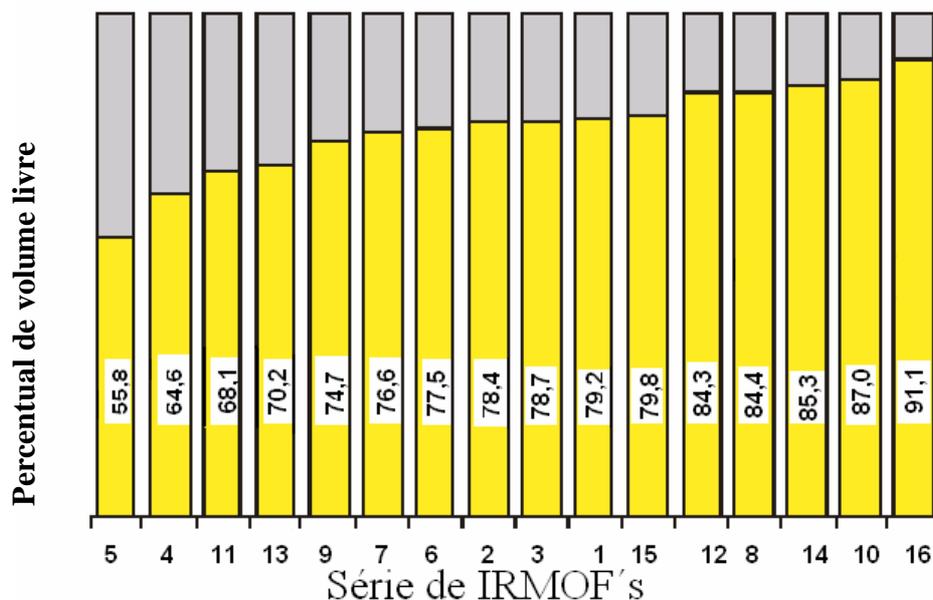


Figura 1.8 – Percentual de volume livre da série de IRMOF-1 a 16<sup>5</sup>.

Os avanços nesta área são notáveis. Uma nova MOF foi sintetizada atingindo área superficial de  $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , em contraste com a zeólita Y que possui  $904 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , é de fato surpreendente. Esta estrutura foi denominada MOF-177 (Figura 1.9), a qual combina a excepcional área superficial, com uma estrutura ordenada e estável, que possui poros capazes de adsorver moléculas orgânicas como  $\text{C}_{60}$  e corantes.<sup>13</sup>

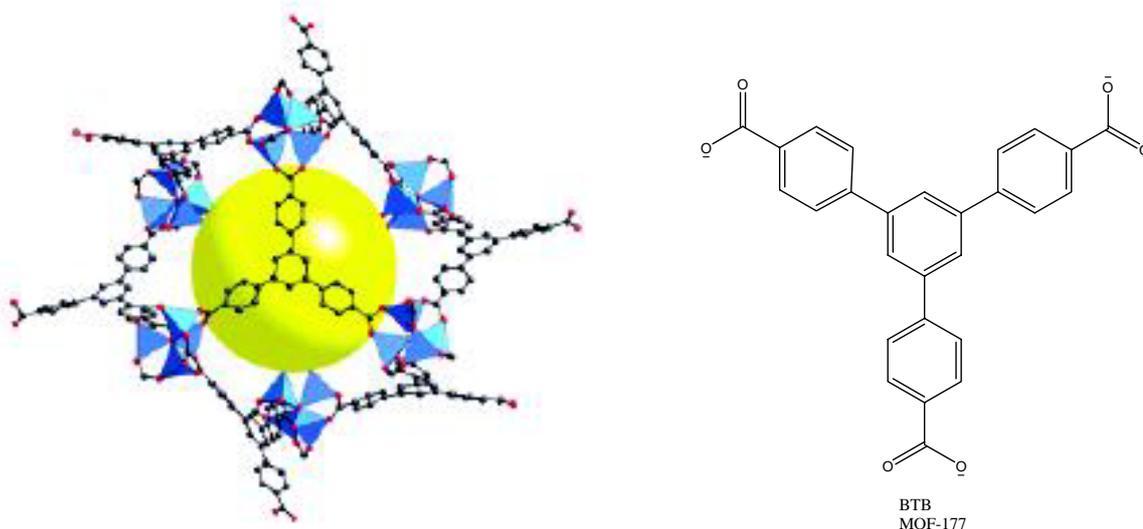


Figura 1.9 – Estrutura da MOF-177,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$ , em detalhe (BTB) benzeno tribenzoato.

<sup>13</sup> Chae, H. K.; Siberio-Pérez, D.Y., Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Nature*, **427**, 523 (2004).

### 1.1.2. Materiais Metal-Orgânicos Quirais

Uma das mais interessantes aplicações das MOFs é a possibilidade de se construir estruturas com substituintes que formem um material poroso quiral para adsorção e reações enantiosseletivas. Nesta área destaca-se um trabalho pioneiro que realiza reações de transesterificação com uma estrutura homoquiral aberta contendo  $M_3(\mu_3-O)(O_2CR)_6(H_2O)_3^{n+}$ , (Figura 1.10) onde M = íon metálico di ou trivalente e  $O_2CR$  é um ânion orgânico carboxilato, a qual possui uma estrutura bi-dimensional aberta, sobre a qual atingiu-se excessos enantioméricos de 8%.<sup>14</sup> Apesar do baixo *e.e.*, este trabalho aponta para uma nova perspectiva de inclusão de grupos pró-quirais em MOFs que possam realizar reações enantiosseletivas de maneira eficiente.

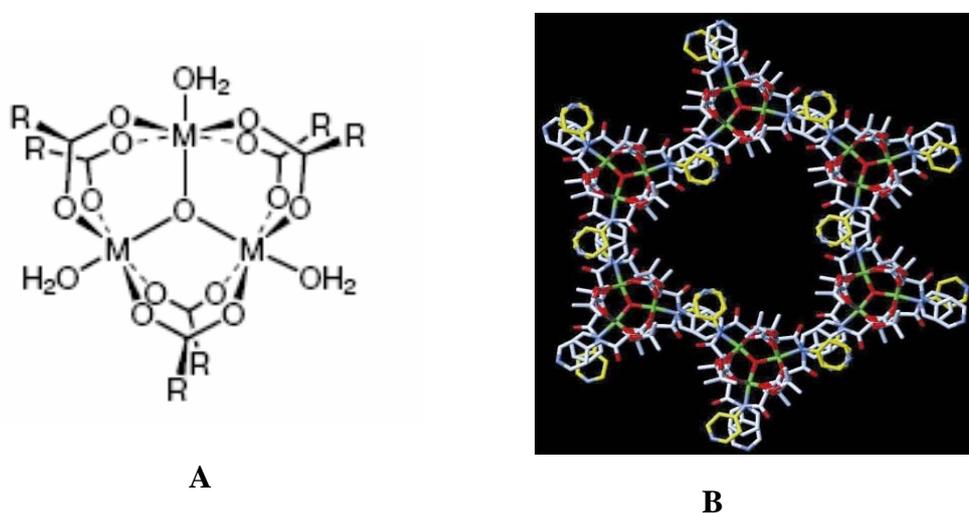


Figura 1.10 – (A) Unidade de construção secundária (SBU):  $[(M_3(\mu_3-O)(O_2CR)_6(H_2O)_3)^{n+}]$ , (M = íon de metal de transição divalente ou trivalente,  $O_2CR$  = ânion carboxilato). (B) Estrutura hexagonal com poros largos que é formada com as SBUs.<sup>14</sup>

<sup>14</sup> Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh., J.; Jeon, Y. J.; Kim, K.; *Nature*, **404**, 982 (2000).

### 1.1.3. Adsorção de gás em IRMOFs

A MOF-5 possui alta porosidade e estabilidade similar as zeólitas, o que foi verificado experimentalmente através de isotermas de adsorção com Ar(g) e vapores orgânicos tais como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. A área superficial aparente de Langmuir foi estimada em 2900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, em contraste com as zeólitas que apresentam áreas superficiais em torno de 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. As moléculas adsorvidas podem ser facilmente trocadas ou evacuadas sem perda de integridade estrutural da MOF.

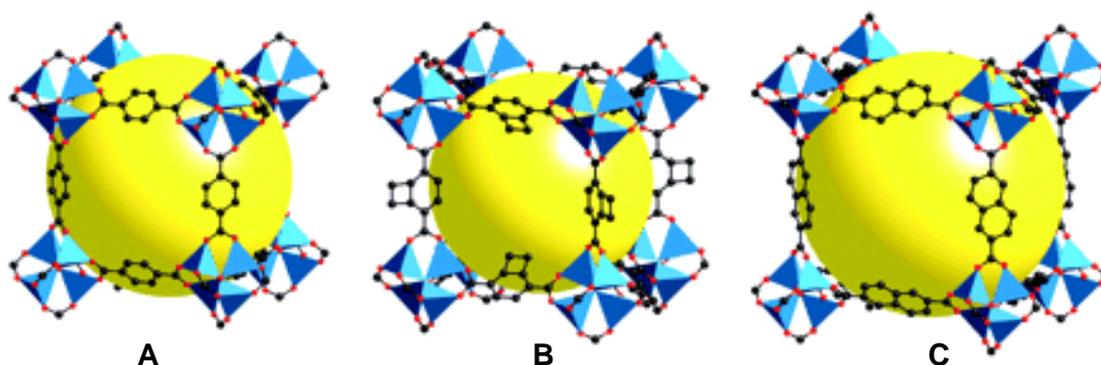


Figura 1.11. Ilustração das IRMOF-1 (A), IRMOF-6 (B) e IRMOF-8 (C).

A IRMOF-6 (Figura 1.11-B) apresenta adsorção de metano correspondente a 240 cm<sup>3</sup> nas condições padrão de temperatura e pressão (STP) por grama de material, o que corresponde a 155 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>. As IRMOF-1 e IRMOF-3 (R = NH<sub>2</sub>) apresentam adsorção de metano correspondentes a 135 e 120 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Isto demonstra a dependência da adsorção com a natureza do substituinte e do ambiente químico da cavidade, além da superioridade destes materiais comparados com a zeólita 5A, que apresenta adsorção de metano de 87 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>. Devido à alta área superficial e volume livre observado para as IRMOF's, associado com o design apropriado para a cavidade, a IRMOF-6 torna-se uma candidata importante para a estocagem de metano<sup>5</sup>. No que se refere à adsorção de hidrogênio, estudos comparativos entre IRMOF-1, -8, -11 e -18 (Figura 1.12) e MOF-177 indicam que a IRMOF-11 possui grande afinidade por H<sub>2</sub>.

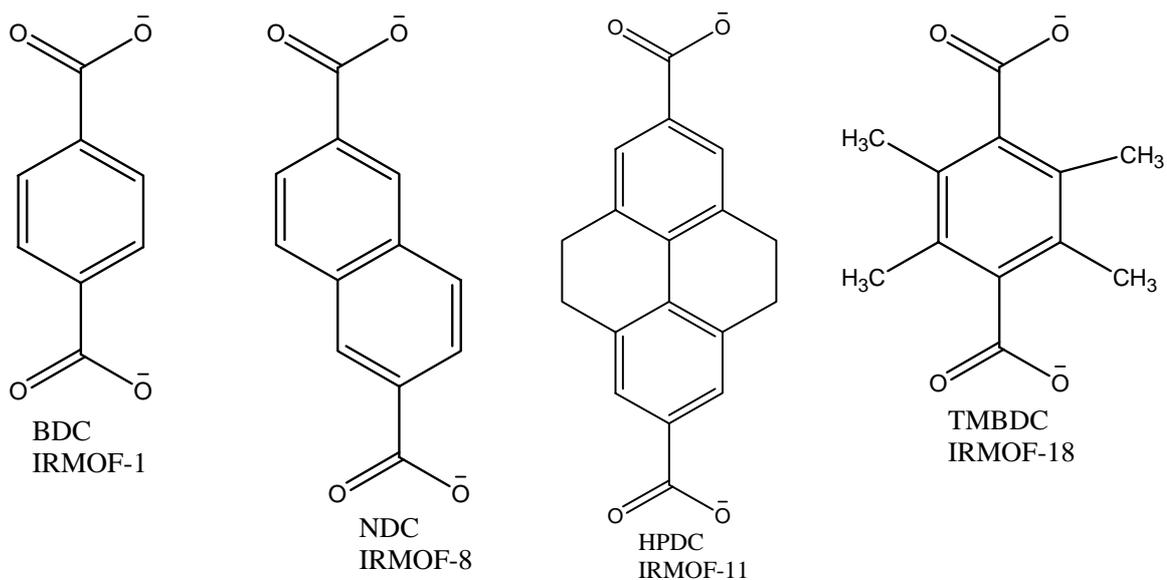


Figura 1.12 – Carboxilatos que formam as IRMOF's (-1, -8, -11, -18).

As diferenças nas unidades orgânicas se apresentam no comportamento da adsorção. As isotermas de adsorção nas IRMOF-*n* são reversíveis do tipo I, sem histereses, características de materiais microporosos (Figura 1.13).

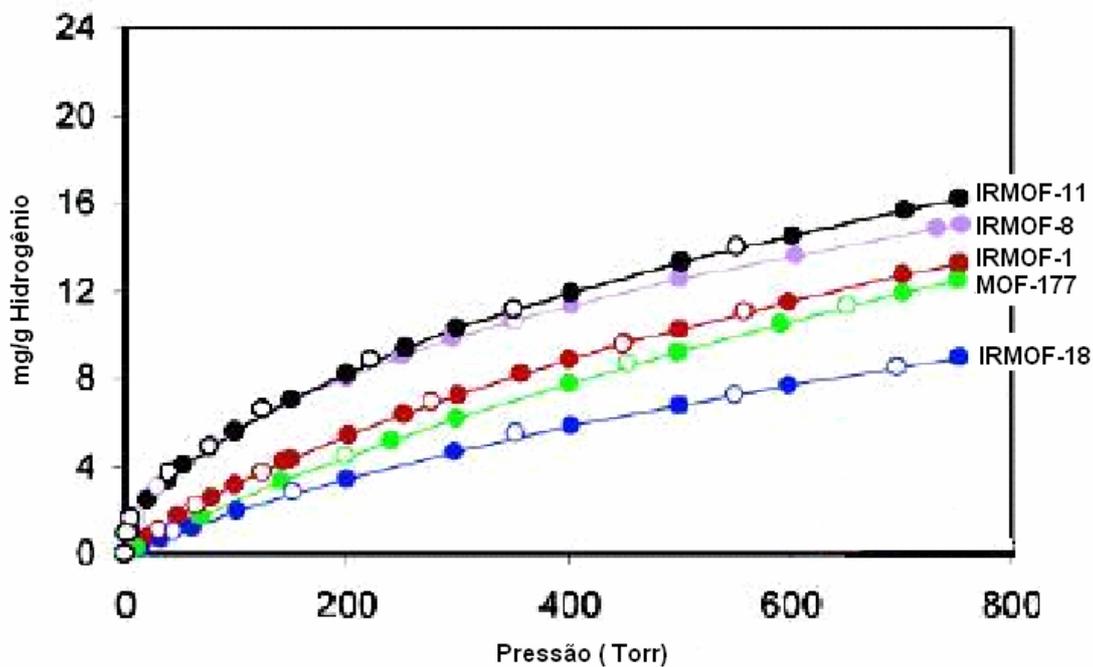


Figura 1.13 - Isotermas de adsorção de hidrogênio em IRMOF-1, -8, -11 e MOF-177.<sup>15</sup>

<sup>15</sup> Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5666 (2004).

Como está ilustrado na Figura 1.14, um considerável aumento nos valores de quantidade adsorvida em MOFs tem aumentado em poucos anos, a saber, MOF-2 (1998), IRMOF-1 (1999) e MOF-177 (2004)<sup>16</sup> apresenta máximos para adsorção de N<sub>2</sub> iguais a aproximadamente 100, 800 e 1400 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A área superficial calculada pela isoterma de nitrogênio da IRMOF-177 é particularmente notável, sendo uma das maiores já registradas para os materiais cristalinos.<sup>17</sup>

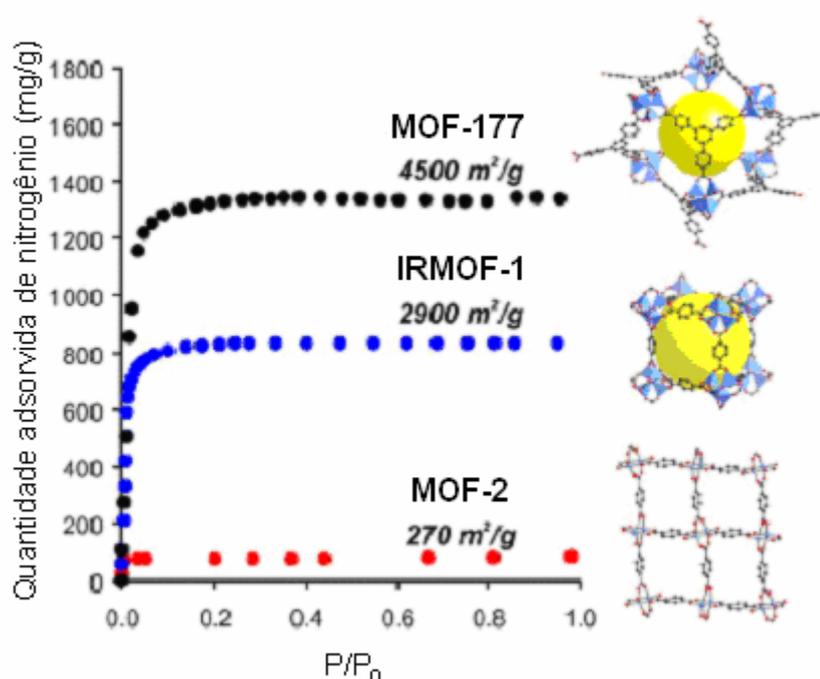


Figura 1.14 - Isotermas de adsorção de nitrogênio em MOF-2, IRMOF-1 e MOF-177.

Existem poucos trabalhos do ponto de vista teórico-computacional que tratam de sistemas como as MOF's, dentre ele destacam-se simulações de Monte Carlo Grã-canônico. Estas simulações foram empregadas no estudo da adsorção de Ar(g) em cobre(II) benzeno-1,3,5-tricarboxilato MOF (Cu-BTC), permitindo comparações com experimentos de alta resolução de adsorção de argônio a baixas pressões. Os resultados da simulação concordaram quantitativamente com as isotermas experimentais como mostrado na Figura 1.15.<sup>18</sup>

<sup>16</sup> Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Nature*, **427**, 523 (2004).

<sup>17</sup> Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 3 (2004).

<sup>18</sup> Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V.; Bullow, M.; Wang, Q. M.; *Nano Letters*, **3**, 713 (2003).

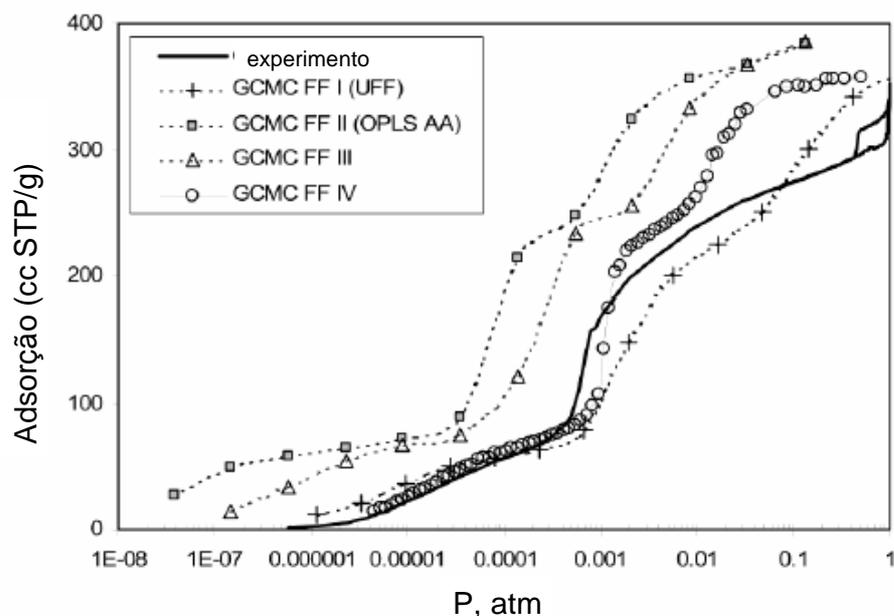


Figura 1.15. Isothermas de adsorção de Ar(g) experimental e calculadas em Cu-BTC a 87,3 K obtidas com diferentes campos de forças.

Outro trabalho relacionado,<sup>19</sup> trata da simulação com Monte Carlo Grã-Canônico e dinâmica molecular para hidrocarbonetos em IRMOF-1, onde as isothermas de adsorção e coeficiente de difusão foram determinados. Os resultados obtidos sugerem a existência de sistemas com mesoporo, o que confronta com resultados experimentais<sup>5</sup> que a partir de estudos de adsorção de N<sub>2</sub> apontam características de microporos para IRMOF's. Esta contradição pode advir do fato da simulação empregar parâmetros de Lennard-Jones oriundos de um campo de força genérico (DREIDING), não específico para sistemas com as IRMOF's.

Estes materiais metal-orgânicos já promoveram um impacto na ciência de novos materiais, portanto, o desenvolvimento de tecnologias específicas requer um entendimento de suas propriedades em escalas moleculares. A modelagem molecular destes sistemas possibilita o entendimento de seus fenômenos peculiares. Também, promove a racionalização de modelos de IRMOF's e de reações dentro de suas cavidades. Neste enfoque, ainda não foi publicado nenhum trabalho seja experimental ou teórico.

<sup>19</sup> Sarkisov, L.; Duren, T.; Snurr, R. Q.; *Mol. Phys.*, **102**, 211, (2004).

## 1.2. Zeólitas

As zeólitas também estão inseridas neste contexto, pois se apresentam como materiais porosos que podem promover reações químicas específicas, destacando-se as reações fotoquímicas enantiosseletivas de moléculas orgânicas inseridas em zeólitas. A partir dos trabalhos experimentais de V. Ramamurthy<sup>20</sup> foi desenvolvido um planejamento, a fim de modelar e prever as interações de moléculas pró-quirais e de seus produtos quirais em zeólitas.

Será apresentada uma revisão geral de zeólitas, em seguida a descrição do estudo de reações fotoquímicas em zeólitas que serviu de base para o nosso trabalho, e por fim uma breve descrição de métodos de simulação computacional aplicados aos sistemas zeolíticos.

A definição clássica para o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> (Figura 1. 16) ligados entre si pelos átomos de oxigênio.<sup>21</sup> No entanto, outras estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO<sub>4</sub>, GaO<sub>4</sub>, etc.) também podem ser chamados de peneiras moleculares. As zeólitas são utilizadas como adsorventes para purificação de gases, como trocadores iônicos em detergentes, mas sua principal aplicação se dá como catalisadores no refino de petróleo e em petroquímica,<sup>22</sup> e mais recentemente para reações enantiosseletivas.<sup>23</sup>

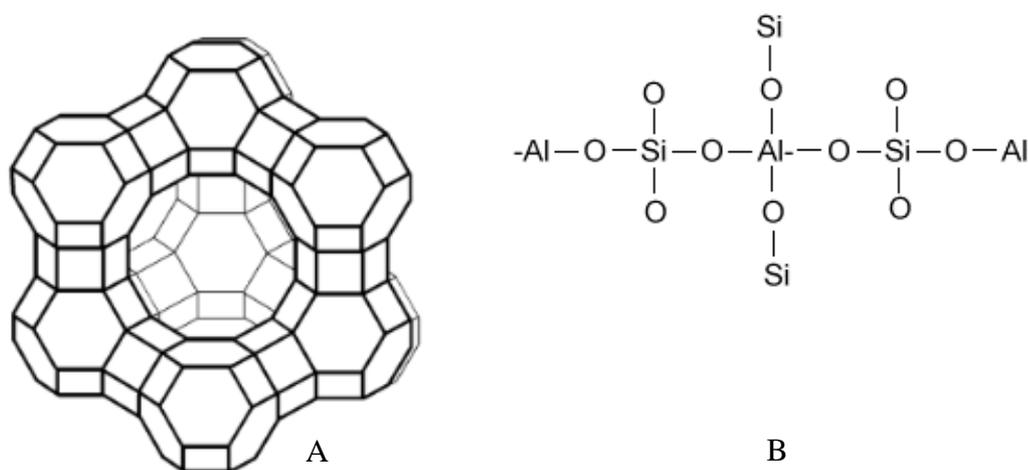


Figura 1.16 – Cella unitária da zeólita Y (A) e estrutura do aluminossilicato (B).

<sup>20</sup> Joy, A.; Uppili, S.; Netherton, M. R.; Scheffer, J. R.; Ramamurthy, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 728 (2000).

<sup>21</sup> Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; John Wiley and Sons: New York (1974).

<sup>22</sup> Corma, A; *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).

<sup>23</sup> Sivaguru, J.; Natarajan, L.; Shailaja, J.; Kaanumalle, L. S.; Uppili, S.; Ramamurthy, V.; *Acc. Chem. Res.*, **36**, 509 (2003).

As zeólitas têm grande aplicação em catálise industrial devido a algumas características próprias destes materiais: grande área superficial e capacidade de adsorção;<sup>24</sup> propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;<sup>25</sup> sítios ácidos e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, *i.e.*, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, como esquematizados na Figura 1.17.<sup>26</sup>

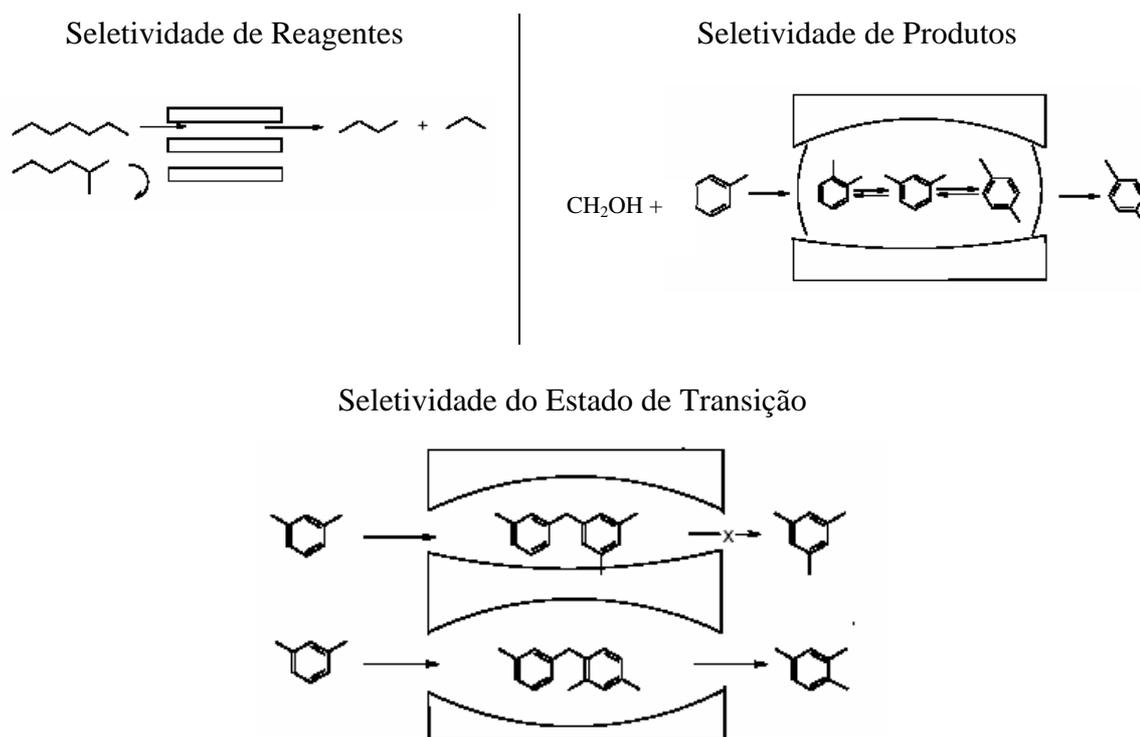


Figura 1.17 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares.<sup>26</sup>

### 1.2.1. Estrutura

As estruturas das zeólitas são baseadas em tetraedros de  $\text{TO}_4$ , ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ) que se ligam entre si através de átomos de oxigênio comuns para formar unidades básicas de construção. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam em superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares.<sup>25</sup>

A classificação de zeólitas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) utiliza um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 1.1. Os microporos das zeólitas são

<sup>24</sup> Figueiredo, J. L. Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa (1987).

<sup>25</sup> Oslon, D. H.; Haag, W. O.; Lago, R. M.; *J. Catal.*, **61**, 390 (1980).

<sup>26</sup> Luna F. J.; *Química Nova*, **24**, 885, (2001).

classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ), ou supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ). Ressaltando que esta classificação se dá pelo maior poro presente na zeólita, na Figura 1.18 estão ilustradas zeólitas de poros médios e grandes. Poros a partir de  $20 \text{ \AA}$ , com paredes amorfas, são classificados como mesoporos.

Tabela 1.1 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares.<sup>25</sup>

Tamanho do Poro	Diâmetro do Poro (Å)	Nome Comum	Símbolo Estrutural	Dimensionalidade	Maior Molécula Adsorvível
Pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	ciclohexano
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	ciclohexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
	7,4	zeólita X,Y	FAU	3	tribulamina
	6 x 7	zeólita $\beta$	BEA	3	-
Super-grande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

Dimensionalidade 1 = canais unidirecionais; 2 = canais cruzadas; 3 = canais nas três direções x, y e z.

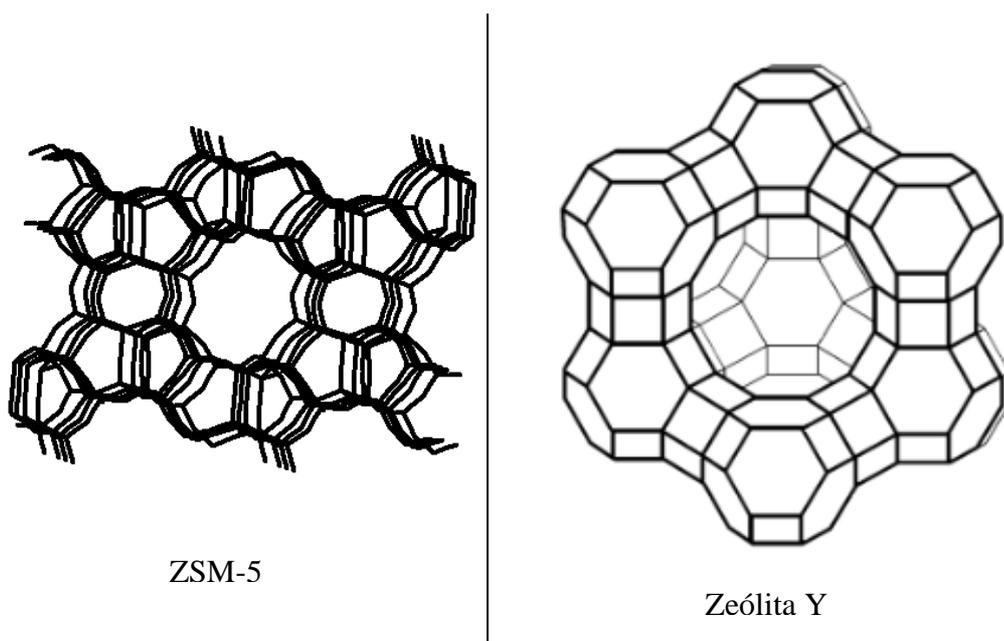


Figura 1.18 - Estruturas zeolíticas de poros médios (ZSM-5) e poros grandes (Y).

### 1.2.2. Composição Química

A composição química das zeólitas variam basicamente em torno da proporção de Si:Al e P para os silica-aluminofosfatos. De acordo como esta composição obtém-se propriedades químicas específicas, como mostrada na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Composição e propriedades de zeólitas e análogos.<sup>27</sup>

Peneira molecular	Composição	Propriedades
Aluminossilicatos	(Si <sup>IV</sup> -O-Al <sup>III</sup> -O-Si <sup>IV</sup> )- H <sup>+</sup> ou M <sup>n+</sup>	carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica
Silicalitas	Si <sup>IV</sup> -O-Si <sup>IV</sup> -O-Si <sup>IV</sup>	não têm sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra, hidrofóbica
Aluminofosfatos	Al <sup>III</sup> -O-P <sup>V</sup> -O-Al <sup>III</sup>	não têm sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra, hidrofílica
Silicaluminofosfatos (SAPO)	Si <sup>IV</sup> -O-Al <sup>III</sup> -O-P <sup>V</sup> H <sup>+</sup> ou M <sup>n+</sup>	carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica

### 1.2.3. Reações em Zeólitas

O processo de preparação de zeólitas envolve aquecimento a altas temperaturas, a fim de eliminar a água e assim forma íons Al<sup>3+</sup>. Estes são ácidos de Lewis fortes.<sup>28</sup> A formação de sítios ácidos de Lewis pode ser representada como descrita na Figura 1.19.

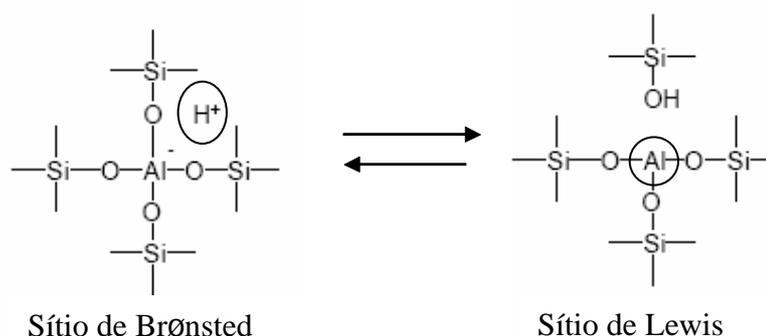


Figura 1.19 - Sítios ácidos em zeólitas evidenciados com círculos.<sup>22</sup>

<sup>27</sup> Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1144 (1997).

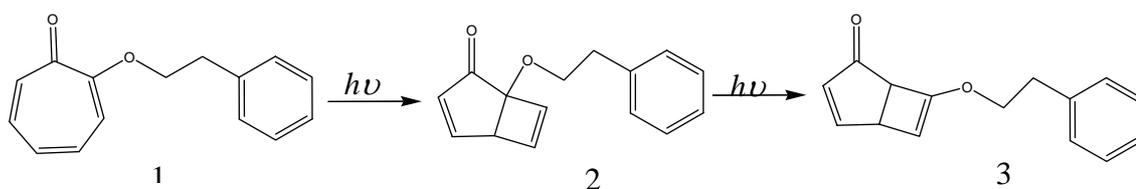
<sup>28</sup> Gates, B. C.; *Catalytic Chemistry*, Ed. Wiley, New York (1992).

De acordo com a estequiometria, um sítio ácido de Lewis é formado para cada sítio ácido de Brønsted. Esta acidez torna a zeólita um catalisador ácido sólido, que vem sendo aplicada a diversos processos, substituindo a catálise homogênea, que utiliza, por exemplo, o ácido sulfúrico como catalisador.

O uso de zeólitas no craqueamento do petróleo continua sendo a mais importante aplicação prática destes materiais. Outros processos industriais catalisados por zeólitas são o hidrocrackeamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno e a produção de gasolina a partir do metanol. Novas aplicações para estes materiais vêm sendo estudadas, uma delas é o uso de zeólita para reações enantiosseletivas que será discutida a seguir.

#### 1.2.4. Reações Fotoquímicas Enantiosseletivas em Zeólitas

A seletividade em reações fotoquímicas orgânicas continuam sendo um importante tópico de atividade de pesquisa. Solventes quirais, auxiliares quirais, luz polarizada, e recentemente, sólidos cristalinos têm sido utilizados para conduzir fotoreações assimétricas. Neste contexto, as zeólitas podem adsorver diferentes tipos moleculares, de acordo com a dimensão dos poros e da molécula. Um exemplo do emprego de zeólita em reações fotoquímica enantiosseletiva é a reação de fotoeletrociclização da *o*-(2-feniletil)-tropolona (1) (Esquema 1.1).<sup>29</sup>



Esquema 1.1- Reação de fotoeletrociclização da *o*-(2-feniletil)-tropolona

Esta reação apresentou um excesso enantiomérico (*e.e.*) acima de 78% para o fotoproduto primário **2**, a temperatura ambiente em NaY e como co-adsorbente a efedrina opticamente pura. Após a excitação, a tropolona **1** rearranja o anel com movimento disrotatório levando ao produto quiral biclo[3.2.0] **2**. O prologamento da irradiação promove um outro rearranjo levando ao produto secundário **3**.<sup>30</sup> Esta reação apresenta diferentes resultados para

<sup>29</sup> Joy, A.; Scheffer, J. R.; Ramamurthy, V.; *Org. Letters*, **2**, 119 (2000).

<sup>30</sup> Dauben, W. G.; Koch, K.; Smith, S. L.; Chapman, O. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2616 (1963).

*e.e.* de acordo com o meio em que é desenvolvida. A Figura 1.20 ilustra este comportamento, em solução de cloro metileno-hexano com (-)-efedrina (A), e sílica gel com (-)-efedrina (B) não apresentam nenhum *e.e.*. Em contrapartida, utilizando a zeólita NaY com o indutor quiral (-)-efedrina (C) e (+)-efedrina (D) (Figura-1.21), atingiu-se um *e.e.* de 68% e 69%, respectivamente.

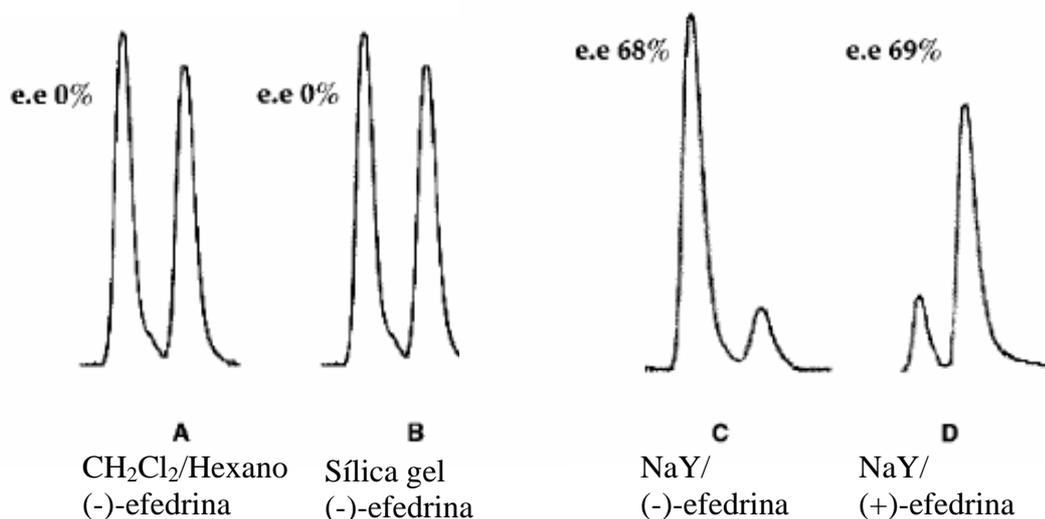


Figura 1.20 – Cromatogramas de HPLC, região correspondente ao produto **2**, da fotorreação da tropolona **1** na presença de efedrina em vários meios.

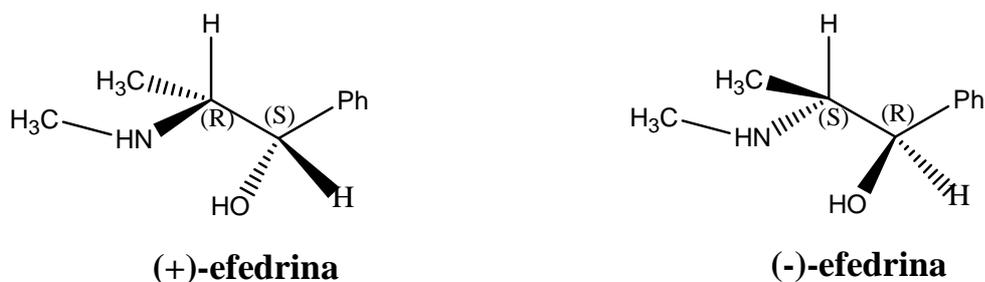


Figura 1.21 - Indutores quirais: (+)-efedrina e (-)-efedrina.

Percebe-se claramente que em solução ou sílica gel, a presença do indutor quiral não tem nenhuma influência sobre a estereoquímica do produto. Por outro lado, a mesma molécula introduzida em zeólita (sem água) e irradiada forneceu *e.e.* de 68%.

A presença de água no meio reacional também tem efeito significativo, diminuindo o *e.e.* de 68 para 17% quando utiliza-se NaY hidratada e (-)-efedrina.<sup>29</sup> Este efeito pode ser explicado pela localização de moléculas de água próxima a regiões polares, impedindo uma

interação máxima entre as moléculas do reagente pró-quiral e do indutor quiral, como ilustrado na Figura 1.22.

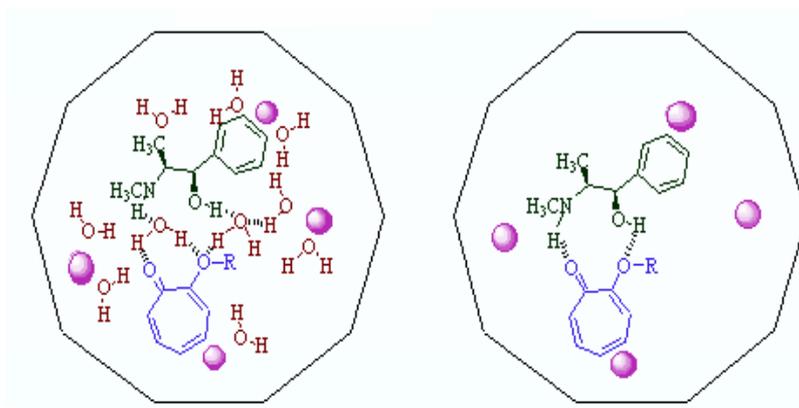


Figura 1.22 - Efeito da presença de água na reação com indução quiral em zeólita MY.

No espaço confinado, a presença de cátions e os efeitos de hidratação mostram-se importantes na indução da quiralidade em zeólitas. Atualmente, ainda não está disponível um modelo que possa prever os produtos formados e o excesso enantiométrico numa indução assimétrica em zeólita.

Diante da grande versatilidade do emprego de zeólita como meio reacional, a simulação computacional da difusão,<sup>31</sup> adsorção e interação entre moléculas (incluindo hidratação) pode fornecer uma racionalização para o desenvolvimento de zeólitas com aplicações específicas, bem como de moléculas que sirvam como indutores quirais e/ou de substratos pró-quirais que melhor se ajustem às cavidades zeolíticas específicas e possa fornecer maiores excessos enantioméricos.

<sup>31</sup> Demontis, P.; Suffritti, G. B.; *Chem. Rev.* **97**, 2845 (1997).

# Capítulo 2

## Objetivos

### 2.1 Geral

Estudar processos químicos em sistemas confinados utilizando técnicas de modelagem molecular e de simulação computacional.

### 2.2 Específicos

#### 2.2.1. Sistema Confinado 1: Estruturas Metal-Orgânicas (MOF's)

a) Avaliar a dependência das interações intermoleculares e de conformações de moléculas quirais com o confinamento em materiais híbridos metal-orgânicos (MOF's) porosos.

a.1) Estudar as reações unimoleculares do tipo Claisen para alil-vinil-éter e clorismato, e bimoleculares do tipo Ene e Diels-Alder em poros das IRMOF-1, -2, -3. e em IRMOF's ainda inéditas. As novas IRMOF's foram modeladas a partir da IRMOF-1 inserindo novos grupos funcionais ao benzenodicarboxilato monossustituído com  $-CH_2OH$  ou  $-CH_2NH_2$  e tetra- substituídos com  $-CH_2OH$ .

a.2) Realizar a análise conformacional do ciclo[(S)-fenilalanil-(S)-histidil] protonado no interior da cavidade de IRMOF. O ciclo[(S)-fenilalanil-(S)-histidil] é utilizado como indutor quiral para reações de hidrocianação de aldeídos com alto excesso enantiomérico. Uma nova IRMOF foi proposta denominada IRMOF-fen (parte orgânica: 2,7-dicarboxilato fenantreno) e foi funcionalizada com os grupos  $-Br$ ,  $-NH_2$  e  $-CH_3$ .

### 2.2.2. Sistema Confinado 2: Zeólitas

b) Estudar o comportamento difusivo do tiofeno em cavidades da zeólita ZSM-5 através de técnicas de dinâmica molecular.

c) Analisar as dependências das interações intermoleculares com o confinamento em zeólitas para as seguintes reações enantiosseletivas:

c.1) Reações fotoquímicas de um substrato pró-quiral, *o*-(2-feniletil)-tropolona, tendo como indutor quiral a (+)-efedrina e (+)-pseudo efedrina em uma cavidade da zeólita L.

c.2) Reações fotoquímicas do substrato pró-quiral, *o*-(2-metilbutil)-tropolona, na presença de indutores quiral (-)-efedrina e (+)-efedrina em uma cavidade da zeólita Y e NaY.

# Capítulo 3

## Metodologia

A química computacional é extensivamente aplicada ao estudo de propriedades físico-químicas de materiais. Recentemente, o alvo dos métodos computacionais tem mudado qualitativamente, da reprodução de dados experimentais, para cálculos quantitativos de sistemas complexos,<sup>1</sup> envolvendo propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas cristalinos ou amorfos, reatividades em interfaces, difusão, reação de espécies químicas em materiais porosos, dentre outros. Os diversos métodos empregados neste campo podem ser amplamente classificados em duas categorias: i) métodos de estrutura eletrônica<sup>2,3</sup> e ii) métodos de simulação computacional.<sup>4</sup> Os primeiros produzem uma descrição detalhada da estrutura eletrônica de um sistema mediante resolução aproximada da equação de Schrödinger, portanto, constituem os métodos quânticos. Os métodos da segunda categoria dependem do uso de potenciais interatômicos e intermoleculares (campos de forças) que são funções analíticas ou numéricas e fornecem a energia de um conjunto de átomos em função de suas coordenadas espaciais. Estes campos de forças são então utilizados com técnicas de amostragem do espaço configuracional, tais como Monte Carlo (MC) e dinâmica molecular (MD). Este trabalho envolveu cálculos de estrutura eletrônica para a determinação da estrutura molecular e da interação intermolecular em espaços confinados (MOF's e zeólitas), e de simulações utilizando dinâmica molecular em zeólitas. A discussão que segue envolve uma descrição qualitativa dos métodos, bem como uma comparação de desempenhos entre os mesmos.

---

<sup>1</sup> Catlow, C. R. A.; Gale, J. D.; Grimes, R. W.; *J. Sol. Stat. Chem.*, **106**, 13 (1993).

<sup>2</sup> Catlow, C. R. A.; Bell, R. G.; Gale, J. D.; *J. Mater. Chem.*, **4**, 781 (1994).

<sup>3</sup> Gale, J. D.; *Faraday Discuss.*, **106**, 219 (1997).

<sup>4</sup> Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford (1987).

### 3.1. Métodos para Obtenção de Estrutura Molecular

Os métodos de estrutura eletrônica podem ser subdivididos em: i) *ab initio* e ii) semi-empíricos. No primeiro caso, todas as integrais são resolvidas analiticamente ou numericamente e qualquer aproximação feita é de natureza física. No caso dos métodos semi-empíricos, parte das integrais é parametrizada com dados experimentais, o que permite que sistemas com algumas centenas de átomos possam ser tratados, como no caso de uma das mais simples IRMOF-1 que tem pelo menos 400 átomos (Zn, O, C e H), onde o uso de métodos *ab initio*<sup>5</sup> torna-se impraticável. Não existem campos de força de mecânica molecular (MM)<sup>6</sup> especializados para este tipo de material, isto é, orgânico-inorgânico. Métodos quânticos semi-empíricos como MNDO<sup>7</sup> (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1<sup>8</sup> (Austin Model 1) e PM3<sup>9</sup> (Parametric Method 3) não apresentam moléculas com a estrutura eletrônica dos átomos de oxigênio e zinco (ZnO<sub>4</sub>) presentes na MOF, na sua parametrização. Logo, a validação destes métodos (MM, semi-empíricos e *ab initio*) deve ser realizada. Algumas limitações destes métodos são bem conhecidas. Em particular, métodos semi-empíricos são geralmente parametrizados com dados experimentais de compostos na fase gasosa e a extrapolação destes parâmetros para o estudo de sólidos não é imediata. Alguns trabalhos têm mostrado que os métodos semi-empíricos (dentro da aproximação NDDO) se revelam eficientes no tratamento periódico de cristais moleculares, entretanto a descrição de materiais com caráter iônico mais elevado requer uma re-parametrização.<sup>3</sup> Além disso, estes métodos não são apropriados para tratar interações inter-moleculares que envolvem ligações de hidrogênio e/ou interações de van der Waals. Outro ponto desfavorável aos métodos semi-empíricos refere-se às análises conformacionais que apresentam erros qualitativos e quantitativos. Uma alternativa é a utilização do método híbrido ONIOM,<sup>10</sup> que é uma aproximação escalonada onde o sistema é dividido em até três camadas que podem ser tratados em diferentes níveis de teoria, torna-se uma ferramenta viável. Os métodos de estrutura eletrônica empregados na descrição de propriedades moleculares e otimização de geometria foram os métodos semi-empíricos (MNDO, AM1 e PM3), método Hartree-Fock (HF) e métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), além do método híbrido ONIOM, e os métodos de mecânica molecular.

<sup>5</sup> Levine, I.; *Quantum Chemistry*, 5ª ed., Prentice Hall. Upper Saddle River (2000).

<sup>6</sup> Yang, L.; Allinger, N. L.; *J. Mol. Struct.*, **370**, 71 (1996).

<sup>7</sup> Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).

<sup>8</sup> Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).

<sup>9</sup> Stewart, J. J. P.; *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989).

<sup>10</sup> Maseras, F.; Morokuma, K.; *J. Comp. Chem.* **16**, 1170 (1995); Humbel, S.; Sieber S.; Morokuma, K.; *J. Chem. Phys.*, **105**, 1959 (1996); Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 1101 (1996).

### 3.1.1. Métodos de Mecânica Molecular

O método de mecânica molecular é um procedimento matemático diferente dos métodos de mecânica quântica, pois os elétrons não são tratados explicitamente. A molécula é considerada como sendo um conjunto de massas que interagem entre si via forças restauradoras, e por analogia pode ser considerada como um sistema mecânico massa-mola. As interações entre os átomos são descritas por funções analíticas devidamente parametrizadas.<sup>11</sup>

O desempenho da técnica de mecânica molecular é dependente dos seguintes fatores:

- a forma funcional da expressão para a energia;
- o banco de dados utilizado para ajustar o campo de força;
- a técnica utilizada para otimizar os parâmetros do campo de força a partir do banco de dados.

Os métodos de mecânica molecular têm como principal vantagem permitir a modelagem de sistemas macromoleculares e de materiais (sólidos cristalinos e amorfos, e líquidos). No entanto, como qualquer método ou teoria apresenta limitações, e neste caso, como os elétrons estão implícitos, estes métodos não são apropriados para calcular várias propriedades químicas, como quebra/formação de ligações, energias de excitação, de ionização, etc.

### 3.1.2. Métodos Semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos mais comuns utilizam aproximações adicionais nas equações de Hartree-Fock, como por exemplo, o desprezo seletivo de integrais de dois elétrons e dos elétrons internos dos átomos. Para compensar estas aproximações, os métodos semi-empíricos utilizam equações paramétricas para as integrais e/ou termos da matriz de Fock, e estes parâmetros são otimizados para reproduzir dados experimentais selecionados. Sendo assim, os métodos semi-empíricos são caracterizados, não somente pelas aproximações nas equações de Hartree-Fock, mas também pelas equações paramétricas escolhidas e pelos conjuntos de moléculas e propriedades utilizados na parametrização. Isto levou ao surgimento de um grande número de métodos semi-empíricos durante as décadas de 70 e 80, sendo que os

---

<sup>11</sup> Frenkel, D.; Smit. B.; *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, Chestnut Hill (1996).

mais utilizados atualmente, são os métodos da família MNDO (AM1, SAM1, PM3, PM5) e INDO (SINDO, ZINDO).<sup>12</sup>

O método AM1 ("Austin Model 1") foi originalmente descrito para os elementos H, C, N e O.<sup>13</sup> O AM1 é um dos métodos semi-empíricos mais utilizados em química computacional, pois fornece bons resultados para as entalpias de formação e geometrias de compostos orgânicos e, em geral, inorgânicos contendo átomos do primeiro e segundo períodos da tabela periódica, tais como B, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, I e Hg.

Os bons resultados obtidos para as estruturas moleculares com o método semi-empírico AM1 não são, em geral, extensíveis para átomos com hibridizações ou geometrias muito diferentes daquelas que fazem parte do banco de dados utilizado na parametrização.

O método PM3 (Parametric Method Number 3) difere do método AM1 apenas em relação à parametrização realizada. Neste método todos os parâmetros são ajustados de forma a reproduzir um conjunto maior de dados experimentais, enquanto no AM1 alguns parâmetros são derivados diretamente de dados experimentais.

O bom desempenho dos métodos AM1 e PM3 comparado ao MNDO é refletido em muitos casos. O PM3 oferece uma pequena vantagem sobre o AM1 para estimar as entalpias de formação de moléculas compostas por elementos leves (C, H, O, N, F), e uma clara vantagem para elementos pesados. No entanto, neste último caso, a diferença é essencialmente em relação às moléculas contendo átomos hipervalentes. Sobre o conjunto normal de moléculas com átomos pesados, os métodos AM1 e PM3 têm desempenhos semelhantes.<sup>14</sup>

Para moléculas orgânicas os métodos reproduziram bem as estruturas moleculares. Os métodos AM1 e PM3 foram avaliados para 344 comprimento de ligação e 146 ângulo de valência para moléculas orgânicas contendo H, C, N, O, F, Cl, Br e I, apresentando erros médios para comprimento de ligação de 0,027 Å e 0,022 Å, respectivamente e 2,3° e 2,8° para ângulo de valência.<sup>15</sup>

Interações intermoleculares normalmente não são bem descritas por métodos semi-empíricos, por diversas razões, destacando-se o fato de a parametrização destes métodos, via

---

<sup>12</sup> Stewart, J. P.; *Rev. Comput. Chem.*, **1**, 45 (1990).

<sup>13</sup> Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** 3902 (1985).

<sup>14</sup> Cramer, C. J.; *Essential of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, New York (2002).

<sup>15</sup> Dewar, M. J. S.; Jie, C. X.; Yu, J. G.; *Tetrahedron*, **49**, 7393 (1993).

de regra, não prever interações entre moléculas. Em particular, interações específicas como a ligação de hidrogênio, muito importantes nos sistemas abordados neste trabalho, tradicionalmente não são bem descritas por métodos semi-empíricos, tais como o AM1 e MNDO. Isto se deve, principalmente, ao fato de tais métodos serem baseados no método Hartree-Fock, ou seja, não tem correções de correlação eletrônica explicitamente. Outro fator é que um conjunto de base mínima, como é o caso dos métodos semi-empíricos, geralmente não é suficiente para tratar devidamente estas interações intermoleculares.<sup>16</sup>

Em relação às moléculas contendo Zn, um estudo recente<sup>17</sup> avaliou os métodos semi-empíricos (AM1, PM3, MNDO e MNDO/d) comparando-os com métodos HF e DFT/B3LYP. Os métodos semi-empíricos descreveram bem os parâmetros de ligação envolvendo o átomo de zinco, apresentando erros inferiores a 0,050 Å na distância de ligação e de 3,5° nos ângulos. Uma das conclusões apresentadas neste estudo foi que dentre os métodos semi-empíricos avaliados, o MNDO/d apresentou melhores resultados para a obtenção da geometria molecular de compostos organozinco, seja nos ângulos envolvendo esse elemento ou nas suas distâncias de ligação. Isto pode ser explicado pela parametrização desse método, que inclui orbitais do tipo *d* para metais de transição e elementos da segunda fileira.<sup>18</sup>

### 3.1.3. Método *ab initio* Hartree-Fock (HF)

As equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) não dependem de parâmetros empíricos ou experimentais, exceto os valores das constantes físicas e cargas nucleares. Além disso, todas as aproximações utilizadas para a obtenção destas equações são conhecidas e podem ser corrigidas, por exemplo, introduzindo funções de bases completas, correlação eletrônica, correções relativísticas e de Born-Oppenheimer, até que sejam, pelo menos em princípio, obtidas soluções exatas. Estes requisitos caracterizam o método HF como *ab initio*.

O método Hartree-Fock (HF) introduz a aproximação de campo ou potencial médio que fornece as equações de um-elétron:

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad 3.1$$

onde  $\hat{F}$  é o operador de Fock,  $\psi_i$  os orbitais moleculares,  $\varepsilon_i$  suas energias e  $i = 1, \dots, n$ .

---

<sup>16</sup> Scheiner, S.; *Rev. Comp. Chem.*, **2**, 165 (1991).

<sup>17</sup> Pontes, F. C.; Dissertação de Mestrado: *Estudos Teóricos de Modelos de Catálise Assimétrica e Autocatálise em Reações de Adição de Organozincos a Aldeídos*. Recife (2004).

<sup>18</sup> Thiel, W; Voityuk, A. A.; *J. Phys. Chem.*, **100**, 616 (1996).

Expandindo-se  $\psi_i$  num conjunto de funções de base  $\{\chi_\mu\}$ ,  $\psi_i = \sum_\mu C_{\mu i} \chi_\mu$ , temos a equação matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad 3.2$$

onde  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{C}$  é a matriz (coluna) que contém os coeficientes dos orbitais moleculares e  $\mathbf{S}$  a matriz de recobrimento  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$ . Os elementos da matriz de Fock são expressos como:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad 3.3$$

Onde  $h_{\mu\nu}$  são os elementos de matriz de caroço (um-elétron) que contém as contribuições das energias cinéticas dos elétrons e das interações atrativas elétron-núcleo. A matriz densidade  $\mathbf{P}$  tem os seguintes elementos para sistemas com camada fechada:  $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i C_{\lambda i}^* C_{\sigma i}$ .

O método HF é baseado na aproximação da partícula independente, onde a função de onda multieletrônica é aproximada por uma soma anti-simetrizada de produtos (na forma de um determinante) de funções de onda monoelétrônicas.<sup>19</sup> A diferença entre a energia correspondente ao limite HF (Hartree-Fock) exato na base completa) e a energia exata não relativística do sistema é conhecida como energia de correlação eletrônica.<sup>19</sup> Como o método de HF não inclui boa parte dos efeitos de correlação eletrônica, esta teoria não deve ser usada em cálculos de entalpias de formação e/ou reações, uma vez que esta constitui uma diferença entre energias totais de produtos e reagentes, que é da mesma ordem de magnitude da energia de correlação.<sup>14</sup> Diferentemente, nos métodos semi-empíricos, introduz-se os efeitos de correlação eletrônica de forma indireta via parametrização, podendo então ser mais adequada para estes fins. Em relação à otimização de geometria, as estruturas de mínimo de energia são freqüentemente satisfatórias, mesmo quando são usados conjuntos de base relativamente modestos.<sup>14</sup> No caso de estruturas de estados de transição, a falha da teoria HF devido aos erros associados à correlação eletrônica pode ser mais problemática, desde que efeitos de correlação normalmente são consideráveis em situações de quebra e/ou formação de ligação.<sup>19</sup>

---

<sup>19</sup> Szabo, A; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillian Publishing Co., Inc., Nova Iorque, 1982.

No entanto, para reações orgânicas, em geral os estados de transição apresentam estruturas de boa qualidade utilizando, por exemplo, o método HF/6-31G(d).<sup>20</sup>

### 3.1.3. Método DFT

A teoria do funcional da densidade (DFT) é baseada no teorema de Hohenberg-Kohn,<sup>21</sup> que afirma que as propriedades do estado fundamental de um sistema molecular são unicamente determinadas pela densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ . A natureza precisa do funcional da energia não é conhecida, levando então a aproximações. Para a realização prática do teorema de Hohenberg-Kohn, Kohn e Sham<sup>22</sup> particionam a energia da seguinte maneira:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad 3.4$$

onde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  é a energia cinética de um gás de elétrons homogêneo (não-interagentes),  $U[\rho(\vec{r})]$  é a energia eletrostática média e  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca e correlação.

A expansão em termos de orbitais  $\{\chi\}$  fornece a equação de um-elétron:

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad 3.5$$

onde o operador de um-elétron Kohn-Sham (KS) é expresso como

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k^{\text{núcleo}} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} \quad 3.6$$

Na representação de Kohn-Sham, o potencial  $V_{XC}$  é definido como a derivada funcional da energia de troca-correlação:

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad 3.7$$

A qualidade dos resultados obtidos é função principalmente do tipo do potencial  $V_{XC}(\vec{r})$  utilizado. Geralmente, este potencial é separado numa contribuição de troca ( $V_X$ ) e/ou de correlação ( $V_C$ ):

<sup>20</sup> Wiest, O.; Montiel, D. C.; Houk, K.N.; *J. Mol. Struct.*, **388**, 339 (1997).

<sup>21</sup> Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).

<sup>22</sup> Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.*, **140**, 1133 (1965).

$$V_{XC} = V_X + V_C$$

Estes termos são implementados a partir de parametrizações de expressões analíticas e/ou dados experimentais (termodinâmicos), e/ou condições teóricas exatas.

Funcionais híbridos que utilizam troca de Hartree-Fock em  $V_{XC}$  são muito precisos para inúmeras propriedades moleculares. O funcional híbrido foi inicialmente desenvolvido por Becke<sup>23</sup> e junto com o funcional de correlação Lee-Yang-Parr (LYP)<sup>24</sup> levou ao método B3LYP. Este funcional é a combinação de vários funcionais e/ou correções de gradiente, em que uma parte do termo de troca vem diretamente da teoria HF e os coeficientes que determinam os pesos atribuídos a cada uma das partes do funcional são obtidos ajustando-os aos dados experimentais do conjunto de propriedades moleculares G1.<sup>25</sup>

Determinar a energia e a geometria de ligações de hidrogênio é um desafio, tanto experimental quanto teoricamente. O método Hartree-Fock em geral, subestima as energias destas ligações de hidrogênio. Isto é corrigido usando métodos com correlação eletrônica tal como Møller-Plesset de segunda ordem (MP2),<sup>26</sup> Coupled-Cluster (CC)<sup>26</sup> ou Interação de Configuração (CI).<sup>27</sup> Em relação aos métodos DFT, seus desempenhos na descrição da ligação de hidrogênio estão ligados ao funcional específico usado para aproximar as contribuições de troca-correlação. Algumas generalizações já foram observadas: i) a aproximação de densidade local (LDA) superestima a energia das ligações de hidrogênio,<sup>28,29</sup> ii) as aproximações do gradiente generalizado (GGA) e funcionais híbridos são mais exatos na descrição das ligações de hidrogênio do que LDA, iii) as GGA's mais comuns utilizadas para tratar ligações de hidrogênio, BLYP e B3LYP, geralmente subestimam a energia das ligações de hidrogênio em relação aos resultados experimentais ou teóricos (MP2 ou CC). Recentemente outras GGAs como Perdew-Wang (PW91),<sup>30</sup> aproximação de Becke e expressão de Perdew para correlação (PB),<sup>31</sup> ou ainda o funcional meta-GGA de Perdew,

<sup>23</sup> Becke, A. D.; *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).

<sup>24</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).

<sup>25</sup> Pople, J. A.; Heade-Gordon, M.; Fox, D.; Raghavachari, K. M. N.; Curtis, L. A.; *J. Chem. Phys.*, **90**, 5622 (1989).

<sup>26</sup> Cramer, C. J.; *Essential of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, New York (2002).

<sup>27</sup> Rappe, A. K.; Bernstein, E. R.; *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6117 (2000).

<sup>28</sup> Sim, F.; St-Amant, A.; Papai, I.; Salahub, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4391 (1992).

<sup>29</sup> Laasonen, K.; Csajka, F.; Parrinello, M.; *Chem. Phys. Lett.*, **194**, 172 (1992).

<sup>30</sup> Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).

<sup>31</sup> Becke, A.; *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).

Burke e Ernzerhof (PBE)<sup>32</sup> estão sendo aplicados para estudos das ligações de hidrogênio, apresentando bons resultados.

O método DFT-PBE foi analisado para um conjunto de dímeros com ligação de hidrogênio. Este estudo apresentou resultados para as energias das ligações de hidrogênio com um erro médio de 1,0 kcal mol<sup>-1</sup>. A geometria foi bem descrita, com exceção de alguns casos relacionados com o ângulo de ligação de hidrogênio. As diferenças apresentadas entre DFT e MP2 na descrição das ligações de hidrogênio vêm da conhecida deficiência das implementações atuais para descrição da dispersão de energia.<sup>33</sup>

A grande vantagem da metodologia do funcional da densidade sobre os métodos HF está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Considerando-se um sistema arbitrário qualquer, modelado com  $n$  funções de base, o esforço computacional no estudo deste sistema utilizando-se DFT aumenta na ordem de  $n^3$ , enquanto que para os métodos HF aumenta em  $n^4$  ou  $n^5$  para técnicas de interação de configuração.<sup>34</sup>

O aumento da popularidade dos métodos baseadas em DFT pode ser atribuído principalmente à possibilidade de estudarem-se sistemas moleculares com elevados números de átomos a um custo computacional relativamente menor em relação aos métodos *ab initio* tradicionais, e a confiabilidade nos resultados obtidos, comparável a cálculos *ab initio* mais rigorosos incluindo efeito de correlação eletrônica e a dados experimentais.<sup>34</sup>

#### 3.1.4. Método ONIOM

O método ONIOM,<sup>35</sup> é versátil e apresenta como principal característica a possibilidade de se dividir uma molécula em duas ou três regiões diferentes que podem ser tratadas por diferentes níveis de teoria: "High", "Medium" e "Low", e a cada uma dessas regiões se atribui o nível de teoria adequado para a descrição das particularidades e especificidades das mesmas. A forma esquemática desta metodologia está ilustrada na figura 3.1.

Após cada região ser definida, a energia total da molécula (sistema real) é calculada com o método definido por "Low". As correções para a energia total da molécula são

---

<sup>32</sup> Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).

<sup>33</sup> Ireta, J.; Neugbauer, J.; Scheffler M.; *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5692 (2004).

<sup>34</sup> Morgon, N. H.; Custódio, R.; *Química Nova*, **18**, 44 (1995).

<sup>35</sup> Maseras, F.; Morokuma, K.; *J. Comp. Chem.* **16**, 1170 (1995); Humbel, S.; Sieber S.; Morokuma, K.; *J. Chem. Phys.* **105**, 1959 (1996).

incorporadas com cálculos "Medium" e "High" para os sistemas modelos intermediários e pequenos, respectivamente. Cada região da molécula tem seus átomos separados da estrutura original, e as ligações rompidas para tal separação podem ou não ser saturadas por átomos de hidrogênio. Em seguida, cada uma dessas partes tem suas estruturas moleculares e propriedades calculadas separadamente, com o nível de teoria previamente determinado, e no final são combinadas para fornecer uma estimativa (extrapolação) da energia "High" para a molécula original.

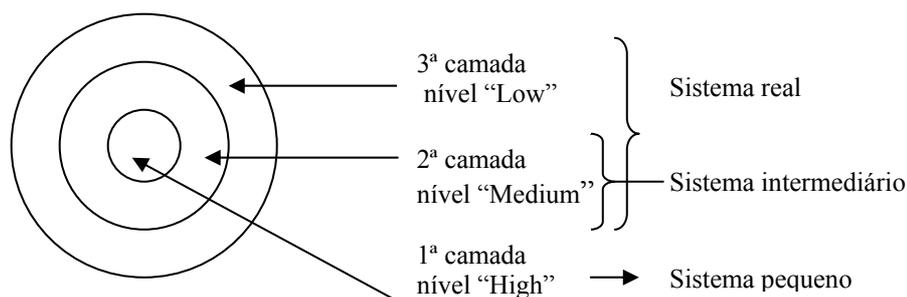


Figura 3.1 - Esquema para três camadas do método ONIOM. O sistema real é decomposto num modelo pequeno e num modelo intermediário, correspondentes aos três níveis de teoria "High", "Medium" e "Low".

A energia extrapolada pelo método ONIOM pode ser escrita da seguinte forma:

$$E(\text{ONIOM3}) = E(\text{High}, \text{Smodel}) + E(\text{Med}, \text{Imodel}) + E(\text{Low}, \text{Real}) - E(\text{Med}, \text{Smodel}) - E(\text{Low}, \text{Imodel}) \quad (3.9)$$

onde, "High", "Med" e "Low" referem-se aos níveis de tratamento teórico, dos modelos Real, Imodel, e Smodel, respectivamente os quais referem-se aos sistema real, modelo intermediário e modelo pequeno, respectivamente.<sup>36</sup> A equação 3.9 pode ser reescrita como

$$E(\text{ONIOM3}) = E(\text{High}, \text{Smodel}) + \Delta E(\text{Med}, \text{Imodel} \leftarrow \text{Smodel}) + \Delta E(\text{Low}, \text{Real} \leftarrow \text{Imodel}) \quad (3.10)$$

onde,  $E(\text{ONIOM3})$  pode então ser considerada sendo uma extrapolação ou aproximação para energia do sistema real no nível alto,  $E(\text{High}, \text{Real})$ , a partir  $E(\text{High}, \text{Imodel})$  e  $E(\text{Med}, \text{Real})$ .

<sup>36</sup> Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.*, **100**, 19357 (1996).

O método ONIOM fornece bons resultados para a determinação da estrutura molecular e do estado de transição,<sup>36,37</sup> e da energia de dissociação de moléculas de tamanho moderado a grande.

Neste trabalho, aplicou-se a metodologia ONIOM para tratar sistemas envolvendo zeólitas e MOF's. Nestes casos, utilizou-se o modelo de duas camadas. A primeira camada (High) responsável pelas interações intermoleculares entre substratos orgânicos foi tratada com os métodos HF, DFT-B3LYP ou DFT-PBE1. A segunda camada (Low) abrangeu a cavidade global com o substrato orgânico, e foi descrita por métodos semi-empíricos (AM1 e PM3) ou por mecânica molecular (MM).

---

<sup>37</sup> Torrent, M.; Vreven, T.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 192 (2002).

## 3.2. Simulação por Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular (MD) é um método de simulação computacional baseado nas equações clássicas de movimento. As equações de movimento de Newton, Hamilton ou Lagrange são usadas dependendo das características do sistema e da otimização do código computacional. A simulação MD permite calcular propriedades de equilíbrio e transporte de sistemas de muitos corpos. Neste contexto, MD trata dos movimentos dos átomos das partículas constituintes do material assumindo que sejam descritos apropriadamente pelas leis da mecânica clássica. Esta é uma aproximação para um grande grupo de materiais.<sup>11</sup> A simulação MD foi utilizada para estudo do movimento difusivo de moléculas orgânicas, em particular, o tiofeno, em zeólitas do tipo ZSM-5. Uma das etapas chave para um bom desempenho da dinâmica molecular consiste na escolha do campo de força apropriado para o sistema, e os tipos de restrições necessárias para descrição da difusividade da molécula adsorvida, estes pontos serão discutidos a seguir, bem como, de forma resumida, o formalismo envolvido nos cálculos do coeficiente de difusão e de estrutura.

### 3.2.1. Escolha do Campo de Força

Os campos de força utilizados nas simulações foram o OPLS, MM2 e MM3 que foi estendido para ser capaz de calcular moléculas heterocíclicas contendo enxofre (derivados do tiofeno).<sup>38</sup> Um dos principais campos de forças existentes na literatura é o AMBER<sup>39</sup> que tem sua parametrização direcionada para proteína e ácidos nucleicos, a sua função potencial envolve somente termos harmônicos, sem termos cruzados e o potencial eletrostático é definido em função das interações coulômbicas com a constante dielétrica dependentes da distância:  $\epsilon(r) = r$ . O campo de força CHARMM<sup>40</sup> tem parametrização similar ao AMBER. Já o DREIDING,<sup>41</sup> considerado um campo de força genérico foi parametrizado para moléculas orgânicas e bio-orgânicas, apresentando também somente termos harmônicos, sem termos cruzados, e o termo eletrostático em função das interações coulômbicas. Os campos de força da série MM<sup>42</sup>: MM2, MM3 e MM4, são bastante aplicados a moléculas orgânicas, apresentando termos cruzados e o termo eletrostático em função do momento dipolo das

<sup>38</sup> Yang, L.; Allinger, N. L.; *J. Mol. Struct.*, **370**, 71 (1996).

<sup>39</sup> Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz Jr, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995).

<sup>40</sup> MacKerell Jr., A. D.; Wiórkiewicz-Kuczera, J.; Karplus, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11946 (1995).

<sup>41</sup> Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A.; *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897 (1990).

<sup>42</sup> Allinger, N. L.; Yuh, Y.; Lii, J.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8551 (1989).

ligações. O OPLS<sup>43</sup> (*Optimized Parameters for Liquid Simulations*) parametrizado para tratar líquidos, proteínas e biomoléculas, apresenta apenas termos harmônicos, sem termos cruzados e o termo eletrostático é função das interações coulômbicas. Para simulação de moléculas inorgânicas, o UFF<sup>44</sup> inclui todos os elementos, não apresenta termos cruzados e o termo eletrostático é obtido do método de equilibrado de carga.

Para escolher o campo de força adequado é necessário que ele tenha sido bem testado e validado para o sistema de interesse. De acordo com os dados apresentados na literatura podem-se destacar os seguintes campos de forças e suas respectivas aplicações: os campos de força MM3 e MMFF são os melhores para quase todas as moléculas orgânicas; AMBER e CHARMM são os mais apropriados para proteínas e ácidos nucleicos; UFF é o mais confiável para ser utilizado, sem modificações, em sistemas inorgânicos.

### 3.2.2. Dinâmica Molecular Restrita: Quaternions

Os sistemas zeolíticos são formados por estruturas de aluminossilicatos, a qual sob condições usuais não pode trocar suas conectividades, mas podem vibrar e podem ser deformadas por forças externas ou por moléculas ocluídas ou adsorvidas, ou por vezes, por cátions presentes nos canais e nas cavidades de sua estrutura. As moléculas pequenas adsorvidas sofrem pouca deformação, e além de que necessitam de um longo tempo para se difundirem, estas moléculas podem ser tratadas como corpos rígidos, então estariam submetidas apenas à translação e a rotação.<sup>45</sup>

Enquanto os movimentos de translação são obtidos considerando-se a soma dos componentes das forças ao longo dos eixos cartesianos os quais agem sobre o centro de massa, o movimento de rotação é governado pelo torque sobre o centro de massa. A equação para os movimentos rotacionais é mais elaborada que as equações de translação.

Pela mecânica clássica as equações de movimento rotacional podem ser expressas em termos dos ângulos de Euler, mas neste caso, os termos podem divergir para algumas orientações da molécula, e um procedimento especial deve ser usado para resolver este problema.<sup>46</sup> Uma solução mais direta foi proposto por Evans,<sup>46</sup> que utiliza os de parâmetros quaternions como coordenadas generalizadas. Os quaternions fornecem equações de

---

<sup>43</sup> Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; *Mol. Phys.* **56**, 1381 (1985).

<sup>44</sup> Rappé, K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).

<sup>45</sup> Catlow, C. R. A.; *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, Nova York (1991).

<sup>46</sup> Evan, D. J.; Murad, S.; *Mol. Phys.*, **34**, 327 (1977).

movimento bem-comportadas, isto é, não ocorrem divergências. As quatro componentes quaternions que definem as equações de movimento rotacional são relacionados por uma equação algébrica.

Um quaternion  $Q$  é um conjunto de quatro quantidades escalares:

$$Q = (q_0, q_1, q_2, q_3) \quad 3.11$$

e tem regras especiais para soma e multiplicação. O comprimento unitário de um quaternion representa a orientação de um corpo rígido.

### 3.2.3. Dinâmica Molecular Restrita: Shake (altas frequências)

Uma técnica especial foi desenvolvida para tratar sistemas moleculares nos quais certos graus de liberdades são restritos, enquanto outros são tratados dinamicamente sob a influência de potencias intra e intermoleculares. Esta aproximação dinâmica usa um conjunto de multiplicadores indeterminados para representar as forças ao longo das ligações, por exemplo, tal que os seus comprimentos permaneçam inalterados. A técnica resolve as equações de movimento para um passo temporal na ausência de forças, e subseqüentemente determina sua magnitude e corrige as posições atômicas. Esta técnica é bem conhecida como algoritmo SHAKE.<sup>45</sup>

O algoritmo SHAKE pode ser resumido como:

1. Todos os átomos são movidos usando, por exemplo, o algoritmo de Verlet, assumindo uma ausência de ligações rígidas.
2. O desvio em cada comprimento de ligação é usado para calcular a correspondente força restrita que corrige o comprimento de ligação.
3. Após a correção ter sido aplicada a todas as ligações, todos comprimentos de ligação são checados. Se ocorrer um desvio que exceda o limite de tolerância, os cálculos de correção são repetidos (passos 1 e 2).

### 3.2.4. Cálculos do Coeficiente de Difusão

A difusão é causada pelo movimento molecular das partículas devido à energia térmica. A lei macroscópica que descreve a difusão é conhecida como lei de Fick, no qual o fluxo das espécies é proporcional ao negativo do gradiente da concentração das espécies:<sup>47</sup>

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}c \quad (3.12)$$

onde  $D$ , a constante de proporcionalidade, é referida como coeficiente de difusão.

Para calcular o perfil de concentração de uma certa espécie, assume-se que no tempo  $t = 0$ , a espécie estava concentrada na origem do eixo de coordenadas. Para calcular o tempo de evolução do perfil de concentração, deve-se combinar a lei de Fick com uma equação que expressa a conservação da quantidade total do material móvel:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.13)$$

Combinando a equação (3.12) com a equação (3.13), tem-se:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} - D\vec{\nabla}^2 c(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.14)$$

A equação (3.14) pode ser resolvida com a condição de contorno:

$$c(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad (3.15)$$

onde,  $\delta(r)$  é a função delta de Dirac, leva a

$$c(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{4Dt}\right) \quad (3.16)$$

Pode se obter uma equação para a evolução temporal de  $\langle r^2(t) \rangle$  pela multiplicação de equação (3.16) por  $r^2$  e integrando sobre todo o espaço, isto é,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\vec{r} r^2 c(\vec{r}, t) = D \int d\vec{r} r^2 \vec{\nabla}^2 c(\vec{r}, t) \quad (3.17)$$

<sup>47</sup> Frenkel, D.; Smit, B.; *Understanding Molecular Simulation*; Academic Press, p 78, Nova York (1996).

$$\frac{\partial \langle \vec{r}^2(t) \rangle}{\partial t} = 2dD \quad (3.18)$$

ou ainda, para o caso tri-dimensional ( $d = 3$ ) e partículas do tipo  $i$ .

$$6tD_i = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3.19)$$

para tempos muito longos.

### 3.2.4.1. Deslocamento Quadrático Médio (MSD)

O processo de difusão pode ser estudado pela avaliação do deslocamento quadrático médio das moléculas em função do tempo (com média sobre a origem dos tempos). Isto é feito durante a execução do programa e armazenado num arquivo. Para uma dada molécula temos:

$$M_i(t) = \langle |\vec{r}_i(t+s) - \vec{r}_i(s)|^2 \rangle \quad (3.20)$$

que na fórmula de Einstein fornece:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M_i(t) = 6D_i t \quad (3.21)$$

Estima-se  $D_i$  na região linear do gráfico de  $M_i(t)$  em função do tempo.

### 3.2.4.2. Velocidade de autocorrelação - VACF

O coeficiente de difusão  $D$  também pode ser calculado pela integração da função autocorrelação de velocidade,

$$D_i = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \rangle dt \quad (3.22)$$

onde  $\vec{v}_i(t)$  é a velocidade do centro de massa da molécula  $i$ . Neste trabalho foi utilizado apenas o método MSD.

### 3.2.5. Estrutura: Função de distribuição radial (RDF)

A função de distribuição radial  $g_{ij}(r)$  fornece a probabilidade de encontrar a uma distância  $r$ , o par de átomos  $(i, j)$ . Esta função é determinada pela integração da função de distribuição configuracional sobre as posições de todos os átomos exceto a do par  $i, j$ .

A função de distribuição radial (RDF) não foi usada para análise estrutural do silicalito devido à baixa simetria do cristal dificultar a sua interpretação, mas as RDF's foram calculadas para elucidar algumas características da difusão do tiofeno nas cavidades da ZSM-5. O par C(adsorbato)\_oxigênio(zeólita) e S(adsorbato)\_oxigênio(zeólita) pode explicar algumas propriedades do movimento difusivo, como a distância média da molécula às paredes dos canais.

### 3.3. Procedimentos Computacionais

A modelagem e a simulação de materiais desenvolvidas neste trabalho não foi limitada ao uso direto de pacotes computacionais, nem a um único programa. Muitas vezes, foi necessária a implementação de novas rotinas e modificações nos programas fontes para promover uma melhor adequação aos sistemas de interesse.

Uma das etapas, consideravelmente lenta deste trabalho consistiu na geração das estruturas de celas unitárias e da expansão em redes tridimensionais. Como não temos no laboratório programas específicos para materiais, como o Cerius,<sup>48</sup> tivemos que utilizar vários programas, em alguns casos, sem sucesso. Desta forma, para geração de redes cristalinas, necessitou-se de uma série de adaptações aos recursos disponíveis.

As estruturas cristalográficas das SBU's das IRMOF's foram obtidas a partir do Cambridge database,<sup>49</sup> e as celas unitárias construídas em coordenadas internas. A visualização das estruturas foi possível com os programas HyperChem7.0,<sup>50</sup> MOLDEN<sup>51</sup> e Gaussview.<sup>52</sup> Para a geração utilizou-se, ainda, os programas Carine 3.1,<sup>53</sup> WebLabViewerPro3.7,<sup>54</sup> ChemDraw3.0<sup>55</sup> e Tinker3.7.<sup>56</sup>

<sup>48</sup> Cerius- C<sup>2</sup> Crystal Builder - <http://www.accelrys.com>. (visitado em 20/09/2004).

<sup>49</sup> Cambridge Database - [www.ccdc.cam.ac.uk/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/). (visitado em 20/09/2004).

<sup>50</sup> HyperChem 7.0. Hypercube Inc., Gainesville, FL – USA (2002).

<sup>51</sup> MOLDEN 3.7; G. Schaftenaar, CMBI, 1991. <http://www.caos.kun.nl/schaft/molden>. (visitado em 20/09/2004).

<sup>52</sup> Gaussview 2.1 – Gaussview, inc. <http://gaussian.com> (visitado em 20/09/2004).

<sup>53</sup> CaRIne Crystallography versão 3.1, Boudias, C.; Mouceau, D. (1998).

<sup>54</sup> WebLabViewer Pro3.7. <http://www.masi.com>. (visitado em 20/09/2004).

<sup>55</sup> ChemDraw3.0. <http://www.camsoft.com> (visitado em 20/09/2004).

As estruturas das zeólitas foram construídas partindo-se dos dados cristalográficos obtidos no banco de dados IZA Structure.<sup>57</sup> A cela unitária foi formada utilizando o programa Carine.<sup>58</sup> O arquivo de saída deste programa, exportado em formato ASCII, foi utilizado para fornecer os dados referentes a cela unitária ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , coordenadas fracionais dos elementos). Com estes dados gerou-se a cela unitária em coordenadas cartesianas através da subrotina CRYSTAL.X implementada no programa Tinker3.7.<sup>59</sup> Além dos testes, sem sucesso, feitos com o programa GULP 1.1.<sup>60</sup> Apesar, desta complicada alternativa, as estruturas apresentavam algumas falhas de geometria, gerando alguns erros subseqüentes, portanto a saída foi pedir a outros grupos de química teórica (UFRJ) para gerar as estruturas da ZSM-5 e as estruturas das cavidades das zeólitas Y.

Algumas estruturas moleculares foram otimizadas com métodos de mecânica molecular com os seguintes campos de força: MM3, OPLS, Dreiding, UFF, realizados com o programa Gaussian98. No caso das MOF's nenhum campo de força se mostrou satisfatório.

A análise dos movimentos difusivos de moléculas orgânicas dentro das zeólita foi realizado com o programa DLPOLY.<sup>61</sup> Como não tínhamos um programa de visualização das trajetórias, foi necessário modificar o programa de forma a escrever arquivos de saída com apenas as coordenadas da molécula orgânica, pois ao se realizar dinâmica com tempo superior a 200 ps o arquivo original se tornava demasiadamente grande. Posteriormente, escrevemos um programa para calcular o centro de massa da molécula orgânica em função do tempo, e mantendo-se a zeólita fixa desta forma poderia-se visualizar o deslocamento desta molécula no interior da zeólita.

---

<sup>56</sup> Tinker 3.7 – Softwares Tools for Molecular Design , Ponder, J. W. (1999).

<sup>57</sup> IZA W. M. Meier e D. H. Olson, “Atlas of Zeolite Structure Types”, <http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/>.(visitado em 20/09/2004).

<sup>58</sup> CaRIne Crystallography versão 3.1, C. Boudias ; D. Mouceau (1998).

<sup>59</sup> Tinker 3.7 - <http://dasher.wustl.edu/tinker/> (1999). (visitado em 20/09/2004).

<sup>60</sup> GULP - Gale, J.D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 629 (1997).

<sup>61</sup> DLPOLY 2.13, Forester, T. R.; Smith, E. Daresbury Laborator, Warrington, Inglaterra (2000).

Os cálculos de química quântica foram realizados com os programas Gaussian98,<sup>62</sup> Gaussian03,<sup>63</sup> PQS,<sup>64</sup> MOPAC93,<sup>65</sup> MOPAC2000<sup>66</sup> e Spartan.<sup>67</sup> O Spartan foi de suma importância na análise conformacional do *ciclo*-[(*S*)-fenilalanil-(*S*)-histidil], pois utilizando busca estocástica obtiveram-se conformações não encontradas pelos outros programas. Em todos os casos utilizaram-se os critérios de convergência internos padrões (“default”) dos programas.

---

<sup>62</sup> Gaussian 98 (Revisão A.1), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S. J.; Millam, M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, D. K.; Malick, A. D.; Rabuck, K.; Raghavachari, J. B.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J. V.; Ortiz, B. B.; Stefanov, K.; Liu, G.; Al-Laham, A.

<sup>63</sup> Gaussian03 versão 06 – Gaussian, inc. – [www.gaussian.com](http://www.gaussian.com). (visitado em 20/09/2004).

<sup>64</sup> PQS, version 2.5, Parallel Quantum Solution. Fayetteville, USA (2002).

<sup>65</sup> Stewart, J. J. P.; *J. Comp. Aided Mol. Des.*, **4**, 1, (1990).

<sup>66</sup> MOPAC 2000 - Stewart, J.J.P; Fujitsu Limited, Colorado Springs, CO - USA (1999).

<sup>67</sup> Spartan – [www.wavefunction.com](http://www.wavefunction.com). (visitado em 20/09/2004).

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados para os processos químicos em sistemas confinados (1) estruturas metal-orgânicas e (2) zeólitas, utilizando técnicas de modelagem molecular e de simulação computacional.

### 4.1. Sistema Confinado 1: Estruturas Metal-Orgânicas (MOF's)

O estudo de novos materiais como as IRMOF's necessita de etapas de validações das metodologias a fim de ter-se uma maior segurança nos resultados gerados. Uma primeira análise geral foi realizada com os métodos semi-empíricos (AM1, PM3 e MNDO) com a MOF mais simples a IRMOF-1 (Figura 4.1). A partir desta estrutura otimizada foram geradas IRMOF's funcionalizadas (IRMOF-2, -3), além do que, estruturas inéditas foram propostas. Todas as MOF's ou IRMOF's foram modeladas por uma cela unitária contendo uma cavidade, como representada na Figura 4.1, em que as valências dos átomos de carbono dos carboxilatos foram saturados com grupo  $-CH_3$ .

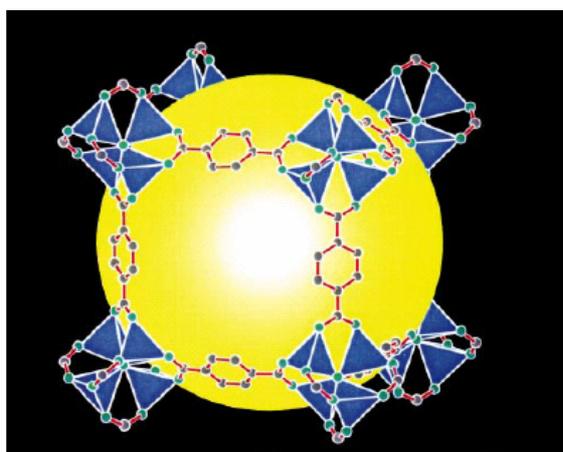


Figura 4.1 – Uma cavidade da cela unitária da IRMOF-1.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Li, H.; Eddaouddi, M.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M.; *Nature*, **402**, 276 (1999).

#### 4.1.1. Análise dos Métodos Semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos AM1, PM3 e MNDO implementados no programa MOPAC93 foram analisados para otimização de geometria e os resultados para entalpias de formação da IRMOF-1 estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Resultados de  $\Delta_f H$  para IRMOF-1 de acordo com o método semi-empírico

	$\Delta_f H$ (kJ/mol)
AM1	-9590,7
PM3	-9096,5
MNDO	-16055,6

A variação da entalpia de formação para IRMOF-1 entre AM1 e PM3 [ $\Delta_f H(\text{AM1-PM3})$ ] foi de aproximadamente 500 kJ/mol, e por átomo 1,2 kJ/mol, sendo bastante razoável. Em relação aos métodos AM1 e MNDO [ $\Delta_f H(\text{AM1-MNDO})$ ] tem-se uma variação muito mais significativa com valor aproximado de 6500 kJ/mol, atingindo-se 14 kJ/mol por átomo. Os valores dos resultados os métodos AM1 e PM3 foram mais concordantes entre si, mas o valor para o método MNDO discordou fortemente dos demais métodos e, portanto, não será utilizado em estudos subsequentes.

Estes resultados mostram que apesar dos métodos AM1 e PM3 não terem sido parametrizados para estruturas como MOF's, que possuem oxigênio e zinco tetraédricos, os valores das entalpias de formação demonstram alta estabilidade termodinâmica. A estrutura cúbica da MOF-5 foi mantida por todos os métodos, o que também é um resultado bastante relevante.

#### 4.1.2. Adição de Grupos Funcionais

Uma das grandes vantagens das MOF's é sua facilidade de funcionalização, desta forma, a estrutura IRMOF-1 otimizada, foi utilizada para a adição de grupos funcionais, a fim de avaliar os efeitos da substituição na estrutura da IRMOF e nas propriedades químicas (entalpia de formação e potencial eletrostático). Estes cálculos foram desenvolvidos com o

método AM1. Os primeiros grupos funcionais analisados foram: -Br, -NH<sub>2</sub> e -CH<sub>2</sub>OH, como pode ser visto na Figura 4.2.

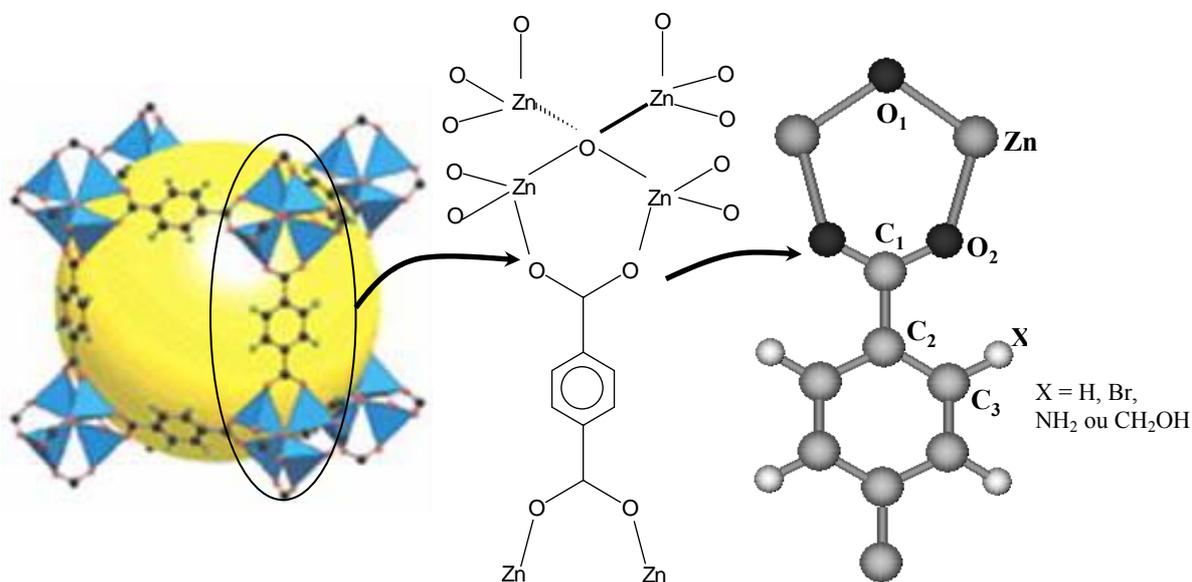


Figura 4.2 – Cella unitária da IRMOF-1. Em detalhe esquema simplificado de uma seção do IRMOF-1 com numeração dos átomos.

As estruturas cúbicas das MOF's funcionalizadas foram mantidas, os valores negativos das entalpias de formação demonstram que os sistemas são estáveis termodinamicamente, o que concorda com a estabilidade térmica destes materiais determinada experimentalmente, conforme os dados da Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Efeito do grupo substituinte na entalpia de formação das IRMOF's.

<b>Grupo Funcional</b>	$\Delta_f H$ (kJ/mol)	$\Delta [\Delta_f H (H) - \Delta_f H (X)]$ (kJ/mol)
<b>-H</b>	<b>-9590,7</b>	<b>0,0</b>
<b>-Br</b>	<b>-7218,5</b>	<b>-2372,2</b>
<b>-CH<sub>2</sub>OH</b>	<b>-8410,6</b>	<b>-1180,1</b>
<b>-NH<sub>2</sub></b>	<b>-7293,1</b>	<b>-2297,6</b>

A variação nas cargas dos átomos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> (Figura 4.2) e cargas nos átomos principais dos grupos funcionais foram calculadas com o método AM1 conforme estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Efeito do grupo substituinte nas cargas (unidade elétrons) de Mulliken dos átomos de carbonos do grupo benzeno dicarboxilato e dos grupos funcionais.

Grupo Funcional	Carga			Grupo
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	
-H	0,164	-0,092	-0,092	H = 0,164
-Br	0,452	-0,042	-0,194	Br = 0,164
-CH <sub>2</sub> OH	0,450	-0,087	-0,179	C = -0,056
-NH <sub>2</sub>	0,469	-0,118	0,153	N = -0,464

As cargas calculadas apresentaram valores pouco usuais, como para o Br, cuja carga é ligeiramente positiva, portanto optou-se por calcular propriedades observáveis, como o potencial eletrostático, em torno da MOF e no centro da cavidade, descrito na seção 4.1.4. Uma análise mais detalhada do efeito da substituição da IRMOF-1, bem como as utilizações de métodos híbridos serão apresentadas na próxima seção.

### 4.1.3. Análise estrutural de IRMOF's

A análise da estrutura de IRMOF's foi iniciada a partir do modelo da SBU por  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ ,  $(\mu^4\text{-oxo})\text{hexakis}(\mu^2\text{-acetato})\text{tetrazinco}$  ou  $\text{hexakis}(\mu^2\text{-acetato-O,O}')\text{-}(\mu^4\text{-oxo})\text{-tetrazinco}$ , como mostrado na Figura 4.3.

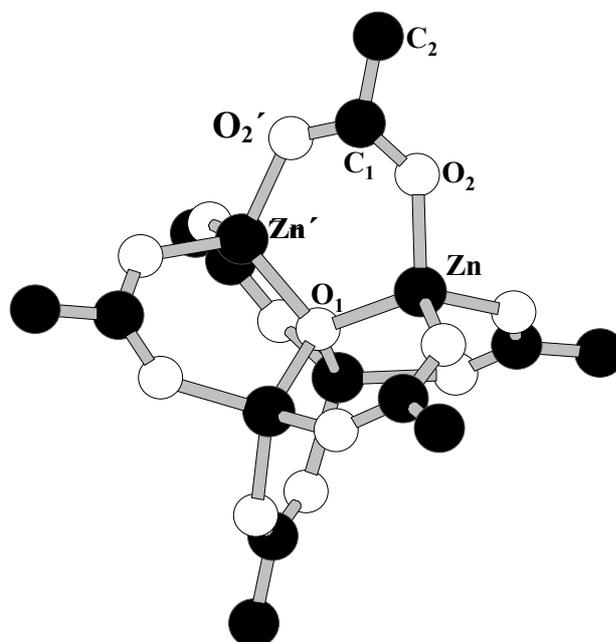


Figura 4.3 - Estrutura molecular do complexo  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

Este complexo já foi estudado por método LDS-DFT<sup>2</sup> e por algumas técnicas experimentais: espectroscopia fotoeletrônica<sup>2</sup>, espectroscopia vibracional<sup>3</sup>, espectrometria de massas<sup>4</sup> e cristalografia de raios-X<sup>5</sup>. A parte central do complexo  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CCOO})_6$  tem simetria tetraédrica, mas os átomos de hidrogênio dos grupos metila podem diminuir esta simetria. No entanto, esta simetria mais baixa não é observada no espectro vibracional do  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  e  $\text{Zn}_4^{18}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  em solução, provavelmente devido ao estiramento assimétrico,  $\nu_{\text{as}}(\text{Zn}_4\text{O})$ , ser insensível ao abaixamento da simetria  $t_2$ ,<sup>3</sup> pois este modo normal é localizado no grupo  $\text{Zn}_4\text{O}$ . A cristalografia de raios-X também mostra uma estrutura de alta simetria com a parte central  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CCOO})_6$  sendo tetraédrica. Isto pode ser notado em ambos programas Gaussian 98 e PQS2.5 onde não foram capazes manter a simetria destes complexos, porque

<sup>2</sup> Bertocello, R.; Bettinelli, M.; Casarin, M.; Gulino, A.; Tondello, E.; Vittadini, A.; *Inorg. Chem.*, **31**, 1558 (1992).

<sup>3</sup> Berkesi, O.; Eor, J. A.; Jayasooriya, U. A.; Cannon, R. D.; *Spectrochim. Acta A*, **48**, 147 (1992).

<sup>4</sup> DiDonato, G. C.; Busch, K.L.; *Inorg. Chem.*, **25**, 1551 (1986).

<sup>5</sup> Hiltunen, L.; Leskelä, M.; Mäkelä, M.; Niinistö, L.; *Acta Chem. Scand. A*, **41**, 548 (1987). CSD code: ZNOXAC01.

eles tentam reconhecer a simetria  $T_d$  e falham, devido ao abaixamento de simetria pelos átomos de hidrogênio dos grupos metila, portanto todos os cálculos foram realizados sem simetria. Os resultados para a estrutura deste complexo estão apresentados na Tabela 4.4 e comparados com os dados experimentais. Antes de discutir os resultados, deve-se notar que não há diferenças significantes entre os resultados obtidos com o programa PQS2.5 e os obtidos com os programas Gaussian 98 ou MOPAC 2000.

Tabela 4.4 – Algumas distâncias de ligação (pm) e ângulos de ligação ( $^\circ$ ) para o  $Zn_4O(CH_3COO)_6$ . Veja Figura 4.3 para numeração dos átomos.

Método	Zn-O <sub>1</sub>	Zn-O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -Zn-O <sub>2</sub>	Zn-O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>
<b>AM1</b>	<b>205,7</b>	<b>211,5</b>	<b>128,3</b>	<b>110,0</b>	134,0
<b>PM3</b>	<b>195,3</b>	<b>204,3</b>	<b>127,5</b>	<b>112,1</b>	130,5
<b>HF/6-31G</b>	<b>202,4</b>	<b>196,7</b>	<b>126,8</b>	<b>109,2</b>	134,9
<b>HF/6-31G**</b>	<b>198,0</b>	<b>196,6</b>	<b>124,5</b>	<b>110,2</b>	132,8
<b>B3LYP/6-31G**</b>	<b>195,6</b>	<b>194,8-195,1</b>	<b>126,8</b>	<b>111,4</b>	130,8
Raios-X <sup>6</sup>	193,6	194,6	125,2	111,1	132,4

Todos os métodos teóricos reproduziram a estrutura global com excelente concordância com os dados experimentais, isto é a estrutura tetraédrica da parte central  $Zn_4O(COO)_6$  e os anéis planares formados pelos átomos O<sub>1</sub>-Zn-O<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>'-Zn'. O método PM3 gerou um anel não planar quando a norma do gradiente foi maior que 200 kJ mol<sup>-1</sup> pm<sup>-1</sup>, mas com a diminuição do critério de convergência a planaridade do anel foi atingida. Pela Tabela 4.4 pode-se observar que o método PM3 apresenta resultados melhores do que o AM1 para distâncias de ligação O<sub>1</sub>-Zn e Zn-O<sub>2</sub>, e ambos os métodos concordaram no resultado para a tendência da distância de ligação O<sub>1</sub>-Zn ser um pouco menor que a Zn-O<sub>2</sub>. Este resultado qualitativo não é reproduzido pelos métodos *ab initio* (HF/6-31G e HF/6-31G\*\*) nem pelo híbrido DFT (B3LYP/6-31G e B3LYP/6-31G\*\*), no entanto, estes métodos apresentaram melhores resultados quantitativos para distâncias de ligação e ângulos de ligação.

<sup>6</sup> Hiltunen, L.; Leskelä, M.; Mäkelä, M.; Niinistö, L.; *Acta Chem. Scand. A*, **41**, 548, CSD código: ZNOXAC01 (1987).

Como o interesse é na estrutura da IRMOF-1, a qual tem um grupo benzeno dicarboxilato, também foi determinado a estrutura molecular do complexo  $Zn_4O(PhCOO)_6$ . Os resultados de cristalografia de raios-X para o complexo  $[Zn_4O(PhCOO)_6]$ -acetona mostraram que a parte central  $Zn_4O(COO)_6$  é tetraédrica e os anéis  $O_1-Zn-O_2-C_1-O_2'-Zn'$  são planares a conformação do anel benzeno com respeito ao anel  $O_1-Zn-O_2-C_1-O_2'-Zn'$  é planar, como apresentado na Tabela 4.5. Esta estrutura é levemente assimétrica devido aos efeitos da molécula de acetona cristalizada. Os resultados dos métodos AM1 e PM3 para este complexo também estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Distâncias de ligação (pm), ângulos de ligação ( $^\circ$ ) e ângulo diédrico ( $^\circ$ ) entre o anel benzeno e anel  $O_1-Zn-O_2-C_1-O_2'-Zn'$  para  $Zn_4O(PhCOO)_6$ . Ver Figura 4.3 para numeração dos átomos<sup>a)</sup>.

Método	AM1	PM3	raios-X <sup>7</sup>
Zn-O <sub>1</sub>	<b>205,3</b>	<b>195,0</b>	193,3 – 194,5
Zn-O <sub>2</sub>	<b>211,8</b>	<b>205,1</b>	193,7 – 196,9
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	<b>128,6</b>	<b>127,5</b>	124,4 – 126,7
O <sub>1</sub> -Zn-O <sub>2</sub>	<b>110,1</b>	<b>112,2</b>	109,6 – 113,5
Zn-O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	<b>134,2</b>	<b>130,7</b>	129,8 – 133,1
Diédrico	0,0	42,1 – 43,2	0,0 – 7,1

<sup>a)</sup> Os resultados experimentais estão relacionados com o complexo  $[Zn_4O(PhCOO)_6]$ -acetona.

Similarmente, o resultado global do PM3 para o complexo  $Zn_4O(PhCOO)_6$  está em melhor concordância com a estrutura cristalográfica do que com o método AM1. No entanto, devido a estrutura cristalina ter acetona cristalizada, os ângulos diédricos entre o benzeno e o anel  $O_1-Zn-O_2-C_1-O_2'-Zn'$  é próximo de  $0^\circ$ , o qual foi bem reproduzido pelo método AM1, mas não pelo método PM3. Estes resultados distintos para conformações devem ser provavelmente devido à diferença no tratamento da ressonância eletrônica nos métodos semi-empíricos, onde o PM3 parece subestimar o efeito de ressonância ente o grupo carboxilato e a anel benzeno. É importante salientar que na geometria inicial para otimização com o método

<sup>7</sup> Clegg, W.; Harbron, D. R.; Homan, C. D.; Hunt, P.A.; Little, I. R.; Straughan, B. P.; *Inorg. Chim. Acta*, **186**, (1991). 51. CSD código: VOLTEV.

PM3 estes ângulos diédricos foram iguais a 0°. Comparando-se as distâncias de ligação e ângulos de ligação para os complexos  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  (Tabela 4.4) e  $Zn_4O(PhCOO)_6$  (Tabela 4.5) pode se notar que a mudança de  $CH_3$  por  $Ph$  tem efeito desprezível ( $\approx \pm 2$  pm e  $\approx \pm 1^\circ$ ) na estrutura do  $Zn_4O(COO)_6$ , a qual é bem descrita pelos métodos semi-empíricos.

A comparação entre as estruturas calculadas e experimentais leva a uma avaliação limitada da superfície de energia potencial, portanto foram calculadas as frequências vibracionais e intensidades para o complexo  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  e comparado com os dados experimentais. As frequências vibracionais mais intensas relacionadas com a parte central  $Zn_4O(COO)_6$  estão apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Frequências vibracionais ( $cm^{-1}$ ) e intensidades ( $km\ mol^{-1}$ ), em parênteses, relacionadas com a parte central  $Zn_4O(COO)_6$  para o complexo  $Zn_4O(CH_3COO)_6$ .

Método	$\nu_{as}(Zn_2-CO_2)$	$\nu_{as}(Zn_4O)$	$\delta(CO_2)$	$\pi(CO_2)$
AM1	331 (160)	512 (154)	554 (50)	609 (155)
$^{18}O^a$	331 (160)	488 (168)	540 (55)	609 (170)
PM3	293 (132)	493 (146)	547 (51)	561 (22)
$^{18}O^a$	293 (131)	470 (128)	545 (70)	561 (27)
HF/6-31G	362 (113)	548 (165)	603 (63)	706 (106)
$^{18}O^a$	367 (112)	522 (166)	603 (44)	705 (122)
Experimental [15]	442 (forte)	530 (forte)	596 (fraco)	615 (forte)
$^{18}O^a$	442 (forte)	500 (forte)	593 (fraco)	614 (forte)

<sup>a)</sup> $^{18}O$  são as frequências e intensidades para o complexo marcado  $Zn_4^{18}O(CH_3COO)_6$ .

Os resultados apresentaram concordância qualitativa muito boa (frequências e intensidades) entre os espectros vibracionais calculados e os experimentais. O método AM1 apresentou resultados ligeiramente melhores do que o PM3. No entanto, ambos os métodos semi-empíricos subestimaram sistematicamente as frequências vibracionais, particularmente, para o estiramento de ligações  $ZnZn'-OO'C$ ,  $\nu_{as}(Zn_2-CO_2)$ , e  $\mu^4$ -oxo- $Zn_4$ ,  $\nu_{as}(Zn_4O)$ . Ainda pode-se notar que estes métodos apresentaram erro de apenas  $-18\ cm^{-1}$  (AM1) e  $-37\ cm^{-1}$

(PM3) para o modo  $\nu_{as}(\text{Zn}_4\text{O})$ , apesar da falta de compostos com oxigênio tetracoordenado ( $\mu^4$ -oxo) em seus conjuntos de dados de parametrização. Também, as intensidades das transições vibracionais, os quais são desafios para os métodos de química, foram do ponto de vista qualitativo, reproduzidas pelos métodos semi-empíricos. O efeito isotópico nos espectros vibracionais quando o átomo  $\mu^4$ -oxo foi marcado com  $^{18}\text{O}$ , também foi calculado e comparado aos dados experimentais. Novamente, os métodos semi-empíricos reproduziram estes efeitos razoavelmente bem, corroborando as atribuições experimentais de que o modo  $\nu_{as}(\text{Zn}_4\text{O})$  está fortemente localizado sobre o oxigênio central. Devido à desconsideração de boa parte dos efeitos de correlação eletrônica e funções de polarização no conjunto de base, os resultados HF/6-31G para frequências vibracionais e intensidades são razoáveis quando comparados aos espectros experimentais incluindo os deslocamentos devidos à substituição isotópica.

Com o intuito de simular as IRMOFs aumentou-se o tamanho do sistema e foi modelada uma aresta da cela unitária pelo composto  $(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{Zn}_4\text{O})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_6(\text{Zn}_4\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_5$ , saturada com grupos metila, como ilustrada na Figura 4.4

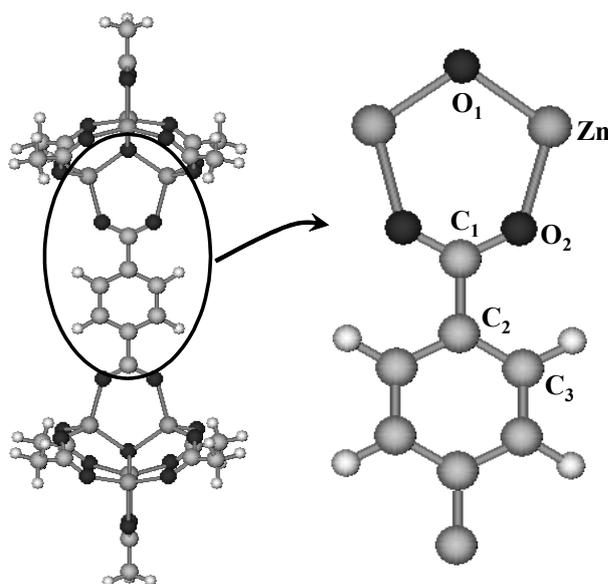


Figura 4.4. Estrutura molecular de uma aresta da cela unitária da IRMOF-1 saturada com grupos metila:  $(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{Zn}_4\text{O})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_6(\text{Zn}_4\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_5$ .

Este composto modelo foi estudado com métodos *ab initio* (HF), híbrido DFT (B3LYP) e semiempíricos (AM1 e PM3), e os resultados para alguns parâmetros geométricos selecionados estão apresentados na Tabela 4.7. A estrutura cristalográfica da IRMOF-1, também está incluída para comparação.

Tabela 4.7 – Distâncias de ligação (pm) e ângulos de ligação (°) para uma aresta saturada da cela unitária da IRMOF-1:  $(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{Zn}_4\text{O})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_6(\text{Zn}_4\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_5$ . Veja a Figura 4.4 para a numeração dos átomos.

Método	Zn-O <sub>1</sub>	Zn-O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Zn-O <sub>2</sub>	Zn-O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
AM1	205,5	212,4	128,4	148,5	110,1	134,2	119,0
PM3 <sup>a)</sup>	195,1	205,6	127,5	150,7	112,1	130,6	117,5
HF/6-31G	202,0	196,7	126,8	148,2	109,3	134,9	119,0
HF/6-31G**	197,7 - 198,2	196,5 - 196,8	124,5	149,7	109,9 - 110,1	132,8	117,7
B3LYP /6-31G	199,2 - 199,7	195,5 - 195,8	129,2	148,5	110,6 - 110,8	132,8	118,3
B3LYP /6-31G**	199,2	198,1	124,0	150,1	109,5	133,4	117,8
Raios-X <sup>8</sup>	194,1	192,2	130,1	148,6	112,5	129,5	116,8

<sup>a)</sup>O anel benzeno está rotacionado com respeito ao anel O<sub>1</sub>-Zn-O<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>'-Zn' por 45°.

Analisando-se a Tabela 4.7 pode se notar que este composto é pouco rígido e que os efeitos de correlação eletrônica (HF vs. B3LYP) e/ou de função de polarização (6-31G vs. 6-31G\*\*) são poucos significativos para as distâncias de ligação ou ângulos de ligação. Isto também pode ser notado para ângulos diédricos que têm seus valores esperados. A partir destes resultados, o método RHF/6-31G parece ser o mais adequado para cálculos estruturais destas IRMOF's. Dentre os métodos semi-empíricos, o método PM3 reproduz melhor que o AM1 o ambiente OZn<sub>4</sub>, como se observa na Tabela 4.7. Isto se deve provavelmente ao fato que na parametrização PM3 vários compostos hipervalente foram incluídos no seu conjunto de dados.

Com o objetivo de gerar um modelo mais realístico, uma unidade da cela unitária da IRMOF-1 foi construída e saturada com grupos metila, como ilustrada na Figura 4.5.

<sup>8</sup> Dados de difração de raios-X (XRD) para monocristais das IRMOF-1, -2 e -3 são descritos como material suplementar da *Science Online* em [www.sciencemag.org/cgi/content/full/295/5554/469/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/295/5554/469/DC1).

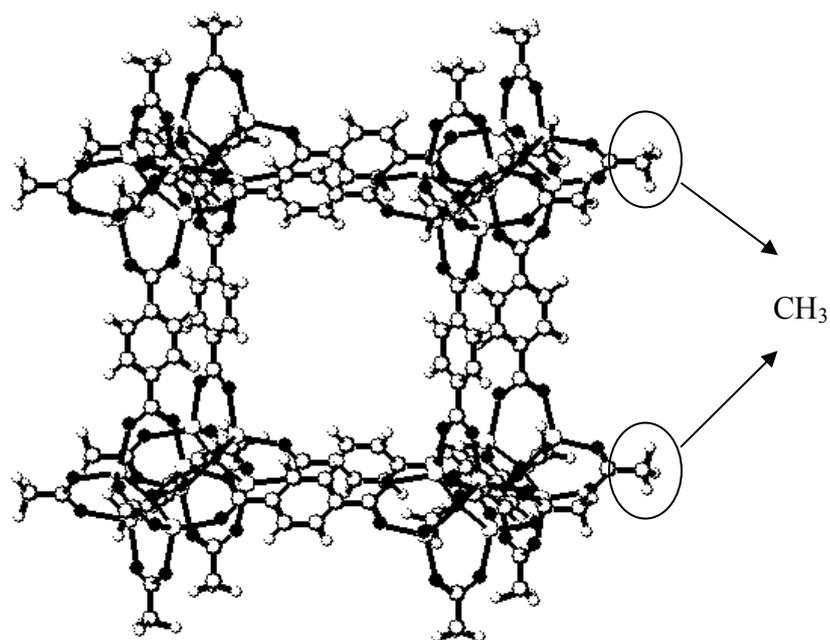


Figura 4.5 – Cella unitária da IRMOF-1 saturada com grupos metila. Estrutura obtida com método AM1.

Este composto modelo para a IRMOF-1 contém cerca de 400 átomos e foi totalmente otimizado com os métodos AM1 e PM3, e os resultados estão apresentados na Tabela 4.8. Devido ao tamanho e ao número de variáveis geométricas, este sistema não foi calculado com métodos *ab initio* ou DFT.

Uma das características principais destas IRMOFs é a facilidade delas serem funcionalizadas, então foram realizadas otimizações de geometria para a IRMOF-2 ( $X = \text{Br}$ ) e a IRMOF-3 ( $X = \text{NH}_2$ ), com os métodos AM1 e PM3, os quais estão também apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Distâncias (pm) e ângulos de ligação (°) da cela unitária da IRMOF-1, -2 (X = Br) e -3 (X = NH<sub>2</sub>) saturadas com grupos metila calculados com AM1 e PM3<sup>a)</sup> (em parênteses) e dados experimentais (raios-X).<sup>9</sup> Veja a Figura 4.4 para a numeração dos átomos.

	IRMOF-1		IRMOF-2		IRMOF-3	
	AM1 (PM3)	Raios-X	AM1 (PM3)	Raios-X	AM1 (PM3)	Raios-X
Zn-O <sub>1</sub>	205,1-205,7 (194,9-195,3)	194,1	205,2-206,0 (194,7-195,4)	193,8	204,5-205,8 (194,5-195,5)	193,6
Zn-O <sub>2</sub>	211,2-212,3 (205,1-205,5)	192,2	211,2-213,1 (203,0-205,8)	193,8	211,2-213,5 (204,6-205,7)	192,6
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	128,5 (127,5)	130,1	128,4 (127,5)	124,8	128,3-128,9 (127,1-127,8)	126,8
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	148,5 (150,7)	148,6	148,6 (150,7)	143,0	148,2-148,8	141,0
C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -Zn	133,9-134,4 (130,7)	129,5	131,7-134,3 (129,7-131,4)	133,3	133,2-135,0	132,5
O <sub>1</sub> -Zn-O <sub>2</sub>	109,8-110,5 (111,9-112,3)	112,55	109,7-110,6 (111,4-113,1)	110,7	108,7-110,9	111,3
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119,9 (120,1)	120,0	119,9-120,7 (120,3-122,0)	123,9	117,1-123,2	123,6
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	119,0 (117,6)	116,8	118,0-119,5 (116,9-117,8)	118,7	118,9-120,7	118,5

<sup>a)</sup>O anel benzeno está rotacionado com respeito ao anel O<sub>1</sub>-Zn-O<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>'-Zn' por 40-45° para o método PM3.

Os resultados com o método AM1 mostram claramente que não ocorre nenhuma mudança estrutural quando da funcionalização da IRMOF-1 por -Br ou -NH<sub>2</sub>, no entanto, os resultados com PM3 mostram algumas diferenças estruturais, principalmente para a funcionalização com -Br. Além do mais, o método PM3 causa sistematicamente uma rotação do anel benzeno levando a uma maior desordem no alinhamento, como pode ser observado na Figura 4.6, como já observado para os complexos Zn<sub>4</sub>O(PhCOO)<sub>6</sub> (Tabela 4.5).

<sup>9</sup> Dados de difração de raios-X (XRD) para monocristais das IRMOF-1, -2 e -3 são descritos como material suplementar da *Science Online* em [www.sciencemag.org/cgi/content/full/295/5554/469/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/295/5554/469/DC1).

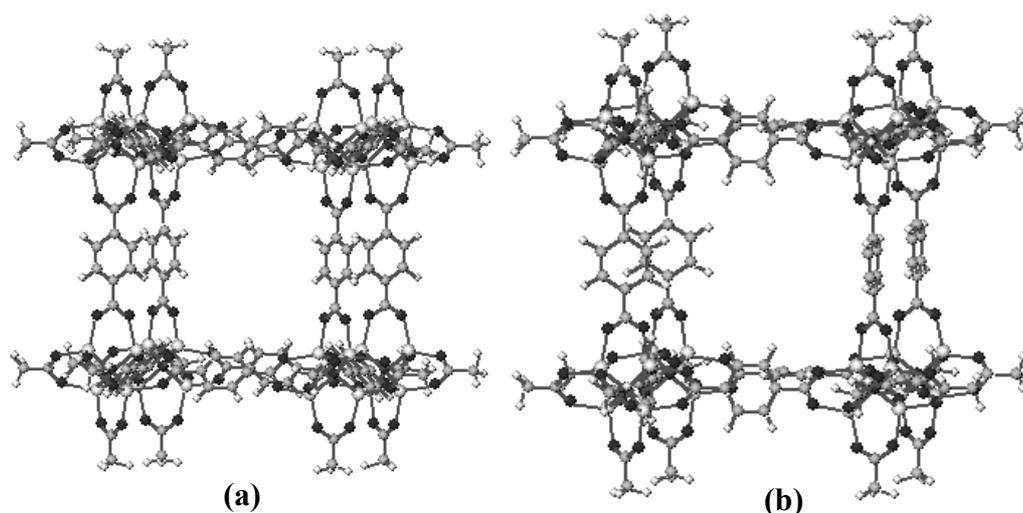


Figure 4.6. Cella unitária da IRMOF-1 saturada com grupos metila. Estrutura (a) foi obtida com o método AM1 e a (b) com o método PM3.

Um dos interesses deste trabalho está na descrição do ambiente químico das cavidades das IRMOFs para adsorção ou como um novo meio reacional, portanto a descrição das interações químicas entre um sorbato ou substrato com as paredes das cavidades é bastante importante. No entanto, está bem estabelecido que os métodos semi-empíricos não são adequados para descrever estas interações, então a estrutura da cela unitária da IRMOF-1, -2 e -3, saturada com grupos metila foi calculada com o método ONIOM com duas camadas ONIOM(HF/6-31G:PM3). Este nível de teoria foi escolhido, pois o método HF/6-31G gerou estrutura molecular e espectro vibracional comparável com métodos de maior demanda computacional tais como B3LYP/6-31G\*\* e o método PM3 previu melhores geometria do que o AM1. A camada “alta”, descrita com método HF/6-31G, é composta por uma aresta da cela unitária (Figura 4.4) e a camada “baixa” é composta pelo restante da cela saturada (Figura 4.5). Os resultados da geometria otimizada com este método estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Distâncias (pm) e ângulos (°) de ligação da cela unitária da IRMOF-1, -2 (X = Br) e -3 (X = NH<sub>2</sub>) saturada com grupos metila calculadas com o método ONIOM (HF/6-31G:PM3). Veja a Figura 4.4 para a numeração dos átomos.

	IRMOF-1 <sup>a)</sup>		IRMOF-2 <sup>a)</sup>		IRMOF-3 <sup>a)</sup>	
	HF/6-31G	PM3 <sup>b)</sup>	HF/6-31G	PM3 <sup>b)</sup>	HF/6-31G	PM3 <sup>b)</sup>
Zn-O <sub>1</sub>	201,3 - 202,8	194,6 - 195,1	200,7 - 202,5	195,4 - 196,1	200,7 - 202,5	195,4 - 196,1
Zn-O <sub>2</sub>	196,1 - 198,4	204,1 - 205,3	197,7 - 198,3	203,4 - 206,2	197,0 - 200,1	204,5 - 207,1
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	126,8	127,6	126,7 - 127,9	127,3 - 127,6	126,9 - 127,9	127,1 - 128,4
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	148,1	150,7	147,2 - 141,5	148,1 - 151,1	147,1 - 148,5	150,0 - 150,8
C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -Zn	134,4 - 135,5	130,9 - 131,3	133,1 - 136,3	129,6 - 130,5	133,0 - 136,3	130,9 - 132,7
O <sub>1</sub> -Zn-O <sub>2</sub>	109,0 - 110,1	111,9 - 112,5	109,3 - 110,4	108,3 - 111,7	109,2 - 110,5	112,0 - 114,1
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119,8	120,5	118,8 - 120,1	118,6 - 123,5	117,2 - 120,9	119,2 - 121,9
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	119,0	118,1	118,7 - 120,2	116,7 - 117,4	118,9 - 120,3	118,0 - 118,7

<sup>a)</sup>A geometria da parte *ab initio* (uma aresta) está representado por HF/6-31G e a parte semiempírica (cela unitária restante) está identificada com PM3.

<sup>b)</sup>O anel benzeno está rotacionado em relação ao anel O<sub>1</sub>-Zn-O<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>'-Zn' de 50-60° para somente para a parte calculada com o método PM3.

Pode-se observar que as geometrias para as partes HF/6-31G e PM3 são bastante similares aos obtidos para a aresta isolada na cela unitária calculada com o respectivo método. Assim, as arestas são suficientemente rígidas, tal que a cela unitária tenha pequena influência sobre a sua geometria. Desta forma, este modelo ou um mais sofisticado, por exemplo, ONIOM(B3LYP/6-311G\*\*:PM3), pode ser usado para descrever a cela unitária com moléculas dentro de sua cavidade interagindo com uma aresta tratada com métodos mais sofisticados.

Uma outra característica estrutural, de acordo com cristalografia de raios-X, é que a ligação Zn-O<sub>1</sub> é 0-2 pm maior que a ligação Zn-O<sub>2</sub> para IRMOF-1, -2 e -3, sendo que, para os

complexos  $Zn_4O(RCOO)_6$ ,  $R = CH_3$  e  $Ph$ , a ligação  $Zn-O_1$  é 1–2 pm menor que a  $Zn-O_2$ . Estas inversões dos comprimentos de ligação não foram reproduzidas por nenhum dos métodos empregados. Em particular, os métodos semi-empíricos determinam  $(Zn-O_1) < (Zn-O_2)$  para todas as estruturas calculadas e os métodos HF e B3LYP apresentam uma tendência oposta.

Existe ainda dois outros pontos que podem ser destacados: *i*) todos os valores determinados por métodos semi-empíricos para as entalpias de formação foram negativos, e desta forma compatíveis com a alta estabilidade térmica destas IRMOF's; *ii*) os métodos de campo de força existentes no programa Gaussian 98 (DREIDING e UFF) não geraram estruturas razoáveis para os complexos  $Zn_4O(RCOO)_6$ , já que as distâncias de ligação  $Zn-O_2$  foram de 285 a 362 pm e para  $Zn-O_1$  muito curtas (183-197 pm). De com acordo estes resultados constatou-se que estes campos de forças não são capazes de manter uma estrutura cúbica rígida para uma supramolecula dada por uma cela unitária saturada da IRMOF-1. Estes resultados foram independentes da estrutura de partida (otimizada com o método AM1 ou cristalográfica).

#### 4.1.4 Análise do Potencial Eletrostático

Os mapas de potencial eletrostático (MEP) da IRMOF-1 e de seus derivados monossubstituídos foram gerados com o método AM1, implementado no programa HyperChem7.0. Nas figuras abaixo estão ilustrados os mapas em dois arranjos espaciais diferentes para melhor visualização.

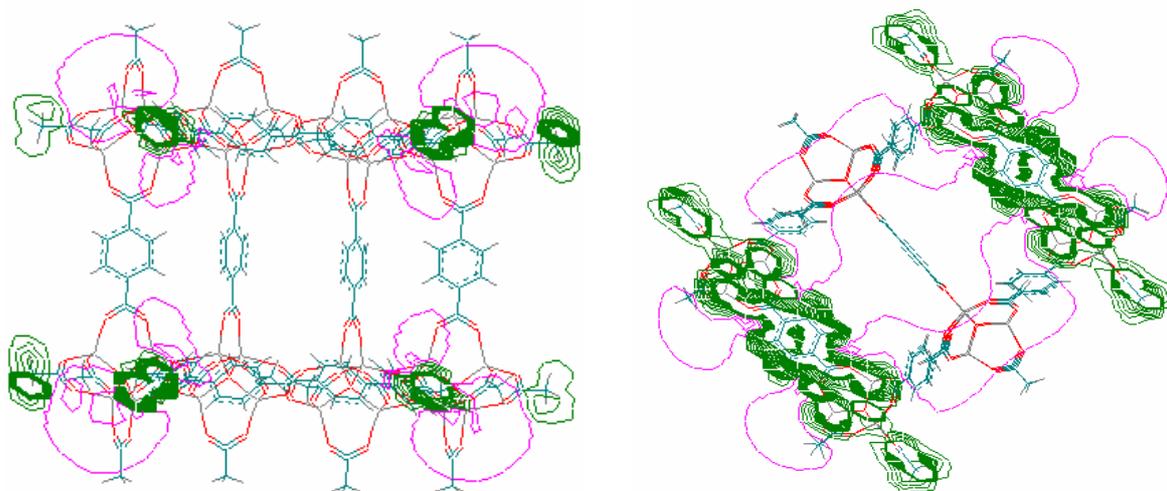


Figura 4.7 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-1.

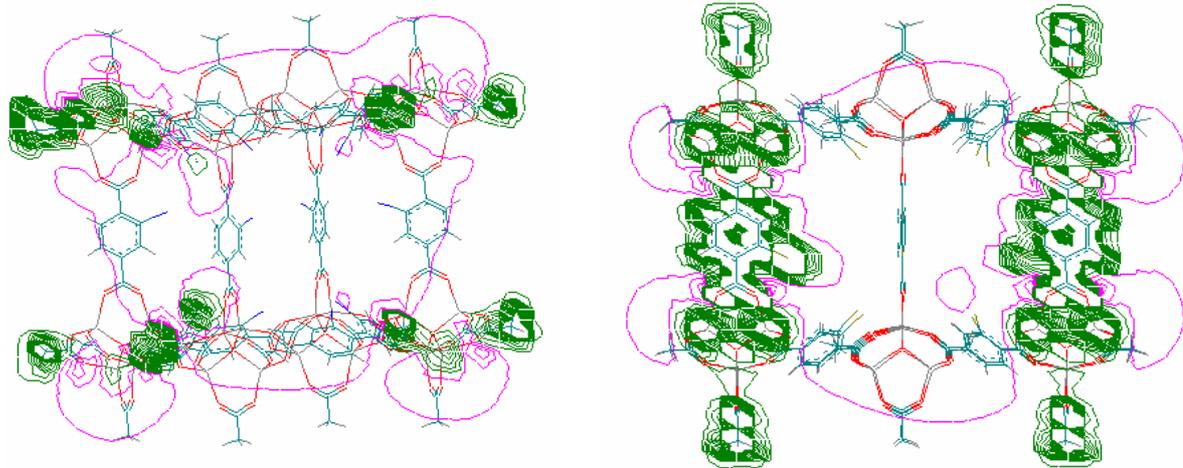


Figura 4.8 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-2 (-Br).

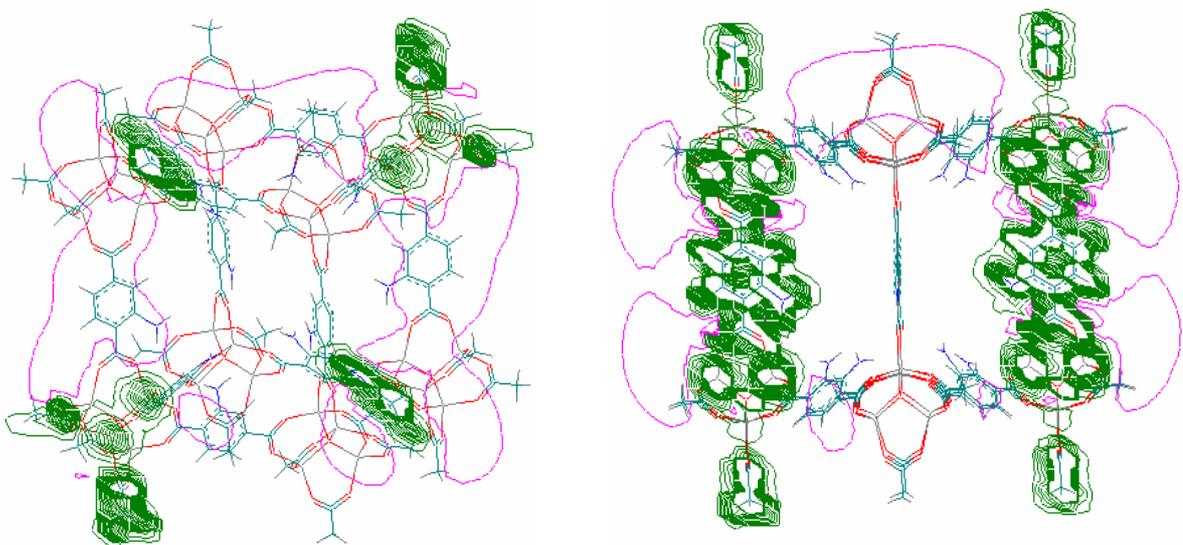


Figura 4.9 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-3 (-NH<sub>2</sub>).

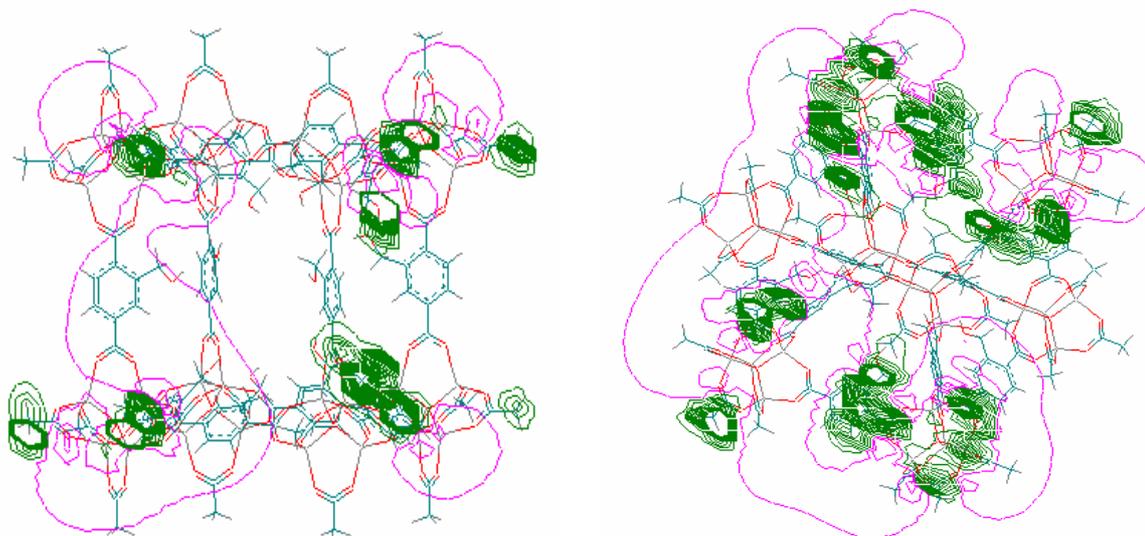


Figura 4.10 – Curvas de iso-potencial eletrostático para a IRMOF-CH<sub>2</sub>OH.

Os MEP's estão descritos por linhas verdes correspondentes às regiões de potencial eletrostático positivo, e em rosa, negativo.

Todos os mapas das IRMOF's substituídas mostram regiões de potencial eletrostático negativo no interior da cavidade. Isto reflete uma mudança significativa no ambiente químico da IRMOF, possivelmente, viabilizando a adsorção de moléculas polares.

#### 4.1.5. Inserção de Molécula Orgânica na IRMOF-1.

O interesse de estudar as interações de moléculas orgânicas com MOF's levou-nos inicialmente a estudar sua interação com a molécula de tiofeno. A simulação da interação do tiofeno com a parte orgânica do MOF foi estudada através do método de coordenada de reação que consistiu na variação da distância ( $r_i$ ) entre os átomos de enxofre do tiofeno e do carbono da unidade benzênica, como ilustrada nas Figuras 4.11 e 4.12.

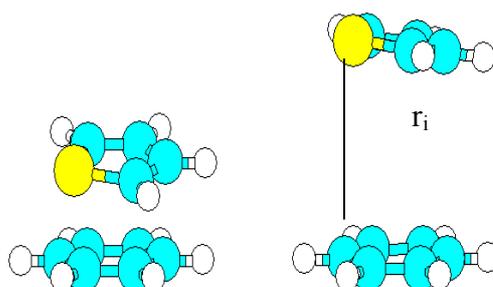


Figura 4.11 – Interação benzeno-tiofeno no vácuo.

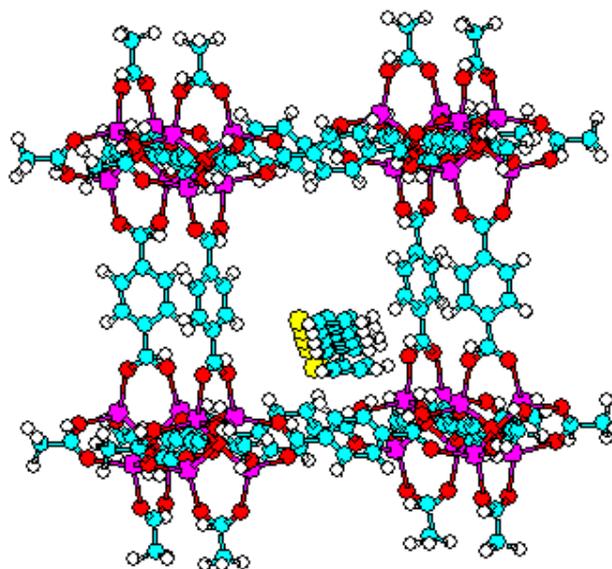


Figura 4.12 – Interação do tiofeno com anel benzeno da IRMOF-1.

O estudo consistiu na determinação da diferença nas entalpias de formação para cada coordenada de reação ( $r_i$ ):  $\Delta\Delta H_f(r_i) = \Delta_f H(r_i) - \Delta_f H(R_0)$ , onde  $R_0$  é a coordenada de reação para a situação mais estável do sistema tiofeno-benzeno e tiofeno-IRMOF-1, apresentada na Figura 4.13.

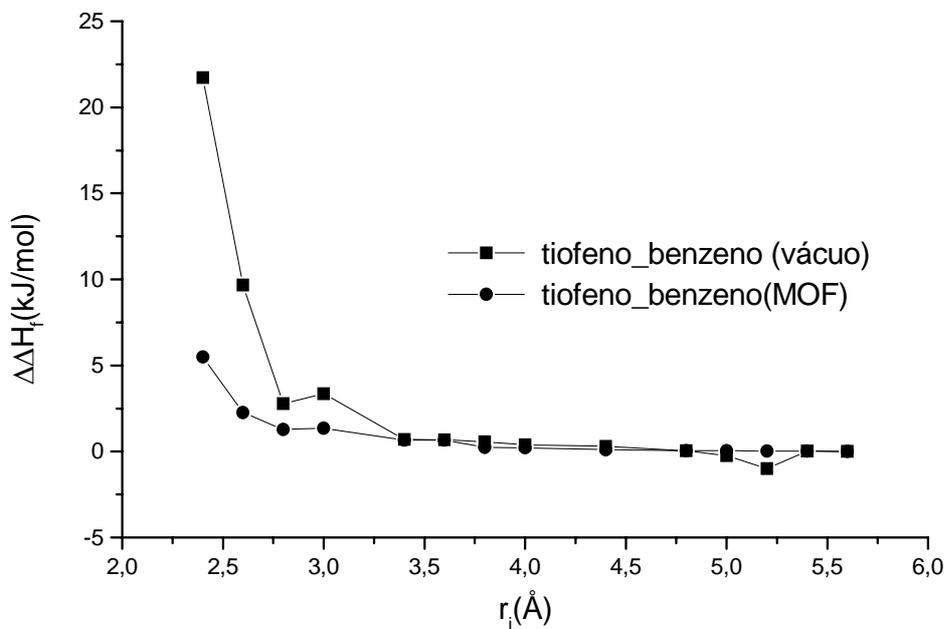


Figura 4.13 - Interação benzeno-tiofeno no vácuo e tiofeno-benzeno (IRMOF-1) com o método AM1.

A análise do gráfico da Figura 4.13 indica que os complexos tiofeno-benzeno e tiofeno-MOF-5 apresentam comportamentos semelhantes para distâncias maiores que 3,0 Å. Para distâncias menores, tem-se uma maior estabilidade do complexo na IRMOF-1. Isto fornece indicações da capacidade de adsorção do tiofeno neste tipo de cavidade. A difusão do tiofeno entre poros da IRMOF-1 é possível, pois a distância média entre os grupos benzoato da IRMOF-1 está em torno de 10,0 Å, o que permite a passagem da molécula, que têm tamanho médio de 4,5 Å.

#### 4.1.6. Estudo de Reações Uni- e Bimoleculares em IRMOF's

As IRMOF's despontam como uma nova alternativa para o desenvolvimento de reações químicas em espaços confinados. Escolheram-se as reações do tipo Ene, Diels-Alder e Claisen, pois são reações sensíveis ao solvente, ou seja, apresentam grande variação na constante de velocidade dependendo do meio em que são realizadas. Este estudo visa avaliar os efeitos de diferentes IRMOF's, ou seja, ambientes químicos distintos sobre as velocidades das reações mediante a influência nas interações moleculares entre as espécies adsorvidas e grupos funcionais das IRMOF's. As interações moleculares podem promover um decréscimo na entalpia de ativação e/ou variações nas entalpias dos reagentes ou produtos. Logo, materiais funcionalizados como as IRMOF's podem modificar a energia de ativação através das interações dos grupos funcionais da estrutura das IRMOF's com os reagentes e com o estado de transição. Os cálculos envolvidos na determinação das entalpias de formação e das frequências vibracionais foram realizados com o método semi-empírico AM1 implementado no MOPAC 2000. Os efeitos do solvente água foram considerados nos cálculos via modelo de solvatação implícito SM5.4/A<sup>10</sup> do programa Spartan, também utilizou o método AM1.

---

<sup>10</sup> Cramer, C. J.; Trular, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **11**, 8305 (1991).

#### 4.1.6.1. Reação de ENE

A reação de Ene escolhida foi entre propeno (ene) e eteno (enófilo), ilustrada na Figura 4.14.

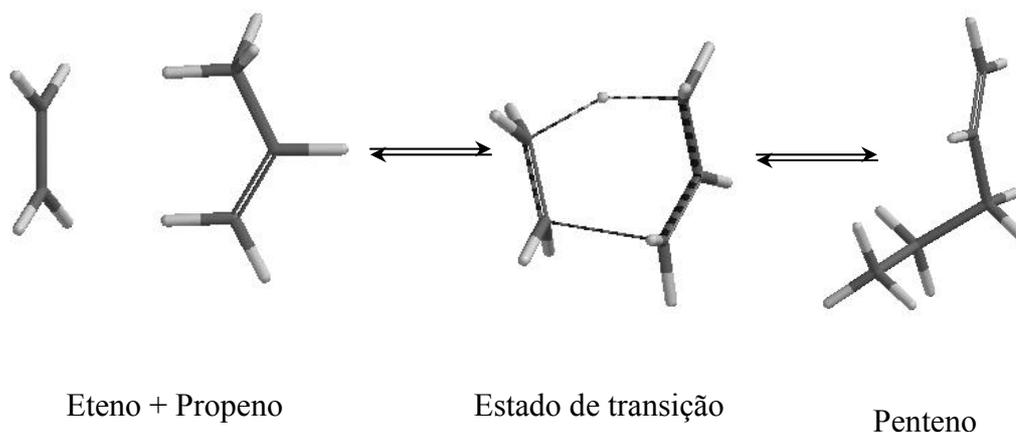


Figura 4.14 – Reação de Ene entre eteno e propeno, estado de transição e o produto formado.

Esta reação modelo foi simulada em fase gasosa (vácuo) e dentro de uma cavidade da IRMOF-1 e os resultados para as entalpias de formação estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Entalpia de formação  $\Delta_f H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) das espécies envolvidas na reação da Figura 4.14, entalpia de ativação  $\Delta_a H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e de reação  $\Delta_r H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

	$\Delta_f H$ (Fase gasosa)	$\Delta_f H$ (IRMOF-1)
Eteno + Propeno	<b>68,8 + 27,3</b>	-9525,4
Estado de Transição	<b>253,5</b>	-9367,2
Penteno-1	<b>-20,8</b>	-9641,8
$\Delta_a H$	<b>157,3</b>	157,9
$\Delta_r H$	-117,0	-116,5

Os resultados indicam claramente que o ambiente químico da IRMOF-1 não promove nenhuma interação específica capaz de modificar as entalpias de ativação ou de reação.

#### 4.1.6.2. Reação de Diels-Alder

As reações de Diels-Alder são bastantes conhecidas pela sensibilidade ao solvente. Em água, que é um solvente promotor de ligações de hidrogênio, as reações de Diels-Alder se beneficiam não apenas pelo forte efeito hidrofóbico, mas também pelas interações de ligações de hidrogênio. O pequeno tamanho das moléculas de água permite uma eficiente interação com os aceptores da ligação de hidrogênio formando mais ligações de hidrogênio do que em outros solventes próticos.<sup>11</sup> A reação escolhida foi entre o 1,3-butadieno e eteno, como ilustrada na Figura 4.15.

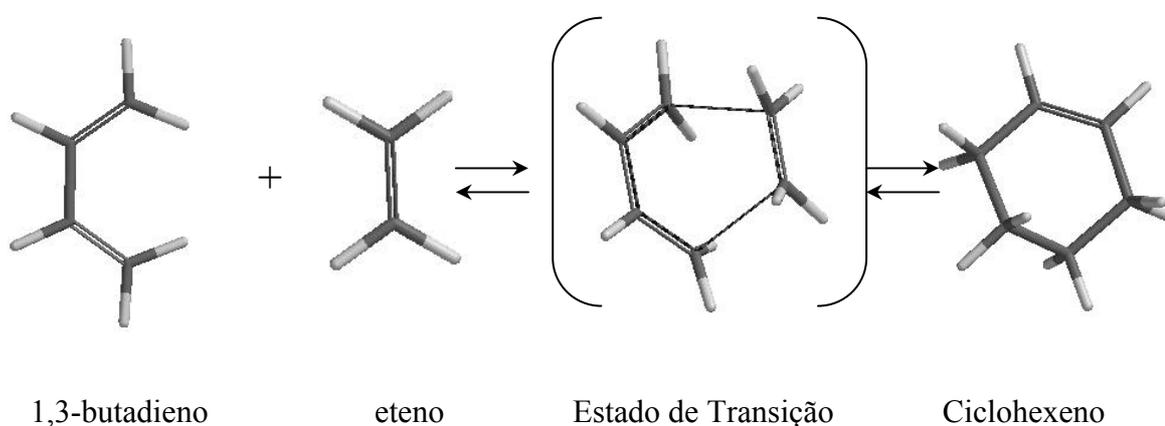


Figura 4.15 – Esquema para reação de Diels-Alder entre 1,3-butadieno e eteno, estado de transição e ciclohexeno.

O estudo da reação de Diels-Alder foi realizado em fase gasosa (vácuo) e dentro da cavidade das IRMOF-1, -2 -3, já sintetizadas. Além destas IRMOF's propomos mais dois tipos funcionalizados com CH<sub>2</sub>OH (benzeno di-carboxilato mono e tetra substituído) a fim de mudar os efeitos hidrofóbicos dentro da cavidade que contém o sorbato, como ilustrado na Figura 4.16.

<sup>11</sup> Otto, S.; Engberts, J. B. F. N.; *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1365 (2000).

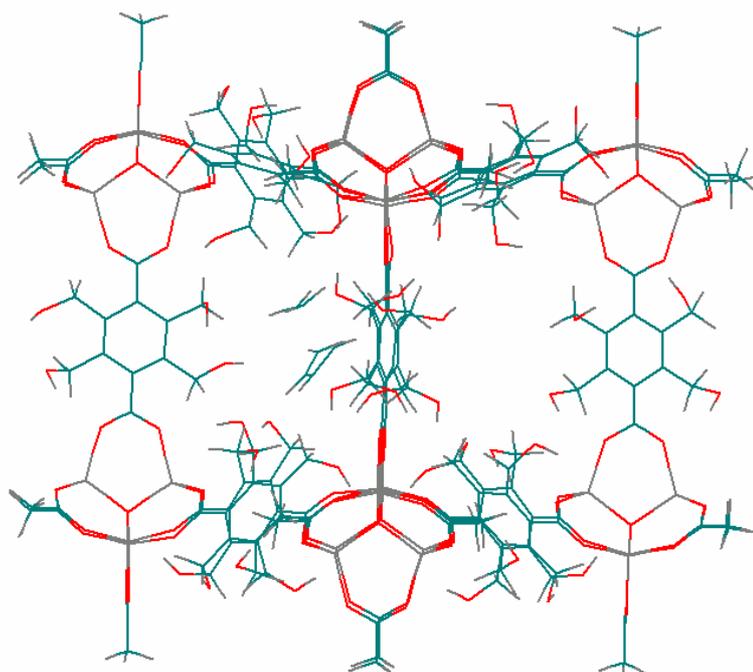


Figura 4.16 – Estado de transição para reação de Diels-Alder no interior da cavidade da IRMOF-4CH<sub>2</sub>OH.

Os resultados apresentados na Tabela 4.11 demonstram que a variação da hidrofobicidade com grupos -CH<sub>2</sub>OH na IRMOF, não foi suficiente para promover efeitos significativos nas energias de ativação. Isto pode ser explicado pelo volume vazio da cavidade que é muito grande para as dimensões das moléculas, e o modelo reacional com apenas um adsorbato é insatisfatório.

Tabela 4.11 – Entalpias de formação  $\Delta_f H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) para 1,3-butadieno, eteno, estado de transição e ciclohexeno em fase gasosa e na cavidade das IRMOF-1, -2, -3, IRMOF-CH<sub>2</sub>OH e IRMOF-4CH<sub>2</sub>OH, entalpias de ativação  $\Delta_a H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) e de reação  $\Delta_r H$  (kJ mol<sup>-1</sup>).

	Fase gasosa	IRMOF-1	IRMOF-2	IRMOF-3	IRMOF CH <sub>2</sub> OH	IRMOF 4CH <sub>2</sub> OH
1,3-butadieno + eteno	<b>196,999</b>	<b>-9425,7</b>	<b>-8804,5</b>	<b>-9513,8</b>	<b>-11848,8</b>	-17799,6
Estado de Transição	<b>293,2016</b>	<b>-9327,4</b>	<b>-8705,8</b>	<b>-9415,7</b>	<b>-11744,8</b>	-17703,9
Ciclohexeno	<b>-42,3977</b>	<b>-9663,2</b>	<b>-9040,9</b>	<b>-9750,3</b>	<b>-12082,7</b>	-18039,1
$\Delta_a H$	<b>96,2</b>	<b>98,3</b>	<b>98,7</b>	<b>98,1</b>	<b>104,0</b>	95,7
$\Delta_r H$	-239,4	-237,4	-236,4	-236,5	-233,9	-239,5

### 4.1.6.3. Rearranjo de Claisen

#### a) Rearranjo de Claisen do alil-vinil-éter

Outra reação modelada foi o rearranjo do alil-vinil-éter em fase gasosa e na cavidade da IRMOF-1. O esquema reacional está mostrado na Figura 4.17.

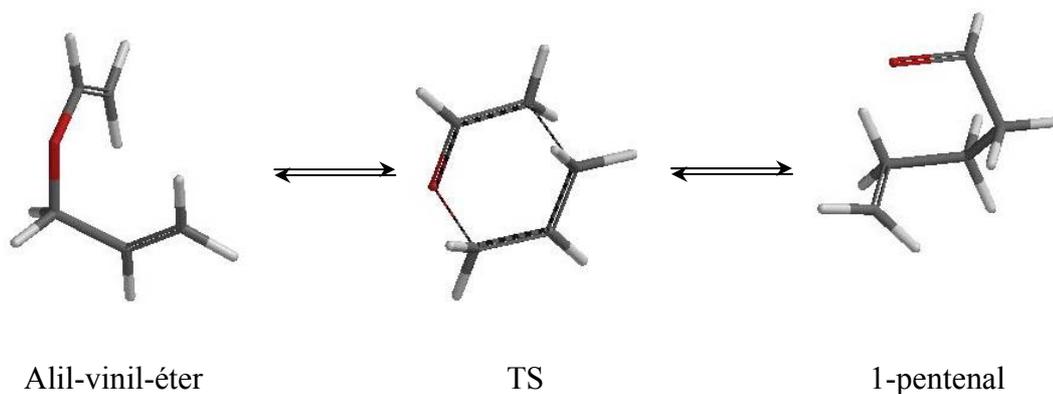


Figura 4.17 - Esquema do rearranjo do alil-vinil-éter, estado de transição e 1-pentenal.

Os resultados foram similares aos da reação de Ene, ou seja, a IRMOF-1 não altera a energia de ativação da reação (Figura 4.18), como pode ser observado na Tabela 4.12.

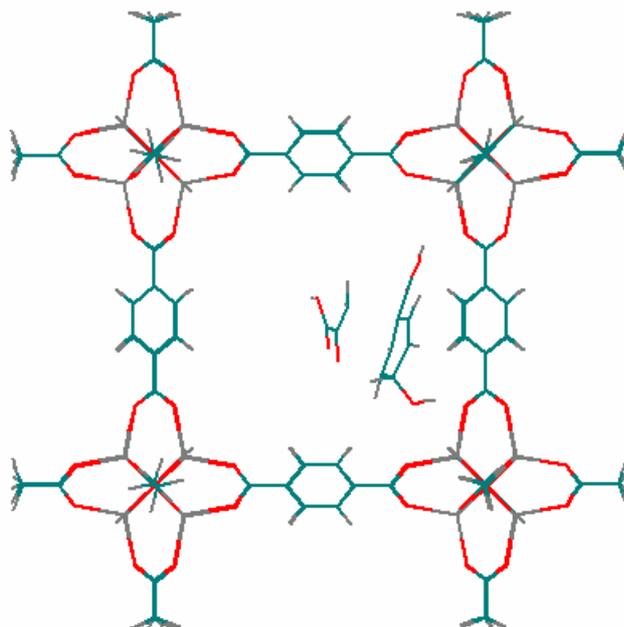


Figura 4.18 – Estado de transição do rearranjo do alil-vinil-éter no interior da cavidade da IRMOF-1.

Tabela 4.12 - Entalpias de formação  $\Delta_f H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do alil-vinil-éter, estado de transição e pentenal-1, entalpias de ativação  $\Delta_a H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e de reação  $\Delta_r H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

	$\Delta_f H$ Fase Gasosa	$\Delta_f H$ IRMOF-1
Alil-vinil-éter	<b>-30,7</b>	-9651,6
Estado de transição	<b>104,1</b>	-9517,0
Alil-vinil-éter	<b>-30,7</b>	-9651,6
Pental-1	<b>-118,3</b>	-9745,1
$\Delta_a H$	<b>134,8</b>	134,6
$\Delta_r H$	-87,6	-93,5

b) Rearranjo de Claisen do ácido clorísmico e clorismato.

O rearranjo intramolecular do clorismato a prefenato é catalisado pela enzima clorismato mutase, sendo uma etapa chave na biossíntese de amino ácidos aromáticos em várias bactérias, plantas e fungos.<sup>12</sup> Este rearranjo em água pura é 100 vezes mais rápido do que em metanol, e para as espécies neutras (ácido) de apenas 11 vezes. Isto evidencia a influência do solvente na constante de velocidade desta reação.<sup>13</sup> A Figura 4.19 apresenta o esquema para o rearranjo do ácido clorísmico.

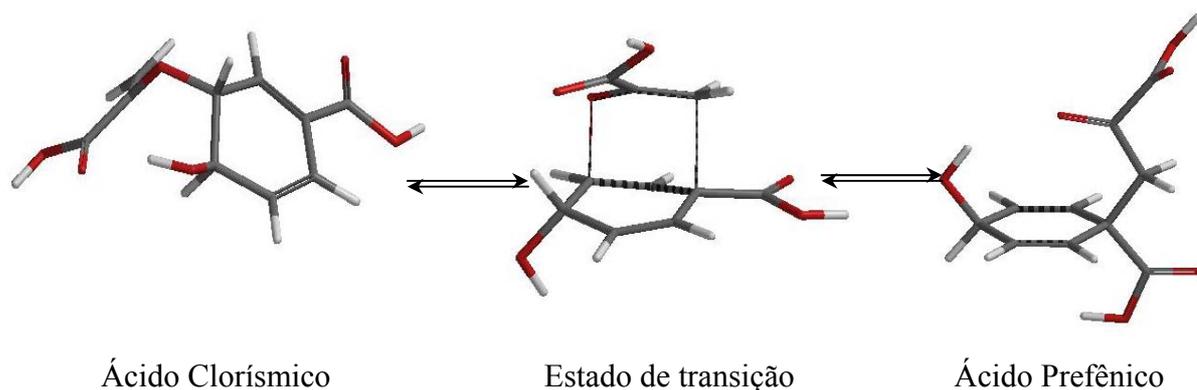


Figura 4.19 - Esquema do rearranjo de Claisen do ácido clorísmico, estado de transição e ácido prefênico.

O estudo da reação foi realizado em fases gasosa (vácuo) e aquosa e no interior da cavidade das IRMOF-1, IRMOF-CH<sub>2</sub>OH, IRMOF-4CH<sub>2</sub>OH e IRMOF-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

<sup>12</sup> Ganem, B.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 936 (1996).

<sup>13</sup> Copley, D.; Knowles, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 2615 (1994).

Tabela 4.13 - Entalpia de formação  $\Delta_f H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do ácido clorísmico, estado de transição e ácido prefênico e ligação de hidrogênio  $r(\text{l-H})$  (Å) na cavidade da IRMOF-1, IRMOF- $\text{CH}_2\text{OH}$ , IRMOF- $4\text{CH}_2\text{OH}$ , entalpias de ativação  $\Delta_a H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e de reação  $\Delta_r H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

	$\Delta H$ gasosa	$\Delta H$ aquosa	$\Delta H$ IRMOF-1	$\Delta H$ IRMOF $\text{CH}_2\text{OH}$	$r(\text{l-H})$	$\Delta H$ IRMOF- 4 $\text{CH}_2\text{OH}$	$r(\text{l-H})$
Ácido Clorísmico	<b>-881,4</b>	<b>-932,8</b>	<b>-10502,3</b>	<b>-12947,2</b>	<b>2,18</b> <b>2,18</b> <b>2,27</b>	<b>-18888,9</b>	2,12 2,21
Estado de Transição	<b>-713,2</b>	<b>-772,1</b>	<b>-10336,2</b>	<b>-12795,9</b>	<b>2,15</b> <b>2,15</b> <b>2,17</b>	<b>-18701,98</b>	2,15 2,14
Ácido prefênico	<b>-923,5</b>	<b>-988,9</b>	<b>-10546,3</b>	<b>-13008,0</b>	<b>2,12;</b> <b>2,11</b>	<b>-18943,8</b>	2,17 2,20 2,22
$\Delta_a H$	<b>168,2</b>	<b>160,7</b>	<b>166,1</b>	<b>151,3</b>		<b>186,9</b>	
$\Delta_r H$	-42,2	-56,1	-44,0	-60,8		-54,9	

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 indicam que o ácido prefênico como a espécie mais estável, o que concorda com os dados experimentais. O efeito solvente é notado pela diminuição da energia de ativação em  $7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Apesar da IRMOF- $\text{CH}_2\text{OH}$  apresentar menos grupos funcionais que a IRMOF- $4\text{CH}_2\text{OH}$ , as ligações de hidrogênio envolvidas no estado de transição e no ácido clorísmico proporcionaram uma diminuição efetiva na barreira de ativação. Em relação à reação em fase gasosa a diferença atinge em cerca de  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  e comparando-se ao meio aquoso tem-se uma diminuição em torno de  $9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

As espécies desprotonada são mais comuns em solução e sistemas biológicos, portanto, a modelagem dos ânions clorismato, pufenato e o estado de transição (Figura 4.20) foi realizada para as fases gasosa e aquosa e na IRMOF- $4\text{CH}_2\text{OH}$ , como está apresentado na Tabela 4.15.

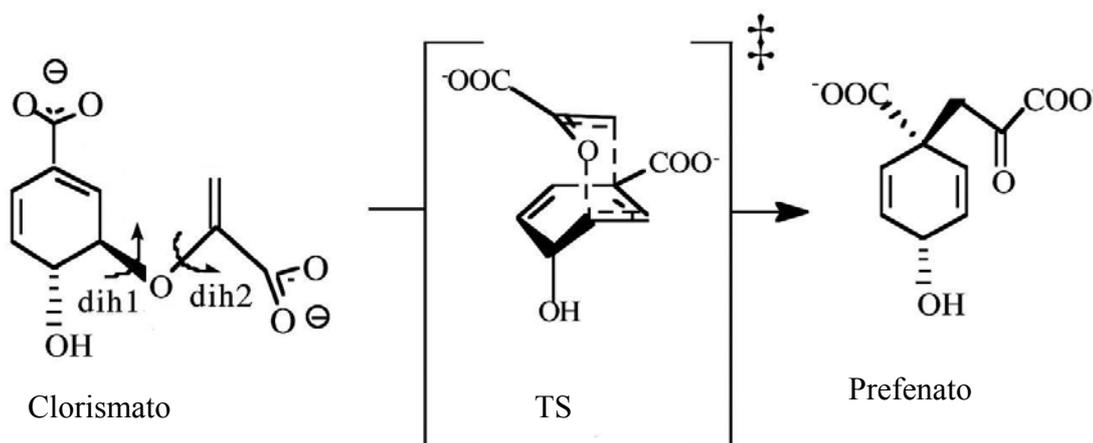


Figura 4.20 – Mecanismo para rearranjo do clorismato a prefenato.

Tabela 4.15 – Entalpias de formação  $\Delta_f H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do clorismato, estado de transição e prefenato e ligações de hidrogênio,  $r(\text{l-H})$  (Å), na cavidade da IRMOF-4CH<sub>2</sub>OH, entalpias de ativação  $\Delta_a H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e de reação  $\Delta_r H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Método AM1 e carga total igual a -2.

Ânion	$\Delta_f H$ gasosa	$\Delta_f H$ aquosa	$\Delta_f H$ IRMOF- 4 CH <sub>2</sub> OH	$r(\text{l-H})$
Clorismato	<b>-896,2</b>	<b>-1629,4</b>	<b>-18946,2</b>	1,87; 1,99; 2,19; 2,10
Estado de Transição	<b>-686,3</b>	<b>-1471,1</b>	<b>Não determinado</b>	
Prefenato	<b>-949,4</b>	<b>-1716,1</b>	<b>-18930,0</b>	1,84; 2,12; 2,36; 2,38
$\Delta_a H$	<b>209,9</b>	<b>158,3</b>	-----	
$\Delta_r H$	-53,2	-86,7		

O efeito solvente (água) é bastante evidenciado, causou uma diminuição na entalpia de ativação de cerca de  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O rearranjo de Claisen mostrou-se mais sensível a variação da funcionalização da MOF, pois ocorre um melhor ajuste das moléculas na cavidade (Figura 4.21), permitindo interação da molécula adsorvida com mais de uma aresta da MOF. Além disso, as dificuldades experimentais em gerar o clorismato e de sua adsorção nas IRMOF's, nos motivou a criar nova IRMOF funcionalizada com grupos básicos  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ , que teria a capacidade de desprotonar a espécie neutra (ácido clorísmico) e, portanto, alterar a velocidade da reação de rearranjo.

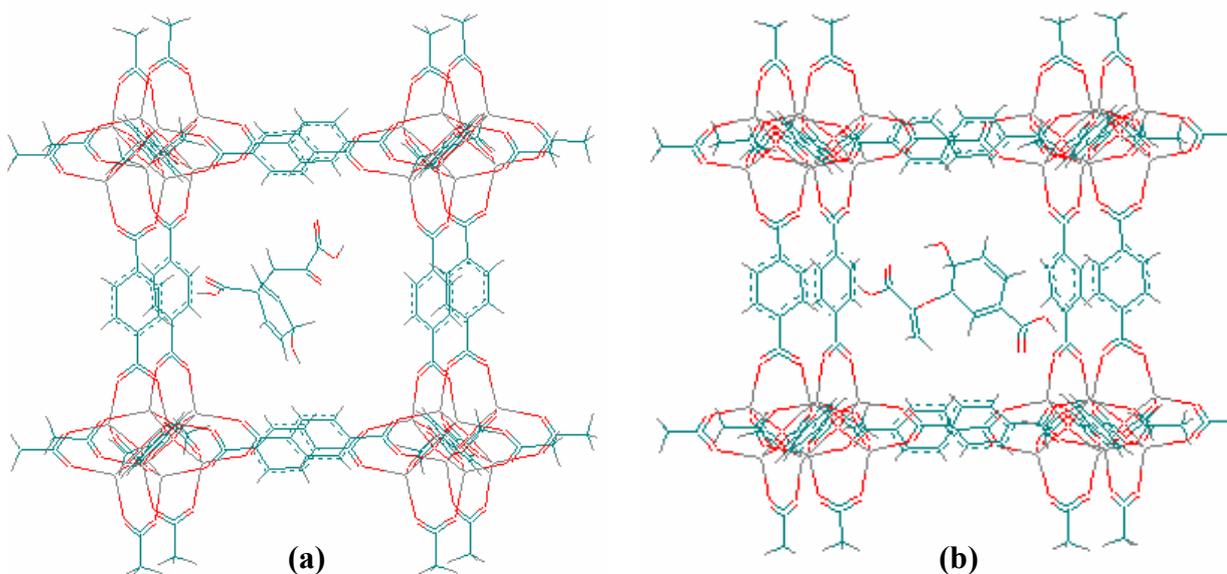


Figura 4.21 - Ácido prefênico (a) e ácido clorísmico (b) em IRMOF-1.

Inicialmente estudaram-se as espécies neutras na cavidade da IRMOF-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. A expectativa de uma maior interação das moléculas adsorvidas com o grupo CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> não foi encontrada nos resultados, apresentados na Tabela 4.16, onde os comprimentos das ligações de hidrogênio são sempre superiores a 2,23 Å, e a energia de ativação foi comparável ao determinado em fase gasosa. Isto pode ser devido aos problemas do método AM1 na descrição de ligações do tipo N...H.

Tabela 4.16 – Entalpias de formação  $\Delta_f H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) do ácido clorísmico, estado de transição e ácido prefênico, distâncias das ligações de hidrogênio na cavidade da IRMOF-4CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, entalpias de ativação  $\Delta_a H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) e de reação  $\Delta_r H$  (kJ mol<sup>-1</sup>).

	$\Delta_f H$ IRMOF-4CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1scf sem MOF	Ligações de hidrogênio (Å)
Ácido clorísmico	<b>-10472,9</b>	<b>-879,4</b>	2,25; 2,27; 2,44; 2,45
Estado de Transição	<b>-10304,4</b>	<b>-709,6</b>	2,33
Ácido prefênico	<b>-10512,4</b>	<b>-914,0</b>	2,36; 2,39; 2,43
$\Delta_a H$	<b>168,5</b>	<b>88,8</b>	
$\Delta_r H$	-39,5	-35,4	

A análise das espécies ionizadas no interior da IRMOF-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> apresentou resultados interessantes quanto à acidez dos prótons, com características peculiares a cada espécie. Denominou-se clorismato1 a forma desprotonada do grupo COOH ligada ao grupo éter (Figura 4.22) e clorismato2 a transferência do próton do grupo COOH ligado ao anel benzeno. Em todos os casos a transferência do próton ocorre para o grupo NH<sub>2</sub> da IRMOF levado à espécie -CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

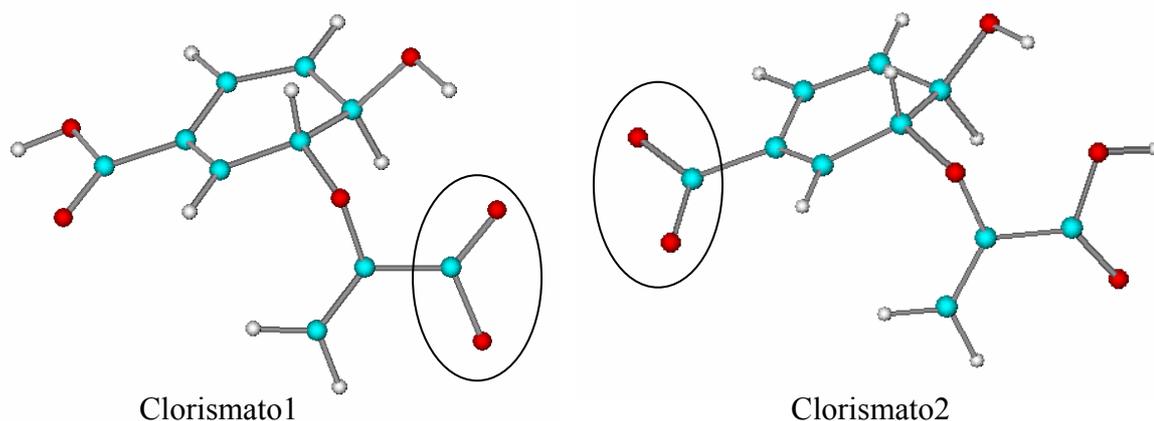


Figura 4.22 – Formas desprotonadas do ácido clorísmico.

A Tabela 4.17 apresenta os resultados, bem como algumas observações a fim de facilitar o entendimento das discussões.

Tabela 4.17 – Entalpias de formação  $\Delta_f H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) dos clorismatos, preferatos e das distâncias das ligação de hidrogênio (Å) na cavidade da IRMOF-4CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Veja as Figuras 4.22 e 4.23 para as estruturas.

	$\Delta_f H$	Observações	Ligação de Hidrogênio
Clorismato1	-10472,7	<b>Voltou para o ácido</b>	2,26
Clorismato2	-10324,8	<b>Ânion estabilizado</b>	1,98; 1,77
Prefenato1	-10421,6	<b>Ânion estabilizado</b>	1,77; 2,5
Prefenato2	-10411,5	<b>Ânion estabilizado</b>	1,86; 2,0; 2,35

O clorismato1 não permanece na forma iônica, demonstrou a fraca acidez do próton. O que não acontece para o clorismato2 que tem sua carga negativa estabilizada, este

comportamento é justificado, pois a ressonância com o anel benzeno que estabiliza carga negativa do  $\text{-COO}^-$  tornando o próton mais ácido.

Há uma inversão da acidez no caso do prefenato, pois o próton do grupo  $\text{COOH}$  vizinho ao grupo cetona é mais ácido (Figura 4.23-prefenato1) e não apresenta efeito de ressonância como para o prefenato2 (Figura 4.23). Pode-se atribuir esta inversão a uma maior estabilidade do ânion prefenato1 na cavidade da IRMOF- $\text{CH}_2\text{NH}_2$ , que apresenta ligações de hidrogênio mais forte (distância da ligação de hidrogênio = 1,77 Å). Vale salientar que ambas as espécies iônicas, prefenato1 e 2 são estabilizadas na IRMOF- $\text{CH}_2\text{NH}_2$ , o que não ocorre com o clorismato, resultado este validado por dados experimentais que apresentam constante de velocidade alta para reação na direção de formação do prefenato<sup>14</sup>.

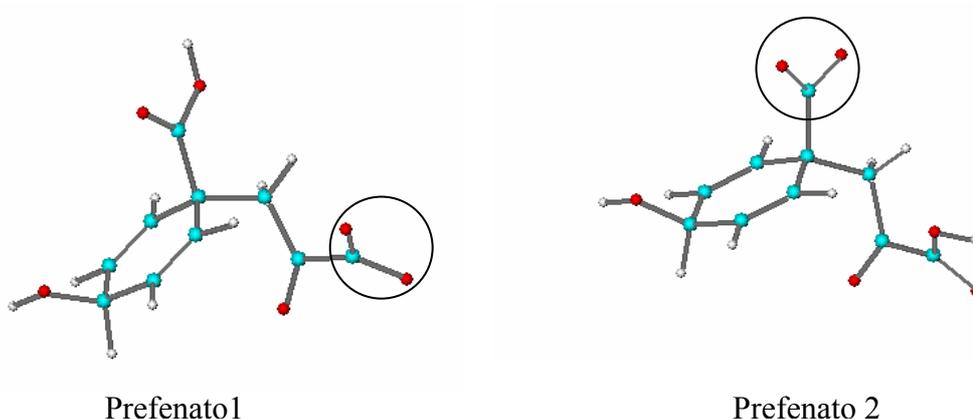


Figura 4.23 – Formas desprotonadas do ácido prefênico.

A Figura 4.24 ilustra a molécula do prefenato1, tendo o ânion  $\text{-COO}^-$  próximo aos grupos  $\text{-CH}_2\text{NH}_2$  e  $\text{-CH}_2\text{NH}_3^+$ , os quais são responsáveis pela estabilização da carga.

<sup>14</sup> Copley, D. D.; Knowles, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2615 (1987).

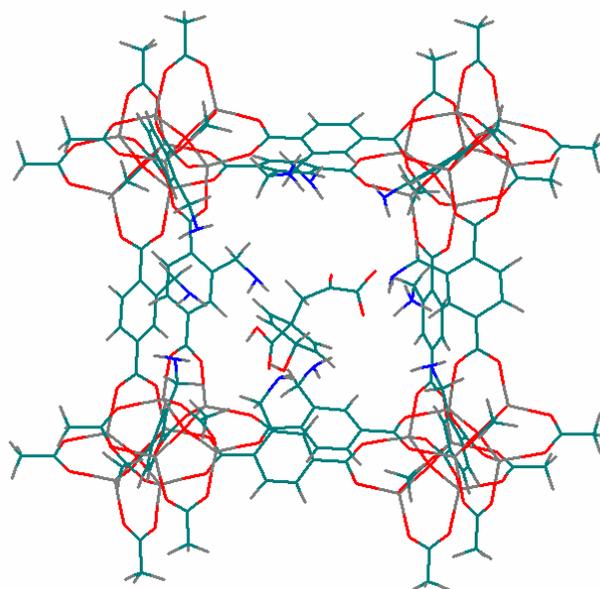


Figura 4.24 – Estrutura otimizada do ânion pefenato1 na cavidade na IRMOF-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

c) NAC – (“Near Attack Conformation”)

O rearranjo não enzimático do clorismato é uma reação intramolecular, e já foi proposto que o estado de transição tem uma estrutura tipo cadeira<sup>15</sup>. O conformero do clorismato pelo qual ocorre o rearranjo tem o grupo hidroxila e o grupo piruvil enol axial (Figura 4.25-A), embora o conformero mais estável que predomina em solução seja o pseudo-diequatorial (Figura 4.25-B). Esta estrutura, também denominada NAC (“near attack conformation”) é a estrutura mais provável que ocorre na catálise enzimática.

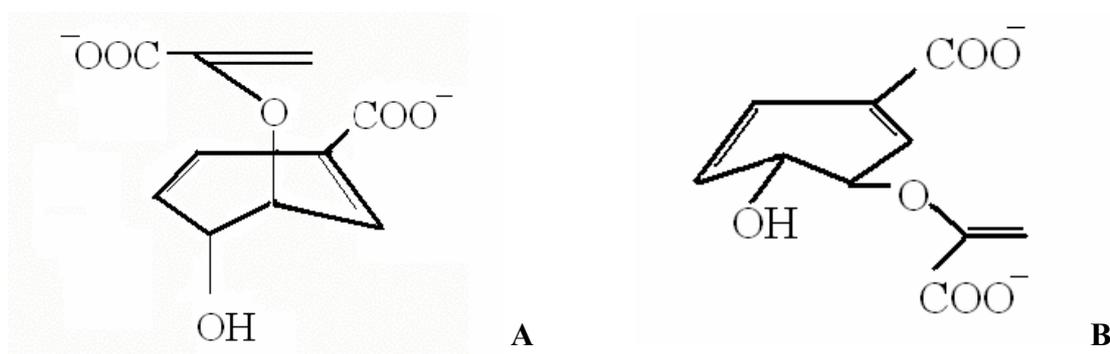


Figura 4.25 – Conformeros para o clorismato: (A) NAC (“near attack conformation”) e (B) conformero de menor energia.

<sup>15</sup> Copley, S. D.; Knowles, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5306 (1985).

Logo, o efeito da enzima não consiste na diminuição da energia de ativação, mas na estabilização da NAC comparada com sua estabilidade relativa em água ou em fase gasosa. Tentou-se prever a formação da NAC inserido na IRMOF-4CH<sub>2</sub>OH, com o método AM1. Apesar da estrutura inicial conter três ligações de hidrogênio entre os grupos –CH<sub>2</sub>OH e o clorimato, como ilustrada na Figura 4.26-A, após a otimização da geometria, o confômero obtido foi o pseudo equatorial, ilustrado na Figura 4.26-B. Isto pode ter ocorrido devido aos problemas do método AM1 em descrever ligações de hidrogênio e por subestimar barreiras de rotação interna e conformacional.

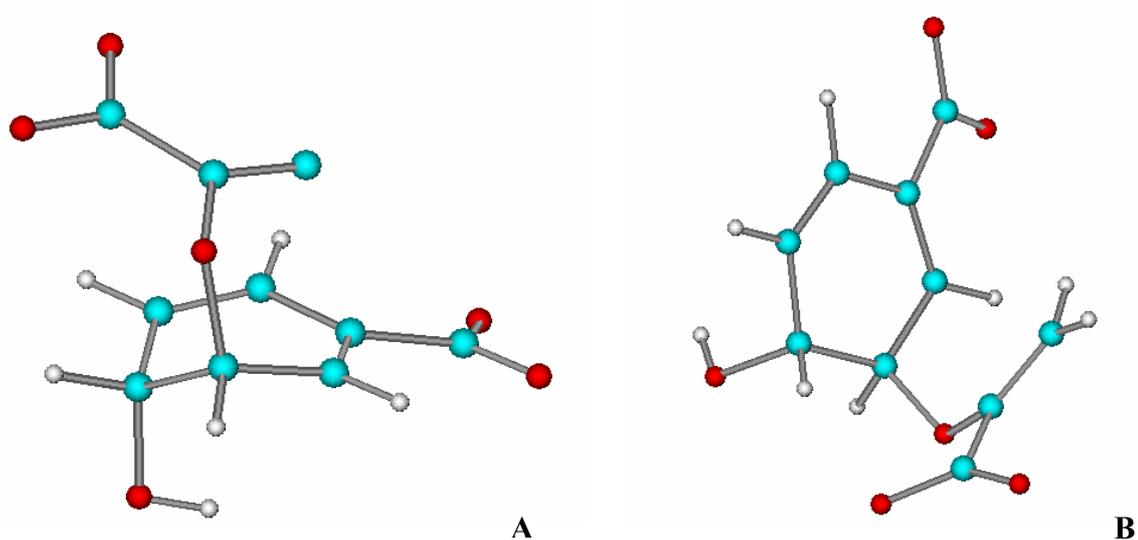
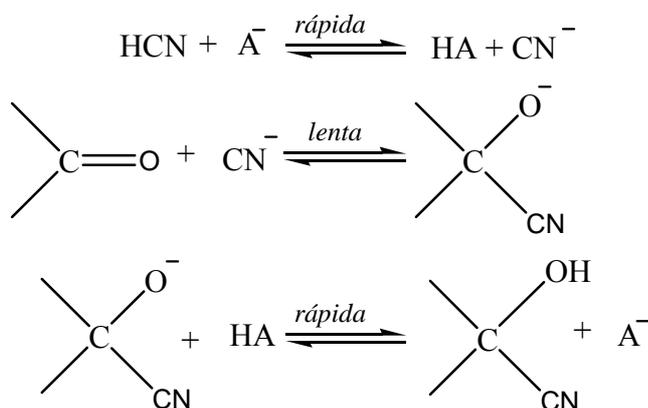


Figura 4.26 – Estrutura inicial (A) do NAC e otimizada (B) pseudo-equatorial a IRMOF-4CH<sub>2</sub>OH foi omitida para melhor visualização.

#### 4.1.7. Reação Enantiosseletiva em IRMOF

##### 4.1.7.1. Análise Conformacional do ciclo[(S)-Fenilalanil-(S)-histidil] em IRMOF

O dipeptídeo *ciclo*-[(S)-fenilalanil-(S)-histidil] ou *ciclo*-(S)-Phe-(S)-His é um excelente catalisador para reações de hidrocianação de aldeídos com alto rendimento enantiomérico<sup>16</sup>. Devido a esta importância em mimetizar os sítios ativos de enzima via um meio com histidina-imidazol, este peptídeo foi estudado em detalhes por ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia vibracional<sup>17</sup>. Este estudo<sup>17</sup> visa elucidar o mecanismo da reação para hidrocianação, onde a conformação do dipeptídeo e as interações entre o dipeptídeo com o aldeído e o cianeto são os aspectos mais importantes. A adição do cianeto a aldeídos é uma das primeiras reações orgânicas a ter seu mecanismo elucidado que consiste nas seguintes etapas:<sup>18</sup>



Esquema 4.1 – Etapas da reação de hidrocianação a aldeídos.

Na presença de uma base quiral, este mecanismo tem que ser modificado para levar em conta a formação de um complexo com ligação de hidrogênio (Figura 4.27) que explique o excesso enantiomérico, geralmente, observado no produto  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ .

<sup>16</sup> Tanaka, K.; Mori, A.; Inoue, S.; *J. Org. Chem.*, **55**, 181 (1990).

<sup>17</sup> Callant, D.; Coussens, B.; Maten, T. v.d.; de Vries, J. G.; de Vries, N. K.; *Tetrahedron Asym.*, **3**, 401 (1992).

<sup>18</sup> Lowry, T. H.; Richardson, G. S.; *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3ª Edição, HarperCollins Publishers, Nova York, 680 (1987).

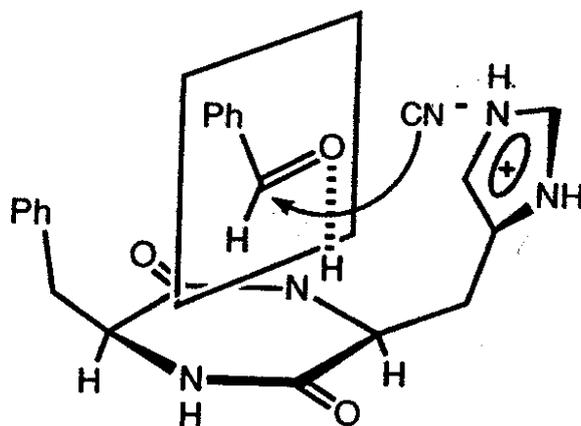


Figura 4.27 – Esquema proposto para complexação do benzaldeído com o *ciclo*-[(*S*)-fenilalanil-(*S*)-histidil- $H^+$ ].<sup>19</sup>

Este é o caso da reação de hidrocianação do benzaldeído em presença do *ciclo*-[(*S*)-fenilalanil-(*S*)-histidil] protonado, abreviado para *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] ilustrado na Figura 4.28.

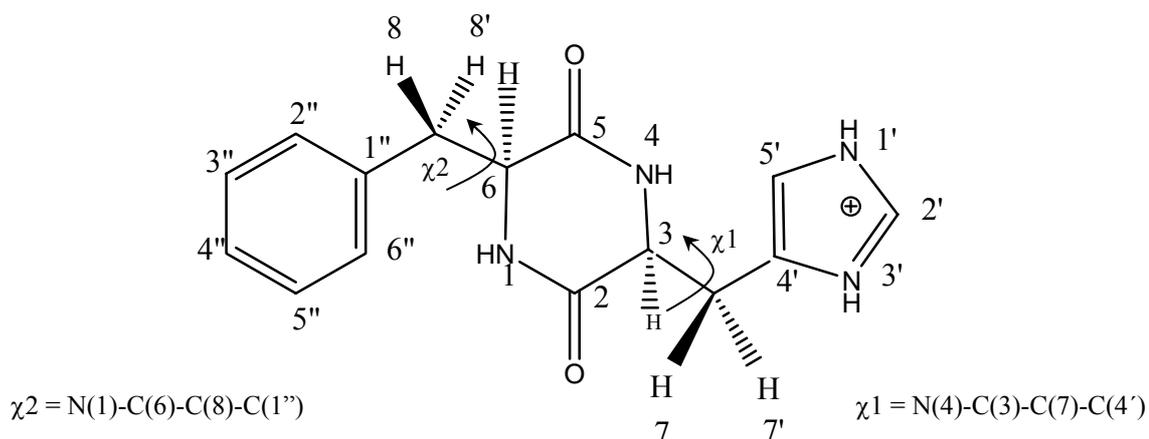


Figura 4.28 – Esquema e numeração dos átomos do *ciclo*-[(*S*)-fenilalanil-(*S*)-histidil- $H^+$ ].

Como parte das pesquisas que visam estudar a viabilidade da funcionalização da ponte (2,7-dicarboxilato-fenantreno) da ainda inédita IRMOF-fen com grupo(s) quiral ou utilizar auxiliar quiral dentro do espaço confinado da cavidade da IRMOF-fen para induzir a quiralidade em catálise assimétrica, apresentaremos a análise conformacional do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] dentro da cavidade na IRMOF-fen (forma não ligada) e também do peptídeo ligado quimicamente ao fenantreno (forma ligada), com o fenantreno mimetizando o anel fenil do resíduo fenilalanil (Figura 4.29).

<sup>19</sup> Tanaka, K.; Mori, A.; Inoue, S.; *J. Org. Chem.*, **55**, 181 (1990).

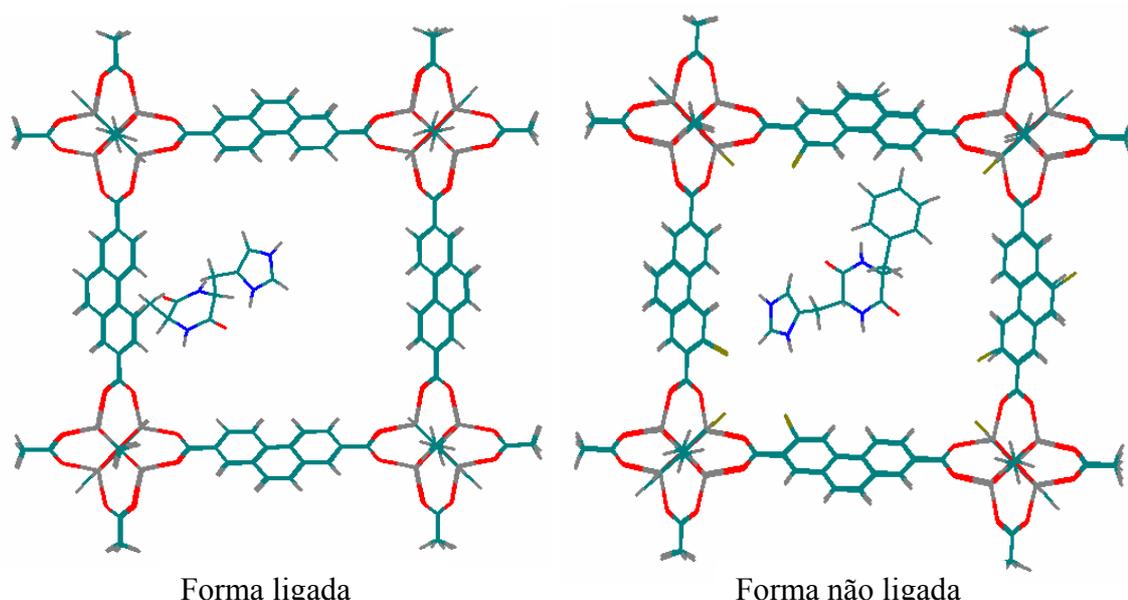


Figura 4.29 – IRMOF-fen com grupo *ciclo*-[(*S*)-fenilalanil-(*S*)-histidil- $H^+$ ] ligado à estrutura e no centro da cavidade.

Devido a alguns problemas conhecidos do método AM1 para a análise conformacional, esta escolha merece alguns comentários. Primeiramente, vários dos campos de força testados não foram satisfatórios na reprodução de estruturas do modelo da IRMOF-1, provavelmente devido às ligações pouco usuais dos agregados  $OZn_4$ . Segundo, devido ao tamanho do sistema, por exemplo, a IRMOF-fen-Br + *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] tem a seguinte fórmula empírica:  $C_{255}H_{174}O_{106}N_4Zn_{32}Br_{12}$  tornando-se impraticável para os métodos *ab initio* ou DFT. No entanto, como o método AM1 apresentou bons resultados para reproduzir a estrutura da IRMOF-1 e o que se deseja é comparar tendências e seqüências relativas de conformações, acredita-se que as principais conclusões sobre os efeitos do confinamento espacial das IRMOF's são confiáveis.

A nova IRMOF-fen proposta é relativamente mais simples, do ponto de vista computacional, do que a IRMOF-14<sup>20</sup> a qual tem uma aresta 2,7-dicarboxilato pireno (PDC). No entanto, a aresta com fenantreno torna-se menos simétrica do que a aresta PDC, isto é desejável já que o fen poderá formar estruturas com interpenetração. Ainda mais, o tamanho da cavidade e o volume livre da IRMOF-fen deve ser um pouco maior que da IRMOF-14, portanto, poderá acomodar melhor o dipeptídeo *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] e aldeídos, como o

<sup>20</sup> Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science*, **285**, 469 (2002).

benzaldeído e o HCN dentro da cavidade, a fim de promover a reação estereosseletiva de hidrocianação.<sup>21</sup>

As otimizações de geometrias foram desenvolvidas com os programas MOPAC 2000 e SPARTAN usando o método AM1. Estes cálculos foram desenvolvidos sem nenhuma restrição para o *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>], onde as IRMOF's foram mantidas fixas em sua estrutura isolada (sem o peptídeo) de equilíbrio. Também, a correção de mecânica molecular para a barreira HNCO não foi usada, já que não apresenta nenhum efeito na análise conformacional deste dipeptídeo. Os efeitos solventes foi simulado com modelo contínuo SM5.4/A.<sup>22</sup> Todas as otimização de geometrias foram desenvolvidas utilizando os parâmetros padrões dos programas e o gradiente de energia menor  $0,4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1} = 4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$  foi considerado na convergência.

A análise consiste da otimização de geometria do confômero principal definido pelos ângulos diédricos  $\chi_1$  e  $\chi_2$ , sendo  $\chi_1 = \text{N}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(7)\text{-C}(4')$ ,  $\chi_2 = \text{N}(1)\text{-C}(6)\text{-C}(8)\text{-C}(1'')$  e o ângulo diédrico  $\chi_3 = \text{C}(6)\text{-C}(8)\text{-C}(1'')\text{-C}(2'')$  foi tomado o valor de  $270^\circ$  (ver Figura 4.28). A notação  $g^+$ ,  $g^-$  e  $t$  está relacionada aos confômeros para as ligações  $C_\alpha\text{-C}_\beta$  e a posição relativa específica do grupo NH em  $C_\alpha$  e o C do grupo (fenil ou imidazol) em  $C_\beta$  como ilustrado na Figura 4.30.

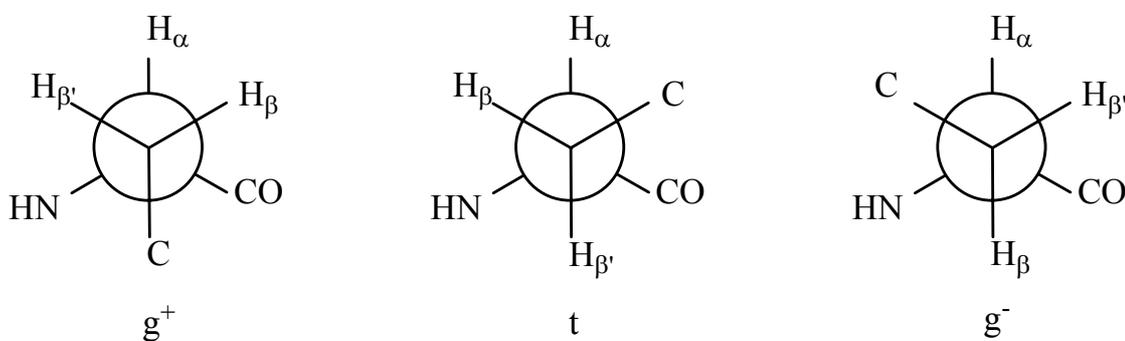


Figura 4.30 – Confômeros ( $g^-$ ,  $t$  e  $g^+$ ) para a ligação  $C_\alpha\text{-C}_\beta$ .

As entalpias relativas ( $\Delta\Delta_f H$ ) foram calculadas pelo método AM1 a 298 K para os confômeros mais estáveis do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] através do estudo sistemático e de busca estocástica incluindo os efeitos do solvente. O estudo sistemático envolveu a rotação

<sup>21</sup> Oku J.; Inoue, S.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **5**, 229 (1981).

<sup>22</sup> Cramer, C. J.; Trular, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **11**, 8305 (1991).

em torno dos ângulos diédricos  $\chi_1$  e  $\chi_2$ . É importante ressaltar que apenas a conformação onde  $\chi_3 = 270^\circ$ , pois a outra conformação equivalente  $\chi_3 = 90^\circ$  é menos estável.<sup>23</sup>

O resultado da busca estocástica identificou nove confôrmeros mais estáveis. A busca estocástica consistiu da geração de mais de 40,000 confôrmeros com o método de Monte Carlo a 5000 K e as cem estruturas mais estáveis foram armazenadas. Através da busca estocástica, dois novos confôrmeros foram encontrados e selecionados, pois estes apresentam estruturas compatíveis com o estado de transição proposto para a reação de hidrocianação. Todos os confôrmeros selecionados estão ilustrados na Figura 4.31. Considerando que as interações específicas são similares em todos os confôrmeros, a aproximação SM5.4 deve representar razoavelmente os efeitos do solvente na conformação de equilíbrio<sup>15</sup>.

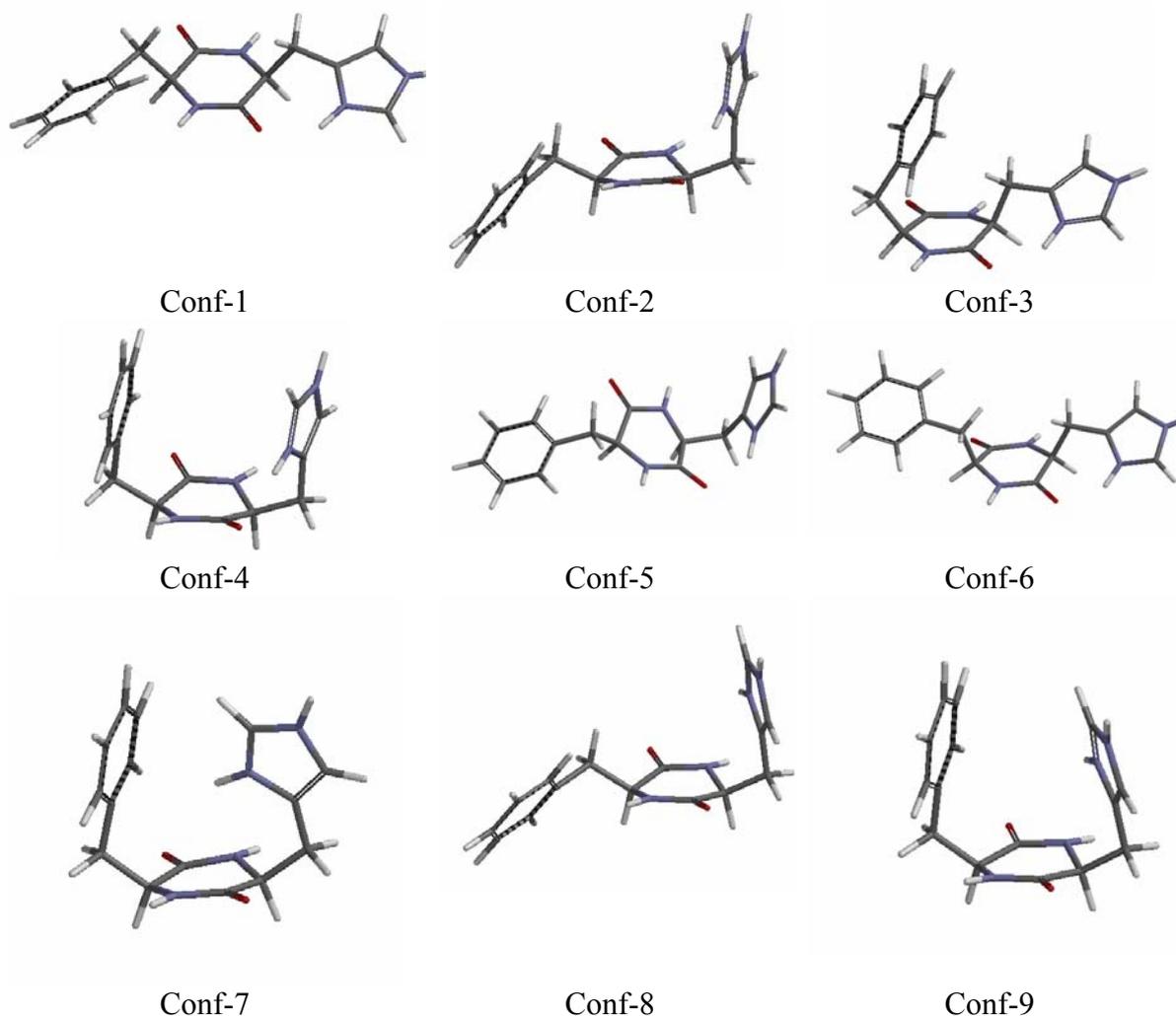


Figura 4.31 – Confôrmeros mais estáveis para o dipeptídeo *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] obtidos com o método AM1.

<sup>23</sup> Sheinblatt, M.; Eorn, M.; Rudi, A.; *Int. J. Peptide Protein Res.*, **31**, (1988).

As entalpias de formação e de hidratação de todos os nove confôrmeros com seus ângulos diédricos otimizados estão apresentados na Tabela 4.18. Também estes confôrmeros foram confinados na cavidade da IRMOF-fen (forma não ligada) e tiveram suas geometrias re-otimizadas, mantendo-se rígida a estrutura da IRMOF-fen. O *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] também foi química ligado na posição 4 do anel fenantreno (forma ligada) da IRMOF-fen, como ilustrada na Figura 4.32, nas mesmas conformações da forma não ligada. Todas as geometrias foram otimizadas sem nenhuma restrição, exceto que a IRMOF-fen foi mantida rígida e a posição da molécula em relação às arestas foi fixada a fim de manter a estrutura no centro da cavidade.

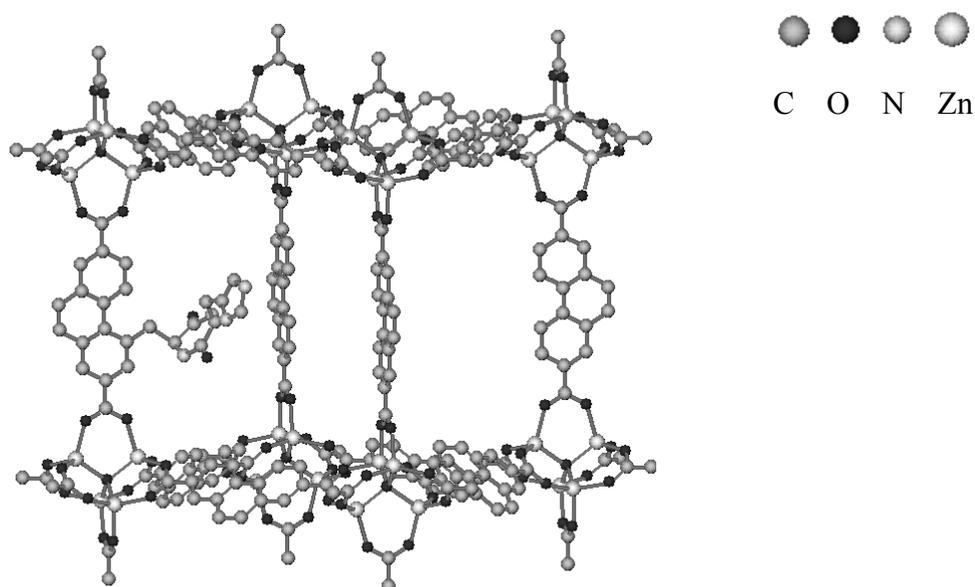


Figura 4.32 – Estrutura da IRMOF-fen com *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] forma ligada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

Observando-se a Tabela 4.18, pode-se notar que a estabilidade do confôrmero *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] em fase gasosa apresenta a seguinte seqüência:  $(t, g^-) > (g^+, g^-) \approx (t, g^+) > (g^+, 50)$ , enquanto que em solução:  $(t, g^-) > (t, g^+) > (g^+, g^-) > (g^+, 50)$ . Em virtude do reordenamento da seqüência de estabilidade dos confôrmeros, os efeitos do solvente apresentam forte influência nas diferenças de energia, causando um aumento de 19,2 kJ/mol para 32,7 kJ/mol na diferença de energia entre os confôrmeros mais estável e o menos estável em fase gasosa e em solução, respectivamente. Em fase gasosa é clara a separação entre o Conf-4 e Conf-5 (8,6 kJ/mol), a qual é perdido em solução. Os efeitos do solvente são notados na energia do Conf-6, que se torna o terceiro confôrmero mais estável. Os pares de confôrmeros (Conf-2 e Conf-8) e (Conf-4 e Conf-7) tem ângulos diédricos bastantes similares

( $\chi_1$  e  $\chi_2$ ), mas suas energias são bem diferentes devido à orientação do anel histidina. Os confôrmeros Conf-4 e Conf-9 tem as estruturas mais prováveis para a estrutura proposta do estado de transição da adição de cianeto à carbonila do benzaldeído. A ligação de hidrogênio do complexo deverá ser formada entre a carbonila do benzaldeído a ambos hidrogênios ligados a N(1) ou N(4), e uma estabilização adicional pode advir da interação do empilhamento- $\pi$  entre o anel fenil e o resíduo fenilalanil e a molécula do benzaldeído, bem como o sistema com elétrons  $\pi$  do resíduo histidil.

Tabela 4.18 - Entalpias de formação  $\Delta_f H$  (kJ/mol) e ângulos diédricos otimizados ( $^\circ$ ) dos principais confôrmeros do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] em fase gasosa e em solução aquosa.

Confôrmero	$\chi_1$	$\chi_2$	$\Delta_f H$ solvatação	$\Delta_f H$ fase gasosa	$\Delta_f H$ solução
<b>Conf-1</b>	<b>-139,9</b>	<b>-61,5</b>	<b>-243,5</b>	<b>587,9</b>	344,4
<b>Conf-2</b>	<b>60,8</b>	<b>-60,5</b>	<b>-238,1</b>	<b>590,7</b>	352,6
<b>Conf-3</b>	<b>-143,1</b>	<b>63,3</b>	<b>-243,5</b>	<b>591,9</b>	348,4
<b>Conf-4</b>	<b>60,2</b>	<b>51,5</b>	<b>-238,5</b>	<b>593,0</b>	354,5
<b>Conf-5</b>	<b>60,5</b>	<b>-123,8</b>	<b>-241,4</b>	<b>601,6</b>	360,2
<b>Conf-6</b>	<b>-142,9</b>	<b>-150,0</b>	<b>-253,1</b>	<b>602,7</b>	349,6
<b>Conf-7</b>	<b>65,7</b>	<b>57,6</b>	<b>-227,6</b>	<b>604,7</b>	377,1
<b>Conf-8</b>	<b>63,1</b>	<b>-61,3</b>	<b>-243,5</b>	<b>604,8</b>	361,3
Conf-9	-122,6	58,4	-237,2	607,1	369,9

a) Veja Figura 4.28 para definição dos ângulos diédricos  $\chi_1$  e  $\chi_2$ .

As entalpias relativas dos confôrmeros mais estáveis para forma ligada e não ligada estão apresentados na Tabela 4.19 com os valores dos ângulos diédricos  $\chi_1$  e  $\chi_2$  otimizados. A mesma análise foi aplicada a forma não ligada do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] dentro da cavidade da IRMOF-fen- $CH_3$  (IRMOF com uma aresta 2,7-dicarboxilato-1-metil-fenantreno) e IRMOF-fen-Br (IRMOF com uma aresta 2,7-dicarboxilato-9-bromo-fenantreno). Os resultados para as entalpias relativas e os ângulos diédricos otimizados dos confôrmeros mais estáveis estão apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Entalpia de formação relativas  $\Delta\Delta_f H$  (kJ/mol) e ângulos diédricos otimizados ( $^\circ$ ) para os confôrmeros mais prováveis do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His- $H^+$ ] numa cavidade IRMOF-fen (forma não ligada) e quimicamente ligado ao anel fenantreno da IRMOF-fen<sup>a)</sup>.

Confôrmero (His, Phe)	Forma ligada			Forma não ligada		
	$\Delta\Delta_f H$	$\chi_1$	$\chi_2$	$\Delta\Delta_f H$	$\chi_1$	$\chi_2$
( $g^-$ , t)	172,6	-62,5	-159,8	0,0	-57,7	-64,4
(t, t)	146,9	120,64	-154,68	16,9	-154,6	177,6
( $g^-$ , $g^+$ )	32,5	73,5	-71,7	13,7	-146,7	45,4
( $g^+$ , $g^-$ )	121,2	67,0	-74,4	3,3	57,9	-69,9
(t, $g^-$ )	117,9	-144,6	-71,8	20,5	-141,6	-58,8
( $g^-$ , $g^-$ )	5,8	-64,3	-72,6	38,8	-80,9	-37,8
( $g^+$ , t)	132,3	72,1	-154,6	44,4	58,4	-131,7
(t, $g^+$ )	5,3	139,1	61,6	13,7	-144,4	45,3
( $g^+$ , $g^+$ )	5,3	138,2	60,8	24,3	54,8	42,8
(-140, $g^-$ )	138,9	-144,1	-72,5	50,2	-144,8	-62,8
( $g^+$ , 50)	0,0	61,5	-54,8	25,5	59,5	48,5

<sup>a)</sup> Veja Figura 4.28 para definição dos ângulos diédricos  $\chi_1$  e  $\chi_2$ .

Os efeitos do confinamento espacial na cavidade da IRMOF sobre a conformação do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] podem ser observados na Tabelas 4.19 e 4.20. Da Tabela 4.19 fica claro que a forma ligada tem comportamento conformacional diferente quando comparado à forma não ligada. A forma ligada tem essencialmente dois confôrmeros para os ângulos diédricos otimizados: (61,5°, -54,8°) e (139,0°, 61,0°), os quais não são os mesmos para as formas não ligadas, que têm os seguintes confôrmeros termicamente acessíveis: (-57,7°, -64,4°) e (57,9°, -69,9°). O ambiente químico da cavidade induz mudanças significantes no comportamento conformacional do dipeptideo para a forma não ligada. Após a substituição por grupos -CH<sub>3</sub> e -Br, a população dos confôrmeros variou da IRMOF-fen a (-57,7°, -64,4°) e (57,9°, -69,9°), para IRMOF-fen-CH<sub>3</sub> com (-139,3°, -64,9°) e (57,8°, -70,2°) e para IRMOF-fen-Br a (60,8°, 50,1°) e (58,6°, -69,0°).

Tabela 4.20 - Entalpias de formação relativa  $\Delta\Delta_f H$  (kJ/mol), e ângulos diédricos otimizados (°) para os confôrmeros mais prováveis do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] dentro da cavidade da IRMOF-fen-CH<sub>3</sub> e IRMOF-fen-Br<sup>a)</sup>.

Confôrmero (His, Phe)	IRMOF-fen-CH <sub>3</sub>			IRMOF-fen-Br		
	$\Delta\Delta_f H$	$\chi_1$	$\chi_2$	$\Delta\Delta_f H$	$\chi_1$	$\chi_2$
(g <sup>-</sup> , t)	0,0	-139,3	-64,9	29,3	-63,28	-138,68
(t, t)	15,2	-143,1	-168,6	42,6	-145,6	-171,9
(g <sup>-</sup> , g <sup>+</sup> )	1,6	57,8	-70,2	56,2	-69,6	44,8
(g <sup>+</sup> , g <sup>-</sup> )	8,8	-138,8	59,4	1,8	58,6	-69,0
(t, g <sup>-</sup> )	12,4	-141,18	-63,9	72,9	-139,0	-62,3
(g <sup>-</sup> , g <sup>-</sup> )	28,2	-75,1	-58,8	84,8	-67,0	-58,8
(g <sup>+</sup> , t)	27,6	52,7	81,3	51,2	61,7	-125
(t, g <sup>+</sup> )	12,9	-139,5	-66,1	35,5	-137,9	-65,9
(g <sup>+</sup> , g <sup>+</sup> )	23,4	56,6	47,9	62,2	58,6	-69,0
(-140, g <sup>-</sup> )	37,1	-138,8	-63,18	25,2	-141,1	-60,0
(g <sup>+</sup> , 50)	93,1	60,6	50,6	0,0	60,8	50,1

<sup>a)</sup> Veja Figura 4.28 para definição dos ângulos diédricos  $\chi_1$  e  $\chi_2$ .

A fim de avaliar melhor o comportamento do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] no interior da cavidade, ou seja, forma não ligada, os confôrmeros (140°, g-) e (g+, 50°) foram otimizados sem restrições quanto à posição relativa às arestas. Os resultados para as entalpias relativas de formação destes sistemas estão apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Entalpias de formação relativas  $\Delta\Delta_f H$  (kJ/mol) dos confôrmeros do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] dentro da cavidade da IRMOF-fen, IRMOF-fen-CH<sub>3</sub> e IRMOF-fen-Br.

Confôrmero (His,Phe)	IRMOF-fen		IRMOF-fen-CH <sub>3</sub>		IRMOF-fen-Br	
	$\Delta\Delta_f H$ livre	$\Delta\Delta_f H$ <i>posição fixa</i>	$\Delta\Delta_f H$ livre	$\Delta\Delta_f H$ <i>posição fixa</i>	$\Delta\Delta_f H$ livre	$\Delta\Delta_f H$ <i>posição fixa</i>
(-140, g-)	-7113,8	-7113,8	-7323,1	-7301,3	-6374,9	-6337,9
(g+, 50)	-7138,8	-7138,6	-7257,8	-7245,3	-6389,8	-6363,1

O *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] permanece no centro da cavidade da IRMOF-fen, sem alteração de geometria ou energia quando da mudança de restrição da otimização, o que não aconteceu para as IRMOF-fen funcionalizadas (Figuras 4.33, 4.34 e 4.35)

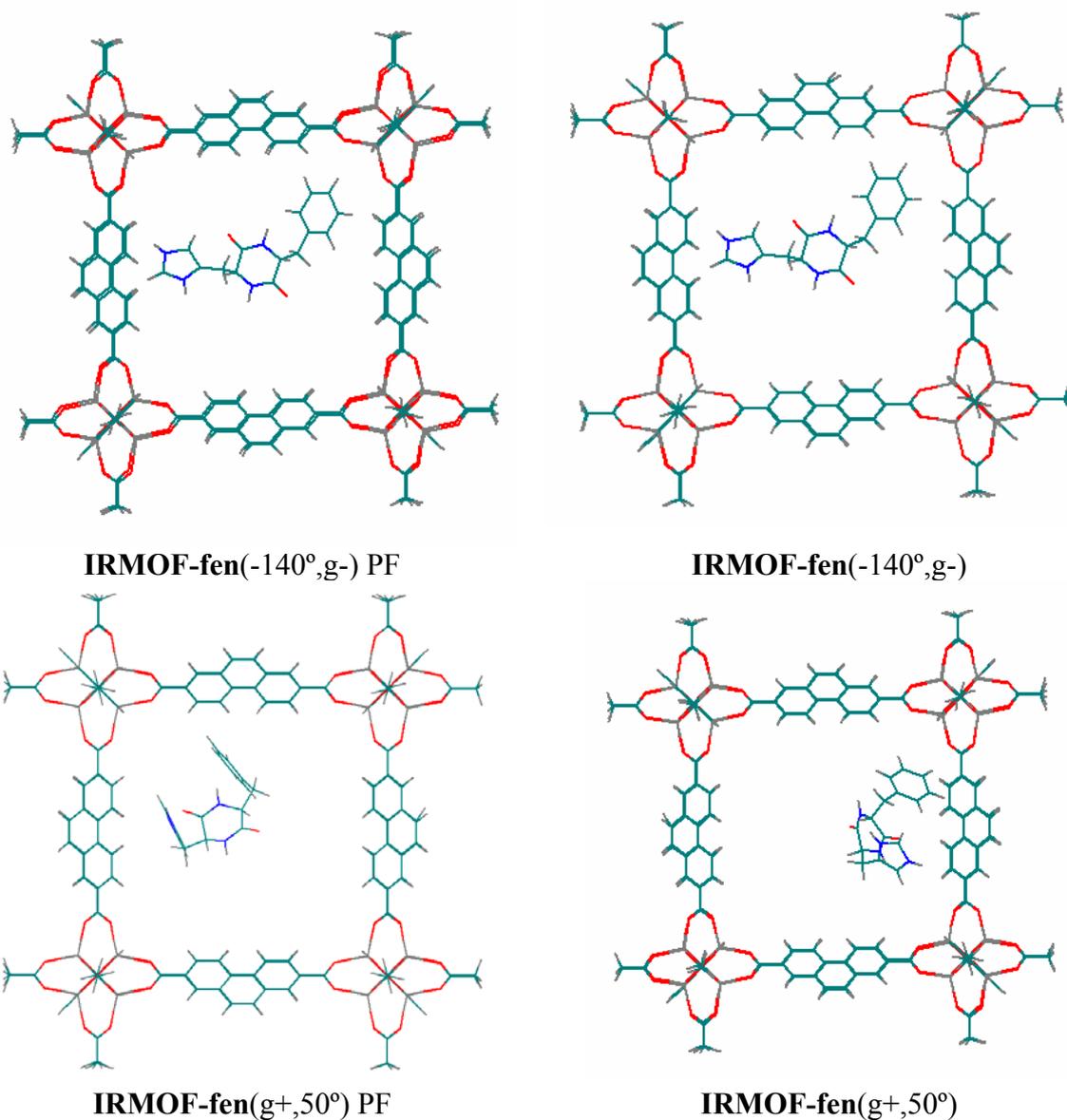
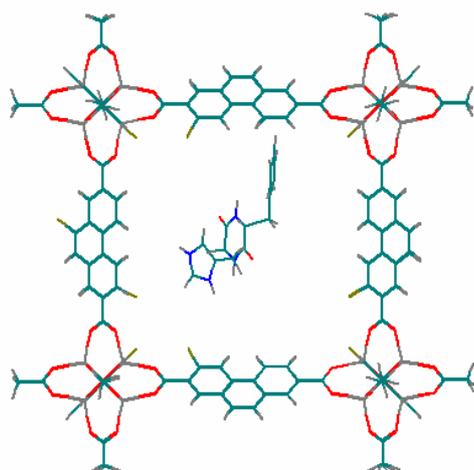
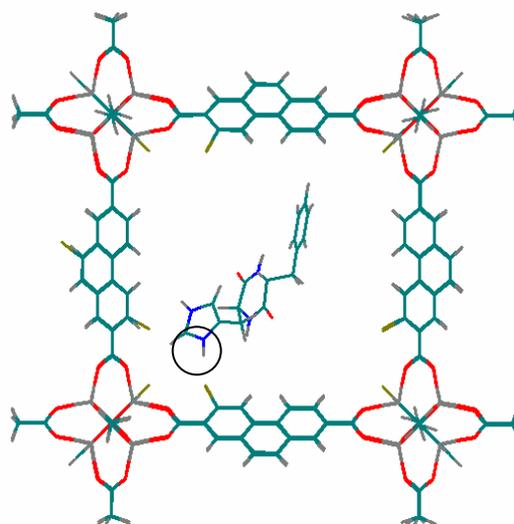


Figura 4.33 – Estruturas otimizadas do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] com posição fixa (PF) no centro da IRMOF-fen e sem restrição de posição.

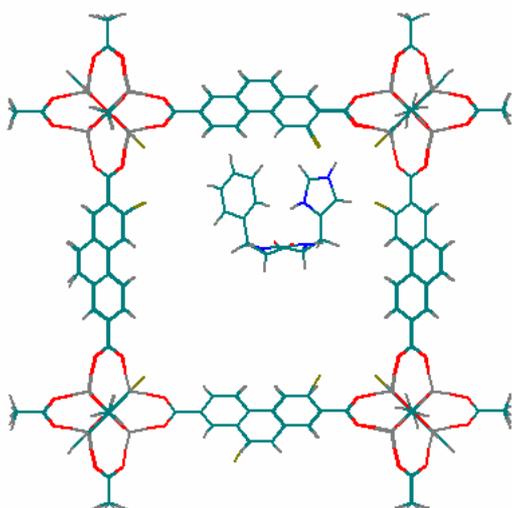
Tanto para a IRMOF-fen-Br quanto para IRMOF-fen-CH<sub>3</sub> há uma sensível mudança na energia, ou seja, ocorre uma diminuição da energia quando a molécula adsorvida é otimizada sem restrição. No caso da IRMOF-fen-Br a otimização sem restrição permite que a molécula adsorvida se mova próxima as arestas, formando ligações de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo histidil e o grupo Br da IRMOF (Figura 4.34).



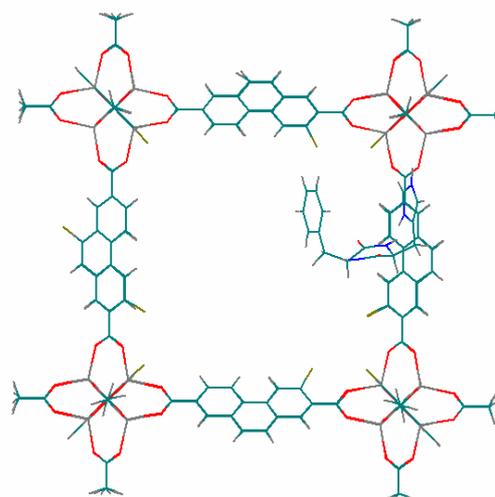
**IRMOF-fen-Br (-140°,g-) PF**



**IRMOF-fen-Br (-140°,g-)**  
(N)H..Br=2,17 Å



**IRMOF-fen-Br (g+, 50°) PF**



**IRMOF-fen-Br (g+, 50°)**

Figura 4.34 – Estruturas otimizadas do *ciclo-[(S)-Phe-(S)-His-H<sup>+</sup>]* com posição fixa (PF) no centro da IRMOF-fen-Br e sem restrição de posição.

O comportamento da molécula adsorvida na IRMOF-fen-CH<sub>3</sub> foi distinto dos demais casos, pois a molécula livre tende a formar ligação de hidrogênio com o carboxilato do BDC e ao grupo metila (Figura 4.35).

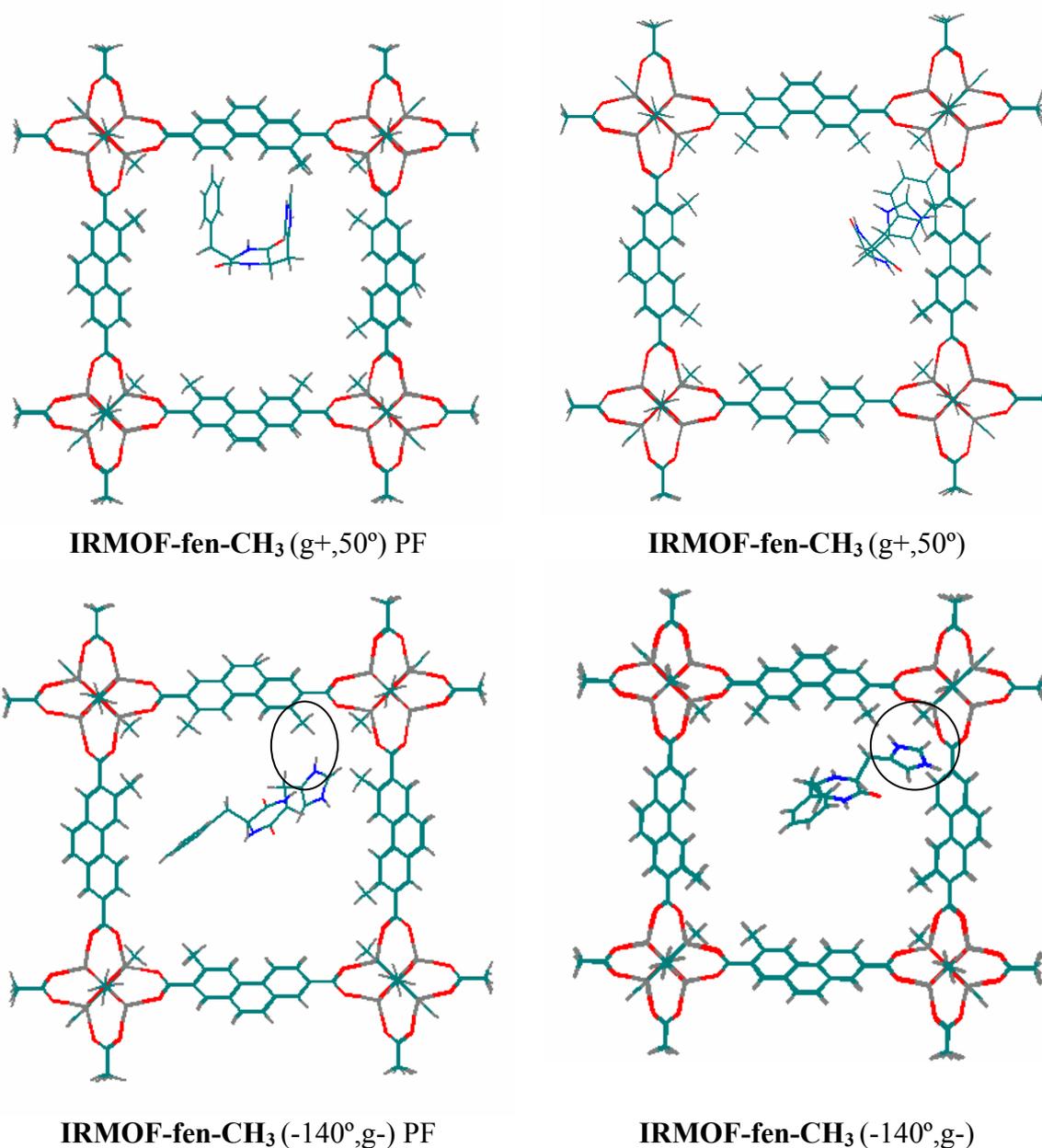


Figura 4.35 – Estruturas otimizadas do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] com posição fixa (PF) no centro da IRMOF-*fen*-CH<sub>3</sub> e sem restrição de posição.

O espaço confinado das cavidades das IRMOF's tem efeitos significativos sobre a população conformacional do dipeptídeo *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>], quando comparados aos confôrmeros em solução e em fase gasosa. Ainda mais, o ambiente químico da cavidade influencia estas populações. Logo, as cavidades das IRMOF's não apenas modificam as populações dos confôrmeros, mas também selecionam um confôrmero específico dependendo do ambiente químico da cavidade.

#### 4.1.7.2. Metodologia ONIOM Aplicada à Catálise Assimétrica em IRMOF-fen

A segunda etapa da reação enantiosseletiva em IRMOF-fen consistiu na determinação da interação do benzaldeído com o *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] utilizando metodologia ONIOM com duas camadas. A camada de mais alto nível será aplicada ao complexo formado entre o *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e benzaldeído, foi tratada com o método híbrido DFT, PBE1, que é adequado para tratar ligações de hidrogênio.<sup>24</sup> Toda a cela unitária foi tratada a nível semi-empírico AM1. O conformero (g<sup>+</sup>, 50°) apresenta uma estrutura próxima do estado de transição proposto para a adição de cianeto à carbonila do benzaldeído. A ligação de hidrogênio no complexo deverá ser formada entre a carbonila do benzaldeído e o hidrogênio ligado ao N(1) e uma estabilização adicional pode advir de uma interação de empilhamento- $\pi$  entre o anel fenil e o resíduo fenilalanil e a molécula do benzaldeído. A Figura 4.36 apresenta uma cela unitária da IRMOF-fen tendo na sua cavidade o complexo formado entre o *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e benzaldeído.

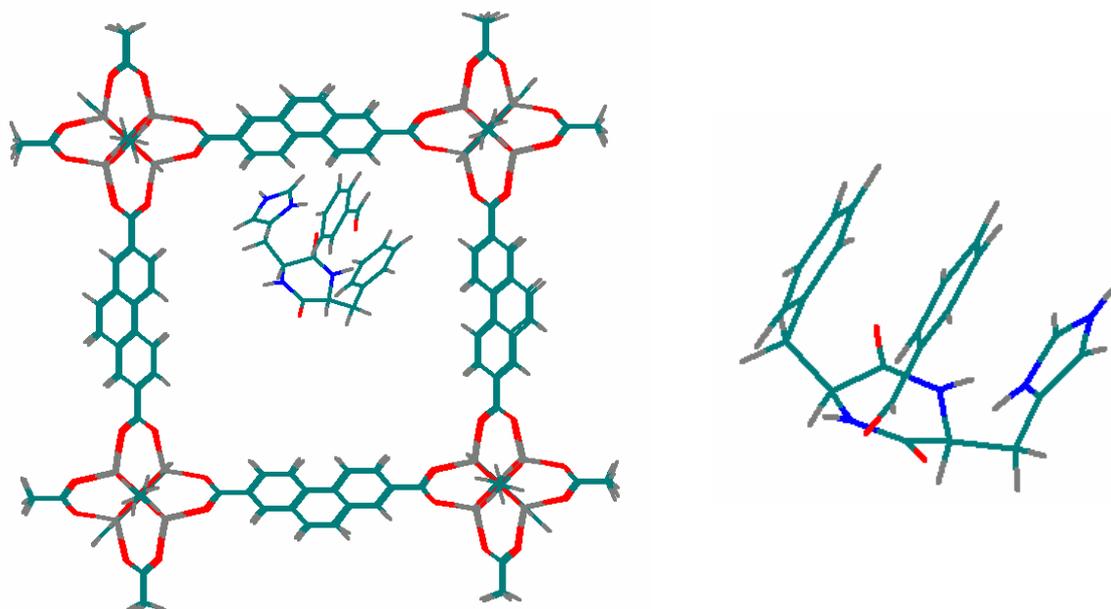


Figura 4.36 - Cela unitária IRMOF-fen com molécula *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e benzaldeído inserida na cavidade. Em destaque, o complexo formado entre o *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e o benzaldeído.

<sup>24</sup> Ireta, J.; Neugbauer, J.; Scheffler, M.; *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5692 (2004).

O resultado confirmou a presença da ligação de hidrogênio entre o *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e o benzaldeído, bem como a estabilização da estrutura do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] que se manteve em (g<sup>+</sup>,50), como ilustrado na Figura 4.37. Ambos os resultados são encorajadores, pois outras metodologias: otimização do complexo em fase gasosa com método HF/6-31G ou inseridos na IRMOF-fen (método AM1) não lograram êxito. Estas tentativas resultavam em outra estrutura de mínimo, o confôrmero (g<sup>-</sup>, g<sup>+</sup>), cuja estrutura não favorece a formação da ligação de hidrogênio, nem a complexação.

Os efeitos do confinamento espacial da IRMOF-fen na formação do complexo *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e benzaldeído foram descritos adequadamente com o emprego da metodologia ONIOM, que confirmou a formação do complexo, que não pôde ser obtido por outras técnicas.

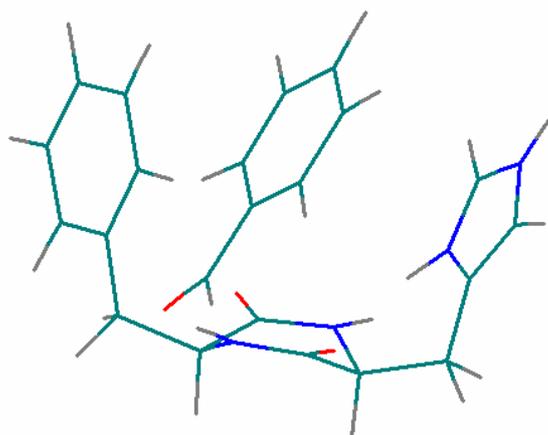


Figura 4.37 – Estrutura do complexo entre o *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e o benzaldeído otimizado dentro da cavidade da IRMOF-fen com ONIOM (PBE1PBE:AM1).

## 4.2. Sistema Confinado 2 - Zeólitas

Os resultados para o segundo sistema confinado estudado, as zeólitas, estão divididos em: i) modelagem da adsorção do tiofeno em zeólitas do tipo ZSM-5 e ii) reações fotocíclicas de tropolonas na presença de indutores quirais em cavidades zeolíticas.

### 4.2.1. Modelagem da Adsorção de Tiofeno em Zeólita

O estudo da interação de moléculas sulfuradas em sistemas zeolíticos foi realizado utilizando dinâmica molecular (MD) e cálculos de estrutura eletrônica (ONIOM).

A cela unitária do silicato ZSM-5 é ortorrômbica com parâmetros de rede:  $a = 20,32 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,17 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,38 \text{ \AA}$  e contém 96 átomos de silício e 192 átomos de oxigênio ( $\text{SiO}_2$ ). As coordenadas atômicas para a estrutura do silicato foram fornecidas por Smith<sup>25</sup>. As redes de celas unitárias com 6 unidades e 12 unidades foram fornecidas pelo professor Chaer<sup>26</sup>. A estrutura do silicato contém redes de canais interconectados, definidos por anéis de 10 átomos que permitem a adsorção de moléculas com diâmetro cinético menor que  $6,0 \text{ \AA}$ . Assim, a seletividade da adsorção é baseada em parte pelo tamanho da molécula adsorvida. Por exemplo, o benzeno, com diâmetro cinético de  $5,85 \text{ \AA}$ , pode entrar nos poros do silicato, já o neopentano que tem diâmetro cinético de  $6,2 \text{ \AA}$  é excluído a temperatura ambiente. O tiofeno tem diâmetro cinético aproximadamente igual ao benzeno, portanto a adsorção desta molécula em ZSM-5 seria permitida.

A metodologia ONIOM foi aplicada ao sistema zeólita-tiofeno. A interação do tiofeno com um sítio específico foi tratada quanticamente (HF/6-31G\*) e o restante da estrutura foi considerada classicamente (DREIDING e UFF). Na Figura 4.36 está ilustrada a cela unitária da ZSM-5 com o tiofeno inserido em sua cavidade. As valências livres foram completadas com átomos de hidrogênio. O sítio escolhido para ser tratado em alto nível em destaque na Figura 4.38.

---

<sup>25</sup> Smith, W., comunicação pessoal.

<sup>26</sup> Chaer, M. A., comunicação pessoal.

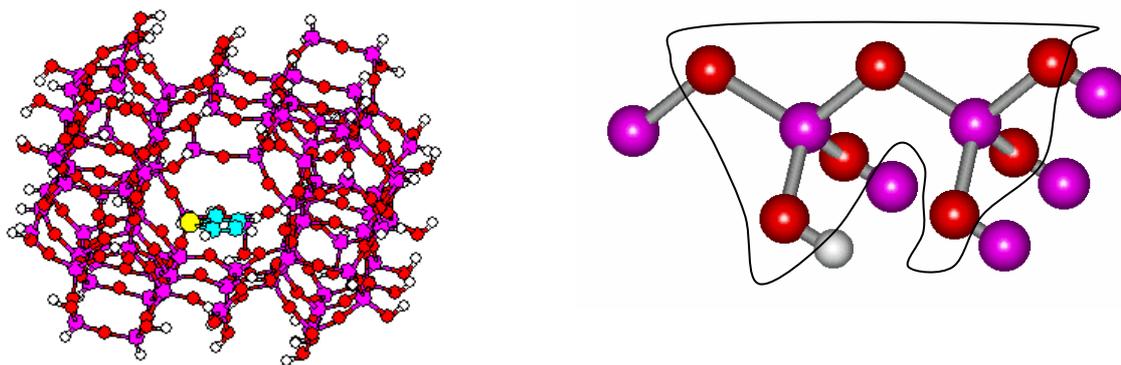


Figura 4.38 – Molécula de tiofeno inserido em cela unitária de ZSM-5, destaque para o sítio tratado com nível *high*.

Inicialmente, otimizou-se a geometria com campo de força DREIDING e verificou-se a deformação da estrutura da zeólita, como pode ser observado na Figura 4.39. Desde que a simulação é realizada no vácuo é de se esperar que haja acomodação e relaxação estrutural. Este efeito poderá ser minimizado aumentando-se o agregado, de tal maneira que a cela unitária central manteria sua estrutura próxima à cristalina.

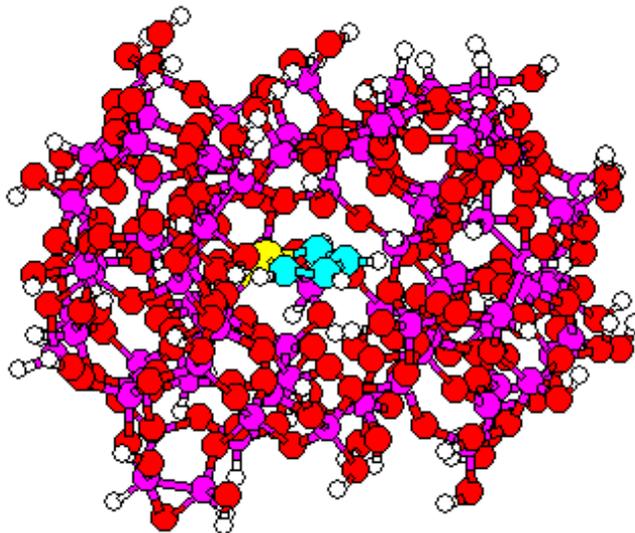


Figura 4.39 - Geometria otimizada com campo de força DREIDING.

O efeito da interação da zeólita com o tiofeno pode ser observado nos valores das cargas de Mulliken calculadas para os átomos do tiofeno (Figura 4.40) isolado e dentro da ZSM-5. Os resultados foram obtidos com o programa Gaussian 98, com o método HF/6-31G para tiofeno, e ONIOM (HF/6-31G:DREIDING) para zeólita-tiofeno, sendo o tiofeno considerado em alto nível. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.22.

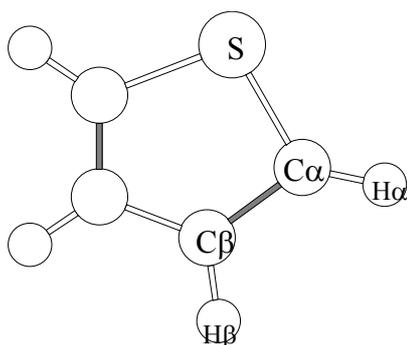


Figura 4.40 - Molécula de tiefeno

Tabela 4.22. – Valores das cargas de Mulliken (HF/6-31G) para o tiefeno isolado e inserido na zeólita calculado por ONIOM.

Átomo	Carga (Zeólita)	Carga (Isolado)
<b>C<math>\beta</math></b>	<b>-0,0028</b>	-0,121
<b>C<math>\beta</math></b>	<b>-0,0052</b>	-0,121
<b>C<math>\alpha</math></b>	<b>-0,522</b>	-0,578
<b>C<math>\alpha</math></b>	<b>-0,649</b>	-0,578
<b>S</b>	<b>0,617</b>	0,502
<b>H<math>\beta</math></b>	<b>0,195</b>	0,214
<b>H<math>\beta</math></b>	<b>0,242</b>	0,214
<b>H<math>\alpha</math></b>	<b>0,243</b>	0,234
H $\alpha$	0,262	0,234

Pode-se observar que as cargas do tiefeno inserido em ZSM-5 são diferentes para todos os átomos, o que reflete a interação desta molécula com o sítio de adsorção. Em relação aos valores de carga, destaca-se a carga do átomo C $\beta$  que tem variação significativa. Para os demais átomos percebemos pequenas variações.

#### 4.2.1.1. Cálculo de Cargas

Para tratar sistemas por dinâmica molecular devem-se ter valores de cargas consistentes, bem como a escolha do campo de força específico ao sistema molecular. Portanto, uma avaliação da metodologia para cálculo de carga para molécula de tiofeno é pertinente.

Utilizando-se o programa Gaussian 98 fez-se a análise da dependência dos valores cargas com método de obtenção: Mulliken; Merz-Kollman; MK-dipolo; CHELP; CHELPG e com o método quântico: RHF/ 6-31G\*; MP2/ 6-31G\*; CISD/ 6-31G\* e CCSD/ 6-31G\*.

#### 4.2.1.2. Dependência com o método para Obtenção das Cargas

Os métodos CHELP, CHELPG, Merz-Kolman e MK-dipolo baseiam-se em ajustes das cargas atômicas para reproduzir o potencial eletrostático. As diferenças entre estes métodos estão na escolha dos pontos nos quais o potencial eletrostático será calculado (CHELP vs. CHELPG) bem como na escolha da superfície na qual estes pontos estarão situados. Além disso, podem-se impor certas restrições ao procedimento de ajuste, como por exemplo, a reprodução do momento dipolar (MK-dipolo). Aparentemente, estas pequenas diferenças metodológicas não deveriam resultar em diferenças significativas, contudo, não é o que se observa na Tabela 4.23. Contudo, estas diferenças são insignificantes quando comparadas com as diferenças observadas com o método baseado na análise populacional de Mulliken.

Tabela 4.23 - Análise da dependência das cargas com o ajuste método de ajuste e análise populacional de Mulliken (MP2/6-31G\*).

	<b>Mulliken</b>	<b>Merz-Kollman</b>	<b>MK-Dipolo</b>	<b>CHELP</b>	<b>CHELPG</b>	<b>OPLS</b>
<b>Ca</b>	<b>-0,387</b>	<b>-0,218</b>	<b>-0,215</b>	<b>-0,139</b>	<b>-0,196</b>	<b>-0,115</b>
<b>Cβ</b>	<b>-0,147</b>	<b>-0,134</b>	<b>-0,136</b>	<b>-0,070</b>	<b>-0,084</b>	<b>-0,115</b>
<b>S</b>	<b>0,289</b>	<b>0,038</b>	<b>0,036</b>	<b>0,063</b>	<b>0,021</b>	<b>-0,435</b>
<b>Ha</b>	<b>0,207</b>	<b>0,193</b>	<b>0,192</b>	<b>0,096</b>	<b>0,169</b>	<b>0,225</b>
<b>Hβ</b>	<b>0,181</b>	<b>0,140</b>	<b>0,141</b>	<b>0,081</b>	<b>0,100</b>	<b>0,225</b>

Os efeitos da correlação eletrônica não são muito significativos, exceto para o átomo de enxofre, como se observa na Tabela 4.24. Este resultado é importante, pois o enxofre é um forte sítio de interação na molécula de tiofeno, e sua carga pode afetar significativamente propriedades de adsorção e de difusão.

Tabela 4.24 – Comparação entre as funções de onda para o cálculo das cargas CHELPG.

	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*	CISD/6-31G*	CCSD/6-31G*
<b>C<math>\alpha</math></b>	<b>-0,187</b>	<b>-0,196</b>	<b>-0,217</b>	<b>-0,200</b>
<b>C<math>\beta</math></b>	<b>-0,081</b>	<b>-0,084</b>	<b>-0,076</b>	<b>-0,073</b>
<b>S</b>	<b>0,0047</b>	<b>0,021</b>	<b>0,020</b>	<b>0,014</b>
<b>H<math>\alpha</math></b>	<b>0,168</b>	<b>0,169</b>	<b>0,182</b>	<b>0,171</b>
<b>H<math>\beta</math></b>	<b>0,097</b>	<b>0,100</b>	<b>0,101</b>	<b>0,095</b>

O momento de dipolo calculado MP2/6-31G\*: 0,5281 D está em excelente concordância com o valor experimental: 0,5296 D<sup>27</sup>.

#### 4.2.1.3. Simulação Computacional de Dinâmica Molecular: Estrutura

As funções de distribuição radial são pouco sensíveis às variações das cargas (Figura 4.41), com exceção do par S–O, o qual apresenta diferenças significativas no segundo máximo quando comparadas as cargas OPLS (para tiofenos) e as demais (*ab initio*). A simulação foi desenvolvida utilizando uma cela unitária com o seguinte protocolo de simulação: ensemble NVT; T = 300 K; P = 0,0 kbar, tempo de relação do termostato de Nose-Hoover = 1,0; número total de passos = 100000 passos; equilibração = 500 passos, potenciais de interação para zeólita e tiofeno MM3<sup>28</sup> utilizando diferentes cargas para o tiofeno.

<sup>27</sup> Spoerel, U.; Consalvo, D.; *J. Chem. Phys.*, **239**, 199 (1988).

<sup>28</sup> Yang, L.; Allinger, N.; *J. Mol. Strut.*, **370**, 71 (1996).

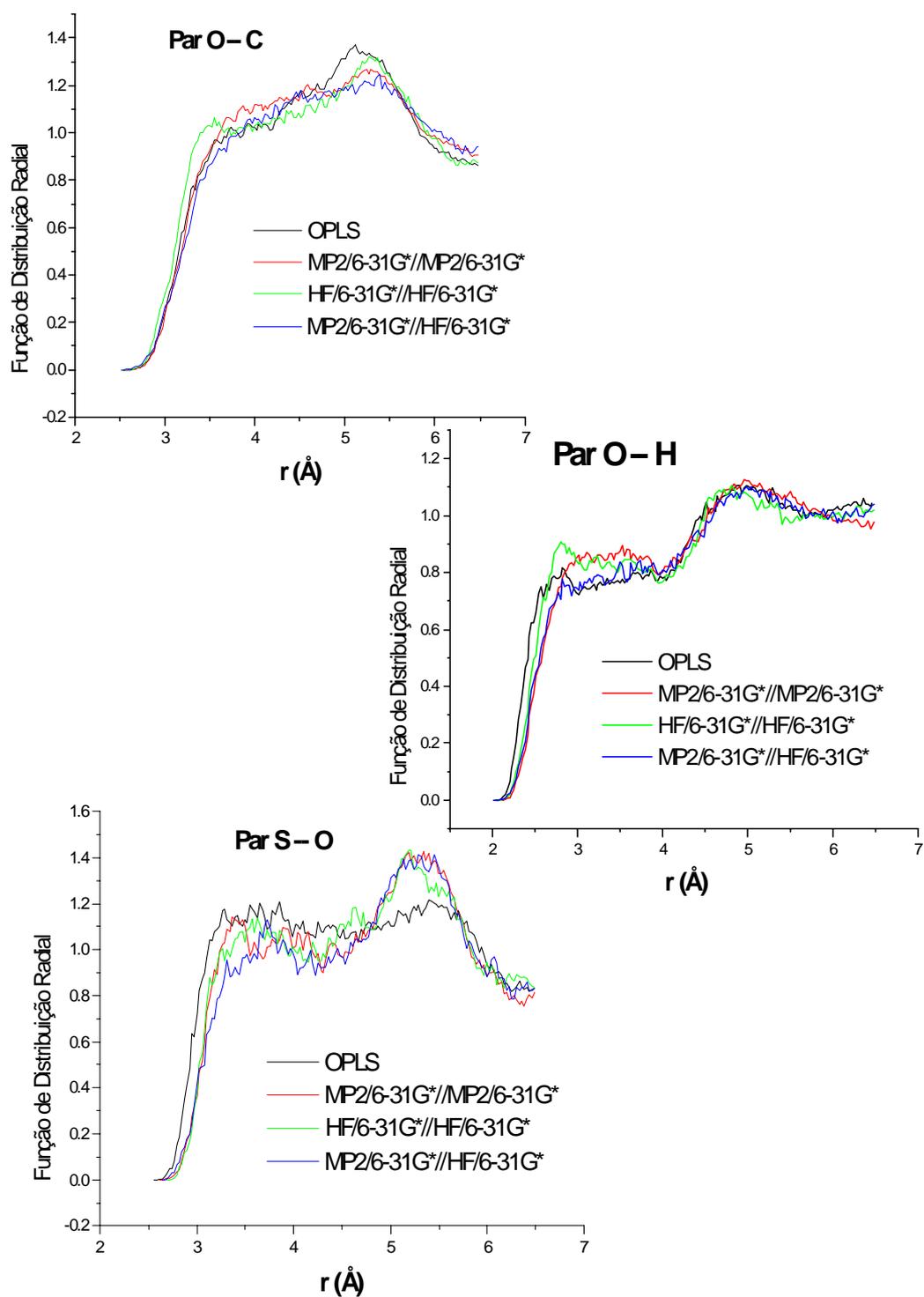


Figura 4.41 - Efeito das cargas do tiofeno nas funções de distribuição radial

#### 4.2.1.4. Dinâmica do tiofeno em ZSM-5

A simulação da dinâmica molecular do tiofeno em ZSM-5 foi desenvolvida com o programa DLPOLY 2.13. Foi necessário estabelecer o protocolo de simulação adequado para obtenção do coeficiente de difusão. Além disso, procurou-se determinar quais são as condições do sistema mais relevantes para a difusão. Para tanto, as simulações foram realizadas nas seguintes condições:

1. O sistema foi mantido rígido (molécula + zeólita) utilizando o algoritmo quaternion;
2. A zeólita foi mantida rígida e permitiu-se a flexibilidade da molécula, utilizando o algoritmo shake;
3. Todos os graus de liberdade do sistema (molécula + zeólita) foram considerados na dinâmica (flexível).

A simulação foi desenvolvida utilizando uma rede com seis celas unitárias da ZSM-5 (Figura 4.42), com o seguinte protocolo de simulação: ensemble NVT;  $T = 300\text{ K}$ ;  $P = 0,0\text{ kbar}$ ; número total de passos = 100000 passos; equilibração = 2000 passos, potenciais de interação para zeólita e tiofeno MM3.<sup>29</sup>

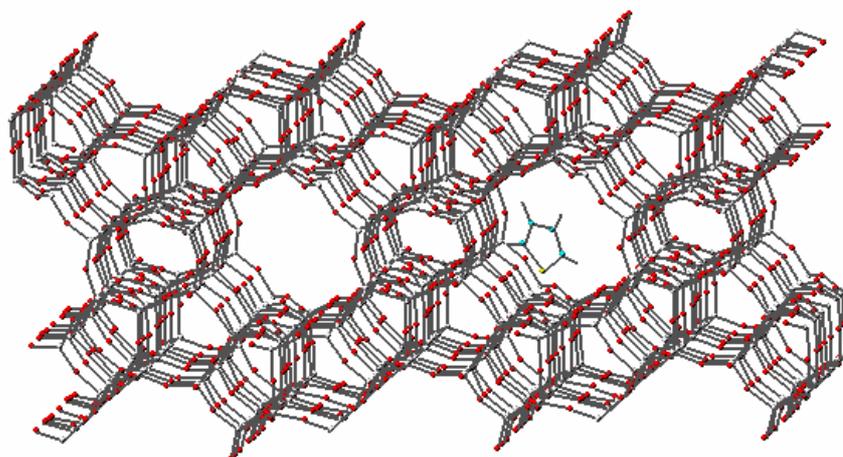


Figura 4.42 – Estrutura de uma rede com seis celas unitárias da ZSM-5 com molécula de tiofeno adsorvido à cavidade.

<sup>29</sup> Yang, L.; Allinger, N.; *J. Mol. Struct.*, **370**, 71 (1996).

Os resultados das análises das restrições da dinâmica estão ilustrados nas Figuras 4.43 a 4.45 para a difusão da molécula de tiofeno em ZSM-5.

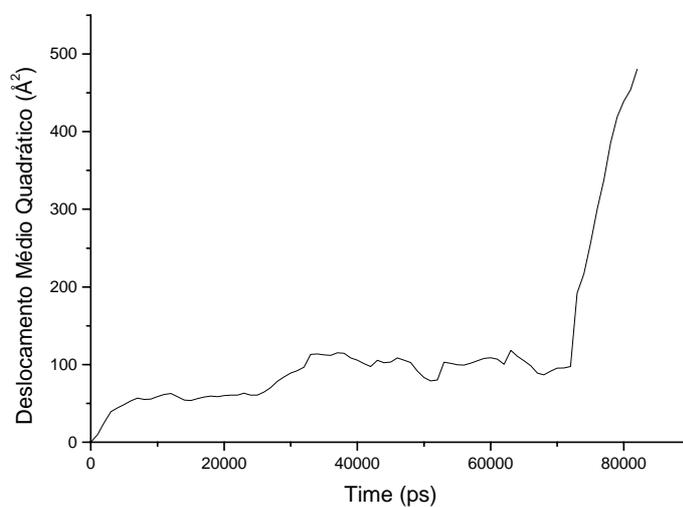


Figura 4.43 – Modelo rígido.

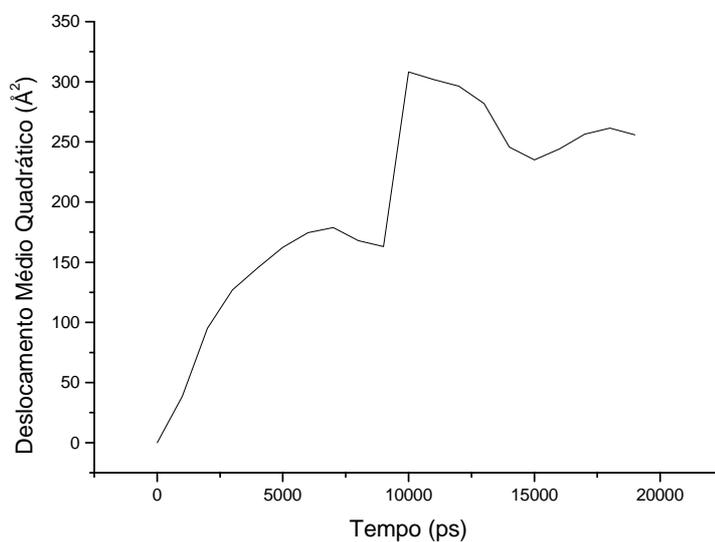


Figura 4.44 – Modelo rígido (zeólita) + flexível (tiofeno).

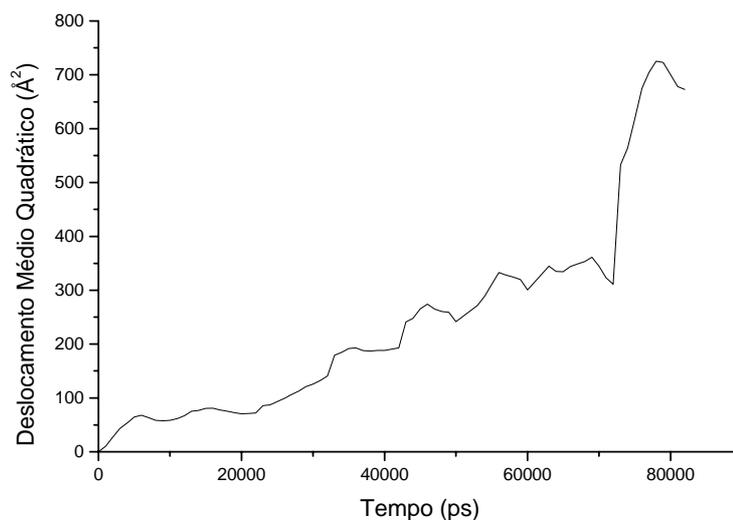


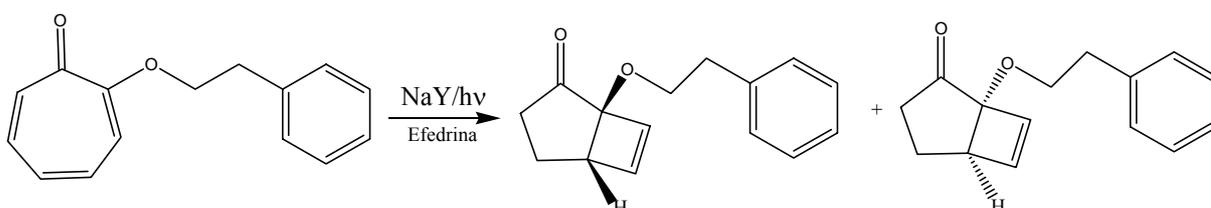
Figura 4.45 – Modelo flexível (zeólita + tiofeno).

Comparando-se as Figuras 4.43 e 4.44 com a Figura 4.45 nota-se a importância de se considerar a rede zeolítica flexível. Nota-se ainda um comportamento não-linear para todas as dinâmicas. Isto pode ser justificado pelo fato da expressão de Einstein para a difusão ser válida para movimentos Brownianos, ou seja, em meio fluido isotrópico. No caso da difusão em zeólitas a molécula tem canais para atravessar o que leva a movimentos pré-determinados, isto é, não-Brownianos. Além disso, a molécula pode ficar retida em sítios de adsorção, tornando a difusão ainda mais anisotrópica. Esta é uma das razões pela qual apenas a difusão de moléculas pequenas é estudada, por simulação MD. A difusão de moléculas, como por exemplo, butano e hexano, de um canal para outro na zeólita é muito lenta quando comparado a difusão no meio líquido. Como consequência, muito tempo computacional será necessário para obter resultados consistentes e convergidos.<sup>30</sup> Ainda mais, o coeficiente de difusão decresce significativamente com o aumento da cadeia carbônica, e por extrapolação estes resultados sugerem que muitos anos de tempo computacional seriam ser necessários para obterem-se resultados compatíveis aos experimentais para alcanos de cadeia longa. Portanto, com estes resultados preliminares, os cálculos dos coeficientes de difusão para moléculas orgânicas como tiofeno, tropolona, efedrina e outras moléculas quirais tornam-se inviáveis. Logo, serão enfocados os efeitos do confinamento espacial em zeólitas.

<sup>30</sup> June, R. L., Bell, A. T., Theodorou, D. N.; *J. Phys. Chem.*, **96**, 1051 (1992).

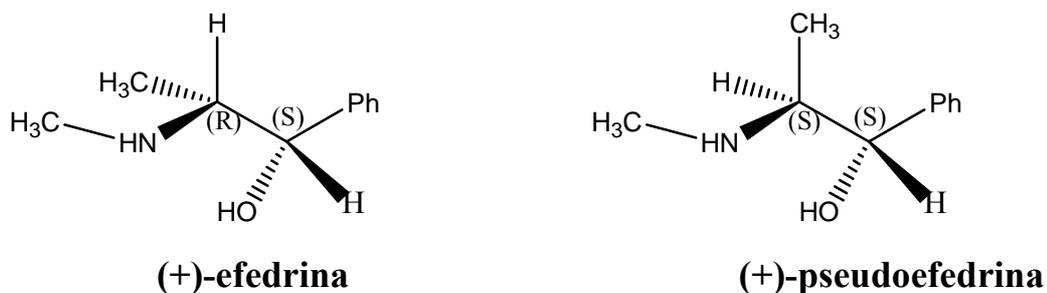
#### 4.2.2. Modelagem de Reações Quirais em Zeólitas

Uma das aplicações mais recentes de zeólitas é como meio confinado para reações com indução quiral. A zeólita L foi empregada para a simulação pois apresenta diâmetro de poros 7,1 Å<sup>31</sup>, semelhantes à um dos poros da faujasita, a qual foi empregada por Ramamurthy<sup>32</sup> na reação da tropolona com efedrina. A estrutura da zeólita L foi obtida através dos arquivos de exemplos do programa ChemDraw3.0.<sup>33</sup> No esquema 4.2 está descrito a reação de fotoeletrociclicização do *o*-(2-feniletil) tropolona.



Esquema 4.2 – Reação de fotoeletrociclicização do *o*-(2-etilfenil)-tropolona.

As interações entre as moléculas *o*-(2-etilfenil) tropolona (pró-quiral) e os indutores quirais a (+)-efedrina e (+)-pseudoefedrina (Esquema 4.3), foram simuladas com o método semi-empírico AM1. Os complexos formados entre molécula pró-quiral e o auxiliar quiral foram analisados em diferentes meios: fase gasosa (Figura 4.46), solvatado e no interior da cavidade da zeólita L.



Esquema 4.3 - Indutores quirais: (+)-efedrina e (+)-pseudoefedrina.

<sup>31</sup> Cheetham, A. K.; Gale, J. D.; *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, Londres (1991), p 64.

<sup>32</sup> Joy, A.; Uppili, S.; Netherton, M. R.; Scheffer, J. R.; Ramamurthy, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 728, (2000).

<sup>33</sup> ChemDraw3.0 – <http://www.camsoft.com>

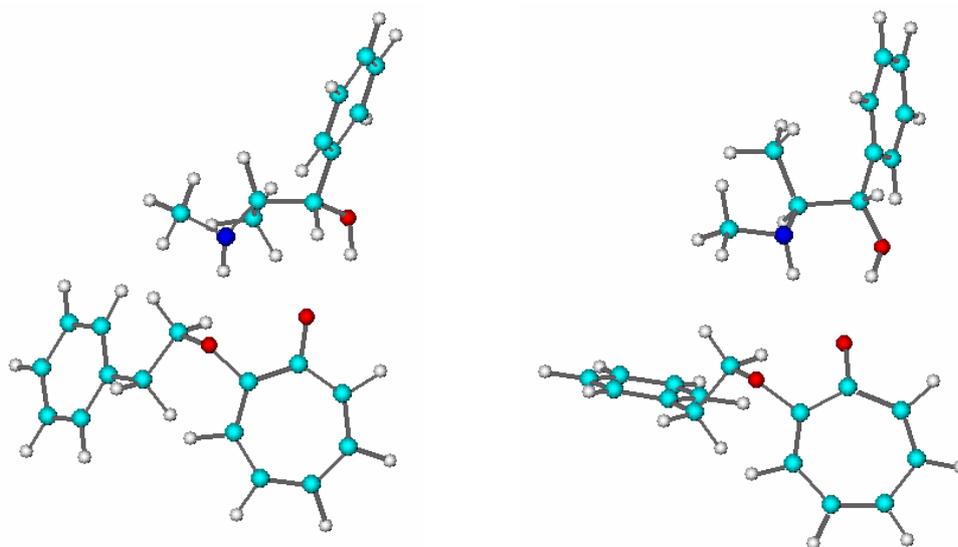


Figura 4.46 – Complexo formado entre *o*-(2-etilfenil)-tropolona e a (+)-efedrina (à direita) e a (+)-pseudoefedrina (à esquerda).

A geometria inicial do complexo foi ajustada de forma a favorecer a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos NH e OH da efedrina com os átomos de oxigênio da tropolona (Figura 4.47). Na Tabela 4.25 estão apresentados os resultados para as entalpias de formação ( $\Delta_f H$ ) obtidas para as moléculas isoladas, do complexo tropolona-efedrina, na presença de água (4 H<sub>2</sub>O) e inseridas na zeólita (L), com método AM1. A zeólita também é otimizada.

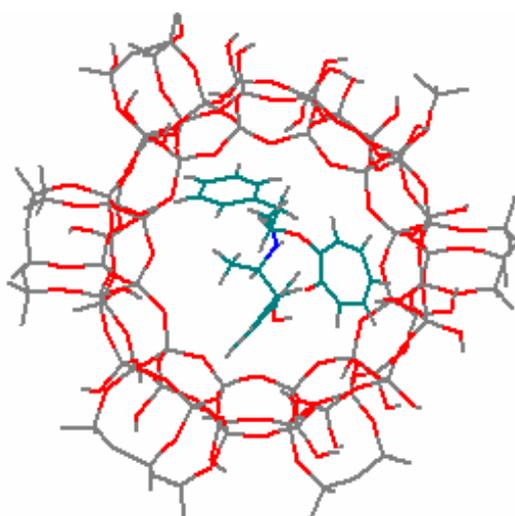


Figura 4.47 - Complexo entre tropolona e efedrina otimizado dentro de uma cavidade da zeólita L.

Tabela 4.25 – Entalpias de formação,  $\Delta_f H$  (kJ/mol), para as moléculas envolvidas na complexação da tropolona com a (+)-efedrina e com a (+)-pseudoefedrina, em fase gasosa, solvatado e no interior da uma cavidade da zeólita L.

Complexo	$\Delta_f H$	Complexo	$\Delta_f H$
<b>(+)-Efedrina</b>	<b>-129,8</b>	<b>Tropolona-(+)-pseudoefedrina/Zeólita L</b>	-38349,1
<b>(+)-Pseudoefedrina</b>	<b>-124,3</b>	<b>Tropolona-(+)-pseudoefedrina-4H<sub>2</sub>O/ Zeólita L</b>	-43945,5
<b>Tropolona</b>	<b>-0,50</b>	<b>Tropolona/Zeólita L</b>	-38448,2
<b>Tropolona-(+)-efedrina</b>	<b>-147,5</b>	<b>(+)-efedrina/ Zeólita L</b>	-40233,6
<b>Tropolona-(+)-Pseudoefedrina</b>	<b>-139,9</b>	<b>Zeólita L</b>	-43400,6
<b>Tropolona-(+)-efedrina/4H<sub>2</sub>O</b>	<b>-1272,4</b>	<b>Tropolona-(+)-efedrina/Zeólita L</b>	-38551,3
Tropolona-(+)-pseudoefedrina-4H <sub>2</sub> O	-1249,5	4 H <sub>2</sub> O	-1083,4

A interação entre a molécula pró-quiral e o auxiliar quiral pode ser analisada a partir dos resultados de entalpia de formação dos sistemas no vácuo e inseridos na zeólita, neste caso a distorção na densidade eletrônica e geometria serão discutidas.

A interação do complexo tropolona-efedrina no vácuo pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\Delta H = \Delta_f H(A - B) - (\Delta_f H(A) + \Delta_f H(B))$$

Tabela 4.26 – Resultados para  $\Delta H$  em kJ/mol do complexo tropolona-efedrina isolado.

Complexo	$\Delta H$ (kJ/mol)
Tropolona-(+)-efedrina	-17,3
Tropolona-(+)-pseudoefedrina	-15,0
Tropolona-(+)-efedrina/4H <sub>2</sub> O	-41,53
Tropolona-(+)-pseudoefedrina/4H <sub>2</sub> O	-26,35

De acordo com os resultados da Tabela 4.26 observa-se uma diferença energética das configurações dos complexos isolados tropolona-(+)-efedrina e tropolona-(+)-pseudofedrina de 2,3 kJ/mol, quando utilizada na estabilização do estado de transição pode causar excessos enantioméricos maiores que 70%. Quando estes complexos são hidratados com quatro moléculas de água, a estabilização aumenta (tro-(+)-pseudofedrina-4H<sub>2</sub>O). Contudo, a comparação entre as configurações RS (efedrina) e SS (pseudofedrina) hidratadas ainda não é possível de ser realizada, pois as estruturas de hidratação são muito diferentes.

Os efeitos do confinamento do complexo tropolona-efedrina dentro da zeólita L foi estabelecido, comparando-se as entalpias de formação. Inicialmente, determinaram-se as interações onde, o complexo A-B\* foi mantido na mesma geometria que foi otimizada dentro da zeólita (Tabela 4.27).

$$\Delta H = \Delta_f H(\text{Zeólita} \subset A - B) - \Delta_f H(\text{Zeólita}) - \Delta_f H(AB^*)$$

Tabela 4.27 – Resultados para  $\Delta H$  (kJ/mol) do complexo tropolona-efedrina em zeólita, com geometria fixa para o complexo.

Complexo	$\Delta H$	Complexo	$\Delta H$
Tropolona-EfedrinaRS	<b>+4522,4</b>	<b>Tro-efeRS-4H<sub>2</sub>O</b>	+4941,7
Tropolona-EfedrinaSS	+5047,6	Tro-efeSS-4H <sub>2</sub> O	+700,4

A interação do complexo tropolona-efedrina no na zeólita pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\Delta H = \Delta_f H(\text{Zeólita} \subset A - B) - \Delta_f H(\text{Zeólita}) - \Delta_f H(AB)$$

Cada complexo otimizado foi inserido na cavidade da zeólita L obtendo-se os valores descritos na Tabela 4.28.

Tabela 4.28. - Resultados para  $\Delta H$  em kJ/mol do complexo tropolona-efedrina em zeólita, com otimização de geometria para o complexo.

Complexo	$\Delta H$	Complexo	$\Delta H$
Tropolona-(+)-efedrina	<b>+4996,8</b>	<b>Tropolona-(+)efedrina-4H<sub>2</sub>O</b>	+4759,9
Tropolona-(+)-pseudofedrina	+5191,1	Tropolona-(+)-pseudofedrina-4H <sub>2</sub> O	+697,5

De acordo com os resultados das Tabelas 4.27 e 4.28 observam-se valores muito elevados para  $\Delta H$  evidenciando a existência de forças repulsivas entre as moléculas e a cavidade, como pode ser observado na Figura 4.46-a, que apresenta distância entre o carbono (tropolona) e o oxigênio (zeólita) de 1,9 Å. Na Figura 4.48-b pode-se notar o rompimento de uma ligação (Si-O) da zeólita que pode ser devido a estas forças repulsivas. Também, pode-se concluir com estes resultados que esta cavidade é demasiadamente pequena para conter moléculas de efedrina e tropolona. Mediante estes resultados resolveu-se estudar outra reação de fotoeletrociclicização em uma zeólita de poro maior, a zeólita Y.

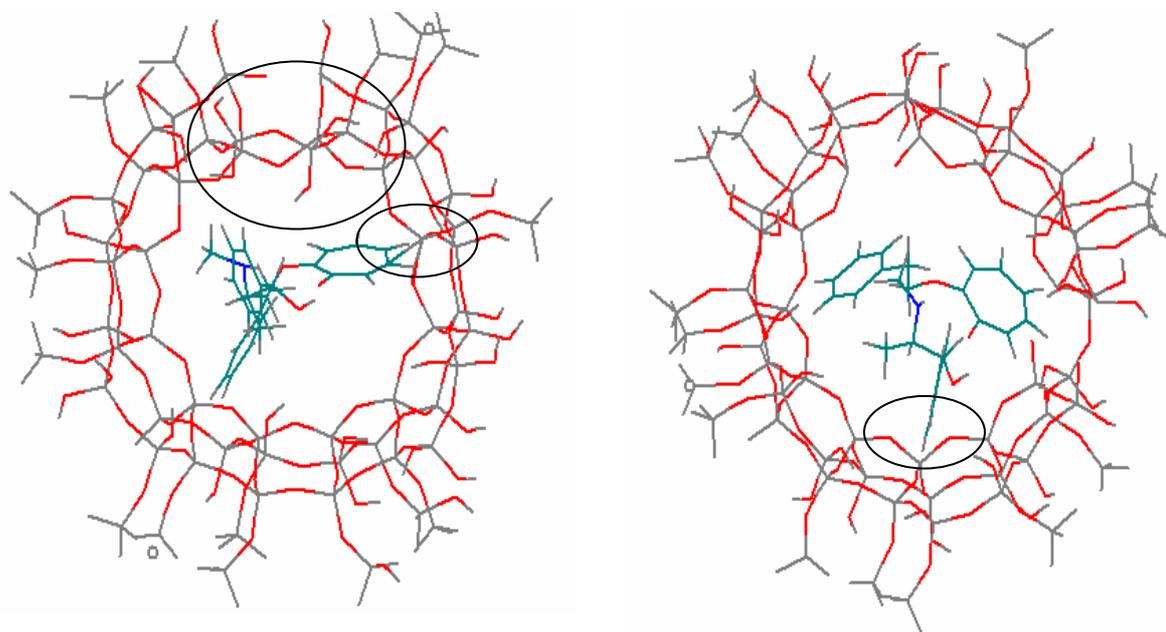
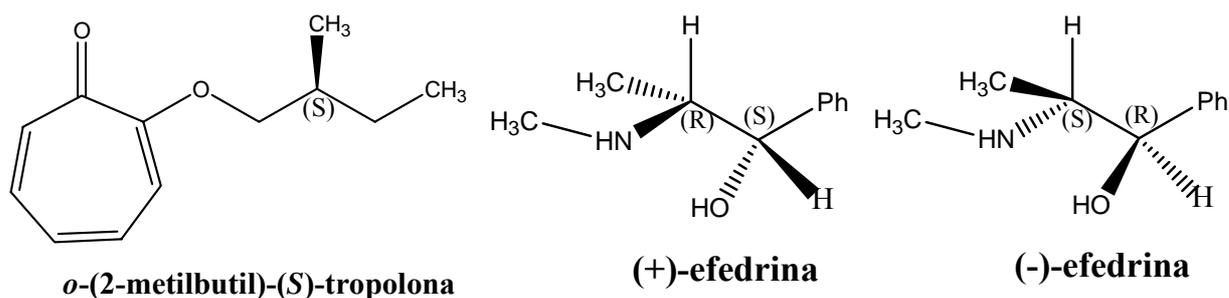


Figura 4.48 - Complexo tropolona-(+)-efedrina (à direita) e tropolona-(+)-pseudofedrina à esquerda dentro da cavidade da zeólita L.

#### 4.2.2.1. Modelagem de Reações Quirais em zeólita Y

Ramammurthy e colaboradores<sup>34</sup> desenvolveram uma série de fotorreações assimétricas em zeólita com vários tipos de indutores e auxiliares quirais. Também, avaliaram o efeito do confinamento e da presença de cátions e água nas zeólitas. A zeólita empregada neste estudo foi a zeólita Y, comercial, que é um material de baixo custo, e apresenta supercavidades com até 13 Å de diâmetro interconectadas por poros com cerca de 8 Å de diâmetro. Devido à diferença de carga entre os tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , a rede de cargas da zeólita contendo alumínio será negativa que então balanceada por cátions. A reação de fotoeletrociclização do *o*-(2-metilbutil)-(*S*)-tropolona apresenta excesso enantiomérico de 90% quando em NaY e na presença do indutor quiral (-)-efedrina (Esquema 4.4), e de 70% quando se muda o indutor para a (+)-efedrina. Vale destacar que na ausência de zeólita, a mesma reação não apresenta excesso enantiomérico.



Esquema 4.4 – Molécula pró-quiral: tropolona e indutores quirais: (+)-efedrina e (-)-efedrina

A fim de explicar os fenômenos envolvidos na reação assimétrica em espaços confinados, realizou-se a modelagem reação de complexação da tropolona-efedrina em fase gasosa e dentro de uma cavidade da zeólita Y (silicalito) ilustrada na Figura 4.49-A. Também foi avaliada a influência do cátion sódio, com a inclusão deste no complexo em fase gasosa, e dentro da cavidade zeólita NaY (alumino-silicato) ilustrada na Figura 4.49-B. Escolheu-se uma super cavidade da zeólita Y<sup>35</sup> com diâmetro médio de 13 Å, onde a estrutura inicial era formada apenas por  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e foi modificada com a troca de átomos de Si por Al tendo a carga compensada com átomos de Na e as valência(s) dos átomos de Si completada(s) com átomos de hidrogênio. A estrutura escolhida para representar a zeólita NaY na modelagem das

<sup>34</sup> Sivagaru, J.; Nataraja, A.; Kaanumalle, L.; Shaialaja, J.; Uppili, S.; Joy, A.; Ramammurthy, V.; *Acc. Chem. Res.*, **36**, 509 (2003).

<sup>35</sup> Estrutura fornecida pelo Prof. Claudio Mota – IQ-UFRJ.

reação de fotoeletrociclização possui a seguinte fórmula molecular  $\text{Si}_{45}\text{Al}_1\text{O}_{69}\text{H}_{46}\text{Na}_1$  (Figura 4.49-B).

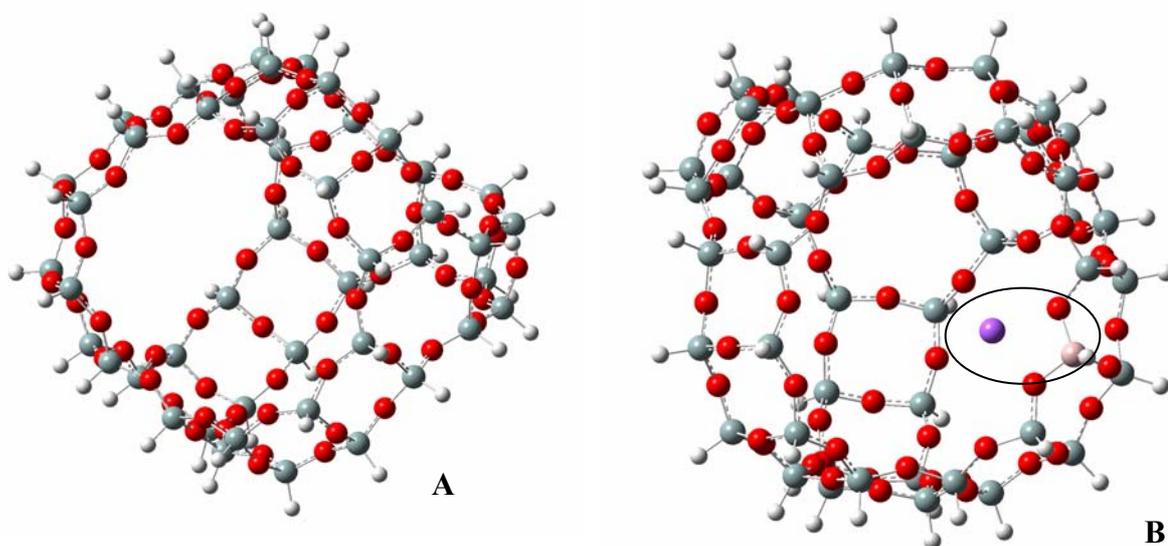


Figura 4.49 – Estrutura da cavidade de zeólita Y (A) e da NaY (B) em destaque o átomo de alumínio, que foi trocado por um átomo de silício, e o cátion sódio que neutraliza a carga da zeólita.

Os cálculos foram realizados com o método semi-empírico AM1 e posteriormente aplicado o método ONIOM com duas camadas. A camada de maior nível formada pelo complexo tropolona-efedrina (Figura 4.50) foi tratada com os métodos HF ou DFT incluindo o átomo de sódio que faz parte da complexação e a cavidade da zeólita foi descrita por método AM1, como nível mais baixo.

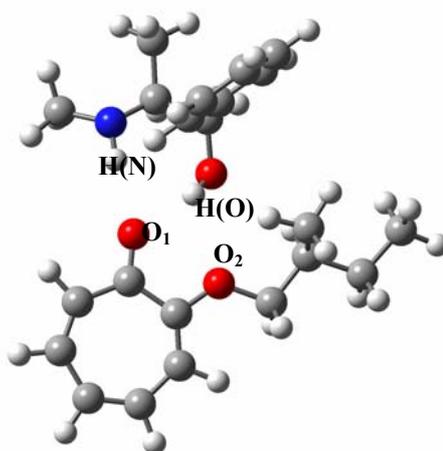


Figura 4.50 – Complexo tropolona(-)-efedrina com legenda para os átomos que formam ligações de hidrogênio.

Os resultados para a variação das entalpias de formação obtidos com o método semi-empírico AM1 dos complexos em fase gasosa (vácuo) e dos complexos na cavidade zeolítica, estão apresentados na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 - Entalpias de formação  $\Delta_f H$  (kJ/mol) das espécies envolvidas na complexação da tropolona em zeólita Y e NaY na presença de efedrina. Método AM1.

Moléculas em fase Gasosa	$\Delta_f H$	Moléculas em Zeólita	$\Delta_f H$
(-)-efedrina	<b>-129,6</b>	<b>Cavidade Y</b>	-24822,6
(+)-efedrina	<b>-143,4</b>	<b>(-)-efedrina/Y</b>	-24943,7
Tropolona	<b>-190,2</b>	<b>(+)-efedrina/Y</b>	-24956,5
Tropolona(-)-efedrina	<b>-264,3</b>	<b>Tropolona(-)-efedrina/Y</b>	-25138,0
		Tropolona(+)-efedrina/Y	-25128,7

A estabilidade das moléculas na cavidade zeolítica pode ser determinada pelo cálculo da variação da entalpia de reação de confinamento isto é:

$$\Delta H = \Delta_f H(\text{Zeólita} \subset A) - \Delta_f H(\text{Zeólita}) - \Delta_f H(A)$$

As moléculas (-)-efedrina, (+)-efedrina apresentaram o  $\Delta H$  de +8,5 e +9,5 kJ/mol, respectivamente, demonstrando a instabilidade de manter estas moléculas dentro da cavidade.

A estabilidade do confinamento do complexo foi determinada da mesma forma, isto é:

$$\Delta H = \Delta_f H(\text{Zeólita} \subset A - B) - \Delta_f H(\text{Zeólita}) - \Delta_f H(A - B)$$

Obteve-se valores para o de  $\Delta H$  +4,4 e +27,6 kJ/mol para os complexos com Y-tropolona(-)-efedrina e Y-tropolona(+)-efedrina, respectivamente. Os complexos também apresentaram instabilidade quando inseridos nas cavidades zeolíticas.

As razões para estas instabilidades no confinamento destas moléculas em zeólita Y talvez sejam devidas às dificuldades do método AM1 em descrever as ligações de hidrogênio, bem como, em superestimar as repulsões às distâncias de van der Waals.

O rendimento enantiométrico da reação assimétrica está relacionado à estrutura do complexo formado, portanto, as ligações de hidrogênio desempenham papel importante. Os resultados com método AM1 apresentaram erro na previsão de tais ligações. A estrutura da zeólita foi bem reproduzida, no entanto em relação à estrutura do complexo, o anel da tropolona não foi mantido no plano (Figura 4.51). A instabilidade das moléculas dentro da cavidade, bem como os problemas na descrição das ligações de hidrogênio (Tabela 4.30), levaram à escolha de uma nova metodologia para tratar estes sistemas.

Tabela 4.30 - Distâncias das ligações de hidrogênio entre a tropolona e (-)-efedrina em fase gasosa (vácuo) e numa cavidade da zeólita Y.

Distâncias das ligações de hidrogênio (Å)	Fase gasosa	Zeólita Y
H(N)—O <sub>1</sub>	2,5	4,1
H(N)-O <sub>2</sub>	4,4	5,6
H(O)—O <sub>1</sub>	2,3	2,3
H(O)-O <sub>2</sub>	2,5	2,6

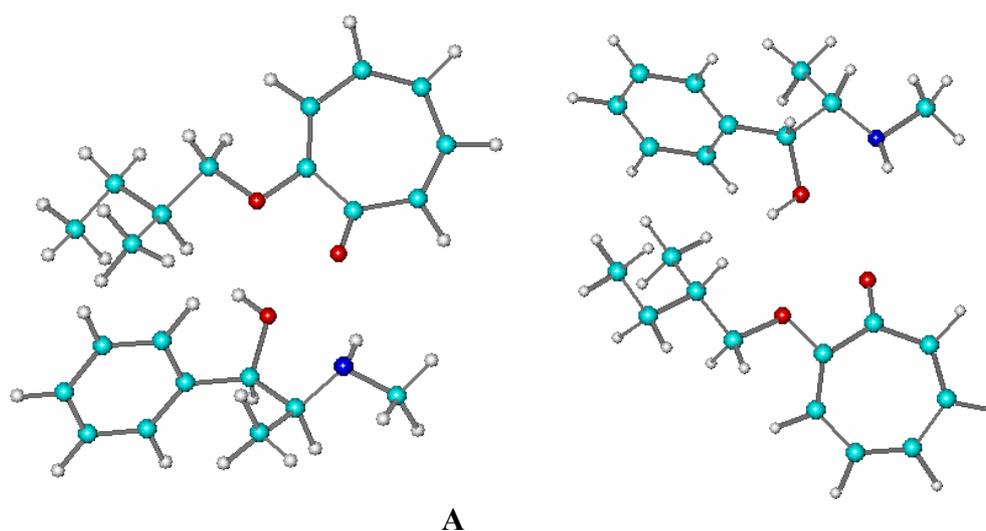


Figura 4.51 - Estrutura do complexo tropolona-(-)-efedrina inicial (A) e após otimização (B) com o método AM1.

Estudaram-se várias possibilidades para descrever este sistema utilizando os programas PQS 2.5, Gaussian 98 e Gaussian 03. Os resultados com o método ONIOM do programa PQS com duas camadas estão apresentados na Tabela 4.31. Estes resultados são para apenas um tipo de complexo formado com o indutor quiral a (-)-efedrina. O nível “High” está representado pelo complexo, e o nível “LOW” representa toda estrutura cavidade da zeólita Y + complexo, sendo calculado com o método AM1.

Tabela 4.31 - Distâncias das ligações de hidrogênio (Å) para complexo *o*-(2-metilbutil)-(*S*)-troplona com (-)-efedrina em cavidade da zeólita Y com diferentes níveis High:Low implementados no programa PQS.

	<b>AM1:HF/6-31G**</b>	<b>STO3G:AM1</b>	<b>HF/6-31G**:<b>AM1</b></b>	<b>HF/631+G**:<b>AM1</b></b>
H(N)-O1	<b>1,7</b>	<b>3,3</b>	<b>2,3</b>	2,45
H(O)-O1	<b>2,0</b>	<b>3,1</b>	<b>2,3,</b>	2,5
H(O)-O2	1,7	2,4	2,3	2,4

Nota-se dos resultados da Tabela 4.31 que o sistema descrito por AM1:HF/6-31G\*\*, isto é o complexo sendo tratado com o método AM1, apresenta resultado para distâncias das ligações de hidrogênio menores que os resultados obtidos com o tratamento inverso, HF6-31G\*\*:**AM1**, complexo tratado com o método *ab initio*. Cabe mencionar que não encontramos possibilidade de descrever os átomos de sódio, para avaliar o efeito do cátion Na<sup>+</sup>, com o método AM1 com o programa PQS. Com isto, passamos a utilizar o programa Gaussian 98, e posteriormente o programa Gaussian 03.

Inicialmente, estudou-se a zeólita Y (silicalito) contendo o complexo troplona(-)-efedrina com o método ONIOM (HF/6-31G\*\*:**AM1**). Pode-se ver na Tabela 4.32 que as distâncias para as prováveis ligações de hidrogênio ainda não foram satisfatórias, decidiu-se testar o método ONIOM(B3LYP/6-31G\*\*:**AM1**) que forneceu resultados melhores para as distâncias de ligações de hidrogênio, o que motivou a continuar a análise, tentando agora incluir o átomo de sódio na complexação.

Tabela 4.32 - Distâncias das ligações de hidrogênio para o complexo *o*-(2-metilbutil)-(S)-tropolona com (-)-efedrina em cavidade da zeólita Y com diferentes níveis High:Low implementados no com programa Gaussian 98.

	HF/6-31G**.:AM1	B3LYP/6-31G**.:AM1
H(N)-O1 (Å)	2,32	2,14
H(O)-O1 (Å)	2,19	2,35
H(O)-O2 (Å)	2,44	1,97

A cavidade zeolítica foi modificada trocando-se alguns átomos de Si por Al. A zeólita estudada experimentalmente foi a NaY com razão Si/Al=2,4, a cavidade modelada tinha a seguinte composição  $\text{Si}_{46}\text{O}_{69}\text{H}_{46}$ , portanto, para modelar uma cavidade com a mesma razão Si/Al, modificou-se a cavidade inicial substituindo 14 átomos de silício por Al, e a mesma quantidade de Na, para compensar a carga, tendo-se então a seguinte composição  $\text{Si}_{32}\text{Al}_{14}\text{O}_{69}\text{H}_{46}\text{Na}_{14}$ . Esta estrutura foi otimizada com o método AM1 utilizando o modelo sparkle para descrever os íons  $\text{Na}^+$ . No entanto, quando as moléculas que formam o complexo, foram inseridas na cavidade e a geometria otimizada, o sistema não convergiu. Na realidade, poucos íons  $\text{Na}^+$  participam da complexação dessa forma, outros sistemas foram modelados e decidiu-se pelo modelo  $\text{Si}_{45}\text{Al}_1\text{O}_{69}\text{H}_{46}\text{Na}_1$ , devido à sua simplicidade, mas realismo na descrição das interações mais importantes na formação do complexo.

Outros problemas surgiram pelo fato do programa Gaussian 98 mistura os parâmetros do método MNDO (Na e Al) e com os do método AM1. Este problema foi solucionado com o uso do Gaussian 03, já que o método AM1 está atualizado para os átomos de interesse. Também, a fim de melhor descrever as ligações de hidrogênio utilizou-se o método híbrido DFT PBE1/6-31G\*\* para o nível *high* do ONIOM. Todos os resultados apresentados a seguir são referentes ao método ONIOM (PBE1PBE/6-31G\*\*.:AM1) para os sistemas envolvendo as cavidades zeolíticas e PBE1PBE/6-31G\*\* para os complexos em fase gasosa.

A Tabela 4.33 apresenta as distâncias das ligações de hidrogênio entre a tropolona e efedrina em fase gasosa complexadas ou não com o cátion sódio, bem como destes complexos na cavidade da zeólita Y e NaY, como ilustrada na Figura 4.52.

Tabela 4.33 - Distâncias das ligações de hidrogênio (Å) para o complexos em fase gasosa e com na presença do cátion Na<sup>+</sup> e nas cavidades Y e NaY.<sup>a)</sup>

	Complexo Fase Gasosa		Complexo com Na <sup>+</sup> Fase Gasosa		Complexo na cavidade Y		Complexo na cavidade NaY	
	Trop-(+)efe	Trop-(-)efe	Trop-(+)efe	Trop-(-)efe	Trop-(+)efe	Trop-(-)efe	Trop-(+)efe	Trop-(-)efe
H(N)-O <sub>1</sub>	2,23	2,19	4,32	4,25	2,16	2,27	2,24	3,20
H(N)-O <sub>2</sub>	2,54	4,17	4,96	5,53	2,51	4,28	2,40	5,32
H(O)-O <sub>1</sub>	1,88	1,95	6,56	4,55	1,87	1,89	2,01	4,31
H(O)-O <sub>2</sub>	3,49	2,42	6,86	4,53	3,46	2,44	3,39	5,43

<sup>a)</sup> Ver figura 4.50 para a numeração dos átomos.

Os complexos tropolona-efedrina apresentam aumento nas distâncias das ligações de hidrogênio quando o cátion sódio faz parte da complexação, em fase gasosa. Contudo na cavidade da zeólita NaY o íon Na<sup>+</sup> favorece a formação das ligações de hidrogênio para o complexo tropolona-(+)efedrina, mas não no caso do complexo tropolona-(-)efedrina.

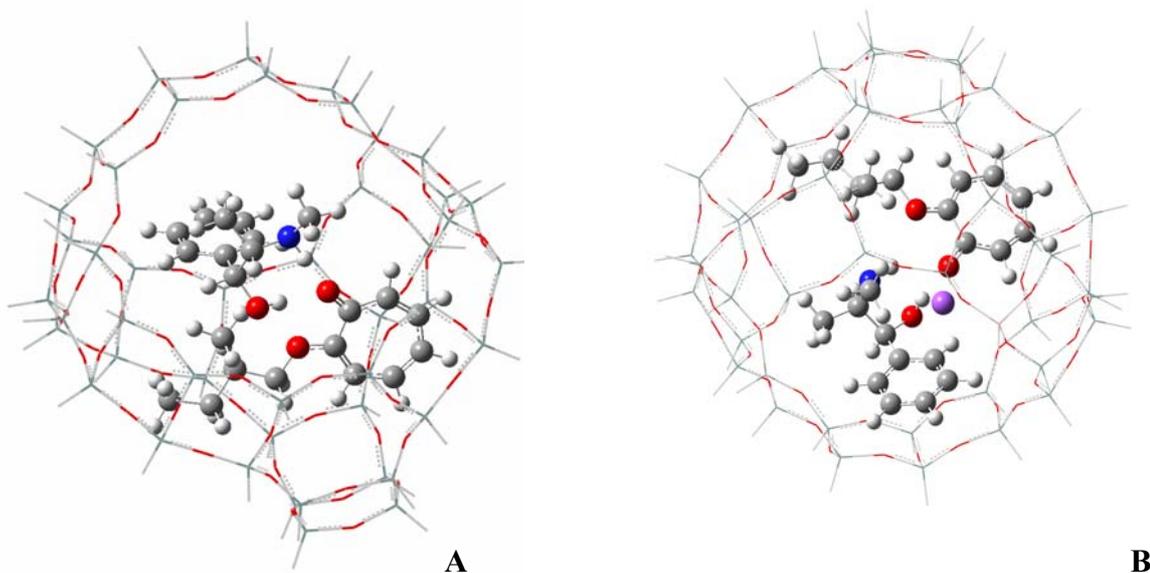


Figura 4.52 – Estruturas do complexo tropolona-(-)-efedrina na cavidade Y (A) e NaY (B).

Os resultados obtidos para as energias totais das espécies envolvidas na reação de complexação da tropolona com a (-)-efedrina e (+)-efedrina em fase gasosa e nas cavidades das zeólitas Y e NaY estão apresentados na Tabela 4.34.

Tabela 4.34 – Energia (kJ/mol) para as espécies envolvidas na complexação da tropolona-efedrina em fase gasosa (vácuo) e nas cavidades das zeólitas Y e NaY.

<b>Espécie</b>	<b>E (Fase Gasosa)</b>	<b>E (cavidade Y)</b>	<b>E (cavidade NaY)</b>
Tropolona	<b>-1618655,4</b>	<b>-1645464,3</b>	-2071296,2
(-)-efedrina	<b>-1363631,6</b>	<b>-1390437,0</b>	-1816273,3
(+)-efedrina	<b>-1363606,4</b>	<b>-1390414,8</b>	-1816278,7
Na <sup>+</sup>	<b>-425179,8</b>		
Tropolona-(+)efedrina	<b>-2982315,6</b>	<b>-3009109,0</b>	-3434965,6
Tropolona-(-)efedrina	<b>-2982329,2</b>	<b>-3009121,9</b>	
Tropolona-(+)efedrina/Na <sup>+</sup>	<b>-3407805,1</b>		-3434965,6
Tropolona-(-)efedrina/Na <sup>+</sup>	<b>-3407822,056</b>		-3434996,4
Cavidade Y		<b>-26812,9</b>	
Cavidade NaY			-452384,8

As energias de interação ( $\Delta E$ ) da tropolona, (-)-efedrina e (+)-efedrina com a cavidade da zeólita Y e NaY, isto é,  $\Delta E = E(\text{Zeólita} \subset A) - E(A) - E(\text{Zeólita})$  estão apresentadas na Tabela 4.35. Os resultados para energia de interação na cavidade NaY mostram a forte influência do cátion sódio na estabilização das moléculas dentro da cavidade. Apresentando certa instabilidade, energia de interação positiva, quando na ausência do íon.

Tabela 4.35 – Energia de interação (kJ/mol) das espécies envolvidas na complexação com cavidades das zeólita Y e NaY.

	$\Delta E$ (Cavidade Y)	$\Delta E$ (Cavidade NaY)
Tropolona	4,0	-256,0
(-)-efedrina	7,5	-256,9
(+)-efedrina	4,5	-287,6

As energias de complexação em fase gasosa na ausência de Na<sup>+</sup> foram calculadas como:

$$\Delta_r E_{\pm} = E(\text{Tropolona-(}\pm\text{)-efedrina}) - E(\text{Tropolona}) - E(\text{(}\pm\text{)-efedrina})$$

e na presença de Na<sup>+</sup>:

$$\Delta_r E_{\pm} = E(\text{Tropolona-(}\pm\text{)-efedrina-Na}^+) - E(\text{Tropolona}) - E(\text{(}\pm\text{)-efedrina}) - E(\text{Na}^+).$$

Estas mesmas energias foram calculadas nas cavidades das zeólitas Y e NaY como,

$$\Delta_r E_{\pm} = E(\text{Tropolona-(}\pm\text{)-efedrina-Zeólita Y}) - E(\text{Tropolona}) - E(\text{(}\pm\text{)-efedrina}) - E(\text{Zeólita Y}),$$

e

$$\Delta_r E_{\pm} = E(\text{Tropolona-(}\pm\text{)-efedrina-Zeo NaY}) - E(\text{Tropolona}) - E(\text{(}\pm\text{)-efedrina}) - E(\text{ZeoNaY}),$$

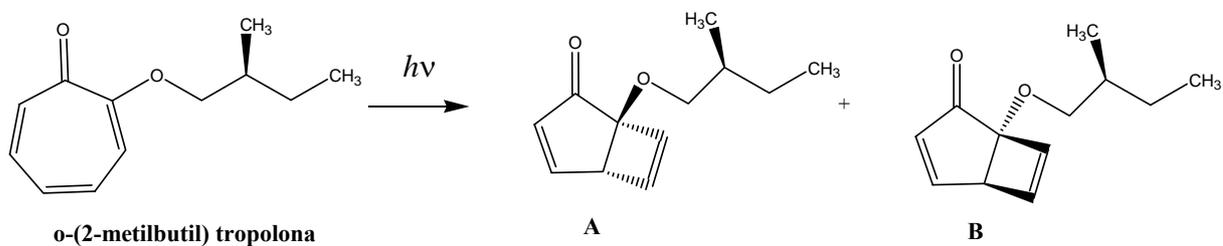
e os seus valores estão apresentados na Tabela 4.36.

Estes resultados indicam que todos os modelos predizem o complexo tropolona-(+)-efedrina é mais estável que o complexo tropolona-(-)-efedrina, exceto quando os complexos estão inseridos na cavidade NaY. Nesta cavidade tem-se maior estabilidade na formação do complexo tropolona-(-)-efedrina. Esta tendência está em concordância com os dados experimentais<sup>34</sup> que apresentam resultados para excesso enantioméricos de 90% e 70% quando o complexo é formado com a (-)-efedrina e (+)-efedrina, respectivamente, na zeólita NaY. É interessante notar que estes resultados não podem ser explicados pelas mudanças nas ligações de hidrogênio nos complexos tropolona-(-)-efedrina e tropolona-(+)-efedrina, apresentadas na Tabela 4.33. De fato, a presença do íon Na<sup>+</sup> é o principal fator determinante na estabilização destas espécies e dos complexos dentro da cavidade zeolítica, exercendo um papel fundamental na indução enantiomérica.

Tabela 4.36 – Energias de complexação,  $\Delta_r E$  (kJ/mol), em fase gasosa, na presença de Na<sup>+</sup> e nas cavidades das zeólitas Y e NaY.

	Fase gasosa	Fase gasosa/Na <sup>+</sup>	Cavidade Y	Cavidade NaY
Tropolona-(+)efedrina	-53,8	-363,5	-34,3	-319,1
Tropolona-(-)efedrina	-42,0	-355,2	-22,0	-324,6

O esquema 4.5 ilustra a reação de fotoeletrociclização da *o*-(2-metilbutil)-tropolona formando os isômeros (1*S*, 5*R*) e (1*R*, 5*S*)-1-(2-metil-butoxi)-biciclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-one **A** e **B**, respectivamente.



Esquema 4.5 – Reação de fotoeletrociclização da *o*-(2-metilbutil)-tropolona.

A análise das estruturas otimizadas dentro da cavidade da zeólita NaY para os complexos pode fornecer uma previsão dos produtos formados A ou B de acordo com o indutor quiral. A Figura 4.53 ilustra as estruturas dos complexos tropolona-(-)-efedrina e tropolona-(+)-efedrina na cavidade da zeólita NaY. Para melhor visualização foi omitida a estrutura da zeólita.

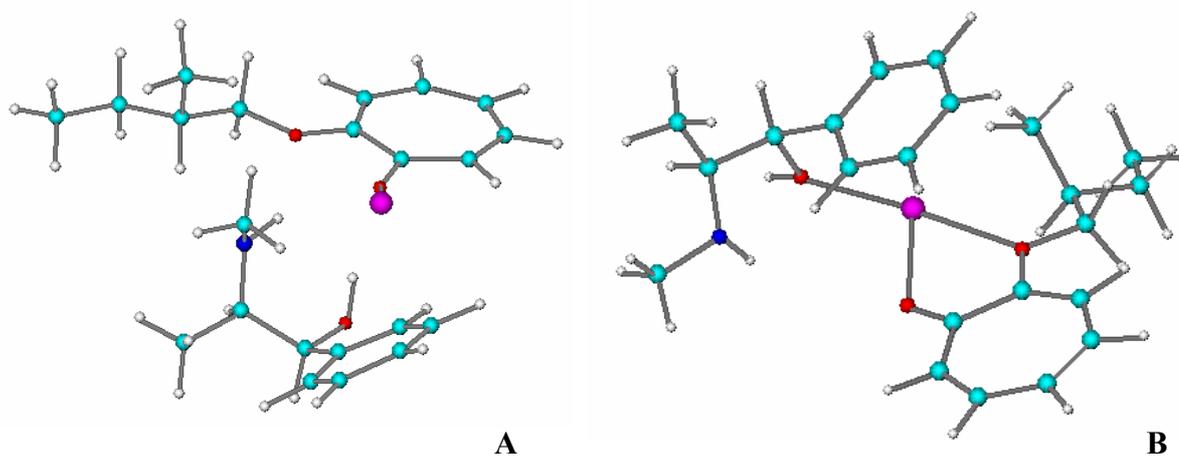


Figura 4.53 – Estrutura dos complexos otimizados na cavidade da zeólita NaY (A) tropolona-(+)-efedrina e (B) tropolona-(-)-efedrina.

O complexo formado entre a tropolona e a (-)-efedrina tem maior probabilidade de formar o produto **B**, como ilustrado na Figura 4.54.

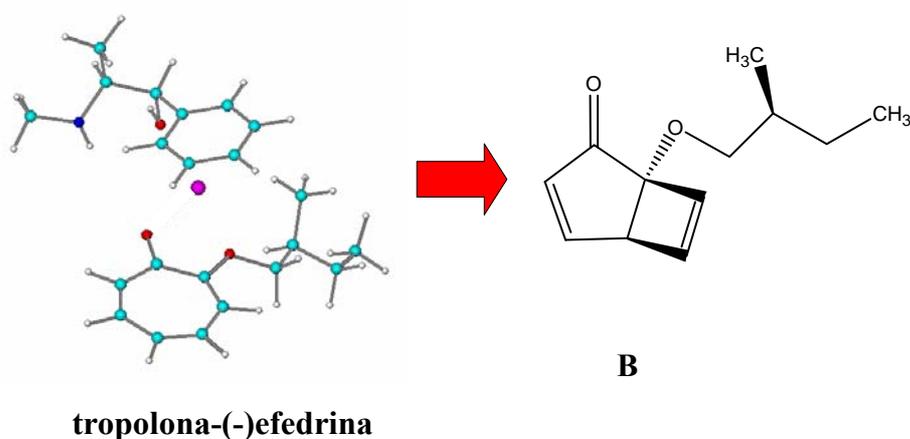


Figura 4.54 – Estrutura do complexo tropolona-(-)-efedrina e a previsão do produto formado.

Esta previsão pode ser explicada pelo movimento disrotatório para o fechamento do anel como ilustrado na Figura 4.55. Uma possibilidade é o ataque dos elétrons ao carbono ( $sp^2$ ) por cima do plano (seta vermelha), desta forma o oxigênio (éter) é levado para baixo do plano do anel da tropolona e assim não ocorre impedimento estérico entre o grupo 2-metil-butil e a efedrina. O movimento oposto é menos provável (seta azul), pois ocorreria um impedimento estérico do grupo 2-metil-butil com a (-)-efedrina.

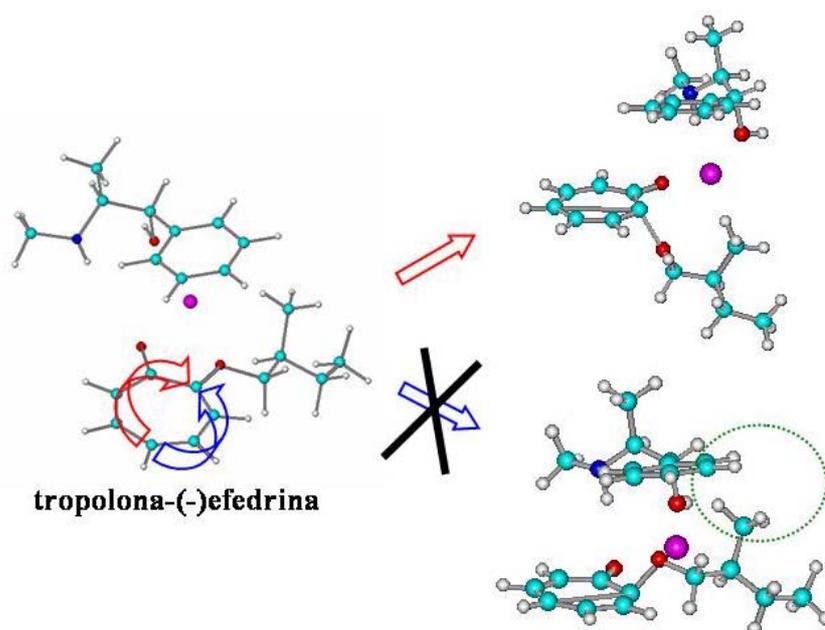


Figura 4.55 – Esquema proposto para previsão da enantiosseletividade do complexo tropolona-(-)-efedrina em cavidade NaY.

O produto **A** deve ser formado a partir do complexo da tropolona e a (+)-efedrina, neste caso, o movimento mais provável (seta azul) leva o grupo *o*-(2-metilbutil) para cima do plano, portanto, mais afastado da efedrina sem empedimento estérico (Figura 4.56).

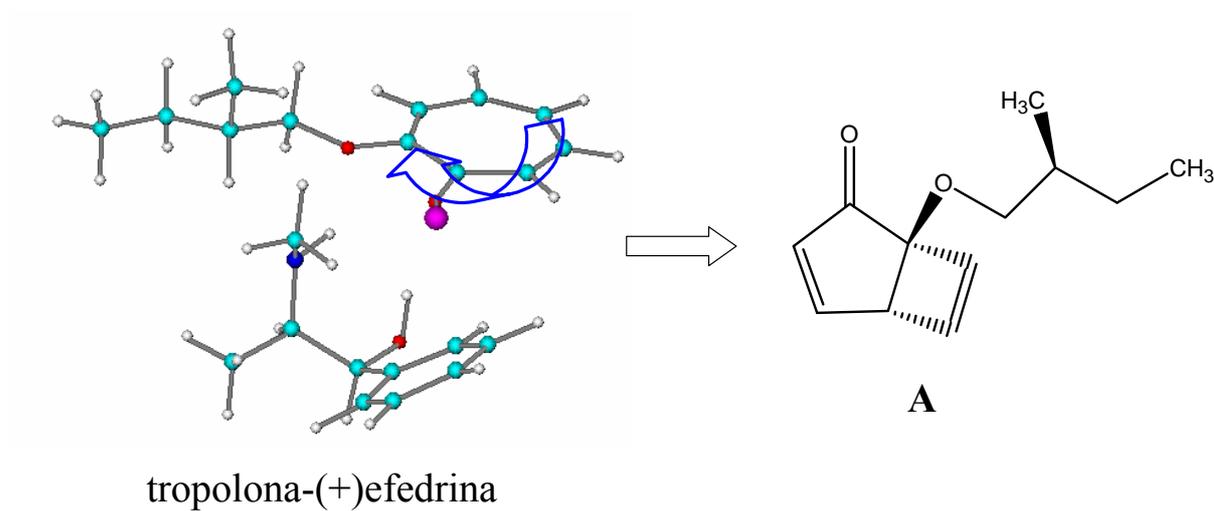


Figura 4.56 – Estrutura do complexo tropolona-(+)-efedrina e a previsão do produto formado.

# Capítulo 5

## Conclusões e Perspectivas

### 5.1. Conclusões gerais

A utilização de métodos de química computacional possibilitou uma avaliação dos materiais porosos MOF's e zeólitas como ambientes modificadores de processos químicos. Os métodos semi-empíricos apresentaram resultados consistentes e, de forma geral, podem ser aplicados para uma avaliação prévia do sistema de interesse, ou seja, se o modelo reacional é satisfatório para a cavidade analisada. Desta forma, tem-se uma grande economia de tempo computacional, e caso o modelo seja validado, pode-se utilizar outros métodos com nível de teoria mais específico ao sistema de interesse. O método AM1 apresentou bons resultados na reprodução das estruturas das IRMOF's, e apesar de apresentar alguns problemas para a análise conformacional, como o que se objetivou foi uma comparação das tendências e seqüências relativas dos confôrmeros, acredita-se que os efeitos do confinamento espacial das IRMOF's foram calculados de forma confiável. Para tratar as interações intermoleculares das moléculas adsorvidas nos materiais investigados, concluímos ser o método híbrido ONIOM em duas camadas (*ab initio* ou DFT:semi-empírico) o mais adequado.

Uma cavidade da MOF, ou seja, uma cela unitária, representa satisfatoriamente o sistema expandido, pois o mesmo é simétrico. Entretanto, as zeólitas são formadas por cavidades distintas conectadas por canais, além do mais, de acordo com a relação Si/Al, têm-se uma grande variedade de sítios distribuídos pelos seus poros, portanto, a representação de uma cavidade, muitas vezes é uma aproximação dentro de uma gama de possibilidades que podem ocorrer nestes sistemas. Desta forma, comparando os dois materiais do ponto de vista computacional, as MOF's apresentam melhor reprodutibilidade, além da facilidade de funcionalização e racionalização, o que permite a previsão e proposição de novas estruturas.

### 5.1.1. Redes Híbridas Metal-Orgânicas (MOF's)

Os métodos semiempíricos AM1 e PM3 são apropriados para fornecer uma descrição (semi-)quantitativa da estrutura molecular das MOF's iso-reticulares (IRMOF's) baseadas nas unidades secundárias de construção (SBU's):  $Zn_4O(RCOO)_6$ . Os métodos *ab initio* (Hartree-Fock) e híbridos-DFT (B3LYP) apresentaram melhores resultados quantitativos. Foi demonstrado que os efeitos de correlação eletrônica e da inclusão de funções de polarização no conjunto de base não são significantes para uma descrição adequada das estruturas das IRMOF's. As frequências vibracionais e intensidades associadas com os modos normais localizados na unidade  $Zn_4O(COO)_6$  foram descritos satisfatoriamente pelos métodos semiempíricos, incluindo o estiramento assimétrico do  $Zn_4O$ . O método ONIOM (HF/6-31G:PM3 ou AM1) ou de mais alto nível parece ser a escolha adequada para descrever a estrutura molecular, bem como as interações das moléculas dentro das cavidades com a parte orgânica que formam as arestas das cavidades das IRMOF's.

Os resultados obtidos para reações uni- e bimoleculares em cavidades de IRMOF's indicaram que a variação da hidrofobicidade de grupos como  $-CH_2OH$  e  $-CH_2NH_2$  na IRMOF não foi suficiente para promover efeitos significativos nas energias de ativação das reações de Ene (eteno + propeno), de Diels-Alder (eteno + 1,3-butadieno) e de Claisen (alil-vinil-éter). Isto pode ser explicado pelo grande volume livre da cavidade comparado as dimensões das moléculas. Esta explicação fica reforçada quando se aumenta o tamanho das moléculas, como por exemplo, no rearranjo do clorismato em IRMOF's. As espécies envolvidas no processo (clorismato, estado de transição e prefenato) se ajustam à cavidade de tal maneira que formam várias ligações de hidrogênio com os grupos funcionais ( $-CH_2OH$  e  $-CH_2NH_2$ ), o que leva a variações significativas nas entalpias de reação e de ativação.

Os espaços confinadores das cavidades das novas IRMOF-fen, isto é, IRMOF's com a parte orgânica: 2,7-dicarboxilato fenantreno, têm efeitos significativos sobre a população conformacional do dipeptídeo *ciclo*-[(S)-Phe-(S)-His- $H^+$ ], quando comparados aos confôrmeros em fase gasosa ou em solução aquosa. Em fase gasosa não ocorre seletividade, pois a diferença de energias entre os confôrmeros é pequena. Já em água, estas populações são alteradas, mas não tanto quanto nas cavidades das IRMOF's, que podem não apenas alterar as populações dos confôrmeros, mas também selecionar um confôrmero específico de acordo com ambiente químico gerado no interior de suas cavidades.

Os efeitos do confinamento espacial da IRMOF-fen na formação do complexo *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] e benzaldeído foram descritos adequadamente com o método ONIOM, que confirmou a formação do complexo, bem como a estabilização da estrutura do *ciclo*-[(*S*)-Phe-(*S*)-His-H<sup>+</sup>] na conformação (g<sup>+</sup>, 50), adequada para a formação do complexo.

### 5.1.2. Zeólitas

Cálculos das cargas atômicas da molécula de tiofeno mostraram que os efeitos de correlação eletrônica não são muitos significativos, exceto para o átomo de enxofre, cuja carga variou de 0,0047 até 0,014 quando calculada com os métodos RHF/6-31G\* e CCSD/6-31G\*, respectivamente. As funções de distribuição radial do tiofeno numa cavidade da ZSM-5 são pouco sensíveis às variações das cargas, exceto para o par S-O, o qual apresenta uma diminuição no segundo máximo quando calculado com as cargas OPLS.

A modelagem da complexação da *o*-(2-feniletil)-tropolona com o indutor quiral (-)-efedrina e (+)-efedrina foi realizada em fase gasosa e na cavidade da zeólita tipo L com o método AM1. Conclui-se que a cavidade é muito pequena para conter as moléculas ou os complexos formados. Os efeitos do confinamento foram bem representados pela modelagem da complexação da *o*-(2-metilbutil)-(*S*)-tropolona com os mesmos indutores quirais dentro das zeólitas Y e NaY. O método ONIOM (PBE1PBE/6-31G\*\*:*AM1*) foi o mais adequado para descrever o complexo dentro da cavidade zeolítica. O complexo tropolona-(-)-efedrina é o mais estável dentro da cavidade da zeólita NaY, refletindo qualitativamente a mesma tendência dos resultados experimentais, que apresentam este complexo como responsável pelo maior excesso enantiomérico. Os efeitos do cátion Na<sup>+</sup> nesta complexação foram determinantes na estabilização das espécies envolvidas. As estruturas otimizadas dentro da zeólita NaY possibilitaram a previsão dos produtos da fotoeletrociclicização da tropolona para cada indutor quiral. O complexo formado entre a tropolona e a (+)-efedrina tem maior probabilidade de formar o produto (1*S*, 5*R*)-1-(2-metil-butoxi)-biciclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-one, enquanto que a (-)-efedrina induz a formação do isômero (1*R*, 5*S*)-1-(2-metil-butoxi)-biciclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-one.

## 5.2 Perspectivas

Dentre a gama de possibilidades para continuidade deste trabalho, gostaria de enfatizar as perspectivas mais diretamente relacionadas:

- Utilizar a metodologia ONIOM (PBE1PBE:AM1) para a IRMOF-4CH<sub>2</sub>OH ou outras IRMOF's especialmente desenvolvidas para promover a estabilização da conformação NAC ("near attack conformation") do clorismato encontrada em enzimas.
- Determinar os estados de transição para a reação de fotoeletrociclicização da tropolona com indutores quirais, e correlacionar quantitativamente os efeitos do confinamento espacial em zeólitas nas entalpias de ativação com os excessos entantioméricos observados.
- Modelar os efeitos dos cátions Li<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> na complexação de tropolonas com efedrinas em cavidades da zeólita MY (M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>) e correlacionar com as dependências observadas dos excessos enantioméricos com o tipo de cátion.



# Structure of functionalized porous metal-organic frameworks by molecular orbital methods

Claudia F. Braga, Ricardo L. Longo\*

*Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Luiz Freire, sn, 50740-540 Recife, Pernambuco, Brazil*

Received 17 April 2004; accepted 12 August 2004

## Abstract

The molecular structures of the  $Zn_4O(RCOO)_6$ ,  $R = CH_3$  and Ph, complexes, the model compounds  $(CH_3COO)_5(Zn_4O)(OOC-C_6H_3X-COO)_6(Zn_4O)(CH_3COO)_5$ ,  $X = H, Br$  and  $NH_2$ , which represent a capped edge of the unit cell and the methyl capped unit cell of IRMOF-1, -2 and -3 were calculated with AM1 and PM3, with HF/6-31G and HF/6-31G\*\*, with B3LYP/6-31G and B3LYP/6-31G\*\* and with the two-layers ONIOM(HF/6-31G:PM3) methods. Comparisons with crystallographic results show that these structures were fairly well reproduced by the semiempirical methods and very well reproduced by the HF and B3LYP methods. Electronic correlation effects and polarization functions in the basis sets play minor roles in the results for the calculated structures, probably due to their rigidity. Vibrational frequencies and intensities for the  $Zn_4O(OOC)_6$  core of the  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  complex were (semi-) quantitatively described by the AM1, PM3 and HF/6-31G methods. The two-layers ONIOM(HF/6-31G:PM3) method is appropriate for structural calculations and improvements at the ab initio or DFT level yields a methodology that can properly describe the interaction between a sorbate and the edge of the IRMOF cavities. © 2004 Published by Elsevier B.V.

**Keywords:**  $\mu^4$ -oxo; Semiempirical; Ab initio; Vibrational spectra

## 1. Introduction

Porous metal-organic frameworks (MOFs) are becoming an important class of materials for gas adsorption and storage and catalysis [1–3]. These MOFs, through finely tuned experimental conditions [4], can yield isorecticular MOFs (IRMOFs), whose properties, such as, cavity radius, density and free volume can almost be continuously varied from 51 to 91%, for the latter, leading to the lowest known density for a crystalline material [4]. In addition, the organic part can be easily functionalized before the synthesis to yield different chemical environments within the IRMOF's cavities. As a result, these materials can also be used as new reaction media with controlled spatial, chiral and chemical properties [5]. These IRMOFs can be viewed as composed of a secondary building unit (SBU) containing tetrahedral  $\mu^4$ -oxo moieties ( $OZn_4$ ) linked by rigid dicarboxylate

bridges. Being crystalline, the X-ray crystallography has been the most important characterizing experimental tool. However, for disordered systems as the ones obtained after adsorption of, for instance, organic molecules, this technique becomes impractical, so alternative approaches have to be sought. Computational chemistry tools based upon classical force fields and quantum chemical methods (semiempiricals, DFT and ab initio) have been successfully used to calculate equilibrium molecular structures of a wide range of systems. However, as far as we know, these methods have not yet been employed for IRMOFs. Also, these materials present unusual  $\mu^4$ -oxo groups ( $OM_4$ ,  $M = Zn, Cu, Fe$ ) that have not been included in the parametrization data set of either molecular mechanics or semiempirical methods. Thus, it would be important to ascertain the reliability of these methods as well as DFT and ab initio ones in providing structural information about these IRMOFs. As a result, the main concern of this contribution is the study of the structures of the SBUs modeled by  $Zn_4O(RCOO)_6$ ,  $R = CH_3$  and Ph, sections of the IRMOFs modeled by an edge of the capped unit cell

\* Corresponding author. Tel.: +55 81 2126 8440; fax: +55 81 2126 8442.

E-mail address: longo@ufpe.br (R.L. Longo).

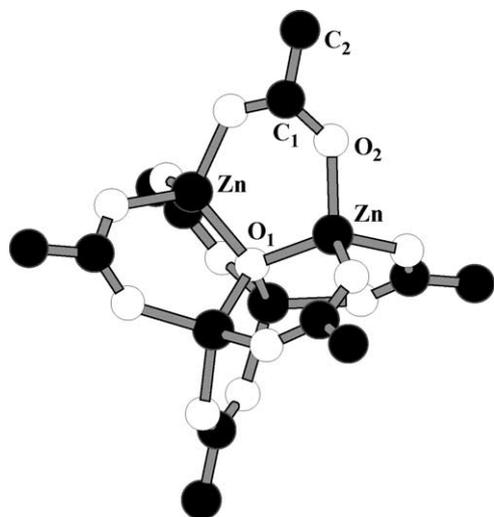


Fig. 1. Molecular structure of  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  and the atomic labels. The hydrogen atoms were omitted for clarity.

$(CH_3COO)_5(Zn_4O)(OOC-C_6H_3X-COO)_6(Zn_4O)(CH_3COO)_5$ ,  $X=H, Br$  and  $NH_2$  and the methyl capped unit cell of functionalized IRMOF-1, -2 and -3 [4], calculated with the semiempirical methods AM1 and PM3, hybrid DFT (B3LYP) and ab initio Hartree–Fock (HF) methods. Also, the two-layers ONIOM approach has been tested using the combined HF:PM3 methods.

## 2. Computational procedure

The AM1 [6] and PM3 [7] semiempirical calculations have been performed with the either MOPAC 2000 [8] or PQS 2.5 programs [9] and HF [10], B3LYP [11] and ONIOM [12] calculations have been performed with either GAUSSIAN 98 [13] or PQS 2.5 programs [9]. The default parameters and criteria of the programs without any symmetry constraints were used. The basis sets used were: 6-31G, 6-31G\* and 6-31G\*\* [10].

## 3. Results and discussions

We have started this study by the SBU modeled by  $Zn_4O(CH_3COO)_6$ ,  $(\mu^4\text{-oxo})$ hexakis( $\mu^2$ -acetato)tetrazinc or

hexakis( $\mu^2$ -acetato- $O,O'$ )-( $\mu^4$ -oxo)-tetrazinc, as depicted in Fig. 1.

This complex has already been studied by a LDS-DFT method [14] and by several experimental techniques, namely, photoelectron spectroscopy [14], vibrational spectroscopy [15], mass spectrometry [16] and X-ray crystallography [17]. The  $Zn_4O(COO)_6$  core has tetrahedral symmetry, but the hydrogen atoms of the methyl groups should lower the symmetry. However, this symmetry lowering is not observed in the vibrational spectra of  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  and  $Zn_4^{18}O(CH_3COO)_6$  in solution, since the  $\nu_{as}(Zn_4O)$  vibration, which is the most sensitive to the symmetry-lowering is still  $t_2$  [15]. The X-ray crystallography also yields a highly symmetric structure with a tetrahedral  $Zn_4O(COO)_6$  core. It should be noted that both GAUSSIAN 98 and PQS 2.5 programs were unable to cope with the symmetry of this complex, because it tried to recognize the  $T_d$  symmetry and failed, despite the symmetry-lowering due to the hydrogen atoms of the methyl group. So, we have performed all calculations without symmetry. The results for the structure of this complex are presented in Table 1 and compared to the experimental data. It should also be noted that there are no significant differences between the results obtained with the PQS 2.5 program compared to the results obtained with either GAUSSIAN 98 or MOPAC 2000 programs.

All theoretical methods yielded an overall structure in very good agreement with the experimental data, namely, the tetrahedral structure of the  $Zn_4O(COO)_6$  core as well as planar rings formed with the  $O_1-Zn-O_2-C_1-O_2'-Zn'$  atoms. The PM3 method yielded slightly non-planar rings when the gradient norm was larger than  $200 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pm}^{-1}$ , but with tighter convergence criteria the planar rings were obtained. From Table 1, it can be observed that the PM3 method yielded better results than AM1, mainly for the  $O_1-Zn$  and  $Zn-O_2$  bond distances and both methods yielded the observed result that the bond distance  $O_1-Zn$  is slightly smaller than the  $Zn-O_2$  one. This qualitative result is not reproduced by the ab initio (HF/6-31G and HF/6-31G\*\*) nor the hybrid DFT (B3LYP/6-31G and B3LYP/6-31G\*\*) methods, even though these methods yielded better average quantitative results for bond distances and bond angles.

Since we are interested in the structure of IRMOF-1, which has a dicarboxylate–benzene bridge, we have also determined the molecular structure of the  $Zn_4O(PhCOO)_6$

Table 1  
Selected bond distances (pm) and bond angles (deg) for  $Zn_4O(CH_3COO)_6$

Method	Zn– $O_1$	Zn– $O_2$	$O_2$ – $C_1$	$O_1$ –Zn– $O_2$	Zn– $O_2$ – $C_1$
AM1	205.7	211.5	128.3	110.0	134.0
PM3	195.3	204.3	127.5	112.1	130.5
HF/6-31G	202.4	196.7	126.8	109.2	134.9
HF/6-31G**	198.0	196.6	124.5	110.2	132.8
B3LYP/6-31G**	195.6	194.8–195.1	126.8	111.4	130.8
X-ray [17]	193.6	194.6	125.2	111.1	132.4

See Fig. 1 for atomic numbering.

Table 2  
Selected bond distances (pm), bond angles (deg) and the dihedral angle (deg) between the benzene and the O<sub>1</sub>–Zn–O<sub>2</sub>–C<sub>1</sub>–O<sub>2</sub>'–Zn' ring for Zn<sub>4</sub>O(PhCOO)<sub>6</sub>

Method	AM1	PM3	X-ray [18] <sup>a</sup>
Zn–O <sub>1</sub>	205.3	195.0	193.3–194.5
Zn–O <sub>2</sub>	211.8	205.1	193.7–196.9
O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	128.6	127.5	124.4–126.7
O <sub>1</sub> –Zn–O <sub>2</sub>	110.1	112.2	109.6–113.5
Zn–O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	134.2	130.7	129.8–133.1
Dihedral	0.0	42.1–43.2	0.0–7.1

See Fig. 1 for atomic numbering.

<sup>a</sup> The experimental results are related to the complex [Zn<sub>4</sub>O(PhCOO)<sub>6</sub>] acetone(solvate).

complex. The X-ray crystallographic results for the [Zn<sub>4</sub>O(PhCOO)<sub>6</sub>] acetone(solvate) complex show a tetrahedral Zn<sub>4</sub>O(COO)<sub>6</sub> core with planar O<sub>1</sub>–Zn–O<sub>2</sub>–C<sub>1</sub>–O<sub>2</sub>'–Zn' rings and a planar conformation of the benzene ring with respect to the O<sub>1</sub>–Zn–O<sub>2</sub>–C<sub>1</sub>–O<sub>2</sub>'–Zn' ring as presented in Table 2. This structure is slightly asymmetric due to the effects of the acetone solvate. The AM1 and PM3 methods results for this complex are also presented in Table 2.

Similarly to the Zn<sub>4</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub> complex, the PM3 overall results are in better agreement with the crystallographic structure than the AM1 ones. However, despite the crystalline structure having an acetone solvate, the dihedral angles between the benzene and the O<sub>1</sub>–Zn–O<sub>2</sub>–C<sub>1</sub>–O<sub>2</sub>'–Zn' rings is nearly 0°, which is well reproduced by the AM1 method, but not by PM3. These distinct conformational results are probably due to the differences in the treatment of the electronic resonance in the semiempirical methods, where PM3 seems to underestimate the resonance effects between the carboxylate group and the benzene ring. It should be mentioned that the starting geometry for the optimization with PM3 had these dihedral angles set to 0°. Comparing the experimental bond lengths and bond angles for the Zn<sub>4</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub> (Table 1) and Zn<sub>4</sub>O(PhCOO)<sub>6</sub> (Table 2) complexes it can be seen that the replacement of CH<sub>3</sub> by Ph has very small effects (≈ ± 2 pm and ≈ ± 1°) in the structure of the Zn<sub>4</sub>O(COO)<sub>6</sub> core, which is described adequately by both semiempirical methods.

The comparison between the calculated and the experimental structures yields only a limited assessment of

the potential energy surface. Thus, we have also calculated the vibrational frequencies and intensities of the Zn<sub>4</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub> complex and compared to the experimental data. The most intense vibrational frequencies related to the Zn<sub>4</sub>O(COO)<sub>6</sub> core are presented in Table 3.

The overall qualitative agreement (frequencies and intensities) between the calculated and the experimental vibrational spectrum is very good, with AM1 yielding slightly better results than the PM3 method. However, both semiempirical methods systematically underestimate the vibrational frequencies, particularly, for the stretching of the ZnZn'–OO'C, ν<sub>as</sub>(Zn<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>) and the μ<sup>4</sup>-oxo–Zn<sub>4</sub>, ν<sub>as</sub>(Zn<sub>4</sub>O), bonds. It is still quite remarkable that these methods have errors of only –18 (AM1) and –37 cm<sup>–1</sup> (PM3) for the ν<sub>as</sub>(Zn<sub>4</sub>O) mode, despite the lack of tetracoordinated oxygen (μ<sup>4</sup>-oxo) compounds in their parametrization data sets. Also, the intensities of the vibrational transitions, which are usually a challenge for quantum chemical methods, were, at least qualitatively, reproduced by the semiempirical methods. The isotope effects in the vibrational spectrum when the μ<sup>4</sup>-oxo atom is labeled (<sup>18</sup>O) have also been calculated and compared to the experimental data. Again, the semiempirical methods reproduce these effects remarkably well, corroborating the experimental assessment that the ν<sub>as</sub>(Zn<sub>4</sub>O) mode is fully localized on the central oxygen atom. Despite the lack of the electronic correlation effects and of polarization functions in the basis sets, the HF/6-31G results for vibrational frequencies and intensities are quite fair when compared to the experimental spectra, including the isotope shifts.

In order to simulate the IRMOFs, we have increased the size of the systems and modeled one edge of the unit cell by the (CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>(Zn<sub>4</sub>O)(OOC–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–COO)<sub>6</sub> (Zn<sub>4</sub>O)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub> compound, with methyl groups capping the carboxylate dangling bonds, as illustrated in Fig. 2.

This model compound has been studied by ab initio (HF), hybrid DFT (B3LYP) and semiempirical (AM1 and PM3) methods and the results for some selected geometrical parameters are presented in Table 4. Also, the crystallographic structure of the IRMOF-1 is included for comparison.

From Table 4, it can be observed that this compound is quite rigid and that electronic correlation (HF vs. B3LYP)

Table 3  
Vibrational frequencies (cm<sup>–1</sup>) and intensities (km/mol), in parenthesis, related to the Zn<sub>4</sub>O(COO)<sub>6</sub> core for the Zn<sub>4</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub> complex

Method	ν <sub>as</sub> (Zn <sub>2</sub> –CO <sub>2</sub> )	ν <sub>as</sub> (Zn <sub>4</sub> O)	δ(CO <sub>2</sub> )	π(CO <sub>2</sub> )
AM1	331 (160)	512 (154)	554 (50)	609 (155)
<sup>18</sup> O <sup>a</sup>	331 (160)	488 (168)	540 (55)	609 (170)
PM3	293 (132)	493 (146)	547 (51)	561 (22)
<sup>18</sup> O <sup>a</sup>	293 (131)	470 (128)	545 (70)	561 (27)
HF/6-31G	362 (113)	548 (165)	603 (63)	706 (106)
<sup>18</sup> O <sup>a</sup>	367 (112)	522 (166)	603 (44)	705 (122)
Experimental [15]	442 (strong)	530 (strong)	596 (weak)	615 (strong)
<sup>18</sup> O <sup>a</sup>	442 (strong)	500 (strong)	593 (weak)	614 (strong)

<sup>a</sup> <sup>18</sup>O are the frequencies and intensities for the labeled complex Zn<sub>4</sub><sup>18</sup>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>.

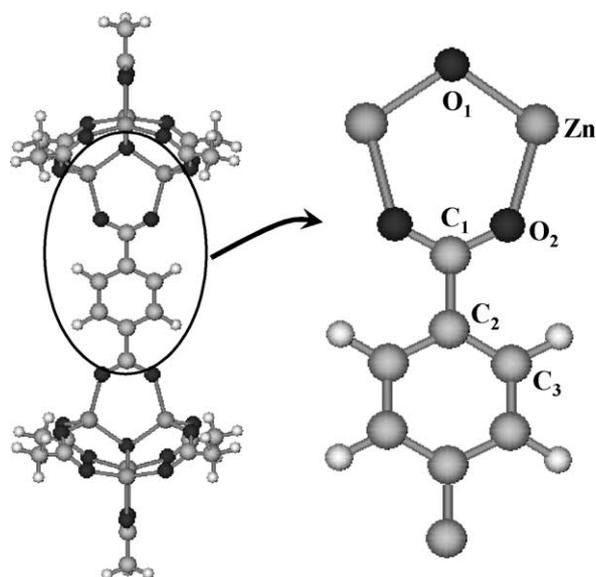


Fig. 2. Molecular structure of one edge of the unit cell of IRMOF-1 capped with methyl groups:  $(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{Zn}_4\text{O})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_6(\text{Zn}_4\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_5$ .

and/or polarization functions (6-31G vs. 6-31G\*\*) have no significant effects upon the bond distances or bond angles. It should also be noted that all dihedral angles correspond to their expected standard values. As a result, it seems that the RHF/6-31G method is quite adequate for structural calculations of these IRMOFs. As for the semiempirical methods, it seems that the PM3 method yields slightly better results than AM1 for the  $\text{OZn}_4$  moiety, as observed from Table 4. This is probably due to the fact that in the PM3 parametrization several hypervalent compounds are included in its parametrization data set, so it can provide a better description of such compounds.

In order to obtain a more realistic model, the whole unit cell of the IRMOF-1 has been capped with methyl groups and is depicted in Fig. 3.

This model compound for the IRMOF-1 contains 400 atoms and has been fully optimized with the AM1 and PM3 methods and the results are presented in Table 5. Due to its size and the number of geometrical variables, it has not been practical to calculate it at the ab initio or DFT levels.

Since one of the main features of these IRMOFs is how easy they can be functionalized, we have also performed the geometry optimizations for the IRMOF-2 ( $\text{X}=\text{Br}$ ) and IRMOF-3 ( $\text{X}=\text{NH}_2$ ), which are also presented in Table 5. It is clear that the AM1 results show that there are no structural changes upon functionalization of the IRMOF-1 by  $-\text{Br}$  or  $-\text{NH}_2$ , however, the PM3 results does show some structural differences, mainly for the functionalization with  $-\text{Br}$ . In addition, the PM3 method systematically causes a rotation of the benzene ring leading to a more disordered alignment, as can be seen in Fig. 3 and as already observed in the  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{PhCOO})_6$  complex (Table 2).

Since we are interested in describing the chemical environment of the IRMOFs cavities for adsorption or as new reaction media, it is important to provide a proper description of the interactions between a sorbate or substrate with the walls of the cavities. However, it is well known that semiempirical methods are not well suited for describing these interactions, so we have calculated the structure of the unit cell of the IRMOF-1, -2 and -3, capped with methyl groups, with the two-layers ONIOM(HF/6-31G:PM3) method. This level of theory was chosen because the HF/6-31G method yielded molecular structures and vibrational spectra comparable to more demanding methods such as B3LYP/6-31G\*\* and the PM3 method provided slightly better geometries than AM1. The layer 'high', described at the HF/6-31G level, is composed of an edge of the capped unit cell and the layer 'low' is the remaining of the capped unit cell. To test this approach the calculated molecular structures are presented in Table 6.

It can be observed that the geometries of the HF/6-31G and the PM3 parts are very similar to the isolated edge of the unit cell calculated at the respective level. Thus, the edges are rigid enough that the unit cell has very small effects upon their geometry. Thus, this model or a more sophisticated one, for instance, ONIOM(B3LYP/6-31G\*\*:PM3), can be used to describe the capped unit cell with molecule(s) inside the cavity interacting with the edge treated at the higher level.

Another structural feature, according to the X-ray crystallography, is that the  $\text{Zn}-\text{O}_1$  bond is 0–2 pm longer than the  $\text{Zn}-\text{O}_2$  one for the IRMOF-1, -2 and -3, whereas for

Table 4

Selected bond distances (pm) and bond angles (deg) for the capped edge of the unit cell of IRMOF-1:  $(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{Zn}_4\text{O})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_6(\text{Zn}_4\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_5$

Method	Zn–O <sub>1</sub>	Zn–O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> –Zn–O <sub>2</sub>	Zn–O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>
AM1	205.5	212.4	128.4	148.5	110.1	134.2	119.0
PM3 <sup>a</sup>	195.1	205.6	127.5	150.7	112.1	130.6	117.5
HF/6-31G	202.0	196.7	126.8	148.2	109.3	134.9	119.0
HF/6-31G**	197.7–198.2	196.5–196.8	124.5	149.7	109.9–110.1	132.8	117.7
B3LYP/6-31G	199.2–199.7	195.5–195.8	129.2	148.5	110.6–110.8	132.8	118.3
B3LYP/6-31G**	199.2	198.1	124.0	150.1	109.5	133.4	117.8
X-ray [19]	194.1	192.2	130.1	148.6	112.5	129.5	116.8

See Fig. 2 for atomic numbering.

<sup>a</sup> The benzene ring is rotated with respect to the  $\text{O}_1-\text{Zn}-\text{O}_2-\text{C}_1-\text{O}_2'-\text{Zn}'$  ring by  $45^\circ$ .

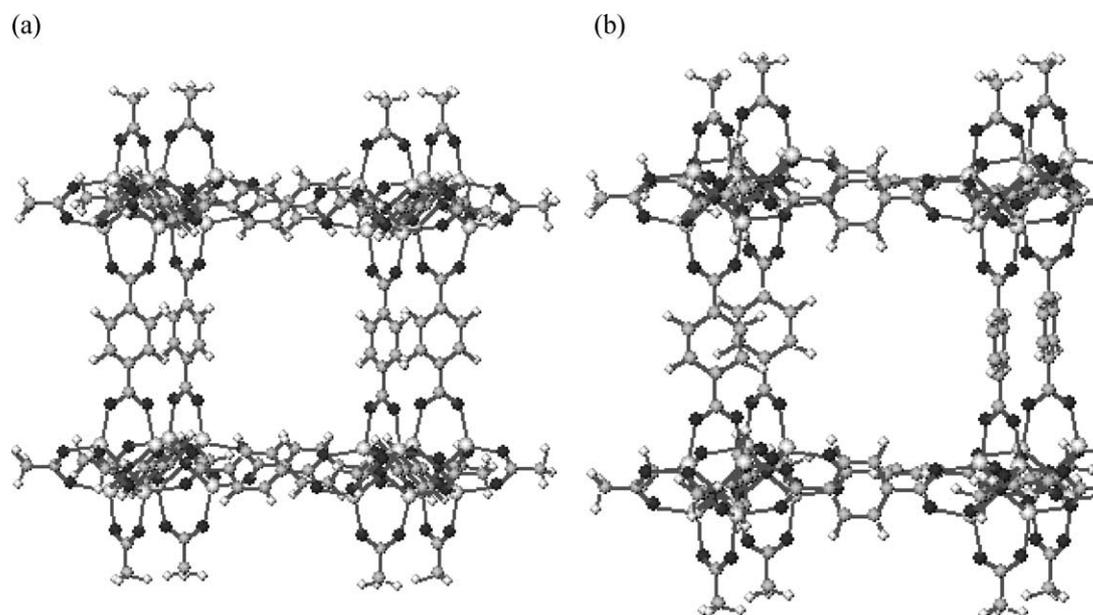


Fig. 3. The unit cell of IRMOF-1 capped with methyl groups. Structure (a) was obtained with AM1 and (b) with PM3.

Table 5

Selected bond distances (pm) and bond angles (deg) for the unit cell of IRMOF-1, -2 (X=Br) and -3 (X=NH<sub>2</sub>) capped with methyl groups calculated with AM1 and PM3 (in parenthesis)

	IRMOF-1		IRMOF-2		IRMOF-3	
	AM1 (PM3)	X-ray <sup>a</sup>	AM1 (PM3)	X-ray <sup>a</sup>	AM1 (PM3)	X-ray <sup>a</sup>
Zn–O <sub>1</sub>	205.1–205.7 (194.9–195.3)	194.1	205.2–206.0 (194.7–195.4)	193.8	204.5–205.8 (194.5–195.5)	193.6
Zn–O <sub>2</sub>	211.2–212.3 (205.1–205.5)	192.2	211.2–213.1 (203.0–205.8)	193.8	211.2–213.5 (204.6–205.7)	192.6
O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	128.5 (127.5)	130.1	128.4 (127.5)	124.8	128.3–128.9 (127.1–127.8)	126.8
C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	148.5 (150.7)	148.6	148.6 (150.7)	143.0	148.2–148.8	141.0
C <sub>1</sub> –O <sub>2</sub> –Zn	133.9–134.4 (130.7)	129.5	131.7–134.3 (129.7–131.4)	133.3	133.2–135.0	132.5
O <sub>1</sub> –Zn–O <sub>2</sub>	109.8–110.5 (111.9–112.3)	112.55	109.7–110.6 (111.4–113.1)	110.7	108.7–110.9	111.3
C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub>	119.9 (120.1)	120.0	119.9–120.7 (120.3–122.0)	123.9	117.1–123.2	123.6
O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	119.0 (117.6)	116.8	118.0–119.5 (116.9–117.8)	118.7	118.9–120.7	118.5

The benzene ring is rotated with respect to the O<sub>1</sub>–Zn–O<sub>2</sub>–C<sub>1</sub>–O<sub>2</sub>'–Zn' ring by 40–45° for the PM3 calculations; see Fig. 2 for atomic numbering.

<sup>a</sup> Ref. [19].

Table 6

Selected bond distances (pm) and bond angles (deg) for the unit cell of IRMOF-1, -2 (X=Br) and -3 (X=NH<sub>2</sub>) capped with methyl groups calculated with ONIOM(HF/6-31G:PM3) method

	IRMOF-1		IRMOF-2		IRMOF-3	
	HF/6-31G	PM3 <sup>a</sup>	HF/6-31G	PM3 <sup>a</sup>	HF/6-31G	PM3 <sup>a</sup>
Zn–O <sub>1</sub>	201.3–202.8	194.6–195.1	200.7–202.5	195.4–196.1	200.7–202.5	195.4–196.1
Zn–O <sub>2</sub>	196.1–198.4	204.1–205.3	197.7–198.3	203.4–206.2	197.0–200.1	204.5–207.1
O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub>	126.8	127.6	126.7–127.9	127.3–127.6	126.9–127.9	127.1–128.4
C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	148.1	150.7	147.2–141.5	148.1–151.1	147.1–148.5	150.0–150.8
C <sub>1</sub> –O <sub>2</sub> –Zn	134.4–135.5	130.9–131.3	133.1–136.3	129.6–130.5	133.0–136.3	130.9–132.7
O <sub>1</sub> –Zn–O <sub>2</sub>	109.0–110.1	111.9–112.5	109.3–110.4	108.3–111.7	109.2–110.5	112.0–114.1
C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub>	119.8	120.5	118.8–120.1	118.6–123.5	117.2–120.9	119.2–121.9
O <sub>2</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	119.0	118.1	118.7–120.2	116.7–117.4	118.9–120.3	118.0–118.7

The geometry of the ab initio part (one edge) is represented by HF/6-31G and that of the semiempirical part (remaining unit cell) is denoted PM3; see Fig. 2 for atomic numbering.

<sup>a</sup> The benzene ring is rotated with respect to the O<sub>1</sub>–Zn–O<sub>2</sub>–C<sub>1</sub>–O<sub>2</sub>'–Zn' ring by 50–60° for the PM3 calculations.

the  $Zn_4O(RCOO)_6$ ,  $R=CH_3$  and Ph, complexes the  $Zn-O_1$  bond is 1–2 pm shorter than the  $Zn-O_2$  one. This inversion in these bond lengths are not reproduced by any of the methods employed. In particular, the semiempirical methods yielded  $d(Zn-O_1) < d(Zn-O_2)$  for all calculated structures and HF and B3LYP methods yielded the opposite trend.

There are still two other points that should be noticed: (i) all enthalpy of formation yielded by the semiempirical methods were very negative, and thus compatible with the high thermal stability of these IRMOFs; (ii) the force field methods within GAUSSIAN 98 program DREIDING and UFF did not yield reasonable structures for the  $Zn_4O(RCOO)_6$  complexes, since the  $Zn-O_2$  bond distances ranged from 285 to 362 pm and the  $Zn-O_1$  bond distances were too short (183–197 pm). As a result, these force field methods were unable to maintain a stable rigid cubic structure of the supramolecule given by the capped unit cell of the IRMOFs-1. These results were independent of the starting structure (optimized AM1 or the crystallographic). These negative results need to be further analyzed and are outside of the scope of the present work.

#### 4. Conclusions

The AM1 and PM3 methods seem appropriate for a (semi-) quantitative description of the molecular structures of the IRMOFs based on  $Zn_4O(RCOO)_6$  SBUs. Ab initio (HF) and hybrid DFT (B3LYP) yielded very good results, where it was noticed that the electronic correlation effects and polarization functions were not significant for providing an adequate description of the IRMOFs structures.

The vibrational frequencies and intensities associated with the  $Zn_4O(COO)_6$  internal motions were fairly described by the semiempirical methods, including the  $Zn_4O$  asymmetric stretching.

The ONIOM(HF/6-31G:PM3) or higher seems to be the method of choice for describing the molecular structure and the interaction of molecule(s) with the walls of the IRMOF's cavity.

#### Acknowledgements

The Brazilian agencies: CAPES, CNPq, FINEP, IMMC, PADCT and RENAMI are acknowledged for their partial financial support. One of the authors (CFB) wishes to thank CNPq for providing a graduate scholarship.

The supercomputer center CENAPAD-SP has provided computational support.

#### References

- [1] M.E. Davis, Nature 417 (2002) 813.
- [2] O.M. Yaghi, M. O'Keefe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Nature 423 (2003) 705.
- [3] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 319.
- [4] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, Science 295 (2002) 469.
- [5] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, Nature 404 (2000) 982.
- [6] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902.
- [7] J.P. Stewart, J. Comput. Chem. 10 (1989) 209, Also p. 221.
- [8] J.P. Stewart, MOPAC 2000, Fujitsu Limited, Colorado Springs, Co., USA, 1999.
- [9] PQS, version 2.5, Parallel Quantum Solutions, 2013 Green Acres Road, Suite A, Fayetteville, AR 72703, USA.
- [10] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [11] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648; C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785; P.J. Stevens, F.J. Devlin, C.F. Chabrowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623.
- [12] F. Maseras, K. Morokuma, J. Comput. Chem. 16 (1995) 1170; S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1959; T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, Int. J. Quantum Chem. 60 (1996) 1101.
- [13] GAUSSIAN 98 (Revision A.9), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [14] R. Bertonecello, M. Bettinelli, M. Casarin, A. Gulino, E. Tondello, A. Vittadini, Inorg. Chem. 31 (1992) 1558.
- [15] O. Berkesi, J.A. Andor, U.A. Jayasooriya, R.D. Cannon, Spectrochim. Acta A 48 (1992) 147.
- [16] G.C. DiDonato, K.L. Busch, Inorg. Chem. 25 (1986) 1551.
- [17] L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, Acta Chem. Scand. A 41 (1987) 548; CSD code: ZNOXAC01.
- [18] W. Clegg, D.R. Harbron, C.D. Homan, P.A. Hunt, I.R. Little, B.P. Straughan, Inorg. Chim. Acta 186 (1991) 51; CSD code: VOLTEV.
- [19] Single crystal XRD data for IRMOF-1, -2 and -3 are available as supplementary material on Science Online at [www.sciencemag.org/cgi/content/full/295/5554/469/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/295/5554/469/DC1).