

PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DE ALAGOAS**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ARTUR AMASAI MELO DOS SANTOS

**P1-MOF.RH COMO CATALISADOR PARA A
HIDROFORMILAÇÃO DE OLEFINAS: UM ESTUDO
COMPUTACIONAL**

MACEIÓ – AL

2021

ARTUR AMASAI MELO DOS SANTOS

**P1-MOF.RH COMO CATALISADOR PARA A
HIDROFORMILAÇÃO DE OLEFINAS: UM ESTUDO
COMPUTACIONAL**

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de pós-graduação em química e biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do grau de mestre em química.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Cosme Santos Da Silva

MACEIÓ – AL

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Livia Silva dos Santos – CRB-4 – 1670

S237p Santos, Artur Amasai Melo dos.

P1-Mof. RH como catalisador para a hidroformilação de olefinas: um estudo computacional / Artur Amasai Melo dos Santos. – 2021.
77 f.:il.

Orientador: Júlio Cosme Santos da Silva.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 62-69

Apêndice: f. 70-77

1. Catalisador P1.MOF.RH. 2. Olefinas. 3. Catálise. 4. Reações químicas – Computacional. I. Título.

CDU: 54



Ata da sessão referente à defesa de dissertação intitulada P1-MOF.Rh Como Catalisador para a Hidroformilação de Olefinas: Um Estudo Computacional, para fins de obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS, área de concentração: Físico-Química e linha de pesquisa: Catálise molecular e de superfície, pelo discente Artur Amasai Melo dos Santos sob orientação do Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva

No trigésimo dia do mês de julho do ano de 2021, às 9 horas, por meio de videoconferência realizada através da ferramenta Google Meet, reuniu-se a Banca Examinadora em epígrafe, aprovada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação. Tendo o orientador declarado aberta a sessão, mediante o prévio exame do referido trabalho por parte de cada membro da Banca, o discente procedeu a apresentação de sua dissertação e foi submetido à arguição on-line pela Banca Examinadora que, em seguida, deliberou sobre o seguinte resultado:

(x) APROVADO.

() APROVADO CONDICIONALMENTE, mediante atendimento das alterações sugeridas pela Banca Examinadora, constantes na folha de correções que segue em anexo.

() REPROVADO, conforme parecer circunstanciado, registrado em documento anexo, elaborado pela Banca Examinadora.

Nada mais havendo a tratar, o orientador declarou encerrada a sessão de Defesa, sendo a presente Ata lavrada e assinada pelos senhores membros da Banca Examinadora e pelo discente, atestando ciência do que nela consta.

Dr. MATEUS FERNANDES VENÂNCIO, UFBA
Examinador Externo à Instituição

Dra. ARACELIS JOSE PAMPHILE ADRIAN, UFAL
Examinadora Interna

Dr. MARIO ROBERTO MENEGHETTI, UFAL
Examinador Interno

Dr. JULIO COSME SANTOS DA SILVA, UFAL
Orientador – Presidente

ARTUR AMASAI MELO DOS SANTOS
Mestrando



Universidade Federal de Alagoas

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

FOLHA DE CORREÇÕES

ATA Nº 333

Autor: ARTUR AMASAI MELO DOS SANTOS

Título: P1-MOF.Rh Como Catalisador para a Hidroformilação de Olefinas: Um Estudo Computacional.

Banca examinadora:

Prof. MATEUS FERNANDES VENÂNCIO Examinador Externo à Instituição _____

Prof. ARACELIS JOSE PAMPHILE ADRIAN Examinadora Interna _____

Prof. MARIO ROBERTO MENEGHETTI Examinador Interno _____

Prof. JULIO COSME SANTOS DA SILVA Presidente _____

Os itens abaixo deverão ser modificados, conforme sugestão da banca

1. INTRODUÇÃO
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
3. METODOLOGIA
4. RESULTADOS OBTIDOS
5. CONCLUSÕES

COMENTÁRIOS GERAIS:

Declaro, para fins de homologação, que as modificações, sugeridas pela banca examinadora, acima mencionada, foram cumpridas integralmente.

Julio C.S. da Silva
Prof. JULIO COSME SANTOS DA SILVA

Orientador(a)

Agradecimentos

Ao professor Júlio Cosme da Silva Santos pela paciência, orientação, e companheirismo ímpar.

A todos do grupo de química computacional, em especial ao William Alves Bezerra da Silva pela parceria em toda essa lida diária.

Aos meus pais, Aluísio Santino e Flávia Cristina, por todo amor, suporte, e bom, todo o resto. Vocês são tudo.

A Marta Angelo por todo amor e por ser a cada dia uma companhia revigorante e um auxílio essencial.

Aos meus irmãos, Alana e Allan, por todo companheirismo e alegria que trazem a cada dia, sem dúvida sempre ajudam muito.

À Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, PPGQB e a todos que os compõe e que de alguma forma me ajudaram até aqui.

E por fim, à Deus que está sobre tudo.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho - CENAPAD-SP e ao Laboratório de Estudos Computacionais em Sistemas Moleculares da UFMG (eCsMoLab) por

fornecer parte dos recursos computacionais usados na realização de parte dos cálculos realizados nesse trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro para o Laboratório de Química Computacional e Modelagem de Biomoléculas (LQCBio) e pela bolsa concedida.

Á Capes pelo apoio financeiro ao programa.

RESUMO

Neste trabalho, foram realizados cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade para avaliar computacionalmente o potencial catalítico de um complexo de ródio-monofosfina, o qual corresponde ao centro reativo do material tipo MOF P1MOF.Rh, na reação de hidroformilação de olefinas terminais. Todos os intermediários e estados de transição ao longo da etapa de coordenação e inserção das olefinas, 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e estireno, foram localizados e devidamente caracterizados, e as energias envolvidas foram calculadas utilizando o funcional BP86-D2 com inclusão de dispersão. Os resultados energéticos obtidos ao nível BP86-D2/def2-TZVP/LANL2TZ/PCM mostraram que a regioseletividade da reação já é definida na primeira etapa, com uma preferência cinética pelo caminho de reação linear para a hidroformilação de todas as olefinas. Esses resultados também mostraram que a coordenação das olefinas ao catalisador P1.MOF.Rh e a formação dos intermediários Rh-alkil são processos espontâneos, e que uma vez que os complexos- π (**coord**), produto da etapa de coordenação, são formados, a inserção das olefinas na ligação Rh-H do catalisador ocorre com barreiras de ativação $< 7,0$ kcal/mol. Os cálculos BP86-D2/def2-TZVP/LANL2TZ predizem uma seletividade acima de 75% em favor do produto linear a 80°C para a reação com todas as olefinas estudadas, inclusive para estireno, onde em muitos exemplos o produto ramificado é formado preferencialmente. A análise geral dos resultados mostram que o catalisador de Rh da P1.MOF.Rh é seletivo para a formação do produto linear, independentemente da natureza química do substrato. A análise das cargas de Hirshfeld e de decomposição da energia mostraram que a seletividade da reação também é dependente a natureza química da olefina. Estes resultados, mostram que o sistema P1.MOF.Rh tem potencial para atuar como catalisador na reação de hidroformilação de olefinas.

Palavras-chave: Hidroformilação de olefinas, catálise, Teoria do Funcional de Densidade.

ABSTRACT

In this work, quantum chemical calculations were carried out using density functional theory to evaluate the catalytic potential of rhodium-monophosphines, which correspond to the reactive center of the MOF material P1.MOF.Rh, in the hydroformylation reaction of terminal olefins. All intermediates and transition states and the coordination and insertion of the olefins, 1-propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, and styrene were located, and adequately characterized energies involved were calculated using the BP86-D2 functional with dispersion corrections. The energetic results obtained at the BP86-D2/def2-TZVP/LANL2TZ/PCM level showed that the regioselectivity of the reaction is already defined in the first step, with a kinetic preference by the linear reaction pathway for all olefins' hydroformylation. These results also showed that the coordination of the olefins to the P1.MOF.Rh catalyst and the formation of the Rh-alkyl intermediate are spontaneous processes, and that once the π -complexes (**coord**), products of the first step, are formed, the olefins insertion into the Rh-H bond of the catalyst occurs with activation barriers < 7.0 kcal/mol. BP86-D2 calculations predict a selectivity above 75% in favor of the linear product at 80°, even for styrene, where usually the branched product is the preferred one. The overall analysis of the results showed that the Rh catalyst of P1.MOF.Rh is pro linear selective independent of the substrate's chemical nature and places it as a potential catalyst for the olefins hydroformylation reaction. Analysis of Hirshfeld charges and energy decomposition showed that the reaction's selectivity also depends on the chemical nature of the olefins.

Keywords: Olefins hydroformylation, Catalysis, Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de perfis de energias livre para uma reação catalisada e não catalisada.....	11
Figura 2 - Reação de hidroformilação de uma olefina terminal.....	12
Figura 3 - Representação da estrutura química de alguns dos ligantes fosfinas e difosfinas mais presentes em compostos de coordenação usados como catalisadores para a reação de hidroformilação de olefinas.....	15
Figura 4 - Ciclo catalítico para a reação de hidroformilação de olefinas catalisada por catalisadores de ródio modificado com ligantes fosfinas.....	16
Figura 5 (a) Modelo replicado 2x2x2 da MOF P1-MOF-Rh (em lilás está a porção da unidade SBU). (b) Destaque do sítio de Zr que forma a unidade SBU (Secondary Building Unit) da MOF e do conector organometálico da P1-MOF-Rh que corresponde ao sítio catalítico do material.	20
Figura 6 - Representação de uma superfície de energia potencial $V(R)$ que mostra a variação da energia potencial do sistema ao longo de uma dada coordenada de reação.	25
Figura 7 - Representação do cluster definindo como modelo químico usado neste trabalho. ...	35
Figura 8 - Representação estrutural das olefinas escolhidas para o estudo.	39
Figura 9 - Mecanismo investigado para a coordenação e inserção de olefinas terminais ao catalisador P1.MOF.Rh.	40
Figura 10 - Possibilidades investigadas para a etapa de coordenação e inserção da olefina na ligação Pt-H do catalisador.....	41
Figura 11 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do propeno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. Os círculos em verde destacam a formação dos alquilas de cadeia ramificada e linear formados. As distâncias estão reportas em Å e os ângulos em grau.	43
Figura 12 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do buteno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportas em Å.....	44
Figura 13 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do 1-penteno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportas em Å..	45
Figura 14 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do 1-hexeno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportas em Å...	46
Figura 15 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do estireno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportas em Å.	47
Figura 16 - Perfis energéticos para a etapa de coordenação e inserção das olefinas, 1-propeno e 1-butenos, na ligação Rh-H do catalisador de ródio da P1.MOF.Rh.....	48

Figura 17 - Perfis energéticos para a etapa de coordenação e inserção das olefinas, 1-penteno e 1-hexeno, na ligação Rh-H do catalisador de ródio da P1.MOF.Rh.	49
Figura 18 - Perfis energéticos para a etapa de coordenação e inserção do estireno na ligação Rh-H do catalisador de ródio da P1.MOF.Rh.....	49
Figura 19 - Seletividade calculada em três temperaturas para a etapa de coordenação e inserção das olefinas 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e estireno na ligação Rh-H do sítio catalítico da P1.MOF.Rh.	51
Figura 20 - Representação da região reativa referente a etapa de inserção de olefina na ligação Rh-H do sítio catalítico da P1.MOF.Rh.....	54
Figura 21 - Comparação dos resultados da análise da decomposição da energia EDA-SBL dos estados de transição lineares em relação aos estados de transição ramificados.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de alguns parâmetros estruturais calculados a partir da estrutura otimizada mantendo as coordenadas dos três átomos de carbono fixas (ver figura 7), otimizada sem nenhuma restrição as coordenadas dos átomos do modelo e a estrutura cristalográfica.	37
Tabela 2 - RMSD calculado durante o processo de otimização de geometria para os modelos com e sem restrições as coordenadas dos carbonos alfa do grupo COOH. A estrutura cristalográfica foi tomada como referência.	38
Tabela 3 - Cargas de Hirshfeld ADCH (u.a.) calculadas para os átomos da região reativa nos estados de transição para os caminhos de reação que levam aos produtos linear e ramificado.	55

Sumário

1. CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	10
1.1 Catálise Química	10
1.2 Hidroformilação de Olefinas.....	12
1.3 Catalisadores de Ródio-Fosfinas na Hidroformilação	14
1.4 Metal Organic Frameworks - MOF	17
1.5 P1-MOF-Rh: Um possível catalisador Rh-Monofosfina para hidroformilação	19
2. CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. CAPÍTULO 3: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 Estudo Computacional de Reações Químicas	24
3.2 Teoria do Funcional da Densidade	26
3.2.1 Aproximação de densidade local	28
3.2.2 Aproximação do gradiente generalizado	29
3.2.3 Funcionais de energia cinética.....	30
3.2.4 Funcionais Híbridos	31
3.2.5 Limitações na teoria de funcional de densidade	31
CAPÍTULO 4: ESTUDO COMPUTACIONAL DAS ETAPAS DE COORDENAÇÃO E INSERÇÃO DE OLEFINAS TERMINAIS AO CATALISADOR DE Rh DA P1.MOF.Rh	33
3.3 Procedimento computacional	33
3.4 Coordenação e Inserção de olefinas ao catalisador de Rh da P1.MOF.Rh	38
CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS.....	63
APÊNDICE A: PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS.....	71
APÊNDICE B: PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA	72
APÊNDICE C: DISCIPLINAS CURSADAS	78

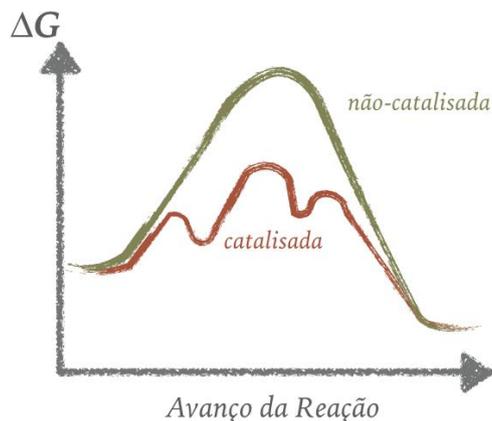
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 *Catálise Química*

A catálise está presente no processo de produção da maioria dos produtos que utilizamos no nosso dia a dia. Ela é um dos principais fatores do desenvolvimento da tecnologia química nos dias atuais, com participações em cerca de 90% dos processos industriais, a catálise pode ser considerada a força motriz para toda indústria química (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). Sendo fundamental desde a produção de combustíveis, como na química farmacêutica com a produção de princípios ativos e também no combate à poluição. (CHODANKAR, 2016) (LOPES; ZOTIN; PALACIO, 2018)

Para que o processo catalítico ocorra é fundamental a presença de uma espécie química denominada catalisador. O catalisador atua no meio reacional proporcionando uma rota alternativa energeticamente mais viável em comparação ao processo que ocorre sem a presença do catalisador. Nesse contexto, é possível afirmar que o catalisador é uma espécie química que altera o mecanismo de reação. O efeito do catalisador é estritamente cinético, acelerando uma reação química espontânea. A adição de um catalisador num meio reacional não muda as condições do equilíbrio químico, apenas atua no sentido dessas condições serem alcançadas mais rapidamente. (HOUSECROFT; SHARPE, 2012) A Figura 1 mostra um esquema de um perfil energético que representa a variação da energia livre de Gibbs ao longo de uma reação química não catalisada e catalisada.

Figura 1 - Representação de perfis de energias livre para uma reação catalisada e não catalisada.



Fonte: Autor (2021)

A representação da figura mostra que a presença de um catalisador modifica o mecanismo da reação, proporcionando um novo caminho de reação (linha vermelha) que ocorre com uma barreira de ativação menor do que a rota da reação não catalisada (linha verde). Como visto, a presença de um catalisador não altera a energia de reação, a qual é definida como a energia dos produtos menos a energia dos reagentes.

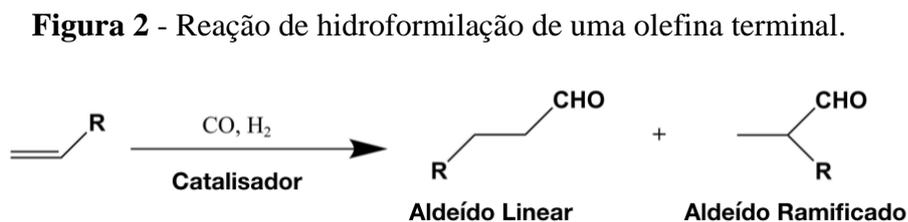
A catálise química é tradicionalmente separada em dois tipos principais: heterogênea, homogênea (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003). A catálise heterogênea ocorre quando o catalisador e o meio reacional estão em fases distintas, fazendo com que a reação ocorra na interface entre as duas fases. Isso gera alguns pontos positivos e alguns negativos, por exemplo, catalisadores heterogêneos podem ser facilmente recuperados ao fim do processo, em contrapartida, a sua seletividade catalítica tende a ser inferior aos catalisadores homogêneos. (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003). Embora atualmente seja comum encontrar catalisadores heterogêneos que catalisam diferentes reações com um alto grau de seletividade. (METZGER et al., 2019)(BHUNIA; SAHA; KONER, 2011)

Na catálise homogênea, ao contrário da catálise heterogênea, o catalisador e o substrato estão na mesma fase. Uma das principais desvantagens deste tipo de catálise é referente a dificuldade de recuperação do catalisador ao final do processo. Porém, a catálise homogênea apresenta como uma de suas vantagens um alto grau de seletividade na obtenção dos produtos da reação, além do fato do processo ocorrer em geralmente

em condições mais brandas de temperatura e pressão. (VAN LEEUWEN; CHADWICK, 2011) Neste tipo de catálise, os principais catalisadores são complexos contendo metais de transição. A utilização de complexos de metais de transição em catálise é baseada no conceito central de catalisador, o qual afirma que este é uma espécie química que altera o curso da reação a partir da criação de rotas sintéticas alternativas. Os íons de metais de transição têm como uma característica central a capacidade de assumir diferentes estados de oxidação e geometrias moleculares em função da natureza química dos ligantes na sua primeira esfera de coordenação. Desta forma, a interação de um dado ligante com o centro metálico pode mudar completamente a reatividade química do substrato quando coordenado ao metal (VAN LEEUWEN; CHADWICK, 2011). Uma outra característica importante da catálise homogênea é que o processo reacional global pode ser entendido como um conjunto de etapas elementares, na maioria das vezes reversíveis, onde geralmente é possível utilizar métodos espectroscópicos *in situ* para se obter informações sobre a natureza química das espécies cataliticamente ativas, bem como o mecanismo de cada etapa elementar que forma o chamado ciclo catalítico.

1.2 Hidroformilação de Olefinas

A reação de hidroformilação de olefinas (alquenos) é o processo químico que converte alquenos à aldeídos na presença de monóxido de carbono e hidrogênio molecular (ver Figura 2).



Fonte: Autor (2021)

Como mostrado na Figura 2, a hidroformilação de uma olefina terminal leva à produção de dois tipos de aldeído: um de cadeia linear e outro de cadeia ramificada. Em aplicações comerciais, principalmente na indústria de química fina, o produto linear é, em geral, de maior interesse. Assim, existe um maior interesse na síntese de catalisadores que sejam seletivos para a formação do produto linear. Este processo foi descoberto em 1938 acidentalmente por Otto-Roelen, e inicialmente foi interpretado como um processo heterogêneo catalisado por óxido de cobalto, porém foi posteriormente descoberto que a espécie ativa era o complexo de cobalto $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ e que o processo ocorre de fato em fase homogênea. Como foram observadas as presenças de aldeídos e cetonas, a hidroformilação ficou conhecida como “síntese oxo” por conter diferentes compostos oxigenados. Inicialmente, a reação era mais utilizada em sínteses pouco funcionalizadas, porém com o avanço no desenvolvimento de novos catalisadores, novos compostos foram formados e a seletividade também foi aumentada, tornando assim o processo de hidroformilação muito presente até mesmo na área de química fina. (DIAS et al., 2014)

Até os anos 50, apenas os catalisadores originais de cobalto $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ eram usados na hidroformilação de olefinas em escala industrial, porém apesar de mostrarem uma boa atividade catalítica esse tipo de catalisador apresentava uma seletividade considerada baixa. Nos anos 60, a Shell introduziu o uso de fosfinas nos catalisadores de cobalto, gerando os chamados catalisadores de cobalto modificados. Os novos catalisadores de cobalto, contendo ligantes, fosfinas melhoraram substancialmente a seletividade em comparação ao catalisador original contendo ligantes carbonilas. Esses resultados advindos da introdução de ligantes do tipo fosfinas representou um marco no desenvolvimento da catálise homogênea promovida por compostos organometálicos e alimentou uma busca pela obtenção de novos sistemas catalíticos com propriedades catalíticas melhoradas (BÖRNER; FRANKE, 2016). Em 1965, foi reportado por Wilkinson em estudo utilizando o complexo $[\text{RhCl}(\text{PPh})_3]$ como catalisador para hidroformilação sob condições mais brandas que os catalisadores de Co, onde também foi mostrado que este catalisador de Rh também apresentara uma maior seletividade em relação aos catalisadores originais e modificados de cobalto. O sucesso dos primeiros estudos com catalisadores de Rh em comparação aos de Co, de imediato fez com que algumas empresas começassem a substituir os catalisadores de cobalto por catalisadores de ródio em meados dos anos 70 (POSPECH et al., 2013). No decorrer dos anos, as

investigações acadêmicas e industriais mostraram a possibilidade da utilização de outros metais como alternativa ao uso do Rh, como por exemplo os catalisadores de Pt do tipo $[\text{HPt}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$, que apresentaram uma regioseletividade de 95% para a reação de hidroformilação do 1-penteno, o que é um valor bastante considerável se comparado, por exemplo, ao valor de 75% obtido quando o complexo $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ é usado como catalisador (HSU; ORCHIN, 1975). Porém uma desvantagem desse tipo de catalisador de Pt é que eles operam em condições mais drásticas de temperatura e pressão em relação aos catalisadores de ródio, pois geralmente eles apresentam atividades mais baixas que os de Rh. (BÖRNER; FRANKE, 2016)

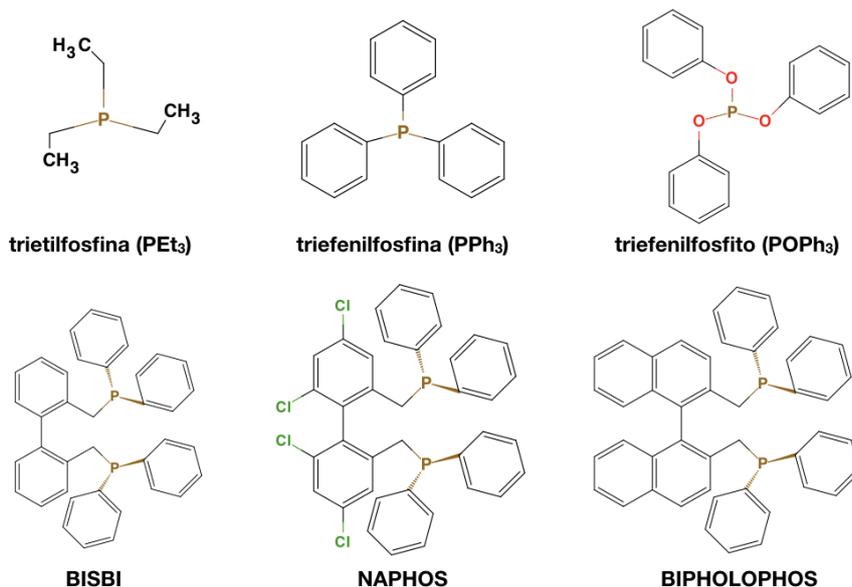
1.3 Catalisadores de Ródio-Fosfinas na Hidroformilação

Ao longo dos anos, tem sido realizado um esforço considerável das comunidades acadêmicas e industriais para se obter um entendimento detalhado dos principais fatores responsáveis pela regioseletividade na reação de hidroformilação de olefinas. Resultados da literatura têm sugerido que a regioseletividade é bastante influenciada por fatores como a estrutura e natureza química da olefina, e pelas propriedades eletrônicas e espaciais dos ligantes coordenados ao centro metálico. (PIET W.N.M, 2004a) Esses estudos têm estimulado estudos sistemáticos cujo objetivo principal é tentar entender a real influência dos ligantes da primeira esfera de coordenação no desempenho de diferentes catalisadores na reação de hidroformilação de olefinas. (VAN DER VEEN et al., 1998; DEERENBERG; KAMER; VAN LEEUWEN, 2000; ZHANG et al., 2010) De maneira geral, acredita-se que um entendimento detalhado de como os ligantes entorno do íon metálico podem afetar a atividade catalítica e induzir a seletividade é um ponto fundamental para o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais efetivos para a reação de hidroformilação e demais reações catalisadas por compostos organometálicos.

Nesse contexto, os catalisadores do tipo ródio-fosfinas ocupam um lugar central na catálise homogênea promovida por compostos organometálicos, principalmente em relação a reação de hidroformilação de olefinas. Ligantes fosfinas (PR_3) e difosfinas ($\text{R}_2\text{P-PR}_2$) formam uma classe especial de ligantes espectadores em que as propriedades eletrônicas e espaciais podem ser modeladas de maneira sistemática, e controladas

através de mudanças no grupo **R**. As propriedades eletrônicas-espaciais de ligantes fosfinas do tipo PR_3 são geralmente medidas a partir de conceitos como ângulo de cone e do parâmetro eletrônico χ introduzido originalmente por Tolman. (TOLMAN, 1977) No caso de ligantes difosfinas, também é utilizado o conceito do chamado ângulo de “mordida” (β_n), proposto por Casey e Whiteker, para se avaliar a influência dessa classe de ligantes no processo catalítico.(CASEY; WHITEKER, 1990) Esses parâmetros têm sido largamente usados para racionalizar os efeitos dos ligantes sobre a atividade e seletividade de um dado catalisador. (CASEY et al., 1992; SEICHE; SCHUSCHKOWSKI; BREIT, 2005; VAN DER SLOT et al., 2002) Na figura 3 é mostrada a representação da estrutura química de alguns dos principais ligantes fosfinas e difosfinas presentes em catalisadores organometálicos usados na reação de hidroformilação.

Figura 3 - Representação da estrutura química de alguns dos ligantes fosfinas e difosfinas mais presentes em compostos de coordenação usados como catalisadores para a reação de hidroformilação de olefinas.

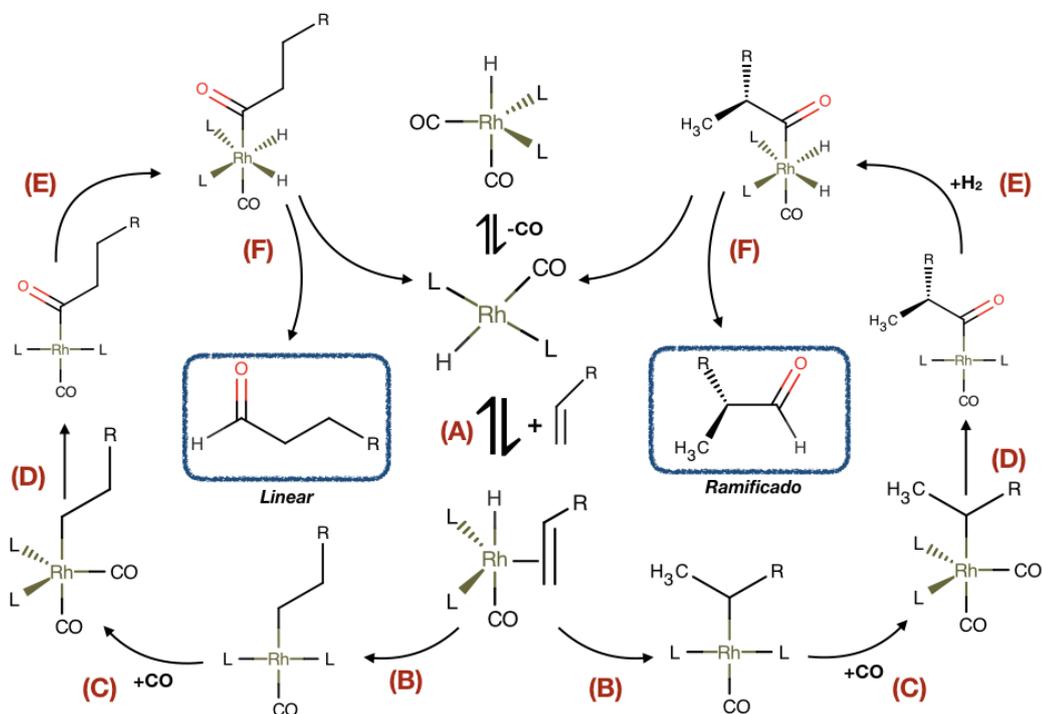


Fonte: Autor (2021).

O ciclo catalítico para a reação de hidroformilação de olefinas catalisada por catalisadores de ródio modificados com fosfinas foi originalmente proposto por

Wilkinson e está apresentado na figura 4. (MAGUE; WILKINSON, 1966; YAGUPSKY; BROWN; WILKINSON, 1970) De acordo com essa proposta, após a formação *in situ* da espécie catalítica ativa, o ciclo catalítico é composto essencialmente por seis etapas elementares: (A) coordenação da olefina ao catalisador, (B) inserção da olefina na ligação Rh-H, (C) coordenação do ligante CO ao intermediário Rh-alkil, (D) inserção do CO na ligação Rh-C, (E) adição oxidativa de H₂ ao intermediário Rh-acila e (F) eliminação reductiva que leva a formação dos produtos da reação e regeneração do catalisador.

Figura 4 - Ciclo catalítico para a reação de hidroformilação de olefinas catalisada por catalisadores de ródio modificados com ligantes fosfinas.



Fonte: Autor (2021)

Na representação da figura 4, **L** corresponde aos ligantes fosfinas, cuja variedade vai muito além dos exemplos apresentados na figura 3. Atualmente um dos principais direcionamentos da pesquisa para o desenvolvimento de sistemas catalíticos para a hidroformilação de olefinas é justamente o estudo sobre o efeito dos ligantes fosfinas nas propriedades catalíticas de catalisadores de ródio, cujo grande objetivo é tentar

entender como as propriedades eletrônicas e espaciais desses ligantes determinam a regioseletividade da reação (DAURA-OLLER; POBLET; BO, 2003; HOOPER et al., 2014; RUBIOS et al., 2007). Trabalhos principalmente desenvolvidos pelo grupo do professor van Leeuwen têm mostrado isso claramente. (VAN ROOY et al., 1995; VAN LEEUWEN; CANO; FREIXA, 2020; VAN LEEUWEN et al., 2011; KAMER; VAN LEEUWEN; REEK, 2010) Por exemplo, num estudo comparando catalisadores de ródio contendo ligantes fosfinas com sistemas contendo ligantes fosfitos, foi mostrado que os fosfitos induzem um menor efeito espacial na região próxima do centro metálico (região ativa) em comparação ao observado ao complexo com ligantes fosfinas, levando os autores a concluírem que essa seria uma das razões para o catalisador contendo fosfitos serem mais seletivos para a produção do aldeído linear. (PIET W.N.M, 2004b; PIET W.N.M, 2004a) Outro caso de sucesso na catálise da reação de hidroformilação por compostos de ródio-fosfinas é o envolvendo os complexos com ligantes difosfinas os quais se coordenam de maneira bidentada ao centro metálico. Um caso de destaque é o envolvendo o ligante 2,2'-bis(difenilfosfinametil)-1,1'-bifenil, conhecido como BISBI (ver figura 3). A catálise da hidroformilação do 1-octeno pelo complexo [HRh(CO)(BISBI)] aumentou em quase 25 % a seletividade para a formação do aldeído linear em comparação ao catalizador com [HRh(CO)(PPh₃)₂]. No caso do catalisador [HRh(CO)(BISBI)], uma seletividade de aproximadamente 90% em favor do aldeído linear. (PUCKETTE, 2012a; BUHLING et al., 1996) De maneira geral, os exemplos aqui citados mostram claramente que os ligantes do tipo fosfina, fosfito e difosfina em complexos de coordenação com o ródio ocupam um lugar de destaque na catálise da reação de hidroformilação de olefinas, e que a busca por novos catalisadores para essa reação tem como base compostos organometálicos Rh-fosfinas.

1.4 Metal Organic Frameworks - MOF

As MOFs (*metal organic framework* – estruturas metalo-orgânicas) são estruturas quase completamente sintéticas que pela definição apresentada pela IUPAC, são materiais porosos, formados por uma rede coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias.(BATTEN et al., 2012)

As MOFs são materiais híbridos orgânicos-inorgânicos cristalinos, onde os blocos de construção são ligados entre si através de um conector orgânico no mínimo bidentado, formando estruturas bidimensionais ou tridimensionais. Os blocos de construção, além da estrutura orgânica, também contam com um *cluster* inorgânico que geralmente é um óxido metálico chamado de SBU (*Secondary Building Units*). As MOFs são construídas com base no conceito de engenharia molecular, que possibilita grande controle sobre o tamanho dos poros podendo ser desde tamanhos pequenos até tamanhos que conseguem acomodar macromoléculas como proteínas, também há a possibilidade de controle sobre a forma e funcionalidade química do poro, através da alteração dos ligantes orgânicos e/ou dos *clusters* metálicos. Essa variedade faz com que as MOFs sejam muito versáteis, visto que, em teoria, o formato, o tamanho e a funcionalidade química do poro podem ser ajustados através da escolha adequada dos blocos construtores (cluster metálico e ligante orgânico). (DINCĂ; LONG, 2008; EDDAOUDI et al., 2002; JAMES, 2003) A combinação dessas características (alta porosidade, espaço livre dentro dos poros, alta área superficial, ampla variedade de poros com diferentes tamanhos e topologia) têm chamado a atenção de pesquisadores interessados na obtenção desses materiais para aplicações em áreas importantes da ciência e tecnologia como armazenamento e separação de gases, (BATTEN et al., 2012) catálise heterogênea assimétrica (YOON; SRIRAMBALAJI; KIM, 2012) e sensores. (KRENO et al., 2012)

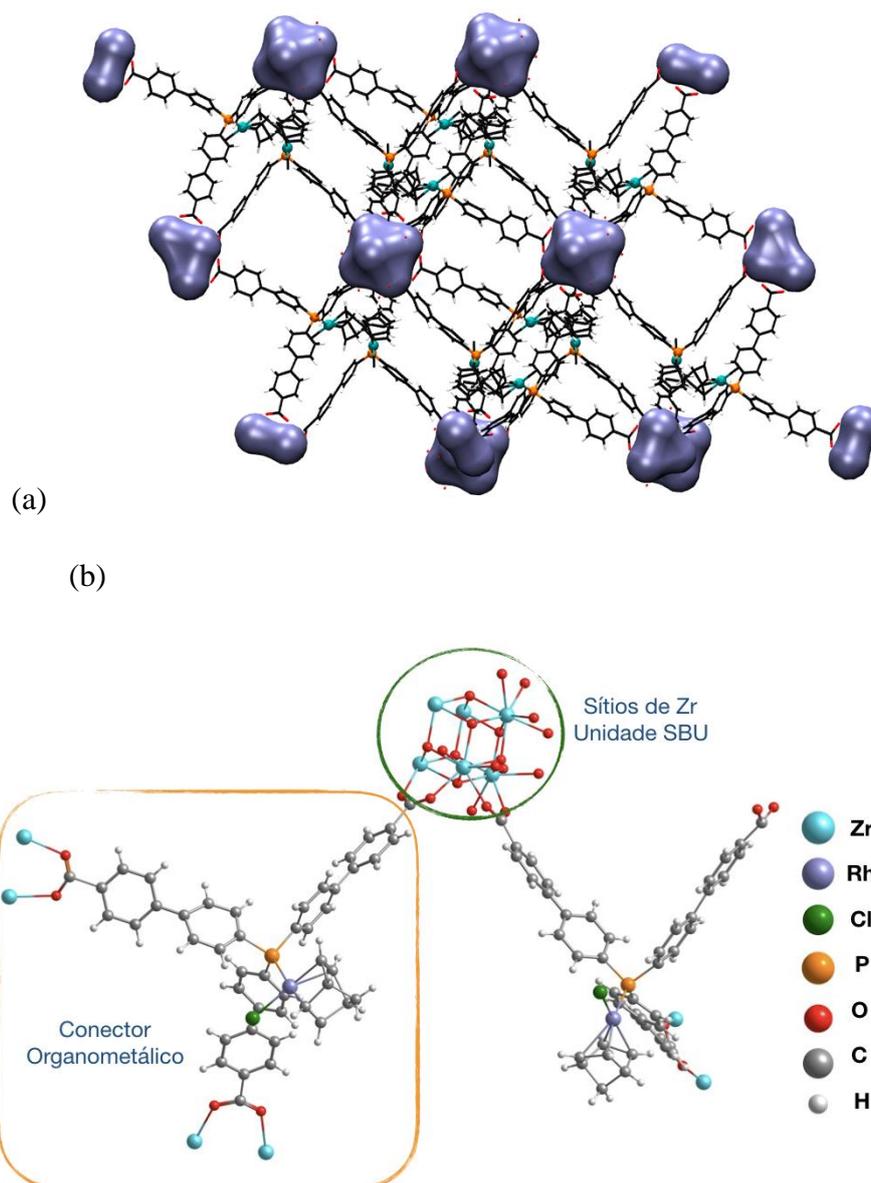
Mais recentemente, tem sido usado as características funcionais de materiais de tipo MOF para o desenvolvimento de sistemas catalíticos onde complexos organometálicos com potencial catalítico são ancorados na rede cristalina(DINCĂ; GABBAÏ; LONG, 2019; MUNNIK; DE JONGH; DE JONG, 2015) O objetivo é mesclar as propriedades topológicas e de estabilidade térmica da rede cristalina com as propriedades catalíticas de compostos de coordenação visando criar um ambiente catalítico otimizado para a catálise de diversas reações químicas, incluindo a reação de hidroformilação de olefinas. (BAUER et al., 2020; HOU et al., 2014)

1.5 P1-MOF-Rh: Um possível catalisador Rh-Monofosfina para hidroformilação

Como já mencionado os principais catalisadores usados na reação de hidroformilação são complexos de ródio do tipo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$, onde estudos mostram que os ligantes do tipo fosfina desempenham um papel determinante na atividade e seletividade dos catalisadores. O problema é que ao longo das várias etapas do ciclo catalítico esses complexos podem sofrer uma série de reações de troca de ligantes, fazendo com o que o número de fosfinas na esfera de coordenação do Rh mude durante o processo, influenciando desta forma a estabilidade do complexo e consequentemente suas propriedades catalíticas. Recentemente, Lin e colaboradores propuseram que o “confinamento” do sítio catalítico dentro de um material poroso tipo MOF poderia evitar e/ou reduzir reações de troca de ligantes do tipo fosfinas e, assim estabilizar possíveis intermediários de reação, inclusive complexos metálicos com monofosfinas. (SAWANO et al., 2016) Essa proposta foi confirmada através da síntese da MOF chamada **P1.MOF-Rh** e posterior estudo da reatividade desse material frente reações de hidrosililação e hidrogenação de alquenos, e borilação da ligação C-H de arenos. Dentre outras coisas, os resultados obtidos nesse estudo mostraram que este catalisador do tipo Metal-Monofosfina (Figura 5) é consideravelmente mais ativo do que catalisadores homogêneos comumente usados nas reações investigadas. (SAWANO et al., 2016).

Como este material é uma MOF há a presença de uma SBU, que no caso é um sítio metálico de Zr, ligado por um conector orgânico, onde está localizado o centro metálico do catalisador. O sítio cataliticamente ativo desse novo material é onde está localizado o Rh, e há em sua esfera de coordenação uma trifenilfosfina ligada à SBU por suas extremidades, além de Cl e um grupo hidrocarboneto com 7 carbonos que tem uma nuvem eletrônica de elétrons π , e é coordenado através de suas duplas ligações ao centro metálico.

Figura 5 (a) Modelo replicado 2x2x2 da MOF P1-MOF-Rh (em lilás está a porção da unidade SBU). (b) Destaque do sítio de Zr que forma a unidade SBU (Secondary Building Unit) da MOF e do conector organometálico da P1-MOF-Rh que corresponde ao sítio catalítico do material.



Fonte: Autor (2021)

Desta forma, o trabalho original de Lin e colaboradores abriu novas perspectivas no desenvolvimento de novos catalisadores organometálicos para diferentes reações. No entanto, questões fundamentais sobre a eficiência catalítica dessa nova classe de materiais ainda permanecem não totalmente compreendidas, principalmente em função da ausência de estudos detalhados do mecanismo que envolvam a caracterização de intermediários de reação e determinação de propriedades cinéticas e termodinâmicas.

Além disso, o fato de o sítio catalítico desse material ser formado por um complexo Rh-fosfina serviu de base para a hipótese central deste trabalho: “*O P1.MOF-Rh deve ser um catalisador eficiente para a reação de hidroformilação de olefinas*”.

Assim, este trabalho visa contribuir para um entendimento detalhado sobre as propriedades catalíticas da **P1.MOF-Rh** através de um estudo computacional inédito desse sistema, onde será avaliado o potencial catalítico desse material em relação à reação de hidroformilação de olefinas. Acreditamos que os resultados teóricos a serem obtidos desse projeto poderão confirmar essa hipótese e, com isso, abrir novas perspectivas no desenvolvimento de novos catalisadores para a reação de hidroformilação de alquenos terminais. Ainda vale destacar o trabalho de García-Simón e colaboradores, onde um outro catalisador do tipo Rh-monofosfina foi aprisionado numa gaiola supramolecular e usado como catalisador para hidroformilação de olefinas terminais. Dentre outras coisas, os resultados obtidos mostraram que o catalisador de ródio supramolecular foi capaz de converter derivados do estireno em aldeídos com uma seletividade superior aos principais catalisadores de ródio usados na hidroformilação de olefinas. (GARCÍA-SIMÓN et al., 2015)

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é avaliar o potencial catalítico do complexo organometálico do material MOF P1.MOF.Rh frente a reação de hidroformilação de olefinas terminais através de um estudo computacional, utilizando a teoria do funcional da densidade.

2.2 Objetivos específicos

- I. Utilizar a abordagem de cluster para elaborar um modelo computacional para representar o centro catalítico do material MOF P1.MOF.Rh.
- II. Caracterizar computacionalmente os reagentes, intermediários e estados de transição envolvidos na etapa de coordenação e inserção das olefinas 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e estireno na ligação Rh-H do catalisador de ródio da P1.MOF.Rh.
- III. Avaliar as propriedades cinéticas e termodinâmicas relacionadas com a etapa de coordenação e inserção das olefinas ao catalisador de Rh.
- IV. Estimar a seletividade do centro catalítico da P1.MOF.Rh frente a hidroformilação do propeno e do estireno.
- V. Realizar um estudo sistemático sobre a performance de diferentes funcionais de troca-correlação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na determinação das propriedades eletrônicas, termodinâmicas e cinéticas relacionadas à primeira etapa do ciclo catalítico para a

hidroformilação do propeno e do estireno, e esses resultados serão comparados à valores que serão calculados utilizando métodos *ab initio* correlacionados, tais como métodos perturbativos Möller-Plesset (MPn e SCS-MPn, n=2, 3 e 4) e métodos Coupled Cluster.

- VI. Utilizar métodos de partição da energia de interação e de análise de interações não ligadas para tentar racionalizar como os efeitos eletrônicos e espaciais dos ligantes da primeira esfera de coordenação do ródio determinam a seletividade do catalisador frente a reação de hidroformilação de olefinas terminais.

CAPÍTULO 3: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Estudo Computacional de Reações Químicas

Para estudar as transformações que acontecem durante uma reação química é comum se fazer uso da ideia de mecanismo de reação, na qual uma reação química pode ser descrita através de um conjunto de etapas elementares que levam à formação de um produto a partir dos reagentes passando por estados intermediários. Experimentalmente, um mecanismo de reação pode ser elaborado utilizando métodos espectroscópicos que podem detectar a presença *in situ* de algumas espécies químicas intermediárias. Entretanto, alguns desses possíveis intermediários podem ter um tempo de vida muito curto, o que torna bastante complicado sua caracterização. Algumas reações elementares ocorrem em tempos ainda menores, picossegundos por exemplo, fazendo com que alguns intermediários de transição possam ter tempo de vida da ordem de femtossegundos impossibilitando na maior parte das vezes sua detecção por métodos experimentais (JORDAN, 2007). Nesse contexto, a química computacional se apresenta como uma ferramenta valiosa para complementar estudos experimentais na construção de mecanismos de reação. Os métodos de química computacional permitem, dentre outras coisas, a determinação de propriedades dos intermediários e estados de transição de uma dada proposta de mecanismo, tais como suas estruturas e propriedades espectroscópicas, as quais podem fornecer suportes para que um possível intermediário de fato esteja, ou não, envolvido num dado mecanismo.

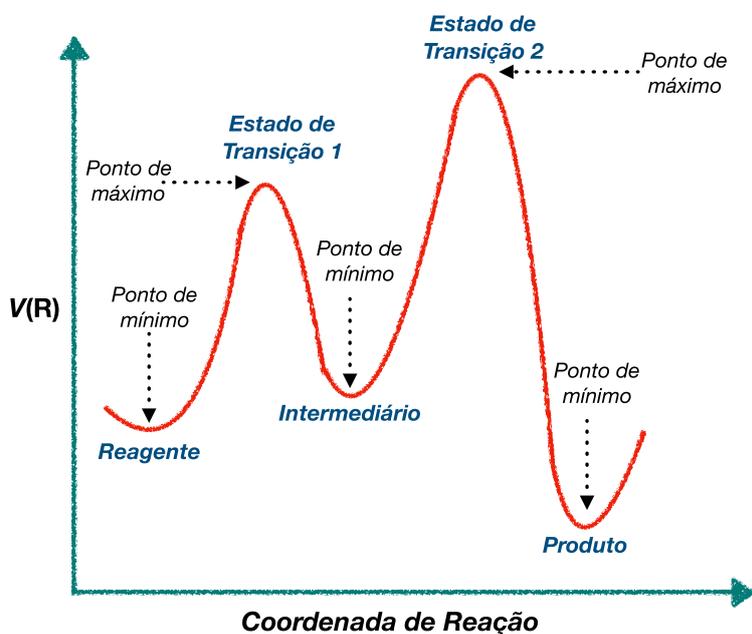
No decorrer de uma reação química, ocorrem alterações na energia total do sistema em função das mudanças da estrutura eletrônica das espécies envolvidas devido a quebra e formação de ligações químicas. Na química computacional, o estudo de uma reação química é feito essencialmente a partir da análise da chamada superfície de energia potencial (equação 1).

$$V(R) = E^{eletronica}(R) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (1)$$

A superfície de energia potencial $V(R_1, \dots, R_n)$ é uma função matemática de várias variáveis que descreve a energia potencial do sistema em função da posição dos núcleos. Sendo assim, os pontos de mínimo locais de uma superfície podem ser relacionados a estruturas mais estáveis, podendo ser estruturas de intermediários, produtos ou reagentes. Já para os pontos de máximo, de forma bem resumida, podem ser associados com estruturas de transição que têm energias mais altas. É importante salientar também que para mapear a superfície de energia potencial é necessário a utilização de complexas abordagens matemáticas com sofisticados algoritmos. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências (SCHLEGEL, 2011; BIRKHOLZ; SCHLEGEL, 2016).

Encontrar os estados de transição pode fornecer importantes informações sobre as etapas elementares, por exemplo as barreiras de ativação, e geralmente representa a etapa mais complicada no estudo computacional de uma reação química. A figura 6 apresenta uma representação geral de uma superfície de energia potencial bidimensional que ilustra a variação da energia potencial do sistema em função do avanço de uma coordenada de reação.

Figura 6 - Representação de uma superfície de energia potencial $V(R)$ que mostra a variação da energia potencial do sistema ao longo de uma dada coordenada de reação.



Fonte: Autor (2021)

A partir da construção de um perfil energético como o mostrado na figura 6, em que os intermediários e estados de transição tenham sido devidamente caracterizados, é possível calcular propriedades cinéticas e termodinâmicas do mecanismo e, assim fazer comparações com dados experimentais. Por exemplo, a energia de ativação pode ser calculada como a diferença entre a energia total do estado de transição e a energia total dos reagentes. De posse dessa quantidade pode-se usar a termodinâmica estatística em conjunto com a teoria do estado de transição (*TST- Transition State Theory*) (EYRING, 1935; LAIDLER; KING, 1983) para calcular constantes de velocidade de modo aproximado (equação 2)(HARVEY, 2018).

$$k \cong k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{c_{padr\tilde{a}o}^{\Delta n}} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (2)$$

Onde, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, h é a constante de Planck, c é a concentração padrão e Δn é a mudança do número de moléculas entre reagentes e estado de transição.

Com as informações do perfil energético da figura 6 e uso da equação 2 é possível calcular a constante de velocidade para cada uma das etapas da reação e assim identificar a etapa decisiva para a cinética. Também é possível determinar constantes de velocidade por vias experimentais levantando a possibilidade de comparações entre teoria e experimento. Caso os valores obtidos teoricamente sejam bastante diferentes dos obtidos experimentalmente, possivelmente o mecanismo proposto não está correto, ou o modelo proposto precisa ser revisado. Caso os valores sejam próximos, é um bom indicativo que o mecanismo proposto está correto e, nesse caso, a química computacional pode auxiliar experimentalistas na elaboração e/ou elucidação de um mecanismo de reação.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

De acordo com a equação 1, para a construção de uma superfície de energia potencial é necessário calcular a energia eletrônica de um sistema molecular para uma dada posição dos núcleos. Essa energia eletrônica é obtida a partir da solução da

equação de Schrödinger, a qual só possui uma solução analítica exata para sistemas com duas partículas. Dessa forma, a solução dessa equação para sistemas moleculares é feita de maneira aproximada através de diferentes métodos. Dentre os vários métodos usados para descrever a estrutura eletrônica de sistemas moleculares, a teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é atualmente um dos mais utilizados. Em especial para o estudo de sistemas organometálicos contendo metais de transição, a DFT ainda hoje é o método de estrutura eletrônica mais utilizado. (SCHULTZ; ZHAO; TRUHLAR, 2005; CRAMER; TRUHLAR, 2009; VOGIATZIS et al., 2019) Estudos da literatura vêm mostrando que a DFT tem fornecido resultados comparáveis aos obtidos com uso de métodos *ab initio* correlacionados, com a vantagem de apresentar uma menor demanda computacional (DA SILVA et al., 2010; UJAQUE; MASERAS; LLEDÓS, 2000).

A DFT é uma teoria que, ao contrário dos métodos tradicionais baseados na análise de funções de onda, usa como variável central a densidade eletrônica $\rho(r)$. Ao contrário do caráter abstrato da função de onda, a densidade eletrônica é um observável físico que pode ser medido experimentalmente. Outra vantagem do uso da densidade eletrônica ao invés da função de onda é que a primeira não depende da coordenada de spin sendo então uma função apenas das coordenadas x , y e z . (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001)

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), os quais representam as bases da DFT, mostram que a energia do estado fundamental é inteiramente determinada pela densidade eletrônica e que a energia do estado fundamental, $E_0[\rho]$, é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata. A equação 3 apresenta como a energia total do sistema é definida na DFT.

$$E[\rho] = \int V(r)\rho(r)dr + J(\rho) + T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (3)$$

A primeira parcela da soma no lado direito da equação 3 representa a interação da densidade do elétron com um “potencial externo” $V(r)$. Essa interação geralmente está relacionada com a interação entre o elétron e o núcleo. Na segunda parcela está representada a energia de Coulomb correspondente a interação de repulsão elétron-elétron. A terceira parcela é o funcional de energia cinética dos elétrons. A quarta e

última parcela é o chamado funcional de troca e correlação (*XC - exchange-correlation functional*) que é o termo da expressão do funcional de energia total que trata dos efeitos de correlação eletrônica de natureza clássica e quântica. A expressão da energia dada na equação 3 leva a um conjunto de equações definindo a forma dos orbitais que são usados para expandir a densidade. Essas equações são conhecidas como as equações de Kohn-Sham, (KOHN; SHAM, 1965) as quais representam os fundamentos metodológicos usados nas principais implementações computacionais da DFT. A solução dessas equações leva em princípio a obtenção da energia exata e da densidade do sistema. O problema é que a solução das equações de Kohn-Sham só será exata apenas se o termo de troca-correlação, $E_{xc}[\rho]$, for exato. Do ponto de vista prático, a forma analítica exata desse funcional não é conhecida, o que gera um ponto central no desenvolvimento da DFT, já que o grau de acurácia dos resultados obtidos via DFT depende diretamente da forma do funcional de troca-correlação. (HARVEY, 2006) Ao contrário dos métodos baseados no cálculo da função de onda do sistema, em que existe uma maneira sistemática de melhorar a qualidade dos resultados, por exemplo aumentando as séries perturbativas nos métodos perturbativos ou as interações de configurações, no formalismo da DFT não existe um procedimento direto para se melhorar a qualidade dos funcionais de troca-correlação. Dessa forma, a determinação do termo de troca-correlação é realizada de maneira aproximada. As principais aproximações para o funcional $E_{xc}[\rho]$ são:

3.2.1 Aproximação de densidade local

Entre as aproximações utilizadas, as que podem ser consideradas as de primeira geração são as aproximações de densidade local (*LDA - Local Density Approximation*). Os funcionais dessa classe dependem do valor escalar da densidade ρ num dado ponto no espaço. Ela é descrita na equação 4:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}[\rho(r)] dr \quad (4)$$

Onde ρ é a densidade eletrônica no ponto r e $e_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ . A energia de troca e correlação pode ser representada dividida:

$$e_{xc}[\rho(r)] = e_c(\rho) + e_x(\rho) \quad (5)$$

Uma expressão simples para o termo de troca $e_x(\rho)$ foi formulada por Slater (SLATER, 1951):

$$e_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Uma vez que (ρ) é uma quantidade positiva, a equações 6 mostra que $e_x(\rho)$ é uma quantidade negativa mostrando que a porção de troca é um termo estabilizante da energia total.

As expressões matemáticas usadas para o termo do funcional de correlação $e_c(\rho)$ são mais complicadas e não serão apresentadas nesse texto. Um funcional famoso dessa classe é o chamado VWN (VWN - Vosko, Wilk e Nusair) (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980). Sendo considerado um modelo relativamente simples dentro da DFT, os funcionais de troca e correlação LDA usualmente fornecem bons resultados para sistemas cuja densidade eletrônica não varie muito.

3.2.2 Aproximação do gradiente generalizado

A segunda geração, chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalised Gradient Approximation*) diferente da primeira inclui além da densidade eletrônica, $\rho(r)$, uma dependência com o gradiente de densidade eletrônica, $\nabla\rho(r)$. A principal motivação para o desenvolvimento dos funcionais dessa classe foi melhorar a descrição de sistemas onde a densidade eletrônica varie de forma não homogênea. Os funcionais dessa categoria geralmente são chamados de não locais, pois adicionam um

termo de não localidade. A equação 7 mostra uma expressão geral para um funcional de troca-correlação GGA.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = E_{XC}^{LSD}[\rho] + \Delta E_{XC} \left[\frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \right] \quad (7)$$

Os primeiros funcionais dessa classe foram desenvolvidos por Perdew (PERDEW, 1986) e Becke (BECKE, 1988), os quais ficaram conhecidos como os funcionais P86 e B88, respectivamente. Outros funcionais populares dessa classe são o PBE (PBE - Perdew-Burke-Erzenhof) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1997), o BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) (LEE; YANG; PARR, 1988) e o PW91 (PW-Perdew-Wang)(PERDEW; WANG, 1992).

3.2.3 Funcionais de energia cinética

Os funcionais dessa classe são os que apresentam uma dependência com o Laplaciano da densidade eletrônica total e com a soma de densidades de energia cinética dos orbitais de Kohn-Sham ψ_i . A equação 8 mostra uma expressão geral para um funcional dessa classe.

$$E_{XC}^K[\rho] = \varepsilon \left\{ \rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma, \nabla^2\rho_\sigma, \sum_i^{occ} |\nabla\psi_{i\sigma}|^2 \right\} \quad (8)$$

Esses funcionais também são chamados de funcionais meta-GGA. Um dos mais famosos dessa classe é o chamado TPSS (TPSS - Tao-Perdew-Staroverrov-Scuseria)(TAO et al., 2003).

3.2.4 Funcionais Híbridos

Os funcionais dessa classe são aqueles que misturam uma certa fração do termo de troca do método Hartree-Fock com os termos de troca-correlação de outros funcionais puros da DFT. Um dos funcionais dessa classe é o chamado B3LYP (BECKE, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988), que é de longe o funcional da DFT mais utilizado até os dias de hoje. A expressão geral desse funcional é mostrada na equação 9.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (9)$$

Na equação 9, os coeficientes a_0 , a_x e a_c são parâmetros empíricos geralmente obtidos através de um procedimento de ajuste de dados experimentais.

3.2.5 Limitações na teoria de funcional de densidade

Um problema importante na DFT é que interações de dispersão entre espécies químicas não ligadas covalentemente não são bem reproduzidas pelos funcionais tradicionais. Uma maneira de tratar esse problema foi proposta originalmente por Grimme, que consiste basicamente em incluir aos funcionais de troca-correlação um termo adicional de mecânica molecular (GRIMME, 2004)(ZIMMERLI; PARRINELLO; KOUMOUTSAKOS, 2004). Este processo levou a formulação do que é chamado DFT-D. A equação 10 mostra uma expressão geral para a formulação da DFT-D.

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (10)$$

Onde o termo E_{disp} é dado por:

$$E_{disp} = - \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{S_6 C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (11)$$

Onde S_6 e C_6 são parâmetros empíricos característicos de cada átomo.

Apesar da escada de complexidade das principais aproximações da DFT, resultados da literatura têm mostrado que o uso de um funcional com mais termos não necessariamente gera resultados melhores. Assim, é comum ao se iniciar um estudo via DFT realizar um estudo sistemático com um dado modelo representativo comparando a performance de diferentes funcionais em relação a dados experimentais ou dados obtidos com métodos *ab initio* correlacionados (PRIBRAM-JONES; GROSS; BURKE, 2015)(JONES, 2015)(BECKE, 2014).

CAPÍTULO 4: ESTUDO COMPUTACIONAL DAS ETAPAS DE COORDENAÇÃO E INSERÇÃO DE OLEFINAS TERMINAIS AO CATALISADOR DE Rh DA P1.MOF.Rh

3.3 Procedimento computacional

O procedimento computacional usado para a obtenção dos resultados até então obtidos está dividido em duas etapas principais: (I) construção do modelo químico e (II) Definição do nível de cálculo e validação do modelo para o estudo das etapas de coordenação e inserção das olefinas propeno e estireno ao catalisador P1.MOF.Rh.

(I) Construção do Modelo: Abordagem de Cluster.

Uma das principais dificuldades presentes na modelagem computacional de processos catalíticos promovido por sistemas como o P1.MOF.Rh está relacionada com o elevado número de átomos e graus de liberdade presente na estrutura molecular desse tipo de sistema. Com isso, a aplicação de métodos de química quântica que incluem correlação eletrônica se torna proibitiva devido a alta demanda computacional necessária. Uma maneira de contornar esse problema é através do uso dos chamados métodos híbridos do tipo MQ/MM (MQ/MM - Mecânica Quântica/Mecânica Molecular) (WARSHEL; LEVITT, 1976)(VAN DER KAMP; MULHOLLAND, 2013). A ideia básica dos métodos híbridos é dividir o sistema em pelo menos duas regiões: uma região MQ que será tratada por algum método de química quântica e outra região MM que será descrita por alguma função empírica baseada na mecânica molecular chamada campo de força. A região MQ será aquela onde efetivamente ocorre o fenômeno de reação química, por exemplo, a parte do sistema contendo o catalisador e o substrato. O restante do sistema será tratado por algum campo de força baseado na mecânica molecular. Esse tipo de abordagem tem obtido bastante sucesso no estudo de reações catalisadas por enzimas e por catalisadores heterogêneos (VAN DER KAMP;

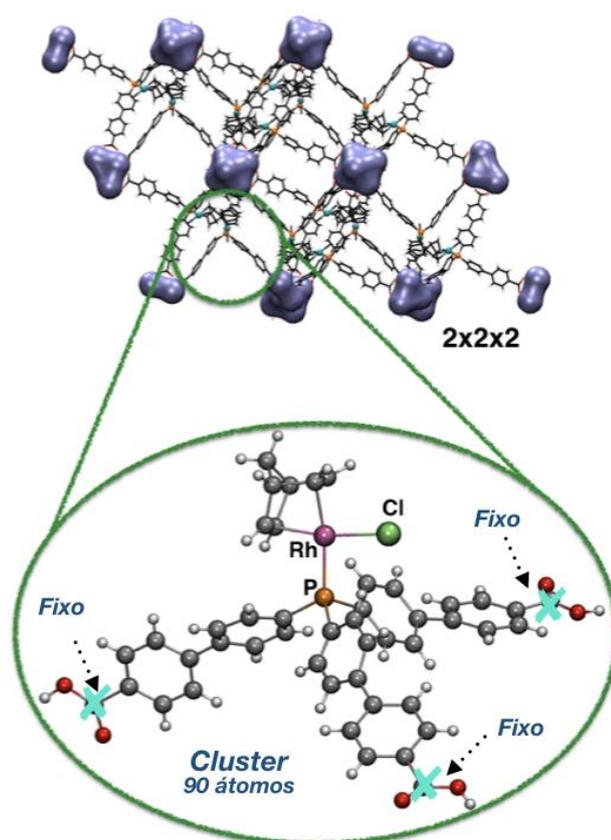
MULHOLLAND, 2013)(BO; MASERAS, 2008). Porém, quando se trata de sistemas inorgânicos contendo íons de metais de transição a necessidade de parâmetros de mecânica molecular para tratar esse tipo de sistema pode representar um fator complicador para a modelagem. Uma maneira alternativa para estudar computacionalmente esses tipos de sistemas é através do uso da chamada abordagem de cluster (DA SILVA et al., 2016)(SIEGBAHN; HIMO, 2011)(AHMADI et al., 2018).

A ideia central da abordagem de cluster consiste em “cortar” uma pequena região do sistema catalítico (enzima ou sólido inorgânico) contendo os grupos químicos que participam efetivamente da reação. No caso de enzimas, o sítio ativo e, no caso de materiais inorgânicos, a região cataliticamente ativa de sua estrutura. As coordenadas desses grupos reativos que irão formar o cluster podem ser retiradas de estruturas cristalográficas de raios x disponíveis em bancos de dados. Após o corte para a construção do cluster, se aplica restrições as coordenadas de alguns átomos do aglomerado para os grupos selecionados ao redor do centro reacional. O objetivo desse tipo de restrição é tentar imitar de alguma forma os efeitos espaciais do sistema real devido a estrutura explícita da proteína ou do material inorgânico. Assim, as coordenadas dos átomos onde o “corte” foi realizado são mantidas fixas. A imposição dessas restrições gera um problema relacionado ao fato de que esse procedimento altera as forças que atuam sobre esses átomos ao longo do processo de otimização de geometria e faz com que a análise das frequências vibracionais necessária para devida caracterização de mínimos e máximos locais, e para correções térmicas para as energias quânticas precise ser corrigida para eliminar os modos vibracionais dos átomos cujas coordenadas foram fixadas. De qualquer forma, estudos têm mostrado que apesar das aproximações usadas na abordagem de cluster, esta metodologia tem sido bastante útil na elaboração de mecanismos de reação complexos, principalmente processos catalisados por enzimas (PREJANÒ et al., 2019)(SHENG et al., 2020)(CHAGAS et al., 2018). Com a abordagem de cluster fica mais simples de um ponto de vista computacional testar várias hipóteses para um dado mecanismo visando definir o caminho de reação mais provável. Uma vez compreendido detalhes sobre o mecanismo preferencial, o efeito real da estrutura da proteína ou do material pode ser avaliada posteriormente. Na abordagem de cluster, os efeitos eletrostáticos devido a estrutura da enzima ou do material inorgânico geralmente são descritos pelo uso de um dielétrico contínuo de baixa constante dielétrica. A abordagem de cluster tem obtido bastante

sucesso em estudos de reações catalisadas por enzimas, porém ainda não tem sido testada de maneira sistemática em processos catalíticos promovidos por materiais inorgânicos contendo metais de transição, como é o caso do P1.MOF.Rh. Então, neste trabalho a reação de hidroformilação de olefinas terminais será investigada computacionalmente utilizando a abordagem de cluster.

As coordenadas do modelo utilizado como catalisador nesse trabalho foram retiradas da estrutura cristalográfica do material P1.MOF.Rh (SAWANO et al., 2016). A partir desses dados o cluster foi construído “cortando” o complexo organometálico de ródio localizado nos vértices do material inorgânico. A figura 7 mostra em destaque o modelo do cluster definido nesse trabalho. Os átomos marcados com um “x” correspondem as átomos cujas coordenadas foram mantidas fixas durante as etapas de otimização de geometria.

Figura 7 - Representação do cluster definindo como modelo químico usado neste trabalho.



(II) Definição do nível de cálculo e validação do modelo.

Os cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais de todas as espécies químicas estudadas neste trabalho foram realizados utilizando a teoria do funcional da densidade com uso do funcional de troca-correlação BP86 (PERDEW, 1986)(BECKE, 1988) com inclusão dos efeitos de dispersão via método D2 (GRIMME, 2006). A escolha por esse funcional se deu principalmente com base em estudos anteriores feitos no nosso grupo de pesquisa, onde foi mostrado que as energias obtidas com o funcional BP86 para a hidformilação catalisada por compostos de Rh e Pt são comparáveis aos valores obtidos com uso de métodos *ab initio* correlacionados (DIAS; ROCHA, 2008; SILVA; DIAS; ROCHA, 2007)(DA SILVA et al., 2010).

Nos cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais, os elétrons mais internos do Rh foram tratados com uso do potencial efetivo de caroço (ECP - *Effective Core Potential*) desenvolvido por Hay e Wadt (LANL2DZ) (HAY; WADT, 1985), e os elétrons de valência foram incluídos explicitamente utilizando o conjunto de funções de base associadas ao LANL2DZ. Os átomos de Cl, P, O, C e H foram tratados a partir do uso do conjunto de funções de base 6-311G(d) (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972)(DITCHFIELD; HEHRE; POPLE, 1971), daqui para frente chamado de BP86-D2/BS1. Todas as estruturas foram caracterizadas como mínimos ou estados de transição de primeira ordem a partir da determinação analítica das frequências vibracionais. Os estados de transição foram localizados utilizando o método STQN (STQN - *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*) desenvolvido por Schlegel e colaboradores (PENG; BERNHARD SCHLEGEL, 1993). Todos os cálculos aqui apresentados foram realizados utilizando a versão C.01 do programa Gaussian09 (FRISCH et al., 2016).

Até onde é de nosso conhecimento, não existe estudos computacionais ou experimentais envolvendo o uso do centro catalítico da P1.MOF.Rh frente a catálise da reação de hidformilação de olefinas. Assim, existe uma ausência de dados na literatura para serem usados como base para validar tanto a metodologia computacional quanto o modelo químico. Neste estágio inicial da modelagem, basicamente a única informação experimental disponível são os dados de cristalografia de raios x da

P1.MOF.Rh. Então, foi utilizado como critério inicial para a validação da metodologia e do modelo químico, a comparação direta entre os parâmetros estruturais do centro catalítico da P1.MOF.Rh obtidos a partir de cálculos DFT e via difração de raios x. A tabela 1 mostra os resultados obtidos dessa análise.

Tabela 1 - Comparação de alguns parâmetros estruturais calculados a partir da estrutura otimizada mantendo as coordenadas dos três átomos de carbono fixas (ver figura 7), otimizada sem nenhuma restrição as coordenadas dos átomos do modelo e a estrutura cristalográfica.

Parâmetro Estrutural	Modelo com restrição	Modelo sem restrição	Experimental*
Rh-Cl (Å)	2,381 (0,001)	2,370 (0,01)	2,380
Rh-P (Å)	2,281 (0,022)	2,298 (0,039)	2,259
*Rh-C (Å)	2,181 (0,067)	2,179 (0,069)	2,248
*C-C(<i>entre os benzenos do bifenil</i>) (Å)	1,481 (0,001)	1,480 (0,002)	1,482
Cl-Rh-P	95,91° (2,71)	94,52° (1,34)	93,20°

Fonte: Autor (2021), *(SAWANO et al., 2016)

Os dados da tabela 1 mostram que a descrição dos parâmetros estruturais envolvendo os átomos da primeira esfera de coordenação em torno do Rh não é muito afetada pela imposição de restrições as coordenadas aos carbonos do grupo COOH. Isso pode ser resultado do fato da otimização de geometria partir da estrutura cristalográfica, a qual deve estar muito próxima de um mínimo local de energia. Para verificar essa hipótese foi calculado o desvio quadrático médio das posições atômicas durante o processo de otimização de geometria para os modelos com e sem restrições as coordenadas dos carbonos do grupo COOH em relação a estrutura cristalográfica. Os resultados estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2 - RMSD calculado durante o processo de otimização de geometria para os modelos com e sem restrições as coordenadas dos carbonos alfa do grupo COOH. A estrutura cristalográfica foi tomada como referência.

Átomos	RMSD(Å)- Modelo Fixo	RMSD(Å)- Modelo Livre
C88	0,0016	0,6604
C89	0,0013	0,7549
C90	0,0017	0,4613
Médias (C-fixos)	0,0015	0,5890
Todos os C	0,9253	1,0135
Todos os Átomos	0,9138	1,1400

Fonte: Autor (2021)

Como pode ser visto na tabela 2, as estruturas tanto do modelo com restrições quanto o modelo sem restrições desviam pouco em relação a estrutura cristalográfica, o que reforça a ideia de que a estrutura cristalográfica está muito próxima de um mínimo local da superfície de energia potencial.

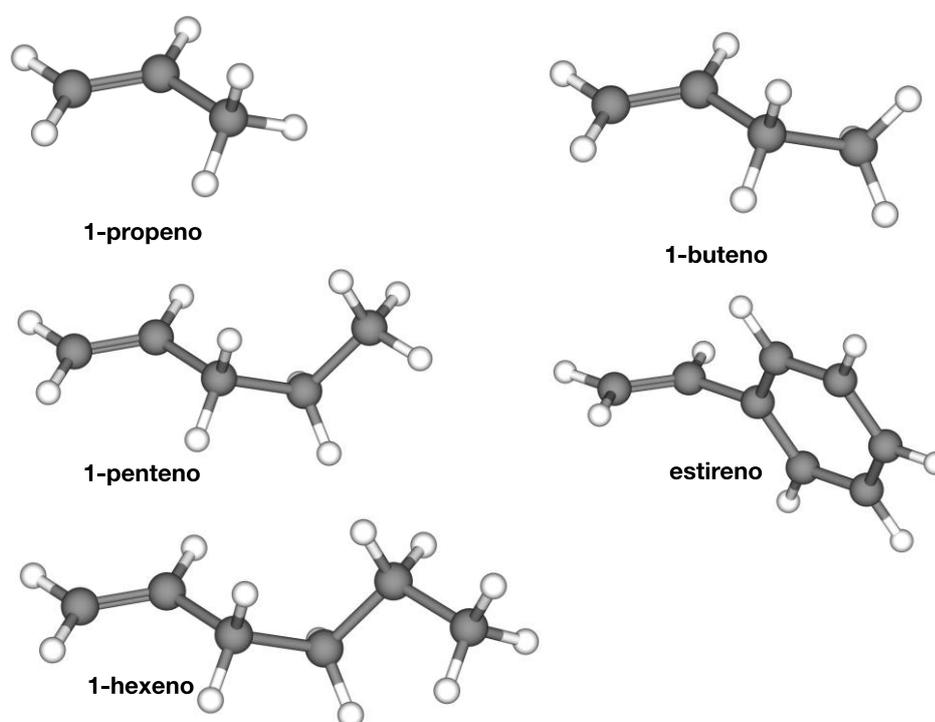
De qualquer forma, os resultados das tabelas 1 e 2 também mostram que o nível de cálculo BP86-D2/BS1 reproduz de maneira bastante satisfatória os principais parâmetros estruturais do centro catalítico da P1.MOF.Rh. Assim, diante desses resultados foi decidido manter o nível de cálculo BP86-D2/BS1 para descrever a estrutura eletrônica de todas as espécies envolvidas no mecanismo. Também foi decidido continuar com o modelo com restrições aos carbonos alfa do grupo COOH, já que essas restrições garantem uma maior proximidade com a rigidez presente na estrutura cristalina.

3.4 Coordenação e Inserção de olefinas ao catalisador de Rh da P1.MOF.Rh

Vários trabalhos mostram que a primeira etapa do ciclo para a reação de hidroformilação de olefinas (coordenação e inserção da olefina ao catalisador) é onde a seletividade da reação é definida. (NETO et al., 2020) (DA SILVA et al., 2010) (DIAS; ROCHA, 2008)(KUMAR et al., 2014)(KÉGL, 2015a). Por isso, é fundamental para se

avaliar o potencial catalítico de um dado catalisador para a reação, investigar em detalhes essa primeira etapa. Principalmente em termos de seletividade. Assim, apresentamos nessa seção os resultados obtidos no estudo do mecanismo de reação para a etapa de coordenação e inserção de olefinas terminais ao catalisador P1.MOF.Rh. O estudo foi realizado considerando as olefinas: 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e o estireno (ver Figura 8).

Figura 8 - Representação estrutural das olefinas escolhidas para o estudo.



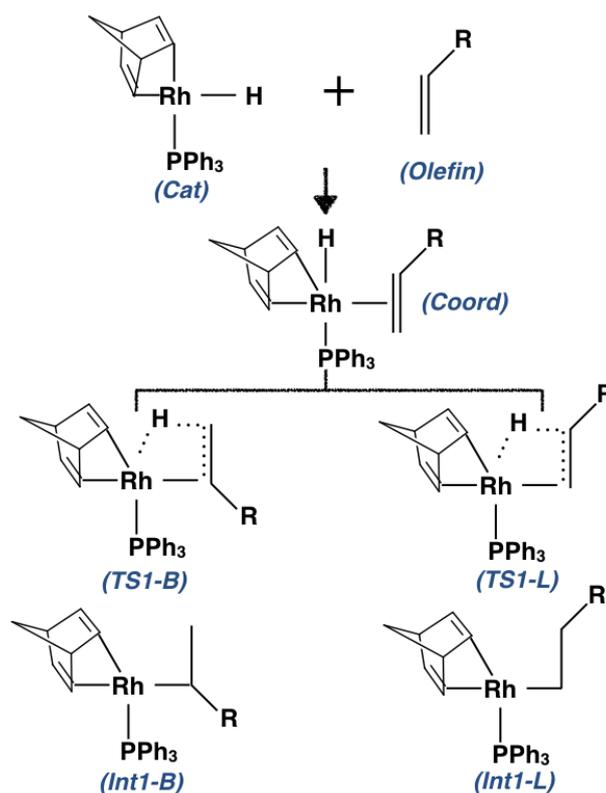
Fonte: Autor (2021)

As olefinas terminais de cadeia alifática foram escolhidas por representarem os principais substratos olefínicos em escala industrial (PIET W.N.M, 2004b) (WHITEKER; COBLEY, 2012). Já o estireno e seus derivados são importantes substratos para a hidroformilação pois, a oxidação dos aldeídos opticamente ativos resultantes para ácidos 2-arylpropionico gera compostos farmacologicamente importantes como analgésicos e anti-inflamatórios (KAMER; REEK; VAN LEEUWEN, 2005). Além disso o estireno quando usado como substrato na reação de hidroformilação catalisada por catalisadores convencionais geralmente leva a formação

majoritária do produto ramificado, o que é o oposto do observado quando olefinas terminais de cadeia alifáticas são usadas. A comparação entre os dados das olefinas alifáticas e do estireno pode ajudar no entendimento sobre como a natureza química do alqueno pode influenciar na seletividade observada na reação.

A figura 9 mostra o mecanismo da reação de coordenação e inserção de olefinas terminais ao catalisador de ródio P1.MOF.Rh estudado computacionalmente nesse trabalho.

Figura 9 - Mecanismo investigado para a coordenação e inserção de olefinas terminais ao catalisador P1.MOF.Rh.

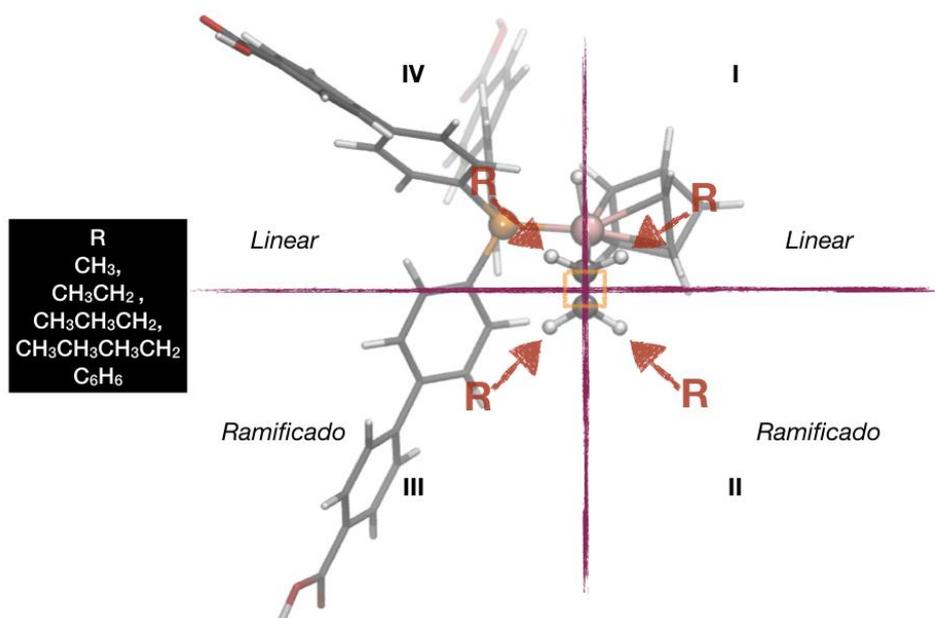


Fonte: Autor (2021)

De acordo com esse mecanismo, a coordenação da olefina ao catalisador leva a formação do complexo- π (**coord**). A partir da espécie (**coord**), a inserção da olefina na ligação Rh-H pode proceder via dois diferentes caminhos de reação que levará a formação dos intermediários Rh-alquil ramificado (**Int1-B**) e linear (**Int1-L**),

respetivamente. Em relação a formação do complexo- π da espécie coordenada um ponto que merece atenção é a questão da análise conformacional. A rotação da olefina pode gerar uma série de conformações, onde em princípio as mais estáveis serão as que mais contribuirão termodinamicamente para o processo. Dessa forma, neste trabalho, para tentar contabilizar parte dos possíveis efeitos da questão conformacional sobre o mecanismo de reação, foi feita uma análise detalhada de alguns desses conformêros para cada caminho de reação. Tomando como referência o caso do propeno (olefina mais simples), foi feita uma busca por um estrutura de mínimo local, e o resultado obtido ao nível BP86-D2-/BS1 mostrou que partindo de uma conformação onde a dupla ligação da olefina se encontra numa posição perpendicular a ligação H-Pt, a estrutura converge naturalmente para a posição em que a olefina assume a posição paralela ao eixo da ligação H-Pt do catalisador. Sendo assim, a partir da estrutura otimizada do complexo-pi com o propeno avaliamos as possibilidades representadas na figura 10.

Figura 10 - Possibilidades investigadas para a etapa de coordenação e inserção da olefina na ligação Pt-H do catalisador.

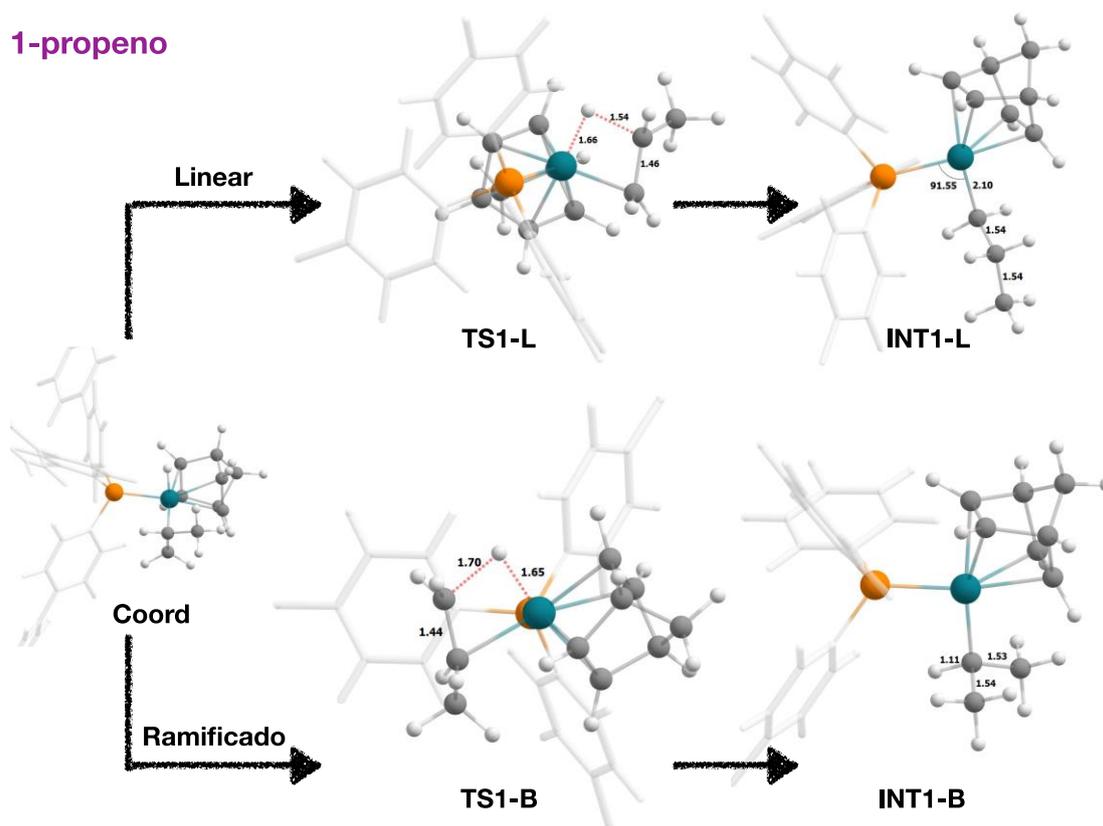


Fonte: Autor (2021)

Na representação da figura 10, se o grupo **R** ocupar os quadrantes I ou IV, a inserção da olefina na ligação Rh-H levará a formação do produto linear. E se o grupo **R** ocupar os quadrantes II ou III, a etapa de inserção irá gerar o produto ramificado. Assim, o mecanismo apresentado na figura 9 foi investigado considerando duas possibilidades para cada caminho de reação (linear e ramificado). Dessa forma foi possível caracterizar para cada caso a espécie mais estável, cujos resultados nessa dissertação. As coordenadas e dados energéticos de todas as espécies podem ser obtidas via solicitação. No entanto, vale destacar que em alguns casos a diferença de estabilidade é apenas da ordem da energia térmica à 298 K (~ 0,59 kcal/mol).

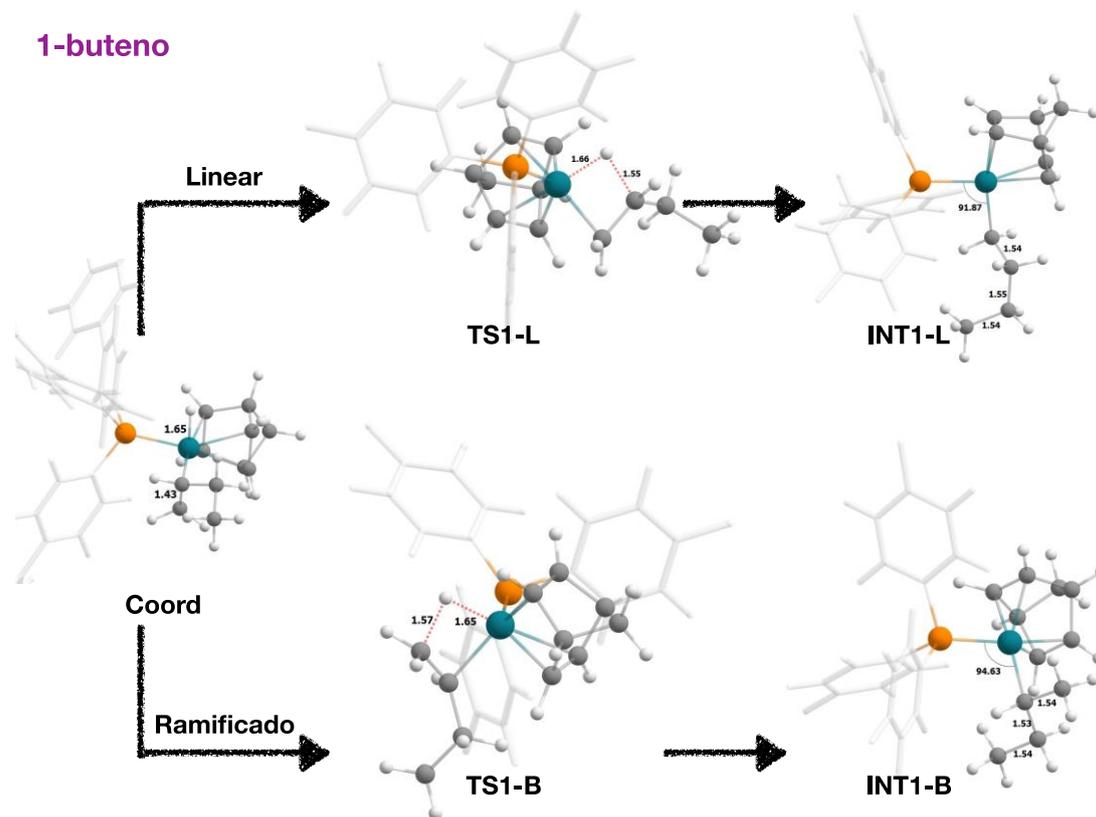
As figuras 11, 12, 13, 14 e 15 mostram as geometrias otimizadas ao nível BP86-D2/BS1 das espécies envolvidas na reação de coordenação e inserção das olefinas 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e do estireno na ligação Rh-H do catalisador, respectivamente. Para facilitar a visualização e ajudar na melhor compreensão das etapas da reação estudada, um dos anéis aromáticos da monofosfina foi retirado.

Figura 11 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do propeno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. Os círculos em verde destacam a formação dos alquilas de cadeia ramificada e linear formados. As distâncias estão reportas em Å e os ângulos em grau.



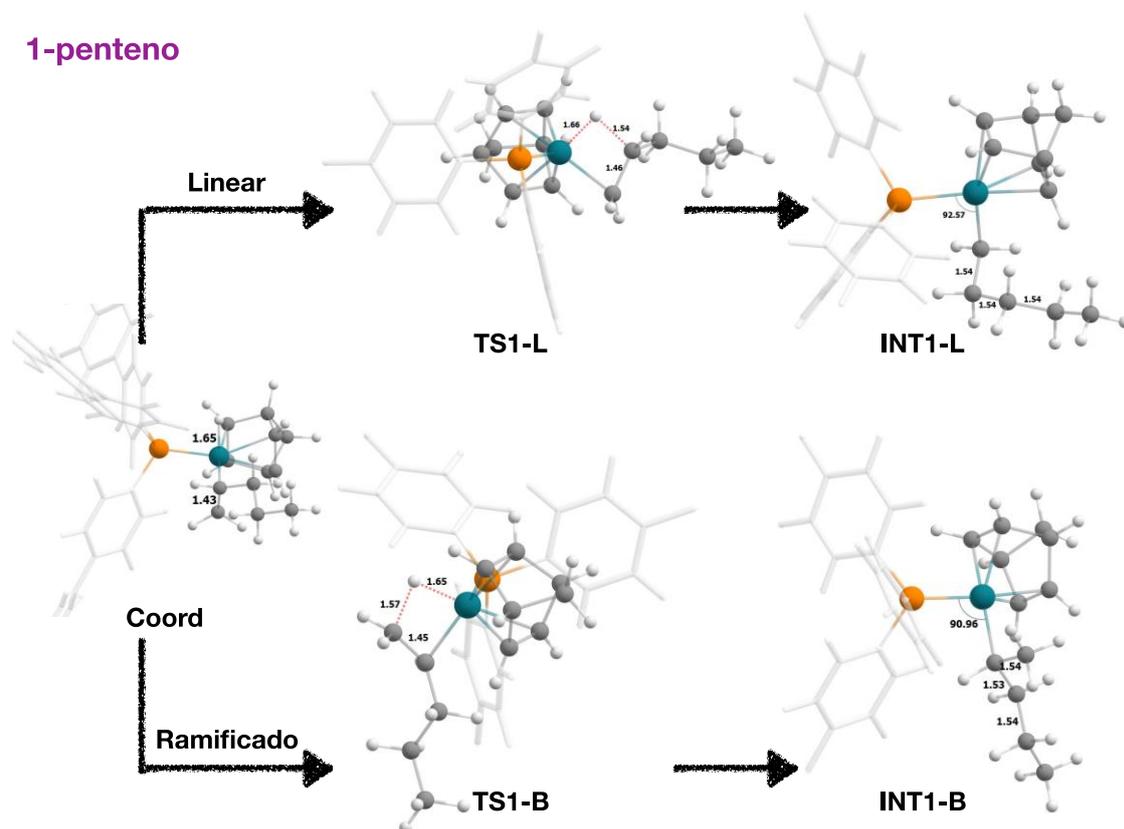
Fonte: Autor (2021)

Figura 12 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do buteno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportas em Å.



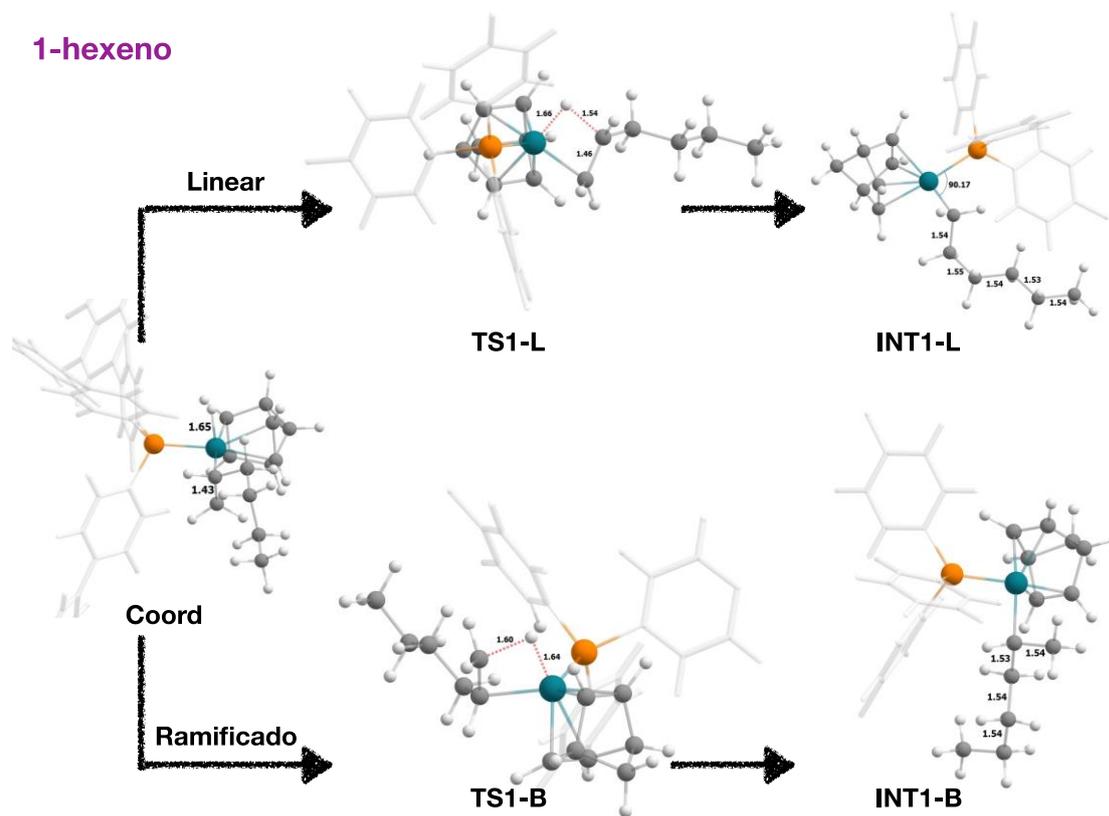
Fonte: Autor (2021)

Figura 13 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do 1-penteno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportadas em Å.



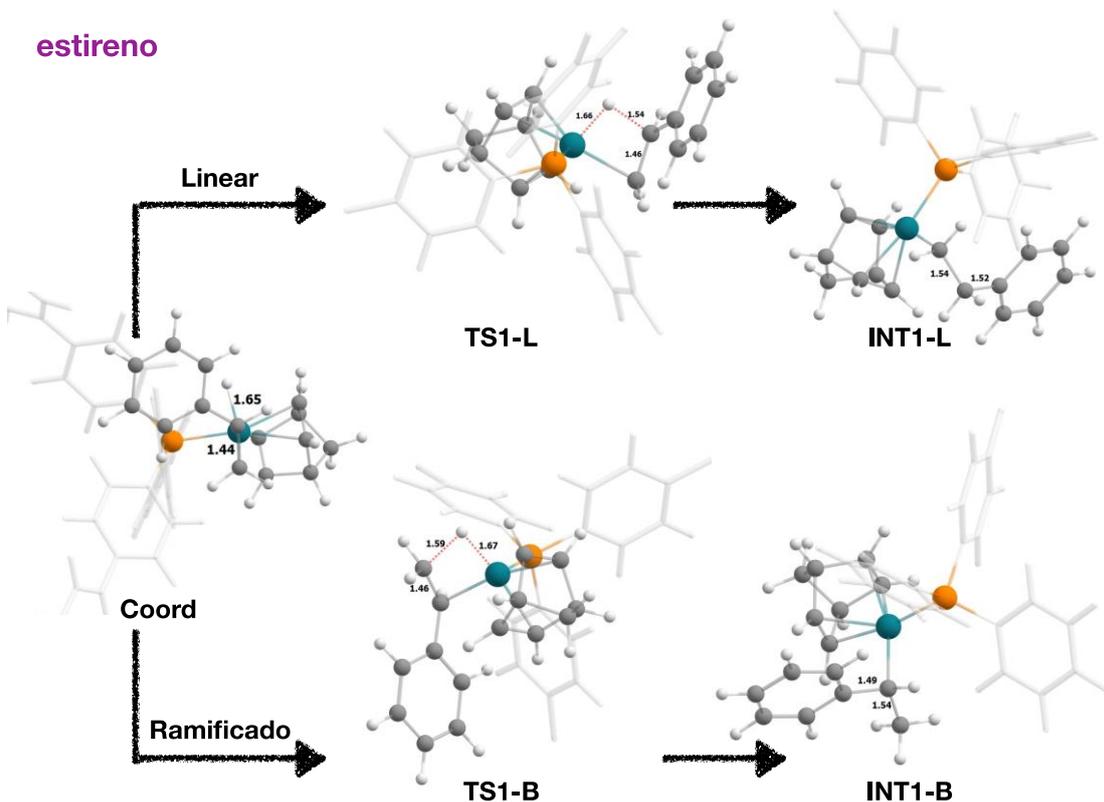
Fonte: Autor (2021)

Figura 14 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do 1-hexeno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportadas em Å.



Fonte: Autor (2021)

Figura 15 - Estruturas otimizadas das espécies envolvidas na etapa de coordenação e inserção do estireno na ligação Rh-H do catalisador P1.MOF.Rh. As distâncias estão reportadas em Å.



Fonte: Autor (2021)

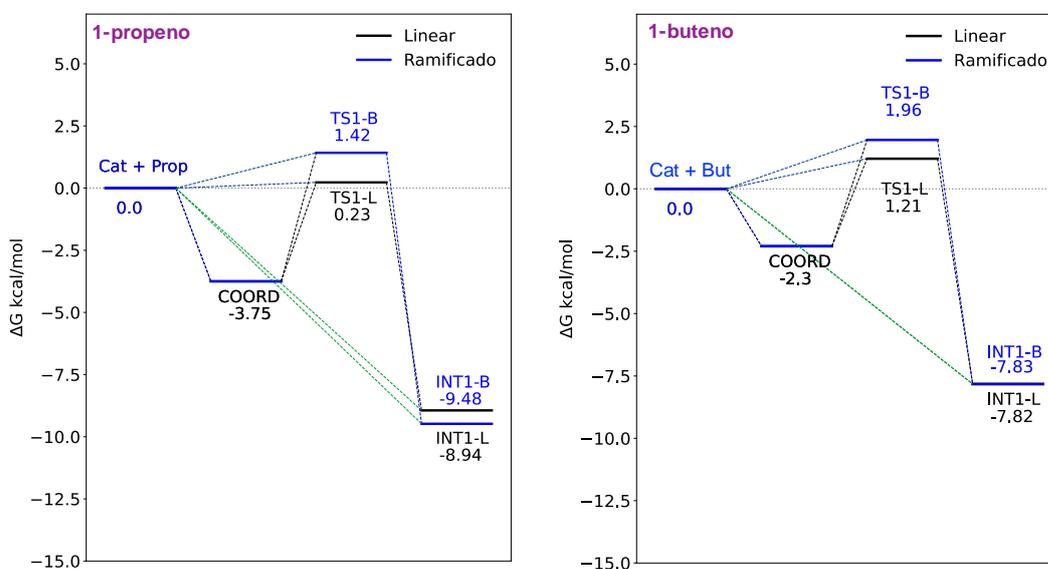
Como mostrado nas figuras 11-15, todos os intermediários Rh-alkil formados (**INT1-B** e **INT1-L**) foram gerados através de estados de transição de quatro centros, (**TS1-B**) e (**TS1-L**), caracterizados pelas frequências imaginárias de $577i$ e $609i$, para a hidroformilação do propeno e, $855i$ e $612i$ para a hidroformilação do estireno, respectivamente.

De posse das geometrias otimizadas, obtidas ao nível BP86-D2/BS1, e apresentadas nas figuras 11- 15, foram calculadas as energias de reação e de ativação para a etapa de coordenação e inserção das olefinas na ligação Rh-H do centro catalítico da P1.MOF.Rh. Para refinar as energias relativas foram realizados cálculos no ponto ao nível BP86-D2/(Rh-LANLTZ, e Ligantes: def2-TZVP)(PCM; $\epsilon=4.0$). Nesses cálculos, os efeitos eletrostáticos devido ao ambiente cristalino da MOF foram descritos implicitamente utilizando o método PCM (PCM - Polarizable Continuum Model)

através de uma constante dielétrica igual a 4. O uso de uma constante dielétrica baixa foi baseada em estudos que têm mostrado que materiais inorgânicos tipo MOF apresentam baixa suscetibilidade elétrica. (SCATENA; GUNTERN; MACCHI, 2019) (ZAGORODNIY; SEIFERT; HERMANN, 2010) (YU; YUAN; DUAN, 2015) (RYDER et al., 2018)

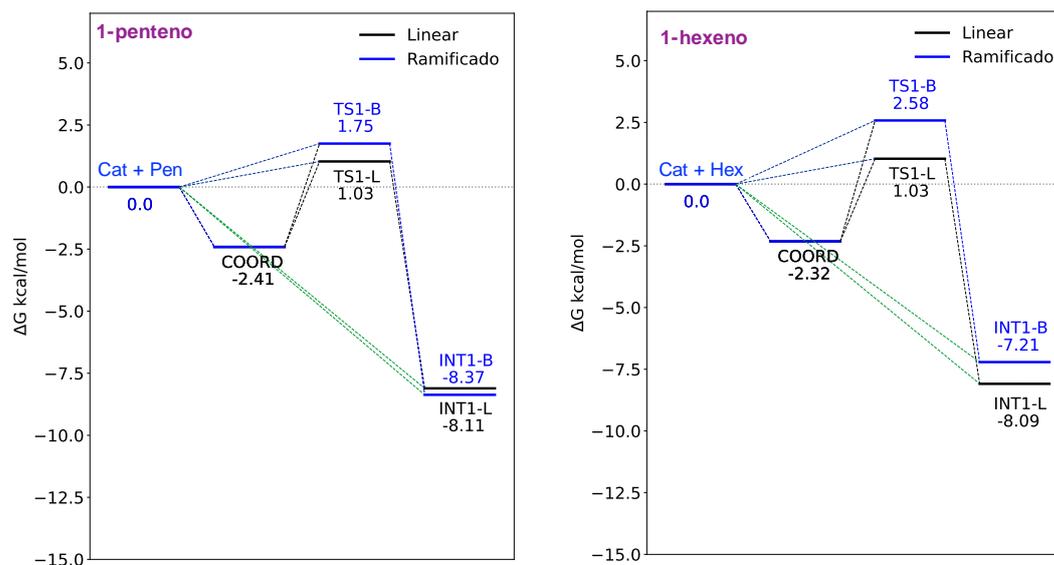
As figuras 16, 17 e 18 mostram os perfis energéticos obtidos ao nível BP86-D2/LanLTZ/def2-TZVP/PCM para a etapa de coordenação e inserção das olefinas 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e estireno na ligação Rh-H do sítio catalítico da P1.MOF.Rh.

Figura 16 - Perfis energéticos para a etapa de coordenação e inserção das olefinas, 1-propeno e 1-buteno, na ligação Rh-H do catalisador de ródio da P1.MOF.Rh.



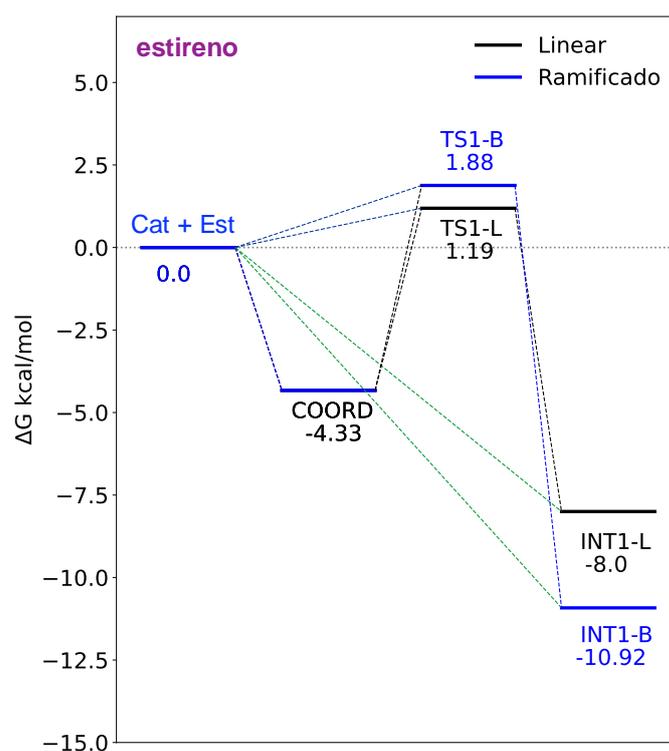
Fonte: Autor (2021)

Figura 17 - Perfis energéticos para a etapa de coordenação e inserção das olefinas, 1-penteno e 1-hexeno, na ligação Rh-H do catalisador de ródio da P1.MOF.Rh.



Fonte: Autor (2021)

Figura 18 - Perfis energéticos para a etapa de coordenação e inserção do estireno na ligação Rh-H do catalisador de ródio da P1.MOF.Rh.



Fonte: Autor (2021)

Os resultados apresentados nas figuras 16, 17 e 18 mostram que a reação de coordenação e inserção das olefinas (1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e estireno) na ligação Rh-H do centro ativo do material P.MOF.Rh segue um perfil energético semelhante independente da olefina. Por exemplo, a coordenação do alqueno é um processo espontâneo para todas as olefinas aqui estudadas, sendo a coordenação do estireno o mais estável (-4,33 kcal/mol). Com base na geometria otimizada da espécie **coord** mostrada na figura 15, a maior estabilidade para a coordenação do estireno em relação as demais olefinas pode ser devido a existência de uma interação do tipo pi--pi observada entre o anel aromático do estireno e os anéis aromáticos da fosfina ligada ao ródio. Os resultados energéticos também mostram que a formação dos intermediários Rh-alquil é favorável para a reação com todas as olefinas estudadas.

A análise dos perfis energéticos apresentados nas figuras 16, 17 e 18 mostra que a seletividade da reação já é definida na etapa de coordenação e inserção, onde para todos os casos investigados o caminho linear é o preferencial cineticamente. Esse resultado está em acordo com outros estudos envolvendo a hidroformilação de olefinas catalisada por catalisadores de Rh (NETO et al., 2020)(ZUIDEMA et al., 2007)(CARBÓ et al., 2001)(KÉGL, 2015b)(GLEICH; SCHMID; HERRMANN, 1998). Esse resultado indica que o complexo de ródio da MOF P1.MOF.Rh é um catalisador seletivo para a geração do produto linear da reação de hidroformilação de olefinas terminais, inclusive para o caso do estireno, onde os principais catalisadores geralmente levam a formação majoritária do produto ramificado. (NING; CHEN, 2021) (DIAS et al., 2011) (PAPP; KOLLÁR; KÉGL, 2013) (NELSEN; LANDIS, 2013) (AGUADO-ULLATE et al., 2012) Outro ponto de destaque dos resultados nossos resultados é o fato de indicarem que o sítio catalítico da P1.MOF.Rh é um também um catalisador ativo para primeira etapa da hidroformilação de olefinas terminais. As barreiras de ativação calculadas em relação aos respectivos complexos pi (**coord**) variam de 3,50-6,50 kcal/mol. Obviamente que uma análise mais adequada sobre a atividade do catalisador necessita da análise de todas as etapas do ciclo, pois só assim é possível de fato determinar qual é a etapa lenta do ciclo.

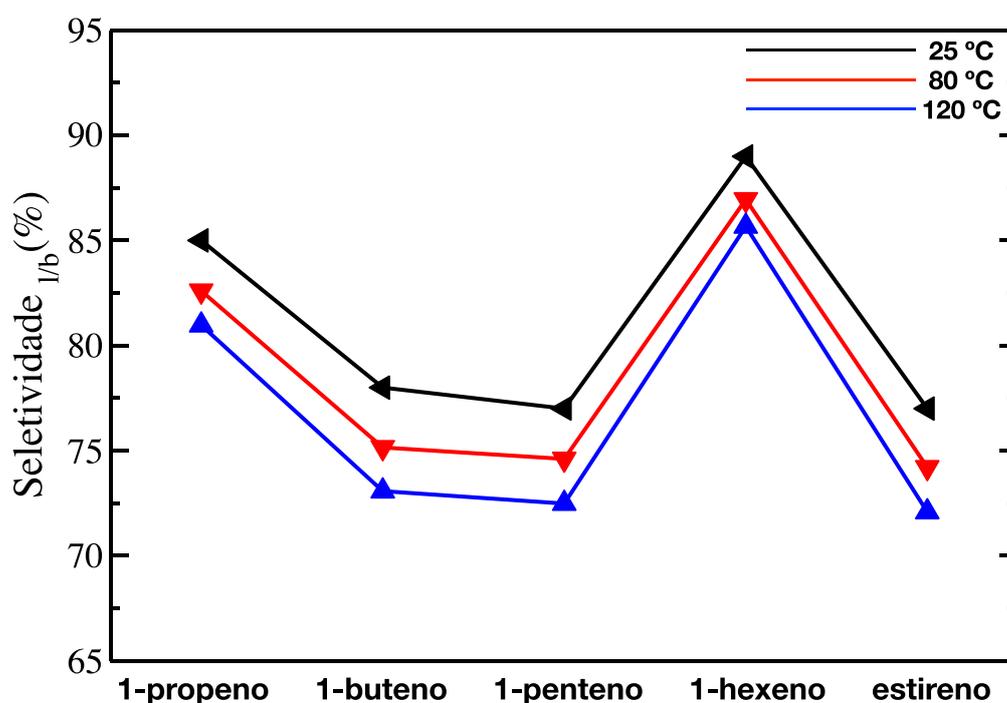
Assumindo que a teoria do estado de transição é válida para os casos aqui estudados, e que as espécies formadas na rota linear e ramificada possuem aproximadamente o mesmo fator pré-exponencial, é possível aplicar a equação 12 e

utilizar as energias livres de Gibbs calculadas para estimar a discriminação cinética, $S_{l/b}$ (linear/ramificado), dos dois possíveis caminhos de reação.

$$S_{l/b} \approx \frac{[l]}{[b]} \approx e^{-(\Delta\Delta G^\ddagger)/RT} \quad (12)$$

Onde S é a razão entre as constantes de velocidade dos dois caminhos, $\Delta\Delta G^\ddagger$ é a diferença entre as energias de ativação calculadas para o caminho linear e ramificado. A figura 19 mostra a seletividade (linear/ramificado) calculada, em três temperaturas: 25, 80 e 120 °C, via equação 12 alimentada pelas energias livres de Gibbs descritas nos gráficos das figuras 16, 17 e 18.

Figura 19 - Seletividade calculada em três temperaturas para a etapa de coordenação e inserção das olefinas 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e estireno na ligação Rh-H do sítio catalítico da P1.MOF.Rh.



Fonte: Autor (2021)

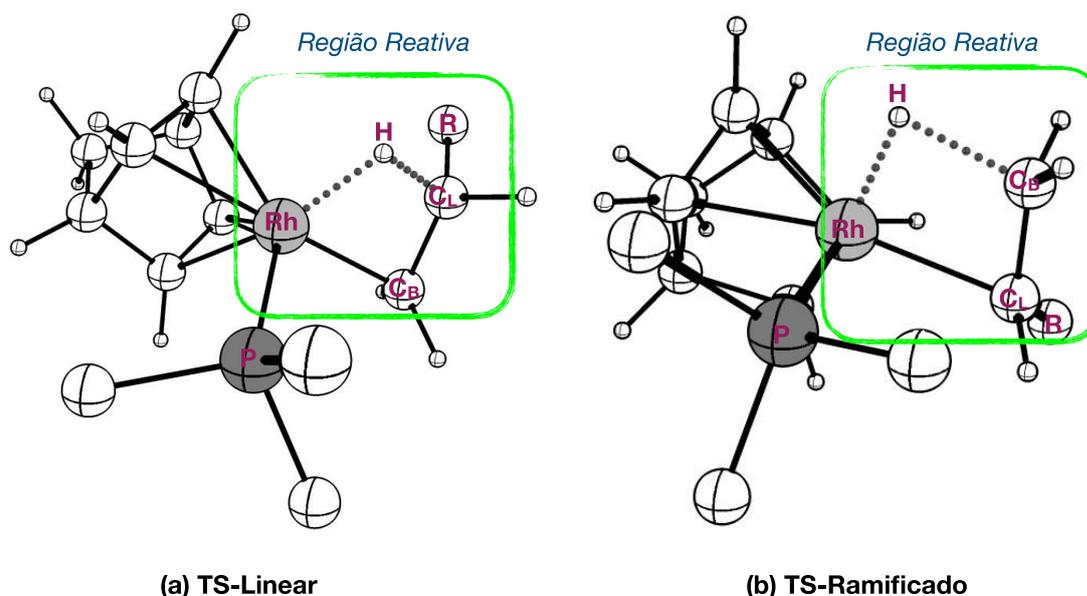
Usando essa abordagem obtivemos uma discriminação cinética a 80 °C de cerca de 4,73, o que leva a uma proporção linear:ramificado de 83:17 para a reação com o propeno. Esse resultado indica que o catalisador de Rh da P1.MOF.Rh é bastante seletivo para a formação do produto linear da hidroformilação do propeno. Para fins de comparação, a seletividade determinada experimentalmente para a hidroformilação do propeno catalisada pelo complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{BISBI})$, o qual representa um dos catalisadores mais seletivos para a hidroformilação de olefinas terminais, foi de 96:4 à 80 °C em prol do produto linear (PUCKETTE, 2012b) (BUHLING et al., 1996). De qualquer forma é importante destacar que a seletividade calculada por essa abordagem é fortemente dependente da qualidade das energias relativas, e assim, no caso desse trabalho, da acurácia da DFT. Além disso outras condições experimentais importantes, como por exemplo pressão, não foram diretamente incluídas nos cálculos aqui reportados. Para a reação com o 1-hexeno a discriminação cinética calculada à 80 °C foi de 6,65, o que leva à uma proporção linear:ramificado de 87:13. Jasra e colaboradores investigaram a hidroformilação do 1-hexeno catalisada pelo complexo $\text{RhCl}(\text{AsPh}_3)_3$ à 80 °C, e determinaram que esse catalisador promove a reação com uma seletividade de 92:8 em prol do produto linear. (SRIVASTAVA et al., 2005) Esse resultado mostra que o sítio catalítico da P1.MOF.Rh catalisa a hidroformilação do 1-hexeno com um grau de seletividade comparável à outros catalisadores de ródio usados como catalisadores dessa reação.

Estireno é um substrato bastante usado na reação de hidroformilação e usualmente o produto ramificado que contém um centro estereogênico é formado majoritariamente quando a reação é catalisada por catalisadores de ródio.(AGHMIZ et al., 2003) (FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012) (NING; CHEN, 2021) No entanto, especialmente na química farmacêutica, catalisadores que produzem seletivamente o aldeído linear têm ganhado cada vez mais atenção, principalmente porque a síntese desse produto por outras rotas costuma ser complicada. (FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012) Daí o interesse pelo desenvolvimento de catalisadores que atuem na produção seletiva do aldeído linear na reação com o estireno. Na literatura existem alguns exemplos de catalisadores de ródio que levam a produção seletiva do aldeído linear. (SÉMERIL; MATT; TOUPET, 2008) (BAUDER; SÉMERIL, 2019) (LI et al., 2020) Reek e colaboradores usaram uma pequena biblioteca de ligantes fosfinas em complexos de ródio e obtiveram uma seletividade de 72% do produto linear da

hidroformilação do estireno.(GOUDRIAAN et al., 2009) Vogt e colaboradores investigaram a hidroformilação do estireno à 80 °C usando como catalisador complexos de ródio do tipo $[HRhL(CO)_2]$ (L= ligantes fosfinas do tipo bidentado) e determinaram uma seletividade para o produto linear na faixa de 71-85%. (BOYMANS et al., 2013) Com relação ao estireno a discriminação cinética calculada à 80 °C nesse trabalho foi de 2,87, o que corresponde a uma proporção l:b (Linear:Ramificado) de aproximadamente 74:26 em prol do produto linear. Esse resultado mostra mais uma vez que o sítio catalítico da P1.MOF.Rh é seletivo para a produção do produto linear, até mesmo no caso do estireno. Nesse caso, a seletividade calculada está na faixa dos resultados obtidos com os poucos catalisadores de ródio que são seletivos para o produto linear nessa reação. Isso coloca o sítio catalítico da P1.MOF.Rh como um potencial catalisador para a produção do produto linear da hidroformilação do estireno. Os resultados apresentados na figura 19 também mostram que a seletividade calculada é pouco afetada pelo aumento da temperatura. O nosso estudo com três temperaturas (25, 80 e 120 °C) mostrou quem em média o aumento de 25 para 120 °C promove uma diminuição na seletividade de 5-8 %.

Uma vez que os resultados energéticos indicaram que o sitio catalítico da P1.MOF.Rh é um potencial catalisador seletivo para a produção de aldeídos lineares, incluindo o caso do estireno, o próximo passo do trabalho foi tentar entender as origens dessa seletividade. Inicialmente avaliamos a distribuição de cargas na região aqui definida (de acordo com a figura 20) como região reativa. A análise da polarização de cargas nessa região pode ajudar a entender a contribuição de parte dos efeitos eletrostáticos sobre a seletividade calculada nesse trabalho.

Figura 20 - Representação da região reativa referente a etapa de inserção de olefina na ligação Rh-H do sítio catalítico da P1.MOF.Rh.



Fonte: Autor (2021)

Na definição da região reativa mostrada na figura 20 C_L representa o carbono cuja transferência do hidreto H irá levar a formação do produto linear, e C_B o carbono cuja transferência do hidreto H irá gerar o produto ramificado da reação. Um problema na determinação de cargas atômicas parciais em moléculas vem do fato de carga não ser um observável físico. Existe um conjunto de métodos que permitem calcular cargas atômicas parciais, porém além da questão de interpretação dessa quantidade muitos desses métodos apresentam problemas metodológicos, como por exemplo a dependência com o conjunto de funções de base e a não reprodutibilidade de alguma propriedade molecular mensurável (dipolo elétrico molecular, potencial eletrostático, etc). Nesse contexto, o método de Hirshfeld se apresenta como uma boa escolha. Esse método é baseado na análise da partição da deformação da densidade eletrônica numa dada região da molécula. As cargas de Hirshfeld refletem a quantidade de densidade eletrônica transferida durante uma deformação estrutural numa dada molécula. As principais vantagens desse método são: (i) densidade eletrônica tem um significado físico claro, (ii) os resultados gerados geralmente são qualitativamente consistentes com conceitos químicos como eletrogeneratividade, e (iii) pouca ou quase nenhuma

dependência com o conjunto de funções de base. Um melhoramento significativo do modelo original de Hirshfeld foi alcançado com o método ADCH (ADCH - *Atomic Dipole Moment Corrected Hirshfeld*), onde o momento de dipolo de cada átomo é expandido para corrigir cargas localizadas em átomos vizinhos. Nesse trabalho, o método ADCH foi utilizado para calcular as cargas atômicas parciais dos estados de transição linear e ramificado para a reação de inserção das olefinas (1-penteno, 1-buteno, 1-hexeno e estireno) na ligação Rh-H do catalisador ancorado na P1.MOF.Rh. Os resultados obtidos ao nível BP86-D2/LANL2TZ(Rh)/def2TZVP(Ligantes) estão mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Cargas de Hirshfeld ADCH (u.a.) calculadas para os átomos da região reativa nos estados de transição para os caminhos de reação que levam aos produtos linear e ramificado.

<i>TS-Linear</i>			<i>TS-Ramificado</i>		
R	Átomo	q _{ADCH} (u.a.)	R	Átomo	q _{ADCH} (u.a.)
CH ₃	Rh	0,0141	CH ₃	Rh	0,0159
	C _L	-0,0704		C _L	-0,1645
	C _B	-0,3167		C _B	-0,2398
	H	-0,0165		H	-0,0314
CH ₂ CH ₃	Rh	0,0146	CH ₂ CH ₃	Rh	0,0117
	C _L	-0,0751		C _L	-0,1934
	C _B	-0,3169		C _B	-0,2123
	H	-0,0146		H	-0,0156
CH ₂ CH ₂ CH ₃	Rh	0,0146	CH ₂ CH ₂ CH ₃	Rh	0,0114
	C _L	-0,0718		C _L	-0,1906
	C _B	-0,3165		C _B	-0,2115
	H	-0,0145		H	-0,0159
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Rh	0,0146	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Rh	0,0014
	C _L	-0,0717		C _L	-0,1774
	C _B	-0,3165		C _B	-0,2037
	H	-0,0146		H	-0,0281
C ₆ H ₆	Rh	0,0125	C ₆ H ₆	Rh	0,0035
	C _L	-0,0384		C _L	-0,1468
	C _B	-0,2954		C _B	-0,1971
	H	-0,0067		H	-0,0307

Os dados da tabela 3 mostram que a natureza química do grupo **R** das olefinas estudadas praticamente não altera a distribuição de cargas na região reativa. Por exemplo, as cargas dos carbonos C_L e C_B para o estado de transição linear do 1-propeno e do 1-hexeno são -0,0704 e -0,3167, e -0,0717 e -0,3165, respectivamente. Comportamento semelhante é observado nos outros casos. Por outro lado, os resultados da tabela 3 também mostram que o grupo **R** tem um efeito importante na determinação das cargas dos carbonos C_L e C_B em cada caso. Como pode ser visto, a carga parcial dos carbonos C_L são sempre menos negativas do que as cargas dos carbonos C_B . Tanto para o estado de transição linear quanto para o ramificado, sendo o efeito mais pronunciado no caso do TS linear. Por exemplo, as cargas nos carbonos C_L e C_B no estado de transição linear para o caso com o 1-propeno são -0,0704 e -0,3167, respectivamente. Isso indica que a carga do carbono C_L é cerca de 4,5 vezes menos negativa do que a carga do carbono C_B . No caso do TS ramificado a carga do carbono C_L é cerca de 1,5 vezes menos negativa do que a carga do carbono C_B . O conjunto desses resultados sugere que o grupo **R** tem um papel importante na polarização das cargas sobre os carbonos da região reativa, retirando mais densidade de carga do carbono C_L . Esse efeito pode ter influência na determinação da seletividade da reação. As cargas de Hirshfeld calculadas mostram que a carga do hidrogênio envolvido na transferência para os carbonos da dupla ligação das olefinas é negativa. Em concordância com o esperado para um espécime hidreto **H**. Assim, uma vez que as cargas sobre os carbonos C_L são menos negativas do que as calculadas para os carbonos C_B , as penalidades energéticas de natureza eletrostáticas são menores nos estados de transição que levam a formação do produto linear. Isso é um resultado interessante pois mostra que a definição da seletividade da reação não é definida apenas pela natureza química do catalisador. A natureza química do substrato também contribui para o processo.

Com o objetivo de tentar avaliar a contribuição de outros fatores para a seletividade da reação nós realizamos uma análise de decomposição de energia referentes aos estados de transição linear e ramificado para cada sistema investigado nesse trabalho. Para tal análise foi utilizada o método proposto por Liu denominado EDA-SBL (LIU, 2007).

No modelo de Shubin Liu (LIU, 2007), a energia molecular total do sistema é decomposta da seguinte forma:

$$E = E_{estérica} + E_{eletrostática} + E_{quântica} \quad (13)$$

Onde $E_{estérica}$, $E_{eletrostática}$ e $E_{quântica}$ contabilizam as contribuições para a energia total devido aos fatores estéricos, eletrostáticos e de natureza quântica, respectivamente.

Nessa formulação, o termo relacionado com a contribuição estérica-espacial é obtido a partir do funcional de energia cinética de Weizsäcker (equação 14), o qual corresponde a energia cinética exata assumindo que os elétrons do sistema não interagem explicitamente entre si.

$$E_{steric} = T_W = |\nabla\rho(r)|^2/[8\rho(r)] \quad (14)$$

O termo das contribuições eletrostáticas é a soma de todas as interações de Coulomb clássicas entre as partículas do sistema (repulsão elétron-elétron, atração elétron-núcleo e repulsão núcleo-núcleo).

$$E_{eletrostática} = \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - \int \rho(r) \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} dr + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (15)$$

Por fim, o termo que contabiliza as contribuições de natureza quântica é a energia causada por efeitos quânticos:

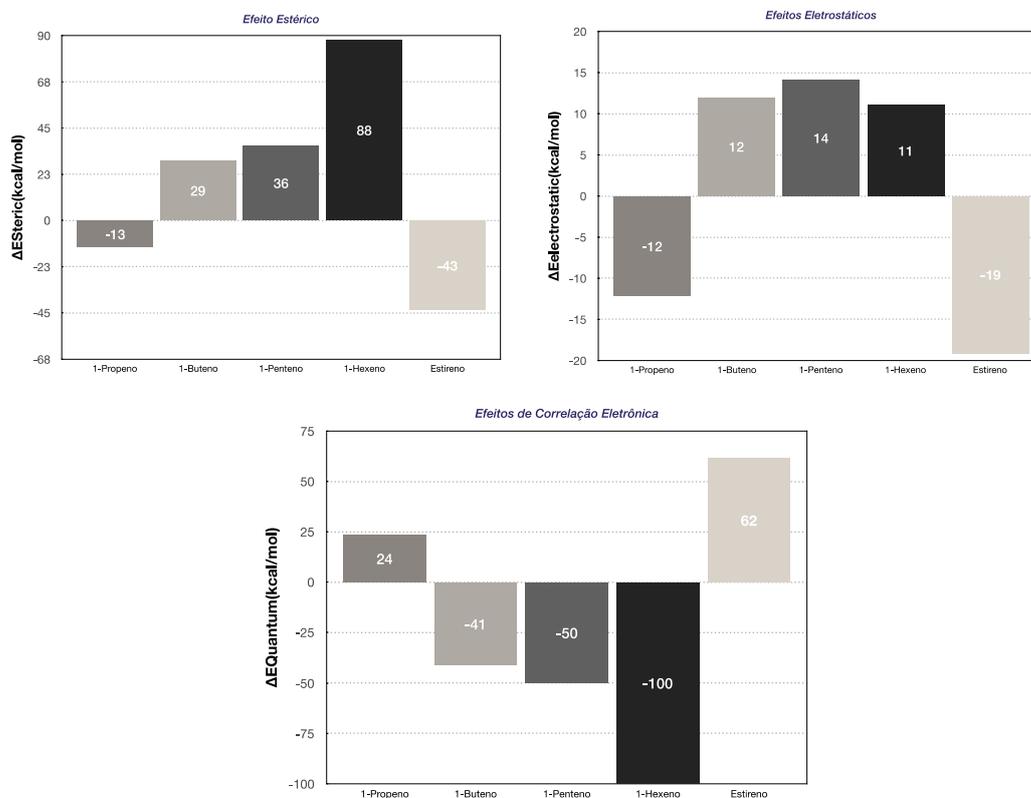
$$E_{quantum} = E_{Pauli} + E_{XC} \quad (16)$$

Onde E_{XC} é a energia de troca-correlação e E_{Pauli} é a energia cinética de Pauli, a qual é definida como a diferença entre o funcional de energia cinética T_s padrão para um sistema de elétrons que não interagem (calculada como a soma da energia cinética de todos os orbitais moleculares ocupados) e o funcional de energia cinética de Weizsäcker T_w . O termo $E_{quântico}$ contabiliza essencialmente os efeitos de correlação eletrônica.

Os resultados da análise EDA-SBL, obtidos ao nível BP86-D2/LANL2TZ(Rh)/def2-TZVP (ligantes), para os sistemas aqui investigados estão mostrados na figura 21. Os valores mostrados nos gráficos da figura 21 foram obtidos como a diferença entre os obtidos para o TS linear em relação ao TS ramificado. Assim,

valores negativos indicam que o referido fator energético é mais estável no TS linear do que no ramificado. Já os valores positivos indicam que a referida contribuição favorece o estado de transição ramificado.

Figura 21 - Comparação dos resultados da análise da decomposição da energia EDA-SBL dos estados de transição lineares em relação aos estados de transição ramificados.



Fonte: Autor (2021)

Um primeiro ponto que merece ser destacado dos resultados mostrados na figura 21 é que a natureza química da olefina influencia bastante na estabilidade dos estados de transição, e assim na seletividade observada. Por exemplo, se olharmos para o gráfico do fator estérico veremos que a simples adição de um grupo CH_3 ao 1-propeno faz com que esse termo deixe de contribuir favoravelmente para o estado de transição linear em relação ao estado de transição ramificado. Este parece ser um efeito aditivo, uma vez que do 1-buteno ao 1-hexeno o favorecimento para o estado de transição ramificado aumenta. Os resultados também mostram que a seletividade pro linear para a reação com o 1-propeno e o estireno é dominada essencialmente pela combinação de fatores

estéricos e eletrostáticos. Diferente do observado para a reação com as olefinas 1-buteno, 1-penteno e 1-hexeno, onde os efeitos de correlação eletrônica são dominantes para a estabilidade do estado de transição linear em comparação ao estado de transição que leva a formação do produto ramificado. O conjunto desses resultados reforçam mais uma vez a ideia de que a natureza química do substrato também é um fator fundamental para a definição da seletividade da reação, e não apenas a natureza química do catalisador e dos ligantes de sua esfera de coordenação. Outro ponto que vale a pena ser destacado é o sobre o uso do 1-propeno como olefina modelo para estudar computacionalmente a reação de hidroformilação de olefinas terminais. Principalmente por razões de demanda computacional esse alqueno é geralmente o escolhido. Porém, como indicado pelos resultados da análise EDA-SBL aqui realizada os fatores energéticos que contribuem para o caminho de reação linear do 1-propeno são diferentes dos que determinam a preferência cinética prol linear de olefinas com cadeias alifáticas maiores.

CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho foi realizado o estudo computacional das etapas de coordenação e inserção das olefinas 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e estireno, ao complexo de Rh-Monofosfina que representa o centro catalítico do material tipo MOF P1.MOF.Rh. Todos os reagentes, intermediários e estados de transição envolvidos no processo investigado foram devidamente caracterizados através do cálculos das frequências vibracionais de cada espécie.

O estudo foi realizado utilizando a abordagem de cluster, onde a definição do modelo químico do catalisador foi realizada com base na comparação de parâmetros estruturais calculados e dos determinados por difração de raios x. Num primeiro momento, os resultados computacionais obtidos mostraram que a descrição dos parâmetros estruturais do catalisador não é muito afetada pela imposição de restrições as coordenadas dos carbonos do grupo COOH, os quais atuam como o grupo conector entre as unidades SBU da MOF. Provavelmente isso ocorreu pelo fato da estrutura cristalográfica do catalisador já se encontrar muito próxima de um mínimo, porém como o ciclo completo é formado por várias etapas elementares foi decidido manter as restrições visando reproduzir de alguma forma o efeito do ambiente cristalino na estrutura do catalisador.

Os resultados energéticos obtidos ao nível BP86-D2/def2-TZVP/LAN2TZ/PCM mostraram que a coordenação das olefinas ao catalisador P1.MOF.Rh e a formação do intermediários Rh-alkil são processos espontâneos. Também foi mostrado que uma vez que os complexos- π (**coord**), produto da etapa de coordenação, são formados a inserção das olefinas na ligação Rh-H do catalisador ocorre com barreiras de ativação menores que 7,0 kcal/mol.

Os resultados energéticos mostraram que a discriminação cinética para a formação dos produtos lineares e ramificados já é definida na etapa de inserção das olefinas na ligação Rh-H do catalisador, o que está em acordo com outros estudos envolvendo a hidroformilação de olefinas catalisada por catalisadores de Rh. (NETO et

al., 2020) (ZUIDEMA et al., 2007)(CARBÓ et al., 2001)(KÉGL, 2015b)(GLEICH; SCHMID; HERRMANN, 1998)

A seletividade do centro catalítico da P1.MOF.Rh foi estimada computacionalmente a partir das diferenças entre as energias livres de Gibbs de ativação para os caminhos de reação linear e ramificado para a hidroformilação das olefinas estudadas. Os resultados computacionais mostraram que o complexo Rh-monofosfina da P1.MOF.Rh é bastante seletivo frente a hidroformilação de olefinas terminais, com seletividade acima de 75% prol linear à temperatura de 80 °C. O interessante é que mesmo para o estireno, onde geralmente os catalisadores produzem preferencialmente o produto ramificado, o sítio catalítico da P1.MOF.Rh gera majoritariamente o produto linear. O conjunto geral dos resultados obtidos deram suporte para a hipótese levantada de que o catalisador de Rh da P1.MOF.Rh poderia ser um catalisador para a reação de hidroformilação de olefinas, principalmente em termos de seletividade, onde os resultados com as olefinas terminais estudadas mostraram que o catalisador é seletivo para o produto linear independentemente da natureza química do substrato.

Análise das cargas de Hirshfeld na região reativa e de decomposição da energia mostraram que a seletividade da reação também é dependente da natureza química da olefina, e não apenas da natureza do catalisador. No caso do estudo de análise populacional via método de Hirshfeld, foi mostrado que o grupo **R** ligado ao carbono cuja inserção gera o produto linear da reação tem um papel importante na polarização das cargas sobre os carbonos da região reativa, retirando mais densidade de carga do carbono **C_L**, e assim influenciando a seletividade da reação.

Uma perspectiva do trabalho é baseada no seguinte fato: uma vez que as posições de alguns átomos foram mantidas fixas durante os cálculos de otimização de geometria, o cálculo convencional das frequências vibracionais não é completamente correto, e precisa ser corrigido. Para obter frequências aproximadas para o cálculo, por exemplo das contribuições entrópicas, será usado um procedimento de diagonalização em bloco da matriz Hessiana para descontar os modos vibracionais envolvendo os átomos cujas coordenadas foram congeladas. Outra perspectiva importante é estudar as demais etapas do ciclo da reação de hidroformilação para que seja possível elaborar o perfil energético completo da reação e assim poder determinar qual é a etapa determinante do processo. De posse de todas as espécies envolvidas no ciclo completo da reação também será possível elaborar um modelo cinético que permitirá calcular a

velocidade de formação dos produtos da reação sob condições experimentais de temperatura e pressão.

REFERÊNCIAS

- AGHMIZ, A. et al. Rhodium-sulfonated diphosphine catalysts in aqueous hydroformylation of vinyl arenes: High-pressure NMR and IR studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 195, n. 1–2, p. 113–124, 2003.
- AGUADO-ULLATE, S. et al. Theoretical studies of asymmetric hydroformylation using the Rh-(R,S)-BINAPHOS catalyst - Origin of coordination preferences and stereoselection. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 3, p. 995–1005, 2012.
- AHMADI, S. et al. Multiscale modeling of enzymes: QM-cluster, QM/MM, and QM/MM/MD: A tutorial review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 118, n. 9, p. 1–34, 2018.
- BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers{,} metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.
- BAUDER, C.; SÉMERIL, D. Styrene Hydroformylation with Cavity-Shaped Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 47, p. 4951–4965, 2019.
- BAUER, G. et al. Metal-organic frameworks as kinetic modulators for branched selectivity in hydroformylation. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2020.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- BHUNIA, S.; SAHA, D.; KONER, S. MCM-41-supported oxo-vanadium(IV) complex: A highly selective heterogeneous catalyst for the bromination of hydroxy aromatic compounds in water. **Langmuir**, v. 27, n. 24, p. 15322–15329, 2011.
- BIRKHOLZ, A. B.; SCHLEGEL, H. B. Exploration of some refinements to geometry optimization methods. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 135, n. 4, p. 84, 2016.
- BO, C.; MASERAS, F. QM/MM methods in inorganic chemistry. **Dalton Trans.**, n. 22, p. 2911–2919, 2008.
- BÖRNER, A.; FRANKE, R. **Hydroformylation Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis**. Wiley-VCH ed. Rostock: [s.n.]. v. 1
- BOYMANS, E. et al. Rh-catalyzed linear hydroformylation of styrene. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 1, p. 137–142, 2013.
- BUHLING, A. et al. Novel amphiphilic diphosphines: Synthesis, rhodium complexes, use in hydroformylation and rhodium recycling. **Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions**, n. 10, p. 2143–2154, 1996.
- CARBÓ, J. J. et al. Unraveling the origin of regioselectivity in rhodium diphosphine catalyzed hydroformylation. A DFT QM/MM study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 31, p. 7630–7637, 2001.
- CASEY, C. P. et al. Diphosphines with Natural Bite Angles near 120° Increase Selectivity for n-Aldehyde Formation in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation.

- Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 14, p. 5535–5543, 1992.
- CASEY, C. P.; WHITEKER, G. T. The Natural Bite Angle of Chelating Diphosphines. **Israel Journal of Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 299–304, 1990.
- CHAGAS, M. A. et al. Base Mechanism to the Hydrolysis of Phosphate Triester Promoted by the Cd²⁺/Cd²⁺ Active site of Phosphotriesterase: A Computational Study. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 5888–5902, 2018.
- CHODANKAR, N. Use of Catalysis for API Manufacturing. In: **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 509–595.
- CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics Concepts**. [s.l.: s.n.].
- CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, n. 46, p. 10757–10816, 2009.
- DA SILVA, J. C. S. et al. DFT study of the full catalytic cycle for the propene hydroformylation catalyzed by a heterobimetallic HPt(SnCl₃)(PH₃)₂ model catalyst. **Journal of Computational Chemistry**, v. 31, n. 10, p. 1986–2000, 2010.
- DA SILVA, J. C. S. et al. A radical rebound mechanism for the methane oxidation reaction promoted by the dicopper center of a pMMO enzyme: A computational perspective. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 6, p. 2492–2504, 2016.
- DAURA-OLLER, E.; POBLET, J. M.; BO, C. On the importance of electronic and steric effects in the migratory CO insertion step of rhodium-diphosphine catalyzed methanol carbonylation. **Dalton Transactions**, n. 1, p. 92–98, 2003.
- DEERENBERG, S.; KAMER, P. C. J.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M. New chiral phosphine-phosphite ligands in the enantioselective rhodium-catalyzed hydroformylation of styrene. **Organometallics**, v. 19, n. 11, p. 2065–2072, 2000.
- DIAS, L. D. et al. Hidroformilação : um Marco Histórico na Catálise Homogênea. p. 9–19, 2014.
- DIAS, R. P. et al. DFT study of the ligand effects on the regioselectivity of the insertion reaction of olefins in the complexes [HRh(CO)₂(PR₃)(L)] (R = H, F, Et, Ph, OEt, OPh, and L = propene, styrene). **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 7–8, p. 1280–1292, jun. 2011.
- DIAS, R. P.; ROCHA, W. R. Insertion and carbonylation reactions of styrene promoted by [HRh(CO)_x-(PMe₃)_{3-x}] (x = 1, 2) compounds: A theoretical investigation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, n. 13, p. 2358–2373, 2008.
- DINCĂ, M.; GABBAÏ, F. P.; LONG, J. R. Organometallic Chemistry within Metal–Organic Frameworks. **Organometallics**, v. 38, n. 18, p. 3389–3391, 2019.
- DINCĂ, M.; LONG, J. R. Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 36, p. 6766–6779, 2008.
- DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724–728, 1971.

EDDAOUDI, M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469–472, 2002.

EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 63–71, 1935.

FRANKE, R.; SELENT, D.; BÖRNER, A. Applied hydroformylation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5675–5732, 2012.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09** Wallingford gaussian inc, , 2016.

GARCÍA-SIMÓN, C. et al. Enantioselective hydroformylation by a Rh-catalyst entrapped in a supramolecular metallocage. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2680–2687, 2015.

GLEICH, D.; SCHMID, R.; HERRMANN, W. A. A Combined QM/MM Method for the Determination of Regioselectivities in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation. **Organometallics**, v. 17, n. 22, p. 4828–4834, 1998.

GOUDRIAAN, P. E. et al. Supraphos ligands for the regioselective rhodium catalyzed hydroformylation of styrene forming the linear aldehyde. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, n. 10, p. 1801–1805, 2009.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.

HARVEY, J. **Computational Chemistry**. 23. ed. Oxford: Oxford University Press, 2018.

HARVEY, J. N. On the accuracy of density functional theory in transition metal chemistry. **Annual Reports Section “C” (Physical Chemistry)**, v. 102, p. 203, 2006.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPL, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864--B871, nov. 1964.

HOOPER, T. N. et al. **Effect of the phosphine steric and electronic profile on the Rh-promoted dehydrocoupling of phosphine-boranes** **Inorganic Chemistry**, 2014.

HOU, C. et al. Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8. **Nano Research**, v. 7, n. 9, p. 1364–1369, 2014.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 4. ed. Harlow: Pearson,

2012.

HSU, C. Y.; ORCHIN, M.

Hydridotrichlorostannatocarbonylbis(triphenylphosphine)platinum(II), PtH(SnCl₃)(CO)(PPh₃)₂, as a Selective Hydroformylation Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 12, p. 3553, 1975.

JAMES, S. L. Metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 5, p. 276–288, 2003.

JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Rev. Mod. Phys.**, v. 87, n. 3, p. 897–923, 2015.

JORDAN, R. B. **Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems**. 3. ed. Portland: Oxford University Press, 2007.

KAMER, P. C. J.; REEK, J. N. H.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M. **Rhodium Catalyzed Hydroformylation**. KLUWER ACA ed. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: [s.n.].

KAMER, P. C. J.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; REEK, J. N. H. Wide Bite Angle Diphosphines: Xantphos Ligands in Transition Metal Complexes and Catalysis. **ChemInform**, v. 33, n. 6, p. no-no, 2010.

KÉGL, T. Computational aspects of hydroformylation. **RSC Advances**, v. 5, n. 6, p. 4304–4327, 2015a.

KÉGL, T. Computational aspects of hydroformylation. **RSC Adv.**, v. 5, n. 6, p. 4304–4327, 2015b.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. Electron Density and Hole Functions. In: **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2001. p. 19–28.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **PHYS. REV.**, v. 140, n. 1951, p. 1133–1138, 1965.

KRENO, L. E. et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1105–1125, 2012.

KUMAR, M. et al. Ligand effects on the regioselectivity of rhodium-catalyzed hydroformylation: Density functional calculations illuminate the role of long-range noncovalent interactions. **Organometallics**, v. 33, n. 16, p. 4183–4191, 2014.

LAIDLER, K. J.; KING, M. C. The development of transition-state theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 15, p. 2657–2664, 1983.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, jan. 1988.

LI, T. et al. Styrene Hydroformylation with In Situ Hydrogen: Regioselectivity Control by Coupling with the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction. **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 19, p. 7500–7504, 2020.

LIU, S. Steric effect: A quantitative description from density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 24, 2007.

- LOPES, D.; ZOTIN, F.; PALACIO, L. A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, n. May, p. 327–338, 2018.
- MAGUE, J. T.; WILKINSON, G. Tris(triphenylarsine)- and tris(triphenylstibine)-chlororhodium(I) complexes and their reactions with hydrogen, olefins, and other reagents. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 1736, p. 1736–1740, 1966.
- METZGER, E. D. et al. Highly Selective Heterogeneous Ethylene Dimerization with a Scalable and Chemically Robust MOF Catalyst. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 7, p. 6654–6661, 2019.
- MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687–6718, 2015.
- NELSEN, E. R.; LANDIS, C. R. Interception and characterization of alkyl and acyl complexes in rhodium-catalyzed hydroformylation of styrene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 26, p. 9636–9639, 2013.
- NETO, D. H. C. et al. Propene Hydroformylation Reaction Catalyzed by HRh(CO)(BISBI): A Thermodynamic and Kinetic Analysis of the Full Catalytic Cycle. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 3907–3916, 2020.
- NING, Y.; CHEN, F.-E. Transition metal-catalyzed branch-selective hydroformylation of olefins in organic synthesis. **Green Synthesis and Catalysis**, n. April, 2021.
- PAPP, T.; KOLLÁR, L.; KÉGL, T. Mechanism of the platinum/tin-catalyzed asymmetric hydroformylation of styrene: A detailed computational investigation of the chiral discrimination. **Organometallics**, v. 32, n. 13, p. 3640–3650, 2013.
- PENG, C.; BERNHARD SCHLEGEL, H. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. **Israel Journal of Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 449–454, 1993.
- PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, jun. 1986.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 7, p. 1396, 1997.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992.
- PIET W.N.M, VAN L. RHODIUM CATALYSED HYDROFORMYLATION. In: **Homogeneous catalysis: Understanding the art**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004a. v. 1974p. 139–174.
- PIET W.N.M, VAN L. **Homogeneous catalysis: Understanding the art**. [s.l: s.n.]. v. 53
- POSPECH, J. et al. Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 10, p. 2852–2872, 2013.

- PREJANÒ, M. et al. The Catalytic Mechanism of Human Transketolase. **ChemPhysChem**, v. 20, n. 21, p. 2881–2886, 2019.
- PRIBRAM-JONES, A.; GROSS, D. A.; BURKE, K. DFT: A Theory Full of Holes? **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 283–304, 2015.
- PUCKETTE, T. A. Hydroformylation catalysis at eastman chemical: Generations of catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 7–10, p. 421–425, 2012a.
- PUCKETTE, T. A. Hydroformylation Catalysis at Eastman Chemical: Generations of Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 7, p. 421–425, 2012b.
- RUBIOS, M. et al. Asymmetric hydroformylation of olefins with Rh catalysts modified with chiral phosphine-phosphite ligands. **Organometallics**, v. 26, n. 25, p. 6428–6436, 2007.
- RYDER, M. R. et al. Dielectric Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks in the Broad-Band Infrared Regime. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 10, p. 2678–2684, 2018.
- SAWANO, T. et al. Metal-Organic Frameworks Stabilize Mono(phosphine)-Metal Complexes for Broad-Scope Catalytic Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 31, p. 9783–9786, 2016.
- SCATENA, R.; GUNTERN, Y. T.; MACCHI, P. Electron Density and Dielectric Properties of Highly Porous MOFs: Binding and Mobility of Guest Molecules in Cu₃(BTC)₂ and Zn₃(BTC)₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 23, p. 9382–9390, 2019.
- SCHLEGEL, H. B. Geometry optimization. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 1, n. 5, p. 790–809, 2011.
- SCHULTZ, N. E.; ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 49, p. 11127–11143, 2005.
- SEICHE, W.; SCHUSCHKOWSKI, A.; BREIT, B. Bidentate ligands by self-assembly through hydrogen bonding: A general room temperature/ambient pressure regioselective hydroformylation of terminal alkenes. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 347, n. 11–13, p. 1488–1494, 2005.
- SÉMERIL, D.; MATT, D.; TOUPET, L. Highly regioselective hydroformylation with hemispherical chelators. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 24, p. 7144–7155, 2008.
- SHENG, X. et al. Modeling Enzymatic Enantioselectivity using Quantum Chemical Methodology. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 11, p. 6430–6449, 2020.
- SIEGBAHN, P. E. M.; HIMO, F. The quantum chemical cluster approach for modeling enzyme reactions. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 3, p. 323–336, 2011.
- SILVA, V. D.; DIAS, R. P.; ROCHA, W. R. Insertion reaction of ethylene into the Rh–H bond: A comparative theoretical study. **Chemical Physics Letters**, v. 439, n. 1, p. 69–75, 2007.
- SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Phys. Rev.**, v. 81, n. 3, p.

385–390, 1951.

SRIVASTAVA, V. K. et al. Kinetic studies on the hydroformylation of 1-hexene using $\text{RhCl}(\text{AsPh}_3)_3$ as a catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 6, p. 1764–1771, 2005.

TAO, J. et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. **Phys. Rev. Lett.**, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.

TOLMAN, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 313–348, 1977.

UJAQUE, G.; MASERAS, F.; LLEDÓS, A. A Comparative Study of DFT and Traditional Ab Initio Methodologies on the OsO_4 Molecule. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 544–551, 2000.

VAN DER KAMP, M. W.; MULHOLLAND, A. J. Combined Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) Methods in Computational Enzymology. **Biochemistry**, v. 52, n. 16, p. 2708–2728, 2013.

VAN DER SLOT, S. C. et al. Rhodium-catalyzed hydroformylation and deuterioformylation with pyrrolyl-based phosphorus amidite ligands: Influence of electronic ligand properties. **Organometallics**, v. 21, n. 19, p. 3873–3883, 2002.

VAN DER VEEN, L. A. et al. Electronic effect on rhodium diphosphine catalyzed hydroformylation: The bite angle effect reconsidered. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 45, p. 11616–11626, 1998.

VAN LEEUWEN, P. W. N. M. et al. Phosphite-containing ligands for asymmetric catalysis. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 3, p. 2077–2118, 2011.

VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; CANO, I.; FREIXA, Z. Secondary Phosphine Oxides: Bifunctional Ligands in Catalysis. **ChemCatChem**, v. 12, n. 16, p. 3982–3994, 2020.

VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; CHADWICK, J. C. **Homogeneous Catalysts: Activity, Stability, Deactivation**. [s.l.: s.n.].

VAN ROOY, A. et al. Hydroformylation with a Rhodium/Bulky Phosphite Modified Catalyst. Catalyst Comparison for Oct-1-ene, Cyclohexene, and Styrene. **Organometallics**, v. 14, n. 1, p. 34–43, 1995.

VOGIATZIS, K. D. et al. Computational Approach to Molecular Catalysis by 3d Transition Metals: Challenges and Opportunities. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 4, p. 2453–2523, 2019.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

WARSHEL, A.; LEVITT, M. Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. **Journal of Molecular Biology**, v. 103, n. 2, p. 227–249, 1976.

WHITEKER, G. T.; COBLEY, C. J. Applications of Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fragrance Industries. In: BELLER, M.; BLASER, H.-U. (Eds.). **Organometallics as Catalysts in the Fine**

Chemical Industry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 35–46.

YAGUPSKY, G.; BROWN, C. K.; WILKINSON, G. Further studies on hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium(I); intermediate species in hydroformylation; rhodium and iridium analogues. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, and Theoretical Chemistry**, n. 1392, p. 1392–1401, 1970.

YOON, M.; SRIRAMBALAJI, R.; KIM, K. Chem. Rev. 2012, 112, 1196–1231.pdf. p. 1196–1231, 2012.

YU, S. S.; YUAN, G. J.; DUAN, H. B. The low dielectric constant and relaxation dielectric behavior in hydrogen-bonding metal-organic frameworks. **RSC Advances**, v. 5, n. 56, p. 45213–45216, 2015.

ZAGORODNIY, K.; SEIFERT, G.; HERMANN, H. Metal-organic frameworks as promising candidates for future ultralow-k dielectrics. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 25, p. 95–97, 2010.

ZHANG, X. et al. Synthesis and application of modular phosphine-phosphoramidite ligands in asymmetric hydroformylation: Structure-selectivity relationship. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 3, p. 871–877, 2010.

ZIMMERLI, U.; PARRINELLO, M.; KOUMOUTSAKOS, P. Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 6, p. 2693–2699, 2004.

ZUIDEMA, E. et al. Electronic Ligand Effects on the Regioselectivity of the Rhodium–Diphosphine-Catalyzed Hydroformylation of Propene. **Organometallics**, v. 26, n. 9, p. 2234–2242, 2007.

APÊNDICE A: PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- Apresentação de pôster no LatinXChem (A forum for Latin American Chemistry Community).



- Participação no *Workshop on Advanced Computational Chemistry* realizado pelo laboratório de modelagem molecular da Universidade Federal de Lavras onde foi ministrado pelo prof. Dr. F. Matthias Bickelhaupt do Department of Theoretical Chemistry da Vrije Universiteit Amsterdam (VUA)

A participação está ainda sem certificado.

APÊNDICE B: PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA

European Journal of Inorganic Chemistry.

EurJIC
European Journal of Inorganic Chemistry

Full Paper
doi.org/10.1002/ejic.202000799

Chem
Europ
Journal
of
Inorganic
Chemistry

Computational Catalysis

Propene Hydroformylation Reaction Catalyzed by HRh(CO)(BISBI): A Thermodynamic and Kinetic Analysis of the Full Catalytic Cycle

Daniel H. Cruz Neto,^[a] Artur A. M. Dos Santos,^[b] Júlio C. S. Da Silva,^{*[c]} Willian R. Rocha,^{*[c]} and Roberta P. Dias^{*[c,d]}

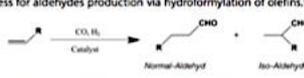
Abstract: In this article, full quantum mechanical calculations at the DFT-D level were carried out to study the full catalytic cycle for the hydroformylation of propene, catalyzed by the [HRh(CO)(BISBI)] catalyst. All intermediates and transition states along the elementary steps of the whole catalytic cycle were located and properly characterized. The kinetic constants calculated from transition state theory together with the application of the steady-state approximation were used to build a kinetic model for the hydroformylation reaction. The calculations show that regioselectivity of the reaction is set at the olefin insertion step, with the H₂ oxidative addition being the rate-determining step of the entire cycle, with an activation energy of 26.0

kcal·mol⁻¹ for the linear pathway. The kinetic model showed that the CO gas acts as an inhibitor of the reaction at high pressure, and depending on the CO partial pressure, the rate of linear product formation is around 4 to 10 times faster. In line with experimental observations, our computational kinetic model indicated that at high CO partial pressures (> 40 atm), the [HRh(CO)(BISBI)] catalyst decreases its selectivity. Also was predicted from the computational kinetic model that the reaction rates for both productions of normal and iso-butanol are less sensitive to effects of H₂ partial pressure concerning the observed with the variation of the partial pressure of CO gas.

1. Introduction

The hydroformylation of olefins (oxo-reaction) catalyzed by transition metals homogeneous catalysts (Scheme 1) represents one of the most successful methods for the production of com-

mercially important aldehydes and alcohols.^[1] Nowadays, aldehydes and alcohols are produced on a large scale (millions of tons) through synthetic routes that utilize different catalysts containing transition metals. Several organometallic complexes are known as catalysts for the hydroformylation of alkenes including the original Co²⁺ and Rh carbonyls,^[2] phosphine-modified Co³⁺ and Rh complexes,^[3] Pt-Sn complexes of the form HPt(PR₃)₂(SnCl₄),^[3,4] Ru^[5,6] and Ir complexes.^[6] Among these main homogeneous catalysts, phosphine-modified rhodium complexes of the type HRh(CO)(P-P)₂, P-P-biphosphine, remains as the most used catalytic species in the industrial process for aldehydes production via hydroformylation of olefins.^[1,4]



As shown in Scheme 1, when terminal olefins are used as the substrate in hydroformylation reaction, two types of aldehydes can be formed: linear (normal) and branched (iso). For commercial applications in the fine chemicals industry, only the linear product is desired. Therefore, catalysts that selectively generates the linear products are preferred.^[1] Over the years, much effort has been made, both by academic and industrial communities, to get a detailed understanding of the main aspects governing this reaction's regioselectivity.^[1,10,11] Some

[a] D. H. C. Neto
Faculté des Sciences d'Orsay, UFR Sciences, Université Paris-Saclay,
91400, Orsay, Ile-de-France, France

[b] A. A. M. Dos Santos, Prof. J. C. S. Da Silva
LQCBIO: Laboratório de Química Computacional e Modelagem de
Biomoléculas, Instituto de Química e Biotecnologia, IQB, Universidade
Federal de Alagoas,
Campus A. C. Simões, 57072-900, Maceió, AL, Brazil
E-mail: julio.silva@iqb.ufal.br
<http://www.ufal.edu.br/insd/academica/lqcbio/>

[c] Prof. J. C. S. Da Silva, Prof. W. R. Rocha, Prof. R. P. Dias
eCISIM¹⁰⁰: Laboratório de Estudos Computacionais em Sistemas
Moleculares, Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de
Minas Gerais,
31270-901, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil
E-mail: wrocha@ufmg.br
<http://ecsimolab.zqi.ufmg.br/>

[d] Prof. R. P. Dias
GIMM: Grupo Interdisciplinar de Modelagem Molecular e Simulação
de Materiais, Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e Inovação
Tecnológica - NICEN, Campus do Agreste, Universidade Federal de
Pernambuco,
53002-970, Caruaru, PE, Brazil
E-mail: roberta.p.dias@ufpe.br
<https://ites.ufpe.br/nicen/>

Supporting Information and ORCID(s) from the author(s) for this article are
available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202000799>.

Part of the Special Collection Inorganic Chemistry in Latin America

Eur. J. Inorg. Chem. 2020, 3907–3916

Wiley Online Library

3907

© 2020 Wiley-VCH GmbH

Nesse trabalho, em colaboração com os professores Willian Rocha da UFMG e Robert Dias da UFPE, participei, sob a orientação do professor Júlio Da Silva, na elaboração de um modelo cinético para a reação de hidroformilação do propeno catalisada pelo complexo HRh(CO)(BISBI) a partir da aplicação da teoria do estado de transição em conjunto com a aproximação do estado estacionário. O modelo construído com base nos resultados energéticos de todas as etapas elementares do ciclo catalítico gerou uma expressão matemática para o cálculo da taxa de formação do produto da reação em função da concentração e pressão das espécies reagentes, bem como a temperatura na qual o processo foi realizado. Esse modelo permite explorar diferentes condições reacionais, e com isso fazer uma maior aproximação entre os resultados teóricos e experimentais. Os detalhes da derivação desse modelo estão descritos a seguir conforme publicação do material suplementar do artigo.

Supporting Information

The derivation of the expression for the reaction rate calculation for hydroformylation was made based on the reduced mechanism showed in figure S1.

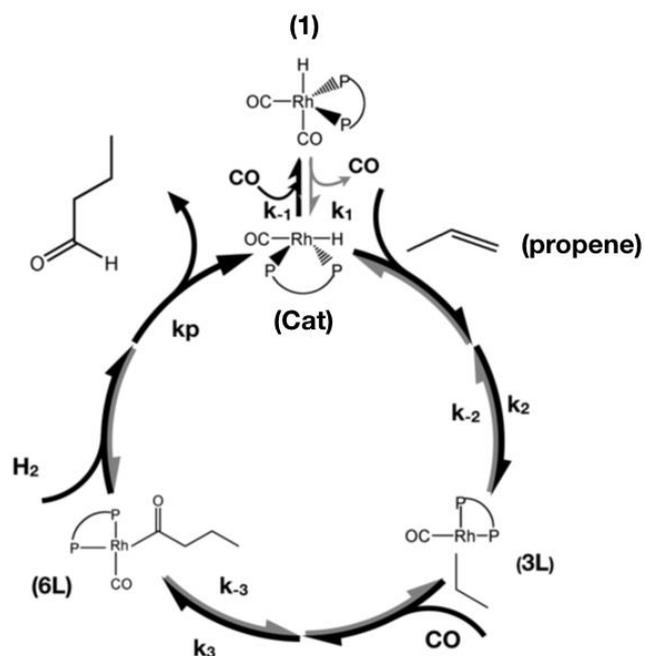


Figure S1: Reduced mechanism for hydroformylation of propene.

Contents:

1. Details about the rate constants calculations
2. Derivation of the expression for reaction rate

1. Details about the rate constants calculations

Initially, the rate constants used in the kinetic analysis were obtained from Gibbs free energies calculated from the thermal analysis carried out at $T = 298.15$ K and $p = 1$

atm. For calculations involving the species different of H₂ and CO, the Gibbs free energies were correct according to equation S1.

$$G_{gas}^0(x) = G_{gas}^{0(1atm)}(x) - RT \ln(V^{-1}) \quad (S1)$$

where, V is the volume of an ideal gas at a given temperature. For T = 298.15 K V = 24.77 L, what means that the term -RTlnV⁻¹ is equal to 1.89 kcal/mol. Thus, all Gibbs free energies for species obtained in this work, except for H₂ and CO, were corrected by 1.89 kcal/mol.

In possession of the Gibbs activation free energies, we calculated the rate constant for the direct reaction of the reduced mechanism showed in Figure 5 of the main text, by using canonical transition state theory from equation S2.

$$k \cong k_{TST} = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (S2)$$

where k_B is the Boltzmann constant, h is the Planck constant, T is the temperature and ΔG[‡] is the activation free energy. The reverse rate constants were calculated from the relation between rate constants and equilibrium constants represented by equation S3.

$$K_{eq} = \frac{k_{direct}}{k_{reverse}} \quad (S3)$$

where, Keq is the equilibrium constant calculated according equation S4.

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{-\Delta G_{reac}}{RT}\right)} \quad (S4)$$

where, ΔG_{reac} is the Gibbs free energy of the reaction.

The experimental data that we used as input for the calculation of the reaction rate were obtained at 80 °C, thus we used the following S5 and S6 equation to estimate rate and equilibrium constants at 80 °C temperature.

$$k_{353.15} = k_{298.15} e^{\left[\frac{\Delta G^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_{298.15}} - \frac{1}{T_{353.15}}\right)\right]} \quad (S5)$$

$$K_{eq,353.15} = K_{eq,298.15} e^{\left[\frac{\Delta G_{reac}}{R} \left(\frac{1}{T_{298.15}} - \frac{1}{T_{353.15}}\right)\right]} \quad (S6)$$

where, $k_{298.15}$ and $K_{eq,298.15}$ are the rate and equilibrium constants calculated at 298.15 K from equation S2 and S4, and ΔG^\ddagger and ΔG_{reac} are the activation and reaction Gibbs free energies, respectively, obtained from electronic structure calculations performed at 298.15 K. Here we assume that both ΔG^\ddagger and ΔG_{reac} do not suffer great changes in the integration temperature interval. Table S1 shows the rates and equilibrium constants used in the reaction aldehyde formation rate expression deduced (equation S22). All data quoted in Table S1 correspond to the values calculated at 353.15 K.

Table S1: Rate and equilibrium constants (353.15 and 298.15 K) calculated for the reduced mechanism used (Figure 5 in the main text) in the kinetic analysis.

Constant (353.15 K)*	Constant (298.15 K)	Constant (298.15K) Obtained From:
Linear Pathway		
$K_1 = 1.32 \times 10^{-8} \text{ atm}$	$K_1 = 4.66 \times 10^{-10} \text{ atm}$	$\Delta G_1 = 53.26 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{2l} = 3.82 \times 10^9 \text{ atm.s}^{-1}$	$k_{2l} = 9.75 \times 10^8 \text{ atm.s}^{-1}$	$\Delta G_2^\ddagger = 21.71 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{-2l} = 5.68 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{-2l} = 5.68 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	k_{2l} and $\Delta G_2 = -32.64 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{3l} = 2.82 \times 10^6 \text{ atm.s}^{-1}$	$k_{3l} = 1.91 \times 10^5 \text{ atm.s}^{-1}$	$\Delta G_3^\ddagger = 21.71 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{-3l} = 1.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_{-3l} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	k_{3l} and $\Delta G_3 = -56.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_p = 1.29 \times 10^2 \text{ atm.s}^{-1}$	$k_p = 1.38 \times 10^0 \text{ atm.s}^{-1}$	$\Delta G_4^\ddagger = 72.21 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Branched Pathway		
$K_1 = 1.32 \times 10^{-8} \text{ atm}$	$K_1 = 4.66 \times 10^{-10} \text{ atm}$	$\Delta G_1 = 53.26 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{2b} = 1.15 \times 10^9 \text{ atm.s}^{-1}$	$k_{2b} = 2.36 \times 10^8 \text{ atm.s}^{-1}$	$\Delta G_2^\ddagger = 25.23 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{-2b} = 9.93 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{-2b} = 1.29 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	k_{2b} and $\Delta G_2 = -7.20 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{3b} = 6.21 \times 10^7 \text{ atm.s}^{-1}$	$k_{3b} = 7.42 \times 10^6 \text{ atm.s}^{-1}$	$\Delta G_3^\ddagger = 21.71 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_{-3b} = 4.09 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$k_{-3b} = 1.81 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$	k_{3b} and $\Delta G_3 = -89.12 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$k_p = 3.80 \times 10^{-4} \text{ atm.s}^{-1}$	$k_p = 1.38 \times 10^{-7} \text{ atm.s}^{-1}$	$\Delta G_4^\ddagger = 109.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

* Values calculated by using equations S5 and S6.

2. Derivation of the expression for the reaction rate for products

The derivation of the reaction rate expression (equation S22) was essentially based on the assumption that the steady-state approximation can be applied to all elementary steps of the reduced mechanism. For process 1, we have that:

$$\frac{d[1]}{dt} = -k_1[1] + k_{-1}[cat]p_{CO} \approx 0 \quad (S7)$$

$$[cat] = K_{eq,1} \frac{[1]}{p_{CO}} \quad (S8)$$

Applying steady-state approximation for (3L) intermediate we have that:

$$\frac{d[3L]}{dt} = k_2[cat][prop] - k_{-2}[3L] - k_3[3L]p_{CO} + k_{-3}[6L] \approx 0 \quad (S8)$$

$$k_2[cat][prop] - [3L](k_{-2} + k_3p_{CO}) + k_{-3}[6L] = 0 \quad (S9)$$

$$[3L] = \frac{k_2[cat][prop] + k_{-3}[6L]}{k_{-2} + k_3p_{CO}} \quad (S10)$$

Applying steady-state approximation for (6L) intermediate we have that:

$$\frac{d[6L]}{dt} = k_3[3L]p_{CO} - k_{-3}[6L] - k_p[6L]p_{H_2} \approx 0 \quad (S11)$$

$$k_3[3L]p_{CO} - [6L](k_{-3} + k_p p_{H_2}) = 0 \quad (S12)$$

$$[6L](k_{-3} + k_p p_{H_2}) = k_3[3L]p_{CO} \quad (S13)$$

Substituting (S10) in (S13) comes that:

$$[6L](k_{-3} + k_p p_{H_2}) = k_3 \left(\frac{k_2[cat][prop] + k_{-3}[6L]}{k_{-2} + k_3p_{CO}} \right) p_{CO} \quad (S14)$$

$$[6L](k_{-3} + k_p p_{H_2})(k_{-2} + k_3p_{CO}) = k_3k_2[cat][prop]p_{CO} + k_{-3}k_3[6L]p_{CO} \quad (S15)$$

$$\begin{aligned} [6L][k_{-2}k_{-3} + k_3k_{-3}p_{CO} + k_{-2}k_p p_{H_2} + k_p k_3 p_{H_2} p_{CO}] \\ = k_3k_2[cat][prop]p_{CO} + k_{-3}k_3[6L]p_{CO} \end{aligned} \quad (S16)$$

$$\begin{aligned}
[6L][k_{-2}k_{-3} + k_3k_{-3}p_{CO} + k_{-2}k_p p_{H_2} + k_p k_3 p_{H_2} p_{CO}] - k_{-3}k_3[6L]p_{CO} \\
= k_3k_2[cat][prop]p_{CO}
\end{aligned} \tag{S17}$$

$$\begin{aligned}
[6L](k_{-2}k_{-3} + k_3k_{-3}p_{CO} + k_{-2}k_p p_{H_2} + k_p k_3 p_{H_2} p_{CO} - k_3k_{-3}p_{CO}) \\
= k_3k_2[cat][prop]p_{CO}
\end{aligned} \tag{S18}$$

$$[6L] = \frac{k_3k_2[cat][prop]p_{CO}}{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_p p_{H_2} + k_3k_p p_{H_2} p_{CO}} \tag{S19}$$

Assuming that the last step of the reduced mechanism is irreversible, we have that the reaction rate of formation of the product is given by

$$\frac{d[Prod]}{dt} = k_p[6L]p_{H_2} \tag{S20}$$

Substituting (S19) into (S20), we have that:

$$\frac{d[Prod]}{dt} = \frac{k_p k_2 k_3 [cat][prop] p_{CO} p_{H_2}}{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_p p_{H_2} + k_3k_p p_{H_2} p_{CO}} \tag{S21}$$

At the catalytic conditions, the true active species that act as the catalyst of the reaction usually is generated during the process from a previous step involving a “pre-catalyst” more stable species whose initial concentration is known. Thus, it is desirable to have a reaction rate expression in terms of the “pre-catalyst” species. Substituting (S8) into (S21) we obtain the equation (S22), where the reaction rate expression is written in the function of the concentration of the specie (1) defined in our reduced mechanism.

$$\frac{d[Prod]}{dt} = \frac{K_{eq,1} k_p k_2 k_3 [(1)][prop] p_{H_2}}{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_p p_{H_2} + k_3k_p p_{H_2} p_{CO}} \tag{S22}$$

APENDICE C: DISCIPLINAS CURSADAS

Disciplinas cursadas	Carga horária
Química Inorgânica Avançada I	60h
Seminários De Química E Biotecnologia I	30h
Seminários De Química E Biotecnologia II	30h
Bioquímica Ambiental	60h
Materiais E Compostos Luminescentes: Princípios E Aplicações	30h
Tópicos Em Química Inorgânica - Tópicos Em Química Inorgânica: Fronteira Em Catalise	30h
Físico-Química Avançada I	60h
