

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas - ICEx
Departamento de Química**

Projeto de Pesquisa

**Estudo Teórico de Mecanismos de Adsorção de
Gases Leves e de Reações Catalisadas por
*Metal-Organic Frameworks***

Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima

Esse projeto possui um financiamento de R\$ 28.350,00 obtidos no Edital
MCTI/CNPQ/Universal 14/2014 - Faixa A - até R\$ 30.000,00
Processo: 446381/2014-4

Julho de 2015

Sumário

RESUMO	1
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	4
1.1 APLICAÇÃO DE MOFS NA ADSORÇÃO SELETIVA DE CO₂.....	6
1.2 APLICAÇÕES DE MOFS EM CATÁLISE	10
2. OBJETIVOS E METAS	12
2.1 OBJETIVOS GERAIS	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2.3. METAS	13
3. CRONOGRAMA	14
4. RESULTADOS E IMPACTO ESPERADOS	15
5. EQUIPE DE EXECUÇÃO DO PROJETO	15
6. RECURSOS APROVADOS	16
7. RECURSOS DISPONÍVEIS	17
8. OUTROS PROJETOS	17
9. DEFINIÇÃO DE AÇÕES AO LONGO PRAZO	18
10. CONSIDERAÇÕES FINAIS	19
11. REFERÊNCIAS	19

Resumo

Metal-Organic Frameworks (MOFs) são sólidos cristalinos porosos formados a partir da ligação covalente de um nó inorgânico e um ligante orgânico rígido. Tratam-se materiais bastante interessantes pois, em teoria, é possível ajustar o tamanho e a funcionalidade química dos poros através de uma escolha adequada dos seus blocos construtores. Isso confere a esses materiais aplicações em áreas como separação e armazenamento de gases, sensores, catálise, biomedicina e outras. Entre as possíveis aplicações, a utilização de MOFs para a adsorção seletiva de CO₂ é bastante promissora e desperta muito interesse para aplicações em tecnologias de captura e sequestro de carbono. Contudo, detalhes mecanísticos do processo de adsorção e da natureza da interação dos gases envolvidos com esses materiais são bastante incipientes. Este projeto tem como objetivo utilizar cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade para investigar a natureza da interação do gás carbônico e outros gases nas MOFs Zn₂(BDC)₂(TED) [BDC: benzeno-1,4-dicarboxilato e TED: trietilenodiamino] e Cu(dpa)₂(SiF₆) [dpa: 4,4'-bipiridina] e suas derivadas funcionalizadas. Esse projeto permitirá determinar os principais sítios de adsorção desses materiais bem como o efeito da funcionalização na capacidade de adsorção. Outro interesse deste projeto é o estudo de mecanismo de reações catalisadas por MOFs que apresentam metais coordenativamente insaturados em suas estruturas. O mecanismo da reação de cianossililação de aldeídos catalisada pela MOF MIL-101(Cr) e suas derivadas funcionalizadas será investigado através de cálculos teóricos. Será possível, deste modo, estabelecer uma correlação entre o ambiente químico próximo ao sítio metálico e a habilidade catalítica do material.

Palavras-Chaves: *Metal-Organic Frameworks*, Teoria do Funcional de Densidade, Adsorção de dióxido de carbono e Catálise.

1. Introdução e Justificativa

Materiais porosos despertam grande interesse científico-tecnológico e impactam diretamente na vida da sociedade moderna. Devido à suas propriedades estruturais, esses materiais conseguem interagir com íons, átomos e moléculas não apenas em sua superfície exterior, mas também no interior do sólido.^[1] Isso lhes confere enormes potenciais de aplicação como adsorventes e catalisadores.^[1-2] A classificação desses materiais é feita de acordo com o tamanho dos poros. Segundo recomendação da IUPAC,^[3] cavidades menores do que 2 nm são denominados microporos. As que possuem dimensões entre 2 e 50 nm são chamadas mesoporos e aquelas com dimensões superior à 50 nm são classificados como macroporos.

Até duas décadas atrás, os sólidos porosos de interesse eram divididos em duas classes, os puramente inorgânicos e aqueles à base de carbono.^[4] Entre os materiais porosos à base de carbono destacam-se os polímeros e o carvão ativado que, apesar de serem amorfos, possuem grande área superficial, são excelentes adsorventes e conseguem catalisar diversas reações químicas.^[5] Entre os materiais inorgânicos as zeólitas se destacam. Apresentando microporos, esses sólidos naturais, chamam a atenção por possuírem várias aplicações como peneiras moleculares e também como catalisadores.^[1-2] Atualmente, diversos processos industriais fazem uso desses materiais, o que os colocam em posição de destaque do ponto de vista econômico e ambiental.^[2] No entanto, o pequeno tamanho dos poros limita as aplicações de zeólitas, visto que apenas moléculas pouco volumosas cabem em suas cavidades.^[4] Por serem compostos puramente inorgânicos a funcionalização de seus poros também não é simples, o que também confere certa limitação.

A menos de 20 anos, uma nova classe de compostos porosos foi descoberta e, desde então, ganha força na comunidade científica. As *metal-organic frameworks* (MOF) são compostos cristalinos porosos formados a partir da ligação covalente de um cluster inorgânico, conhecido como SBU (*secondary building unit*) e um conector orgânico.^[6-8] Esses materiais híbridos são bastante versáteis, visto que, em teoria, o formato, o tamanho e a funcionalidade química do poro pode ser ajustado através da escolha adequada dos blocos construtores. Esses materiais mesoporosos destacam-se por possuírem boa estabilidade térmica e mecânica,^[9] área superficial de até 7000 m² g⁻¹ (equivalente a um campo de futebol)^[10] e volume de poro que pode ser grande o suficiente para acomodar proteínas.^[11] Essas características chamam a atenção dos cientistas que estudam esses materiais para aplicações em áreas estratégicas da ciência e tecnologia como armazenamento^[12-14] e separação de gases,^[4, 15] catálise heterogênea assimétrica,^[16-17] sensores,^[18] biomedicina^[19] e outras.^[8]

O conceito de química reticular estabelecido por Omar Yaghi e colaboradores^[7] permite a construção de MOFs com diversas topologias e tamanhos de poros. Isso pode ser alcançado através da escolha de uma SBU com geometria adequada^[20] e um conector orgânico de tamanho apropriado. A MOF-

5,[†][21] sintetizada em 1999, é considerado um marco no desenvolvimento desses materiais. Sua SBU, representada na Figura 1a, é formada por um grupo oxo central ligado, tetraedricamente, a quatro átomos de zinco e as SBUs são conectadas através do ligante orgânico benzeno-1,4-dicarboxilato (BDC). Os átomos de carbono dos grupos carboxilatos são chamados de pontos de extensão e apontam na direção dos vértices de um octaedro, o que resulta em um material de topologia cúbica, como mostrado na Figura 1b. Com base no conceito de química reticular, uma série de compostos conhecida como série isoreticular (IRMOFs)[22] foi sintetizada, mantendo a mesma topologia cúbica da MOF-5, mas substituindo o conector BDC por ligantes orgânicos funcionalizados, como ilustrado na Fig. 1c. Recentemente, esse conceito permitiu a síntese de materiais com poros excepcionalmente grandes.[11] Grandes avanços foram obtidos em termos de síntese de modo que, atualmente, utilizando técnicas baseadas em microondas, ultrassom e eletroquímica[23] é possível obter materiais de forma relativamente rápida e com ótima qualidade.[24] Técnicas de modificação pós-sintéticas também são utilizadas com o intuito de se ajustar as propriedades dos materiais.[25]

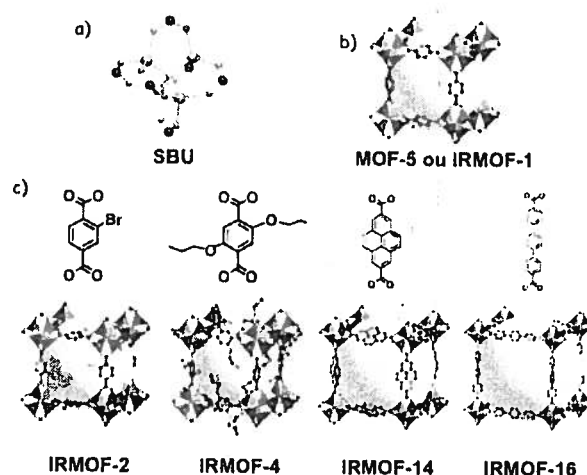


Figura 1: a) SBU da MOF-5 formada através da reação de um sal de Zn, H_2O_2 e o ligante BDC em DMF. O (vermelho), Zn (azul), C (preto). b) Estrutura cúbica da MOF-5 e c) série isoreticular à MOF-5 na qual o ligante orgânico BDC foi substituído por ligantes funcionalizados. As esferas amarelas representam o tamanho dos poros. Figura adaptada da Ref. [22].

Entre as várias aplicações de MOFs, a utilização das mesmas em processo de separação e armazenamento de gases desperta especial interesse.[4, 12-15] Por exemplo, a utilização de H_2 como combustível automotivo esbarra na dificuldade do armazenamento seguro e eficiente do hidrogênio.[26] Para armazenar hidrogênio gasoso suficiente para um carro percorrer cerca de 300 km, por exemplo, é necessário um tanque da altura de um carro popular, o que consome todo espaço interno do veículo. Materiais com grandes áreas superficiais e que sejam capazes de adsorver o H_2 são testados com a finalidade de armazenar grandes quantidades do gás em pequenos volumes. Várias MOFs foram sintetizadas com esse fim e, recentemente, o protótipo Mercedes-Benz F125!,^[27] contendo uma MOF em seu sistema de armazenamento de H_2 , foi apresentado no

[†] A nomenclatura de MOFs é uma questão pouco regulamentada. Os pioneiros na síntese desses compostos nos E.U.A utilizando a palavra MOF seguida de um número. Já os europeus, seguem a linha das zeólitas e usam o símbolo da universidade seguido de um número como, por exemplo, MIL-101, HKUST-1, DUT-37, etc...

salão de automóveis de Frankfurt. De forma semelhante, o mesmo interesse existe para o armazenamento de metano,^[28] para o qual o Departamento de Energia dos E.U.A lançou novas diretrizes para o armazenamento recentemente.

Para aplicações em processos de separação, várias MOFs conseguem separar gases de misturas complexas. Por exemplo, as MOFs MIL[†]-47^[29] e MIL-53(Al)^[30] são capazes de separar *o*-xileno, *p*-xileno e etilbenzeno. HKUST[§]-1, por sua vez, separa os gases nobres Xe e Kr.^[31] A separação de isômeros alifáticos, estéreo isômeros, hidrogênio de deutério, gases nocivos à saúde, olefinas e parafinas também é possível com MOFs.^[4]

1.1 Aplicação de MOFs na adsorção seletiva de CO₂

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera pode ser considerado uma das maiores preocupações da sociedade moderna. De fato, com uma emissão recorde de 31,6 Gt em 2011,^[32] a concentração de CO₂ atmosférico alcançou a marca de 390 ppm.^[14] Para se ter uma dimensão desse valor, estudos de sedimentos da água do mar e de minerais marinhos indicam que, nos últimos 400.000 anos, a concentração do dióxido de carbono oscilou, gradualmente, entre 100 – 300 ppm.^[33] Sendo assim, fica claro que a ação antropogênica nos últimos anos resultou em níveis jamais observados de CO₂.

A dificuldade de diminuir as taxas de emissão de dióxido de carbono está no fato de que a nossa sociedade é construída utilizando, como principais fontes energéticas, combustíveis altamente poluentes. Cerca de 80% do CO₂ emitido à atmosfera é resultado da combustão do carvão, do petróleo e do gás natural.^[34] Nos Estados Unidos, 41% do dióxido de carbono é resultante da produção de energia elétrica, sendo que, ao nível mundial, esse valor é de 60%.^[14, 35] Reduzir os níveis de gás carbônico atmosférico sem impactar o crescimento econômico mundial é um grande desafio. Há ainda a questão ambiental relacionada ao aumento dos níveis de CO₂. Segundo o último Painel Internacional de Mudanças Climáticas, IPCC^{**}, no atual ritmo de emissão de dióxido de carbono, a temperatura do planeta pode aumentar entre 1,8 e 6,4°C até o final deste século. Isso teria consequências dramáticas na agricultura, nos níveis dos oceanos e na vida marinha, por exemplo, afetando diretamente a qualidade de vida do homem.^[35]

Apesar dos grandes esforços na busca de fontes limpas de energia,^[36-38] a substituição dos derivados de petróleo não deverá ser observada em um futuro próximo. Sendo assim, soluções para diminuir a concentração de CO₂ na atmosfera são de grande interesse para a sociedade.

A captura e sequestro do carbono (CSC) surge como uma alternativa interessante para redução do CO₂ emitido à atmosfera. Nessa tecnologia, o dióxido de carbono é capturado, transportado e injetado em formações geológicas subterrâneas como, por exemplo, jazidas de petróleo vazias.^[14]

[†] MIL: *Matériaux de L'Institut Lavoisier*.

[§] HKUST: *Hong-Kong University of Science and Technology*.

^{**} Do Inglês: *International Panel on Climate Change*.

Existem, atualmente, algumas tecnologias implementadas baseadas nesses princípios nos Estados Unidos, na Argélia e na Noruega.^[39] No Brasil, preocupada com os elevados teores de dióxido de carbono em algumas reservas de petróleo do pré-sal, a Petrobras possui investimentos em tecnologias para a captura de dióxido de carbono com a intenção de armazená-lo em cavernas na camada pré-sal.^[40]

O custo de implantação de tecnologias para a CSC é bastante alto, podendo chegar a US\$ 1,0 bilhão.^[39] Uma das maiores dificuldades é encontrar materiais capazes de adsorver grandes quantidades de gás carbônico. Uma vez que o dióxido de carbono geralmente está misturado à gases como metano, nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono e outros, tanto no gás pré-combustão quanto no gás resultante da queima, é desejável que o material seja seletivo ao CO₂. Isso limita bastante os materiais hábeis a fazer essa captura.

Nas tecnologias atuais de CSC, a captura do dióxido de carbono é feita em soluções de alcianoaminas, através de um ataque nucleofílico do nitrogênio da amina ao carbono do CO₂ formando carbamatos.^[41-42] Outra possibilidade é a utilização de zeólitas como, por exemplo, a 13X.^[43] No entanto, em ambos os casos, a interação do gás com o adsorvente é muito forte, resultando em altos custos para a reciclagem do material, tornando o processo impeditivo para a escala industrial.

MOFs são bons candidatos para aplicações em tecnologias de CSC, com alguns materiais mostrando boa seletividade ao CO₂ frente aos gases CH₄, O₂, N₂ e H₂O.^[4, 14, 44-46] Além de possuírem grande área superficial, o que permite a adsorção de grandes quantidades de gás, as energias de adsorção são mais baixas quando comparadas às alcianoaminas, o que viabiliza a reciclagem do material.^[14] A separação do dióxido de carbono dos outros gases em MOFs pode ocorrer através de dois mecanismos. O primeiro consiste em uma exclusão por tamanho, no qual o material possui um poro com dimensões apropriadas para permitir a difusão do CO₂ e para reter outros gases. O segundo mecanismo consiste numa interação diferencial dos gases no interior do poro. Uma vez que os gases associados ao dióxido de carbono apresentam diâmetros cinéticos semelhantes ao mesmo (Tabela 1), MOFs capazes de separar os gases através do primeiro mecanismo são raras. No entanto, a maior polarizabilidade e o maior momento quadrupolar do CO₂ (Tabela 1), fazem com que o mesmo seja adsorvido mais fortemente por diversos materiais.

Tabela 1: Parâmetros físicos de alguns gases relevantes no processo de captura e sequestro de carbono.^[14]

Molécula	Diâmetro Cinético (Å)	Polarizabilidade (10 ⁻¹⁹ esu ⁻¹ cm ⁻¹)	Momento quadrupolar (10 ⁻²⁷ esu ⁻¹ cm ⁻¹)
CO ₂	3,30	29,1	43,0
N ₂	3,64	17,4	15,2
O ₂	3,46	15,8	3,9
CH ₄	3,80	-	0,0
H ₂	2,89	8,04	6,62

Compreender a natureza da interação dos gases com a MOF é de fundamental importância para permitir a elaboração racional de novas estruturas com propriedades otimizadas.

Nesse contexto, a química teórica surge como uma ferramenta poderosa no estudo da adsorção de gases em MOFs. Diversos trabalhos utilizam técnicas baseadas em mecânica clássica para calcular isotermas de adsorção e identificar os principais sítios de interação.^[47-53] Contudo, a utilização de campos de força parametrizados constitui uma limitação e a capacidade preditiva dos mesmos deve ser considerada com cuidado. Outra vertente dos estudos teóricos nesses materiais foca na utilização de técnicas baseadas na mecânica quântica como, por exemplo, a teoria do funcional de densidade (DFT).^[54-57] Essa metodologia também possui limitações, contudo, sua capacidade preditiva é superior à de técnicas baseadas em mecânica clássica.

Cálculos DFT permitem investigar a natureza da interação do gás com o material. Por exemplo, através de cálculos DFT e MP2 mostrou-se que o H₂ interage com a MOF-5 através de uma interação de dispersão e que a contribuição eletrostática é muito pequena.^[58-59] Assim, a dopagem da MOF com metais poderia aumentar a energia de interação, como foi mostrado experimentalmente.^[60] Em um trabalho realizado durante o estágio sanduíche^{††} do coordenador desta proposta, cálculos DFT foram utilizados para investigar a adsorção preferencial do etanol em relação à água na MOF de composição Zn₂(BDC)₂(TED) [TED: trietilenodiamino] (Fig. 2a).^[61] Os cálculos mostraram que a formação de ligações de hidrogênio do etanol com os grupos carboxilatos da MOF somados à interação de dispersão da cadeia alquílica com a parte aromática do BDC é o fator determinante na adsorção seletiva do álcool. Em 2014, Truhlar e colaboradores^[62] utilizaram cálculos teóricos para prever qual metal utilizado na síntese da MOF-74 teria a melhor capacidade de adsorção do N₂ frente ao CH₄. Os resultados mostraram que em relação aos vários metais possíveis (Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺) o V²⁺ é o que permitirá a maior retrodoação do metal para o orbital π* do N₂. Isotermas de adsorção foram avaliadas experimentalmente e confirmou-se que a MOF-74 com o vanádio em sua SBU consegue fazer a separação dos dois gases.^[62]

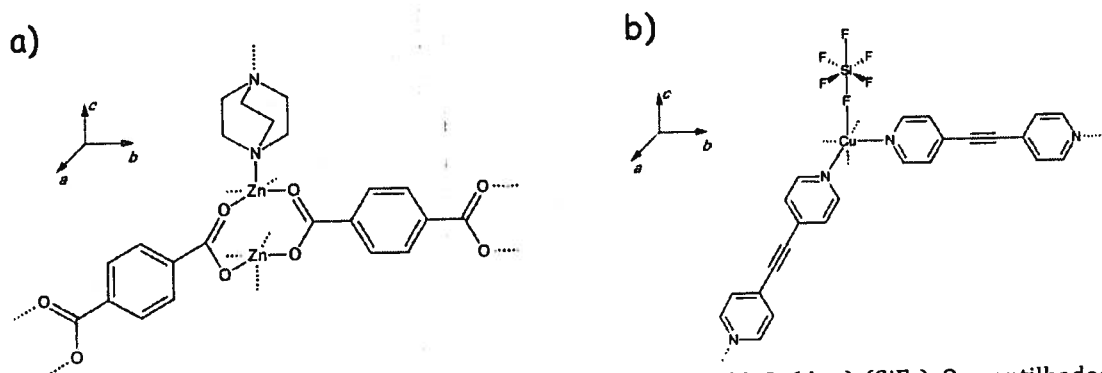


Figura 2: Estruturas químicas das MOFs (a) Zn₂(BDC)₂(TED) e (b) Cu(dpa)₂(SiF₆). Os pontilhados indicam a repetição da estrutura.

^{††} Estágio sanduíche foi realizado na *Jacobs University Bremen* - Alemanha foi realizado no período de Outubro-2011 a Setembro-2012 no grupo do Prof. Thomas Heine.

Este projeto focará na adsorção de CO_2 e gases frequentemente associados a ele em duas MOFs e em materiais derivados das mesmas. A primeira é a MOF de composição $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$ (1), apresentada na Fig. 2a. Sintetizada por Lee e colaboradores,^[63] em 2007, esse material possui algumas propriedades interessantes que podem ser exploradas. Trata-se de um sólido que cristaliza no sistema tetragonal apresentando uma área superficial de $1794 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, 1 é termicamente estável a altas temperaturas e também resiste à umidade. Esse material possui uma capacidade de cerca de $13,7 \text{ mol}$ de CO_2 por quilo do material, a 25°C e 15 bar .^[63] Esse desempenho é superior a de outros materiais como HKUST-1 ($10,7 \text{ mol kg}^{-1}$)^[64] e MIL-53 ($9,5 \text{ mol kg}^{-1}$).^[65] Materiais derivados de 1 foram sintetizados, com base nos conceitos de química reticular, substituindo o ligante BDC por análogos funcionalizados 2-hidroxibenzeno-1,4-dicarboxilato e 2-aminobenzeno-1,4-dicarboxilato.^[66] Dados mostram uma melhor capacidade de adsorção desses derivados funcionalizados em relação a 1, no entanto, detalhes sobre o mecanismo de interação do CO_2 com esses materiais ainda não foi investigado.

A segunda MOF de interesse deste projeto foi sintetizada e caracterizada, em 2013, por Nugent e colaboradores.^[67] O material é formado pela ligação de um átomo de Cu a dois ligantes 4,4'-bipiridina (dpa) formando uma rede bidimensional ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b*. O ânion SiF_6^- liga-se ao íon Cu ao longo do eixo *c*, como mostrado na Figura 2b. A MOF $[\text{Cu}(\text{dpa})_2(\text{SiF}_6)]$ (2) possui uma forma polimórfica interpenetrada (2-i), o que significa que duas redes cresceram uma dentro da outra, como mostrado na Figura 3. Apesar da interpenetração reduzir drasticamente a área superficial (3140 e $735 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 2 e 2-i, respectivamente), 2-i possui a maior capacidade de retenção de CO_2 registrada até o momento ($5,41 \text{ mol Kg}^{-1}$, 298 K e 1 bar). Contudo, dados mais contundentes relacionando o ambiente químico do interior do poro e a interação com o CO_2 ainda não foram explorados. Outro ponto a ser respondido é a influência da interpenetração no processo de adsorção. Esses pontos serão abordados ao durante à execução do projeto.

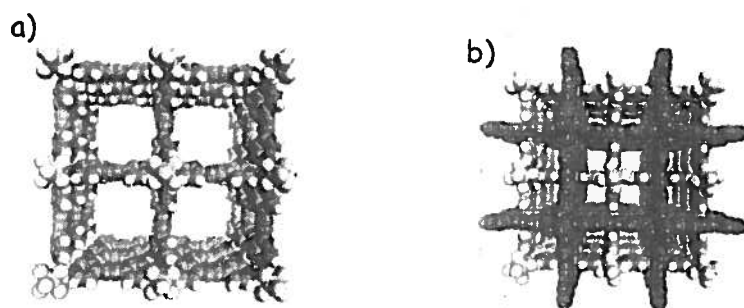


Figura 3: Estrutura cristalina da MOF $\text{Cu}(\text{dpa})_2(\text{SiF}_6)$ na forma (a) não interpenetrada e (b) interpenetrada. Figuras adaptadas da ref. [67].

Um dos motivos para a escolha desses materiais é que, além da grande capacidade de adsorção de CO_2 , eles apresentam células unitárias pequenas. Com isso, será possível fazer uma abordagem de estado sólido, no qual a periodicidade e os efeitos de longa distância são incluídas no cálculo. Trata-se de abordagem muito interessante, mas que é pouco utilizada para o estudos desses materiais.

1.2 Aplicações de MOFs em catálise

Além de aplicações bastante interessantes em processos de separação e armazenamento de gases, MOFs também despertam a atenção da comunidade científica por catalisarem reações importantes.^[16-17] Há diversos aspectos que podem ser explorados nesses materiais para fins catalíticos. Por exemplo, algumas MOFs podem ser utilizadas como suportes para catalisadores homogêneos, a fim de aumentar a sua estabilidade.^[17, 68] O ligante orgânico que forma a estrutura do material também pode ser utilizado no processo catalítico.^[69] Por fim, outra possibilidade é explorar o sítio metálico da MOF.^[70]

Diversas MOFs cristalizam com moléculas de solvente coordenadas ao sítio metálico. Esse solvente pode ser removido através de aquecimento à pressão reduzida formando materiais com sítios metálicos coordenativamente insaturados em sua estrutura, que podem ser utilizados para catálise de diversas reações químicas. Um exemplo disso é a popular HKUST-1.^[71] Nessa MOF, átomos de cobre se coordenam ao ligante orgânico benzeno-1,3,5-tricarboxilato nos sítios equatoriais e à moléculas de água nos sítios axiais. Essas moléculas de água podem ser removidos deixando átomos de cobre insaturados. De forma semelhante, MIL-101(Cr)^[72] possui uma SBU formada por um grupo oxo ligado a três íons cromo, os quais se coordenam à ligantes BDC e moléculas de solvente (Figura 4), os quais podem ser removidos. Os átomos de Cr insaturados na estrutura dessa MOF podem ser utilizados como catalisadores ácidos.^[73-74]

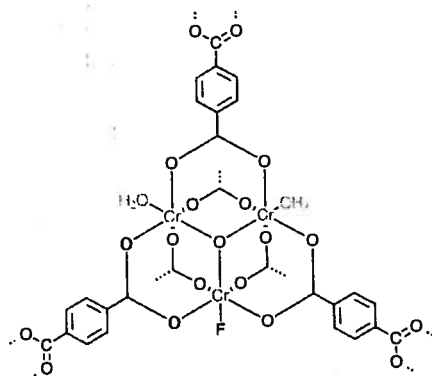


Figura 4: Unidade de construção secundária (SBU) da MIL-101(Cr). As moléculas de solvente mostradas em vermelho podem ser removidas facilmente por aquecimento, gerando um material com sítios metálicos coordenativamente insaturados. Os pontilhados indicam a repetição da estrutura.

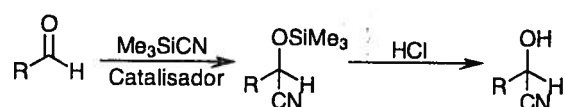
Reações de metátese de olefinas,^[75] epoxidação de cicloalcenos,^[70] oxidação de alcenos,^[76] oxidação de metano,^[77] clivagem oxidativa de alcenos,^[78] redução fotocatalítica de CO₂^[79] e cianossililação de aldeídos e cetonas^[73, 80] são alguns exemplos de reações catalisadas por MOFs, recentemente estudadas. Além de várias vantagens inerentes à catalisadores heterogêneos, várias MOFs conseguem catalisar reações com boa seletividade enantiomérica,^[16, 73, 81] o que é uma característica desejada em diversos processos catalíticos.

Apesar de estudos recentes dedicarem-se à investigar o potencial de diversas MOFs para catálise heterogênea, poucos estudos focam nos mecanismos das reações catalisadas pelas mesmas.^[81] Uma vez que esses materiais podem

ser funcionalizados de forma relativamente simples, compreender o papel do metal e dos ligantes orgânicos nas reações catalisadas é muito importante. Este projeto terá como foco o estudo de mecanismos de reação, em especial reações de cianossilação, em MOFs com sítios metálicos coordenativamente insaturados.

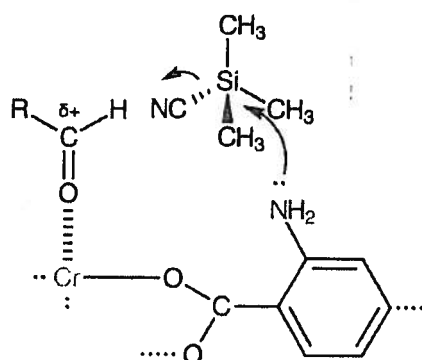
Reações de cianossilação correspondem à adição de cianeto à carbonilas,^[82] o que gera cianoidrinas, um intermediário importante para a síntese de moléculas orgânicas bifuncionais como, por exemplo, β-aminoálcoois, α-hidroxiácidos e α-aminoácidos.^[82-83] A reação consiste no ataque nucleofílico do cianeto, geralmente proveniente do cianeto de trimetilssilano (TMSCN), seguido de uma hidrólise por ácido, formando a cianoidrina, como mostrado no Esquema 1.

Esquema 1: Formação de cianoidrina a partir de uma reação de cianossilação de aldeído.



Catalisadores ácidos, incluindo as MOFs HKUST-1 e MIL-101(Cr), catalisam essa reação permitindo a coordenação do oxigênio carbonílico ao centro metálico insaturado, o que ativa o carbono da carbonila, deixando-o mais susceptível ao ataque nucleofílico.^[73, 84] Pouca atenção é dada ao efeito da funcionalização da MOF no processo catalítico. Contudo, a estrutura eletrônica do metal que compõe a MOF bem como o ambiente químico que ao seu redor tem papel crucial na catálise. A presença de um sítio do tipo base de Lewis estrategicamente posicionado, por exemplo, poderia formar, com o metal, um par ácido-base de Lewis frustado,^[85] ativando, simultaneamente, o composto carbonílico e o TMSCN, como ilustrado no esquema 2.

Esquema 2: Proposta de mecanismo de atuação de um par ácido-base de Lewis frustado na reação de cianossilação de aldeídos catalisado por uma MOF de estrutura similar à MIL-101(Cr). O sítio básico (em azul) ativa o TMSCN enquanto que o sítio ácido (em vermelho) ativa o aldeído. Os pontilhados indicam a repetição da estrutura.



Esse projeto tem como proposta abordar essas questões, investigando não apenas o mecanismo de reações em MOFs, mas verificando o efeito da funcionalização dos ligantes orgânicos nesse mecanismo.

2. Objetivos e Metas

2.1 Objetivos Gerais

2.1.1 Investigar o processo de adsorção dos gases CO₂, CO, N₂, H₂O e CH₄ nas MOFs Zn₂(BDC)₂(TED), Cu(dpa)(SiF₆) e em suas derivadas.

2.1.2 Estudar o mecanismo da reação de cianossililação de aldeídos e cetonas catalisado por MOFs com sítios metálicos coordenativamente insaturados.

2.1.3 Formação de recursos humanos hábeis a trabalhar na modelagem de sistemas complexos com potencial aplicação em problemas de interesse social.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 *Calcular as funções termodinâmicas relativas ao processo de adsorção dos gases de interesse nas MOFs 1 e 2.*

Cálculos serão realizados considerando a estrutura periódica das MOFs e correções de dispersão para descrever adequadamente as interações fracas.^[86-88] Diversas otimizações de geometria serão realizadas considerando diversos modos de interação dos gases com os materiais. Funções termodinâmicas (ΔH , ΔG e ΔS) relativos ao processo de adsorção dos serão avaliados. O cálculo da função termodinâmica possui um complicador que será considerado nessa abordagem. Nas estruturas periódicas, apenas as contribuições vibracionais serão incluídas através da análise de fônons. Nas moléculas gasosas serão adicionadas, também, as contribuições rotacionais e translacionais à função partição.

2.2.2 *Investigar o efeito da funcionalização do ligante BDC no processo de adsorção dos gases em 1.*

Nesta etapa, o ligante BDC na MOF 1 será substituídos por ligantes funcionalizados como, por exemplo, 2-hidroxibenzeno-1,4-dicarboxilato e 2-aminobenzeno-1,4-dicarboxilato e outros grupos doadores e retiradores de elétrons. As estruturas periódicas das MOFs funcionalizadas serão novamente utilizadas e as funções termodinâmicas relativas ao processo de adsorção dos gases serão calculadas. Com isso, o efeito da funcionalização do ligante orgânico será determinado.

2.2.3 *Analisar o efeito da adsorção de CO₂ na estrutura interpenetrada da MOF 2-i.*

O isomorfo interpenetrado de 2 apresenta a maior capacidade de adsorção de CO₂ registrada até o momento.^[67] O objetivo desta etapa é determinar como a adição das moléculas de CO₂ na cavidade de 2-i afeta a estrutura interpenetrada. Para esse fim, otimizações de geometria serão realizadas considerando a estrutura periódica de 2-i e moléculas de CO₂ nas cavidades.

2.2.4 Estudar possíveis mecanismos da reação de cianossililação de aldeídos e cetonas catalisadas pela MIL-101(Cr) e outras MOFs que apresentam sítios ácidos disponíveis.

A reação de cianossililação será estudada através de suas etapas elementares. As funções termodinâmicas relativas à formação de cada intermediário, bem como dos possíveis estados de transição, serão calculadas. Nesta etapa, serão utilizados modelos de clusters contendo a parte metálica e o ambiente químico que circunda a mesma. Inicialmente, será considerada a MIL-101(Cr), contudo outras MOFs apresentam características semelhantes e também serão avaliadas. Para uma abordagem mais realística, apenas a contribuição vibracional do cluster que representa a MOF será considerado, enquanto que para as moléculas gasosas que participam das reações serão considerados também as contribuições translacional e rotacional.

2.2.5 Avaliar o efeito da funcionalização da MIL-101(Cr) no mecanismo da reação de cianossililação de aldeídos e cetonas.

Nesta etapa, o ligante BDC que se liga aos sítios de Cr na MIL-101(Cr) serão substituídos por ligantes funcionalizados. Novamente, grupos doadores e retiradores de elétrons serão considerados. Os mecanismos da reação de cianossililação será novamente avaliado com a determinação dos intermediários e dos estados de transição.

2.2.6 Formação de recursos humanos

Esse projeto contará com a participação de estudantes de graduação e pós-graduação, o que permitirá a formação de pessoas com habilidades para trabalhar modelagem computacional de materiais porosos.

2.3. Metas

Tabela 2: Metas a serem alcançadas com a execução deste projeto de pesquisa.

Metas do Projeto	
Número de artigos a serem publicados com os trabalhos desenvolvidos neste projeto.	2
Número de trabalhos de mestrado a serem desenvolvidos.	1
Apresentações em congressos.	4
Número de pesquisadores envolvidos no projeto.	3
Número de estudante de pós-graduação envolvidos no projeto.	2
Número de estudantes de iniciação científicas que serão envolvidos no projeto.	2

A tabela 2 sumariza as metas a serem alcançadas. Com este projeto de pesquisa, pretende-se publicar ao menos dois artigos científicos em revistas internacionais indexadas. Um primeiro discutindo a adsorção de CO₂ e outros gases leves nas MOFs estudadas e um segundo trabalho investigando reações de cianossililação em diversas MOFs com sítios ácidos disponíveis e o efeito da funcionalização das MOFs no mecanismo de reação. O desenvolvimento do projeto poderá indicar outros problemas a serem atacados, o que pode levar a um aumento no número de publicações.

Espera-se, com este projeto, o desenvolvimento de pelo menos uma dissertação de mestrado dentro do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química (PPGMQ-MG), ao qual o coordenador desta proposta está vinculado devido ao seu vínculo anterior como docente da UNIFEI. Estudantes do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG poderão compor a equipe de execução deste projeto. Além disso, esse projeto permitirá troca de experiências com colaboradores em outras universidades e auxiliará outros trabalhos de Pós-Graduação. Além de estudantes graduados, alunos de iniciação científica e em trabalho de conclusão de curso também serão envolvidos no projeto. Espera-se que, pelo menos, 2 estudantes de iniciação científica com bolsas PIBIC da FAPEMIG e CNPq trabalhem diretamente nos objetivos deste projeto ao longo dos anos de execução.

Os avanços e resultados preliminares serão apresentados em congressos como o Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Química, *Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry* (BMIC), *World Association of Theoretical and Computational Chemists* (WATOC) e Encontros da Rede Mineira de Química. Durante os três anos de execução deste projeto espera-se a apresentação de trabalhos em, pelo menos, 4 congressos.

3. Cronograma

Com o intuito de se alcançar os objetivos específicos apresentados na seção 2.2 deste projeto, as atividades serão desenvolvidas de acordo com o cronograma exposto na Tabela 3. As atividades referentes à redação de artigos científicos e apresentações em congressos serão realizadas no decorrer dos três anos de execução deste projeto.

Tabela 3: Cronograma de atividades para os dois anos de execução do projeto.

Objetivo Específico*	Primeiro Ano		Segundo Ano		Terceiro Ano	
	1º Semestre	2º Semestre	1º Semestre	2º Semestre	1º Semestre	2º Semestre
Revisão da literatura	x	x	x	x	x	x
2.2.1	x					
2.2.2	x	x				
2.2.3		x	x			
2.2.4				x	x	
2.2.5					x	x
2.2.6	x	x	x	x	x	x
Divulgação dos resultados**		x	x	x	x	x

* Ver seção 2.2 deste projeto. ** A divulgação dos resultados se dará na forma de redação de artigos científicos, produção de relatórios e participações em congressos.

4. Resultados e Impacto Esperados

Com relação aos estudos de adsorção de CO₂ e outros gases nas MOFs 1, 2, 2-i e nas suas derivadas funcionalizadas será possível elaborar um mapa de interação dos gases com os materiais. Assim, os sítios mais importantes de interação e a natureza dessas interações serão identificados. O efeito da funcionalização da MOF na adsorção de dióxido de carbono e também na seletividade em relação a outros gases serão especificada. A identificação da natureza da interação em cada sítio de adsorção nas MOFs será importante, pois indicará formas de se aumentar a capacidade de adsorção dos materiais. Os resultados obtidos com a execução deste projeto poderão auxiliar o planejamento de novos materiais com capacidade de adsorção seletiva de CO₂ otimizada e que poderão a ser utilizados em tecnologias de CSC.

Pesquisas na literatura mostram que a compreensão da estrutura de materiais interpenetrados é muito pequena. Assim, estudo do efeito da adsorção de gás carbônico na MOF 2-i trará grande contribuição nesse sentido. Uma vez que essa MOF apresentou a maior capacidade de adsorção de CO₂ já registrada,^[67] compreender o comportamento estrutural desses materiais será de grande valia.

Com relação aos estudos referentes à reação de cianossililação catalisadas por MOFs, este projeto irá propor possíveis mecanismos de reação com o respectivo cálculo das funções termodinâmicas referentes aos intermediários e aos estados de transição. Será possível caracterizar e quantificar a interação do substrato com o catalisador. Além disso, o efeito eletrônico da funcionalização das MOFs poderá ser quantificado. Esses resultados contribuirão para a elaboração de novas MOFs com um melhor desempenho catalítico, o que é de grande interesse para a indústria.

5. Equipe de Execução do Projeto

○ **Dr. Guilherme Ferreira de Lima (Coordenador – Professor)**

<http://lattes.cnpq.br/3031463692986785>

O coordenador desta proposta é professor na Universidade Federal de Itajubá desde Julho de 2013. Seu doutorado focou no estudo teórico de processos químicos em sulfetos minerais. Entre os anos de 2011 e 2012 realizou estágio sanduíche na *Jacobs University Bremen* – Alemanha, no grupo do Professor Thomas Heine, onde iniciou seus trabalhos com MOFs. Nós últimos 5 anos dedica-se ao estudo teórico de problemas no estado sólido e, mais recentemente, aplica essas metodologias para o estudo de fenômenos em MOFs. Possui 10 artigos publicados,^[61, 89-97] sendo 4 focados em problemas de estado sólido^[61, 93, 95-96] (dos quais 3 publicados em revista *qualis A1*) e 1 específico sobre adsorção de álcoois em MOFs.^[61] Além disso é co-autor de dois capítulos de livro. Neste projeto, será o coordenador e o responsável por orientar diretamente os estudantes de graduação que serão envolvidos.

- **Dr. Andreas Mavrantoukakis** (Pós-doc - *Jacobs University Bremen* - Alemanha)

Atualmente, Dr. Andreas é pós-doc na *Jacobs University Bremen* e desenvolve um projeto intitulado "Adsorption of harmful gases in MOFs and their spectroscopic properties"^[98] sob supervisão do Professor Thomas Heine e Christof Wöll. Dr. Andreas possui grande experiência no estudo teórico de MOFs com diversos trabalhos publicados na área. Entre esses trabalhos, há uma colaboração entre o coordenador desta proposta no estudo da adsorção de álcoois em MOFs.^[61] Neste projeto, Dr. Andreas irá colaborar diretamente na parte do estudo de gases leves no interior na cavidade das MOFs.

- **Dr. Júlio Cosme Santos da Silva** (Bolsista PDJ-CNPq - UFPE)

<http://lattes.cnpq.br/0911191668534666>

Doutorou-se em Agosto de 2013 na Universidade Federal de Minas Gerais sob orientação do Prof. Willian Ricardo Rocha e realizou estágio sanduíche no grupo do Prof. Jeremy Harvey na *University of Bristol* - Inglaterra. Atualmente é pós-doc na Universidade Federal de Pernambuco, no grupo do Prof. Ricardo Longo. Possui experiência no estudo teórico de mecanismo de reações catalisadas por metais de transição, área na qual possui diversos artigos publicados.^[99-101] Neste projeto, irá colaborar diretamente no estudo dos mecanismos de cianossililação catalisador por MOFs, auxiliando na elaboração de modelos adequados, identificação de estados de transição e na elaboração dos mecanismos de reação.

- **Aline de Oliveira** (Doutoranda em Química da UFMG)

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

Possui Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais e atualmente faz mestrado sob orientação do Prof. Heitor A. de Abreu. Possui interesse no estudo de reações químicas catalisadas por MOFs e irá colaborar diretamente, neste projeto, no estudo das reações de cianossililação.

Estudantes orientados pelo Professor na Universidade Federal de Itajubá também estarão envolvidos nesse projeto. A mencionar:

- **Izadora Fonseca Reis** (IC - PIBIC/FAPEMIG - UNIFEI)
- **Walber Gonçalves Guimarães Jr** (Mestrado - PPGMQ-MG/UNIFEI)

6. Recursos Aprovados:

Os recursos listados abaixo foram apresentados e aprovados na Chamada Universal do CNPq, em 2014 e possui o número de processo: 446381/2014-4. Além disso, fomento para esse projeto foi obtido no Edital Programa Primeiros Projetos (PPP) da Fapemig. O valor aprovado foi de R\$ 19.350,00 e encontra-se em contratação.

Tabela 4: Recursos permanentes solicitados para a execução do projeto.

CAPITAL			
Item Solicitado	Unidades	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)
Estação de trabalho com processador Intel Xeon E5-2620 v2 (HT de seis núcleos, 2,1 GHz, 15MB); 16GB de memória RAM; disco rígido ATA de 1TB.	1	10.000	10.000
Estação de trabalho com processador Intel Core i7-2770M (3,4GHz, 8MB); 16GB de memória RAM e disco rígido SATA de 1TB	3	3.900	11.700
Monitor LCD 23"	1	750	750
NoBreak APC 3 KVA	1	3.900	3.900
Switch 16 portas	1	400	400
		Valor total de Capital	R\$ 26.750
CUSTEIO			
Item Solicitado	Unidades	Valor Unitário (R\$)	Valor Total (R\$)
Diárias	5	320	1.600
		Valor total de Custeio	R\$ 1.600
		Valor Total	R\$ 28.350

7. Recursos Disponíveis

Recursos computacionais do GPQIT (UFMG), gentilmente cedidos por seu coordenador, Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte, são utilizados para a realização de alguns cálculos. É intenção do docente compor, como pesquisador, esse grupo de pesquisa.

Com relação aos pacotes computacionais, o único comercial, necessário para a execução deste projeto, é o Gaussian09 que será utilizado no estudo dos mecanismos de reações catalisadas por MOFs. Contudo, a UFMG possui uma licença institucional. Os cálculos utilizando modelos periódicos das MOFs serão realizados no PWscf,^[102] um programa de distribuição gratuita.

8. Outros Projetos

O coordenador desta proposta compõe a equipe de execução de outros projetos com interesses em modelagem computacional de sólidos e superfícies. A se destacar, o projeto FP7-IRSES, da União Europeia e coordenado pelo Prof. Thomas Heine, envolve 8 países (Alemanha, França, Espanha, Itália, Brasil,

Canadá, México e Japão) e tem MOFs como um dos seus tópicos de interesse. No Brasil esse projeto é coordenado pelo Prof. Hélio Anderson Duarte. Esse projeto possui verba disponível para a realização de pequenas missões de trabalho que permitem a discussão e cooperação em áreas de interesse dos mais diversos grupos.

Outro assunto de interesse do coordenador desta proposta é fenômenos relacionados à oxidação de sulfetos minerais e drenagem ácida de minas. Nesse sentido, existem colaborações com o INCT-Acqua coordenado pela Profa. Virgínia Ciminelli da Escola de Engenharia da UFMG. Cálculos teóricos são utilizados para se entender fenômenos de adsorção e reações na superfície desses minerais, em especial a Calcopirita, cuja lixiviação é um processo cientificamente intrigante.

Recentemente, um projeto intitulado "*surface reactivity of Sulfide Minerals – Connection to Acide Mine Drainage*", coordenado pelos professores Hélio Anderson Duarte (UFMG) e Lars Pettersson (*University of Stockohlm*) foi aprovado junto ao *Swedish Research Council*. Nesse projeto, no qual estamos inseridos como colaboradores, diferentes metodologias teóricas são desenvolvidas e testadas para estudo de problemas de interface sólido-líquido e sólido-gás. Deste modo, esse projeto irá auxiliar no estudo dos fenômenos de adsorção de gases nas MOFs que são de interesse nessa proposta. Uma missão de trabalho do coordenador desta proposta à Suécia está prevista para dezembro deste ano dentro deste projeto.

Em 2014, também foi aprovado um projeto no Edital PRONEM/FAPEMIG. Esse projeto é formado por jovens pesquisadores centrados em diferentes Universidades (UFMG / UNIFEI / UFJF) e visa a estudar a atividade catalítica polímeros de organolanídeos.

Os projetos citados anteriormente contribuirão significativamente para a execução desta proposta, visto que permitirão a discussão de ideias com pesquisadores renomados, com boa experiência em modelagem de materiais complexos e com interesse no estudo de MOFs.

9. Definição de ações ao longo prazo

A modelagem de materiais mesoporosos é um grande desafio do ponto de vista da química teórica. A utilização de técnicas baseadas em mecânica clássica esbarra nas limitações inerentes aos campos de forças parametrizados. Por outro lado, o tratamento quântico de sistemas tão extensos também é impraticável por questões computacionais, o que exige a utilização de modelos simplificados. As aplicações de metodologias de estado sólido, para estudos de materiais como MOFs, ainda é bastante incipiente na literatura científica. Este projeto visa fornecer um primeiro passo na direção de compreender melhor como os gases podem interagir com alguns materiais. Não há dúvida de que essa informação é importante para auxiliar no planejamento de novos materiais. Contudo, é importante ter em mente de que informações relacionadas à dinâmica dos gases nos poros dos materiais estão sendo negligenciadas. Técnicas de dinâmica

molecular baseado no método de Car-Parrinello,^[103] superam parte dos problemas relacionados aos campos de força, mas ainda esbarram no alto custo computacional. No entanto, com o avanço dos computadores, dinâmicas Car-Parrinello de curta duração são possíveis para alguns sistemas. Essa é uma ação futura para este trabalho, analisar a dinâmica de gases no interior dos materiais.

Do ponto de vista dos mecanismos de reações químicas, a utilização de modelos mais elaborados bem como técnicas específicas de estado sólido como, por exemplo, o NEB^[104] são pontos que serão abordados no futuro.

10. Considerações Finais

Este projeto visa estudar, teoricamente, a aplicação de materiais mesoporosos em problemas relevantes do ponto de vista científico-tecnológico. A aplicação de MOFs na adsorção de CO₂ bem como em processos catalíticos demandam pesquisa básica para se determinar os fatores responsáveis pelas propriedades de interesse. Espera-se que os resultados obtidos a partir da execução deste projeto contribua para um maior avanço dessa área de grande potencialidade.

Essa proposta constitui uma primeira linha de atuação do docente nos seus três primeiros anos na Universidade Federal de Minas Gerais. O docente também possui outros interesses em pesquisa na área de química teórica e projetos paralelos poderão ser executados em paralelo a esse.

11. Referências

- [1] M. E. Davis, Ordered Porous Materials for Emerging Applications, *Nature* **2002**, *417*, 813-821.
- [2] C. Perego, R. Millini, Porous Materials in Catalysis: Challenges for Mesoporous Materials, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3956-3976.
- [3] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting Physiosorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
- [4] J. R. Li, J. Sculley, H. C. Zhou, Metal-Organic Frameworks for Separations, *Chem Rev* **2012**, *112*, 869-932.
- [5] R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group CCR Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [6] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- [7] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [8] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [9] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal-Organic Frameworks: a New Class of Porous Materials, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- [10] D. F. Sun, D. J. Collins, Y. X. Ke, J. L. Zuo, H. C. Zhou, Construction of Open Metal-Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers: From Achiral to Chiral Nets, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3768-3776.
- [11] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M.

- Yaghi, Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks, *Science* **2012**, *336*, 1018-1023.
- [12] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [13] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem Rev* **2012**, *112*, 782-835.
- [14] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 724-781.
- [15] J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks, *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [16] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, Homochiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis, *Chem Rev* **2012**, *112*, 1196-1231.
- [17] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, Metal-Organic Framework Materials as Catalysts, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1450-1459.
- [18] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [19] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, Metal-Organic Frameworks in Biomedicine, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232-1268.
- [20] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal-Organic Frameworks, *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1257-1283.
- [21] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [22] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and their Application in Methane Storage, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [23] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem Rev* **2012**, *112*, 933-969.
- [24] M. Schlessinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, Evaluation of Synthetic Methods for Microporous Metal-Organic Frameworks Exemplified by the Competitive Formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)], *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *132*, 121-127.
- [25] D. Farrusseng, J. Canivet, A. Quadrelli, in *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage* (Ed.: D. Farrusseng), Wiley, Weinheim, **2011**.
- [26] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications, *Nature* **2001**, *414*, 353-358.
- [27] Mercedes-Benz F125! <http://www.mercedesbenz.com/autos/mercedes-benz/concept-vehicles/mercedes-benz-f125-research-vehicle-technology/>, acessado dia 6 de junho de 2014.
- [28] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, Methane Storage in Metal-Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11887-11894.
- [29] V. Finsy, H. Verelst, L. Alaerts, D. De Vos, P. a. Jacobs, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Pore-Filling-Dependent Selectivity Effects in the Vapor-Phase Separation of Xylene Isomers on the Metal-Organic Framework MIL-47, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7110-7118.
- [30] V. Finsy, C. E. a. Kirschhock, G. Vedts, M. Maes, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Framework Breathing in the Vapour-Phase Adsorption and Separation of Xylene Isomers with the Metal-Organic Framework MIL-53, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7724-7731.
- [31] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, Metal-Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
- [32] Agência Internacional de Energia: <http://www.iea.org/newsroomandevents/news/2012/may/globalcarbon-dioxideemissionsincreaseby10gtin2011torecordhigh.html>, acessado dia 6 de junho de 2014.
- [33] H. Fischer, M. Wahlen, J. Smith, D. Mastroianni, B. Deck, Ice Core Records of Atmospheric CO₂ Around the Last Three Glacial Terminations, *Science* **1999**, *283*, 1712-1714.

- [34] R. Quadrelli, S. Peterson, The Energy–Climate Challenge: Recent Trends in CO₂ Emissions from Fuel Combustion, *Energy Policy* **2007**, *35*, 5938-5952.
- [35] R. K. Pachauri, A. Reisinger, IPCC Fourth Assessment Report, Intergovernmental Panel on Climate Change, **2007**.
- [36] W. Lubitz, W. Tumas, Hydrogen: an Overview, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3900-3903.
- [37] M. Balat, H. Balat, A Critical Review of Bio-Diesel as a Vehicular Fuel, *Energy Convers. Manage.* **2008**, *49*, 2727-2741.
- [38] M. Balat, H. Balat, C. Öz, Progress in Bioethanol Processing, *Prog. Energy Combust. Sci* **2008**, *34*, 551-573.
- [39] *International Energy Agency, Carbon Capture and Storage, full-scale demonstration progress update, 2009.*
- [40] Petrobras, *Relatório de Sustentabilidade, 2010.*
- [41] G. T. Rochelle, Amine Scrubbing for CO₂ Capture, *Science* **2009**, *325*, 1652-1654.
- [42] S. H. Kim, K. H. Kim, S. H. Hong, Carbon Dioxide Capture and Use: Organic Synthesis Using Carbon Dioxide from Exhaust Gas, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 771-774.
- [43] J.-S. Lee, J.-H. Kim, J.-T. Kim, J.-K. Suh, J.-M. Lee, C.-H. Lee, Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 1237-1242.
- [44] Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li, J. Li, MOFs for CO₂ Capture and Separation from Flue Gas Mixtures: the Effect of Multifunctional Sites on their Adsorption Capacity and Selectivity, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 653-661.
- [45] S. Ye, X. Jiang, L.-W. Ruan, B. Liu, Y.-M. Wang, J.-F. Zhu, L.-G. Qiu, Post-Combustion CO₂ Capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks: Adsorption, Separation and Regeneration Investigations, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *179*, 191-197.
- [46] J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena, H.-C. Zhou, Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1791-1823.
- [47] Y. F. Chen, R. Babarao, S. I. Sandler, J. W. Jiang, Metal–Organic Framework MIL-101 for Adsorption and Effect of Terminal Water Molecules: From Quantum Mechanics to Molecular Simulation, *Langmuir* **2010**, *26*, 8743-8750.
- [48] L. Chen, J. P. S. Mowat, D. Fairen-Jimenez, C. A. Morrison, S. P. Thompson, P. A. Wright, T. Düren, Elucidating the Breathing of the Metal–Organic Framework MIL-53(Sc) with ab Initio Molecular Dynamics Simulations and in Situ X-ray Powder Diffraction Experiments, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 15763-15773.
- [49] L. Zhang, Z. Hu, J. Jiang, Sorption-Induced Structural Transition of Zeolitic Imidazolate Framework-8: A Hybrid Molecular Simulation Study, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3722-3728.
- [50] A. L. Dzubak, L. C. Lin, J. Kim, J. A. Swisher, R. Poloni, S. N. Maximoff, B. Smit, L. Gagliardi, Ab initio Carbon Capture in Open-Site Metal-Organic Frameworks, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 810-816.
- [51] Y. Chen, Z. Hu, K. M. Gupta, J. Jiang, Ionic Liquid/Metal–Organic Framework Composite for CO₂ Capture: A Computational Investigation, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 21736-21742.
- [52] D. Liu, C. Zhong, Understanding Gas Separation in Metal-Organic Frameworks using Computer Modeling, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 10308-10318.
- [53] K. Zhang, L. Zhang, J. Jiang, Adsorption of C₁–C₄ Alcohols in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effects of Force Fields, Atomic Charges, and Framework Flexibility, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 25628-25635.
- [54] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Sussex, **2004**.
- [55] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Density Functional Theory for Transition Metals and Transition Metal Chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757-10816.
- [56] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Challenges for Density Functional Theory, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289-320.
- [57] H. A. Duarte, W. R. Rocha, in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Eds.: N. H. Morgon, K. Coutinho), Livraria da Física, São Paulo, **2007**.

- [58] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, H. A. Duarte, H₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Dispersion or Electrostatic Interactions?, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6597-6600.
- [59] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, H. A. Duarte, On the Nature of the Interaction Between H₂ and Metal-Organic Frameworks, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 543-550.
- [60] S. S. Han, W. A. Goddard, Lithium-Doped Metal-Organic Frameworks for Reversible H₂ Storage at Ambient Temperature, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8422-8323.
- [61] G. F. de Lima, A. Mavrandonakis, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, T. Heine, Mechanism of Alcohol-Water Separation in Metal-Organic Frameworks, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 4124-4130.
- [62] K. Lee, W. C. Isley, A. L. Dzubak, P. Verma, S. J. Stoneburner, L.-C. Lin, J. D. Howe, E. D. Bloch, D. A. Reed, M. R. Hudson, C. M. Brown, J. R. Long, J. B. Neaton, B. Smit, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, Design of a Metal-Organic Framework with Enhanced Back Bonding for Separation of N₂ and CH₄, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *136*, 698-704.
- [63] J. Y. Lee, D. H. Olson, L. Pan, T. J. Emge, J. Li, Microporous Metal-Organic Frameworks with High Gas Sorption and Separation Capacity, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1255-1262.
- [64] A. R. Millward, O. M. Yaghi, Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998-17999.
- [65] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519-13521.
- [66] Y. Zhao, H. Wu, T. J. Emge, Q. Gong, N. Nijem, Y. J. Chabal, L. Kong, D. C. Langreth, H. Liu, H. Zeng, J. Li, Enhancing Gas Adsorption and Separation Capacity through Ligand Functionalization of Microporous Metal-Organic Framework Structures, *Chemistry- A European Journal* **2011**, *17*, 5101-5109.
- [67] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, Porous Materials with Optimal Adsorption Thermodynamics and Kinetics for CO₂ Separation, *Nature* **2013**, *495*, 80-84.
- [68] B. Yuan, Y. Pan, Y. Li, B. Yin, H. Jiang, A Highly Active Heterogeneous Palladium Catalyst for the Suzuki-Miyaura and Ullmann Coupling Reactions of Aryl Chlorides in Aqueous Media, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 4054-4058.
- [69] K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry, S. R. Wilson, Microporous Porphyrin Solids, *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 283-291.
- [70] P. Valvekens, F. Vermoortele, D. De Vos, Metal-Organic Frameworks as Catalysts: the Role of Metal Active Sites, *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 1435-1445.
- [71] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material Cu-3(TMA)(2)(H₂O)(3) (n), *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [72] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [73] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, Catalytic Properties of MIL-101, *Chemical Communications* **2008**, 4192-4194.
- [74] D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1537-1552.
- [75] N. A. Vermeulen, O. Karagiari, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, J. T. Hupp, O. K. Farha, J. F. Stoddart, Aromatizing Olefin Metathesis by Ligand Isolation inside a Metal-Organic Framework, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14916-14919.
- [76] K. Leus, M. Vandichel, Y.-Y. Liu, I. Muylaert, J. Musschoot, S. Pyl, H. Vrielinck, F. Callens, G. B. Marin, C. Detavernier, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, The Coordinatively Saturated Vanadium MIL-47 as a Low Leaching Heterogeneous Catalyst in the Oxidation of Cyclohexene, *Journal of Catalysis* **2012**, *285*, 196-207.

- [77] A. Phan, A. U. Czaja, F. Gándara, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, Metal–Organic Frameworks of Vanadium as Catalysts for Conversion of Methane to Acetic Acid, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 7388-7390.
- [78] Z. Saedi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, MIL-101 Metal–Organic Framework: A Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Oxidative Cleavage of Alkenes with H₂O₂, *Catalysis Communications* **2012**, *17*, 18-22.
- [79] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14279-14285.
- [80] L. M. Aguirre-Diaz, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, Indium Metal–Organic Frameworks as Catalysts in Solvent-Free Cyanosilylation Reaction, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9562-9571.
- [81] F. Vermoortele, M. Vandichel, B. Van de Voorde, R. Ameloot, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, D. E. De Vos, Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal–Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 4887-4890.
- [82] N.-u. H. Khan, R. I. Kureshy, S. H. R. Abdi, S. Agrawal, R. V. Jasra, Metal Catalyzed Asymmetric Cyanation Reactions, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 593-623.
- [83] G. K. S. Prakash, H. Vaghoo, C. Panja, V. Surampudi, R. Kultyshev, T. Mathew, G. A. Olah, Effect of Carbonates/Phosphates as Nucleophilic Catalysts in Dimethylformamide for Efficient Cyanosilylation of Aldehydes and Ketones, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, *104*, 3026-3030.
- [84] J. Tao, Y. Guo, S. Li, Understanding the Role of the Bifunctional Titanium Catalyst in Cyanosilylation of Ketones: A Computational Study, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *899*, 61-70.
- [85] S. R. Flynn, D. F. Wass, Transition Metal Frustrated Lewis Pairs, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 2574-2581.
- [86] S. Grimme, Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463-1473.
- [87] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [88] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-154123.
- [89] G. F. de Lima, T. Heine, H. A. Duarte, Structure and Dynamics of Angiotensin (1-7) Vasoactive Peptide in Aqueous Solution at the Density-Functional Based Tight-Binding Level, *Macromolecular Symposia* **2007**, *254*, 80-86.
- [90] I. Lula, A. L. Denadai, J. M. Resende, F. B. de Sousa, G. F. de Lima, D. Pilo-Veloso, T. Heine, H. A. Duarte, R. A. S. Santos, R. D. Sinisterra, Study of Angiotensin-(1-7) Vasoactive Peptide and its Beta-Cyclodextrin Inclusion Complexes: Complete Sequence-Specific NMR Assignments and Structural Studies, *Peptides* **2007**, *28*, 2199-2210.
- [91] I. Dalmazio, F. C. C. Moura, M. H. Araujo, T. M. A. Alves, R. M. Lago, G. F. de Lima, H. A. Duarte, R. Augusti, The Iodide-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide: Mechanistic Details of an Old Reaction as Revealed by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Monitoring, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 1105-1110.
- [92] G. F. de Lima, H. A. Duarte, J. R. Pliego, Dynamical Discrete/Continuum Linear Response Shells Theory of Solvation Convergence Test for NH₄⁺ and OH⁻ Ions in Water Solution Using DFT and DFTB Methods, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 15941-15947.
- [93] G. F. de Lima, C. de Oliveira, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, Water Adsorption on the Reconstructed (001) Chalcopyrite Surfaces, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10709-10717.
- [94] G. F. de Lima, J. R. Pliego, H. A. Duarte, Stability of Hydroxylamine Isomers in Aqueous Solution: Ab Initio Study Using Continuum, Cluster-Continuum and Shells Theory of Solvation, *Chemical Physics Letters* **2011**, *518*, 61-64.
- [95] G. F. de Lima, C. de Oliveira, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, Sulfuric and Hydrochloric Acid Adsorption on the Reconstructed Sulfur Terminated (001) Chalcopyrite Surface, *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 3216-3222.

- [96] C. de Oliveira, G. F. de Lima, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces-A DFT Study, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 6357-6366.
- [97] I. Lula, F. B. De Sousa, A. M. L. Denadai, G. F. de Lima, H. A. Duarte, T. R. D. Guia, A. Faljoni-Alario, M. M. Santoro, A. C. M. de Camargo, R. A. S. dos Santos, R. D. Sinisterra, Interaction Between Bradykinin Potentiating Nonapeptide (BPP9a) and Beta-Cyclodextrin: A Structural and Thermodynamic Study, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* **2012**, *32*, 244-253.
- [98] http://www.metal-organic-frameworks.de/spp_projekt11_part2.shtml, acessado dia 9 de junho de 2014.
- [99] J. C. S. Da Silva, R. P. Dias, W. B. De Almeida, W. R. Rocha, 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* **2010**, *31*, 1986-2000.
- [100] J. C. S. Da Silva, W. R. Rocha, C-H Bond Activation of Methane in Aqueous Solution: A Hybrid Quantum Mechanical/Effective Fragment Potential Study, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 3383-3392.
- [101] E. S. Xavier, W. B. De Almeida, J. C. S. da Silva, W. R. Rocha, C-H Bond Activation of Methane Promoted by (eta(5)-phospholyl)Rh(CO)(₂): A Theoretical Perspective, *Organometallics* **2005**, *24*, 2262-2268.
- [102] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 395502-395521.
- [103] R. Car, M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Physical Review Letters* **1985**, *55*, 2471.
- [104] D. S. Sholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.