



TELLES CARDOSO SILVA

**ATIVAÇÃO DA LIGAÇÃO C-H NO METANO
POR ESPÉCIES MO_m^{n+} (M = Nb, Fe; m = 1, 2; n =
0, 1, 2): ESTRUTURA ELETRÔNICA,
MECANISMO DE REAÇÃO E REATIVIDADE**

LAVRAS - MG

2016

TELLES CARDOSO SILVA

**ATIVACÃO DA LIGAÇÃO C-H NO METANO POR ESPÉCIES MO_m^{n+}
(M = Nb, Fe; m = 0, 1; n = 0, 1, 2): ESTRUTURA ELETRÔNICA,
MECANISMO DE REAÇÃO E REATIVIDADE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Elaine Fontes Ferreira da Cunha
Orientadora

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Telles Cardoso.

Ativação da ligação c-h no metano por espécies MO_m^{n+} (M = Nb, Fe; m = 0, 1; n = 0, 1, 2): estrutura eletrônica, mecanismo de reação e reatividade / Telles Cardoso Silva. – Lavras : UFLA, 2016.

159 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientadora: Elaine Fontes Ferreira da Cunha.

Bibliografia.

1. Ativação da ligação C-H xxx. 2. Óxidos de ferro. 3. Óxidos de nióbio. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

TELLES CARDOSO SILVA

**ATIVACÃO DA LIGAÇÃO C-H NO METANO POR ESPÉCIES MO_m^{n+}
(M = Nb, Fe; m = 0, 1; n = 0, 1, 2): ESTRUTURA ELETRÔNICA,
MECANISMO DE REAÇÃO E REATIVIDADE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 18 de abril de 2016.

Profª. Dra. Melissa Soares Caetano UFOP

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho UFLA

Dra. Elaine Fontes Ferreira da Cunha
Orientadora

Dra. Katia Júlia de Almeida
Coorientadora

LAVRAS - MG

2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter iluminado e guiado meu caminho até a vitória deste dia.

A minha família, que em todos os momentos torceram por mim.

Obrigado por tudo!

A minha namorada Maíra, pela amizade e amor durante todos esses anos, sempre me apoiando e incentivando. Crescemos juntos nessa caminhada. Amo você!

A todos os amigos do grupo de Química Computacional e aos funcionários do departamento de Química, pela amizade e ajuda.

A minha orientadora Profa. Elaine, à qual agradeço pela confiança, pelos ensinamentos e, principalmente, pela amizade. MUITO OBRIGADO!

A minha coorientadora Katia, pela paciência em me auxiliar durante toda a realização do trabalho. Agradeço pelos conhecimentos transmitidos da melhor forma possível, sua ajuda foi indispensável!

Ao Prof. Teodorico e à Profa. Melissa por toda contribuição neste e em outros trabalhos.

À Universidade Federal de Lavras, à Rede Mineira de Química, ao DQI pela oportunidade e a Capes, pela concessão de bolsa.

E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste sonho.

“Quando Deus quer, não há quem não queira.”

Ayrton Senna

RESUMO GERAL

A necessidade de renovação e uma utilização mais eficiente dos recursos energéticos têm proporcionado um aumento do interesse em estudos de processos de ativação do metano na fase gasosa por óxidos de metais de transição. Neste aspecto, o presente trabalho é um esforço no sentido de avaliar, do ponto de vista computacional, a reatividade dos óxidos de NbO_m^{n+} e FeO_m^{n+} ($m = 1, 2$; $n = 0, 1, 2$) no processo de ativação da ligação C-H do metano, que corresponde ao primeiro e determinante passo do processo de conversão do metano a metanol. Esses óxidos foram escolhidos, a princípio, devido ao fato de que os óxidos de ferro são os mais estudados experimentalmente e que os íons de ferro são os mais abundantes em meios biológicos. Já a motivação principal da escolha dos óxidos de nióbio é a grande abundância de reservas naturais desse mineral (98%) no Brasil, particularmente em Minas Gerais. Inicialmente, neste trabalho, uma investigação minuciosa foi realizada utilizando diferentes metodologias teóricas para analisar as propriedades estruturais e eletrônicas dos óxidos em questão. A partir desses resultados, a metodologia mais confiável foi selecionada para realizar a investigação do processo de ativação da ligação C-H do metano pela série dos óxidos de ferro e nióbio, considerando todos os possíveis mecanismos de reação conhecidos para ativar a ligação C-H de alcanos. Cabe ressaltar neste ponto que não existem na literatura, até o presente momento, trabalhos nos quais todos os mecanismos aqui considerados tenham sido investigados e comparados entre si. De modo geral, os principais resultados obtidos mostram tendências e comportamentos catalíticos diferentes ao longo das séries de monóxidos e dióxidos de ferro e nióbio. Um importante e comum resultado encontrado nas duas investigações é que o aumento da carga sobre o centro metálico e a adição de átomos de oxigênios ao metal, claramente, favorece a termodinâmica inicial da reação, ou seja, favorece a aproximação do centro metálico ao metano, que tem, dessa maneira, sua nuvem eletrônica distorcida diminuindo assim a sua inércia. Comparando as duas séries de óxidos investigados, pode-se concluir que os óxidos de ferro são os mais eficientes na ativação da ligação C-H do metano. Entre os óxidos de ferro investigados, FeO^+ mostrou uma melhor performance cinética e termodinâmica na reação com o metano; enquanto dentre os óxidos de nióbio, os íons NbO^{2+} e NbO_2^{2+} mostraram uma melhor eficiência catalítica na ativação da ligação C-H do metano.

Palavras-chave: Ativação da ligação C-H. Metano. Estudo teórico. Óxidos de ferro. Óxidos de nióbio.

GENERAL ABSTRACT

The need for renewal and a more efficient use of energy resources has provided an increased interest in studies of methane activation processes in the gas phase by transition metal oxides. In this respect, the present work is an effort to assess, by means of a computational standpoint, the reactivity of NbO_m^{n+} and FeO_m^{n+} ($m = 1, 2$, $n = 0, 1, 2$) oxides in the activation process of the methane C-H bond, which corresponds to the first rate limiting step in the process of converting methane to methanol. These oxides are chosen, primarily, because the iron oxides are the most experimentally studied, and iron ions are more abundant in biological mediums. The main motive for choosing niobium oxides is the abundance of natural reserves of this mineral in Brazil (98%), especially in Minas Gerais. Initially, a thorough investigation was conducted, using different theoretical methods, to analyze the structural and electronic properties of the investigated oxides. Based on these results, the most reliable methodology was selected to investigate the activation process of the methane C-H bond by the series of iron and niobium oxides, considering all possible reaction mechanisms known to activate the C-H bond of alkanes. It is worth noting that, up to this moment and to our knowledge, there are no papers, in literature, investigating and comparing all the mechanisms considered in this work. In general, the main results obtained show different catalytic tendencies and behaviors throughout the series of monoxides and dioxides of iron and niobium. An important and common result found in the two studies is that the increase in the load on the metal center and the addition of oxygen atoms to the metal, clearly favor the initial thermodynamics of the reaction, i.e., favor the approach of the metal center to methane, distorting its electron cloud and, thereby, decreasing its inertia. Comparing the two sets of oxides, we conclude that the iron oxides are the most efficient in activating the methane C-H bond. Among the iron oxides investigated, FeO^+ showed better kinetic and thermodynamic performance in the reaction with methane, while from the niobium oxides and ions NbO^{2+} and NbO_2^{2+} , showed better catalytic efficiency in the activation of the methane C-H bond.

Keywords: C-H bond activation. Methane. Theoretical study. Iron oxides. Niobium oxides.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Participação de renováveis e não renováveis na Matriz Energética Brasileira.	25
Figura 2 - Reservatórios produtores de óleo e gás natural.	28
Figura 3 - Principais opções para conversão e utilização do gás natural.	29
Figura 4 - Rotas de aproveitamento do gás natural.	32
Figura 5 - Esquema de reação da ativação do metano via processo de inserção oxidativa.	35
Figura 6 - Esquema de reação da ativação do metano via processo de abstração de hidrogênio de forma direta.	36
Figura 7 - Esquema de reação da ativação do metano via processo de abstração de hidrogênio de 4-centros.	36
Figura 8 - Vias reacionais da conversão de metano em metanol por óxidos de ferro.	40
Figura 9 - Superfície de energia potencial simplificado da reação FeO^+ com metano.	41
Figura 10 - Ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos A e B.	56

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

Fig 1 Reaction mechanisms for the methane C-H bond activation by niobium oxides.	81
Fig 2 The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin states of the MP, TS and PC complexes in the oxidative insertion mechanism.	83

Fig 3	The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin states of the MP, TS and PC complexes in the hydrogen abstraction mechanism.	86
Fig 4	Correlation of $\rho(r)$ with E_{bonding} and E_{act} values of the hydrogen abstraction from methane by niobium oxides. (a) the energy parameters are obtained at the B3LYP level; (b) the energy parameters are obtained at the CCSD (T) level of theory.	99
Fig 5	Correlation of $\nabla^2\rho(r)^*$ and $H(r)$ with E_{bonding} and E_{act} values of the hydrogen insertion mechanism of methane by niobium oxides. The energy parameters are at the CCSD (T) level of theory.	101
Fig 6	Correlation of the CCSD (T) energy differences: $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ and $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ with the CCSD (T) E_{bonding} and E_{act} values of the hydrogen abstraction from methane by niobium oxides.	103

ARTIGO 2

Figure 1	The computed B3LYP FERMO orbitals for iron oxides.	138
Figure 2	The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy metal spin state MP, TS and PC complexes in the oxidative insertion pathway.	140
Figure 3	The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin state MP, TS and PC complexes in the direct hydrogen abstraction.	146
Figure 4	The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin state MP, TS and PC complexes in the 4-centers abstraction mechanism.	146

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Novas descobertas de petróleo versus consumo (em Gbep/ano).	24
Tabela 2 - Composições químicas do gás natural.	27

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Table 1	The experimental and computed bond lengths, bond angles, vibrational frequencies and ionization potentials of niobium oxides.....	79
Table 2	The bonding energies (E_{bonding}), activation barriers (E_{act}) and reaction energies (E_{reac}) for the oxidative insertion of niobium oxides into the methane C-H bond.*	90
Table 3	The bonding energies (E_{bonding}), activation barriers (E_{act}) and reaction energies (E_{reac}) for the methane hydrogen abstraction by niobium oxides.*	93

ARTIGO 2

Table 1	The optimized bond lengths, bond angles, vibrational frequencies and ionization potential of iron oxides.....	131
Table 2	The Natural Bond Orbital Analyses for the Iron Oxides at the B3LYP/Wachters (F) level of theory.*.....	135
Table 3	The AIM B3LYP/ Wachters(F) parameters, electron density ($\rho(r)$), Laplacian ($\nabla^2\rho(r)$), total electron energy density ($H(r)$), kinetic electron energy density ($G(r)$), and potential electron energy density ($V(r)$) for bcp of the Fe-O chemical bonds of the ground-state iron oxides.**	137

Table 4	The B3LYP / Wachters (F) geometrical parameters for the lowest spin state of the iron complexes via the oxidative addition pathway mechanism. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.	142
Table 5	Bonding ($\Delta E_{\text{Bonding}}$), activation (ΔE_{Act}) and reaction (ΔE_{Reac}) energies for the oxidative addition of niobium oxides into the methane C-H bond*	144
Table 6	The B3LYP/ Wachters (F) geometrical parameters for the lowest spin state of molecular precursor (MP), transition state (TS) and product complex (PC) of the iron complexes in the direct hydrogen abstraction pathway. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.	148
Table 7	The B3LYP/ Wachters (F) geometrical parameters for the lowest spin state of molecular precursor (MP), transition state (TS) and product complex (PC) of the iron complexes of 4-centers abstraction mechanism. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.....	149
Table 8	Computed bonding energies (E_{Bonding}), activation barriers (E_{Act}) and reaction energies (E_{Reac}) for the direct hydrogen abstraction (DHA) from methane by iron oxides.*	151
Table 9	Computed bonding energies (E_{Bonding}), activation barriers (E_{Act}) and reaction energies (E_{Reac}) for the four-centered hydrogen abstraction (4HA) from methane by iron oxides.*	152

LISTA DE SIGLAS

ADF	Amsterdam density functional
AM1	Austin density functional
BCP	Ponto crítico da ligação
CC	Método coupled cluster
C-H	Ligação carbono-hidrogênio
C _n H _m	Hidrocarboneto
CO	Monóxido de carbono
CH ₄	Metano
C-X	Ligação carbono átomo funcional
DME	Dimetil éter
DHA	Abstração direta de hidrogênio
FERMO	Orbitais Moleculares de Fronteira Efetivos para a Reação
GN	Gás Natural
HF	Hartree Fock
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
M	Metais de transição
MBPT	Método de perturbação de muitos corpos
MMO	Enzima monoxigenase do metano
MO	Óxidos de metais de transição
MOs	Orbitais moleculares
MP	Método de perturbação
MP2	Método de perturbação de segunda ordem
MeOH	Hidroximetil
NBO	Orbitais naturais de ligação
NbO	Óxidos de Nióbio

OCDE	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OMH	Oxidative Hydrogen Migration
OHM	Migração oxidativa do hidrogênio
PC	Produto complexo
QTAIM	Teoria quântica de átomos e moléculas
TS	Estado de transição
TZP	Função polarizada do tipo triple-zeta
ZORA	Aproximação de ordem regular zero
ZORA-SO	Cálculos spin órbita

LISTA DE SÍMBOLOS

$\nabla^2\rho$	Laplaciano da densidade eletrônica
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
η	Tipos de interação entre o metal e o metano
σ	Orbital híbrido
σ^*	Orbital molecular antiligante

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	17
1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS.....	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1	Crise energética e a necessidade de renovação da matriz energética do Brasil	23
3.2	Gás Natural.....	25
3.2.1	Reservas de gás natural	29
3.3	Metano	30
3.4	Conversão de metano em produtos de maior valor agregado	31
3.5	Ativação da ligação C-H.....	34
3.6	Óxidos de metais de transição	37
3.6.1	Óxidos de ferro	38
3.6.2	Óxidos de Nióbio.....	42
3.7	Química computacional	43
3.7.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	44
3.7.2	Programa Amsterdam Density Functional (ADF).....	47
3.7.3	Teoria de perturbação (MP2).....	48
3.7.4	Método Coupled Cluster.....	51
3.7.5	Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	54
3.7.6	Teoria quântica de átomos em moléculas.....	55
3.7.7	Análise de Orbitais Moleculares de Fronteira (FERMO)	56
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
	REFERÊNCIAS.....	61
	SEGUNDA PARTE-ARTIGOS	71
	ARTIGO 1 - Methane C-H bond activation by niobium oxides: Theoretical Analyses of the bonding and reactivity properties of NbO_mn + (m= 1, 2; n= 0, 1, 2)	71
	ARTIGO 2 - Methane activation by iron oxides FeO_mn + (n = 0, 1, 2; m=1, 2): Reactivity, geometric and electronic properties	125

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento da tecnologia tem acarretado um maior consumo de combustíveis fósseis. No entanto, vários estudos realizados no final do século XX revelaram que as principais reservas de petróleo do planeta deverão se esgotar em cerca de 100 anos (SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001). Embora estas reservas sejam realmente finitas, por se tratar de uma fonte de energia não renovável, novas jazidas vêm sendo descobertas a cada dia, causando certa insegurança sobre a sua real viabilidade como fonte de energia para a sociedade.

A crescente preocupação com a demanda mundial de petróleo, que vem aumentando nos últimos anos, aliado a problemas ambientais causados pelo aumento de emissão de gás carbônico (CO_2) na atmosfera e outros fatores como problemas no abastecimento do petróleo, causado pelas sucessivas tensões geopolíticas em regiões do Oriente Médio que abrigam alguns dos maiores produtores e exportadores mundiais de petróleo (Arábia Saudita, Irã, Emirados Árabes Unidos, Kuwait, Iraque), a elevação dos preços em virtude dos custos de produção e prospecção em áreas remotas têm despertado o interesse no uso de outros combustíveis como fontes alternativas de energia (PETERSON; HUSTRULID, 1998; SHAY, 1993).

Uma alternativa de grande importância é a substituição do petróleo pelo gás natural que, a partir do final de 1930, tornou-se bastante disponível no mercado industrial devido à descoberta de vastas reservas que contribuíram para reduzir o seu preço. O gás natural é um combustível de origem fóssil, assim como o petróleo e o carvão. Sua composição é principalmente de hidrocarbonetos leves, sendo o metano o seu principal constituinte (90%). Normalmente, o gás natural apresenta baixos teores de contaminantes (alto grau

de pureza), e por esse motivo, é considerado um combustível limpo, além de ser mais econômico e eficiente que outros tipos de combustíveis (SANTOS et al., 2002).

O metano, como um dos principais constituintes do gás natural, tem sido amplamente utilizado na síntese química, produção de hidrogênio (gás de síntese) e produção de energia. No entanto, a maior parte das reservas de gás natural localiza-se em áreas remotas de difícil acesso. Dessa maneira, seu transporte e armazenamento se tornam inconvenientes e economicamente inviáveis. Conseqüentemente, a conversão do metano para produtos químicos líquidos de maior valor agregado (como álcoois, aldeídos, cetona) é um dos grandes desafios científicos do século XXI (CRABTREE, 1995).

Os estudos sobre as reações de ativação da ligação C-H de metano em fase gasosa por metais de transição além de ser um tema central de pesquisa em química moderna, têm proporcionado uma riqueza de conhecimento sobre as interações intrínsecas entre o sítio ativo de catalisadores e substratos orgânicos (SHIOTA; YOSHIZAWA, 2000).

A alta atividade nesta área pode ser associada a vários fatores relacionados aos metais de transição, como por exemplo, as suas reatividades (ROITHOVA; SCHRODER, 2010), por se tratar de um sistema de modelo simples, passível de estudos experimental e teórico detalhados para a conversão de metano em metanol (AGUIRRE, 2002) e as reações catalisadas pelos metais de transição podem prosseguir em mais de uma superfície de energia potencial (SCHRODER; SHAIK; SCHWARZ, 2000).

Dentre os óxidos de metais de transição que podem ser empregados no processo de ativação de metano, os óxidos de Ferro (FeO) e Nióbio (NbO) despertam um interesse especial, dentre outros fatores, devido à facilidade de obtenção e abundância na crosta terrestre (OLIVEIRA; FABRIS; FERREIRA, 2013; YOSHIDA et al., 1996).

Do ponto de vista experimental, processos diretos de conversão do metano fazem parte de uma área de pesquisa bastante investigada. Neste sentido, um objetivo bastante explorado é a conversão direta do metano via processos catalíticos homogêneos em que as condições de temperatura e pressão são significativamente mais brandas. Desses estudos, um resultado constatado é que a seletividade e o rendimento dos produtos de interesse são ainda muito baixos para a utilização desses processos em escala industrial. Dessa maneira, o desafio principal dessa área de pesquisa é o desenvolvimento de catalisadores que possam ativar a ligação C-H de forma eficiente e seletiva, viabilizando, dessa maneira, a sua aplicação em grande escala (DAVIES et al., 2001; HALL; PERUTZ, 1996; SHILOV; SHUL'PIN, 1997).

Neste contexto, o primeiro passo para o desenvolvimento e melhorias de processos catalíticos - sejam eles homogêneos ou heterogêneos - é o entendimento em nível atômico desses processos. Neste aspecto, foi realizada uma investigação teórica detalhada de cada aspecto dos mecanismos de ativação da ligação C-H do metano por óxidos de ferro e nióbio, além de um estudo das características geométricas e propriedades eletrônicas desses óxidos metálicos assim como a natureza de suas ligações químicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo é utilizar metodologias de cálculos baseados na mecânica quântica para obter informações sobre os mecanismos de reação envolvidos no processo de ativação da ligação C-H do metano pelas séries de óxidos de NbO_m^{n+} e FeO_m^{n+} ($m= 1, 2$; $n= 0, 1, 2$).

Os objetivos específicos podem ser sumarizados da seguinte forma: 1) estudar as características geométricas e eletrônicas envolvidas em cada passo dos mecanismos de reação para a ativação da ligação C-H do metano pela série de óxidos metálicos de ferro e nióbio. 2) Investigar os seguintes mecanismos de reação: i) adição oxidativa; ii) abstração direta de hidrogênio e iii) migração de hidrogênio via quatro centros. 3) Avaliar o comportamento catalítico dos óxidos de ferro e nióbio quando há aumento de carga sobre o centro metálico e quando um e dois átomos de oxigênios estão coordenados à esse metal. 4) Avaliar a natureza das ligações químicas envolvidas nas reações investigadas usando para isso cálculos NBO e AIM, que são os métodos mais novos e eficientes nesse intento. 5) Investigar a reatividade química dos óxidos frente a ativação do metano, tentando encontrar correlações entre as propriedades de ligação química e os parâmetros de energias obtidos nos mecanismos analisados.

Com base em todo este contexto, este trabalho está dividido em duas partes: a primeira está centralizada em uma abordagem geral dos estudos já descritos na literatura; na segunda uma descrição dos resultados deste trabalho presente nos artigos 1 e 2.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Crise energética e a necessidade de renovação da matriz energética do Brasil

A energia é essencial para o desenvolvimento da sociedade humana, por isso, a busca por diversas fontes de energia tem sido necessária ao longo do tempo. No período pré-industrial, a biomassa, era praticamente o único energético utilizado pela humanidade. A partir da revolução industrial, o carvão mineral passou a ter um papel importante na economia, pois era utilizado para a movimentação das máquinas a vapor. Mais tarde, no final do século XIX, os derivados de petróleo começaram a substituir o carvão mineral tornando-se a principal fonte de energia do mundo moderno (RICARDO; CLÁUDIA, 2005).

O petróleo é um elemento de influência nas relações geopolíticas contemporâneas, desde quando se tornou a matriz energética básica mundial, devido a não distribuição uniforme das reservas de petróleo sob a superfície terrestre (BARROS, 2007). As maiores reservas conhecidas estão localizadas no Oriente Médio, que é a principal região exportadora de petróleo (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014). Os conflitos ocorridos nesta região têm reflexos imediatos nos preços dos combustíveis nos mercados internacionais.

Por ser uma fonte de energia não renovável e segundo estudos geólogos, o pico da produção mundial de petróleo ocorrerá nos próximos cem anos (BARROS, 2007). A Tabela 1 mostra que, a partir de meados da década de 1980, o consumo de petróleo passou a ser superior às descobertas. Entretanto, antes do pico do petróleo, o consumo deverá oscilar sob crescentes dificuldades na exploração, implicando um comportamento errático da demanda (CARVALHO, 2009).

Tabela 1 - Novas descobertas de petróleo versus consumo (em Gbep/ano).

Ano	Descobertas	Consumo
1930	10,82	1,72
1940	26,36	2,54
1950	31,82	4,53
1960	49,27	8,90
1970	33,45	18,18
1980	27,27	22,72
1990	14,54	24,09
2000	10,09	28,18
2010	6,82*	34,10 ^x
2020	4,55*	40,45 ^x
2030	2,82*	46,30 ^x

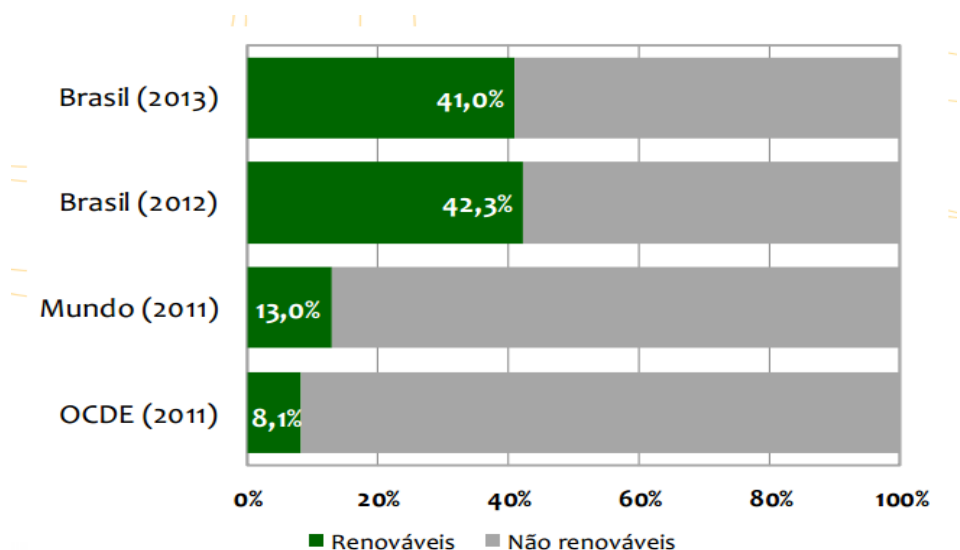
*Extrapolações, não incluídas as reservas do pré-sal ^x Previsões (CARVALHO, 2009).

Além desse fator, ações antrópicas como a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo), liberam para atmosfera um conjunto de gases chamados Gases do Efeito Estufa. Os principais gases responsáveis pelo efeito estufa são: óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) por serem os mais abundantes. Em especial, o dióxido de carbono, tem efeitos danosos para o meio ambiente, principalmente devido à velocidade crescente com que vem sendo produzido por causa do aumento da demanda de energia primária no mundo. Devido a esse aumento de gases do efeito estufa, a temperatura média da Terra aumentará entre 1,8 e 4 °C até o ano de 2100 e isto deverá acelerar o derretimento das geleiras, elevar o nível do mar e provocar intensos furacões (CORDEIRO et al., 2011).

Tendo em vista a perspectiva da diminuição e até mesmo extinção das reservas mundiais de petróleo, em médio prazo, aliada às preocupações atuais para se desenvolver tecnologias menos agressivas ao meio ambiente, novas matrizes energéticas têm despertado interesse na comunidade científica mundial (COUTTENYE; VILA; SUIB, 2005). Em 2013, a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com

pequena redução devido à menor oferta de energia hidráulica, como pode ser observado pela Figura 1 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015).

Figura 1 - Participação de renováveis e não renováveis na Matriz Energética Brasileira.



Fonte: (EPE, 2015).

Esforços estratégicos e urgentes tornam-se necessários para desenvolver fontes de energias alternativas. O gás natural, atualmente surge como um recurso alternativo promissor para o suprimento de energia devido ao seu baixo custo e por ser um combustível menos poluidor que outros derivados de fontes de energia não renovável (SANTOS et al., 2002).

3.2 Gás Natural

A história mostra que o gás natural (GN) vem sendo utilizado pelo homem desde a sua descoberta no Irã entre 6000 e 2000 a.C. Na Europa, o gás natural só foi descoberto no ano de 1659, não despertando interesse por causa da grande aceitação do gás resultante do carvão carbonizado (town gás), que foi o

primeiro combustível responsável pela iluminação de casas e ruas desde 1790 (SANTOS et al., 2002). Já nos Estados Unidos, a sua utilização deu início nos anos de 1659 como o principal responsável pela iluminação das ruas e casas e, no Brasil, a sua utilização começou modestamente por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia (FIOREZE et al., 2013).

O Gás Natural é definido como todo hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos leves que permaneça em estado gasoso ou dissolvido no óleo nas condições originais do reservatório, e que se mantenha no estado gasoso nas condições atmosféricas normais. Na natureza, ele é encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo terrestre ou marinho e extraído diretamente de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos (SANTOS et al., 2002).

A composição do gás natural pode variar de campo para campo, devido a fatores relacionados ao reservatório e sua forma de ocorrência (associado ou não associado), ao tipo de matéria orgânica que lhe deu origem, das condições geológicas do solo, aos processos naturais que lhe foi submetido e também em função de ter sido ou não processado em unidades industriais (SANTOS et al., 2002).

Portanto, em geral, o GN é uma mistura de compostos leves constituídos de carbono e hidrogênio, em que se encontra em maior concentração o metano com um volume de 89%, possuindo também, embora em menores quantidades propano, butano, hidrocarbonetos de elevados pesos moleculares e gases inorgânicos (Tabela 2). No estado bruto, apresenta também, baixos teores de contaminantes (FRIOREZE et al., 2013).

Tabela 2 - Composições químicas do gás natural.

Elementos	Gás Associado	Gás Não Associado	Gás Processado
Metano	78,74	87,12	88,56
Etano	5,66	6,35	9,17
Propano	3,97	2,91	0,42
I-Butano	1,44	0,52	-
N-Butano	3,06	0,87	-
I-Pentano	1,09	0,25	-
N-Pentano	1,84	0,23	-
Hexano	1,80	0,18	-
Superiores	1,70	0,20	-
Nitrogênio	0,28	1,13	1,20
Dióxido de Carbono	0,43	0,24	0,65
Total	100	100	100

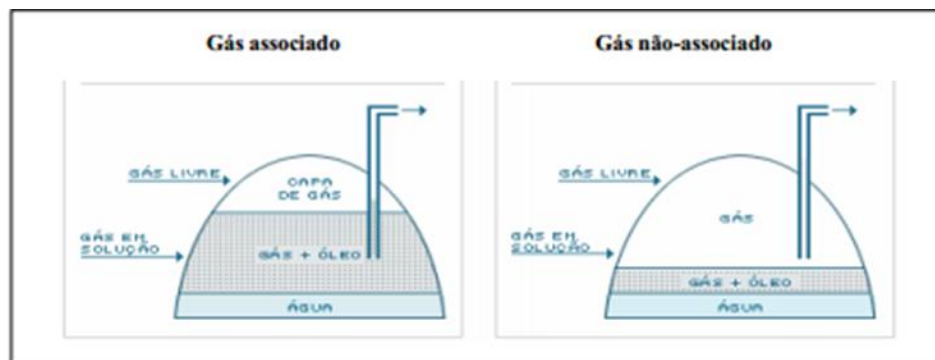
Fonte: (FIOREZE et al., 2013)

O gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante quando aspirado em altas concentrações. Por ser inodoro, são adicionados compostos à base de enxofre, do tipo mercaptano, ao gás para lhe conferir um cheiro marcante e facilitar, portanto, a sua identificação quando estiver vazando. Por já estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, além de promover, também, melhores rendimentos de reação (SANTOS et al., 2002).

Normalmente, este combustível é encontrado na natureza em reservatórios profundos no subsolo terrestre ou marinho, podendo ser classificado em duas categorias: associado e não associado. O gás associado (FIGURA 2) é aquele que, no reservatório, encontra-se em companhia do petróleo, estando dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Como a concentração de gás é superior à concentração de outros fluidos, neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo, sendo o gás,

utilizado na manutenção da pressão do poço de extração. O gás não associado (FIGURA 2) é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás não associado (SANTOS et al., 2002).

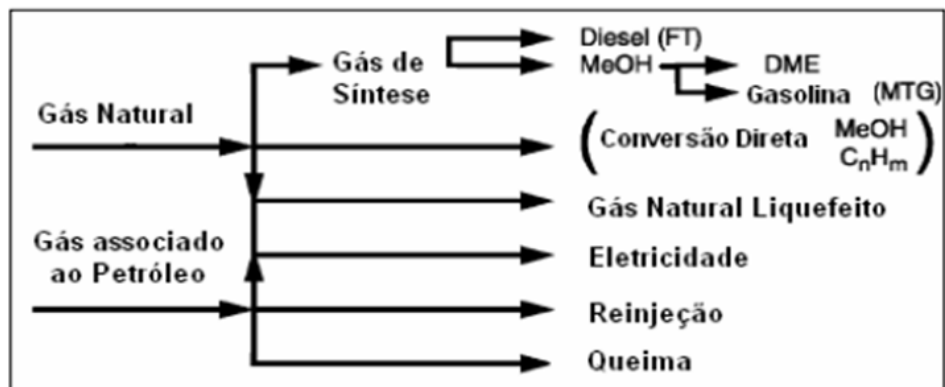
Figura 2 - Reservatórios produtores de óleo e gás natural.



Fonte: (SANTOS et al., 2002).

O gás natural tem um grande leque de aplicações, tanto em uso industrial quanto em uso doméstico. A Figura 3 apresenta as principais opções para a conversão e utilização do gás natural. Na exploração petrolífera, grandes quantidades de gás natural associado são injetadas em poços de petróleo, auxiliando em uma menor queda na pressão de reservatório, ou são simplesmente queimados. O GN pode ser também utilizado para a geração de eletricidade nas usinas termoeletricas, ou pode ainda haver a liquefação do mesmo a gás natural liquefeito. Na indústria, o gás natural pode ser utilizado como matéria prima, na geração de energia, utilizado também na combustão visando o aquecimento residencial. Existe ainda a possibilidade de se converter o gás natural diretamente em combustíveis líquidos (ROSTRUP-NIELSEN; SEHESTED; NORSKOV, 2002).

Figura 3 - Principais opções para conversão e utilização do gás natural.



Fonte: (ROSTRUP-NIELSEN; SEHESTED; NORSKOV, 2002)

3.2.1 Reservas de gás natural

O gás natural é uma fonte abundante, suas reservas são mais uniformemente distribuídas e maiores que as de petróleo possibilitando que este seja um insumo energético de suprimento mais seguro.

As reservas provadas nacionais estão atualmente em 395,5 bilhões de metros cúbicos (EPE, 2015), porém uma grande parte do gás natural consumido no país, ainda é fornecida pela Bolívia. Dentre as reservas nacionais, destacam-se os estados do Rio de Janeiro, Amazonas e mais recentemente, a bacia de Santos e o litoral do Espírito Santo, na região Sudeste, devido ao grande volume de gás natural encontrado. A maior parte das reservas encontra-se distantes dos centros industriais e muitas delas em regiões oceânicas o que dificulta a sua utilização (EPE, 2015).

Desta forma, o uso de dutos ou a liquefação para o transporte elevam os custos do gás natural. Desse modo, a oxidação direta de metano a um líquido de fácil transporte tem despertado grande interesse teórico e experimental, devido a sua importância como modelo mais simples para a oxidação de alcanos (AASBERG-PETERSEN et al., 2001; CRABTREE, 1995). Em particular,

metanol, convertido a partir de metano é de grande interesse como uma fonte de energia importante para o século XXI, (YOSHIZAWA; SHIOTA; YAMABE, 1998) e também, por ser um líquido facilmente transportável.

3.3 Metano

O metano é um produto abundante de energia primária e fonte de carbono mais do que o carvão ou óleo (NOZAKI; OKAZAKI, 2013). É um gás incolor, quando liquefeito, apresenta-se menos denso que a água. Sua molécula é tetraédrica e apolar (CH_4), de pouca solubilidade em água, mas muito solúvel em líquidos orgânicos e, quando adicionado ao ar se transforma em uma mistura de alto teor inflamável. É o composto mais simples dos hidrocarbonetos e, encontra-se como componente principal nas exalações naturais de regiões petrolíferas (SANTOS et al., 2002).

A inércia química do metano surge a partir dos átomos constituintes de alcanos serem mantidos unidos por ligações fortes e localizadas, C-C e C-H, de modo que as moléculas não têm orbitais vazios de baixa energia ou orbitais cheios de alta energia que poderiam facilmente participar de uma reação química, como é o caso dos hidrocarbonetos insaturados tais como olefinas e alcino. Além disso, o metano apresenta um elevado equilíbrio molecular devido à sua distribuição geométrica, sendo o número de elétrons de camada de valência igual ao número de ligações, o que não possibilita a presença de centros doadores e receptores de densidade eletrônica, que torna essa molécula a mais inerte de sua classe denominada parafina, que quer dizer baixa reatividade (LAMBINGER; BERCAW, 2002).

O gás CH_4 é um dos principais gases causadores do efeito estufa, fenômeno que tem sido foco de grandes discussões e tratados internacionais devido ao elevado potencial de alterar o sistema climático do planeta (DICKINSON; CICERONE, 1986; DONNER; RAMANATHAN, 1980).

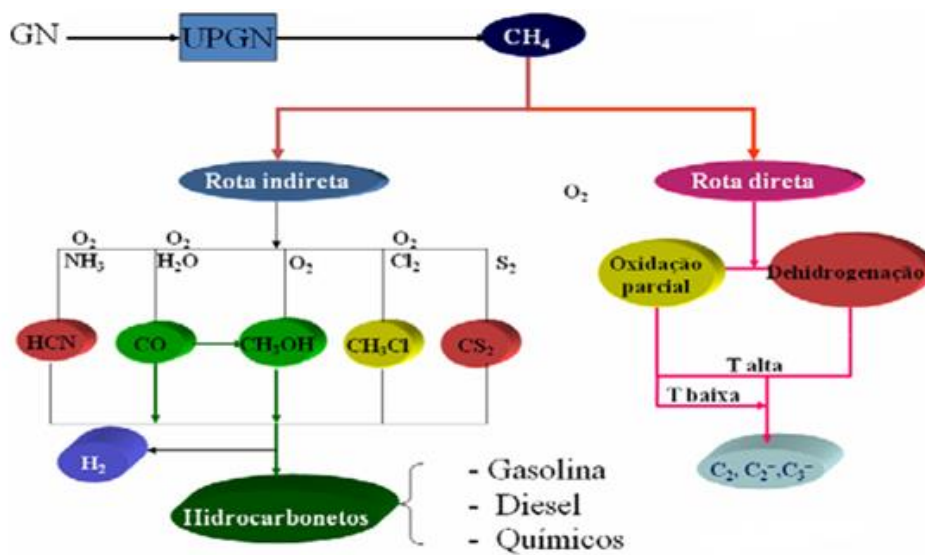
O metano é liberado para a atmosfera por um grande número de fontes tanto naturais quanto antropogênicas. As emissões antropogênicas surgem de fontes biológicas relacionadas à agricultura, à pecuária, resíduos animal e humano, queima de biomassa e pela decomposição de resíduos orgânicos em meios anaeróbios como aterros sanitários e lagoas de decantação. Além das fontes consideradas biológicas, o metano também pode ser emitido em processos considerados não biológicos ou naturais, como no uso de combustíveis fósseis devido aos vazamentos que ocorrem durante o processamento, à transmissão e distribuição do gás natural, em áreas alagadas, pântanos, ruminantes selvagens, oceanos, entre outros (PEER; THORNEOLE; EPPERSON, 1993).

O CH₄, como um dos principais constituintes do gás natural, tem sido amplamente utilizado na síntese química e produção de hidrogênio molecular (gás de síntese) (ZHANG; SMITH, 2002), utilizado também na combustão visando o aquecimento residencial e industrial e na geração de energia elétrica, sendo apenas uma pequena fração deste utilizado na indústria química, além de ser utilizado como combustível renovável e menos agressivo ao meio ambiente quando comparado a combustíveis fósseis (FERREIRA-APARICIO; RODRIGUEZ-RAMOS; GUERRERO-RUIZ, 1997; ZHANG; SMITH, 2002).

3.4 Conversão de metano em produtos de maior valor agregado

A conversão de metano, em produtos químicos de maior valor agregado e de maior aplicabilidade, vem se tornando de grande interesse para a catálise industrial devido ao crescente uso de gás natural como fonte de energia alternativa. Nesses últimos anos, diferentes processos diretos e indiretos de conversão de metano em produtos químicos líquidos ou produtos químicos intermediários (FIGURA 4) têm sido considerados, motivados pelo alto impacto econômico, político, ambiental e científico (ANDERSON, 1989).

Figura 4 - Rotas de aproveitamento do gás natural.



Fonte: (ROJAS, 2012)

Atualmente, o CH_4 é convertido em hidrocarbonetos superiores através de duas rotas: a conversão direta e a conversão indireta e normalmente tais rotas requerem a utilização de catalisadores, sejam homogêneos ou heterogêneos. Os processos de conversão química direta transformam quimicamente as moléculas de metano em hidrocarbonetos de cadeias mais complexas e com maior peso molecular, utilizando catalisadores e rotas de síntese específicas. No entanto, o alto grau de estabilidade do metano traz uma série de problemas para viabilizar as reações envolvidas. Atualmente, os esforços em pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta estão focados na melhoria de catalisadores, na elucidação dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos. A conversão indireta engloba três etapas: a geração de gás de síntese, síntese de Fischer-Tropsch (FT) e hidroisomerização (acabamento dos produtos). O problema desta tecnologia é o enorme consumo energético para degradar a molécula de metano até CO (MARTIN; MIRODATOS, 1995).

Tendo em vista a grande importância que vem sendo dada ao estudo da conversão do metano, principal componente do gás natural, em hidrocarbonetos de maior peso molecular, ou seja, em substâncias de maior valor agregado no mercado da indústria química, a reação de conversão direta do metano vem sendo alvo de intensas pesquisas desde o estudo pioneiro realizado por Keller e Bhasin em 1982 (KELLER; BHASIN, 1982; MARTIN; MIRODATOS, 1995).

O interesse da conversão direta do metano a metanol é devido ao fato desse processo ser termodinamicamente favorável em comparação com os processos comerciais disponíveis através do gás de síntese (CO e H₂) (GESSER; HUNTER; PRAKASH, 1985) e também, a conversão indireta, via reação de reforma, ser uma reação de difícil viabilidade econômica, pois a geração de gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) requer grande quantidade de energia (LUNSFORD, 2000).

Consequentemente, o grande desafio para a oxidação seletiva do metano é o controle termodinâmico desta reação. Isto é devido ao fato de que para ativar o metano na ausência de um catalisador uma grande quantidade de energia inicial é requerida, que por sua vez ocasiona a desestabilização irreversível das espécies intermediárias de maior interesse, tais como álcoois, aldeídos, etc. Dessa forma os processos de oxidação completa do metano (CO₂ e H₂O) predominam como resultados dessas reações (LAMBINGER; BERCAW, 2002).

Nas últimas duas décadas, um maior esforço tem sido aplicado em pesquisa e desenvolvimento em relação às reações de ativação da ligação C-H do metano em fase gasosa envolvendo metais de transição, motivados pela procura de maneiras de um uso mais eficiente dos grandes recursos inexplorados de metano.

3.5 Ativação da ligação C-H

O processo químico envolvido na ativação seletiva, ou seja, no aumento da reatividade do metano devido à ação de algum fator, e na funcionalização de ligações C-H continua a atrair a atenção de orgânicos, organometálicos, biólogos e químicos teóricos de todo o mundo (AZAMBUJA; CORREIA, 2011). Esse interesse se baseia, em parte, pelo desejo de pesquisadores em efetuar a transformação de ligações C-H inativas em ligações em pontes com C-X (em que X é um grupo funcional desejado) de forma régio e quimio-seletiva em condições experimentais relativamente suaves (BAILLIE; LEGZDINS, 2014).

Embora muito esforço experimental tenha sido dedicado à exploração de inserção de metal em ligações C-H, a maior dificuldade na conversão do metano é romper a primeira energia de ligação C-H da molécula (cerca de 435 kJ/mol), porque a barreira substancialmente maior para ativação faz com que a clivagem da ligação C-H seja menos favorável. A ativação da ligação C-H promovida por um metal de transição, como por exemplo, o Ferro, sob condições homogêneas, tornou-se um desafio importante nos últimos anos (CAO; HALL, 2000).

A ativação de ligações C-H em pequenos hidrocarbonetos por vários óxidos de metais de transição na fase gasosa foi investigada experimentalmente e teoricamente por vários grupos (ROITHOVA; SCHRODER, 2010).

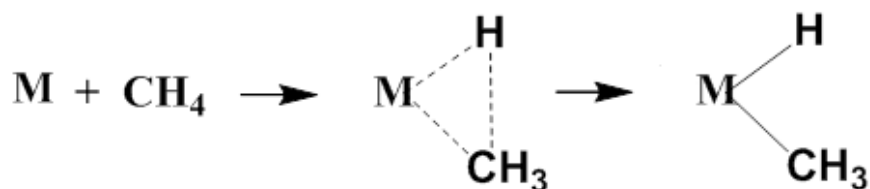
Nas reações de ativação da ligação C-H, o hidrocarboneto, como por exemplo, o metano, reage com um catalisador de metal de transição para criar um complexo organometálico, em que o hidrocarboneto está coordenado à esfera interior de um metal, conduzindo a uma ligação C-H intermediária (PERIANA et al., 2004). O intermediário resultante deste primeiro passo conhecido como ativação da ligação C-H pode, em seguida, ser submetido a reações subsequentes para produzir o produto funcionalizado.

O metal de transição presente no complexo metálico interage com o hidrocarboneto a ser ativado (JASSAR et al., 2010) de duas maneiras possíveis,

via esfera externa ou via esfera interna (DICK; SANFORD, 2006). No mecanismo via esfera externa, o metal presente no complexo metálico não forma uma ligação direta com o átomo de carbono presente na ligação carbono-hidrogênio a ser ativada (SHILOV; SHUL'PIN, 1997). Já o mecanismo via esfera interna apresenta, por sua vez, a inserção direta do metal de transição presente no complexo metálico na ligação C-H em questão (BALCELLS; CLOT; EISENSTEIN, 2010). Tal processo tem focado principalmente na transformação de metano em metanol, num processo de grande utilidade potencial para a conversão de gás natural em um combustível líquido.

Vários mecanismos de reações são experimentalmente reconhecidos para a ativação da ligação C-H de alcanos. Um dos mecanismos é a inserção oxidativa de um centro metálico à ligação C-H do metano. Essa reação, ilustrada na Figura 5, corresponde ao primeiro passo do processo de desidrogenação do metano. Esse processo inicia-se com a inserção oxidativa de um centro metálico na ligação C-H do metano, levando a formação de um primeiro intermediário - o hidridometil. As reações de adição oxidativas são típicas para complexos de baixa valência dos metais de transição, como por exemplo, ferro e platina (LAMBINGER; BERCAW, 2002).

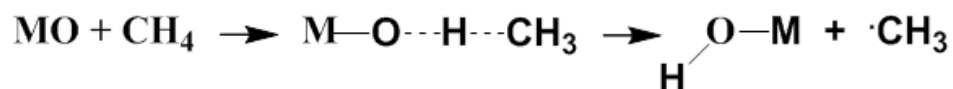
Figura 5 - Esquema de reação da ativação do metano via processo de inserção oxidativa.



Fonte: (LAMBINGER; BERCAW, 2002)

Outros processos relacionados à ativação de metano são os mecanismos de abstração de hidrogênio de forma direta e abstração de hidrogênio de 4-centros, como relatados no trabalho de Roithova e Schroder (2010). No mecanismo de abstração de forma direta (FIGURA 6), o hidrogênio é abstraído pelo oxigênio do óxido de metal de transição para a formação de um radical alquil.

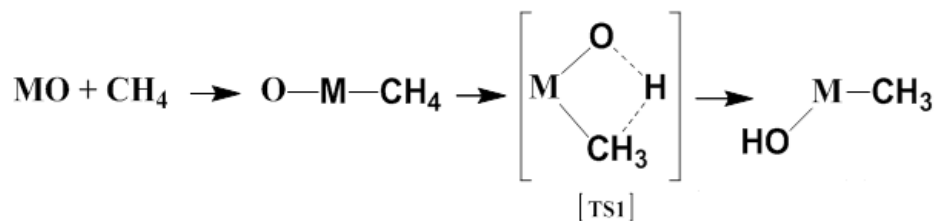
Figura 6 - Esquema de reação da ativação do metano via processo de abstração de hidrogênio de forma direta.



Fonte: (Adaptado de YOSHIKAWA; SHIOTA; YAMABE, 1998).

Já no mecanismo de abstração de 4-centros ou muitas vezes chamado de migração oxidativa do hidrogênio (OHM), ilustrado na Figura 7, ocorre a formação de um intermediário hidroximetil (YOSHIKAWA, 2002; ROITHOVA; SCHRODER, 2010). Os mecanismos de abstração de hidrogênio que ocorre nas fases iniciais da reação são a chave para a compreensão da hidroxilação direta de hidrocarbonetos.

Figura 7 - Esquema de reação da ativação do metano via processo de abstração de hidrogênio de 4-centros.



Fonte: (Adaptado ROITHOVA; SCHRODER, 2010)

A ativação da ligação C-H de hidrocarbonetos pequenos em fase gasosa por vários íons de metal de transição tem sido investigada experimentalmente por vários grupos (ARMENTROUT; BEAUCHAMP, 1989). A conversão em fase gasosa metano-metanol por íons de óxido de metal de transição é de particular interesse uma vez que este processo pode ser visto como o modelo mais simples para a hidroxilação de alcanos, e a reatividade dos metais de transição com metano mostra ser essencial para o entendimento assim como a determinação dos fatores que controlam o mecanismo, a termodinâmica e a cinética dessa reação (YOSHIZAWA; SHIOTA; YAMABE, 1998).

O trabalho de revisão de Roithova e Schroder (2010) mostra que os vários processos de ativação da ligação C-H têm sido estudados por um número impressionante de óxidos de metais de transição, como por exemplo, óxidos de ferro e nióbio, os quais foram abordados neste trabalho.

3.6 Óxidos de metais de transição

Em meados da década de 1930, surgiram os primeiros relatos sobre a interação entre metano e metais de transição. Esses trabalhos pioneiros trouxeram importantes contribuições para o desenvolvimento da química dos processos de conversão de metano e foram a base de toda a longa lista de estudos subsequentes que surgiram a partir de então sobre o processo de ativação de hidrocarbonetos (ROITHOVA; SCHRODER, 2010).

Vários metais de transição têm sido utilizados como catalisadores em reações de decomposição catalítica do metano e segundo Dupuis (2005), a habilidade desses metais para catalisar este tipo de reação está ligada à sua estrutura eletrônica, pois os metais de transição têm orbitais “d” não preenchidos que são capazes de interagir com as moléculas de metano.

A catálise homogênea mediada por complexos de metais de transição é uma das maneiras mais eficientes para garantir uma alta atividade e controle da

seletividade na ativação C-H (BALCELLS; CLOT; EISENSTEIN, 2010). A alta atividade nesta área está mais relacionada com a grande reatividade de óxidos de metal por um lado e o uso de óxidos metálicos como catalisadores por outro. As formas catiônicas dos óxidos de metal de transição de alta valência estão entre os agentes oxidantes mais poderosos até agora estudados em experimentos na fase gasosa (ROITHOVA; SCHRODER, 2010).

Os estudos sobre as reações em fase gasosa de íons de metais de transição e hidrocarbonetos têm proporcionado uma riqueza de conhecimento sobre as interações intrínsecas entre o sítio ativo de catalisadores e os substratos orgânicos (SHIOTA; YOSHIZAWA, 2000).

Em relação à reação de ativação de metano, vários íons de óxidos de metais na fase gasosa têm sido investigados, por Schwarz e seus colaboradores. Tais autores verificaram que os íons de óxido de metal de transição, ScO^+ , TiO^+ , VO^+ , e CoO^+ , não reagem, enquanto os outros íons de óxido de metal de transição, de MnO^+ , FeO^+ , NiO^+ e PtO^+ , reagem com metano formando metanol. Por exemplo, FeO^+ reage de forma eficiente com o metano, resultando em uma formação de metanol com 41% de rendimento (YANG; HU; QUIN, 2006).

3.6.1 Óxidos de ferro

O ferro é um metal da primeira série de transição que está em quarto lugar na escala dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo o mais utilizado industrialmente e encontrado na forma de minério de ferro nas formas mais comuns de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e siderita (FeCO_3) (OLIVEIRA; FABRIS; FERREIRA, 2013). Os estados de oxidação mais comuns para o ferro são +2 e +3, com configurações eletrônicas d^6 e d^5 , resultando em orbitais d semipreenchidos. O Fe é um metal que apresenta uma grande importância em sistemas biológicos e processos catalíticos, pois está presente na hemoglobina e participa de processos de transferência de oxigênio

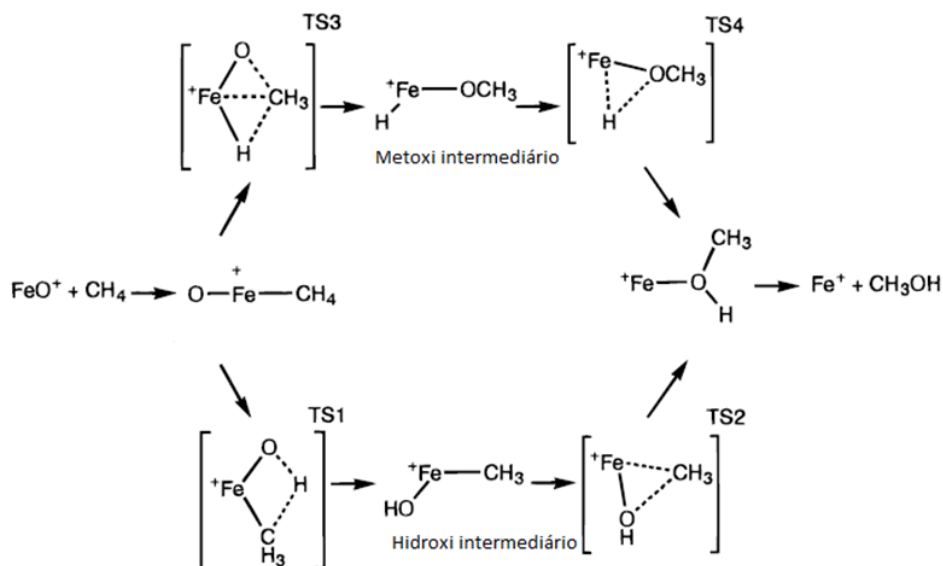
em nosso organismo, em enzimas fixadoras de nitrogênio e decompositoras de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), além de servir como suporte para outros catalisadores. Existe uma alta afinidade entre o Fe^{3+} e ligantes contendo oxigênio e estes ainda são capazes de formar pontes entre os átomos do metal (TAKAHASHI et al., 1985).

Devido à sua ampla disponibilidade e propriedades químicas e físicas, os óxidos de ferro são utilizados como catalisadores ou promotores na indústria química, tais como, na síntese de amônia, reações de desidrogenação de etilbenzeno a estireno e síntese de Fischer-Tropsch (WAJE et al., 2010). Tais óxidos, também são utilizados em reação de ativação de metano.

A conversão direta de metano em metanol usando FeO é provavelmente o mais interessante processo entre as várias reações em fase gasosa usando complexos de MO, em que M é um metal de transição (SCHORODER; SCHWARZ, 1995). Na fase gás, dentre as várias vias reacionais de conversão de metano em metanol por óxidos de ferro, duas vias são competitivas levando a formação dos intermediários metoxi e hidroximetil, ilustrada na Figura 8 (YOSHIZAWA, SHIOTA; YAMABE, 1998). Cada via de reação para a conversão de metano-metanol por FeO inclui, basicamente, um intermediário, dois estados de transição bem como reagentes e produtos, como indicado na Figura 8.

Segundo estudos, a reação através do hidroximetil intermediário é energeticamente mais favorável, desempenhando um papel central na reação em fase gasosa entre o metano e FeO (YOSHIZAWA, SHIOTA, YAMABE, 1998).

Figura 8 - Vias reacionais da conversão de metano em metanol por óxidos de ferro.



Fonte: (YOSHIZAWA; SHIOTA; YAMABE, 1998)

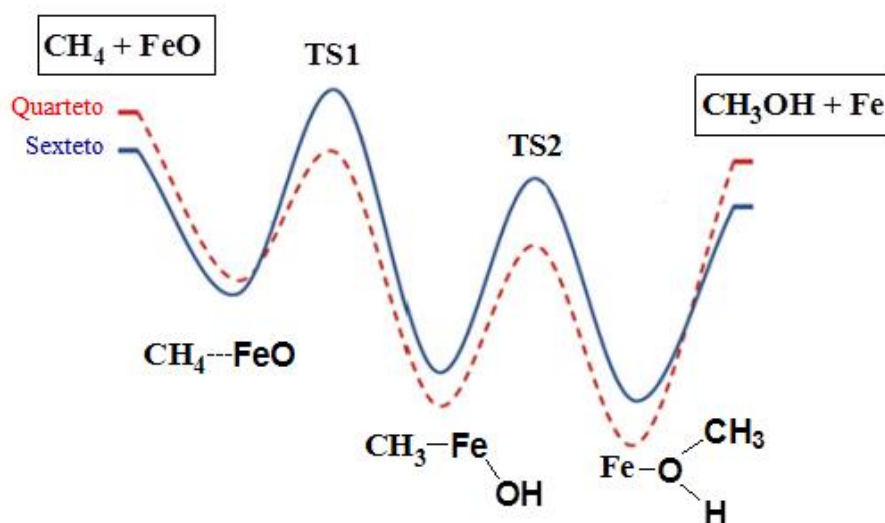
As reações processam-se da seguinte forma: encontro dos reagentes forma um complexo O-Fe-CH₄, produzido por uma interação eletrostática entre os óxidos de ferro e metano. Para a formação do TS3, ocorre a migração de um grupo metila, conduzindo ao intermediário metoxi e para a formação TS1, ocorre a migração de um átomo de hidrogênio, conduzindo ao hidroxil intermediário (YOSHIZAWA; SHIOTA; YAMABE, 1998).

Em sistemas biológicos, a conversão de metano-metanol é conhecida por ocorrer de forma muito eficiente. Esta oxidação é enzimaticamente catalisada pela mono-oxigenase do metano MMO, que contém centros de ferro no seu sítio (WALLAR; LIPSCOMB, 1996).

De acordo com vários estudos envolvendo a ativação de metano por óxidos de ferro, mais de um estado de *spin* deve estar envolvido em reações catalisadas por organometálicos em contraste com os sistemas de reações

orgânicas, os chamados fenômenos de cruzamento de *spin*. Estes fenômenos de cruzamento de *spin* são vistos entre os complexos de metais de transição, com distribuição eletrônica $3D^6$, como por exemplo, o metal ferro. De acordo com a Figura 9, a superfície de energia potencial do estado quarteto que se encontra abaixo do estado sexteto no meio da via de reação, desempenha um papel essencial neste mecanismo. As mudanças de multiplicidades do estado sexteto para o estado quarteto ocorrem no canal de entrada e no canal de saída da reação e tais inversões de rotação, desempenha um papel significativo nesta reação, resultando numa diminuição nas alturas de barreira de TS1 e TS2 (SCHAWARZ, 2011).

Figura 9 - Superfície de energia potencial simplificada da reação FeO^+ com metano.



Fonte: (Adaptado de SCHAWARZ, 2011)

Devido à quantidade de estudos sobre os óxidos de metais de transição, por serem considerados como modelos protótipos de reações envolvendo processos oxidativos, os óxidos de nióbio vêm sendo investigados como catalisadores no mecanismo de conversão de metano em metanol devido à sua abundância relativa na crosta terrestre e a sua versatilidade como catalisador (HARVEY et al., 1999). Entretanto, um número limitado de estudos tem sido realizado para os íons de metais de transição da segunda fila em fase gasosa.

3.6.2 Óxidos de Nióbio

O nióbio é um material metálico de cor prateada, com número atômico 41. Sua massa atômica é de 92,9064 u e apresenta excelentes propriedades como resistência à alta temperatura, à corrosão e à oxidação, boas propriedades mecânicas além de características de supercondutor em determinadas ligas com titânio. Tais atribuições conferem a este material um grande valor econômico (NOWAK; ZIOLIK, 1999).

No Brasil, encontram-se as principais reservas de nióbio, o que faz do país o líder mundial na extração do metal, concentrando-se no estado de Minas Gerais a maior oferta (YOSHIDA et al., 1996).

Existem inúmeras aplicações do nióbio na indústria. Atualmente a mais importante é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, além de leveza, supercondutividade e resistência mecânica. Tem sido também, bastante empregado em superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato. O nióbio é também adicionado ao aço inoxidável utilizado em sistema de escapamento dos automóveis, na soldagem, indústrias nucleares, eletrônica, ótica, dentre outros (CHELGANI et al., 2012; TANABE, 2003).

Pesquisas recentes têm demonstrado a eficiência do nióbio como catalisador em reações de compostos orgânicos em meio aquoso, em reações de

desidratação, desidrogenação, oxidação (OLIVEIRA et al., 2007; TANABE, 2003).

Uma abordagem que tem sido bastante importante nos últimos anos é o estudo das reações de íons de metal em fase gasosa, como por exemplo, o uso do nióbio na ativação de dióxido de carbono, com o objetivo de reduzir as emissões do principal gás causador do efeito estufa (TOMMASO et al., 2007) e também, na desidrogenação do metano (ALMEIDA et al., 2013).

Um fato importante constatado é que grande parte dos catalisadores desenvolvidos e disponíveis atualmente, bem como aqueles utilizados comumente na indústria envolve a presença de pelo menos um metal de transição. Consequentemente, o entendimento teórico da estrutura eletrônica desses sistemas não é uma tarefa simples por causa da maior complexidade química desses elementos. Neste contexto, estudos computacionais da estrutura e da reatividade de complexos organometálicos já provaram ser uma ferramenta essencial na catálise homogênea (BALCELLS; CLOT; EISENSTEIN, 2010).

3.7 Química computacional

A Química Computacional, de caráter multidisciplinar, engloba áreas como a farmacologia, a bioquímica, a química orgânica, entre outras, na busca do desenvolvimento de novos compostos (VERLI; BARREIRO, 2005).

As bases que regem a química computacional *ab initio* estão na química quântica, que começou a ser “escrita” por Max Planck em 1900, a partir de seus estudos sobre a radiação do corpo negro e a quantização de energia. Em 1905, Albert Einstein, com o efeito fotoelétrico, aplica as hipóteses sugeridas por Planck. A partir de então, vários brilhantes cientistas ajudaram a edificar a mecânica quântica e, assim, foi possível chegar à nossa atual capacidade de cálculo de propriedades de átomos e moléculas (TRISIC; PINTO, 2009).

Investigações através de cálculos quânticos são atualmente um suporte valioso na análise de sistemas químicos. Essas pesquisas podem fornecer informações tais como: as energias relativas entre espécies moleculares observadas experimentalmente, estruturas moleculares de espécies intermediárias e excitadas de reação com tempo de vida curto, informações sobre orbitais envolvidos no processo em estudo e avaliação de cada etapa dos mecanismos possíveis de reação observados experimentalmente.

Ao longo da última década e meia, a química computacional, particularmente usando a técnica Teoria do Funcional de Densidade (DFT), avançou até o ponto em que estudo quimicamente realista de sistemas de médio porte (até 200 átomos, incluindo metais de transição) é possível, no qual a DFT tem se mostrado extremamente eficiente comparada a outras metodologias (GATT; STRANGER; PACE, 2011).

Com a evolução dos sistemas computacionais, observa-se um grande crescimento na utilização de métodos *ab initio* que incluem correlação eletrônica, o que é geralmente denominado métodos pós Hartree-Fock. Entre estes, destaca-se a utilização de teoria de perturbação de muitos corpos. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) tem sido crescentemente aceita, devido à qualidade dos dados produzidos com menor custo computacional (MARTINS, 2010).

3.7.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Tal importância está relacionada ao fato de que sistemas de tamanho moderado a grande podem ser estudados, com uma precisão química aceitável, a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma

fração daquele obtido utilizando-se métodos correlacionados tradicionais, como a teoria de perturbação e *coupled cluster* (MORGON; COUTINHO, 2007).

Atualmente, a DFT é vista como um dos métodos mais populares em cálculos de estrutura eletrônica. Diferentemente das aproximações de Hartree-Fock (HF) e da interação de configurações, o objeto fundamental na DFT é a densidade eletrônica e não a função de onda do sistema. Isto reduz significativamente o custo computacional, uma vez que a função de onda de um sistema de N elétrons é um objeto de $3N$ variáveis, fora o *spin*, enquanto que a densidade eletrônica é um objeto de apenas três variáveis. Além disso, os métodos baseados na DFT, comparados aos métodos HF e semiempíricos, apresentam a vantagem da inclusão implícita da correlação eletrônica no cálculo (BERGNER et al., 2009).

A teoria do funcional da densidade se baseia no teorema de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), que permite formular o problema de muitos corpos em termos da densidade eletrônica como variável básica. Este teorema estabelece que a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica. Este teorema prova que existe um único funcional tal que:

$$E[\rho(r)] = E_{elec} \quad (1)$$

Em que E_{elec} é a energia eletrônica exata. Além disso, demonstra-se que a densidade do elétron obedece ao teorema variacional. A fim de resolver a energia pelo método DFT, Kohn e Shan propuseram que o funcional tem a forma, de acordo com a Equação 2:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2)$$

Em que o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron V_{ne} é:

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_j^{nuclei} \int \frac{Z_j}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (3)$$

V_{ee} é a energia potencial de repulsão elétron-elétron dada pela Equação 4:

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4)$$

e E_{xc} , o funcional de correlação e troca, que é geralmente escrito como uma soma de dois componentes, um componente de troca e outro de correlação. Eles são usualmente escritos em termos de uma energia de densidade ε :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \quad (5)$$

A energia de troca e correlação é definida como um funcional de densidade eletrônica, e inclui todos os termos não clássicos. A correlação eletrônica introduz o termo de troca referente à correlação entre elétrons de mesmo *spin* e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem. Esse funcional é que torna a DFT diferencial frente aos métodos *ab initio* (JACOB; NEUGEBAUER, 2014).

Outro método alternativo à DFT, para incluir a correlação eletrônica no tratamento computacional, é a teoria de perturbação. Neste método, apresenta-se um tratamento perturbativo (MP2) para átomos e moléculas em que a função de onda não perturbada é a função HF. O método *coupled cluster* (CC), que descreve a função de onda não relativística molecular no estado fundamental em

termos da função de onda não perturbada HF e de um operador chamado cluster, é apresentado (MORGON; COUTINHO, 2007).

3.7.2 Programa Amsterdam Density Functional (ADF)

O programa Amsterdam Density Functional (ADF) está sendo desenvolvido desde os anos setenta, naquela época era chamado de HFS, por Hartree-Fock-Slater, com o propósito explícito de explorar as vantagens computacionais do método DFT. Com posteriores (e ainda em curso) adições e melhorias, através da pesquisa de grupos em Química Teórica de Amsterdam e Calgary, o ADF evoluiu para um pacote de estado da arte para pesquisa em química quântica (PARAGI et al., 2013; POATER et al., 2012; SETH; ZIEGLER, 2012; WOLTERS; BICKELHAUPT, 2012). O ADF suporta uma ampla variedade de funcionais de troca correlação (XC) e incorpora os efeitos relativísticos com o formalismo da aproximação normal de ordem zero (ZORA), na abordagem escalar ou com os termos de *spin*-órbita ZORA-SO incluídos. Conjuntos de base são construídos com funções orbitais do tipo Slater. Gradientes de energia e derivadas de segunda ordem (calculado analiticamente) permitem cálculos de mínimos de energia, estados de transição, caminhos de reação e frequências harmônicas com intensidades na região do infravermelho. Efeitos de solvatação e ambiente do campo elétrico podem ser levados em consideração e propriedades moleculares, incluindo deslocamentos químicos de RMN, ESR e várias propriedades de resposta utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT): energias de excitação, (hiper) polarizabilidades dependentes da frequência, intensidades Raman e coeficientes de dispersão podem ser calculados (TE VELDE et al., 2001).

O método DFT, assim como os métodos *ab initio* não considera os efeitos relativísticos. Esses efeitos podem ser incorporados de forma aproximada pelo uso da equação (ZORA) na descrição de energia. O formalismo

implementado pode ser usado para tratar tanto os efeitos devido a mudanças em massa dos elétrons e a interação *spin*-órbita média (efeitos escalares) que é devido ao acoplamento *spin*-orbital. O formalismo é efetuado através da incorporação de componentes relativistas nas integrais 1-elétron (FAAS et al., 1995).

A equação ZORA (6) descreve o átomo no estado de equilíbrio, portanto, a variação dos momentos de primeira ordem ou superiores é nula. A vantagem da utilização dessa equação é a obtenção de resultados mais precisos das energias dos elétrons na região do núcleo (FAAS et al., 1995).

$$H_{ZORA} = \left(\frac{p^2 c^2}{2mc^2 - V} \right) + V \quad (6)$$

O *spin* deve ser utilizado para solicitar a inclusão de termos de acoplamento *spin*-órbita no formalismo ZORA (FAAS et al., 2000). Trata-se de uma mudança para um complexo formalismo de dois componentes. A interação *spin*-órbita entra no hamiltoniano a partir de uma aproximação não relativística da equação de Dirac, como pode ser visto pela Equação 7:

$$H_{so} = - \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \sigma \cdot \rho \times (\nabla V_0) \quad (7)$$

Em que \hbar é a constante de Planck, m_0 é a massa de um elétron livre, ρ é o operador do momento linear, V_0 é o potencial de Coulomb do núcleo atômico e σ é o vetor da matriz de Pauli (ACOSTA, 2013).

3.7.3 Teoria de perturbação (MP2)

Esquemas perturbativos usados para se obter a energia de correlação eletrônica, concebida por Schrodinger, em 1926, para explicar os resultados experimentais obtidos no estudo do átomo de hidrogênio na presença de um

campo elétrico uniforme, a teoria de perturbação é até hoje uma das mais poderosas ferramentas em física de muitos corpos (MORGON; COUTINHO, 2007).

Com o propósito de melhorar a precisão de resultados HF, físicos e químicos desenvolveram métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas que interagem, como por exemplo, elétrons em átomos ou em moléculas. Tais métodos constituem a teoria de perturbação de muitos corpos Moller e Plesset, propuseram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas em que a função de onda não perturbada era a função HF. Essa forma de teoria de perturbação ficou conhecida como método de perturbação (MP) (MORGON; COUTINHO, 2007).

A aplicação da teoria de perturbação num sistema composto de muitas partículas interagindo é geralmente chamado de teoria de perturbação de muitos corpos (Many Body Perturbation Theory, MBPT).

Considere um sistema descrito por um Hamiltoniana H :

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (8)$$

e um hamiltoniano $H(0)$, de acordo com a Equação (9)

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (9)$$

O método de perturbação de Moller e Plesset é baseado na teoria da perturbação de Rayleigh-Schrödinger, no qual o operador Hamiltoniano verdadeiro H é expresso como Hamiltoniano de ordem zero e a perturbação V (MORGON; COUTINHO, 2007).

$$H = H^{(0)} + V \quad (10)$$

Supondo que a perturbação se aplica gradualmente desde o sistema não perturbado até o sistema perturbado, o hamiltoniano poderia ser representado da seguinte forma:

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (11)$$

Em que o parâmetro λ é introduzido para facilitar o ordenamento das correções na energia e na função de onda. Assim, tanto a energia como a função de ondas perturbadas dependem parametricamente de λ , ou seja,

$$E_0 = E_0 \lambda \quad (12)$$

$$\Psi_0 = \Psi_0(\lambda, q) \quad (13)$$

Em que q representa o conjunto das coordenadas de onda.

No método perturbativo de Moller e Plesset o hamiltoniano não perturbado é a soma de todos os elétrons do operador de Fock, como descrito na Equação 14:

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^n F(i), \quad (14)$$

em que F é o operador de Fock, definido na Equação 15:

$$\sum_{i=1}^n (h_i + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij})) \quad (15)$$

A perturbação é determinada subtraindo o hamiltoniano não perturbado do hamiltoniano total:

$$V = H - H^{(0)} = \sum_{i=1}^n h_i + V_{ee} - \sum_{i=1}^n (h_i) + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (16)$$

Desta expressão pode-se ver que a correlação de primeira ordem da energia, que seria a energia média de perturbação é a energia de Hartree-Fock.

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (17)$$

A correção de primeira ordem de energia é o valor esperado do operador perturbado sobre a função de onda de ordem zero:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle = \langle V_{ee} \rangle - 2 \langle V_{ee} \rangle = - \langle V_{ee} \rangle \quad (18)$$

A inclusão da energia de correlação eletrônica começa a partir da segunda ordem:

$$E(\text{MP}_2) = \sum_{i<j}^{\text{occ}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E^0 - E_{ij}^{ab}} \quad (19)$$

Com o desenvolvimento de MBPT ficou claro que o avanço para ordens superiores da teoria de perturbação seria mais convenientemente desenvolvido usando a técnica alternativa, conhecida como *coupled cluster* (MORGON; COUTINHO, 2007).

3.7.4 Método Coupled Cluster

O método de *coupled cluster* é capaz de fornecer a energia de correlação de maneira sistemática e bastante eficiente. É um esquema alternativo à MBPT (MORGON; COUTINHO, 2007).

Atualmente, o método *coupled cluster* é reconhecido como uma das ferramentas mais poderosas para se obter a energia de correlação e de se prever propriedades moleculares. O interesse pelo método só foi despertado no início dos anos 70, quando Cizek e Paldus rederivaram algebricamente as expressões diagramáticas para o método *coupled cluster* mais simples, Coupled Cluster Doubles (CCD). A implementação computacional deste método, no entanto, só veio a acontecer no final dos anos 70. O método *coupled cluster* mais utilizado na atualidade é o Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD), cuja implementação em pacotes computacionais como Gaussian, ocorreu no início dos anos 80 (CIZEK, 1966).

A ideia do método é tratar um sistema de muitos elétrons separando-os em vários aglomerados com poucos elétrons. Calculam-se as interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois em diferentes aglomerados (MORGON; COUTINHO, 2007).

A equação fundamental da teoria é:

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (20)$$

em que Φ é a função de onda eletrônica molecular do estado fundamental, Φ_0 é a função de onda de Hartree Fock do estado fundamental normalizada e T é chamado operador de *cluster* e definido como

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_p \quad (21)$$

Em que

$$T_1 = \sum_{a,r} t_a^r r + a \quad (22)$$

$$T_2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} T_{ab}^{rs} r + s + ab \quad (23)$$

E assim por diante, até T_p . Nas equações, a e b representam orbitais ocupados no determinante HF, enquanto r e s representam orbitais virtuais. Os coeficientes T são reais e são chamados amplitudes de *cluster*. Basicamente T1 é operador que gera as configurações simples substituídas, T2 é o operador que gera as duplamente substituídas e assim por diante (MORGON; COUTINHO, 2007).

As amplitudes de *cluster*, t , devem ser tais que a função de onda Φ seja uma solução da equação de Schrodinger. Assim,

$$He^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0 \quad (24)$$

A expressão da energia é:

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | e^{T^\dagger} H e^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{T^\dagger} e^T | \Phi_0 \rangle} \quad (25)$$

Para a determinação das propriedades geométricas e eletrônicas dos óxidos de metais de transição que serão abordados neste trabalho, a fim de obter informações detalhadas do ponto de vista atômico e molecular das características das ligações químicas, serão realizadas análises dos orbitais naturais de ligação (NBO), análise de orbitais moleculares de fronteira efetivos para reação (FERMO) e cálculos da teoria quântica de átomos em moléculas QTAIM.

3.7.5 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

Os orbitais naturais de ligação estão relacionados aproximadamente à noção de ligações químicas localizadas e pares de elétrons isolados como unidades básicas da estrutura molecular. Tal método realiza a análise de uma função de onda molecular de vários elétrons em termos de pares de elétrons ligantes localizados (REED; CURTIS; WEINHOLD, 1988).

A análise dos orbitais naturais de ligação (NBO, do inglês, *natural bond orbitals*) transforma os orbitais moleculares canônicos deslocalizados em orbitais localizados, que possuem a máxima ocupação, isto é, uma aproximação da estrutura de Lewis. Diferentemente dos orbitais moleculares, os orbitais naturais são localizados na estrutura molecular, mais especificamente se encontram entre determinadas ligações. Os orbitais naturais de ligação são formados a partir de orbitais naturais híbridos dirigidos ortogonalmente (REED; CURTIS; WEINHOLD, 1988; GAUZE, 2008).

$$\sigma_{AB} = C_A H_A + C_B H_B \quad (26)$$

A formação de orbitais naturais de ligação também conduz a orbitais desocupados, os σ^* na estrutura formal de Lewis que podem ser utilizados na descrição de efeitos de não covalência (GAUZE, 2008).

$$\sigma^*_{AB} = C_A H_A - C_B H_B \quad (27)$$

Outra metodologia utilizada para estudar interações intramoleculares é a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM).

3.7.6 Teoria quântica de átomos em moléculas

Algumas décadas após Pople propor os primeiros conjuntos de base *ab initio*, Bader também criou um método para estudar a estrutura eletrônica e, principalmente, a ligação química (VASCONCELOS; LIMA JÚNIOR, 2009). Batizada por Bader de Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM - Quantum Theory of Atoms in Molecules) (BADER, 1991). Este modelo quântico é considerado inovador no estudo da ligação química, (CORTS-GUZMÁN; BADER, 2005), mas também eficiente na caracterização de interações intra e/ou intermolecular (GRABOSKI; SOKALSKI; LESZCZNSKI, 2004; OLIVEIRA et al., 2009).

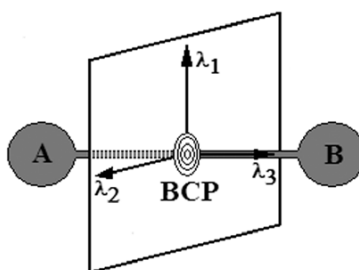
Segundo os conceitos mecânico-quânticos da metodologia QTAIM, as propriedades observáveis de um sistema químico estão contidas em sua densidade eletrônica molecular, $X(r)$, em que a densidade é usada como observável mecânico-quântica para execução de integrações numéricas, no qual o vetor gradiente $\nabla\rho(r)$ é a condição básica para se determinar a topologia molecular (MATTA; BODY, 2007).

A densidade eletrônica se molda para descrever um sistema químico. Estas trajetórias não se originam do infinito, mas de um ponto localizado entre dois atratores, os chamados pontos críticos de ligação (bond critical point ou BCP). A localização dos BCP é feita por meio do laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) de acordo com a Equação 28 (MATTA; BOYD, 2007).

$$\nabla^2\rho = \underbrace{\frac{\delta^2\rho}{\delta x^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\delta^2\rho}{\delta y^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\delta^2\rho}{\delta z^2}}_{\lambda_3} \quad (28)$$

É neste ponto, o BCP, em que o laplaciano é calculado para ser utilizado como parâmetro na modelagem topológica da ligação química. Na Figura 10, mostra-se um exemplo de BCP entre dois átomos A e B (BADER, 1994; POPELIER, 2000).

Figura 10 - Ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos A e B.



Fonte: (OLIVEIRA; ARAÚJO, 2010)

Por meio da densidade eletrônica ρ , do laplaciano $\nabla^2\rho$, muitos estudos têm sido realizados a fim de elucidar fenômenos químicos fundamentais, como, por exemplo, o comportamento ácido/base segundo a teoria de Lewis. Resumidamente, a QTAIM proporciona uma descrição quântica sobre a localização e o comportamento dos átomos em uma ligação química (BADER, 1994; POPELIER, 2000).

Segundo os conceitos mecânicos-quânticos da QTAIM, as propriedades observáveis de um sistema químico estão contidas em sua densidade eletrônica molecular, ρ (BADER, 1980).

3.7.7 Análise de Orbitais Moleculares de Fronteira (FERMO)

Orbitais moleculares (MOS) e suas propriedades, como energias e simetrias, são muito úteis para os químicos. A diferença de energia entre orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO) tem sido utilizada para explicar vários

fenômenos químicos (FUJIMOTO; HOFFMAN, 1974). No entanto, a abordagem HOMO-LUMO não é adequada para explicar a reatividade de alguns sistemas (SILVA et al., 2006). O conceito do orbital molecular de fronteira efetivo para reação (FERMO) foi introduzido para resolver limitações HOMO-LUMO e explicar melhor o comportamento químico de moléculas. No conceito FERMO, composição e forma dos orbitais moleculares são tidas em conta para identificar qual orbital estará envolvido em uma dada reação (SILVA et al., 2006).

O conceito de Orbitais Moleculares de Fronteira eficazes para reação (FERMO), que foi introduzido por Silva e colaboradores, fornece novas pistas para os mecanismos de reação investigados. A abordagem FERMO surge da intuição química juntamente com os critérios para a composição e localização a fim de determinar corretamente o óxido do metal (MO) reagente. A contribuição a partir de um orbital molecular de um átomo é calculada pela soma do quadrado dos coeficientes de expansão dos orbitais atômicos centrados naquele átomo (SILVA et al., 2006).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho consiste de duas investigações independentes sobre a reatividade química em fase gasosa dos óxidos de ferro e nióbio (NbO_m^{n+} e FeO_m^{n+} ($m= 1, 2$; $n=0, 1, 2$)) frente a ativação da ligação C-H do metano. Esses estudos foram conduzidos usando principalmente os métodos de cálculos baseados nas teorias DFT e CCSD (T). Os efeitos relativísticos escalares foram considerados por meio da aproximação ZORA.

Com base nos resultados obtidos para os óxidos de nióbio, importantes características geométricas e eletrônicas podem ser usadas para entender o comportamento químico dos óxidos nas reações investigadas. As análises AIM de ligações químicas indicam contribuições parciais de caráter iônico e covalente para as ligações químicas dos óxidos e de complexos formados que variam com a carga e números de ligantes sobre o centro metálico. Nas análises dos mecanismos de ativação, os principais resultados mostram que apenas o monóxido neutro NbO pode reagir com metano via o mecanismo de adição oxidativa, enquanto para o mecanismo de migração oxidativa de hidrogênio, as espécies carregadas positivamente mostraram uma melhor performance catalítica. Dentre os óxidos de nióbio investigados, NbO^{2+} e NbO_2^{2+} mostraram ser cineticamente e termodinamicamente favoráveis na reação com o metano

Os principais resultados encontrados para os óxidos de ferro indicam que, de acordo com os resultados experimentais anteriores, apenas FeO^+ é cineticamente e termodinamicamente viável através do mecanismo de abstração de hidrogênio. Já o mecanismo OHM, as espécies de ferro-oxo com carga única, foram as mais estáveis, enquanto o mecanismo de inserção oxidativo tem lugar de preferência para os monóxidos em relação aos dióxidos.

Uma comparação entre os resultados obtidos para os óxidos de ferro e de nióbio mostram que os óxidos de ferro são mais eficientes no processo de ativação do metano, considerando condições de energias térmicas. Contudo, a

variação de temperatura e pressão podem alterar a capacidade catalíticas dos óxidos investigados.

Para o mecanismo de inserção oxidativa, os monóxidos de ferro desempenham um melhor desempenho catalítico em relação ao monóxido de nióbio neutro. Uma razão para este resultado é relacionada com o fato de que os aspectos termodinâmicos desta reação dependem da capacidade do centro de metal para fazer duas ligações covalentes com hidrogênio e átomos de carbono, de metano e, por conseguinte, para formar um complexo estável produto hidridometil. Em todos os casos, os monóxidos de ferro são capazes de alcançar este requisito de acordo com as suas configurações eletrônicas.

Em relação ao mecanismo de abstração de hidrogênio, FeO^+ mostrou uma melhor performance cinética e termodinâmica em relação aos íons NbO^{2+} e NbO_2^{2+} para o mecanismo de abstração de hidrogênio de 4-centros ou OHM. Esse resultado pode ser devido aos elevados estados de spin do ferro, ocasionando cruzamento de spin entre as multiplicidades quarteto e sexteto no canal de entrada da reação, bem como no final da reação, ocorrendo a formação de um intermediário OH-Fe-CH_3 mais estável em relação ao intermediário $\text{FeOH} + \text{CH}_3$, devido a formação da ligação entre o ferro e o carbono.

REFERÊNCIAS

- AASBERG-PETERSEN, K. et al. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A-General**, Amsterdam, v. 221, n. 1-2, p. 379-387, Nov. 2001.
- ACOSTA, C. A. M. **O acoplamento Spin-Órbita no estudo de fases topológicas em uma rede hexagonal de baricentros**. 2013. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro: ANP, 2014.
- AGUIRRE, F. Electronic spectroscopy of intermediates involved in the conversion of methane to methanol by FeO. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 116, n. 10, p. 4071-4078, Mar. 2002.
- ALMEIDA, K. J. de et al. Methane Dehydrogenation by Niobium Ions: A First-Principles Study of the Gas-Phase Catalytic Reactions. **Organometallics**, Washington, v. 32, n. 4, p. 989-999, Feb. 2013.
- ANDERSON, J. R. Methane to higher hydrocarbons - review. **Applied Catalysis**, Illinois, v. 47, n. 2, p. 177-196, Feb. 1989.
- ARMENTROUT, P. B.; BEAUCHAMP, J. L. The chemistry of atomic transition – metal ions – insight into fundamental – aspects of organometallic chemistry. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 22, n. 9, 315-321, Sept. 1989.
- AZAMBUJA, F.; CORREIA, C. R. D. O desafio da ativação das ligações C-H em síntese orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1779-1790, Aug. 2011.
- BADER, R. F. W. A quantum-theory of molecular-structure and its applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 91, n. 5, p. 893-928, July/Aug. 1991.
- BADER, R. F. W. **Atoms in molecules: a quantum theory**. Oxford: Oxford University, 1994. 458 p.

BADER, R. F. W. Quantum topology of molecular charge-distributions. 3. The mechanics of an atom in a molecule. **Journal of Chemical Physical**, Woodbury, v. 73, n. 6, p. 2871-2883, 1980.

BAILLIE, R. A.; LEGZDINS, P. Distinctive activation and functionalization of hydrocarbon C-H bonds. Initiated by Cp*W(NO)(eta(3)-allyl)(CH₂CMe₃) Complexes. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 47, n. 2, p. 330-340, Feb. 2014.

BALCELLS, D.; CLOT, E.; EISENSTEIN, O. C-H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, n. 2, p. 749-823, Feb. 2010.

BARROS, E. V. A matriz energética mundial e a competitividade das nações: Bases de uma nova geopolítica. **Engevista**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 47-56, June 2007.

BERGNER, C. et al. VNb9O25-delta-Synthesis, electrical conducting behaviour and density functional theory (DFT) calculation. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 182, n. 8, p. 2053-2060, Aug. 2009.

CAO, Z. X.; HALL, M. B. Theoretical studies of inorganic and organometallic reaction mechanism. 17. Unprecedented C-C bon activation at rhodium (I) and iridium (I). **Organometallics**, Washington, v. 19, n. 17, p. 3338-3346, Aug. 2000.

CARVALHO, J. F. de. **O declínio da era do petróleo e a transição da matriz energética brasileira para um modelo sustentável**. 2009. 146 p. Tese (Doutorado em Energia)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CHELGANI, S. C. et al. Study of pyrochlore matrix composition effects on froth flotation by SEM-EDX. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 30, p. 62-66, Apr. 2012.

CIZEK J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. **Journal of Chemical Physical**, Woodbury, v. 45, n. 11, p. 4256-4266, Dec. 1966.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

CORTS-GUZMÁN, F.; BADER, R. F. W. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 249, n. 5-6, p. 633-662, Mar. 2005.

COUTTENYE, R. A.; VILA, M. H. de; SUIB, S. L. Decomposition of methane with an autocatalytically reduced nickel catalyst. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 233, n. 2, p. 317-326, July 2005.

CRABTREE, R. H. Aspects of Methane Chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 4, p. 987-1007, June 1995.

DAVIES, I. W. et al. Experiment and theoretical studies on the oxidative addition of palladium(0) to β -chlorovinamidinium salts. **Tetrahedron**, Oxford, v. 57, n. 5061, June 2001.

DICK, A. R.; SANFORD, M. S. Transition metal catalyzed oxidative functionalization of carbon- hydrogen bonds. **Tetrahedron**, Oxford, v. 62, n. 11, p. 2439-2463, Mar. 2006.

DICKINSON, R. E.; CICERONE, R. J. Future global warming from atmospheric trace gases. **Nature**, London, v. 319, n. 6049, p. 109-115, Jan. 1986.

DONNER, L.; RAMANATHAN, V. Methane and nitrous oxide: their effects on the terrestrial climate. **Journal of the Atmospheric Sciences**, Boston, v. 37, n. 1, p. 119-124, Jan. 1980.

DUPUIS, A. The catalytic in the CCVD of carbon nanotubes- a review. **Progress in Materials Science**, Langford, v. 50, n. 8, p. 929-961, Nov. 2005.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2015**: ano de base 2014. Rio de Janeiro: EPE, 2015. Relatório Síntese.

FAAS, S. et al. The ZORA formalism applied to the Dirac-Fock equation. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 246, n. 6, p. 632-640, Dec. 1995.

FAAS, S. et al. Regular approximated scalar relativistic correlated ab initio schemes: applications to rare gas dimers. **Molecular Physics**, Oxon, v. 98, n. 18, p. 1467-1472, Sept. 2000.

FERREIRA-APARICIO, P.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. G. Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysis. **Applied Catalysis A-General**, Amsterdam, v. 148, n. 2, p.343-356, Jan. 1997.

FRIOREZE, M. et al. Gás natural: potencialidades de utilização no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia ambiental**, Santa Maria, v. 10, n. 10, p. 2251-2265, jan-abr. 2013.

FUJIMOTO, H.; HOFFMANN, R. Perturbation of Molecules by Static Fields, Orbital Overlap, and Charge Transfer. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 78, n. 18, p. 1874-1880, 1974.

GATT, P.; STRANGER, R.; PACE, R. J. Application of computational chemistry to understanding the structure and mechanism of the Mn catalytic site in photosystem II – A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology B- Biology**, Lausanne, v. 104, n. 1-2, p. 80-93, July/Aug. 2011.

GAUZE, G. F. **Estudo por espectroscopia de RMN e cálculos teóricos de derivados da norcânfora e de ditianos**. 2008. 140 p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

GESSER, H. D.; HUNTER, N. R.; PRAKASH, C. B. The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation. **Chemical Reviews**, Washington, v. 85, n. 4, p. 235-244, Aug. 1985.

GRABOWSKI, S. J.; SOKALSKI, W. A.; LESZCZYNSKI, J. Is a pi center dot center dot center dot H+center dot center dot center dot pi complex hydrogen bonded? **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 108, n. 10, p. 1806-1812, Mar. 2004.

HALL, C.; PERUTZ, R. N. Transition Metal Alkane Complexes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 96, n.8, p. 3125-3146, Dec. 1996.

HARVEY, J. N. et al. Oxidation properties of the early transition-metal dioxide cations MO^{2+} (M= Ti, V, Zr, Nb) in the gas-phase. **International Journal of Mass Spectrometry**, Amsterdam, v. 182/183, p. 85-97, Mar. 1999.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, College PK, v. 136, n. 3b, p. B864-+, Nov. 1964.

JACOB, C. R.; NEUGEBAUER, J. Subsystem density-functional theory. **Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science**, Hoboken, v. 4, n. 4, p. 325-362, July/Aug. 2014.

JASSAR, R. et al. Functionalization of Organic Molecules by Transition-Metal-Catalyzed C(sp³)H Activation. **Chemistry-A European Journal**, Weinheim, v.16, n. 9, p. 2654-2672, 2010.

KELLER, G. E.; BHASIN, M. M. Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane. 1. Determination of Active Catalysts. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 73, n. 1, p. 9-19, 1982.

KUBOKAWA, M. The Activated Adsorption of Methane on Nickel. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 12, p. 157-167, 1938.

LAMBINGER, J. A.; BERCAW, J. E. Understanding and exploiting C-H bond activation. **Nature**, London, v. 417, n. 688, p. 507-514, May 2002.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 63, n. 2-4, p. 165-174, Dec. 2000.

MARTIN, G. A.; MIRODATOS, C. Surface chemistry in the oxidative coupling of methane, **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 42, n. 2-3, p. 179-215, Apr. 1995.

MARTINS, J. P. A. **Química computacional aplicada a QSAR**. São Paulo: CENAPAD-SP, 2010.

MATTA, C. F.; BODY, R. J. **The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design**. London: Wiley, 2007. 524 p.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2007. 539 p.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, Dec. 1999.

NOZAKI, T.; OKAZAKI, K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 211, p. 29-38, Aug. 2013.

OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C. M. U. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântico de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1155-1162, Apr. 2010

OLIVEIRA, B. G. et al. Small heterocyclics as hydrogen bond acceptors and donors: the case of the $C_2H_3XS \cdots NH_3$ complexes ($X = H, F$ and CH_3). **Structural Chemistry**, New York, v. 20, n. 4, p. 663-670, Aug. 2009.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.F.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, Nov. 2013

OLIVEIRA, L. C. A. et al. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A-General**, Amsterdam, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan. 2007.

PARAGI, G. et al. Supramolecular ring structures of 7-Methylguanine: a computational study of its self-assembly and anion binding. **Molecules**, Basel, v. 18, n. 1, p. 225-235, Jan. 2013.

PEER, R. L., THORNELOE, S. A., EPPERSON, D. L. A Comparison of Methods for Estimating Global Methane Emission from Landfills. **Chemosphere**, Oxford, v. 26, n. 1-4, p. 387- 400, Jan./Feb. 1993

PERIANA, R. A. et al. Perspectives on some challenges and approaches for developing the next generation of selective, low temperature, oxidation catalysts for alkane hydroxylation based on the C-H activation reaction. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, Amsterdam, v. 220, n. 1, p. 7-25, Sept. 2004

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, Langford Lane, v. 14, n. 2, p. 91-101, Mar. 1998.

POATER, J. et al. Solvent effects on hydrogen bonds in watson-crick, mismatched, and modified DNA base pairs. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v. 998, p. 57-63, Oct. 2012.

POPELIER, P. L. A. **Atoms in molecules: an introduction**. Manchester: Prentice Hall, 2000. 164 p.

REED, E. A.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor- acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, Washington, v. 88, n. 6, p. 899-926, Sept./Oct. 1988.

RICARDO, C. C.; CLÁUDIA, P. T. P. O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 21, p. 5-30, mar. 2005.

ROITHOVA, J.; SCHRODER, D. Selective Activation of Alkanes by Gas-Phase Metal Ions. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, n. 2, p. 1170-1211, Feb. 2010.

ROJAS, L. O. A. **Conversão catalítica de clorometano em hidrocarbonetos**. 2012. 125 p. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R, SEHESTED, J; NORSKOV, J. Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming. **Advances in Catalysis**, San Diego, v.47, p. 65-139, 2002.

SANTOS, E. M. DOS. et al. **Gás Natural**: estratégias para uma energia nova no Brasil. Ed. 1. São Paulo: Annablume, Fapesp, Petrobrás, 2002.

SCHRODER, D.; SHAIK, S.; SCHWARZ, H. Two-state reactivity as a new concept in organometallic chemistry. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 33, n. 3, p. 139-145, Mar. 2000.

SCHRODER, D., SCHWARZ, H. Ligand effects as probes mechanistic aspects of remote C-H bond activation by iron (I) cations in the gas phase. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 504, n. 1-2, p. 123-135, Nov. 1995.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 247-251, Mar./Apr. 2001.

SCHWARZ, H. Chemistry with Methane: Concepts Rather than Recipes. **Angewandte Chemie – International Edition**, Weinheim, v. 50, n. 43, p. 10096-10115, 2011.

SETH, M.; ZIEGLER, T. Range-separated exchange functionals with Slater-type functions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 8, n. 3, p. 901-907, Feb. 2012.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, Langford Lane, v. 4, n. 4, p. 227-242, Aug. 1993.

SHILOV, A. E.; SHUL'PIN, G. B. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 97, n. 8, p. 2879-2932, Dec. 1997.

SHIOTA, Y.; YOSHIZAWA, K. Methane-to-methanol conversion by first-row transition-metal oxide ions: ScO^+ , TiO^+ , VO^+ , CrO^+ , MnO^+ , FeO^+ , CoO^+ , NiO^+ , and CuO^+ . **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 122, n. 49, p. 12317-12326, Dec. 2000.

SILVA, R. R. da et al. On the limits of highest-occupied molecular orbital driven reactions: The frontier effective-for-reaction molecular orbital concept. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 110, n. 3, p. 1031-1040, Jan. 2006.

TAKAHASHI, K. et al. Crystal structures and magnetism of binuclear Iron (III) complexes with a linear oxo-bridge, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{bbimae})_2\text{X}_2][\text{NO}_3]_2$ {bbimae = 2-[bis(benzimidazol-2-ylmethyl)amino]ethanol, X = Cl or NCS}. **Journal of the chemical society – Dalton Transactions**, Cambridge, v.4, n. 11, p. 2375-2380, 1985.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, Feb. 2003.

TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 22, n. 9, p. 931-967, July 2001.

TOMASO, S. DI. et al. CO_2 Activation by Nb^+ and NbO^+ in the Gas Phase. A Case of Two-State Reactivity Process. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v.3, n. 3, p. 811-815, May/June 2007.

TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química quântica: fundamentos e aplicações**. Barueri: Manole, 2009.

VASCONCELLOS, M. L. A. A.; LIMA JÚNIOR, C. G. Cloração do anisol, tolueno e nitrobenzeno com ácido tricloroisocianúrico (ATCI): aspectos computacionais sobre a reatividade e regiosseletividade. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 244-249, 2009.

VERLI, H.; BARREIRO, E. J. Um Paradigma da Química medicinal: A Flexibilidade dos Ligantes e receptores. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 95-102, May 2005.

WAJE, S. B. et al. X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 256, n. 10, p. 3122-3127, Mar. 2010.

WALLAR, J. B.; LIPSCOMB, J. D. Dioxygen activation by enzymes containing binuclear non-heme iron clusters. **Chemical Reviews**, Washington, v. 96, n. 7, p. 2625-2657, Nov. 1996.

WOLTERS, L. P.; BICKELHAUPT, F. M. Halogen bonding versus hydrogen bonding: a molecular orbital perspective. **ChemistryOpen**, Weinheim, v. 1, n. 2, p. 96-105, Apr. 2012.

YANG, H-Q.; HU, C-W.; QUIN, S. Theoretical study on the reaction mechanism of CH_4 with CaO . **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 330, n. 3, p. 343-348, Nov. 2006.

YOSHIDA, H. et al. Control of the structure of niobium oxide species on silica by the equilibrium adsorption method. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 28, n. 1-2, p. 79-89, Apr. 1996.

YOSHIZAWA, K.; SHIOTA, Y.; YAMABE, T. Methane-methanol conversion by MnO^+ , FeO^+ , and CoO^+ : A theoretical study of catalytic selectivity. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 120, n. 3, p. 564-572, Jan. 1998.

YOSHIZAWA, K. Theoretical study on kinetic isotope effects in the C-H bond activation of alkanes by iron-oxo complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 226, n. 1-2, p. 251-259, Mar. 2002.

ZHANG, Y; SMITH, K.J. CH_4 Decomposition on CO catalyst: Effect of temperature, dispersion, and the presence of H_2 or Co in the feed. **Catalysis Today**, Amsterdam, V. 77, n. 3, p. 257-268, Dec. 2002.

SEGUNDA PARTE-ARTIGOS**ARTIGO 1 - METHANE C-H BOND ACTIVATION BY NIOBIUM
OXIDES: THEORETICAL ANALYSES OF THE BONDING AND
REACTIVITY PROPERTIES OF NbO_m^{n+} (M= 1, 2; N= 0, 1, 2)**

Artigo publicado na revista Journal of Organometallic Chemistry.

K.J. de Almeida ^a, T.C. Silva ^a, J.L. Neto ^a, M.V.J. Rocha ^a, T.C. Ramalho ^a,
M.N. de Miranda ^b, H.A. Duarte ^c

^aChemistry Department, Universidade Federal de Lavras, CEP 37200-000,
Lavras, MG, Brazil

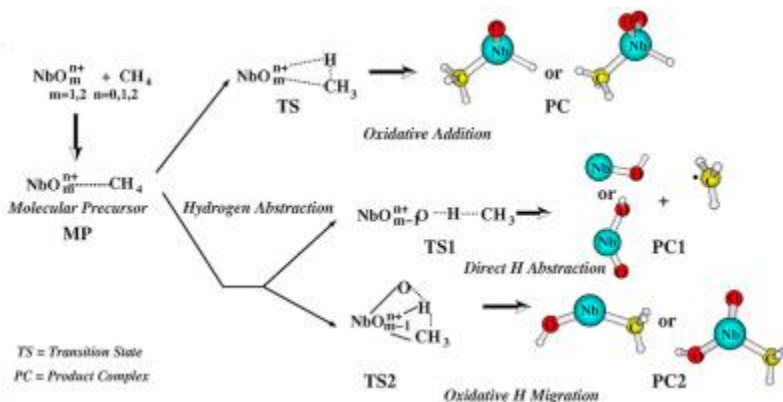
^bChemistry Department, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves
de Ávila, 2121, Uberlândia, Santa Mônica, CEP 38400-902, MG, Brazil

^cChemistry Department, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida
Antonio Carlos, 6627, CEP-31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

ABSTRACT

The catalytic properties of NbO_m^{n+} ($m=1, 2$; $n=0, 1, 2$) on the methane C-H bond activation were investigated using B3LYP and CCSD (T) calculations. The spin-orbit relativistic effects were evaluated by means of ZORA approximations. The main results indicate that in agreement with the previous experimental findings only the neutral NbO monoxide is kinetically and thermodynamically feasible via the oxidative addition, whereas the remaining oxides and dioxides show better theoretical predictions in the hydrogen abstraction pathways. In these reactions, a known mechanism described as “Oxidative Hydrogen Migration (OHM)” was found to be more stable for the neutral and singly charged niobium-oxo species, while competitive direct H abstraction (DHA) and OHM pathways were obtained for the doubly charged niobium oxides, with slightly preferential conditions observed in DHA. Overall, the increase of charge on the metal center and the presence of the oxo ligands favors the initial electrostatic interaction between niobium oxides and methane, decreasing the activation barrier heights in the H abstraction pathways due to the electron acceptor nature of oxo ligands. Among the investigated oxides, NbO^{2+} and NbO_2^{2+} show the best performances in the methane activation process, with activation barriers computed to be around 1.5 e 5.9 kcal mol⁻¹.

Graphical abstract



1 INTRODUCTION

There is a huge need for improved methane-oxidation catalysts. This is motivated by the fact that methane is the largest constituent of natural gas and its proven natural reserves have doubled in the last decade, mainly from increasing of unconventional gas such as those from shale, coal and tight gas [1]. Transition Metal (TM) oxides are considered as prototype models for the methane oxidation processes as the neutral and charged $\text{CH}_4 + \text{MO}_m^{n+}$ reactions are the simplest models involving oxidation-catalysts. These reactions may therefore be used to understand the intrinsic mechanisms of the more complex catalytic processes, including those found in biological systems. In particular, there is a great interest in the selective conversion of methane to methanol as it is well known that soluble methane monooxygenase (sMMO) enzyme catalyzes this oxidation process under physiological conditions [2, 3]. Several experimental and theoretical studies have therefore been performed for understanding how to apply the catalytic behavior of this biological system in the development of new catalysts with maximized selectivity and efficiency [4, 5]. In this respect, methane activation is the first step of catalytic processes, including the methane to methanol reactions by niobium oxides. This process has been recognized as the rate determining step of reactions between TM species and methane in the gas-phase. Furthermore, the C-H bond activation has been successfully used to evaluate the reactivity of the TM series toward methane [6-9].

Gas-phase reactions of TM oxides and methane have been systematically investigated by Schroder, Schwarz, Armentrout and coworkers [10a, b, c, d, e, f, 11a, b]. The results for the first row TM oxide ions indicate the late TM monoxide ions can efficiently react with methane, whereas the early TM oxides cannot [11]. Theoretical results of Shiota and Yoshizawa research group coincide with the above experimental conclusions [12, 13]. The early

studies on the effects of oxo ligands on the TM ions have been carried out by Ben S. Freiser [14]. It has been found that these ligands behave in different ways depending on the TM ion taken into account. In 2010, Roithová and Schroder have performed a detailed revision about the gas-phase experimental and theoretical reactions of the TM species with methane and small alkanes [15]. Very recently, Chen and co-workers performed a computational study about the gas-phase $\text{VO}_2^+ + \text{CH}_4$ reaction [16]. With regard to gas-phase reactions of the niobium species with alkanes and other organic molecules, few theoretical and experimental studies can be found in the literature [17-23]. A study using Fourier-transform mass spectrometry has been carried out by Harvey et al., [18] where the hydrogen abstraction from water and the simplest hydrocarbons were evaluated considering the following metal dioxide cations MO_2^+ (M= Ti, V, Zr, Nb). The results show that NbO_2^+ and VO_2^+ behave as closed-shell species, whereas TiO_2^+ and ZrO_2^+ follow the radical-type reaction pathway. The neutral reactions involving NbO and NbO₂ with CH₄ have been studied by Wang and co-workers [20] by using matrix isolated infrared absorption spectroscopy. In this study, the products of the methane C-H bond activation were found for both neutral niobium monoxide and dioxide. Furthermore, a theoretical prediction of the molecular structures of the detected products was done by means of density functional theory. To the best of our knowledge, so far there is no theoretical and experimental study about the reactions of the charged niobium monoxides and dioxides with methane and other alkanes.

Recently, we have investigated the gas-phase methane dehydrogenation process by the Nb^+ and Nb^{2+} ions. [24] In this study, it was indicated that doubly charged bare niobium cations are calculated to be kinetically and thermodynamically more accessible than the singly charged ion. In the present work, we report detailed analyses about the geometrical, bonding and energy parameters of the methane C-H bond activation by NbO_m^{n+} ($m= 1, 2$; $n= 0, 1, 2$)

oxides. The main purpose of the present computational study is to assess the ability of the niobium monoxide and dioxide species towards methane activation. Furthermore, we compare the similarities and differences in investigated parameters that provide some insights into the chemistry of niobium oxides. Particularly our main interest is to assess the role that the oxo ligand plays in this activation process.

2 COMPUTATIONAL DETAILS

We have used two different approaches of density functional theory (DFT) to evaluate the geometrical and electronic properties of the gas-phase reactions of the NbO_m^{n+} ($m= 1, 2; n= 0, 1, 2$) oxides and methane. Firstly, DFT in its three-parameter hybrid B3LYP formulation was used together with the ATZP basis set for the niobium [25a, b-29]. For the remaining atoms the 6-311G** atomic basis set was employed [30a, b, c]. These DFT calculations are referred to B3LYP hereafter and they have been successfully used in the previous works involving TM species [20, 21]. The relative energies in the title reactions were also refined by the CCSD (T) single-point calculations, using the same atomic basis sets. [31, 32] All electronic spin states of Nb (doublet, quartet and sextet), Nb^+ (singlet, triplet and quintet) and Nb^{2+} (doublet, quartet) were taken into account for all niobium oxides and their respective stationary molecular complexes. This is important due to the possibility of the spin crossovers, which can be involved in the TM reaction pathways, a feature generally referred to as two-state reactivity [33a, b]. The B3LYP zero-point energy (ZPE) corrections were considered in all relative energies. The B3LYP calculations were carried out using ultrafine grids in the GAUSSIAN 09 package [34]. In the second approach of the DFT calculations, the zero-order regular relativistic approximation (ZORA) [35] calculations were carried out in the ADF2012.01

software package [36a, b, c]. This methodology was also used together with the B3LYP density functional, non-collinear approach and a triple- ζ basis set (TZ4P) [37]. The single-point energy calculations including the spin-orbit effects were performed by means of ZORA implementation. These B3LYP ZORA calculations have been successfully employed in previous studies, providing several important results for TM systems [21-23].

In optimization calculations, no symmetry restriction has been imposed. Furthermore, for each reaction pathway, all previously reported structures were taken into account in each stationary point of the activation process. In order to ensure the correct reaction pathway the lowest-energy structures of two consecutive intermediates were used in the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations for correctly optimizing the transition state which connects the intermediates under investigation. The vibrational analyses were then performed to determine the character (minimum or saddle point) of all stationary points. We have ensured that each transition state (TS) structure obtained on PESs shows only one imaginary frequency, which correctly leads to the correct intermediate complex. Open-shell calculations were performed by using the spin unrestricted methods, where spin contamination was not found to be serious. The natural bond orbital (NBO) scheme in the Gaussian package was also used with the purpose of gathering insights about the participation of the atomic metal orbitals in the chemical bonds of niobium species [38a, b]. The topological properties of the electron density localized at the bond critical points (bcp) of the Nb-O, Nb-C and Nb-H chemical bonds were performed by using the Atoms in Molecules (AIM) theory of Bader as implemented in the AIM2000 program [39]. The AIM parameters are a useful tool for providing some insights into the nature of the chemical bonds involved in the reactions under investigation [40a, b, c]. Finally, the computed energetics were used to correlate with the energy differences of molecular orbitals, i.e. the energy gap between the highest

occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), namely $E_{\text{HOMO-LUMO}}$. In addition, another definition called $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ was also used, where FERMO is the frontier Effective-for-Reaction Molecular Orbital (FERMO) concept, which was introduced by Silva and co-workers [41].

3 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Oxide results

The experimental and computed geometrical parameters and ionization potentials for niobium oxides are shown in Table 1. All niobium oxides were obtained at the B3LYP, ZORA and CCSD (T) levels of theory. The use of these approaches was done to evaluate the performance of the different methodologies to predict geometrical properties of niobium oxides. The results in Table 1 show that the Nb-O bond length smoothly decreases along the monoxide and dioxide series as the charge on the niobium center increases. It is worth noting that the values of the Nb-O bond lengths in dioxides are larger than those computed in their analogous monoxide species, with the largest difference of 0.13 Å observed for the neutral species at CCSD (T) level of theory. This feature suggests weaker Nb-O chemical bonds in dioxides than in monoxides. A decreasing behavior is also verified in the O-Nb-O angles of the dioxide series, with the ZORA values varying from 114.2° in NbO₂ to 91.6° in NbO₂²⁺.

The DFT Nb-O stretch frequencies become larger with the increase of charge on the niobium center, with pronounced increased values computed in monoxide than in dioxide series. With regard to the experimental value of 963.9 cm⁻¹ for NbO [20], a generally good agreement with the calculated vibrational frequency for this oxide is observed for all applied computational methods. The

largest deviation of 10.4 cm^{-1} is observed with the B3LYP result, whereas the smallest difference of 4 cm^{-1} is verified with the CCSD (T) value. Comparing to the experimental vibrational frequencies of 869.9 and 931.2 cm^{-1} for the neutral niobium dioxide, the best agreement is found with ZORA results, whose values are 923.8 and 944.3 cm^{-1} . The B3LYP and ZORA calculations for the first ionization potential in monoxide series overestimate the experimental value (7.16 eV) by 0.3 eV . On the other hand, the CCSD (T) calculations reproduce this experimental value very well, with an underestimated variation of only 0.03 eV . The first ionization potential in niobium dioxides was computed to be 7.98 and 8.23 eV at the CCSD (T) and B3LYP levels of theory, respectively. In general, the DFT results show to be as good as the CCSD (T) data. These features suggest, therefore, that B3LYP can safely be used in the remaining calculations of the niobium molecular species involved in reactions under investigation. After that, the CCSD (T) and ZORA single-point calculations can provide the energy corrections relative to the dispersion and relativistic effects, which can be important to correctly describe the TM reactions in the gas-phase. This methodology has been previously used, allowing access to the accurate geometries and energetics for the TM reactions [15, 46].

Table 1 The experimental and computed bond lengths, bond angles, vibrational frequencies and ionization potentials of niobium oxides.

Species	Method	R (Nb-O) (Å)	∠ O-Nb-O Degree	v (Nb-O) (cm ⁻¹)	IP eV
NbO [4]*	B3LYP	1.679	-	979.3	7.46
	ZORA	1.688	-	976.0	7.46
	CCSD(T)	1.669	-	967.0	7.13
	Exp.	-	-	967.4	7.160 ²
		-	-	963.9 ¹	7.91 (2) ³
		-	-	-	7.65±
					0.22 ⁴
					7.91±
					0.02 ⁵
NbO ⁺ [3]	B3LYP	1.647	-	1040.0	15.5
	ZORA	1.650	-	1047.0	15.4
	CCSD(T)	1.645	-	1108.6	15.1
NbO ²⁺ [2]	B3LYP	1.610	-	1113.7	-
	ZORA	1.616	-	1110.0	-
	CCSD(T)	1.596	-	1083.4	-
NbO ₂ [2]	B3LYP	1.797	113.7	344.1 935.6 977.3	8.23
	ZORA	1.795	114.2	349.1 923.8 944.3	8.13
	CCSD(T)	1.794	112.9	414.6 1410.01448.5	7.98
	Exp.	-	-	869.9 1931.2	-
NbO ₂ ⁺ [1]	B3LYP	1.760	103.0	388.5 993.6 1038.2	17.5
	ZORA	1.762	103.2	387.7 985.0 1033.8	17.1
	CCSD(T)	1.758	103.5	372.6 937.2 973.3	17.0
NbO ₂ ²⁺ [2]	B3LYP	1.727	92.6	399.5 997.7 1048.8	-
	ZORA	1.718	91.6	397.8 995.3 1070.7	-
	CCSD(T)	1.715	92.9	394.9 999.9 1074.3	-

* The lowest-energy state (multiplicity) of oxides are in parentheses. ¹ From Ref. [20]. ³ From Ref. [42]. ² From Ref. [43]. ⁴ From Ref. [44]. ⁵ From Ref. [45].

In order to get further rationalization of the computed results in Table 1, the molecular orbital (MO) analyses were performed for the niobium oxide species. The neutral NbO monoxide has a quartet ground state with two unpaired electron at the σ_{ab} and δ_{nb} anti-bonding MOs. In NbO⁺, the anti-bonding electron is withdrawn leading to the increase of the bond order of the system. This explains the decrease of the Nb-O bond distance and the increase of the vibrational frequency. For the NbO²⁺, the second electron will be withdrawn

from the δ_{nb} non-bonding MO contributing to the decrease of the Pauli repulsion and, consequently, the decrease of the Nb-O distance. This also affects the Nb-O vibrational frequency increasing it but not in the same extent as the NbO^+ . Similar analysis has been carried out for the M-Sn dimers (M= Ru, Rh, Pd) [47]. For the $\text{NbO}_2^{\text{n}+}$ species it is important to start from the homologous VO_2^+ species, which is one of the most known stable ions. According to Duarte et al. [48] in this species the *ds* hybrid orbitals are formed directed toward the *p* oxygen orbitals, forming σ bonds. The angle formed is about 105.5° at the BP86/TZVP level of theory for VO_2^+ , very close to the presently estimated angle of 103.0° for the NbO_2^+ . The remaining single occupied *p* oxygen atomic orbitals form π orbitals with the adequate metal *d* atomic orbitals. This valence bond analysis explains the stability of the VO_2^+ species and can be extended to the NbO_2^+ species. If the electron charge is withdrawn from a bonding MO, the bond order of the Nb-O chemical bonds will decrease. Consequently, the Nb-O bond distances increase and the Nb-O strength frequencies decrease.

Finally, the different shapes of frontier molecular orbitals for niobium oxides species, i. e, the HOMO and LUMO orbitals are shown in figure S1. I. in Support Information. As can be seen the LUMO consists of large orbital contribution of the metal *d*. With regard to the HOMO, the largest contributions are related to the *p* orbitals of oxygen atoms. In addition, calculations for FERMO were performed for all niobium oxides. In fact, the FERMO approach arises from chemical intuition, with the criteria for the composition and location to correctly determine the metal oxide (MO) reagent. The contribution from one atom of a MO is calculated as the sum of the square of the atomic orbitals expansion coefficients centered at that atom. The localized FERMO for the methane C-H bond activation by niobium-oxo as well as for the niobium ions [24] are quite similar and show besides a major contribution of *d* metal orbital a small participation of *s* orbital from oxygen atoms.

3.2 Methane C-H bond activation process

In the present investigation, two accepted reaction mechanisms were taken into account for the methane activation process by niobium oxides as shown in Fig. 1.

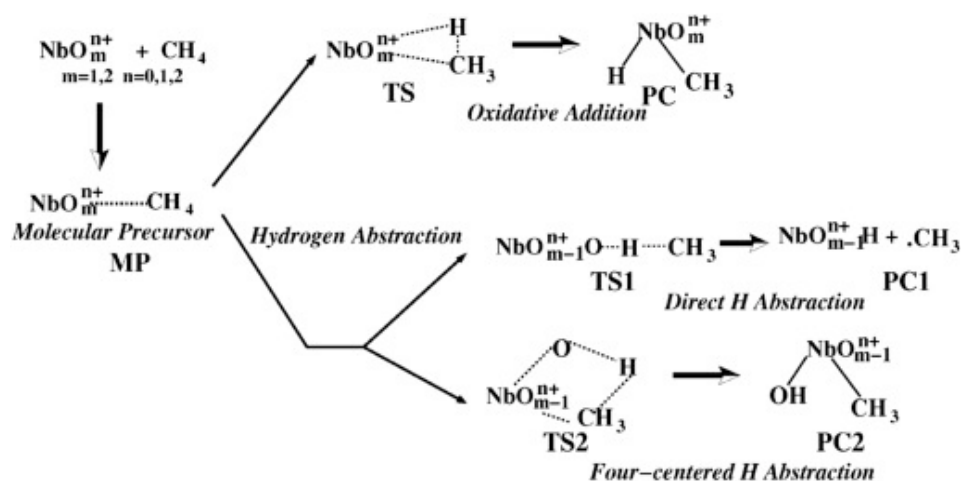


Fig 1 Reaction mechanisms for the methane C-H bond activation by niobium oxides.

The first one is the oxidative addition of the niobium-oxo species into the methane C-H bond, leading to a hydridomethyl intermediate complex (PC). The second competitive reaction pathway is the hydrogen atom abstraction from methane by niobium oxides. Let us look, however, at how an H atom of substrate can be abstracted by a niobium-oxo species. Fig. 1 shows that there are two possible transition states for the H atom abstraction from methane. In the first reaction pathway, namely direct H abstraction (DHA), the niobium oxo species abstracts an H atom from substrate to yield a niobium-hydroxo intermediate (PC1) and an alkyl radical species. This type of H atom abstraction is widely believed to take place in the initial stages of the so-called oxygen re-

bound mechanism [49, 50]. In the second reaction pathway, the four-centered H atom abstraction was proposed to occur in methane hydroxylation by the bare FeO^+ and VO^+ complex [16, 51]. This is clearly different of DHA in that there is a significant interaction between the niobium active center and a carbon atom of substrate in the four-centered abstraction. A hydroxyl intermediate (PC2) is formed in this reaction, where the carbon atom is bound to the coordinatively unsaturated niobium after the H atom abstraction is completed; all possible weakly-bound η -type complexes (MP), which can be formed in the beginning of the entrance channel were considered in the investigated reaction mechanisms as can be seen in figure S1. 2 of Support Information. The conformations show three different metal-hydrogen interactions, i.e., η^1 -, η^2 - and η^3 -type models, for which the subscribed numbers mean the number of the hydrogen atoms directed to the metal center. In addition, all MP options with one oxygen atom of the oxo ligands initially directed to the respective hydrogen atoms of methane were considered.

3.2.1 Geometrical results: oxidative addition

The optimized MP, TS and PC structures for the oxidative addition are shown in Fig. 2, while their bond lengths and bond angles are displayed in Table S2. I of Support Information.

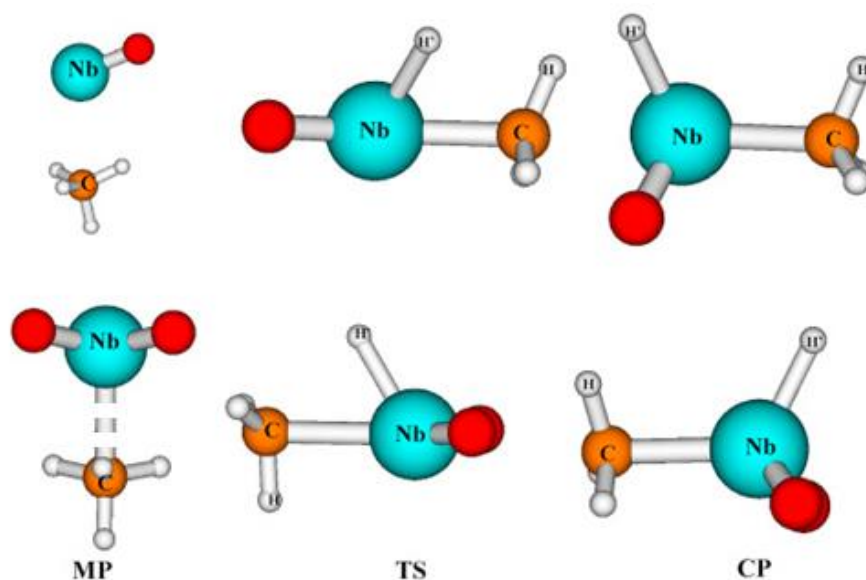


Fig 2 The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin states of the MP, TS and PC complexes in the oxidative insertion mechanism.

In the optimization process all weakly bound MP complexes go to a η^3 -like conformation, with the niobium center directly oriented to the hydrogen atoms of methane. All MP structures in which the oxygen atom was initially directed to the hydrogen atoms of methane converged also to the same η^3 -model conformation. The TS structures of the niobium monoxides were stabilized as a *cis* conformation relative to the hydrogen atoms of the Nb-H' and C-H chemical bonds, whereas a *trans* structure was computed for all TS complexes of the dioxide series. On the other hand, all monoxide and dioxide PC structures were found as a *cis* conformation. The optimized TS and PC structures involving niobium dioxides show C_s symmetry.

The B3LYP computed values for the Nb-C bond length in the MP, TS and PC complexes decrease along the monoxide and dioxide series. A significant decrease is observed in the MP complexes, with values varying from

3.060 (NbO) until 2.400 Å (NbO²⁺) in the monoxide series, while smaller values of 2.603 (NbO₂) and 2.356 Å (NbO₂²⁺) were computed in dioxide complexes. These results indicated that the increase of charge and the presence of the oxo-ligands coordinated to metal center lead to improved initial electron interaction between methane and niobium oxides in the beginning of the entrance channel of the gas-phase reactions. The B3LYP results for ∠O-Nb-O indicate that there is nearly no change of this angle with the formation of the niobium dioxide complexes. The highest difference is computed to be 4.4°, comparing the isolated NbO₂²⁺ oxide and its PC complex. Keeping in mind the values of this angle in MP complexes, they slightly increase in the TS complexes, smoothly decreasing in the PC complexes. The ∠C-Nb-H' angle becomes significantly large as it goes from the TS to PC dioxide conformations. The variations of 82.1 and 103.1° can be observed in the singly and doubly charged dioxide species, respectively. It is worth noting that an intersystem crossing occurs between PESs of the neutral and singly charged monoxides in the region between of the TS and PC structures. Both B3LYP and CCSD (T) calculations were used to confirm the spin state investigated of all stationary points. After the crossing point, in the neutral monoxide reaction, the doublet PES follows with higher energy than the quartet PES, while, for the singly charged monoxide, its singlet PES becomes more stable than triplet PES when starting from the ground state.

Finally, experimental work performed by Wang and co-workers has reported the hydridomethyl niobium (CH₃ Nb(O)H) complex for the neutral niobium monoxide [20]. The vibrational frequencies of 1686.6 and 975.8 cm⁻¹ were indicated for this PC species. The B3LYP vibrational frequencies are computed at 1764.6 and 990.3 cm⁻¹ and they are assigned as Nb-H and Nb-O stretching modes, respectively, in good agreement with the experimental findings. The analogous calculated IR frequencies for the charged niobium monoxides are increased by 87 and 69 cm⁻¹ for NbO⁺ and 123 and 68 cm⁻¹ for

NbO^{2+} , respectively. Another IR measurement was done for weakly-bound $\text{ONb}(\text{CH}_4)$ reactant complex, which show vibrational absorptions at 1289.1 and 947.1 cm^{-1} in niobium experiments. The B3LYP calculations predicted that the first absorption is localized at 1310.3 cm^{-1} and is assigned as a CH_2 deformation. This normal mode in free methane is computed at 1298.5 cm^{-1} , with a red-shift of 11.8 cm^{-1} . The next vibrational frequency due to Nb-O stretching was computed at 967.3 cm^{-1} with a red-shift of 4.9 cm^{-1} compared to that computed in the ground-state NbO ($^4\Sigma^-$). These two IR bands are calculated at 1351.2 and 985.1 cm^{-1} for the singly charged niobium MP structures, while for the doubly charged MP structures they are blue-shifted by 9.6 and 7.3 cm^{-1} compared to those found in the $\text{ONb}^+(\text{CH}_4)$ species.

3.2.2 Geometrical results: hydrogen abstraction

The optimized structures of the MP, PC and TS complexes involved in the hydrogen abstraction from methane by the niobium oxides are shown in Fig.3. Their bond length and angle geometrical parameters are displayed in Table S2. II of Support Information. As can be seen, the weakly-bound MP structures were obtained with one oxygen atom of niobium oxides directly oriented to one hydrogen atom of methane. In the direct H abstraction pathway, the results show a smooth decreasing trend in the computed Nb-C bond lengths, with a variation of around 0.5 Å observed between MP and TS1 complexes in both niobium series. In contrast, the values of Nb-O bond lengths slightly increase along the analogous MP, TS1 to PC1 structures. This feature is highlighted by comparing the computed values of both series with those found in the oxidative addition complexes, where a noticeable difference of around 0.2 Å can be observed. Considering the computed bond angles, the optimized $\angle\text{Nb-O-C}$ values are larger in dioxide than monoxide series, with the highest

difference of 7.4° computed in the neutral MP complexes. Finally, the $\angle\text{O-Nb-O}$ angle in the dioxide complexes is significantly larger than those computed in the oxidative addition. Even though a marked increase of around 5° is observed as going from MP to TS1, a very small variation of this angle occurs as the TS1 and PC1 complexes of each dioxide species are compared.

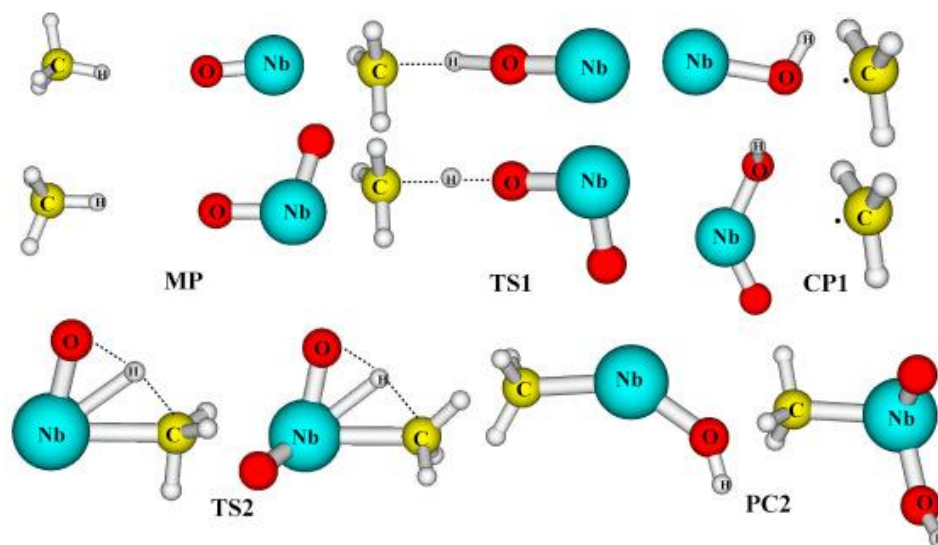


Fig 3 The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin states of the MP, TS and PC complexes in the hydrogen abstraction mechanism.

In the four-centered H atom abstraction pathway, Fig. 3 shows important features for TS2 structures of niobium-oxo reactions with methane. The main one is a four-centered conformation marked by a strong interaction between the H atom and the niobium center. The results indicate that all reactions between niobium oxides and methane lead to this four-centered TS2 conformation. The geometric constraints of a four-centered transition state (Fig. 1) has been often found in σ -bond metathesis, a reaction particular to d^0 and $d^0 f^n$ metal compounds that results in ligand exchange [52]. At this TS, however, the

hydrogen atom remains weakly bound to other atoms involved in the four-centered interaction system, in particular the metal center. This type of structure was previously reported in reactions of VO^+ and CuO^+ ions with methane [16, 53]. Similar structures to the hydride TS2 conformations have been already described in theoretical investigations of other reactions of TM oxides with methane, in particular for $\text{FeO}^+ + \text{CH}_4$ [15, 51, 54]. Furthermore, neutral hydride niobium complexes have been experimentally reported in literature, although these species are typically so highly reactive species which are not easily isolated [55-57]. The reported Nb–H bond lengths vary from 1.987 to 1.802 Å, very close to the present computed values, which are 1.917 Å in the TS2 conformation in the neutral $\text{NbO} + \text{CH}_4$ and 1.899 Å in correspond species involving the neutral NbO_2 species. Although the computed TS2 conformation has been, in most cases, denominated only as four-centered TS species, previous computational studies have indicated a mechanism described as “Oxidative Hydrogen Migration (OHM)”, a sort of hybrid mechanism, where the TS structure is characterized by an H atom strongly bound to the metal center, as in oxidative addition, but also interacts weakly with both oxygen and carbon centers as in σ -bond metathesis [58-62]. Several attempts were made to obtain the σ -bond metathesis TS for each niobium-oxo under investigation. All structures converged, however, for the OHM TS2 structure despite our best efforts.

Wang and co-workers have reported the vibrational analyses of the neutral $\text{NbO}_2 + \text{CH}_4$ reaction, where experimental measurements for $\text{NbO}_2(\text{CH}_4)$ and $\text{CH}_3 \text{Nb}(\text{O})\text{OH}$ complexes were found [20]. The vibrational absorptions at 3707.8 and 960.5 were reported for the neutral $\text{CH}_3 \text{Nb}(\text{O})\text{OH}$ complex. These bands were assigned to O–H and Nb–O stretching vibrations, respectively. The correspondent harmonic vibrational frequencies were calculated at 3893 and 1016 cm^{-1} for the neutral PC2 species, respectively. The O–H frequency

undergoes a rather small effect relative to the increase of charge on the niobium center in PC2 complexes, with a red-shift of 23 and 46 cm^{-1} compared to those found in the singly and doubly charged PC2 dioxides, respectively. Larger shifts of 45 and 67 cm^{-1} to higher frequencies are computed for the Nb–O stretching mode of the correspondent PC2 structures. The experimental IR absorptions of the neutral $\text{O}_2\text{Nb}(\text{CH}_4)$ complex were obtained at 1282, 915 and 853 cm^{-1} . The first one is assigned to the CH_2 deformation mode, while the two remaining frequencies are due to anti-symmetric and symmetric ONbO stretching vibrations. The computed values of 1297.3, 941.1, 900.3 cm^{-1} were calculated to the neutral MP dioxide structure in a very good agreement with experimental values. Considering the charged niobium MP complexes, the B3LYP values of 1314.2, 973.4, 939.3 cm^{-1} were computed for the singly charged MP structure, while the correspondent values of 1342.4, 992.1, 946.5 cm^{-1} were obtained for $\text{NbO}_2^{2+}(\text{CH}_4)$.

3.2.3 Energetic results: oxidative addition

Energetics of the oxidative insertion of niobium oxides into the methane C–H bond are shown in Table 2. As can be seen, all reactions start with the formation of the initial MP complex (Fig. 2) by an exergonic process. The B3LYP and CCSD(T) E_{bonding} values vary from -0.21 and -2.68 kcal mol^{-1} for the neutral monoxide to -26.59 and -28.02 kcal mol^{-1} for NbO_2^{2+} , respectively. The relativistic ZORA calculations slightly change the computed E_{bonding} values, which are calculated to be -1.97 for NbO and -27.60 kcal mol^{-1} for NbO_2^{2+} . Our previous results for the bare Nb^+ and Nb^{2+} reactions with methane show that the singly charged View the NbCH_4^+ MP complex is stabilized by around -11 kcal mol^{-1} relative to its reactants, while a value around -20 kcal mol^{-1} is calculated for the Nb^{2+} ion at the CCSD(T) level of theory [24]. As shown in Table 2,

higher E_{bonding} values are computed for NbO^+ (-17.73 and -16.56 kcal mol⁻¹) and NbO^{2+} (-25.71 and -22.42 kcal mol⁻¹) oxides at the CCSD (T) and ZORA levels, respectively. Based on these results, we can indicate that indeed the presence of the oxo ligand coordinated to the metal center favors the initial electrostatic interaction between niobium oxides and the closed-shell methane.

Table 2 The bonding energies (E_{bonding}), activation barriers (E_{act}) and reaction energies (E_{reac}) for the oxidative insertion of niobium oxides into the methane C-H bond.*

Species	E_{bonding}			E_{act}^*			E_{reac}		
	B3LP	CCSD(T)	ZORA	B3LP	CCSD(T)	ZORA	B3LP	CCSD(T)	ZORA
NbO	-0.21	-2.68	-1.97	23.68	25.81	24.72	-28.12	-27.41	-27.67
NbO ⁺	-15.32	-17.73	-16.56	37.86	40.55	38.33	-15.62	-17.76	-18.84
NbO ²⁺	-23.63	-25.71	-22.42	50.20	50.61	51.02	-10.11	-13.27	-15.27
NbO ₂	-2.69	-2.12	-2.78	31.80	33.01	32.44	-29.85	-32.62	-30.27
NbO ₂ ⁺	-18.96	-19.86	-19.01	49.96	51.13	53.81	-21.68	-22.98	-22.54
NbO ₂ ²⁺	-26.59	-28.02	-27.60	63.96	65.18	61.27	-13.59	-15.01	-13.67

* Energies in k cal mol⁻¹; * $E_{\text{act}} = E(\text{TS}) - E(\text{MP})$.

With regard to the TS complexes, lower E_{act} s are computed for monoxide than dioxide series. The CCSD (T) value of 25.81 kcal mol⁻¹ is calculated for NbO, while the 50.61 kcal mol⁻¹ value is obtained for NbO²⁺. The activation barriers of dioxides vary from 33.01 (for NbO₂) to 65.18 kcal mol⁻¹ (for NbO₂²⁺). The CCSD (T) difference of the computed E_{act} s along the dioxide series is 32.17 kcal mol⁻¹, whereas a slightly smaller value, 29.80 kcal mol⁻¹, is verified in the monoxide series. The B3LYP and ZORA E_{act} values show a slight difference of less than 3%. In general the results therefore indicate that the increase of the number of the oxo ligands as well as the increase of charge on the metal center make the oxidative insertion of niobium oxides into the methane C-H bond kinetically unstable. This result can arise from the fact that both features remove the electron density from the metal center.

Based on thermodynamics, in Table 2 it can be seen that the reactions of niobium oxides with methane are all exothermic. However, the exothermic process becomes unfavorable as the charge on the metal center increases. A reason for these results is related to the fact that the thermodynamic aspects of these reactions depend on the capability of the metal center to make two reasonably strong covalent bonds with hydrogen and carbon atoms of methane and, consequently, to form a stable hydridomethyl product complex. To accomplish this, the metal oxide must have a ground-state or accessible low-lying excited state with suitable electronic configurations to make two covalent bonds. Nevertheless, when the charge on the metal center increases, the number of the available valence electrons decreases, inhibiting the formation of PC complexes.

Overall, the energy profiles of the oxidative insert mechanism show that the increase of the number of oxo ligands coordinated to the metal center favors the initial electrostatic interaction between reactants as well as the thermodynamics of the chemical reactions. On the other hand, the charge on the

metal center and the presence of oxo-ligands make the oxidative insertion kinetically difficult to take place. Therefore, the balance between these factors will define if the methane activation process will take place via this reaction mechanism. The energetics shown in Table 2 indicate that the lowest activation barrier is found for NbO oxide, for which a thermodynamically feasible pathway should occur in the gas-phase. This result is in agreement with the previous experimental study performed by Wang and co-workers that shows that in the NbO and NbO₂ reactions with methane the neutral PC complex (Fig. 2) was only detected for the neutral niobium monoxide [20].

3.2.4 Energetic results: hydrogen abstraction

The energetics of the hydrogen atom abstraction from methane by niobium oxides are displayed in Table 3, while their optimized molecular structures of the MP, PC and TS complexes are shown in Fig. 3. As shown in this figure, a η^1 -like MP structure was obtained for all niobium oxides under investigation.

Table 3 The bonding energies (E_{bonding}), activation barriers (E_{act}) and reaction energies ($E_{\text{r}_{\text{eac}}}$) for the methane hydrogen abstraction by niobium oxides.*

Species	E_{bonding}			$E(1)_{\text{act}}^*$			$E(1)_{\text{act}}^*$			$E(1)_{\text{reac}}^*$			$E(2)_{\text{reac}}^*$		
	B3LP	CCSD(T)	ZORA	B3LP	CCSD(T)	ZORA	B3LP	CCSD(T)	ZORA	B3LP	CCSD(T)	ZORA	B3LP	CCSD(T)	ZORA
NbO	-1.42	-0.84	-2.04	45.94	46.97	44.25	31.63	30.84	32.06	6.95	7.48	6.42	0.63	2.52	4.21
NbO ⁺	-5.61	-5.58	-6.71	26.14	27.34	28.27	21.57	22.73	22.97	2.58	3.03	3.71	-8.44	-9.36	-10.21
NbO ²⁺	-13.75	-15.86	-16.23	3.20	3.40	3.18	5.41	4.94	5.75	-12.38	-11.62	-12.99	-22.93	-24.03	-21.43
NbO ₂	-17.03	-19.96	-20.71	20.53	20.19	21.78	16.58	15.94	16.12	-11.54	-12.42	12.69	-34.21	-36.62	-34.28
NbO ₂ ⁺	-34.11	-37.99	-38.23	10.31	14.78	13.81	7.82	8.23	8.69	-17.58	-16.40	-17.92	-40.24	-43.59	-45.25
NbO ₂ ²⁺	-41.89	-43.63	-44.61	1.02	3.66	1.75	5.91	5.28	6.26	-23.72	-21.98	-23.79	-48.71	-50.24	-52.27

* Energies in k cal mol⁻¹; * Eact= E(TS) - E(MP).

The energy bonding (E_{bonding}) values relative to MP conformations become more exergonic as the charge on the metal center increases and with the presence of the second oxo-ligand coordinated to niobium oxide. The CCSD (T) values vary from -0.84 to -15.86 kcal mol $^{-1}$ in the monoxide series, and from -19.96 to -43.63 kcal mol $^{-1}$ in the dioxide series. These results may suggest that in the hydrogen abstraction the increase of the oxo-ligands coordinated to the metal center really plays an important role in the beginning of the entrance channel of these gas-phase reactions. The ZORA relativistic corrections slightly favor the bonding energies, providing the final values which vary from -2.04 kcal mol $^{-1}$ for NbO to -44.61 kcal mol $^{-1}$ for NbO $_2^{2+}$.

Interesting results were found for the activation barriers of the DHA (TS1) and four-centered OHM (TS2) pathways as shown in Table 3. Both activation barrier energies (E_{act}) pronouncedly decrease as the charge on the metal center increases. Furthermore, the addition of the second oxo-ligand favors the kinetics of the hydrogen abstraction even more, considering both reaction pathways. A comparison of the size of the TS1 and TS2 activation barriers for each niobium oxide shows that these two mechanisms are, in fact, competitive along the reaction coordinate. Among the niobium monoxide and dioxide series, the neutral NbO and NbO $_2$ oxides show the highest CCSD (T) values for the DHA TS1 barrier, which are computed to be 46.97 and 20.19 kcal mol $^{-1}$, respectively. The CCSD (T) TS2 barriers for the OHM pathway are significantly smaller by 16.13 kcal mol $^{-1}$ for NbO, while a smooth reduction of 4.25 kcal mol $^{-1}$ was calculated for NbO $_2$. The methane C–H bond activation by the neutral monoxide species leads to endothermic processes to the formation of both PC1 and PC2 intermediates at the CCSD (T) level of theory, i.e. 7.48 and 2.52 kcal mol $^{-1}$, respectively. On the other hand, exothermic conditions were computed for the neutral niobium dioxide, for which -12.42 and -36.62 kcal mol $^{-1}$ values are computed at the CCSD (T) level for reaction energies of the

PC1 and PC2 dioxide species, respectively. Comparing to the oxidative addition energy profile, the results indicate the neutral niobium monoxide are kinetically and thermodynamically more stable via oxidative addition, whereas NbO_2 may react to methane under thermal conditions by means of four-centered OHM path. These results are in good agreement to the previous experimental findings of Wang and co-workers [20], for which the IR measurements indicate the presence of $\text{CH}_3\text{Nb}(\text{O})\text{H}$ (PC) and $\text{CH}_3\text{Nb}(\text{O})\text{OH}$ (PC2) for the neutral niobium monoxide and dioxide, respectively.

With regard to the charged niobium oxides, the reactions with methane show to be kinetically and thermodynamically more stable than those observed for the neutral species. However, different feasible reaction pathways were computed for the singly and doubly charged niobium-oxo species. The four-centered OHM transition state is more stable than DHA TS1 species by 4.61 kcal mol⁻¹ for NbO^+ and 6.55 kcal mol⁻¹ for NbO_2^+ at the CCSD (T) level of theory. On the other hand, the doubly charged monoxide and dioxide may, in principle, react preferentially with methane via the DHA pathway. Nevertheless, rather small differences are observed in the activation barriers relative to the doubly charged TS1 and TS2 dioxide species. While the CCSD(T) values are 3.40 kcal mol⁻¹ for TS1 and 4.94 kcal mol⁻¹ for TS2 in the $\text{NbO}^{2+} + \text{CH}_4$ reactions, the correspondent values are 3.66 and 5.28 kcal mol⁻¹ $\text{NbO}_2^{2+} + \text{CH}_4$. Theoretical predictions for reaction energies of the singly charged niobium oxides show an endothermic process of 3.03 kcal mol⁻¹ to the formation of the $\text{NbOH}^+ + \cdot\text{CH}_3$ (PC1) intermediates, while the OHM CH_3NbOH^+ (PC2) species are formed by an exothermic process of -9.36 kcal mol⁻¹ at the CCSD (T) level of theory. The analogous dioxide species are localized at -16.40 (PC1) and -43.59 (PC2) kcal mol⁻¹ below the reactant energies.

In Figure S1 3 in Support Information, we displayed the computed spin density for the TS1 and TS2 structures of each niobium monoxides. It has

recently been suggested that the spin density at the abstracting H atom at the transition state can be critical for the hydrogen abstraction reactivity [63a, b, c]. As expected this spin density distribution is the difference between the total α -spin and β -spin distributions and is localized in regions where the SOMO α -spin has no contribution. As can be seen, the spin density is not equally shared between the atoms of the two transition states of each niobium monoxides: a strong unbalance of the positive spin density can be observed in niobium center, which is larger in OHM than DHA. This is mainly observed for the neutral and singly charged niobium-oxo species. On the other hand, the negative contribution for spin density is localized at the O and C atoms, which are directly involved in the H transfer process. Comparing DHA TS1 structures, an increase of the negative spin density on these atoms is observed as the charge on the metal center increases. In contrast, in the OHM TS2 structures, the correspondent spin density is nearly constant. The computed spin densities for the niobium dioxides follows very similar trends. The general results suggest, therefore, that the presence of more spin density at the specific atoms that are involved in the H transfer process can be related to the extra stability of the DHA TS1 structure for the doubly charged niobium-oxo species, whereas for OHM the major contribution of the positive spin density on niobium center seems to be responsible for the preferential stability of the TS2 structures for the neutral and singly charged niobium oxides.

The most stable CCSD (T) reaction energies are obtained for the doubly charged PC1 and PC2 species, where exothermic conditions of -11.62 (PC1) and -24.34 (PC2) kcal mol^{-1} are calculated for NbO^{2+} , while the values of -21.98 (PC1) and -50.24 (PC2) kcal mol^{-1} are obtained for NbO_2^{2+} . On this point, it is worth noting that in several reactions, it could happen that the intermediates are so stable that the catalytic process becomes unfeasible, i.e., the catalyst is poisoned. In the present study, this could be the case of NbO_2^{2+} , for

which the CCSD (T) E_{bonding} and E_{react} values are calculated to be -43.63 and -50.24 kcal mol $^{-1}$. Nevertheless, several computational studies have been reported with really more stable intermediates, compared to those found here [13, 53, 64, 65]. In particular, the methane-to-methanol conversion by CuO^+ was experimentally and theoretically studied by Dietl and co-workers [53]. The computational results indicate that the most stable intermediate of this successful experimental gas-phase process lies 112 kcal mol $^{-1}$ below the reactant energy. Therefore, this feature indicate that, in agreement to the previous theoretical studies, the only computational criterion for a gas-phase reaction takes place at thermal conditions is that all intermediate and product species must be localized bellow reactant energies. Furthermore, it should be kept in mind that the unrestricted calculations for transition metal systems with real atomic orbitals are state to give approximately correct S values for ground states in all cases, but this approach can be poor to provide correct L values. In this case the reactant energy will be high by some amount [66]. Based on these features, we believe, therefore, that the niobium intermediates presented in this investigation are not sufficiently stable to stop the present catalytic process. Overall, a comparison to the oxidative addition energetics of the charged niobium species lead us to conclude that the doubly charged NbO^{2+} and NbO_2^{2+} ions are kinetically and thermodynamically more stable via the hydrogen abstraction, showing quite competitive DHA and OHM pathways with slightly preferential conditions obtained for the four-centered OHM path. In these cases, however, all stationary complexes are localized below the reactant energies, thus indicating the presence of both species in the reaction with methane. Finally, the relativistic ZORA corrections provide a small increase in the hydrogen abstraction barrier energies by an average value of 1.5 kcal mol $^{-1}$ and, in general, from thermodynamic point of view, they favor the gas-phase reaction energies by an average of less than 5 kcal mol $^{-1}$.

3.3 Methane reactivity towards niobium oxides

In the present analyses, the energetics of hydrogen abstraction was taken into account to provide some correlations with the AIM parameters of niobium oxides. The AIM parameters are powerful tools for the characterization and analyses of chemical bonds involved in reactions under investigation. [39, 67, a, b, c, d, e] Before starting the discussion, it is important to note that it is well-known from chemical concepts about reactivity that this property should be related to the nature and strength of the chemical bonds which will be broken and formed along the reaction coordinate. Fig. 4 shows the bonding (E_{bonding}) and activation (E_{act}) energies plotted as a function of electron density $\rho(r)$ on the niobium oxides. The $\rho(r)$ parameter was computed in the bond critical points (bcp) of the Nb–O chemical bond of niobium oxides. According to this figure, both E_{bonding} and E_{act} show a strong linear correlation with $\rho(r)$. The general trend is that when $\rho(r)$ increases, the initial electrostatic interaction (E_{bonding}) between the reactants becomes more exergonic. From the kinetic point of view, the increase of this AIM parameter is followed by a decrease of the activation barriers of the monoxide and dioxide series. It is worth noting that $\rho(r)$ has been related to the strength of the chemical bond in which it has been computed. Therefore, high $\rho(r)$ values in the monoxide and dioxide series indicate strong chemical bonds in these oxides. It is interesting to note that the doubly charged oxides, for which the best kinetic and thermodynamic results were found, show the highest $\rho(r)$ values, i.e. 0.3455 au for NbO^{2+} and 0.2975 au for NbO_2^{2+} .

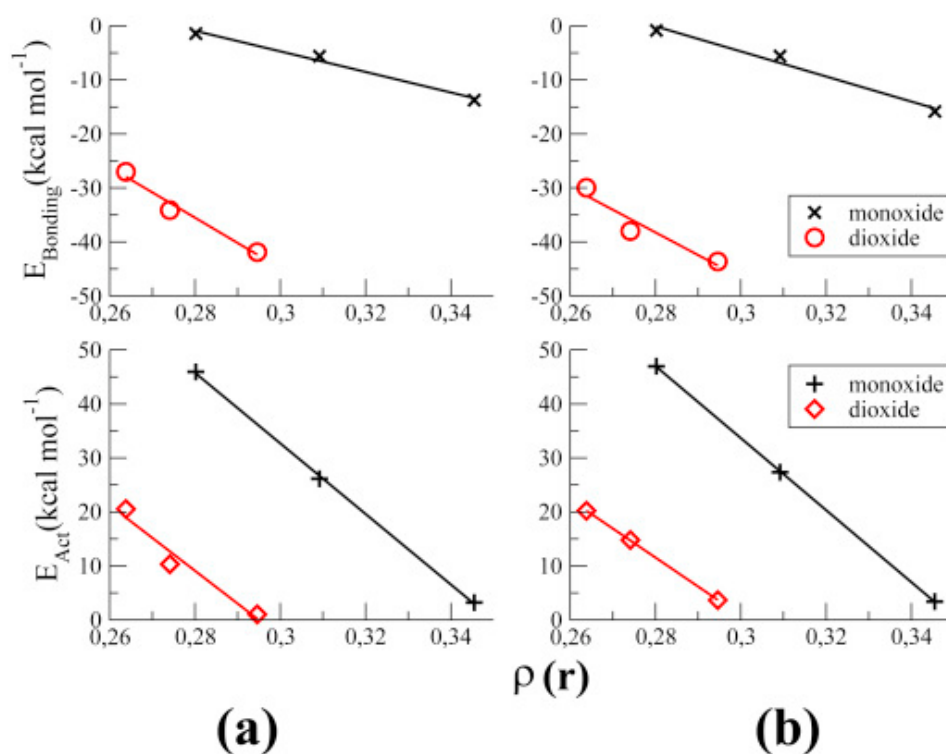


Fig 4 Correlation of $\rho(r)$ with E_{bonding} and E_{act} values of the hydrogen abstraction from methane by niobium oxides. (a) the energy parameters are obtained at the B3LYP level; (b) the energy parameters are obtained at the CCSD (T) level of theory.

Another analysis is done in Fig. 5, where E_{bonding} and E_{act} are plotted against Laplacian ($\nabla^2\rho(r)$) and density of the total energy of the electron ($H(r)$) parameters. As can be seen, the computed values of $\nabla^2\rho(r)$ are all positive, increasing as the E_{bonding} s become thermodynamically more stable and the size of activation barriers decrease. These positive $\nabla^2\rho(r)$ values indicate an ionic character for the Nb–O bonds of oxides under investigation. The highest $\nabla^2\rho(r)$ values are obtained for the doubly charged monoxide (0.7179 au) and dioxide (0.6769 au). Nevertheless, the interpretation of $\nabla^2\rho(r)$ cannot be done alone. This parameter should be interpreted together with $H(r)$, which is also plotted as a

function of E_{bonding} and E_{act} in Fig. 5. There, E_{act} and E_{bonding} show a direct linear dependency with the $H(r)$ values, which are calculated to be negative for all monoxides and dioxides. This feature is related to the covalent character of the Nb–O chemical bonds. As it can be seen in Fig. 5, more negative values of $H(r)$ are associated to higher values of the activation barriers and a thermodynamically unfavorable process. This effect is maximized for the neutral niobium oxides, for which the following $H(r)$ values of -0.2473 and -0.2517 au are found in NbO and NbO₂, respectively. Therefore, the correlation by using $H(r)$ nicely completes the conclusion drawn from the $\nabla^2\rho(r)$ correlations, i.e. the niobium Nb–O chemical bonds have a partial ionic and covalent character. The oxides with a major contribution of ionic character in their chemical bonds are, however, computed to be kinetically and thermodynamically more feasible to react with methane. This is the case of NbO²⁺ and NbO₂²⁺. In contrast, less efficient methane activation is observed for both neutral monoxide and dioxide, for which a more pronounced covalent character was found in the chemical bonds of these systems. The AIM parameters of the TS and PC complexes are displayed in Table S2. III of Support Information, where very similar trends are observed between the AIM parameters and energetics of investigated reactions.

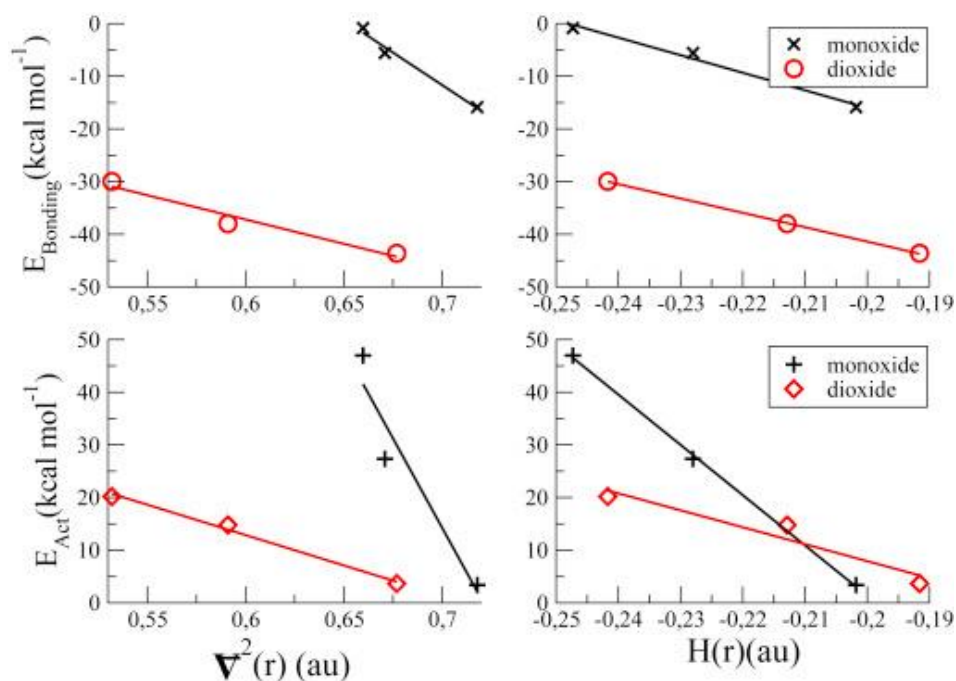


Fig 5 Correlation of $\nabla^2\rho(r)^*$ and $H(r)$ with E_{bonding} and E_{act} values of the hydrogen insertion mechanism of methane by niobium oxides. The energy parameters are at the CCSD (T) level of theory.

Finally, another chemical property used to provide some additional information about the methane reactivity towards niobium oxides is the energy differences of molecular orbitals, $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ and $E_{\text{FERMO-LUMO}}$, of the niobium oxides, which are displayed in Fig. 6, together with the energetics of the hydrogen abstraction process. It is well-known that $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ has been related to the reactivity of several systems, in particular, those involving organic molecules [68]. As can be seen in Fig. 6, the energy gaps between HOMO - LUMO orbitals show a rather poor linear correlation with E_{bonding} and E_{act} . For the monoxide series, the increase of $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ leads to the decrease of E_{act} , with more stable E_{bonding} values. On the other hand, turning to the dioxide series, these energetic behaviors are followed by decreasing of $E_{\text{HOMO-LUMO}}$. These

results can be explained by the fact that in several cases, the HOMO-LUMO approach fails to rationalize the reactivity of the chemical systems. [69-72] For instance, in some conjugated bases of carboxylic acids and phenols/alcohols, the HOMO energies cannot describe their acid base behavior, because their HOMOs simply do not have the adequate shape and composition to correlate with their pKa [70, 71]. Nevertheless, there is another definition called $E_{\text{FERMO-LUMO}}$, which was introduced by Silva and co-workers. [41] The results in Fig. 6 show that the $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ values have a good and strong correlation with E_{bonding} and E_{act} . The increase of $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ is followed by more favorable initial electrostatic interaction between methane and the charged niobium oxides as well as the decreased E_{act} values. The highest $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ values are 0.08964 and 0.07661 au, which were respectively computed for the doubly charged monoxide and dioxide, for which the best kinetic and thermodynamic parameters were computed in the present study. Interestingly, it is well-known that methane shows a high $E_{\text{HOMO-LUMO}}$, a fact which has been used to explain its high chemical inertness [46]. According to the hardness softness acid base principles (HSAB), the inert methane is a hard acid (High $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ and $E_{\text{FERMO-LUMO}}$) and hence it must react only to hard species, i.e. those with high $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ or $E_{\text{FERMO-LUMO}}$. These features are, therefore, in complete agreement with the present results obtained for the niobium oxides.

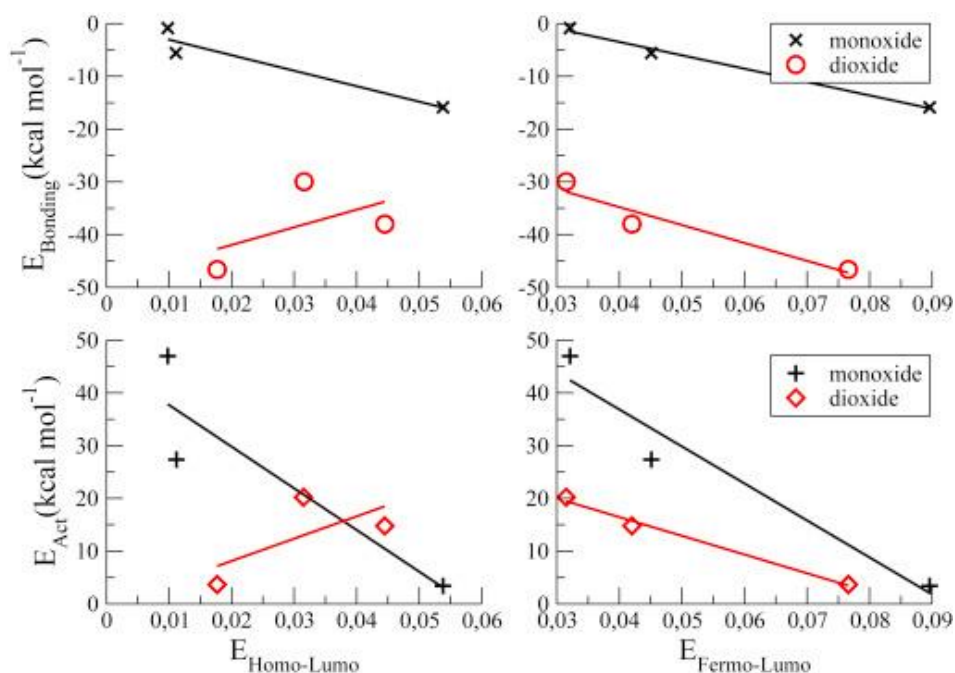


Fig 6 Correlation of the CCSD (T) energy differences: $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ and $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ with the CCSD (T) E_{bonding} and E_{act} values of the hydrogen abstraction from methane by niobium oxides.

4 Final remarks

The present work was performed regarding the gas-phase reactivity of methane in the presence of the niobium monoxide and dioxide series. The methane C–H activation by NbO_m^{n+} ($m = 1, 2$; $n = 0, 1, 2$) were investigated by using the DFT and CCSD (T) calculations. The spin–orbit relativistic effects were evaluated by means of ZORA approximation. The main results show that only the neutral NbO monoxide may react to methane by the oxidative addition, whereas the remaining oxides are kinetically and thermodynamically more stable in the hydrogen abstraction pathways. In these reactions, a known mechanism described as “Oxidative Hydrogen Migration” was found to be more

feasible for the neutral and singly charged niobium-oxo species, while quite competitive DHA and OHM pathways were obtained for the doubly charged niobium oxides, with slightly preferential conditions observed for DHA. Overall, the initial electrostatic interaction between methane and niobium oxides plays a key role in the methane activation process by niobium oxides. E_{bonding} becomes favored by the increase of charge on the metal center as well as the increase of the number of the oxo-ligands coordinated to the metal center. These two factors provide an efficient polarization in the inert methane, favoring its activation. In addition, these features decrease the activation barrier height, in particular due to the good electron acceptor nature of the oxo-ligands coordinated to the niobium metal. Among the investigated niobium oxides, NbO^{2+} and NbO_2^{2+} ions show to be kinetically and thermodynamically preferred. The spin-orbit relativistic corrections smoothly increase the size of the activation barriers, favoring the thermodynamics of the investigated reactions, with an energy correction less than 5%. The AIM bond analyses indicate a partial ionic and covalent character for the chemical bonds of the niobium species. The major contribution of ionic character in the chemical bonds, which was found for NbO^{2+} and NbO_2^{2+} , can be associated to an efficient methane C–H bond activation in the gas-phase. The orbital FERMO analyses show that the reactive molecular orbital is energetically more stable in NbO^{2+} and NbO_2^{2+} , leading to the highest $E_{\text{FERMO-LUMO}}$ gaps. This feature is in agreement with the HSAB principles since, in these cases, NbO^{2+} and NbO_2^{2+} can be considered as hard species, like methane.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

The following is the supplementary data related to this article:

I. SUMMARY INFORMATION

S1. Additional information of the niobium oxide complexes: Figures.....	106
S2. Additional geometric information of the niobium oxide complexes: Tables and discussion.....	109

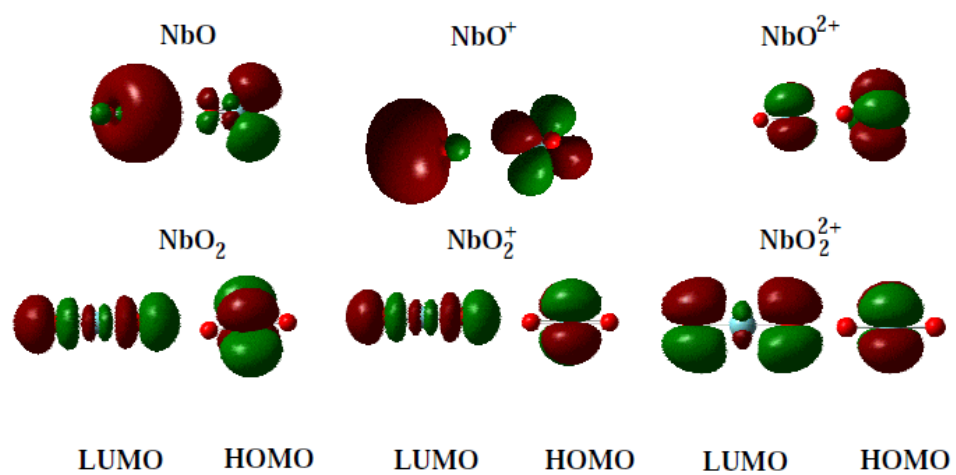


Figure S1.1 Spatial distribution of HOMO and LUMO frontier orbitals for all niobium oxide species.

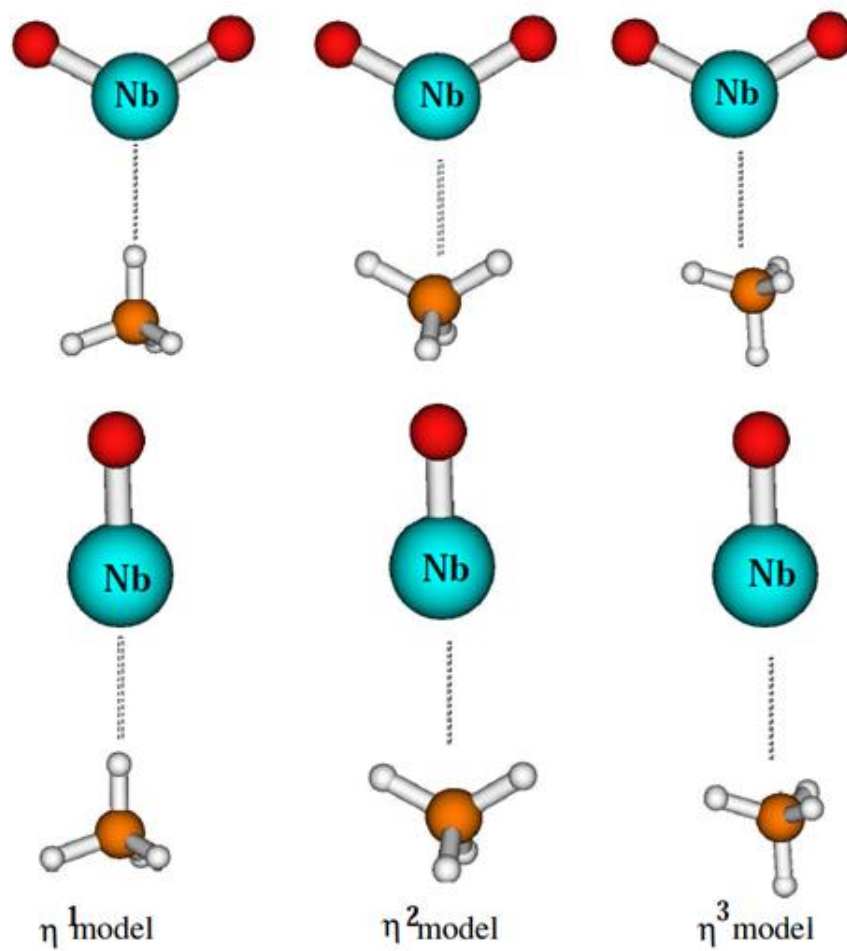


Figure S1. 2 The coordination modes of the weakly bound MP σ -complexes.

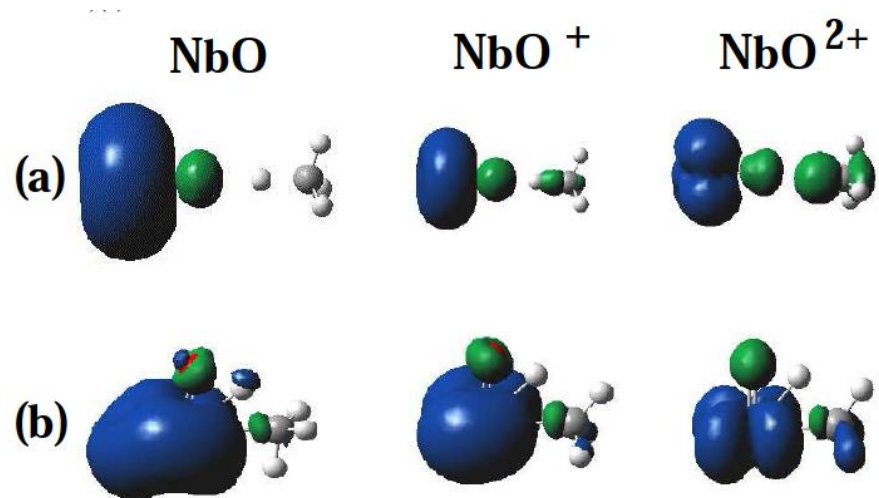


Figure S1.3 Spatial distribution of spin density for the niobium monoxide transition state. (a) the DHA TS1 structures; (b) the four-centered OHM TS2 structures.

Table S2. I The B3LYP geometrical parameters for the lowest spin states of molecular precursor (MP), transition state (TS) and product complex (PC) of the niobium complexes in the oxidative insertion mechanism. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.

Parameter	NbO				NbO ⁺			NbO ²⁺	
	MP(4A)	TS(4A)	PC(2A)	MP(3A)	TS(3A)	PC(1A)	MP(2A)	TS(2A)	PC(2A)
Nb-C	3.060	2.636	2.158	2.653	2.518	2.047	2.400	2.441	2.029
Nb-O	1.687	1.699	1.687	1.654	1.656	1.656	1.624	1.627	1.630
Nb-H'	-	1.804	1.797	-	1.757	1.744	-	1.722	1.733
∠C-Nb-O	175.3	157.6	108.9	127.2	105.7	101.7	111.5	98.7	98.8
∠C-Nb-H'	-	68.6	106.7	-	67.6	99.6	-	54.1	59.3
Parameter	NbO ₂				NbO ₂ ⁺			NbO ₂ ²⁺	
	MP(2A)	TS(2A)	PC(2A)	MP(1A)	TS(1A)	PC(1A)	MP(2A)	TS(2A)	PC(2A)
Nb-C	2.603	3.426	2.163	2.494	2.910	2.326	2.356	2.821	2.554
Nb-O	1.724	1.710	1.717	1.681	1.683	1.717	1.713	1.652	1.717
Nb-H'	-	1.832	1.796	-	1.801	1.937	-	1.795	2.147
∠O-Nb-O	110.5	106.9	105.3	104.7	105.3	98.6	92.5	93.8	93.3
∠C-Nb-O	123.2	127.9	109.4	108.3	94.6	105.4	106.5	91.5	104.3
∠C-Nb-H'	-	51.2	111.1	-	46.5	128.6	-	32.8	135.9

S2 II The B3LYP geometrical parameters for the lowest spin states of the molecular precursor (MP), transition state (TS) and product complex (PC) of the niobium complexes in the hydrogen abstraction mechanism. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.

Parameter	NbO					NbO⁺					NbO²⁺				
	MP ⁴	TS1 ⁴	TS2 ⁴	PC1 ⁵	PC2 ⁴	MP ³	TS1 ³	TS2 ³	PC1 ⁴	PC2 ³	MP ²	TS1 ²	TS2 ²	PC1 ³	PC2 ²
O-H	2.661	1.784	1.244	0.967	0.961	2.556	1.629	1.218	0.971	0.967	2.231	1.482	1.214	0.999	0.988
Nb-C	5.410	4.873	2.373	-	2.168	5.273	4.580	2.250	-	2.077	4.967	4.354	2.184	-	1.997
Nb-O	1.780	1.794	1.797	1.902	1.886	1.746	1.751	1.741	1.791	1.805	1.724	1.712	1.747	1.736	1.760
Nb-H	-	-	1.917	-	-	-	-	1.875	-	-	-	-	1.865	-	-
C-H	-	1.138	1.500	-	-	-	1.179	1.599	-	-	-	1.215	1.617	-	-
∠Nb-O-C	169.2	176.9	-	-	141.7	172.2	174.3	-	-	113.6	165.3	171.1	-	-	107.3
∠O-Nb-C	-	-	78.1	-	-	-	-	83.6	-	-	-	-	86.5	-	-
∠H-Nb-C	-	-	39.1	-	-	-	-	44.5	-	-	-	-	45.8	-	-
			NbO₂					NbO₂⁺					NbO₂²⁺		
	MP ²	TS1 ²	TS2 ²	PC1 ³	PC2 ²	MP ¹	TS1 ¹	TS2 ¹	PC1 ²	PC2 ¹	MP ²	TS1 ²	TS2 ²	PC1 ³	PC2 ²
O-H	2.507	1.814	1.310	0.960	0.950	2.434	1.640	1.269	0.968	0.969	2.231	1.493	1.234	0.995	0.985
Nb-C	5.431	4.793	2.358	-	2.170	5.143	4.611	2.271	-	2.114	4.148	4.361	2.216	-	1.993
Nb-O	1.708	1.808	1.811	1.917	1.913	1.671	1.762	1.768	1.839	1.842	1.630	1.743	1.758	1.771	1.792
Nb-H	-	-	1.899	-	-	-	-	1.886	-	-	-	-	1.867	-	-
C-H	-	1.148	1.451	-	-	-	1.185	1.528	-	-	-	1.231	1.586	-	-
∠Nb-O-C	176.6	178.1	-	-	156.8	172.4	175.3	-	-	166.3	170.7	173.6	-	-	108.7

∠O-Nb-C	-	177.4	79.2	-	-	-	176.1	82.3	-	-	-	174.7	84.6	-	-
∠H-Nb-C	-	-	27.9	-	-	-	-	41.9	-	-	-	-	43.8	-	-
∠O-Nb-O	116.3	121.5	116.8	120.2	117.2	105.6	117.2	106.6	111.7	108.9	102.7	115.8	100.7	104.0	102.4

In the optimization process of oxidative addition all weakly bound MP complexes go to an η^3 -like conformation, with the niobium center directly oriented to the hydrogen atoms of methane. All MP structures in which the oxygen atom was initially directed to the hydrogen atoms of methane converged also to the same η^3 -model conformation. The TS structures of the niobium monoxides were stabilized as a *cis* conformation relative to the hydrogen atoms of the Nb-H' and C-H chemical bonds, whereas a *trans* structure was computed for all TS complexes of the dioxide series. On the other hand, all monoxide and dioxide PC structures were found as a *cis* conformation. The optimized TS and PC structures involving niobium dioxides show a C_s symmetry.

As shown in Table S2.1, the calculated Nb-C bond lengths in TS structures vary smoothly from 2.636 Å in the neutral monoxide complex to 2.441 Å in the doubly charged monoxide species, thus showing a variation of about 0.2 Å. A wide variation of 0.6 Å was computed for this bond length in the dioxide series. A small decrease of 0.13 Å is observed in the Nb-C bond lengths of the PC monoxide complexes. In contrast, the Nb-C bond lengths of the PC dioxide complexes significantly increase going from 2.163 Å in the neutral species up to 2.554 Å in the doubly charged complexes. The results of the Nb-C chemical bonds in the PC complexes show to be smaller in monoxide than in dioxide series, thus indicating thermodynamically more stable complexes in the former series. Another important geometrical difference in the Table S1. 1 is related to the Nb-O bond lengths, which decrease as the charge number increases, whereas a successive increase can be observed in this parameter as going from isolated oxides (Table S1.1) to monoxide and dioxide complexes. Considering the computed bond angles, a pronounced decrease is observed in the \angle C-Nb-O angle of all complexes along the monoxide and dioxide series. The widest variation is observed for the MP monoxide structures, whose values vary from 175.3 to 111.5 degrees, whereas a smaller variation of 5.1 degrees is

observed for this angle in the TS dioxide complexes. A notable difference can be observed for $\angle C-Nb-O$ as it goes along the analogous MP, TS to PC species. The largest decrease is observed in the neutral monoxide complexes, with the values of 175.3 degrees for MP, 157.6 degrees for TS and 108.9 degrees for PC structure.

With regard to table S1.2, we can see that the computed Nb-C and Nb-O bond lengths of TS2 structures show a decreasing variation of 2.373 and 1.797 Å (in NbO) to 2.184 and 1.747 (NbO²⁺), respectively. Slightly smaller values of around 0.02 Å are calculated for the Nb-C chemical bonds of the analogous dioxide systems, whereas the Nb-O bond lengths of these complexes are larger in a same extension. The computed $\angle Nb-O-C$ and $\angle H-Nb-C$ bond angles are very close in the analogous niobium monoxide and dioxide TS2 species, with values increasing from 78.1 and 39.1 degrees in the NbO up to 86.5 and 45.8 degrees in NbO²⁺, respectively. The main changes between TS2 and PC2 structures are the increase of Nb-O bond lengths by an average value of 0.05 Å and the decrease of O-H and Nb-C bond lengths by average values of 0.3 and 0.2 Å, respectively. Another notable difference is the increased $\angle O-Nb-C$ bond angle, which goes from average values of 90 to 170 degrees in the niobium monoxides and dioxides.

Table S2. III The B3LYP AIM parameters, electron density ($\rho(r)$), laplacian ($\nabla^2(r)$), total electron energy density ($H(r)$), kinetic electron energy density ($G(r)$), and potential electron energy density ($V(r)$) for bcp of the Nb-C and Nb-H chemical bonds of the lowest-energy TS2 and PC2 niobium complexes in the hydrogen abstraction mechanism.*

Oxides	Species	$\rho(r)$ (a.u)	$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)	Gr (a.u)	V (r) (a.u)	H(r) (a.u)
Nb-C						
NbO	TS	0.0333	0.07682	0.02071	-0.02221	-0.00550
	PC	0.1239	0.12120	0.08881	-0.14732	-0.05851
NbO ⁺	TS	0.0365	0.10550	0.03147	-0.03115	0.00332
	PC	0.1524	0.14972	0.10251	-0.19509	-0.04258
NbO ²⁺	TS	0.0448	0.12372	0.02372	-0.02927	-0.00155
	PC	0.1719	0.16454	0.11590	-0.20316	-0.03726
NbO ₂	TS	0.0423	0.13314	0.04796	-0.06263	-0.01467
	PC	0.1352	0.13231	0.02987	-0.05017	-0.02030
NbO ₂ ⁺	TS	0.0441	0.07552	0.02214	-0.02550	-0.00336
	PC	0.1419	0.13875	0.02544	-0.02944	-0.00400
NbO ₂ ²⁺	TS	0.0526	0.06368	0.01781	-0.01970	-0.00189
	PC	0.1701	0.15043	0.02380	-0.02638	-0.00258
Nb-H						
NbO	TS	0.1135	0.04254	0.07048	-0.13031	-0.05983
	PC	0.1206	0.11415	0.06642	-0.13280	-0.06638

NbO ⁺	TS	0.1257	0.04455	0.07233	-0.13593	-0.04360
	PC	0.1339	0.12508	0.05808	-0.13228	-0.05420
NbO ²⁺	TS	0.1405	0.13224	0.04203	-0.11712	-0.03509
	PC	0.1570	0.13225	0.04201	-0.11459	-0.04258
NbO ₂	TS	0.1163	0.02809	0.06031	-0.11361	-0.06330
	PC	0.1181	0.10956	0.07624	-0.30628	-0.23004
NbO ₂ ⁺	TS	0.1455	0.03408	0.05368	-0.09888	-0.04520
	PC	0.1351	0.11048	0.05118	-0.10428	-0.05310
NbO ₂ ²⁺	TS	0.1556	0.00780	0.04779	-0.01970	-0.02809
	PC	0.1585	0.12564	0.04286	-0.08108	-0.03823

* Computed results were performed using AIM program.

REFERENCES

- [1] E. McFarland, *Science* 338 (2012) 340.
- [2] R.L. Lieberman, A.C. Rosenzweig, *Nature* 434 (2005) 177.
- [3] S.J. Lee, M.S. McCormick, S. Lippard, *J. Nat.* 494 (2013) 380.
- [4] M.A. Culpepper, A.C. Rosenzweig, *Crit. Rev. Bio. Mol. Bio.* 47 (2012) 483.
- [5] R. Balasubramanian, S.M. Smith, S. Rawat, L.A. Yatsunyk, T.L. Stemmler, A.C. Rosenzweig, *Nature* 465 (2010) 115.
- [6] M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6095.
- [7] A.M.C. Wittborn, M. Costas, M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 4318.
- [8] k. J. de Almeida, A. Cesar, *organometallics* 25 (2006) 3407.
- [9] A.W. Pierpont, T.R. Cundari, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 2038.
- [10] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1433;
- b) D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrusak, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1215;
- c) M.F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2033;

- d) J. Roithova, D. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 5705;
- e) D. Schröder, J. Roithova, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* 254 (2009) 197;
- f) Y.-M. Chen, D.E. Clemmer, P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7815.
- [11] Reviews. (a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1973;
- (b) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Struct. Bond.* 97 (2000) 91.
- [12] Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12317.
- [13] Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 5872.
- [14] R.L. Hettich, B.S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3543.
- [15] J. Roithova, D. Schröder, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1170.
- [16] X.X. Chen, B. Xie, Y.C. Wang, *Comp. Theo. Chem.* 1054 (2015) 63.
- [17] N. Ichikuni, M. Shirai, I. Iwasawa, *Cat. Today* 28 (1996) 49.
- [18] J.N. Harvey, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spec.* 182 (1999) 85.
- [19] K.A. Zemski, D.R. Justes, R.C. Bell, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 4410.

- [20] G. Wang, S. Lai, M. Chen, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 9514.
- [21] G. Wang, M. Chen, S. Lai, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 1925.
- [22] M.D. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4229.
- [23] Q. Li, Y. Qiu, X. Chen, W.H.E. Schwarz, S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 6833.
- [24] K.J. de Almeida, T.C. Ramalho, J.L. Neto, R.T. Santiago, V.C. Felicissimo, H.A. Duarte, *Organometallics* 32 (2013) 989.
- [25] a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098;
- b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* 37B (1988) 785.
- [27] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [28] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.
- [29] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2990.
- [30] a) R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650;

- b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V. Shcleyer, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 294;
- c) J.P. Blaudeau, M.P. McGrath, L.A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 5016.
- [31] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5968.
- [32] S. Sakaki, *Top. Organomet. Chem.* 12 (2005) 31.
- [33] a) D. Shröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 139;
- b) P.B. Armentrout, J.L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 315.
- [34] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R.; Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [35] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9783.

[36] a) G. TE Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C.F. Guerra, S.J.A. Van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* 22 (2001) 931;

b) C.F. Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391;

c) E.J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Berces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev. ADF2012.01, SCM: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

[37] M.K. Harbola, K.D. Sen, *J. Phys. Chem. B* 35 (2002) 4711.

[38] (a) A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736;

(b) A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735e746.

[39] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.

[40] a) C.H. Suresh, N. Koga, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1573;

b) Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6908;

- c) C.H. Suresh, P.K. Sajith, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 8085.
- [41] R.R. da Silva, T.C. Ramalho, J.M. Santos, J.D. Figueroa-Villar, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 1031.
- [42] H.P. Look, B. Simard, S. Wallin, C. Linton, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 8980.
- [43] J.M. Dyke, A.M. Ellis, M. Feher, A. Morris, A.J. Paul, J.C.H. Stenvens, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 83 (1987) 1555.
- [44] M.R. Sievers, Y.M. Chen, P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6322.
- [45] IEs determined with photoelectron spectroscopy. Data extracted from the NIST chemistry webbook, see: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [46] R.H. Crabtree, *Chem. Rev.* 95 (1995) 987.
- [47] E.S. Xavier, H.A. Duarte, *J. Chem. Phys.* 95 (2003) 164.
- [48] H.A. Duarte, S. Carvalho, E.B. Paniago, *J. Inorg. Biochem.* 72 (1998) 26.
- [49] P.R. Orates de Montellano (Ed.), *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, second ed., Plenum, New York, 1995.
- [50] M. Sone, M.P. Roach, E.D. Coulter, J.H. Dawson, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2841.
- [51] K. Yoshizawa, *Coord. Chem. Rev.* 226 (2002) 251.

- [52] R. Waterman, *Organometallics* 32 (2013) 7249.
- [53] N. Dietl, C. van der Lind, M. Schlangen, M.K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int.* 50 (2011) 4966.
- [54] Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1160.
- [55] J.S. Figueroa, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4020.
- [56] D.J. Mindiola, C.C. Cummins, *Organometallics* 20 (2001) 3626.
- [57] J.S. Figueroa, N.A. Piro, D.J. Mindiola, M.G. Fickes, C.C. Cummins, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1160.
- [58] D.J. Cole-Hamilton, P.W.N.M. van Leeuwen, *Alkane C-H Activation by Singlet Metal Catalysis*, 2012, p. 58. New York, London.
- [59] J. Oxgaard, R.P. Muller, W.A. Goddard, R.A. Periana, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 352.
- [60] D. Balcells, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* 110 (1997) 749.
- [61] J.M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 441.
- [62] T.R. Cundari, T.V. Grimes, T.B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13172.
- [63] a) M.L. Neidig, A. Decker, O.W. Choroba, F. Huang, M. Kavana, G.R. Moran, J.B. Spencer, E.I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103 (2006) 12966;

- b) J.S. Woertink, P.J. Smeets, M.H. Groothaert, M.A. Vance, B.F. Sels, R.A. Schoonheydt, E.I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106 (2009) 18908;
- c) S. Ye, F. Neese, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 13 (2009) 89.
- [64] E. Di Santo, M. Santos, M.C. Michelini, J. Mar-Axalo, N. Russo, J.K. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1955.
- [65] Y. Jin, Y. Wang, Z. Geng, H. Wang, Y. Gan, *J. Organomet. Chem.* 196e (2012) 201.
- [66] K.J. de Almeida, H.A. Duarte, *Organometallics*. 28 (2009) 3203.
- [67] a) R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7314;
- b) R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10391;
- c) M. Palusiak, T.M. Krygowski, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 7996;
- d) W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10050;
- e) C.H. Suresh, G. Frenking, *Organometallics* 29 (2010) 4766.
- [68] K.N. Houk, *Acc. Chem. Res.* 75 (1975) 361.
- [69] K. Fukui, *Angew. Chem. Int. Ed.* 21 (1982) 801.
- [70] F.L. Porta, T.C. Ramalho, R.T. Santiago, M.P. Freitas, E.F.F. Da Cunha, *Int. J. Quant. Chem.* 111 (2011) 4505.

[71] D. Henrique, T.C. Ramalho, *Molec. Simul.* 35 (2009) 1269.

[72] F.L. Porta, T.C. Ramalho, R.T. Santiago, M.V. Rocha, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 824.

ARTIGO 2 - METHANE ACTIVATION BY IRON OXIDES FeO_m^{n+} (N = 0, 1, 2; M=1, 2): REACTIVITY, GEOMETRIC AND ELECTRONIC PROPERTIES

(VERSÃO PRELIMINAR)

Artigo submetido na revista International Journal of Quantum Chemistry.

Telles Cardoso Silva^a, Maíra dos Santos Pires^a, Alexandre Alves de Castro^a,
Katia Júlia de Almeida^a, Elaine F. F. da Cunha^a, Teodorico C. Ramalho^a

^aDepartment of Chemistry, Universidade Federal de Lavras, CEP 37200-000,
Lavras, MG, Brazil

ABSTRACT

The need for renewal of existing energy resources and more efficient and less harmful use of environmentally have provided a great deal of interest in studies of methane conversion processes, the main constituent of natural gas to liquid fuels. Processes in gas phase have been extensively studied by experimenters and theoretical due to the fact that these reactions are considered prototypes of more complex reactions, including those found in biological medium. In this aspect, B3LYP, CCSD(t) and ZORA-B3LYP calculations were used to study mechanisms and chemical reactivity involved in the methane C-H bond activation toward FeO_m^{n+} ($m = 1, 2$; $n = 0, 1, 2$) series. The main results indicate that, in accordance with previous experimental findings, only FeO^+ monoxide is kinetically and thermodynamically feasible through hydrogen abstraction mechanism. In these reactions, a known mechanism described as "Oxidative Hydrogen Migration (ohm)" was found to be more stable for the iron-oxo species with single charge, while the oxidative insertion mechanism preferably takes place with the monoxides in relation to dioxides. The overall results indicate better thermodynamic and kinetic conditions for all iron monoxide than for iron dioxides. The best theoretical predictions were computed for FeO^+ . Among the investigated oxides, FeO^+ showed better performance in the methane activation process.

1 INTRODUCTION

The growing concern for world oil demand combined with the several environmental issues has motivated great interest in researchers for alternative energy resources.^{1, 2} The current investigations in this field have prompted worldwide efforts and an interesting and viable choice has been natural gas, due to huge number of available natural gas reserves. Furthermore, natural gas, whose methane is its main constituent (> 90%), has low contaminant levels (high purity), and is, therefore considered as a clean fuel.³ Nevertheless, the effective use in large-scale of this resource is only possible by its conversion in liquid fuels since most of the natural gas reserves are located in remote areas, where transportation and storage become inconvenient and uneconomical. Motivated by this fact, the development of effective and selective catalysts for

the oxidation of methane has become the central focus of several experimental and theoretical studies.⁴

Methane is, however, highly inert due not only to the great strength of its C-H bonds, but also due to its low polarizability coupled with high energy gap between HOMO and LUMO orbitals.⁵⁻⁷ Gas-phase reaction studies involving hydrocarbons and transition metals (TM) species have provided a wealth of knowledge about the intrinsic interactions between the active site of catalysts and organic substrates and also,⁸ the TM oxides have an important role, since these simple molecular systems are used as prototypes of enzymes, where the direct conversion of methane to methanol takes place on physiological conditions.^{3-6, 9-15} A deeper understanding of the reaction mechanisms on a molecular level is needed, thus allowing the development of tailored catalysts capable of selective functionalization of the C-H and C-C bonds.⁴

The gas-phase reactions of FeO^+ and CH_4 have been widely studied by both experimental and theoretical investigations.^{8-10, 16-22} One of the first studies involving TM oxides and methane was in mid-1990, Schroder and Schwarz reported on their work, under thermal conditions, that the methane-to-methanol conversion takes place by FeO^+ ions.^{9, 23-24} These studies experimental, it was found that in the first TM oxide series ScO^+ , TiO^+ , VO^+ , and CoO^+ , do not react to methane, whereas MnO^+ , FeO^+ , NiO^+ and Cu^+ are able to convert methane to methanol. In particular, it was found that FeO^+ can react with several organic substrates, including molecular hydrogen, methane and benzene.²⁰ Subsequent to these studies, the results theoretical of the Shiota research group using DFT calculations for the analysis potential energy of the FeO^+ with methane coincided with earlier experimental analysis.¹⁸ In the theoretical works by Fiedler et al and Shaik et al. it was indicated that more than one state should be involved in the methane-to-methanol conversion, causing a reverse rotation, which occurs at the crossing region of two ground-state potential energy

surfaces, leading to a decrease of the main activation barrier, thus increasing the process efficiency. In the work by Schroder, Schwarz and co-workers, it was observed the occurrence of methane reaction by iron oxide ions under ion-cyclotron-resonance conditions.^{25, 26, 22}

The reaction mechanism of methane with neutral iron oxides in the gas phase has also been theoretically and experimentally investigated by Guanjun et al using spectroscopy insulation array of infrared absorption study and DFT calculations of the characterization of products the reaction.²¹ In this study, the results showed that no spin crossing occurred for FeO reactions, which is quite different from the $MO^+ + CH_4$ and also FeO states quintet is more stable for the mechanism studied.²²

In the present work, the main goals were to perform a detailed investigation on the $CH_4 + FeO_m^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$; $m = 1, 2$) reactions by using relativistic and nonrelativistic quantum calculations, varying the charge on the metal center and the number of the coordinated oxo ligands. Additionally, to verify the chemical reactivity trends of iron oxides, observing the electronic and structural parameters which can be correlated. This kind of analyses can provide deep insights about mechanistic aspects, catalytic behavior and the chemistry of iron oxides, which can't easily accessible to experimentalists, providing rich interpretations and conclusions about the experimental findings.^{10, 27}

2 METHODS

Unrestricted calculations were performed to investigate the geometries and electronic properties of iron oxides: (FeO_m^{n+} , $n = 0, 1, 2$ and $m = 1, 2$) and their molecular complexes involved in the $CH_4 + FeO_m^{n+}$ ($n = 1, 2$, $m = 0, 1, 2$) reactions. All electronic states of neutral bare Fe (singlet, triplet and quintet), charged Fe^+ (doublet, quartet and sextet) and Fe^{2+} (singlet, triplet, quintet) ions

were considered in order to accurately compute the energy differences between different spin metal potential energy surfaces (PES). Furthermore, this kind of calculation allows us to determine possible spin-crossings involved in the investigated reaction pathways, a characteristic commonly referred to two-state reactivity and often found in mechanisms involving TM species.^{6, 10, 16, 26}

Firstly, different calculations were used to perform geometry optimization and frequency analysis of the isolated iron oxides. In this task, Density Functional Theory (DFT) calculations were done with the hybrid B3LYP functional [28]. Second order Møller–Plesset perturbation (MP2) and Coupled-Cluster (CCSD (T)) calculations were also employed.^{29-31, 32} All these gas-phase calculations were performed in Gaussian program.³³ For the iron atom, the WACHTERS-F atomic basis set was used while the extended polarized 6-311++ (d,p) basis sets were directly employed for the remaining atoms.^{34, 35} The B3LYP/ WACHTERS-F level of theory has been successfully employed in the previous investigation of the $\text{FeO}^+ + \text{CH}_4$ reaction.^{16, 34, 35} Due to this B3LYP/ WACHTERS-F calculations were used for the optimization process of the investigated molecular systems, while single-point CCSD (T) calculations were performed to ensure the high quality of energy differences, for which the zero-order energy corrections were also taken into account.

No symmetry restriction and ultrafine grid were imposed during DFT geometry optimization. The vibrational analysis was performed to determine the character (minimum point or saddle) of all stationary points. In addition, relativistic corrections were included by zero-order normal approximation (ZORA) as implemented in ADF2009 software package.³⁶ Both scalar and spin-orbit (SO-ZORA) relativistic corrections were taken into account in the single-point DFT calculations.³⁷ The applied functional in these calculations were OPBE, gradient generalized approximation (GGA), and B3LYP functional.^{28, 38,}

³⁹ The atomic basis sets employed in these calculation were the Slater- type polarized quadruple-zeta (QZ4P) for the iron and the other atoms.

Calculations based on the analysis of natural bonding orbital (NBO) were used in order to get insights on the participation of atomic orbitals of metal in the chemical bonds of the iron species. In addition, the bonding analyses and excited states populations involved in chemical bonds were obtained from analyzes of natural orbital. These results can provide important information about the covalent or ionic character of bonds, as well as the participation of the d and f-orbitals in the formation of chemical bonds of molecular systems investigated. Finally, the topological properties of the electron density in chemical interactions were performed with the atoms into molecules (AIM), based on the Bader theory as implemented in the program AIM2000.⁴⁰ The AIM parameters located in the critical points of the bonds (BCP) are useful tools for characterizing chemical bonds. However, these properties can be used to correlate the reactivity of the inert methane in relation to iron oxides. Another calculation in this way is Frontier Molecular Orbital effective (FERMO) calculations which was introduced by Silva and coworkers, and provides new clues to the reaction mechanisms investigated.²⁸

3 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Oxide results

The computational parameters of the theoretical and experimental geometry for the most stable iron oxides are shown in table 1.^{41,22}

Table 1 The optimized bond lengths, bond angles, vibrational frequencies and ionization potential of iron oxides.

Species	Method	R(Fe-O) (Å)	V Fe-O (cm ⁻¹)	Energia do ponto-zero (Hartree)
FeO [5]	B3LYP/ Wachters(F)	1.614	888.2	-1338.89
	CCSD(T)/ Wachters(F)	1.617	910.5	-1337.60
	MP2/ Wachters(F)	1.612	890.5	-1337.56
	ZORA/ OPBE	1.615	919.1	-0.4338
	ZORA-SO/OPBE	1.623	918.6	-0.4768
	ZORA/B3LYP	1.621		-0.5970
	Exp*	1.630	838.4	-
FeO ⁺ [6]	B3LYP/ Wachters(F)	1.642	813.4	-1338.56
	CCSD(T)/ Wachters(F)	1.638	900.4	-1337.31
	MP2/ Wachters(F)	1.624	858.9	-1337.29
	ZORA/ OPBE	1.641	900.5	-0.1291
	ZORA-SO/OPBE	1.600	900.0	-0.1058
	ZORA/B3LYP	1.630		-0.322
	Exp*	1.638	-	-
FeO ²⁺ [5]	B3LYP/ Wachters(F)	1.605	900.5	-1337.87
	CCSD(T)/ Wachters(F)	1.590	915.6	-1336.58
	MP2/ Wachters(F)	1.584	919.4	-1336.56
	ZORA/ OPBE	1.571	917.1	-0.5321
	ZORA-SO/OPBE	1.582	915.4	-0.4986
	ZORA/B3LYP	1.601		-0.3674
	Exp*	1.590	-	-
FeO ₂ [3]	B3LYP/ Wachters(F)	1.610	910.30	-1414.10
	CCSD(T)/ Wachters(F)	1.641	914.10	-1412.59
	MP2/ Wachters(F)	1.732	920.82	-1412.57
	ZORA/ OPBE	1.645	917.80	-0.7058
	ZORA-SO/OPBE	1.697	925.75	-0.6895
	ZORA/B3LYP	1.610	-	-0.887
	Exp*	-	-	-
FeO ₂ ⁺ [2]	B3LYP/ Wachters(F)	1.561	1024.52	-1413.69
	CCSD(T)/ Wachters(F)	1.575	1035.8	-1412.42
	MP2/ Wachters(F)	1.572	1040.31	-1412.29
	ZORA/ OPBE	1.535	1050.8	-0.3383
	ZORA-SO/OPBE	1.542	1041.9	-0.3093
	ZORA/B3LYP	1.560		-0.3569
	Exp*			
FeO ₂ ²⁺ [3]	B3LYP/ Wachters(F)	1.62	849.32	-1412.93

CCSD(T)/ Wachters(F)	1.622	841.42	-1411.51
MP2/ Wachters(F)	1.630	851.35	-1411.51
ZORA/ OPBE	1.552	852.59	-0.3451
ZORA-SO/OPBE	1.590	855.78	-0.3215
ZORA/B3LYP	1.600		-0.2211
Exp*			

*41, 22.

All obtained B3LYP, MP2, CCSD (T), ZORA/OPBE, ZORA-SO/OPBE, ZORA / B3LYP results for geometric, frequency and energy parameters were displayed in Table I. The use of these approaches was conducted to evaluate the performance of different methodologies in order to analyze the geometrical and electronic properties of iron species under investigation. As can be seen, the all obtained values show a little difference as different methodologies are considered. Overall, MP2 calculations underestimate of the computed bond lengths by less than 0.01 Å, while the ZORA relativistic results trend to overestimated the Fe-O bond lengths of iron oxides. In the iron monoxide series, the computed Fe-O and Fe-O²⁺ bond lengths are shorter than that observed Fe-O⁺ oxide, independent on the employed methodology. An opposite trend is observed in the iron dioxide series, where the Fe-O bond lengths of FeO₂ and FeO₂²⁺ are longer than that found for Fe – O₂⁺ by around 0.1 Å. A reason for these results could be due to the decrease of electrons on the d-orbitals as the charge on metal center increases. Considering the monoxide series, the ground sextet state of FeO⁺, shows three and two unpaired electrons occupying three bonding and two anti-bonding orbitals, respectively. On the other hand, on the ground quintet states of FeO and FeO²⁺, the anti-bonding orbitals loose one unpaired electron, thus favoring the decrease of their bond lengths.

The striking result is that B3LYP and CCSD (T) Fe-O bond lengths of iron oxides show really small variations relative to their values, showing a very

good agreement with the available experimental data. Comparing B3LYP with CCSD (T) results of the iron monoxides, there is a variation of about 0.003 Å, for FeO, of 0.004 Å for FeO⁺ and of 0.015 Å for FeO²⁺. We can, therefore conclude that, in fact, the B3LYP method correctly reproduces the geometrical properties of the iron oxides.

The vibrational frequency results shown in table 1 indicate that the values for the single charged monoxide are smaller than those computed for the neutral and double charged monoxide species, whereas a variation of values vibrational frequencies is observed along dioxide series. It is worth noting that the computed frequency values of dioxides are significantly higher than those computed for monoxide series. These results suggest that stronger chemical bonds should be observed in dioxide than in monoxide series. The CCSD (T) vibrational frequency of FeO is 910.5 cm⁻¹ and is in a very good agreement to the experimental date of 838.4 cm⁻¹. In general, the results show the B3LYP values are as good as the CCSD (T) data, thus indicating that indeed B3LYP calculations can be safely used to evaluate the geometry of all the molecular reaction systems under investigation. Finally, considering relativistic effects, we can realize that according to table 1, the B3LYP/ZORA and ZORA-SO calculations show results quite close to each other, showing a rather smaller difference with CCSD (T) bond and frequency results, i.e. less than 3%.

3.1.1 NBO Analysis

NBO results are shown in Table 2, where the computed values are presented relative to the natural charge and electronic configuration for the most stable ground state iron oxides. In essence, the NBO results can be described as molecular orbitals are localized in the chemical bonds. This concept of natural orbitals is used to distribute electrons from atomic to molecular orbitals, in order

to describe atomic charges and molecular bonds from the electron density involved among atoms.

As it can be seen in table 2, the natural charge on the iron centers increase along of the iron monoxide and dioxide series, whereas negative values are shown for oxygen becoming less negative along this iron series with the smallest value of -0.863 a.u. calculated for the neutral iron monoxide. It is important to note that the addition of the second oxo ligand in dioxides is followed by the significant increase of the natural charge on the metal center. Comparing FeO and FeO₂, there is an increase of 0.158 a.u. This feature may, therefore, indicate that a positive electron inductor effect of the oxo-ligand on the metal center.

Table 2 The Natural Bond Orbital Analyses for the Iron Oxides at the B3LYP/Wachters (F) level of theory.*

Species	Natural Charge		Natural Electron Configuration							
	Fe	O	Fe		O					
FeO [5]	0.863	-0.863	4s ^{0.47}	3d ^{6.55}	4p ^{0.12}	4d ^{0.01}	2s ^{1.942}	2p ^{4.91}	3p ^{0.01}	
FeO ⁺ [6]	1.476	-0.476	4s ^{0.21}	3d ^{6.25}	4p ^{0.05}	4d ^{0.01}	2s ^{1.96}	2p ^{4.50}	3p ^{0.01}	
FeO ²⁺ [5]	1.992	0.007	4s ^{0.10}	3d ^{5.87}	4p ^{0.03}	4d ^{0.01}	2s ^{1.97}	2p ^{4.01}		
	Fe	O	O							
FeO ₂ [3]	1.021	-0.515	-0.515	4s ^(0.32)	3d ^(6.35)	4p ^(0.31)	4d ^(0.01)	4d ^(0.01)	2s ^(1.90)	2p ^(4.60)
FeO ₂ ⁺ [2]	1.296	-0.148	-0.148	4s ^(0.04)	3d ^(6.33)	4p ^(0.33)	4d ^(0.01)	2s ^(1.92)	2p ^(4.22)	
FeO ₂ ²⁺ [3]	1.707	-0.146	-0.146	4s ^(0.21)	3d ^(5.91)	4p ^(0.17)	4d ^(0.01)	2s ^(1.95)	2p ^(2.89)	

* All natural charge values are in a.u.

Regarding the natural metal atomic configuration for the chemical bonds along of iron oxide series, the results in table 2 indicate less involvement of the atomic metal 4s and 4d orbitals and a greater contribution to the 3d atomic orbitals in chemical bonds, with 3d values varying from 6.55 to 5.87 along iron oxide series. In relation to the oxygen, there is a variation in the participation of 2p atomic orbital from 4.91 to 4.01, and an increase in participation of the 2s orbital from 1.948 to 1.97 in the iron oxides series.

3.1.2 AIM Analysis

The AIM calculations are very important in attempting to understand the nature of the chemical bond (for example, if the binding is covalent, non-covalent or partially covalent). From these calculations, it is possible to characterize hydrogen bonds among the atoms involved and to investigate the orbital participation in these interactions with their respective energy values. In table III are collected the AIM parameters computed in the bond critical points (BCP) of the Fe-O chemical bonds of the iron oxides.

According to the results shown in table III, the computed $p(r)$ values range from 0.2284 to 0.2414 au along the iron monoxide series and from 0.2310 to 0.2687 au for iron dioxides. These results indicate stronger chemical bonds are found in the iron dioxide than monoxide series. This is due to the fact the $p(r)$ parameter has been associated to the strength of chemical bonds. Therefore, these $p(r)$ results indicate that the increase of the oxo ligands increase the strengths of Fe-O chemical bonds in the iron oxides, thus confirming our previous interpretation of the geometrical parameters of the oxides, in which indicate the stronger Fe-O chemical bonds are found in the iron dioxide than monoxide series.

Table 3 The AIM B3LYP/ Wachters(F) parameters, electron density ($\rho(r)$), Laplacian ($\nabla^2\rho(r)$), total electron energy density ($H(r)$), kinetic electron energy density ($G(r)$), and potential electron energy density ($V(r)$) for bcp of the Fe-O chemical bonds of the ground-state iron oxides.**

Species	$\rho(r)$ (a.u)	$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)	$G(r)$ (a.u)	$V(r)$ (a.u)	$-G/V$	$H(r)$
FeO	+0.2284	+0.9543	+0.3647	-0.4909	0.7429	-0.1262
FeO ⁺	+0.2144	+1.0939	+0.3831	-0.4928	0.7774	-0.1097
FeO ²⁺	+0.2414	+1.2669	+0.4569	-0.5971	0.7652	-0.1402
FeO ₂	+0.2310	+1.3046	+0.4544	-0.5826	0.7429	-0.1282
FeO ₂ ⁺	+0.2233	+1.2972	+0.5006	-0.6770	0.7394	-0.1764
FeO ₂ ²⁺	+0.2687	+1.0376	+0.3241	-0.3888	0.8335	-0.1847

**Computed results were performed using AIM program.

The computed Laplacian $\nabla^2\rho(r)$ results are all positive, increasing along monoxide series and decreasing along dioxide series. Positive values of this property have been related to the ionic character of the investigated chemical bonds. To confirm this feature, we have to analyze other parameters such as: $-G/V$ (which are all > 0); $H(r)$ (which are all negative). From these results, it can be concluded that the Fe-O chemical bonds have a partial ionic and covalent character.

3.1.3 FERMO Analysis

It is well-known that the HOMO-LUMO approach can fail to rationalize the reactivity of some systems.⁴² In order to overcome the limitations of the HOMO-LUMO approach, the concept of Molecular Orbital effective for the reaction has been recently introduced.²⁸ The new vision to reaction mechanisms can come from MOs that govern the chemical reaction given, i.e., the FERMO orbital of the reaction under investigation.²⁸ The FERMO concept comes from a dose of intuition, as well as the criteria for the composition and location to properly determine the molecular orbital reagent. The contribution of an atom of

an MO is calculated as the sum of the square of the expansion coefficients of the atomic orbitals centered on this atom. Thus, the FERMO for a reaction system in particular should be the MO which has the highest contribution of that particular site. Figure 1 shows the FERMO of the iron oxides. However, some restrictions could be imposed by MO ways. It should also be kept in mind, however, that these analysis, both HF and Kohn-Sham orbitals lead to the same conclusions about the chemical reactivity.

We can realize that, according to Figure 1, it shows the different ways of molecular orbitals of a molecule borders, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). In the figure, the red color represents the positive portion of the HOMO and LUMO orbitals and the green part is the negative portion of their orbitals.

We note that the LUMO frontier orbital consists of large orbital contribution of the metal d. With regard to the HOMO, the largest contributions are related to the p orbitals of oxygen atoms.

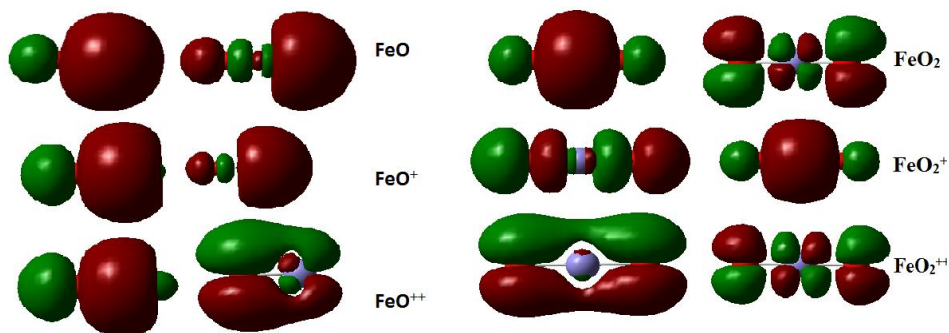


Figure 1 The computed B3LYP FERMO orbitals for iron oxides.

3.2 Methane C-H bond activation process.

Two known reaction mechanisms for the alkane C-H bond activation are the hydrogen abstraction and oxidative addition. In the first one, two different pathways can be followed by the metal oxide, forming a direct hydrogen abstraction transition state (TS) and four-centered hydrogen abstraction TS. In oxidative addition, a three centers TS is formed. A more detailed description of these mechanism has been done in our previous work of niobium.⁴³ It is important to note that in the previous theoretical studies of iron oxides and methane only four-centered hydrogen abstraction pathway has been considered.

The complexes involved in methane activation mechanisms are the molecular precursor (MP) structure, which is a weakly bound complex formed in the initial channel of reactions under investigation. All the possible η^1 , η^2 and η^3 molecular interactions of H atom with iron center were considered in investigated reaction mechanisms. Also, all these options with one oxygen atom of the oxo ligands initially directed to the respective methane hydrogen atom were taken into account in calculations. After MP structures, the respective transition state (TS) complexes are formed followed by the first intermediate product complex (PC).

3. 2. 1 Oxidative insertion mechanism

Figure 2 reports the B3LYP optimized monoxide and dioxide structures for MP, TS, and PC complexes species, which are involved in methane activation process via oxidative addition pathway. As can be seen, all MP weakly bound complexes show a preferred η^3 -like conformation, as being the most stable localized structure. On the other hand, the TS structures of iron monoxides after optimization showed a *cis* conformation, which is stabilized in

relation to Fe-H and C-H chemical bonds. For the dioxides, the preferred TS structure was found to be *trans*, whereas all PC structures converged to a *cis* conformation for the iron oxides

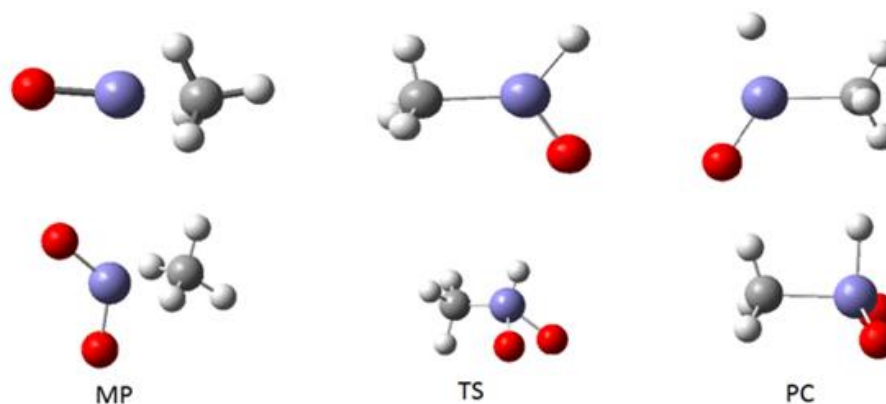


Figure 2 The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy metal spin state MP, TS and PC complexes in the oxidative insertion pathway.

In table 4, the main optimized B3LYP bond lengths and bond angles for the iron oxide complexes are reported.

Based on these results, we can observe a decreasing trend in the Fe-O bond lengths of the MP complexes along the iron monoxide and dioxide series, with an exception observed in FeO^+ , for which an increased Fe-O bond length is observed in comparison to that computed for FeO monoxide. A comparison between Fe-O bond lengths of the isolated species with those computed for the corresponding MP monoxide and dioxide complexes shows an average variation of 0.17\AA as going from monoxides to dioxides. In the case of TS complexes, a decrease of the Fe-O bond lengths occurs along both iron oxide series.

Analyzing the computed Fe-C bond lengths, the results indicate a decrease of these values along the MP and PC monoxide and dioxide series,

whereas an increased behavior can be observed in the obtained results for TS. In fact, the variation for MP and PC is of 2.491 to 2.099 and 1.945 to 1.766 Å in monoxide series, while the values of 2.237 to 2.082 and 3.227 to 3.131 can be observed in dioxides series, respectively. Comparing Fe - C distances of the MP monoxide and dioxide complexes, we can note that these distances are smaller in dioxide than monoxide series. This feature suggests, therefore, that the presence of two oxo ligands favors the electrostatic interactions between the metal center and methane in the beginning of the reaction channel. This trend was also observed in Fe-C bond lengths of TS complexes. However, a strong and contrary tendency is observed for the PC Fe-C and Fe-H' lengths, with an increasing more than 1 Å, when it goes from monoxide to dioxide series. These results indicate, therefore, that the increase of oxo-ligands coordinated to the metal center should weaker both Fe-C and Fe-H' chemical bonds.

Table 4 The B3LYP / Wachters (F) geometrical parameters for the lowest spin state of the iron complexes via the oxidative addition pathway mechanism. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.

Parameter	FeO			FeO ⁺			FeO ²⁺		
	MP (5)	TS (5)	PC (5)	MP (6)	TS (6)	PC (6)	MP (5)	TS (5)	PC (3)
Fe-C	2.491	1.987	1.945	2.285	2.286	1.894	2.099	2.528	1.766
Fe-O	1.622	1.644	1.556	1.638	1.639	1.565	1.586	1.565	1.683
Fe-H'	2.124	1.585	1.548	2.127	1.886	1.511	2.512	1.558	1.556
<C-Fe-O	176.7	154.2	120.9	174.8	123.3	125.1	173.1	118.5	118.8
<C-Fe-H'	26.23	98.9	125.7	28.93	99.8	125.7	31.40	110.3	130.7
Parameter	FeO ₂			FeO ₂ ⁺			FeO ₂ ²⁺		
	MP (3)	TS (3)	PC (3)	MP (2)	TS (2)	PC (2)	MP (3)	TS (3)	PC (3)
Fe-C	2.237	1.978	3.227	2.185	2.043	3.182	2.082	2.111	3.131
Fe-O	1.794	1.576	1.625	1.592	1.555	1.644	1.533	1.534	1.882
Fe-H'	1.511	2.983	2.683	2.523	2.922	2.632	1.593	2.532	2.163
<C-Fe-O	116.7	113.7	164.59	125.2	109.4	166.9	114.6	101.87	166.4
<C-Fe-H	17.74	91.93	23.5	18.2	74.20	24.7	30.5	92.56	24.5

Considering $\angle\text{C-Fe-O}$ bond angle in monoxide species, it follows a similar trend in MP, TS and PC systems, i.e. it decreases with the increase of charge on the metal center, showing only one deviation in PC of FeO^+ , for which the a increase of 4.2 degrees was found in comparison the computed value of FeO . The lower $\angle\text{C-Fe-O}$ values were computed for MP and TS dioxide structures, with values ranging from 116.7 to 114.6 degrees in the MP structures and values from 113.7 to 101.8 degrees for TS complexes. The angle $\angle\text{O-Fe-H}$ becomes increasead with the initial interaction between dioxides and methane in MP complexes.

The oxidative addition results for the bonding, activation and reaction energies for each iron oxides in reaction to methane are shown in table 5.

As it can be seen, the $\text{FeO}_m^{n+} + \text{CH}_4$ ($m = 1, 2$ $n = 0, 1, 2$) reactions start with the initial formation of a weakly bound MP complex (Figure 2), and such complexes lie in very low energies in comparison to their respective reagent energies, with CCSD(T) values decreasing from -37.65 to -81.57 kcal mol⁻¹ in monoxide series, while the values of -45.65 to -112.95 kcal mol⁻¹ values are found in dioxide series. Thus, based on the results, we can conclude that the formation of electrostatically bound MP complex is favored by the increased charge on the iron metal center, and the presence of oxo ligands coordinated to the metal center.

Table 5 Bonding ($\Delta E_{\text{Bonding}}$), activation (ΔE_{Act}) and reaction (ΔE_{Reac}) energies for the oxidative addition of niobium oxides into the methane C-H bond*

Species	E_{Bonding}			E_{Act}			E_{Reac}		
	B3LYP	CCSD(t)	Zora	B3LYP	CCSD(t)	Zora	B3LYP	CCSD(t)	Zora
FeO	-31.37	-37.65	-38.6	18.82	18.8	16.6	-42.55	-48.8	-46.4
FeO ⁺	-43.92	-40.20	-39.5	6.27	6.27	7.09	-60.27	-62.5	-67.0
FeO ²⁺	-81.57	-81.57	-76.1	37.65	32.7	33.16	-94.1	-92.7	-91.3
FeO ₂	-41.31	-45.65	-33.6	22.8	25.1	26.12	-45.1	-43.9	-60.3
FeO ₂ ⁺	-69.02	-74.12	-83.8	31.3	37.6	34.1	-112.9	-117.6	-118.4
FeO ₂ ²⁺	-94.12	-112.95	-107	63.9	62.7	67.4	-123.9	-124.8	-124.7

*Energies in kcal.mol⁻¹

The MP initial molecular complexes lead to the first TS structure as shown in figure 2 and for which an increased activation barrier are observed along the monoxide and dioxide series (see Table 5) in all employed methodology. An exception is observed in FeO^+ reaction, where the lowest CCSD (T) activation barrier of $6.27 \text{ kcal mol}^{-1}$ was obtained. The CCSD (T) E_{act} values of iron dioxides vary from 25.1 (for NbO_2) to $62.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (for NbO_2^{2+}). Lower values were calculated for monoxides, with the CCSD (T) values varying from 18.8 to $32.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. According to the results of dioxide reactions, the energy activation barrier values increase with the increase of the metal charge and the presence of the oxo-ligand, becoming the activation process kinetically unfavorable by iron oxides. However, it is important to note that the presence of oxo ligands facilitates initial electrostatic interaction between the metal oxide and methane, in the region of the MP complex. Therefore, the balance between thermodynamic and kinetic factors will define if the methane activation process will take place. To answer this, it is well known that gas phase reactions should occur only if all stationary points are located below the reagents energy.

With respect to the thermodynamics relative to PC intermediate, it can be seen in table 5 that the reactions of iron oxides with methane are all exothermic. The reason of these results can be correlated to the electronic configurations of the species Fe, Fe^+ and Fe^{2+} , which are $[\text{Kr}] 3d^6 4s^2$, $[\text{Kr}] 3d^6 4s^1$ and $[\text{Kr}] 3d^6$, respectively. In the formation of the PC complex, it is necessary an electronic configuration capable of making two covalent bonds, Fe-H and Fe- CH_3 to form the PC complex, in all cases, the iron oxides are able to accomplish this requirement.

3.2.2 Hydrogen abstraction (HA)

Two reactions pathways were investigated in HA. The optimized structures for MP, TS and PC complexes involved in the methane activation process via direct HA are shown in Figure 3, while the corresponding optimized structures obtained in four-centered HA pathway are displayed in Figure 4.

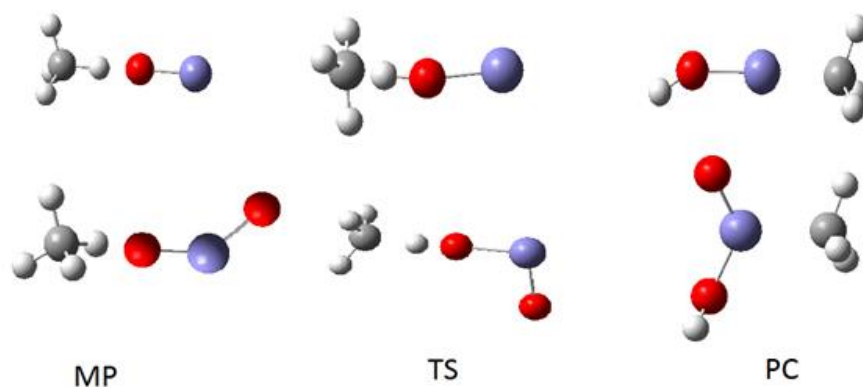


Figure 3 The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin state MP, TS and PC complexes in the direct hydrogen abstraction.

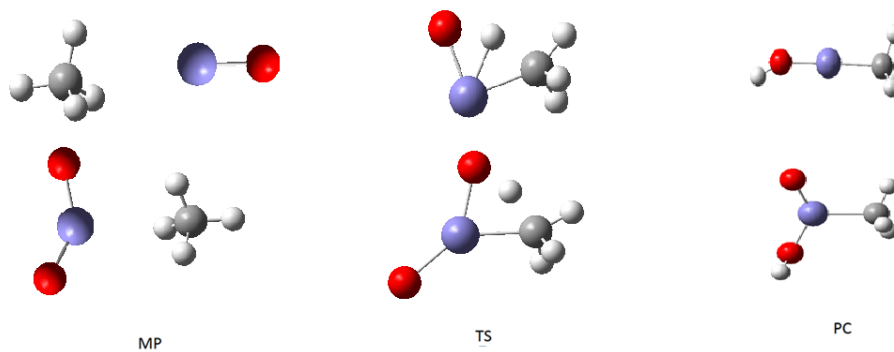


Figure 4 The B3LYP optimized molecular structures of the lowest-energy spin state MP, TS and PC complexes in the 4-centers abstraction mechanism.

According to figures 3 and 4, we can see important differences in structures involved DHA and 4HA pathways. First of all, in contrast with η^3 -like 4-HA MP complexes, the oxygen atom of iron oxides directly interacts with only one of the hydrogen atoms of methane in DHA MP complexes. In table 6 are shown the main optimized bond parameters for iron complexes of DHA pathway. It can be seen that the O-H distance is the measurement of approximation between methane and iron oxides. The computed values vary from 1.761 to 1.700 Å in monoxide series, while smaller distances are found in dioxide ones, with values varying 1.683 to 1.480 Å. Similar structures are observed in TS complexes, being the main difference the shortening of around 0.6 Å for the O-H distances as comparison to those found in MP complexes. For the other hand, the optimized TS structures in four-centered HA pathway are quite different from their MP complexes. As can be seen in figure 6, there is a strong interaction between the iron center and carbon from methane.

Table 6 The B3LYP/ Wachters (F) geometrical parameters for the lowest spin state of molecular precursor (MP), transition state (TS) and product complex (PC) of the iron complexes in the direct hydrogen abstraction pathway. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.

Parameter	FeO			FeO ⁺			FeO ²⁺		
	MP (5)	TS (5)	PC (5)	MP (6)	TS (6)	PC (6)	MP (5)	TS (5)	PC (5)
O-H	1.761	1.123	0.978	1.747	0.990	0.948	1.700	0.955	0.993
Fe-O	1.703	1.794	1.846	1.644	1.706	1.743	1.612	1.666	1.712
Fe-H'	2.492	1.925	2.555	2.485	2.690	2.525	2.472	2.744	2.711
<Fe-O-H'	-	-	127.0	-	-	136.9	-	-	177.7
Parameter	FeO ₂			FeO ₂ ⁺			FeO ₂ ²⁺		
	MP (3)	TS (3)	PC (3)	MP (2)	TS (2)	PC (2)	MP (3)	TS (3)	PC (3)
O-H	1.683	0.976	0.962	1.496	0.910	0.984	1.480	0.900	0.955
Fe-O	1.582	1.625	1.835	1.571	1.601	1.755	1.555	1.592	1.822
Fe-H'	2.431	2.564	2.477	2.464	2.482	2.45	2.492	2.395	2.752
<Fe-O-H'	74.3	13.38	121.0	75.2	14.08	124.5	42.80	9.70	173.9

Table 7 The B3LYP/ Wachters (F) geometrical parameters for the lowest spin state of molecular precursor (MP), transition state (TS) and product complex (PC) of the iron complexes of 4-centers abstraction mechanism. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees.

Parameter	FeO			FeO ⁺			FeO ²⁺		
	MP (5)	TS (5)	PC (3)	MP (6)	TS (6)	PC (4)	MP (5)	TS (5)	PC (5)
Fe-C	4.581	2.106	2.015	4.423	1.734	1.682	4.322	1.983	2.172
Fe-O	1.623	1.824	1.794	1.632	2.062	1.524	1.664	1.631	1.684
Fe-H [†]	4.582	2.102	2.671	4.401	1.721	2.475	4.235	1.692	2.641
<C-Fe-O	4.61	84.60	178.3	4.44	87.48	138.1	4.36	90.90	158.1
<C-Fe-H [†]	13.78	45.70	168.2	14.24	43.90	129.0	14.87	40.64	113.1
Parameter	FeO ₂			FeO ₂ ⁺			FeO ₂ ²⁺		
	MP (3)	TS (3)	PC (3)	MP (2)	TS (2)	PC (2)	MP (3)	TS (3)	PC (3)
Fe-C	4.682	2.316	1.971	4.322	2.082	1.973	4.242	2.103	1.973
Fe-O	1.583	2.105	1.792	1.633	1.663	1.722	1.663	1.722	1.712
Fe-H [†]	4.481	2.244	2.611	4.361	1.715	2.581	4.131	1.701	2.611
<C-Fe-O	5.13	3.25	114.4	4.44	80.67	101.2	4.36	77.27	100.4
<C-Fe-H	13.44	40.45	101.2	14.24	35.70	92.7	14.87	40.64	100.2

The optimized geometrical parameters for MP, TS and PC structures of 4-HA pathway are reported in table 7. The computed values of Fe-C bond lengths vary from 2.106 to 1.983 Å in monoxide series, while the increased distances varying from 2.316 to 2.103 Å were obtained in dioxide series. It is interesting to note that in TS structures the iron center interacts also to abstracted hydrogen from methane. This is clearly seen in monoxide series, where computed values range from 2.102 to 1.692 Å, with dioxide values varying from 2.244 to 1.701 Å.

In the four-centered HA mechanisms, seen in table 7, while the Fe-C bond length decreases significantly going from MP to PC. An opposite effect takes place for the Fe-O bond which indicates that this bond length of the oxides become weaker with coordination with methane. In particular, this feature is highlighted as the number of oxo ligands.

The energy parameters for DHA and 4HA are collected in table 8 and 9, respectively.

According to the table 8 and 9, the E_{Bonding} values decrease along the monoxides and dioxides series and iron for both abstraction mechanism favoring the initial interaction between the iron oxides and methane. The CCSD (t) values can range from -12.55 to -39.4 kcal mol⁻¹ for the series of monoxide, while values for dioxides may vary from -39.9 to -77.15 in kcal mol⁻¹ for hydrogen direct abstraction mechanism. Regarding the 4-centers abstraction mechanism, the E_{Bonding} values for the monoxides series vary from -37.65 to -81.57 kcal mol⁻¹, while for dioxides values are -45.65 to -112.95 kcal mol⁻¹.

Table 8 Computed bonding energies (E_{Bonding}), activation barriers (E_{Act}) and reaction energies (E_{Reac}) for the direct hydrogen abstraction (DHA) from methane by iron oxides.*

Species	E_{Bonding}			E_{Act}			E_{Reac}		
	B3LYP	CCSD(t)	Zora	B3LYP	CCSD(t)	Zora	B3LYP	CCSD(t)	Zora
FeO	-18.82	-12.55	-14.3	6.27	6.27	7.95	-6.27	-6.82	-5.3
FeO ⁺	-20.1	-20.1	-24.7	18.8	17.5	16.6	-25.1	-25.1	-30.3
FeO ²⁺	-38.05	-39.4	-38.8	31.37	30.2	32.3	-65.30	-66.02	-62.9
FeO ₂	-31.37	-39.9	-38.9	12.55	18.82	18.56	-27.65	-26.47	-25.4
FeO ₂ ⁺	-69.02	-69.02	-68.2	31.37	33.2	36.7	-43.92	-49.02	-48.1
FeO ₂ ²⁺	-76.87	-77.15	-78.3	37.65	36.4	40.8	-74.12	-77.85	-72.4

*Energies in kcal.mol⁻¹

Table 9 Computed bonding energies (E_{Bonding}), activation barriers (E_{Act}) and reaction energies (E_{Reac}) for the four-centered hydrogen abstraction (4HA) from methane by iron oxides.*

Species	E_{Bonding}			E_{Act}			E_{Reac}		
	B3LYP	CCSD(t)	Zora	B3LYP	CCSD(t)	Zora	B3LYP	CCSD(t)	Zora
FeO	-31.37	-37.65	-38.6	43.9	41.5	40.8	-56.4	-50.2	-49.1
FeO ⁺	-43.92	-40.20	-39.5	15.55	17.2	14.8	-55.02	-56.48	-56.1
FeO ²⁺	-81.57	-81.57	-76.1	40.2	46.5	40.0	-95.6	-96.4	-94.4
FeO ₂	-41.31	-45.65	-33.6	62.7	61.7	63.7	-62.7	62.7	-61.1
FeO ₂ ⁺	-69.02	-94.12	-83.8	31.1	37.6	30.3	-116.5	-114.4	-125
FeO ₂ ²⁺	-94.12	-112.95	-107	52.7	55.4	59.3	-138.3	-137.4	-133

*Energies in kcal.mol⁻¹

The results of the activation energy barriers shown in Tables 8 and 9 show that the activation energy values increase with charge on the metal center and the addition of oxo ligand for the mechanism DHA. The activation barrier ranges from 6.27 to 30.2 kcal. mol⁻¹ for monoxides, and from 18.82 to 36.4 kcal. mol⁻¹ for the dioxides series. For the 4-centers abstraction mechanism, the values range from 41.5 to 46.5 kcal. mol⁻¹ for the monoxides series and from 61.7 to 55.4 kcal. mol⁻¹ for the dioxides series. Overall, the main results indicate better thermodynamic and kinetic conditions for all iron monoxide compared with iron dioxides. However, the best theoretical predictions were computed for FeO⁺. In this case, all the stationary complexes were expected to be located below their reagents energies.

Finally, the Zora relativistic effects increase the activation barrier sizes of around 10 kcal mol⁻¹ and, in general, favored thermodynamic energies of reactions under investigation. The best results for the mechanism of 4HA were for the singly charged iron monoxide. It may be due to the high spin states, and due to the crossing of spins between quartet and sextet multiplicities in the initial channel of reaction as well as in the end of the reaction. Direct abstraction occurs only in sextet state of high rotation due to interaction of the CH₃ fragment with the oxygen orbitals and such a structure will be stabilized in the sextet state of high rotation where all orbitals will be occupied with five electrons. As for the four-centered abstraction mechanism takes place in the quartet of low rotation and sextet states of high rotation. According to the imaginary frequency for the TS structures, we can see that the DHA mechanism takes place resulting in the formation of FeOH and CH₃. For 4HA mechanism, there is the formation of a OH-Fe-CH₃ intermediate.

4. CONCLUSIONS

The methane activation has attracted increased attention in recent years because of its industrial and environmental importance. In particular, the conversion of methane to methanol, which is an alternative fuel of great interest in XXI century. Thus, the gas phase methane-to-methanol reactions by transition metal oxides appear as a simpler model for the alkane oxidation. The experimental and theoretical understanding of the electronic structure of these systems is not a simple task because of its high chemical complexity.

Based on the present investigation results, we found out that the Fe-O and Fe-O²⁺ bond lengths are smaller than that found in Fe-O⁺. These values are related to larger electrostatic force between the Fe²⁺ and O, which may indicate that the Fe-O and FeO²⁺ are stronger and show a partial ionic and covalent character based on the AIM calculations.

Among the investigated reaction pathways, the main results indicate that, for the OA pathway, initial interaction between the iron oxides and methane has a key role in methane activation process since E_{Bonding} is favored by the increase of both charge and number of oxo ligands. In particular, the presence of oxo ligands gives rise to an extra electrostatic dipole interaction to methane, thereby improving the polarization of this inert molecule at the beginning of the reaction channel. On the other hand, in OA, the presence of oxo ligands become the reactions kinetically unfeasible. This is due to the fact that oxo ligands show good electron acceptor capability, thereby making it difficult to oxidative addition of the metal center in methane CH bond.

Regarding the hydrogen abstraction mechanism (HAM), we can see the differences between the studied abstraction mechanisms. In 4HAM TS, a strong interaction takes place between the iron center with both carbon and abstracted hydrogen of methane. Furthermore, in this pathway there is spin-crossing between PES involved in reaction mechanism.

According to the imaginary frequency for the transition state, we can see that in the direct abstraction mechanism, it happens a dissociation resulting in the formation of FeOH and CH₃. Based on the energy values and the values of optimized geometries, we can conclude that the 4-centers abstraction mechanism should be thermodynamically more favorable in relation to the direct abstraction mechanism; this is due to the lack of Fe-C interaction for the direct abstraction mechanism.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank the Brazilian financial agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/ Ministério da Defesa (CAPES/MD) for financial support, and the Federal University of Lavras (UFLA) for providing the physical infrastructure and working space.

6. CONFLICTS OF INTEREST

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

REFERENCES

1. E. G. Shay, *Biomass Bioenergy*. **1993**, *4*, 227-242.
2. C. L. Peterson, T. Hustrulid, *Biomass Bioenergy*. **1998**, *14*, 91-101.
3. R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987-1007.

4. M. C. Richard, P. B. Armentrout, A. J. Wibe, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3584-3599.
5. C. L. Hill, In Handbook of Activation and Functionalization of Alkanes. Eds.; Wiley: New York, **1989**; pp 372.
6. J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg, In Handbook of Selective Hydrocarbon Activation. Eds.; VCH: New York, **1990**; pp 568.
7. H. Schwarz, *Angew Chem.* **2011**, *50*, 10096-10115.
8. Y. Shiota, k. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12317-12326.
9. D. Schroder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973-1995.
10. D. Schroder, S. Shaik, H. Schwarz, *Struct. Bond.* **2000**, *97*, 91-123.
11. A. E. Shilov, In Handbook of The Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. Eds.; Riedel Publishing: Dordrecht, **1984**; Chapter III, pp 49-60.
12. A. E. Shilov, G. B. Shulpin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.
13. B. A. Arndsten, R. G. Bergman, T. A. Mobley, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154-162.
14. C. Hall, R. N. Perutz, *Chem Rev.* **1996**, *96*, 3125-3146.
15. J. H. Lunsford, *Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970-980.
16. K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 538-545.

17. Y. Shiota, k. Yoshizawa, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5872-5879.
18. K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 564-572.
- 19a. C. Roithova, J. Schroder, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 5705-5708.
- 19b. D. Schroder, J. Roithova, H. Schwarz, *J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 197-201.
20. H. Q. Yang, C. W. Hu, S. Quin, *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 343-809.
21. W. Guanjuan, C. Mohua, Z. Mingfei, *J. Phys. Chem. A.* **2004**, *108*, 11273-11278.
22. J. Roithova, D. Schroder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170-1211.
23. D. Schroder, A. Fiedler, J. Hrusók, H. Schwarz. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215-1220.
24. D. Schroder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme. *Int. J. Mass. Spectrom.* **1997**, *161*, 175-191.
25. A. Fiedler, D. Schroeder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734-10741.
26. S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schroder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta.* **1995**, *78*, 1393-1407.
27. D. E. Clemmer, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 544-552.

28. R. P. Da Silva, J. C. Ramalho, J. M. Santos, J. D. Figueroa-Villar, *J Phys Chem A*. **2006**, *110*, 1031-1040.
29. M. Headgordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem Phys Lett*. **1988**, *153*, 503-506.
30. M. J. Frisch, M. Headgordon, J. A. Pople, *Chem Phys Lett*. **1990**, *166*, 275-280.
31. S. Saebo, J. Almof, *Chem Phys Lett*. **1989**, *154*, 83-89.
32. N. H. Morgon, k. Coutinho, In *Handbook of Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Eds.; Livraria da Física: São Paulo, 2007, Chapter 3, pp 73-113.
33. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, In *Handbook of Gaussian*, Eds.; Inc: Wallingford CT, **2004**.
34. M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Bintley, *J Chem Phys*. **1984**, *80*, 3265-3269.
35. R. Krishmen, T. S. Binkley, R. Seegs, J. A. Pople, *J Chem Phys*. **1980**, *72*, 650-654.

36. G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. G. Fonseca, S. J. A. Van Gisbergen, *J Comp Chem.* **2001**, 22, 931- 967.
37. S. Faas, J. H. V. Lenth, A. C. Hennun, J. G. Snjders, *J Chem Phys.* **2000**, 113, 4052-4059.
38. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
39. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396-1396.
40. R.F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893-928.
41. P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 5054-5058.
42. H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J Phy Chem.* **1974**, 78, 1874-1880.
43. K. J. de Almeida, T. C. Silva, J. L. Neto, M. V. J. Rocha, T. C. Ramalho, M. N. de Miranda, H. A. Duarte, *J Organomet Chem.* **2016**, 802, 49-59.