

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

CARLOS RAPHAEL ARAÚJO DANIEL

SEQUESTRO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO MOF-74-I:  
UM ESTUDO SEMIEMPÍRICO

SÃO CRISTÓVÃO/SE-BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

CARLOS RAPHAEL ARAÚJO DANIEL

SEQUESTRO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO MOF-74-I: UM ESTUDO SEMIEMPÍRICO

Orientador: Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior

SÃO CRISTÓVÃO/SE-BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

D184s Daniel, Carlos Raphael Araújo  
Sequestro de CO<sub>2</sub> utilizando MOF-74-I : um estudo  
semiempírico / Carlos Raphael Araújo Daniel ; orientador Nivan  
Bezerra da Costa Júnior. - São Cristóvão, 2016.  
70f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) –  
Universidade Federal de Sergipe, 20156.

1. Materiais porosos. 2. Dióxido de carbono. 3. Gases -  
Absorção e adsorção. I. Costa Júnior, Nivan Bezerra da, orient. II.  
Título.

CDU 543.272.62

“SEQUESTRO DE CO2 UTILIZANDO IRMOF-74: UM ESTUDO SEMIEMPÍRICO”

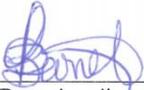
**Carlos Raphael Araújo Daniel**

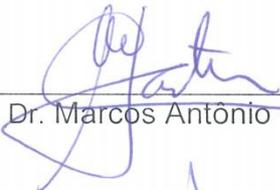
Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Antônio Couto dos Santos

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Severino Alves Júnior

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2016

## AGRADECIMENTOS

Apesar de saber que estarei inevitavelmente cometendo algumas injustiças, por não citar todos os nomes que gostaria e deveria citar, espero que se sintam reconhecidos todos os que colaboraram com o meu progresso até este ponto. Agradeço:

- A Deus por me dar uma vida surpreendente, ainda que não me esforce tanto assim;
- Aos meus pais, Carlos Roberto e Maria Luzinete, e à minha irmã Dinha, que me acompanham aonde quer que eu vá e, cada um do seu jeito, me ajudam a crescer;
- Aos professores que se empenham em transmitir da melhor forma possível seus conhecimentos; em particular ao meu orientador Nivan, que merece um reconhecimento especial por este trabalho, sou grato pela orientação e paciência; aos professores Ricardo e Iara pelas inúmeras sugestões durante o curso; e aos que participaram da banca, enriquecendo a tese com críticas e direcionamentos: Júnior, Marcos Couto e particularmente Ledjane que no começo do curso me sacudiu para ver se eu acordava...
- A Nailton, pela importantíssima colaboração na obtenção dos dados para esta tese, ajudando a fazer (e refazer) e organizar (e reorganizar) as simulações; a Diogo, sempre solícito, seja explicando conceitos complicados, seja para encontrar a causa de algum erro computacional; e à toda a turma do laboratório: Edna, Danilo, Isaac, Camila e Karine, tanto pelas discussões sobre pesquisa quanto pelos momentos de descontração;
- A Allan, de quem partiu a ideia de procurar um doutorado fora da estatística, assim como Aliani e Pedro, por conversarem sobre quase tudo e quase nada (respectivamente);
- A Luiz e Manuela por serem pessoas raras e pela consideração que têm por mim;
- Aos demais professores do DECAT pelas diferentes manifestações de apoio;
- A Rita pelo imenso carinho, confiança e pelo exemplo de “pessoa evoluída” que é;
- A Alberto pela amizade;
- A Eliza pela teimosia; a Elíria pelo esforço que faz para me ver quando vou a Natal; a Julianne pela preocupação; a Rafael e Chander, pelo senso de humor;
- A Ricardo, Hugo e Diogo pela amizade de tanto tempo;
- A Marcelo, Hemílio e toda turma de Recife, por estarem comigo, mesmo não estando (ré...);
- A Fran, pelo entusiasmo com que busca incentivar todos ao redor a serem melhores; a Vani pelas palavras; a Daniel, pela arte; a Leandro, Gustavo, Karol, pela convivência; à professora Carla e ao professor Formiga, a Nelson e Clemer em nome da UFRN, assim como à UFPE, ao CEFET...
- A Emanuela, por tentar...

E a todos aqueles ao me redor que acreditam no meu potencial bem mais do que eu julgo merecer...

Resumo da Tese apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D. Sc.)

## Sequestro de CO<sub>2</sub> utilizando MOF-74-I: Um Estudo Semiempírico

Carlos Raphael Araújo Daniel

Fevereiro/2016

Orientador: Nivan Bezerra da Costa Júnior

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Um grande problema da atualidade é o impacto ambiental e as consequências socioeconômicas decorrentes da emissão de gases, causada principalmente pela queima de combustíveis fósseis. Nesse contexto, os materiais porosos híbridos conhecidos como MOFs têm sido estudados tanto experimentalmente quanto computacionalmente para adsorção de CO<sub>2</sub>, dentre várias outras aplicações. O grande número de átomos, no entanto, é um obstáculo para métodos custosos computacionalmente. Este trabalho avalia o desempenho de métodos semiempíricos (geralmente utilizados apenas para tratar compostos orgânicos e biológicos) na descrição do processo de adsorção de CO<sub>2</sub> pela série IRMOF-74. Os métodos AM1, PM3, PM6 e PM7 foram utilizados na descrição de até 72 estruturas, avaliando também o impacto do algoritmo MOZYME nos cálculos. Foram estimadas propriedades químicas e geométricas do sistema considerando a presença ou ausência de água na estrutura, variações na quantidade de CO<sub>2</sub> na célula unitária, ocupação de sítios primários e secundários, e diferentes íons metálicos na estrutura. Os resultados foram comparados com dados experimentais e com estimativas computacionais obtidas por DFT, enfatizando a importância de correções para forças de dispersão nos cálculos de energia. A presença de íons metálicos com camada incompleta prejudica os cálculos, porém os métodos PM6 e PM7 reproduziram bem a estrutura cristalográfica das MOFs, identificaram que a presença de água dificulta a adsorção de CO<sub>2</sub>, detectaram os sítios de adsorção primário e secundário, obtendo estimativas para a energia de ligação comparáveis às dos métodos computacionais mais difundidos e em concordância com dados experimentais.

Palavras-chave: Adsorção de CO<sub>2</sub>; MOF-74; Métodos Semiempíricos; RMSD

Abstract of Thesis presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D. Sc.)

## CO<sub>2</sub> Sequestration using MOF-74-I: A Semiempirical Study

Carlos Raphael Araújo Daniel

February/2016

Advisors: Nivan Bezerra da Costa Júnior

Department: Materials Science and Engineering

A major problem of our time is the environmental impact and socio-economic consequences of greenhouse gases, caused mainly by burning fossil fuels. In this context, hybrid porous materials known as MOFs have been investigated both experimentally and computationally for CO<sub>2</sub> adsorption, among many other applications. The large number of atoms, however, is an obstacle to computationally expensive methods. This work evaluates the performance of semi-empirical quantum methods (usually applied only to treat organic and biological compounds) in the description of CO<sub>2</sub> adsorption process for IRMOF-74 series. The AM1, PM3 PM6 and PM7 methods were used in the description of 72 structures, and the impact of MOZYME algorithm in calculation was also evaluated. Chemical and geometrical properties of the system were estimated considering the presence or absence of water in the structure, variations in CO<sub>2</sub> concentration in the unit cell, primary and secondary sites occupancy, and different metal ions in the structure. The results were compared with experimental data and computational estimates obtained by DFT, emphasizing the importance of correction for dispersion forces in energy calculations. The presence of open-shell metal ions affect the calculations, but PM6 and PM7 methods are able to reproduce the geometric structure of MOFs, found that the presence of water hinders CO<sub>2</sub> adsorption, detected the primary and secondary adsorption sites, providing estimates for the binding energy comparable to that of the most widespread computational methods and in agreement with experimental data.

Keywords: CO<sub>2</sub> Adsorption; MOF-74; Semiempirical Methods; RMSD.

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO I.....  | 1  |
| INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 1.1. Considerações Gerais e Justificativas.....  | 2  |
| 1.2. <i>Metal Organic Frameworks</i> (MOFs).....   | 4  |
| 1.3. Métodos Computacionais.....   | 10 |
| 1.3.1. Metodologia <i>ab initio</i> .....  | 10 |
| 1.3.2. Aproximação de Hartree-Fock.....  | 10 |
| 1.3.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....   | 13 |
| 1.3.4. Métodos Semi-Empíricos.....   | 15 |
| 1.3.4.1. A Função MOZYME.....  | 18 |
| CAPÍTULO II.....   | 20 |
| AVALIAÇÃO DE MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS NA DESCRIÇÃO DE MOFS.....   | 20 |
| 2.1. Utilização de Métodos Computacionais na Descrição de Sólidos.....   | 21 |
| 2.2. Metodologia.....  | 23 |
| 2.3. Resultados e Discussão.....   | 25 |
| CAPÍTULO III.....  | 36 |
| APLICAÇÃO DE MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS NA DESCRIÇÃO DO PROCESSO<br>DE ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> UTILIZANDO MOF-74-I..... | 36 |
| 3.1. Sequestro de CO <sub>2</sub> .....  | 37 |
| 3.2. Metodologia.....  | 38 |
| 3.3. Resultados e Discussão.....   | 41 |
| CAPÍTULO IV.....   | 51 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....   | 51 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 54 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1: <i>CLUSTERS</i> (SBUs), FORMADOS POR METAL E CARBOXILATO, SÃO CONECTADOS POR ANÉIS BENZENO FORMANDO UMA ESTRUTURA ESTENDIDA NA QUAL OCUPAM OS VÉRTICES DE UM CUBO. ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA UMA MELHOR VISUALIZAÇÃO. M, ROXO; O, VERMELHO; C, CINZA.....   | 4  |
| FIGURA 2: EXEMPLOS DE IRMOFs. ....   | 5  |
| FIGURA 3: EXEMPLOS DE MOFs. ....   | 6  |
| FIGURA 4: VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE UM FÁRMACO NO ORGANISMO UTILIZANDO LIBERAÇÃO CONVENCIONAL (AZUL) E LIBERAÇÃO CONTROLADA (VERDE).....   | 7  |
| FIGURA 5: ESTRUTURAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENTRELACAMENTO.....  | 7  |
| FIGURA 6: ESTRUTURAS DA SÉRIE IRMOF-74. ....   | 8  |
| FIGURA 7: VALORES DE RMSD (Å) ASSOCIADOS COM A SUPERPOSIÇÃO DA ESTRUTURA ETOFEZ PREVISTOS USANDO OS MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS 3A) PM7 (MARROM), 3B): PM6 (VERDE), 3C): PM3 (ROXO) AND 3D): AM1 (VERMELHO) EM COMPARAÇÃO COM A CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL (AZUL). ....   | 26 |
| FIGURA 8: DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE RMSD PARA 28 ESTRUTURAS UTILIZANDO AM1, PM3, PM6 E PM7.....  | 27 |
| FIGURA 9: RESULTADOS DO PM7 UTILIZANDO A FUNÇÃO MOZYME (PRETO), PM6 (VERDE) E AM1 (VERMELHO) EM COMPARAÇÃO COM OS DADOS CRISTALOGRAFICOS (AZUL) OBTIDOS PARA A ESTRUTURA 277428 (CSD CODE – SAHYOQ02) .....  | 28 |
| FIGURA 10: DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE RMSD OBTIDOS COM PM6 E PM7 PARA 72 ESTRUTURAS.....  | 29 |
| FIGURA 11: COMPARAÇÃO VISUAL DAS DESCRIÇÕES FORNECIDAS PELO PM6 (VERDE) E PM7 (MARROM) PARA A ESTRUTURA TEZQOF COM OS RESPECTIVOS VALORES DE RMSD. ....  | 30 |
| FIGURA 12: DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE RMSD PARA O PM6 E PM7, COM E SEM A UTILIZAÇÃO DO MOZYME, PARA 20 ESTRUTURAS COM SÍTIOS METÁLICOS DE ZINCO. ....   | 31 |
| FIGURA 13: DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE RMSD PARA PM6 E PM7, COM E SEM A UTILIZAÇÃO DO MOZYME, PARA 16 ESTRUTURAS COM SÍTIOS METÁLICOS DE CÁDMIO. ....  | 32 |
| FIGURA 14: COMPARAÇÃO ENTRE DENSIDADES ESTIMADAS E CRISTALOGRAFICAS (G/CC) UTILIZANDO O MÉTODO PM6. ....   | 33 |
| FIGURA 15: COMPARAÇÃO ENTRE DENSIDADES ESTIMADAS E CRISTALOGRAFICAS (G/CC) UTILIZANDO O MÉTODO PM7. ....   | 34 |
| FIGURA 16: TEMPO COMPUTACIONAL OBSERVADO PARA 28 ESTRUTURAS UTILIZANDO PM6 COM E SEM A UTILIZAÇÃO DO MOZYME. ....  | 35 |
| FIGURA 17: MOLÉCULA DE CO <sub>2</sub> POSICIONADA PRÓXIMO A UM FRAGMENTO DA MG-MOF-74 NA PRESENÇA (A), E NA AUSÊNCIA DE ÁGUA COORDENADA (B). A DISTÂNCIA DESTACADA (R <sub>OM</sub> ) ENTRE UM DOS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO NO CO <sub>2</sub> E UM ÁTOMO DE MAGNÉSIO NA ESTRUTURA, ASSUMIU 41 VALORES, DECRESCENDO DE 6,0 Å ATÉ 1,0 Å. C-CINZA, O-VERMELHO, H-BRANCO, MG-VERDE. .... | 39 |
| FIGURA 18: CÉLULA UNITÁRIA DA MG-MOF-74 COM MOLÉCULAS DE CO <sub>2</sub> PRÓXIMAS DOS SÍTIOS METÁLICOS DE ACORDO COM OS RESULTADOS OBSERVADOS ANTERIORMENTE PARA O FRAGMENTO DA ESTRUTURA ATIVADA. C-CINZA, O-VERMELHO, H-BRANCO, MG-VERDE. ....   | 40 |
| FIGURA 19: CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL ESTIMADAS PARA UMA MOLÉCULA DE CO <sub>2</sub> QUE SE APROXIMA DE UM CLUSTER REPRESENTATIVO DA MG-IRMOF-74 HIDRATADA (H) E ATIVADA (A), UTILIZANDO PM6 E PM7. ....  | 41 |
| FIGURA 20: EXEMPLO DE CONFIGURAÇÃO EM QUE AS MOLÉCULAS ESTÃO PRÓXIMAS (A) E DISPERSAS (B) NA CÉLULA UNITÁRIA DESTACANDO EM VERMELHO SUAS POSIÇÕES PARA O CASO QUE CONSIDERA SEIS MOLÉCULAS. ....   | 45 |
| FIGURA 21: VARIAÇÃO NA ENERGIA DE INTERAÇÃO DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE CO <sub>2</sub> ADSORVIDO PARA DIFERENTES METAIS NA COMPOSIÇÃO DA IRMOF-74-I. ....   | 50 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1: ENERGIAS DE LIGAÇÃO (KCAL/MOL) ESTIMADAS POR DFT E MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS. ....   | 42 |
| TABELA 2: COMPARAÇÃO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO E PARÂMETROS GEOMÉTRICOS PARA O SISTEMA<br>MG-MOF-74/CO <sub>2</sub> DE ACORDO COM DFT E MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS.....       | 44 |
| TABELA 3: ENERGIA DE LIGAÇÃO CO <sub>2</sub> -MG (KCAL/MOL) ESTIMADA DE ACORDO COM O NÚMERO DE<br>MOLÉCULAS PRESENTES NA CÉLULA UNITÁRIA.....                          | 46 |
| TABELA 4: ENERGIA DE LIGAÇÃO CO <sub>2</sub> -MG (KCAL/MOL) ESTIMADA DE ACORDO COM A PROXIMIDADE DAS<br>MOLÉCULAS PRESENTES NA CÉLULA UNITÁRIA. ....                   | 46 |
| TABELA 5: ENERGIA DE LIGAÇÃO CO <sub>2</sub> -MG ESTIMADA (KCAL/MOL) DE ACORDO COM A OCUPAÇÃO DOS<br>SÍTIOS SECUNDÁRIOS NA CÉLULA UNITÁRIA .....                       | 47 |
| TABELA 6: PARÂMETROS DE CÉLULA (Å) E VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA (Å <sup>3</sup> ) PARA A MG-MOF-74<br>ATIVADA E OCUPADA COM CO <sub>2</sub> . ....                      | 48 |
| TABELA 7: ENERGIA DE LIGAÇÃO CO <sub>2</sub> -MG (KCAL/MOL) ESTIMADA DE ACORDO COM A OCUPAÇÃO DOS<br>SÍTIOS SECUNDÁRIOS NA CÉLULA UNITÁRIA PARA DIFERENTES METAIS..... | 49 |

## LISTA DE SÍMBOLOS OU NOMENCLATURA

AM1 – Austin Model 1  
CC – Coupled Cluster  
CI – Configuration Interaction  
CSD – Cambridge Structural Database  
DFT – Density Functional Theory  
HF – Hartree-Fock  
KS – Kohn-Shan  
LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals  
LMO – Linear Molecular Orbital  
MNDO – Modified Neglect of Diatomic Overlap  
MOF – Metal Organic Framework  
MP – Møller-Plesset  
NDDO – Neglect of Diatomic Differential Overlap  
PM3 – Parameterized Model 3  
PM6 – Parameterized Model 6  
PM7 – Parameterized Model 7  
RMSD – Root Mean Square Deviation  
SBU – Secondary Building Unit  
SCF – Self-Consistent Field  
UHF – Unrestricted Hartree-Fock

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUÇÃO**

## 1.1. Considerações Gerais e Justificativas

Combustíveis fósseis à base de carbono são responsáveis pela maior parte das demandas energéticas ao redor do mundo e, por outro lado, são também a principal fonte por trás das crescentes emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cujo impacto ambiental vem despertando cada vez mais atenção sobre as mudanças climáticas<sup>1</sup>. Atualmente, os métodos disponíveis para remoção de CO<sub>2</sub> são custosos e ineficientes, portanto, os esforços para aplacar os níveis crescentes de CO<sub>2</sub> em um futuro próximo, através do desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo para a captura e armazenamento de carbono, são de alta prioridade<sup>2</sup>.

Uma classe de materiais porosos que tem atraído cada vez mais atenção no decorrer da última década são as estruturas organometálicas conhecidas como MOFs (*Metal-Organic Frameworks*)<sup>3</sup>. Entre as características que fazem das MOFs uma classe única de materiais estão sua porosidade e área de superfície extraordinárias, juntamente com suas propriedades ajustáveis para aplicações específicas, dependendo da escolha criteriosa de seus constituintes. Assim, a interação entre as partes orgânica e inorgânica permite uma variedade de possíveis aplicações que vão desde energia limpa até carreamento de fármacos<sup>4;5</sup>, por exemplo.

O desenvolvimento de MOFs para aplicações específicas têm na simulação molecular uma ferramenta importante que auxilia na análise de resultados experimentais e permitem interpretar, a nível molecular, particularidades que não podem ser vistas diretamente pelos experimentos. A simulação também possibilita fazer previsões e sugerir direcionamentos para os experimentos<sup>4;69</sup>, contribuindo consideravelmente para um delineamento racional de novas MOFs<sup>10;11</sup>.

Atualmente, o método mais popular para a modelagem de MOFs usando condições de contorno periódicas é a teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory* – DFT), em grande parte devido à sua excelente relação custo versus exatidão. No entanto, esta metodologia tem algumas limitações que não podem ser ignoradas. As metodologias semiempíricas quânticas, por sua vez, realizam várias aproximações e utilizam parâmetros obtidos de dados empíricos, de forma a produzir resultados que estejam de acordo com dados experimentais, permitindo cálculos muito mais rápidos que os correspondentes *ab initio*<sup>1215</sup>. Assim, os métodos semiempíricos não são usados apenas para estudar sistemas com centenas de átomos, mas também na

investigação de diversas propriedades associadas a sistemas com milhares de átomos, algo anteriormente praticável somente sob a perspectiva da mecânica clássica<sup>1620</sup>.

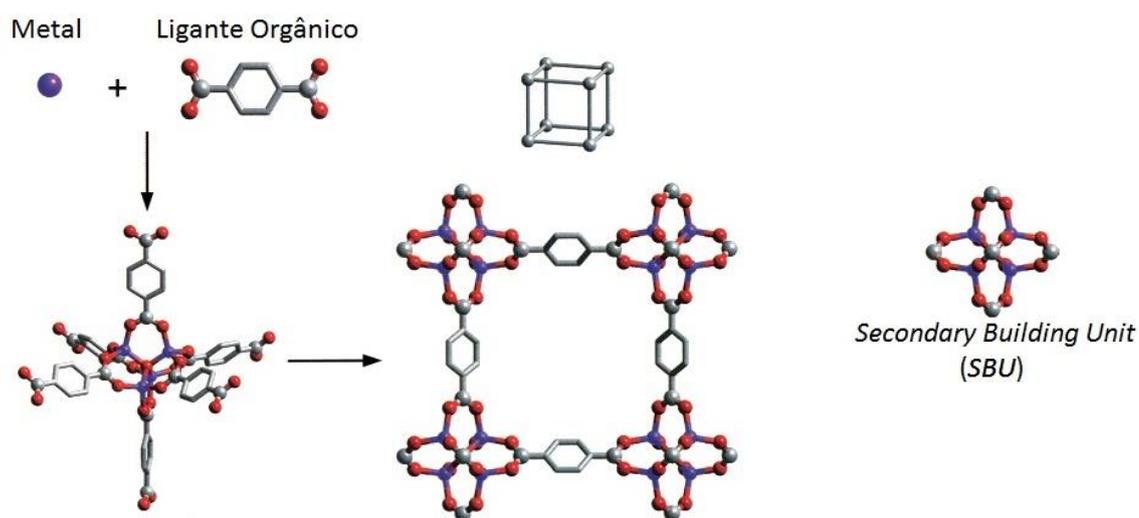
Devido à sua cristalinidade e à presença de várias centenas de átomos, o tratamento teórico de MOFs por métodos semiempíricos é algumas ordens de magnitude mais rápido que os métodos DFT. Isso os torna adequados para a abordagem de MOFs maiores, que exigem muito computacionalmente dos métodos DFT tradicionais. Porém, mesmo com toda a atenção que as MOFs têm atraído e a eficiência computacional dos métodos semiempíricos, pouco interesse tem sido dado à utilização destes métodos para investigar tais sistemas.

Este trabalho tem como objetivo estudar a adsorção de CO<sub>2</sub> pela MOF-74-I, analisando a interferência produzida por fatores como a existência de água na esfera de coordenação da estrutura, concentração de CO<sub>2</sub>, e diferentes metais na composição da MOF-74. O sistema já foi bem explorado teórica<sup>10-11, 38</sup> e experimentalmente<sup>1; 2123</sup> e é, portanto, uma boa opção para a avaliação da capacidade de métodos semiempíricos.

A seguir, a seção 1.1 traz uma discussão sobre as propriedades das MOFs e as aplicações que vem sendo investigadas na literatura e, na seção 1.2, uma breve contextualização sobre o estado da arte no que diz respeito aos métodos computacionais e suas especificidades, dando ênfase aos métodos semiempíricos. O Capítulo 2 apresenta os resultados obtidos com os métodos semiempíricos AM1, PM3, PM6 e PM7 quanto à capacidade de reproduzir propriedades cristalográficas, uma vez que muitas propriedades de um dado sistema dependem fortemente de uma boa descrição estrutural. O Capítulo 3 aborda o problema da adsorção de CO<sub>2</sub> e analisa o poder preditivo dos métodos semiempíricos para descrever a viabilidade do armazenamento de CO<sub>2</sub> na Mg-MOF-74, comparando estimativas para a energia envolvida no processo e para a conformação geométrica, com relação a dados experimentais e teóricos. No Capítulo 4, são descritos sucintamente os resultados deste trabalho e suas consequências, assim como as perspectivas para novos trabalhos.

## 1.2. *Metal Organic Frameworks (MOFs)*

Materiais inorgânicos microporosos, como zeólitas, encontram diversas aplicações em catálise, adsorção e processos de troca de íons, pois sua estabilidade permite uma inclusão seletiva de moléculas ou íons de acordo com tamanho e forma. Em se tratando de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, como as MOFs, é possível realizar um planejamento ainda mais preciso, através do controle do tamanho, forma e funcionalização dos poros, de acordo com a aplicação à qual o material se destina<sup>24</sup>. As MOFs surgiram como uma ampla classe de materiais cristalinos porosos, e sua natureza híbrida, decorrente do arranjo de íons metálicos e ligantes orgânicos em duas ou três dimensões, faz com que essas estruturas sejam altamente versáteis devido às inúmeras combinações de seus componentes<sup>25</sup>.

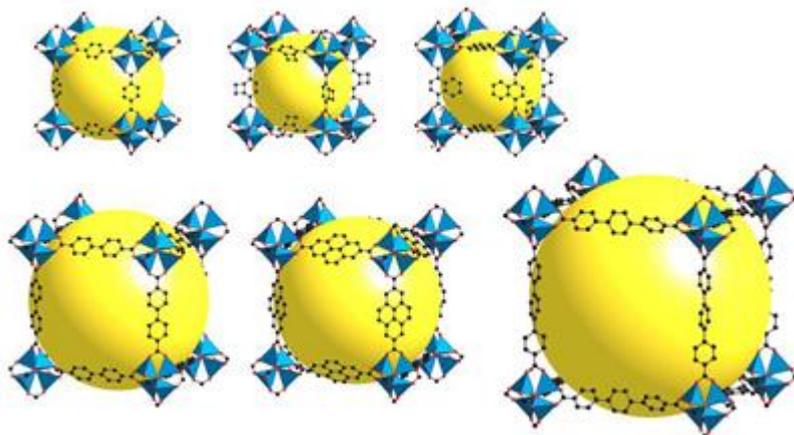


**Figura 1:** *Clusters* (SBUs), formados por metal e carboxilato, são conectados por anéis benzeno formando uma estrutura estendida na qual ocupam os vértices de um cubo. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização. M, roxo; O, vermelho; C, cinza.

As condições de síntese determinam de que forma os centros metálicos e os ligantes orgânicos irão se organizar, podendo gerar estruturas com uma ou mais dimensões, de acordo com o arranjo espacial de suas partes constituintes (*Secondary Building Units – SBUs*)<sup>26</sup> (Figura 1). A utilização de unidades moleculares discretas na construção de redes extensas é uma possibilidade interessante por preservar a integridade estrutural das unidades de construção, permitindo que sejam utilizadas como

módulos na montagem da estrutura<sup>26</sup>. Durante a síntese, alguns fatores podem ser ajustados e são decisivos para a obtenção de determinadas estruturas, dentre os quais o valor do pH, o tipo de solvente, o tempo de reação e a temperatura são os mais importantes na produção de MOFs<sup>27</sup>.

Particularmente a série de estruturas chamadas IRMOFs (Isorecticular Metal Organic Frameworks), desenvolvida a partir da geometria característica da MOF-5, é uma série composta por estruturas que compartilham a mesma conformação geométrica (Figura 2), mas devido à substituição de ligantes, pode apresentar várias propriedades diferentes<sup>28; 29</sup>. Essa especificidade observada nas IRMOFs permite um ajuste mais refinado das estruturas sugeridas e torna mais intuitivo o planejamento de novas IRMOFs, possibilitando adaptações de acordo com as propriedades de interesse e as limitações de cada estrutura.

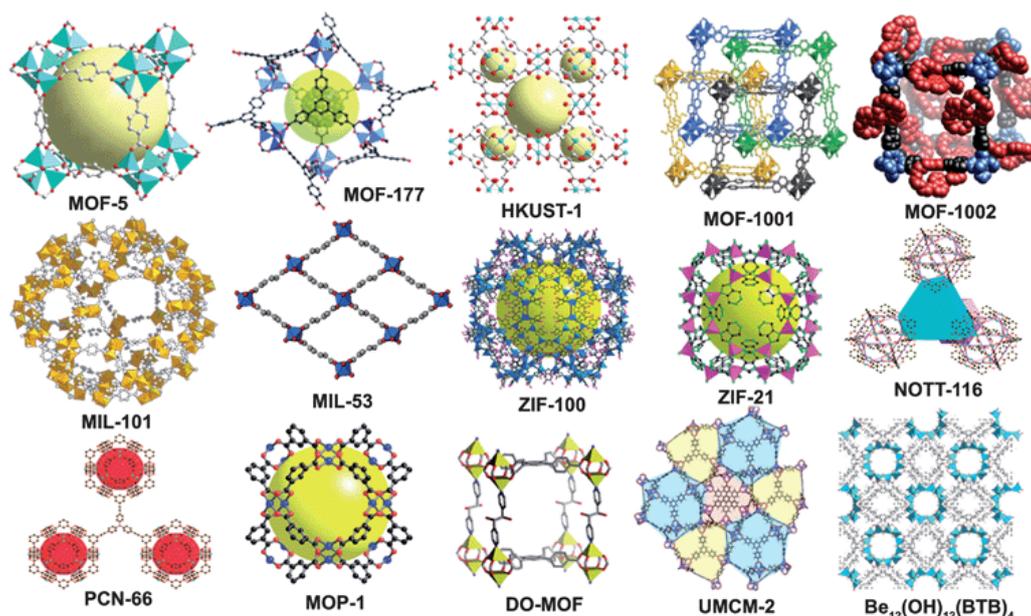


**Figura 2:** Exemplos de IRMOFs.

As possibilidades proporcionadas pelas MOFs têm atraído interesse devido ao potencial para as mais diversas aplicações. Estruturas estáveis, com muito volume interno, poros uniformes de tamanhos e formas ajustáveis, e possibilidades de funcionalização são características das MOFs extremamente interessantes para aplicações que envolvam catálise, separação, estocagem e liberação de gases. Uma enorme variedade de MOFs vem sendo produzida por diversos grupos de pesquisa (Figura 3), existindo atualmente milhares de MOFs catalogadas no *Cambridge Structural Database* (CSD), das quais apenas uma fração é porosa e estável após a remoção de solventes<sup>6</sup>. As potencialidades das MOFs para estocagem de hidrogênio, por exemplo, têm sido alvo de investigação<sup>30; 31</sup> devido à área de superfície e capacidade

de adsorção muito maiores que as registrados em outros materiais microporosos, como zeólitas ou nanotubos de carbono<sup>4; 32</sup>.

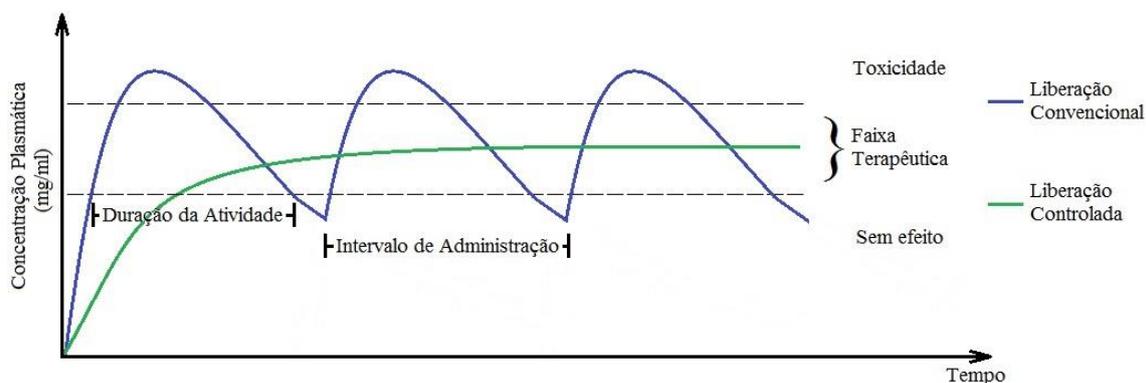
Em aplicações de catálise, metais em solução, na forma de sais ou complexos metálicos, têm sido utilizados com bastante sucesso como catalizadores homogêneos, porém na maioria das vezes são difíceis de recuperar ou se decompõem durante a reação. A heterogeneização, por outro lado, pode interferir no processo estabilizando estados de transição ou introduzindo novos sítios ativos. Quando a catálise é baseada na atividade dos metais presentes nos nódulos metálicos das MOFs, os catalisadores funcionam como uma contraparte sólida dos catalizadores homogêneos. Já foi demonstrado que diferentes MOFs contendo cobre em sua composição podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos eficientes e regioseletivos na reação “click” entre azidas e alcinos<sup>33</sup>.



**Figura 3:** Exemplos de MOFs.

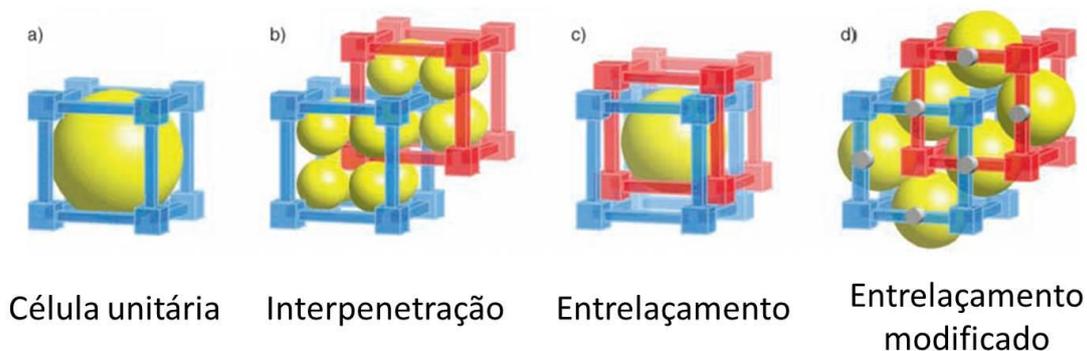
A utilização de MOFs como carreadores de fármaco também tem sido investigada, não apenas em estudos experimentais como também em trabalhos teóricos<sup>34; 35</sup>, devido à possibilidade de unir em um mesmo material a capacidade de encapsulamento e o controle de liberação, características específicas de materiais orgânicos e inorgânicos, respectivamente<sup>36; 37</sup>. A utilização de MOFs pode permitir que o medicamento seja liberado continuamente na faixa terapêutica (Figura 4), minimizando as chances de efeitos colaterais no organismo. O primeiro teste foi

realizado nas MOFs desidratadas, MIL-100 (Cr) e MIL-101 (Cr), que exibem grandes poros (2,5-3,4 nm) e grande área superficial (3100-5900 m<sup>2</sup>/g), características que permitiram a adsorção do analgésico Ibuprofeno pelas estruturas (0,35 e 1,4 g/g) e uma liberação controlada do fármaco de 3 a 6 dias em condições fisiológicas para ambas. A grande diferença na adsorção da droga observada entre as duas MIL se deve à diferença no tamanho dos poros<sup>38</sup>.



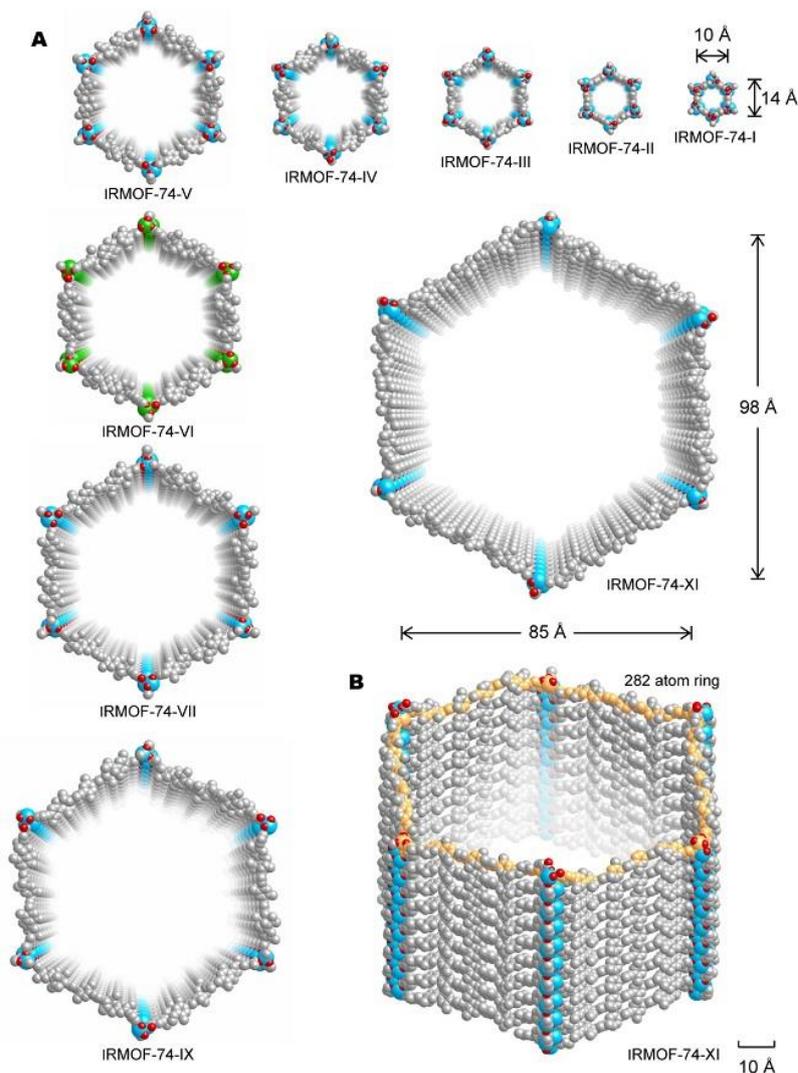
**Figura 4:** Variação na concentração de um fármaco no organismo utilizando liberação convencional (azul) e liberação controlada (verde).

O tamanho dos poros, especificamente, determina o tamanho das moléculas que podem entrar na estrutura. Teoricamente, a utilização de ligantes mais longos na síntese permitiria a criação de poros cada vez maiores, entretanto vários estudos que partiram dessa ideia levaram à criação de estruturas interpenetradas (Figura 5)<sup>32; 39</sup>, ou produziram estruturas tão frágeis que entram em colapso durante a remoção de moléculas convidadas<sup>40</sup>. De fato, várias sínteses de MOFs, com moléculas ligantes alongadas levaram a estruturas com poros menores que o esperado, no entanto sínteses com ligantes de tamanho pequeno a moderado produziram poros variando de 0,2 a 4,7nm, com diferentes topologias.



**Figura 5:** Estruturas em diferentes condições de entrelaçamento.

Mas, recentemente, foi desenvolvida uma nova estratégia que possibilitou a obtenção de uma série isorreticular de estruturas MOF-74,  $M_2(2,5\text{-DOT})$  (na qual  $M$  é  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , e DOT é dioxidotereftalato) geradas utilizando de 2 a 11 anéis fenílicos, e com dimensões de abertura de poros variando de 1,4 a 9,8nm (Figura 6)<sup>41</sup>. É possível incorporar grandes moléculas, desde orgânicas e inorgânicas até biológicas, em tais poros devido a suas dimensões.



**Figura 6:** Estruturas da série IRMOF-74.

As aplicações vão desde química forense, como pôde ser demonstrado em um estudo no qual foram utilizadas MOFs fotoluminescentes na detecção de resíduos decorrentes do disparo de armas de fogo, que podem ser utilizados como evidência em investigações<sup>42</sup>; até pesquisas que produziram MOFs comestíveis, sintetizadas a partir de produtos naturais, renováveis e de baixo custo, utilizando gama-ciclodextrina ( $\gamma$ -CD) como unidade de construção<sup>43</sup>.

O panorama apresentado mostra claramente que essa é uma área em expansão, e ainda há muito para ser investigado. A miríade de possibilidades torna imprescindível uma compreensão dessas estruturas e suas propriedades. Um fator limitante é justamente a imensa quantidade de MOFs, que exigiria muito tempo e recursos laboratoriais, caso houvesse a necessidade de realizar separadamente a síntese e caracterização para todas as estruturas propostas.

É através de métodos de simulação molecular que vários estudos se tornam viáveis, pois esta metodologia é capaz de fornecer direcionamentos para os experimentos e auxiliar na análise e interpretação de seus resultados, inclusive particularidades que não podem ser observadas diretamente nos ensaios laboratoriais, com uma redução significativa do custo envolvido<sup>39; 44</sup>.

### 1.3. Métodos Computacionais

#### 1.3.1. Metodologia *ab initio*

A metodologia *ab initio* parte diretamente dos princípios teóricos de mecânica quântica, não incluindo resultados experimentais ou parâmetros empíricos, e pode convergir para uma solução exata da equação de Schrödinger, porém quanto maior o nível de exatidão do método *ab initio* maior a exigência computacional requerida, como consequência os métodos mais exatos são aplicados a sistemas menores. Um cálculo *ab initio* não é isento de aproximações, no entanto estas definem o nível de cálculo. Tendo definido o tipo de cálculo, este fica completamente definido pela escolha do conjunto de base e as coordenadas dos núcleos.

Existem pelo menos quatro fontes de erro importantes nos cálculos *ab initio*: a não inclusão ou tratamento incompleto da correlação eletrônica, o fato de a base ser incompleta, efeitos relativísticos, e desvios à aproximação de Born-Oppenheimer. Em geral, a contribuição decorrente dessas fontes conjuntamente é chamada correlação eletrônica, devido à relevância dessa parcela na maioria dos sistemas investigados<sup>45</sup>.

O método *ab initio* mais simples é o Hartree-Fock o qual é, em geral, usado como ponto de partida para métodos mais exatos: os métodos pós-Hartree-Fock. Estes melhoram a exatidão com a inclusão da correlação eletrônica, porém o custo computacional cresce exponencialmente com a exatidão. Entre os métodos pós-Hartree-Fock, mais utilizados, é possível citar o método da interação de configurações (CI), a teoria de perturbações de Møller-Plesset<sup>46; 47</sup> (MPX, em que X corresponde à ordem de perturbação proveniente da teoria Rayleigh-Schrödinger), e o método Coupled Cluster (CC). No final dos anos 80 os métodos baseados na teoria do funcional de densidade cresceram enormemente de popularidade já que incorporam efeitos de correlação eletrônica com um custo computacional competitivo com o método Hartree-Fock.

#### 1.3.2. Aproximação de Hartree-Fock

Uma maneira simplificada de resolver a equação de Schrödinger é obtida considerando que a função de onda de  $N$  elétrons pode ser escrita como um produto

antissimetrizado de  $N$  funções de um único elétron (spin-orbital) de tal maneira que o princípio da exclusão de Pauli é satisfeito. A forma mais geral de escrever a função de onda com todas as permutações possíveis e obedecendo a propriedade de antissimetria é descrevê-la como um determinante construído com os spins-orbitais, chamado determinante de Slater. A aproximação de Hartree-Fock (HF) evita que se tenha que resolver uma equação envolvendo  $N$  elétrons, substituindo esse problema pela resolução de  $N$  equações de um elétron, simplificando enormemente o problema. Esta aproximação, também, é conhecida como a aproximação dos elétrons independentes, uma vez que a probabilidade de eventos independentes ocorrerem simultaneamente é o produto da probabilidade dos eventos individuais. Em termos físicos, isso significa que os elétrons não são afetados diretamente pela presença de cada um dos outros elétrons isoladamente, mas pelo campo médio gerado por todos os demais.

A equação de HF é uma equação de autovalores com os spin-orbitais funcionando como autofunções do operador de Fock e a energia dos spin-orbitais como autovalores (energia orbitais). O operador de Fock depende dos spin-orbitais, logo as equações são solucionadas de maneira auto consistente. Sua solução exata corresponde aos spin-orbitais de HF "exatos", porém na prática só é possível obter a solução desta equação numericamente. Geralmente, os spin-orbitais moleculares são descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (conjunto de base) – aproximação Hartree-Fock-Rootham. No modelo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), esta transformação substitui as equações diferenciais em equações matriciais, muito mais fáceis de serem solucionadas. Contudo há um preço a ser pago: a energia HF passa a depender da escolha do conjunto de base. Em princípio como o cálculo é variacional, quanto maior o conjunto de base, mais exato o resultado. Partindo da mecânica quântica, quando o conjunto de base é completo, o resultado é o mesmo obtido pelo método HF numérico – o limite HF. Mas na prática esse limite nunca é atingido, uma vez que o conjunto de base é sempre truncado.

Para sistemas de camada completa, os orbitais são os mesmos tanto para os elétrons com spin  $\alpha$ , quanto para os elétrons de spin  $\beta$  (HF restrito). Para resolver sistemas de camada incompleta (sistemas com  $p$  elétrons  $\alpha$  e  $q$  elétrons  $\beta$ , onde  $p$  é maior que  $q$ ) pode-se construir o determinante de duas formas diferentes. Na primeira considera-se que os orbitais espaciais são os mesmos para  $q$  elétrons  $\alpha$  e  $\beta$  (Hartree-Fock restrito de camada incompleta). Enquanto que o segundo modo considera que a parte espacial dos spin-orbitais são completamente independentes (Hartree-Fock

irrestrito), dando mais flexibilidade à função de onda. A segunda forma, devido ao ganho de flexibilidade, leva a uma energia mais próxima do valor exato, no entanto, diferente da primeira forma, não é autofunção do operador de spin  $S^2$ , e o estado de spin é contaminado com estados de mais alto spin.

A função de onda HF não é a função exata, portanto, segundo o princípio variacional, tem energia sempre superior à energia exata não relativística do estado fundamental, e a diferença entre elas é chamada de energia de correlação. Embora a energia de correlação seja frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, ela é fundamental para a descrição de sistemas químicos. Por exemplo, pode se obter até 99% da energia total do sistema, mas a diferença de 1% restante é suficiente para sugerir que uma ligação química estável seja considerada instável. Geralmente há duas grandes limitações relacionadas com o método HF que em alguns momentos podem tornar a energia de correlação grande.

O primeiro é relacionado com o uso da função de onda HF restrito: normalmente esta função descreve muito bem moléculas na configuração próxima ao estado do equilíbrio, mas quando há um ou mais de um estado eletrônico próximo do estado fundamental, a descrição do sistema é falha se restrita a um único determinante de Slater<sup>46</sup>. A maior parte deste tipo de correlação pode ser obtida adicionando mais algumas configurações à função de onda, isto é, a função de onda passa a ser escrita por mais de um determinante de Slater. Esse caso com degenerescência próxima é chamado de correlação estática ou não dinâmica.

O segundo erro é mais patente: resulta da incapacidade da aproximação HF descrever fisicamente o movimento correlacionado que cada elétron exerce em todos os demais elétrons. Esse tipo de correlação é denominado de correlação dinâmica, uma vez que está relacionada com as interações diretas entre os elétrons e mais uma vez pode ser corrigido adicionando configurações à função de onda, geralmente um número bem maior do que na correção estática. A solução algébrica da equação de HF gera dois conjuntos de spin-orbitais: os ocupados e os desocupados. Para o estado fundamental os  $N$  primeiros de energia mais baixa são os ocupados e os demais são os desocupados. Usando esses últimos é possível produzir vários outros determinantes de Slater, cada um representando uma nova configuração. Basta substituir um ou mais spin-orbitais ocupados por desocupados. As configurações geradas a partir de uma única configuração são denominadas “excitações simples”, as produzidas por duas substituições simultâneas “excitações duplas” e assim por diante.

Esses determinantes obtidos, a partir de um conjunto de base completo, constituem uma base completa, para a função de  $N$  elétrons. Sendo assim, em princípio pode-se chegar à energia exata do sistema de  $N$  elétrons. Na prática, contudo, o conjunto de base nunca é completo e assim só é possível chegar a aproximações da energia exata. Outra maneira de buscar a energia de correlação é usando métodos perturbativos, uma vez que a energia de correlação é frequentemente muito pequena. Tanto nos métodos baseados na interação de configurações (CI) como nos métodos perturbativos (MPn e CC) o custo computacional cresce com a exatidão do cálculo, o que restringe seu uso apenas para sistemas pequenos. Uma alternativa bem recente, para obter a energia de correlação, e com um custo computacional factível, são os métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), hoje muito utilizados pelos químicos.

### 1.3.3. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A teoria do funcional de densidade, diferentemente da mecânica quântica, usa a densidade eletrônica como sua variável básica em vez da função de onda multieletrônica. A densidade eletrônica é bem mais simples que a função de onda, enquanto a função de onda de  $N$  elétrons depende de  $3N$  coordenadas espaciais, a densidade depende apenas das três coordenadas espaciais de um único elétron. Além disso, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente, enquanto a função de onda é uma função de difícil determinação e interpretação.

O uso da densidade eletrônica como variável básica existe desde os primórdios da química quântica. Em 1927 Thomas<sup>48</sup> e Fermi<sup>49</sup> desenvolveram independentemente uma aproximação extraordinariamente simples para a equação de Schrödinger, utilizando idéias da mecânica estatística. Esse modelo foi extensivamente estudado<sup>50; 51</sup> e evoluiu até o modelo  $X\alpha$  proposto por Slater<sup>52</sup>.

Em 1964 a publicação de dois teoremas, em um único trabalho de Hohenberg e Kohn<sup>53</sup>, justificaram plenamente o uso da densidade eletrônica como variável básica na descrição da estrutura eletrônica de moléculas e sólidos. Como consequência, os modelos de Thomas-Fermi e  $X\alpha$  deixaram de ser aproximações simples à equação de Schrödinger e passaram a ser vistos como os precursores da teoria do funcional de densidade moderna, uma teoria que, em princípio, é exata. O primeiro teorema mostra que a densidade eletrônica determina o potencial externo e, como também determina o

número de elétrons, determina o Hamiltoniano completamente e daí todas as propriedades determinadas pelo Hamiltoniano, como por exemplo, a função de onda do estado fundamental e a polarizabilidade elétrica. O segundo teorema estabelece que há um princípio variacional para o funcional da densidade eletrônica. Ou seja, uma densidade eletrônica aproximada  $v$ -representável<sup>54</sup> leva a energia eletrônica total para valores acima da energia exata. A energia exata só é obtida pela densidade eletrônica exata. No segundo momento Levy<sup>55</sup> estendeu o problema para as densidades eletrônicas  $N$ -representáveis, uma condição bem mais branda que a condição de  $v$ -representabilidade.

Em consequência dos teoremas pôde-se escrever o funcional de densidade para a energia eletrônica total dividida em duas partes: uma parte contém um funcional dependente do potencial externo e a outra parte tem um funcional independente deste, denominado funcional universal. Tal nomenclatura decorre do fato que sua forma é a mesma tanto para o átomo mais simples – o átomo de hidrogênio – como para uma macromolécula tipo uma enzima. A forma exata deste funcional define a equação exata para a energia total, mas não é de fato conhecida. Uma vez que o funcional de densidade que descreve as interações Coulomb é conhecido, foi conveniente separar do funcional universal o termo coulombiano da interação clássica. Mas, a forma exata do restante do funcional continua sendo desconhecida. Contudo, aproximações simples podem gerar o funcional de Thomas-Fermi e os modelos derivados. Entretanto, é um fato que uma aproximação diferente tem se mostrado mais vantajosa na aplicação e no desenvolvimento da teoria, a aproximação de Kohn-Sham (KS)<sup>56</sup>.

KS desenvolveram um conjunto de equações, muitos similares às equações de Hartree-Fock-Roothaan, para um conjunto de partículas independentes, no qual o potencial efetivo é escolhido de tal forma que a densidade eletrônica do sistema de partículas independente seja o mesmo que a densidade do sistema real. Nesta construção, em princípio o problema da energia cinética fica resolvido, o problema fica todo em determinar o funcional de troca e correlação. Sendo assim, as equações de KS são, em princípio exatas, basta para isso usar o funcional de troca e correlação exato. Como este não é conhecido, o erro associado às equações advém da aproximação do funcional de troca e correlação. A solução engenhosa de KS, assim como a construção do Roothaan, veio associada com uma solução e um problema. A solução é que agora é possível calcular correlação eletrônica com um método muito mais barato computacionalmente do que os métodos *ab initio* tradicionais, e o problema agora é que

a solução não só depende do conjunto de base, mas também da escolha dos funcionais de troca e correlação.

#### 1.3.4. Métodos Semi-Empíricos

Por meio de aproximações que evitam etapas computacionalmente intensivas, e através da inclusão de parâmetros determinados empiricamente de forma a se obter o melhor ajuste a um conjunto de treinamento, é possível desenvolver métodos consideravelmente mais rápidos que a metodologia *ab initio* e mais versáteis que mecânica molecular. Métodos que apresentam essas características são conhecidos como semiempíricos quânticos<sup>15</sup>.

Métodos semiempíricos quânticos baseados na aproximação NDDO<sup>57</sup> (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) tornaram-se bastante populares e têm evoluído constantemente nas últimas décadas, diferindo entre si principalmente pela parametrização. Dentre os métodos baseados nesta aproximação, o MNDO<sup>58</sup> (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) foi o primeiro e um marco no desenvolvimento dos métodos semiempíricos, sendo parametrizado segundo as ideias de Dewar, ou seja, o ajuste dos parâmetros do modelo deveria ser executado contra um conjunto de dados experimentais. O uso constante evidenciou as limitações do método MNDO, como por exemplo: a repulsão muito forte entre átomos não ligados e a limitada descrição de interações fracas e especialmente ligações de hidrogênio<sup>14</sup>.

O AM1<sup>12</sup> surgiu como uma tentativa de aprimorar o MNDO, o seu formalismo difere do MNDO pela inclusão de funções Gaussianas à interação caroço-caroço com o objetivo de diminuir a repulsão entre os átomos não ligados. O AM1 foi completamente parametrizado e mostrou-se muito melhor que seu antecessor, apresentando uma pequena melhora na descrição de ligações de hidrogênio e obtendo maior êxito em resolver outros problemas de seu antecessor. Mas algumas limitações persistiram como, por exemplo, apesar da força da ligação de hidrogênio ser bem descrita, sua geometria é bifurcada em total desacordo com os dados experimentais.

As deficiências do AM1 foram atribuídas por Stewart à sua parametrização e, portanto, aprimorou a técnica procurando obter um conjunto de parâmetros tão próximo quanto possível do mínimo global da hipersuperfície de parâmetros. Esta nova parametrização deu origem a um novo método o PM3<sup>13</sup>, o qual passou a descrever

melhor algumas propriedades, por exemplo a ligações de hidrogênio deixaram de ser bifurcadas, concordando mais com a geometria experimental. No entanto, apresentaram distância de ligação de hidrogênio mais curtas que as experimentais e algumas desvantagens também vieram com o novo conjunto de parâmetros tal como a carga dos átomos de nitrogênio, em geral são contrárias aos valores esperados com base na reatividade dos compostos com nitrogênio. Os dois métodos são basicamente idênticos, exceto, quanto ao conjunto de parâmetros e uma pequena diminuição no número de gaussianas utilizadas na descrição das interações caroço-caroço.

Uma nova geração dos métodos MNDO começou com o RM1<sup>59</sup>, quando os autores demonstraram de forma definitiva que a parametrização é um dos fatores fundamentais para o sucesso de um método SQ. De fato, o RM1 é uma nova parametrização do AM1 e obteve melhores resultados que os seus antecessores para o conjunto de elementos que foi parametrizado. Mas ainda é parametrizado apenas para poucos elementos da tabela periódica, principalmente aqueles de interesse biológico. Este método, assim como MNDO, AM1 e PM3 é utilizado principalmente para o tratamento de compostos orgânicos, já que sua parametrização não inclui grande parte da tabela periódica, principalmente metais de transição. Provavelmente por considerar apenas orbitais do tipo *s* e *p* na sua estrutura. E é bem exemplificado por cálculos *ab initio* que orbitais do tipo *d* são essenciais na descrição de elementos do segundo período da tabela periódica, compostos hipervalentes, e metais de transição com ocupação incompleta dos orbitais *d*.

Devido à dificuldade de descrever as integrais de dois centros com orbitais *d*, Thiel e colaboradores sugeriram algumas aproximações como desprezar multipolos de ordem maior que quatro ao modelar essas integrais. Esse novo modelo foi chamado de MNDO/d e descreveu compostos hipervalentes com uma exatidão muito maior que seus antecessores. A extensão para o AM1 ocorreu naturalmente (AM1/d), no entanto como as funções gaussianas introduzidas na iteração caroço-caroço para descrever a repulsão entre estes não apresentaram uma melhora significativa para os metais, os autores retornaram a usar parâmetros diatômicos para cada metal na função de repulsão caroço-caroço para minimizar as suas limitações. Pode-se considerar esses trabalhos como o início da descrição da parametrização de toda a tabela periódica pelos métodos semiempíricos mais recentes como o PM6 e PM7.

Segundo Stewart a maneira como as aproximações foram gradativamente passando por modificações, e a atenção direcionada a determinados elementos no

desenvolvimento dos métodos levou inevitavelmente a uma falta de consistência, motivando uma nova revisão da metodologia. Assim, o método PM6 incorporou ideias apresentadas na formulação do MNDO/d e AM1/d na metodologia NDDO, acompanhada do desenvolvimento de uma otimização global de parâmetros para todos os elementos do grupo principal, e de uma otimização restrita de parâmetros para os metais de transição.

Além disso, os métodos anteriores utilizaram um número mais limitado de estruturas como dados de referência na parametrização e, portanto, diversas situações em que o método não apresentava um bom desempenho só eram detectadas após sua publicação. Portanto, na parametrização do PM6 foi feito um esforço para que o conjunto de dados tomado como referência fosse tão completo quanto viável, recorrendo inclusive a resultados de cálculos *ab initio* de alto nível sempre que não houvesse disponibilidade de resultados experimentais para descrever algum fenômeno como, por exemplo, a colisão de átomos de gases nobres com outros átomos<sup>14</sup>.

Hobza<sup>60</sup> e colaboradores observaram que o PM6 fornecia geometrias excelentes para vários tipos de complexos ligados por interações de dispersão e ligação de hidrogênio. Contudo, subestimavam as energias de interação, tanto de dispersão como a de ligação de hidrogênio. Para corrigir tais problemas, foi sugerido que as correções de dispersão nos métodos SQ não têm exatidão suficiente para descrever todas as interações não covalentes, então foi proposto pela primeira vez a adição de uma correção para a ligação de hidrogênio em conjunto com a correção de dispersão, o método PM6-DH<sup>60</sup>. Uma segunda correção, PM6-DH2<sup>61</sup>, foi logo proposta para resolver problemas encontrados no PM6-DH.

Paralelamente, o PM6 foi usado para calcular propriedades de vários sólidos cristalinos orgânicos e inorgânicos<sup>62</sup> ausentes no conjunto de treinamento da parametrização e a geometria da maioria foi muito bem estimada mas, para um pequeno conjunto de sólidos, foram observados erros de grande magnitude na estrutura. Esses erros foram investigados e as proposições de soluções foram usadas numa nova parametrização dando origem ao método PM7<sup>63</sup>, o qual acrescenta em seu arcabouço correções similares às propostas por Hobza para interações fracas, como forças de London e ligações de hidrogênios, fundamentais para descrever sólidos e estruturas grandes como macromoléculas biológicas.

### 1.3.4.1. A Função MOZYME

A palavra-chave MOZYME<sup>64</sup> substitui o procedimento padrão para a resolução das equações de campo autoconsistente (*Self-Consistent Field* – SCF) por um método de Orbitais Moleculares Localizados (*Localized Molecular Orbitals* – LMO). Métodos semi-empíricos convencionais utilizam álgebra matricial, o que geralmente implica em um acréscimo no custo computacional (tempo e memória) proporcional à terceira potência do número de átomos, ou seja, se o número de átomos em uma estrutura cresce 10 vezes, o custo computacional aumenta 1000 vezes, tornando impraticável a simulação de sistemas com milhares de átomos. Através da utilização de LMO, as equações de campo autocoerente podem ser resolvidas em um tempo diretamente proporcional ao tamanho do sistema. Com isso, outras etapas do cálculo passaram a ser responsáveis pela demora, e mudanças foram feitas para tornar todas as etapas mais eficientes<sup>65</sup>.

Atualmente a função MOZYME está limitada a sistemas de camada completa para os quais uma estrutura de Lewis pode ser gerada. Somente métodos Hartree Fock restritos podem ser utilizados, enquanto Hartree Fock restrito de camada incompleta e Hartree Fock Irrestrito (*Unrestricted Hartree Fock* – UHF) não estão disponíveis. Excepcionalmente, biomoléculas contendo metais de transição (que normalmente são tratadas como sistemas de camada incompleta) podem ser modeladas utilizando métodos de camada completa nos casos em que o foco de interesse for geometria e energia.

Os resultados obtidos utilizando MOZYME deveriam ser idênticos àqueles provenientes dos cálculos SCF convencionais, porém na prática existem diferenças, em sua maioria pequenas diferenças, mas, particularmente no cálculo de  $\Delta H_f$ , estas variações podem ser significantes. Quando múltiplos cálculos SCF são realizados, o que ocorre em otimizações de geometria, por exemplo, os orbitais moleculares localizados que resultam de um cálculo de campo autocoerente são utilizados no próximo cálculo e pequenos erros surgem das aproximações realizadas, levando a uma degradação da natureza ortonormal dos LMOs, que aumenta com o número de cálculos SCF. Isto se manifesta como um erro no  $\Delta H_f$  calculado e, numa escala muito menor, nos gradientes e, portanto, também na geometria. Um procedimento bastante simples que elimina completamente este erro é utilizar o resultado final de uma longa sequência envolvendo

cálculos SCF com MOZYME como sendo o ponto de partida para um cálculo 1SCF, e utilizar o valor de  $\Delta H_f$  resultante<sup>65</sup>.

**CAPÍTULO II**  
**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS NA**  
**DESCRIÇÃO DE MOFS**

## 2.1. Utilização de Métodos Computacionais na Descrição de Sólidos

Uma restrição comum em problemas de simulação decorre do fato que o número de átomos e a complexidade da estrutura causam um grande impacto no custo computacional, inviabilizando cálculos de grandes estruturas ou prejudicando as estimativas. Cálculos de química quântica envolvendo sólidos utilizam fragmentos (*clusters*) da estrutura para economizar tempo computacional, ou condições de contorno periódicas, que tornam os cálculos muito custosos para métodos mais caros computacionalmente<sup>66</sup>, como MP2 (*2nd Order Møller-Plesset*).

A abordagem tradicionalmente utilizada é a metodologia DFT, que se apresenta como uma poderosa ferramenta na descrição quantitativa tanto de propriedades relacionadas à química quanto à física do estado sólido<sup>67</sup>, sem que o custo computacional envolvido seja excessivo. No entanto, apesar de os cálculos DFT incluírem algumas correções para forças de dispersão através da utilização de um potencial de correlação e troca, eles levam em conta apenas as contribuições locais para a correlação eletrônica e, portanto, os funcionais mais comumente utilizados não descrevem apropriadamente dispersão de longo alcance<sup>68</sup>. Porém, em estudos de sorção, uma descrição adequada de interações “hóspede-hospedeiro” (*host-guest*) depende fortemente da dispersão de longo alcance. Recentemente, no entanto, métodos DFT desenvolveram duas maneiras para evitar descrições incorretas: (i) o surgimento de novos funcionais capazes de captar interações de dispersão<sup>69</sup>, e (ii) a inclusão de uma correção de dispersão empírica<sup>70</sup> para a energia DFT total.

Os métodos de química quântica semiempíricos, por sua vez, são muito simples, e sua aplicação em sistemas de maior tamanho e complexidade agora é possível, mesmo usando computadores domésticos com processadores simples, devido à conveniente paralelização presente no MOPAC 2012<sup>65</sup>, e à implementação de algoritmos com escala linear, como MOZYME<sup>64</sup>. O MOPAC é um programa que utiliza métodos semiempíricos e se fundamenta na aproximação NDDO. Sua versão mais recente, MOPAC 2012, dispõe de todos os recursos presentes no MOPAC 2009, com a inclusão dos métodos PM7 e PM7-TS<sup>65</sup>, para cálculos de estado de transição.

Embora o uso de métodos semiempíricos para tratar sólidos ainda seja bastante restrito, foram publicados dois artigos<sup>14; 15</sup> avaliando o desempenho dos métodos semiempíricos PM6 e PM7 com um grande número de sólidos orgânicos e inorgânicos.

Os estudos demonstraram que estes métodos descrevem propriedades estruturais de sólidos relativamente bem, com ênfase para o PM7. Os métodos semiempíricos mais populares (AM1<sup>12</sup>, PM3<sup>13</sup>) também têm limitações em relação à dispersão de longo alcance, entretanto, o mais recente PM7 e extensões para o PM6 (PM6-DH+<sup>71</sup> e PM6-DH2<sup>72; 73</sup>) já foram desenvolvidos com as mesmas correções de dispersão empíricas encontradas nos métodos DFT mais atuais, e incluindo ainda termos que consideram a ligação de hidrogênio. Portanto, estes métodos se tornaram adequados para estudos de adsorção envolvendo MOFs, particularmente quando o tamanho do sistema é computacionalmente restritivo para os métodos DFT.

Nos últimos anos, pouco foi publicado sobre a aplicação de métodos semiempíricos com condições de contorno periódicas. Um artigo estudando a adsorção de hidrogênio na MOF-5<sup>74</sup> mostrou que apesar de o PM6 ter superestimado a energia quando comparado com cálculos de mais alto nível, utilizando MP2, a capacidade máxima de adsorção foi reproduzida em concordância com dados experimentais. Outros dois trabalhos tratam de MOFs cujos íons metálicos são lantanídeos<sup>27; 75</sup> e, conseqüentemente, os métodos semiempíricos utilizaram o modelo Sparkle<sup>7679</sup> para descrever a estrutura sólida dos sistemas contendo íons trivalentes Tm, Ce e Yb. Esses artigos concluíram que o método Sparkle/PM3 descreveu melhor as estruturas cristalográficas que o Sparkle/PM6.

Portanto, teoricamente os métodos semiempíricos são adequados para a descrição de MOFs, porém, devido ao pequeno número de trabalhos apresentando resultados para cálculos dessa natureza, foi decidido que seria razoável verificar o desempenho dos métodos para um conjunto com diversas MOFs. As estruturas selecionadas para avaliação possuem diferentes composições de ligantes orgânicos e sítios metálicos, e várias conformações geométricas, assim como o número de átomos em suas células unitárias varia de poucas dezenas a mais de 1600 átomos, de forma a contemplar uma grande diversidade de situações e identificar possíveis vantagens ou limitações dessa abordagem.

## 2.2. Metodologia

As estruturas cristalinas dos vários sólidos foram obtidas a partir do *Cambridge Structural Database (CSD)*<sup>80</sup> e otimizadas utilizando condições de contorno periódicas. Para isto, os cálculos semiempíricos exigem que a célula unitária utilizada seja suficientemente grande para conter uma esfera de pelo menos 4 Å de raio. A fim de satisfazer esta condição, cada parâmetro de rede foi multiplicado por um número inteiro ( $n_i$ ) maior que 1 quando necessário.

Os cálculos foram realizados usando o programa MOPAC 2012<sup>65</sup>, e a palavra-chave “GNORM = 1” que especifica a exigência quanto à norma do gradiente e permite encerrar a otimização de geometria logo que o gradiente é inferior a 1,0 kcal/mol/Å para os cálculos com AM1, PM3 e PM6. Quando se utiliza PM7, a convergência requer um limite maior para o gradiente e foi utilizado o mesmo valor recomendado para cálculos com proteínas<sup>65</sup>, ou seja, “GNORM = 5”. Além disso, as palavras-chave MERS = ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ) e LET DDMIN = 0.0 foram usadas para todos os casos. A quantidade  $n_i$  identifica quantas vezes o parâmetro de rede foi maior do que a célula unitária original, e a palavra-chave LET DDMIN = 0.0 permite que os cálculos escapem de mínimos locais.

Apesar da inclusão dessas palavras-chave, alguns cálculos foram interrompidos porque o calor de formação permaneceu essencialmente estacionário após vários ciclos sem que o gradiente reduzisse abaixo do valor especificado pela palavra-chave GNORM. Finalmente, usamos a palavra-chave MOZYME, uma vez que algumas das células unitárias analisadas apresentam muitos átomos. A interferência do MOZYME na estrutura cristalina estimada foi avaliada também, especificamente para os métodos PM6 e MP7, utilizando um subconjunto de estruturas que têm zinco e cádmio como centros metálicos.

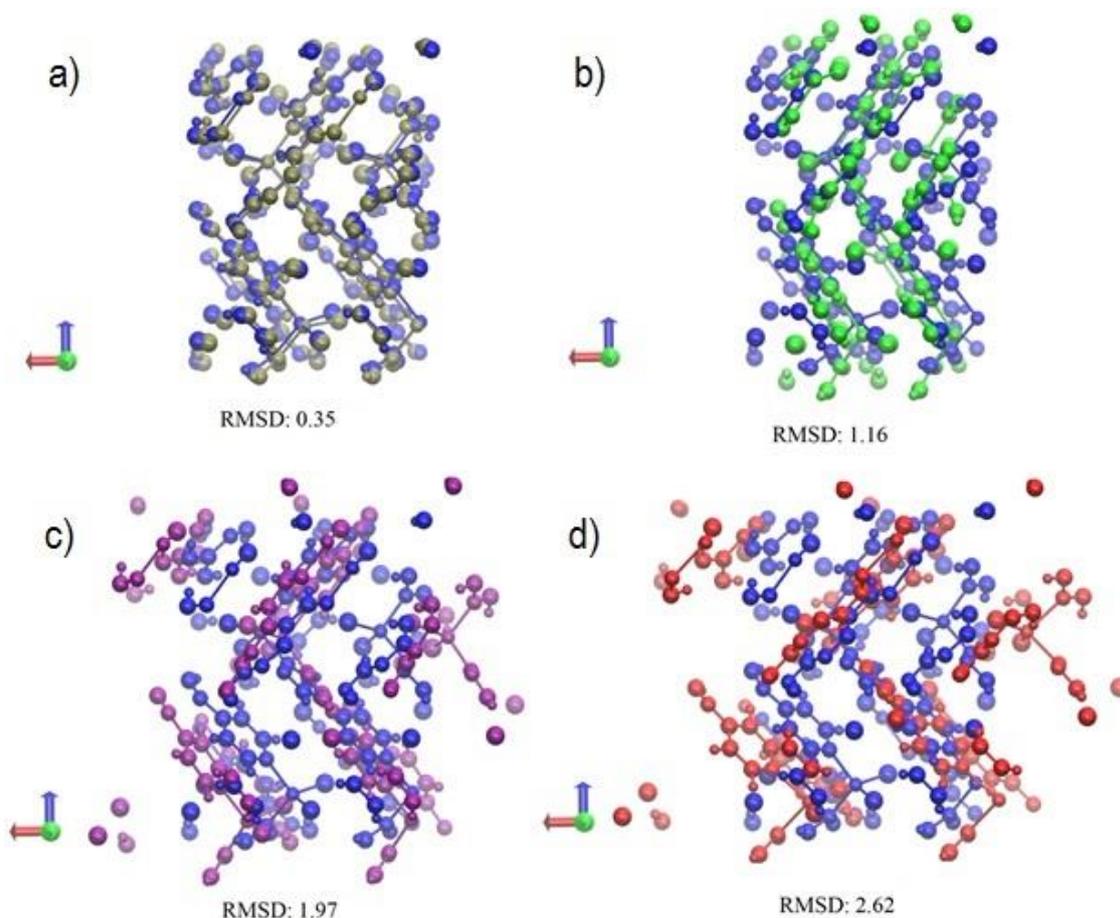
Para avaliar a precisão dos métodos semiempíricos AM1, PM3, PM6 e PM7, com relação à descrição das estruturas cristalográficas, foram utilizados dois parâmetros: (i) o RMSD (*Root Mean Square Deviation*), calculado após a superposição das geometrias previstas e as obtidas por meio de raio-X, e (ii) comparação entre a densidade estimada com base em células unitárias calculadas e o valor experimental. O RMSD de todas as estruturas foi obtido utilizando o programa VMD 1.9.1<sup>81</sup>, após o alinhamento das estruturas. Em relação à utilização do RMSD para comparar as previsões da geometria

de MOFs por métodos semiempíricos, esta abordagem foi escolhida como uma alternativa para a forma mais comum de comparar geometrias através de alguns parâmetros geométricos, tais como comprimentos de ligação, ângulos planares e diedros, uma vez que variações mínimas em um ângulo diedro podem provocar alterações substanciais em toda a estrutura.

Os resultados são apresentados utilizando *boxplots*, que tornam mais simples as comparações entre os métodos, ao permitir uma visão geral da distribuição dos dados, exibindo em torno de que ponto as observações variam, e como se comporta o conjunto de dados com relação à dispersão e simetria. A linha horizontal no interior do retângulo representa a mediana, enquanto a base e a parte superior da caixa representam o primeiro e o terceiro quartil. Cada um está afastado da mediana por um intervalo que inclui um quarto das observações e, com isso, o próprio retângulo delimita um intervalo contendo metade dos valores. Os segmentos de linha verticais conectam a caixa a dois limites que correspondem aos valores de máximo e mínimo do conjunto de dados ou, caso existam quaisquer observações discrepantes, delimitam os pontos a partir dos quais todos os eventuais valores serão considerados valores aberrantes e, por sua vez, são representados por pontos para além da caixa. Estes limites estão afastados por não mais do que 1,5 vezes a altura da caixa. A média aparece como um triângulo.

### 2.3. Resultados e Discussão

É válido ressaltar que um valor mais baixo de RMSD seria, em princípio, indicativo de um melhor ajuste, no entanto, não há critérios objetivos na literatura para determinar quando o RMSD deve ser considerado baixo ou alto. Portanto, a fim de dar uma ideia sobre como o RMSD reflete a qualidade do ajuste, a Figura 7 mostra a configuração do cristal  $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\kappa\text{N}_{\text{py}}\text{-pytz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (pytz = 4-pyrid-yl) (CSD refcode: ETOFEZ), para o qual os diferentes métodos produziram valores de RMSD bastante distintos. Na Figura 7 é possível observar a sobreposição da estrutura cristalográfica e das teóricas calculadas por métodos diferentes, com valores de RMSD variando desde inferiores a 0,5 Å até acima de 2,5 Å. Na Figura 7a e Figura 7b, distorções mínimas podem ser observadas (RMSD foi, respectivamente, 0,35 Å e 1,16 Å), enquanto na Figura 7c e Figura 7d, as posições atômicas calculadas ficaram longe de suas posições cristalográficas (valores RMSD foram 1,98 Å e 2,62 Å). Com base nessas observações, valores RMSD próximos ou inferiores a 1,0 Å serão aqui consideradas como indicativo de bom ajuste enquanto aqueles próximos ou superiores a 2,0 Å indicam uma previsão medíocre.

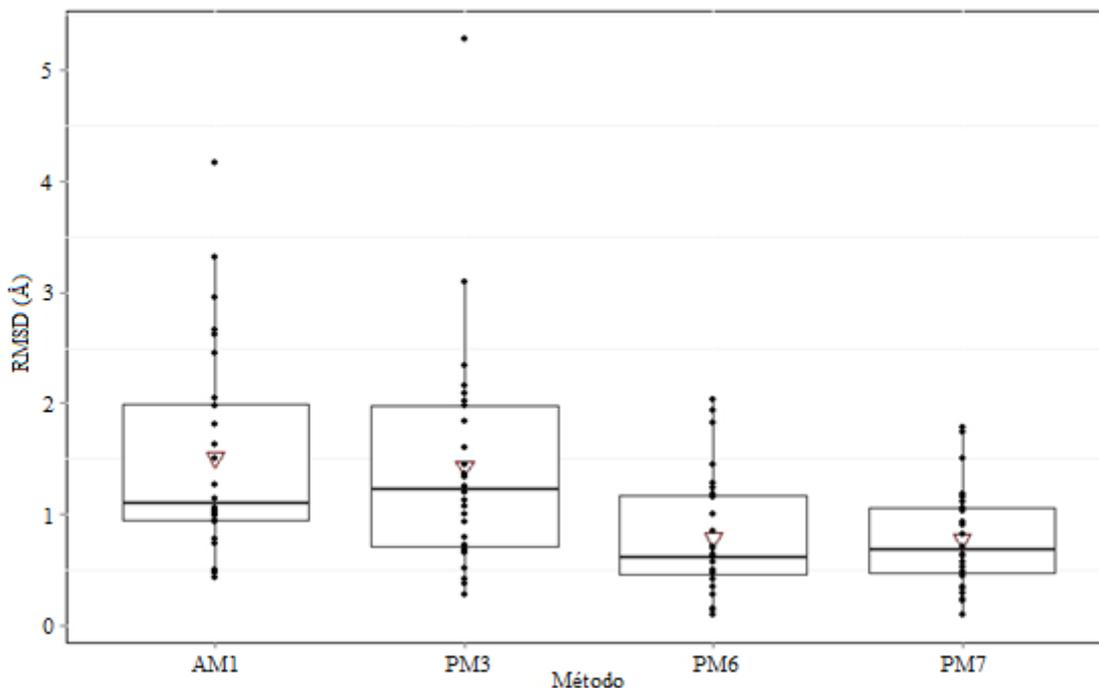


**Figura 7:** Valores de RMSD ( $\text{\AA}$ ) associados com a superposição da estrutura ETOFEZ previstos usando os métodos semiempíricos 3a) PM7 (marrom), 3b): PM6 (verde), 3c): PM3 (roxo) and 3d): AM1 (vermelho) em comparação com a configuração experimental (azul).

Os métodos semiempíricos mais atuais (PM6 e PM7) estão parametrizados para praticamente toda a tabela periódica, enquanto que os métodos AM1 e PM3 são parametrizados apenas para alguns elementos. Assim, a princípio foram selecionadas 28 estruturas, apenas com elementos que permitem comparações entre todos os métodos.

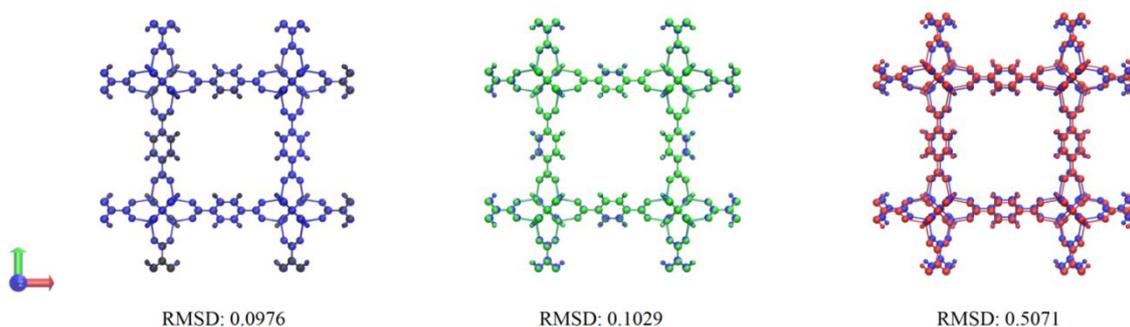
A Figura 8 apresenta a comparação dos valores de RMSD obtidos com os métodos semiempíricos selecionados. A forma das caixas indica que AM1 e PM3 produziram resultados mais heterogêneos, enquanto o PM7 gerou os resultados menos variáveis. O RMSD médio para o AM1 foi o maior observado,  $1.52\text{\AA}$ , seguido por PM3 com  $1.44\text{\AA}$ , enquanto PM6 produziu um RMSD médio de  $0.79\text{\AA}$ , e o PM7 apresentou a menor média, igual a  $0,77\text{\AA}$ . As medianas estão ordenadas de acordo com as médias, sendo um pouco mais baixas que os valores médios, especialmente para AM1 e PM3 que apresentaram valores aberrantes (*outliers*) na porção superior dos dados, acima de

4,00 Å. A presença de *outliers* é freqüentemente associada a maiores diferenças entre valores de média e mediana. Os métodos PM6 e PM7 apresentam mais da metade das estimativas abaixo de 1,00 Å, enquanto as médias de AM1 e PM3 foram maiores que este mesmo ponto. Portanto, o resultado sugere que PM6 e PM7 tiveram um melhor desempenho na descrição da amostra com 28 MOFs.



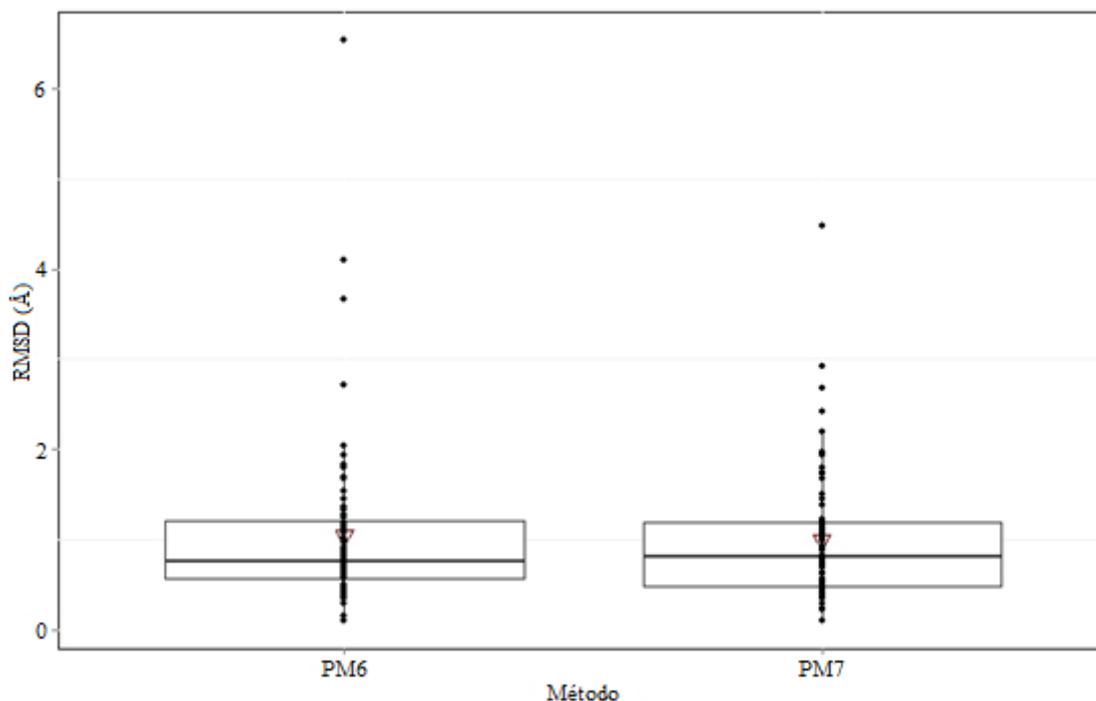
**Figura 8:** Distribuição dos valores de RMSD para 28 estruturas utilizando AM1, PM3, PM6 e PM7.

A Figura 9 apresenta alguns dos mais baixos valores de RMSD encontrados neste trabalho, obtidos para a MOF-5. Mesmo o resultado do AM1, maior RMSD observado entre os métodos, ainda corresponde a uma descrição perfeitamente aceitável da estrutura.



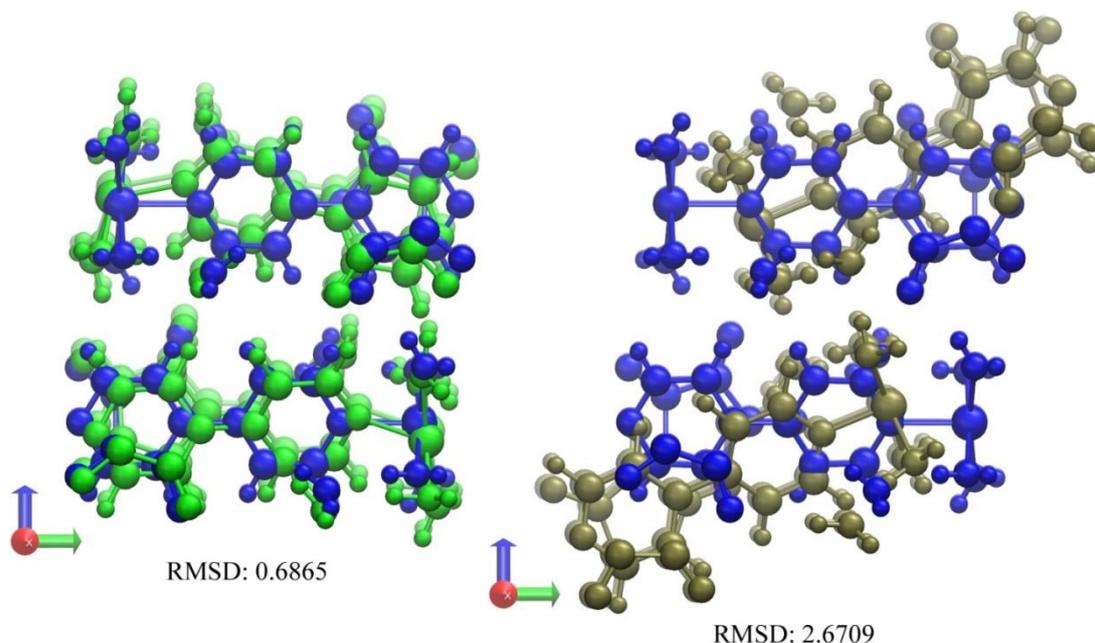
**Figura 9:** Resultados do PM7 utilizando a função MOZYME (preto), PM6 (verde) e AM1 (vermelho) em comparação com os dados cristalográficos (azul) obtidos para a estrutura 277428 (CSD code – SAHYOQ02)

Assim, PM6 e PM7 foram selecionados para uma comparação mais detalhada, incluindo um conjunto maior de estruturas com diferentes elementos químicos, totalizando 72 MOFs. A Figura 10 indica que ambos os métodos tiveram uma média abaixo de  $1,0 \text{ \AA}$  e variabilidade similar, incluindo casos muito próximos de  $0,0 \text{ \AA}$ . No entanto, os dois métodos produziram alguns valores superiores a  $3,0 \text{ \AA}$ , que estão destacados na Figura 10 como valores atípicos. A presença de vários valores extremos, mais uma vez produz uma média ( $1,05 \text{ \AA}$  para PM6 e  $0,98 \text{ \AA}$  para PM7) superior à mediana ( $0,76 \text{ \AA}$  e  $0,81 \text{ \AA}$  para PM6 e PM7, respectivamente). Todos esses valores aberrantes observados com PM6 correspondem a estruturas com cobalto como centro metálico, o que sugere que o desempenho destes métodos está fortemente correlacionado com o tipo de metal presente na estrutura. Para PM7, algumas estruturas com cobre, ferro e manganês resultaram em valores extremos.



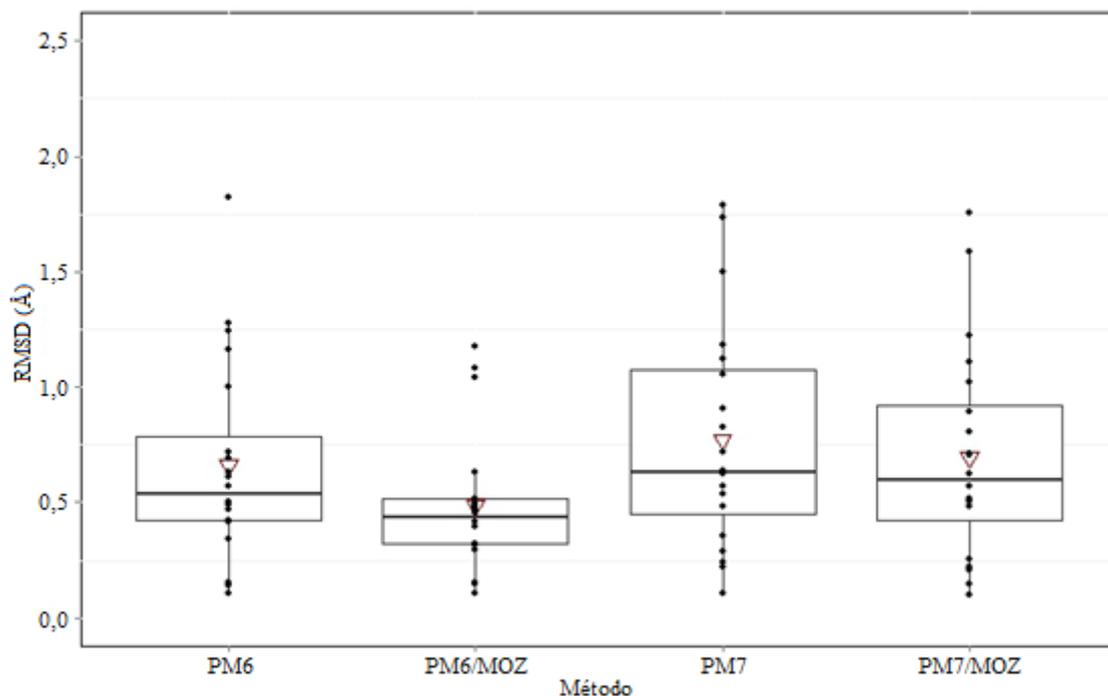
**Figura 10:** Distribuição dos valores de RMSD obtidos com PM6 e PM7 para 72 estruturas.

A Figura 11 apresenta uma comparação de uma estrutura e suas respectivas previsões obtidas com os métodos PM6 e PM7. Mais uma vez é possível constatar que uma boa descrição da estrutura cristalina corresponde a um valor de RMSD abaixo de 1,0 Å, enquanto um RMSD acima de 2,5 Å é associado a distorções mais severas da estrutura. A ocorrência de muitos valores abaixo de 1,0 Å sugere que boas previsões são mais frequentes, e que resultados como o que foi observado neste caso para o PM7, e destacado como ponto discrepante, devem ser encarados como exceções.



**Figura 11:** Comparação visual das descrições fornecidas pelo PM6 (verde) e PM7 (marrom) para a estrutura TEZQOF com os respectivos valores de RMSD.

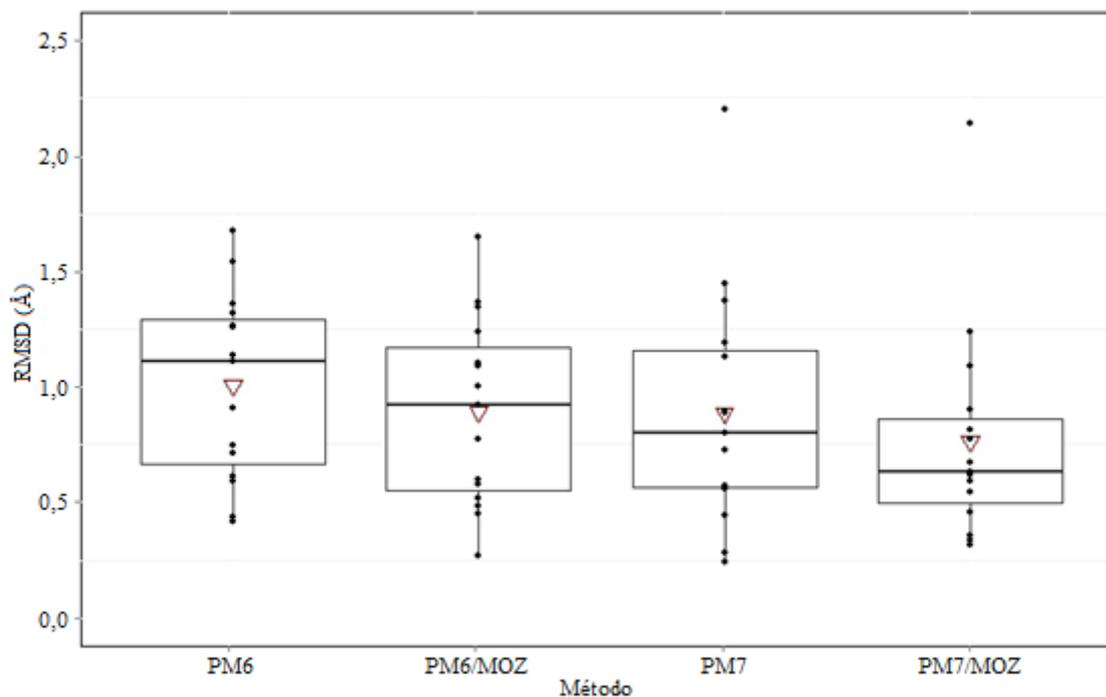
O próximo passo foi comparar MOFs contendo o mesmo metal. MOFs contendo Zn e Cd foram selecionadas com esta finalidade, devido ao maior número de estruturas disponíveis (20 e 15 respectivamente), incluindo também a função MOZYME a fim de avaliar seu efeito sobre a precisão das estimativas e o custo computacional. A Figura 12 mostra que o desempenho de ambos os métodos para estruturas com zinco como sítio metálico é bastante razoável e os resultados obtidos com PM6 foram ligeiramente melhores do que os calculados com PM7, especialmente quando MOZYME foi utilizado, o que pode ser verificado pela menor dispersão no boxplot. O terceiro quartil mostra que 75% das observações estão perto de 1,0 para ambos os métodos, e que com o uso do PM6 e MOZYME chegou próximo de 0,5 Å. Os valores médios obtidos para PM6 e PM7, sem e com MOZYME, respectivamente, foram de 0,66 Å, 0,77 Å, 0,49 Å e 0,70 Å. A mediana variou de 0,44 Å no caso de PM6 com MOZYME, até 0,62 Å com PM7, os outros dois valores sendo muito perto de 0,5 Å. Para ambos os métodos a utilização de MOZYME não prejudicou resultados, produziu valores de RMSD mais baixos e pouca variabilidade.



**Figura 12:** Distribuição dos valores de RMSD para o PM6 e PM7, com e sem a utilização do MOZYME, para 20 estruturas com sítios metálicos de zinco.

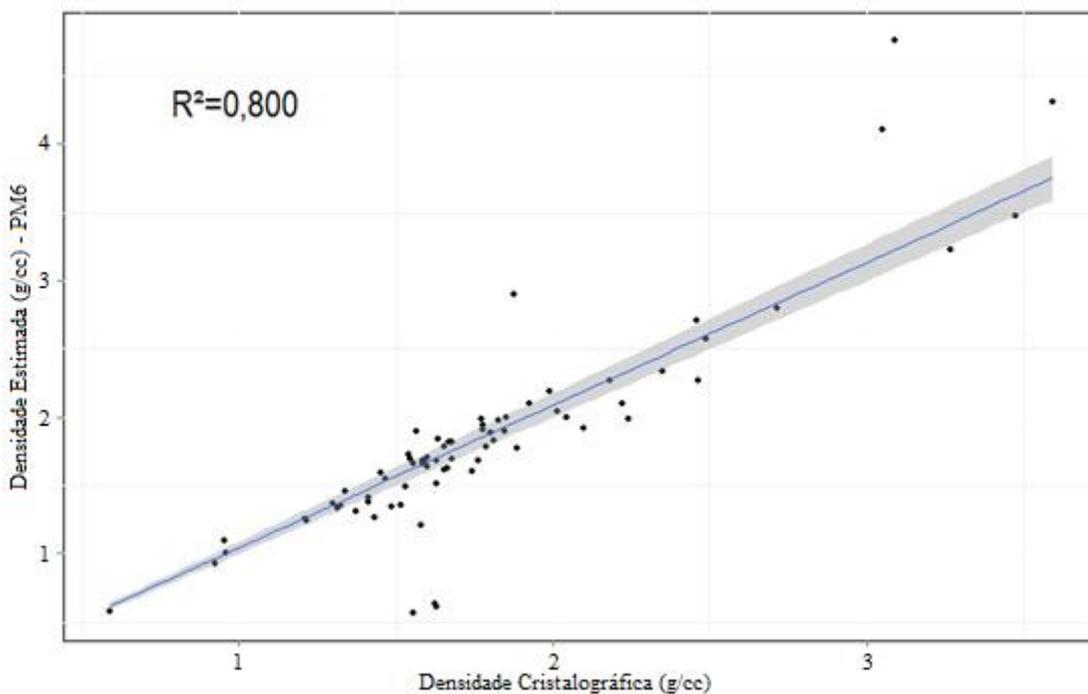
Os resultados obtidos a partir de estruturas com cádmio como centro metálico estão apresentados na Figura 13. Os valores de RMSD não foram tão baixos como os observados para o zinco, mostrando médias acima de 0,5 Å e uma dispersão considerável. Os valores médios são 1,00 Å para PM6, 0,89 Å para PM7 e, com a utilização do MOZYME, passam para 0,89 Å e 0,76 Å para PM6 e PM7, respectivamente.

Mais uma vez, a utilização da técnica MOZYME produziu média inferior e menor variabilidade, mas esta pequena diferença não é suficiente para argumentar em favor de sua utilização, bem como o número limitado de estruturas analisadas não permite uma definição de qual o método tem um melhor desempenho. No entanto, não temos nenhuma evidência de que MOZYME causou qualquer impacto negativo sobre o desempenho dos métodos.



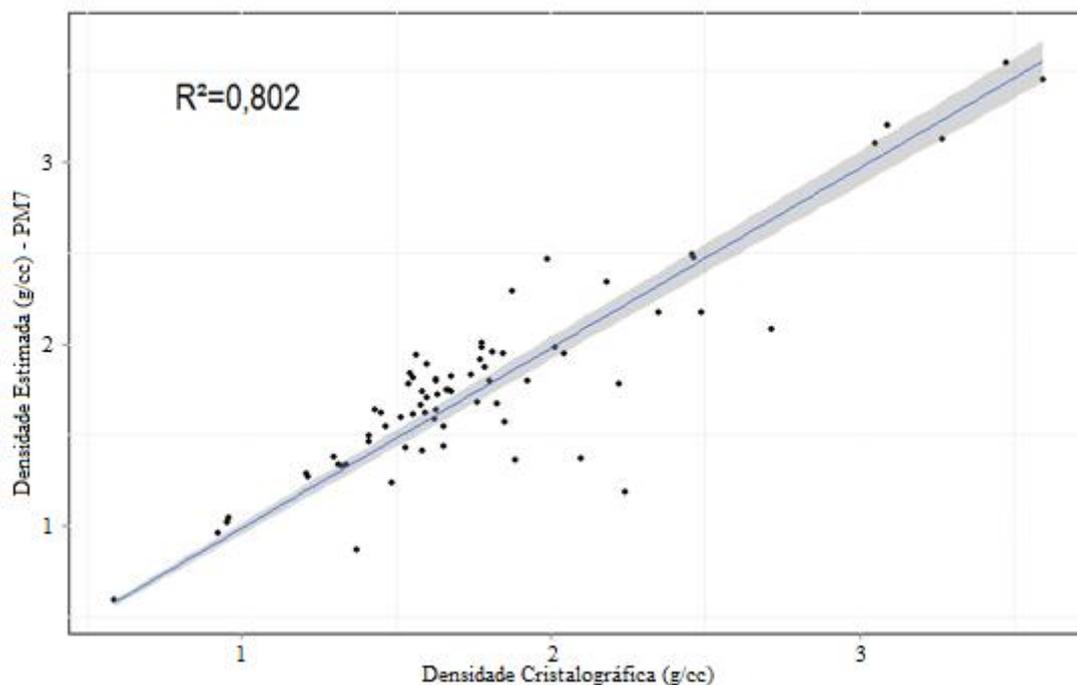
**Figura 13:** Distribuição dos valores de RMSD para PM6 e PM7, com e sem a utilização do MOZYME, para 16 estruturas com sítios metálicos de cádmio.

Além do RMSD, as densidades estimadas com PM6 e PM7 para as 72 estruturas foram comparadas com a densidade cristalográfica utilizada nos cálculos. A Figura 14 mostra a correlação entre as densidades cristalográficas e estimadas pelo método PM6 ( $R^2 = 0,800$ ), enquanto a Figura 15 compara os dados cristalográficos com os resultados do PM7 ( $R^2 = 0,802$ ). Ambos os métodos produziram estimativas próximas aos valores cristalográficos. Isso pode ser verificado pela nuvem de pontos formando um padrão semelhante a uma linha reta cruzando a origem a  $45^\circ$ . No entanto, o PM7 apresentou menos observações afastadas. A linha azul corresponde ao modelo de regressão ajustado para descrever a densidade cristalográfica com base nas estimativas dos métodos, e a área cinzenta corresponde à região de confiança a 95%.



**Figura 14:** Comparação entre densidades estimadas e cristalográficas (g/cc) utilizando o método PM6.

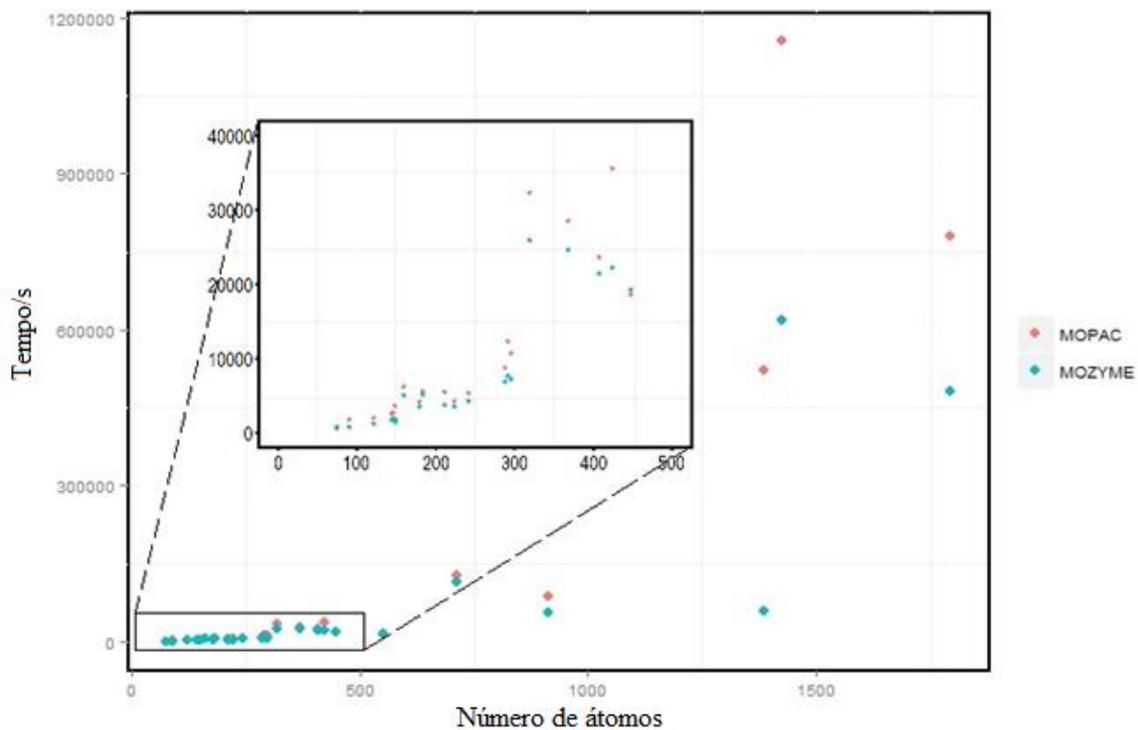
É interessante notar que a ocorrência de valores extremos para o RMSD, como pode ser visto na Figura 10, não está necessariamente associada a um grande erro na densidade estimada, ou seja, conhecendo apenas a diferença entre a densidade experimental e estimada não é suficiente para avaliar a qualidade da predição<sup>82</sup>. Isso acontece porque algumas estruturas podem apresentar distorções graves sem, no entanto, graves alterações na densidade. Por exemplo, a previsão para a estrutura  $[\text{Co}_4(\text{BPTC})_2(\text{H}_2\text{O})_8]13\text{H}_2\text{O}$  (BPTC = 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylate) (CSD refcode: OXITOF) pelo método PM6, que produziu um RMSD de 3.67Å, mostra claramente distorções com relação à estrutura experimental, mas na Figura 15, o ponto correspondente à sua densidade experimental (1,434 g/cc) e sua estimativa (1,259 g/cc) aparece perto da linha que representa o modelo ajustado para o PM6. Esse resultado enfatiza a vantagem da utilização do RMSD na comparação das estruturas.



**Figura 15:** Comparação entre densidades estimadas e cristalográficas (g/cc) utilizando o método PM7.

A variação no tempo de cálculo com a utilização do MOZYME foi então avaliada para 28 estruturas. O detalhe mostrado na Figura 16, com os resultados do PM6, sugere que o tempo de computação para estruturas contendo até 500 átomos é reduzido, na maior parte dos casos, com a utilização de MOZYME. Apenas 3 dentre 23 estruturas necessitaram de mais tempo quando MOZYME foi usado e, para este conjunto com 23 estruturas, o tempo de processamento foi em média 79% do tempo obtido sem a sua utilização. De fato, para estruturas maiores, cálculos com MOZYME foram ainda mais rápidos, em média 56% do tempo observado com o MOPAC.

Assim, é possível ver com o aumento do número de átomos no fragmento que a metodologia efetivamente realiza o que se propõe a fazer, ou seja, permite a execução de cálculos envolvendo sistemas com muitos átomos, e a economia relativa de recursos computacionais cresce com o tamanho da estrutura<sup>82</sup>.



**Figura 16:** Tempo computacional observado para 28 estruturas utilizando PM6 com e sem a utilização do MOZYME.

**CAPÍTULO III**  
**APLICAÇÃO DE MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS NA**  
**DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE**  
**CO<sub>2</sub> UTILIZANDO MOF-74-I**

### 3.1. Sequestro de CO<sub>2</sub>

Combustíveis fósseis à base de carbono, como petróleo e carvão, são responsáveis por atender à maior parte das demandas energéticas em todo o planeta, contribuindo com aproximadamente 80% da energia consumida ao redor do mundo<sup>83</sup>. Por outro lado, constituem também a principal fonte por trás das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cujo impacto ambiental vem despertando cada vez mais atenção<sup>1</sup>. Uma vez que o aumento na temperatura média na Terra já é hoje amplamente aceito como consequência do fenômeno em que altos níveis de CO<sub>2</sub> e outros gases bloqueiam parte do calor irradiado pela superfície terrestre, o chamado efeito estufa<sup>84</sup>.

Vários estudos recentes avaliam meios alternativos para armazenamento de gases combustíveis<sup>6; 85</sup>, como o hidrogênio, considerado o combustível do futuro, por se tratar de uma fonte de energia limpa, extremamente eficiente e facilmente obtida de diversas fontes renováveis. Mas, ainda que uma transição para fontes de energia mais limpa seja fundamental (não somente para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> como também para diminuir a dependência de fontes de energia não renováveis), um abandono repentino dos combustíveis fósseis é pouco provável, devido às mudanças necessárias na infraestrutura energética atual<sup>2; 86</sup>. Fontes renováveis como energia solar ou eólica, por exemplo, ainda não alcançaram um nível de desenvolvimento a ponto de competir com os combustíveis fósseis, enquanto a energia nuclear envolve delicadas questões éticas e políticas sobre segurança e o tratamento adequado de resíduos, portanto a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> aparece nesse contexto como uma forma de minimizar o problema das emissões de CO<sub>2</sub>.

Uma estratégia já amadurecida e bastante utilizada para a captura de CO<sub>2</sub> é por meio de soluções de amina, porém o alto custo energético para regeneração dos solventes, a corrosão dos equipamentos e o impacto do ciclo de vida das soluções de amina no ecossistema estão entre as preocupações decorrentes desse procedimento<sup>87</sup>. Portanto, estratégias para reduzir os níveis crescentes de CO<sub>2</sub> em um futuro próximo, através do desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo para a captura e armazenamento de carbono, são de alta prioridade<sup>2</sup>. Materiais porosos têm sido estudados tanto para o armazenamento de gases combustíveis quanto para captura de gás carbônico.

Para que um sistema seja considerado viável e eficiente durante longo prazo na remoção de CO<sub>2</sub>, deve combinar os seguintes aspectos: uma estrutura na qual a adsorção seja completamente reversível, alta seletividade e capacidade de armazenamento otimizada<sup>21; 88</sup>. As MOFs apresentam porosidade excepcional, estabilidade térmica e a possibilidade de ajustar a estrutura de acordo com a aplicação, propriedades que tornam essa classe de materiais uma excelente alternativa para investigação. Especificamente para a captura de CO<sub>2</sub> em misturas gasosas, foi demonstrado que a Mg-MOF-74 apresenta ótima seletividade e oferece um equilíbrio excelente entre capacidade e regeneração<sup>21</sup>.

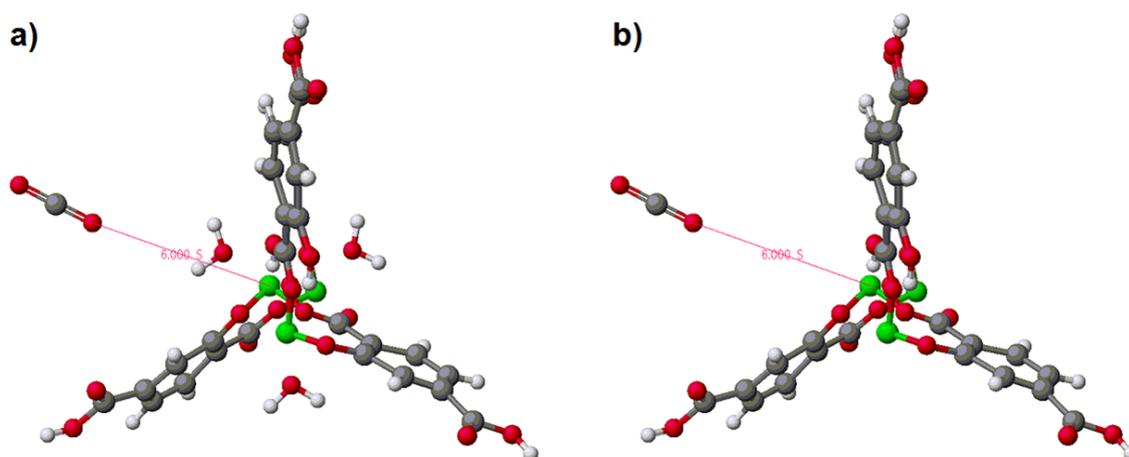
### 3.2. Metodologia

Tendo em vista os resultados anteriores, demonstrando o potencial dos métodos semiempíricos para cálculos envolvendo MOFs, os métodos com os melhores resultados observados foram selecionados para descrever a adsorção de CO<sub>2</sub> pela Mg-MOF-74, avaliando o efeito da remoção de água coordenada à estrutura, o aumento gradual do número de moléculas de CO<sub>2</sub> (1, 3, 6, 9, 18, e 36), e como diferentes metais (Cu, Fe, e Zn) modificam o processo.

A princípio, foi isolado a partir da estrutura cristalina da Mg-MOF-74 um fragmento com e sem moléculas de água coordenadas (sítio metálico livre), considerado como a região mais importante no que diz respeito às características físicas que governam a ligação de CO<sub>2</sub> (ver Figura 17), de acordo com o modelo apresentado por Verma et al<sup>89</sup>. A Figura 17a mostra o cluster com água coordenada e a Figura 17b apresenta o mesmo cluster após a remoção de moléculas de água.

As curvas de energia potencial (CEPs) foram geradas examinando variações na distância ( $R_{OM}$ ) entre um átomo de oxigênio da molécula de CO<sub>2</sub> e um átomo de Mg no fragmento da Mg-MOF-74, com PM6 e PM7. A distância  $R_{OM}$  assumiu 41 valores, variando arbitrariamente de 6,0 Å a 1,0 Å decrescendo 0,125 Å a cada passo, mantendo fixa a estrutura cristalográfica do fragmento, e usando a conformação do CO<sub>2</sub> de cada saída como ponto de partida no cálculo seguinte. A distância inicial 6,0 Å foi escolhida para que fosse possível observar alguns pontos antes de ter início a interação entre a molécula e o fragmento, enquanto que a distância final de 1,0 Å garante que até chegar nesse ponto, os cálculos já varreram quaisquer possíveis sítios mais estáveis. Assim, foi

permitido que os ângulos mudassem livremente de acordo com as interações. Em outras palavras, o caminho de reação sugerido não segue um eixo pré-determinado, como ocorre em outros trabalhos onde os ângulos também são fixos<sup>90; 91</sup>. Depois disso, a fim de encontrar o ponto de mínimo na curva, a distância que produziu o valor mais baixo entre as energias obtidas foi selecionada para outro cálculo, no entanto, sem impor quaisquer restrições sobre a distância hóspede-hospedeiro, a fim de que a molécula de CO<sub>2</sub> encontrasse sua posição de equilíbrio.



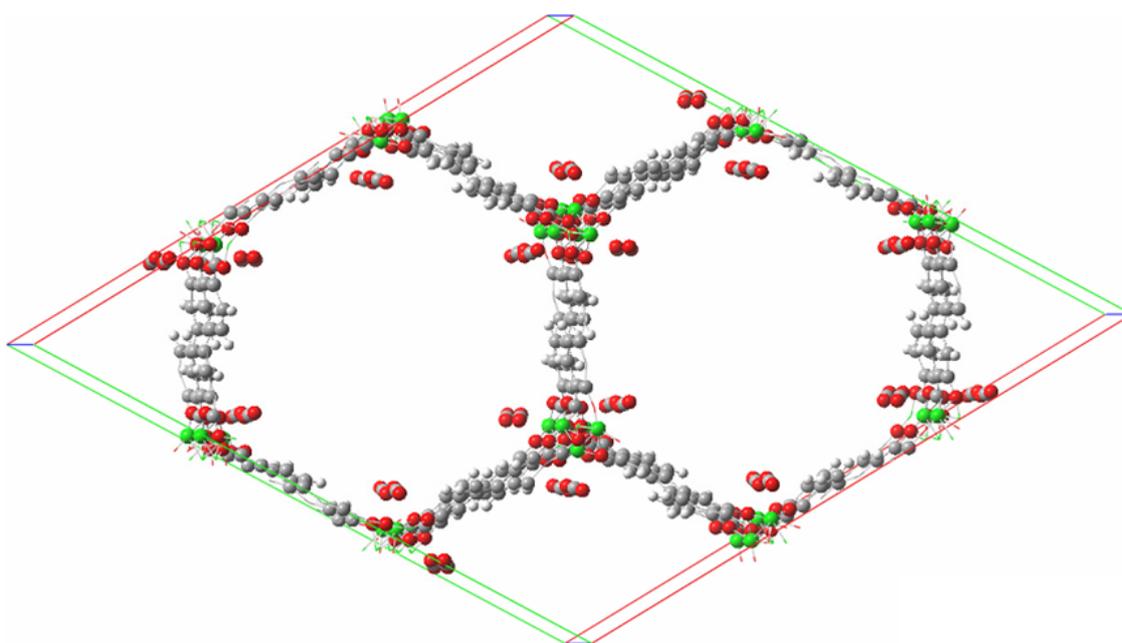
**Figura 17:** Molécula de CO<sub>2</sub> posicionada próximo a um fragmento da Mg-MOF-74 na presença (a), e na ausência de água coordenada (b). A distância destacada ( $R_{OM}$ ) entre um dos átomos de oxigênio no CO<sub>2</sub> e um átomo de magnésio na estrutura, assumiu 41 valores, decrescendo de 6,0 Å até 1,0 Å. C-Cinza, O-Vermelho, H-Branco, Mg-Verde.

A configuração de energia mínima foi utilizada na etapa seguinte para definir a geometria inicial da célula unitária do complexo M-MOF-CO<sub>2</sub> (M=Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) com o sítio metálico livre, e o relaxamento completo da estrutura foi calculado sem qualquer restrição (Figura 18). Nesta fase, os cálculos foram realizados usando condições de contorno periódicas e a função MOZYME, exceto para as estruturas com os cátions de Fe e Cu, que foram calculadas utilizando Hartree-Fock não restrito (UHF), uma vez que os orbitais *d* são parcialmente ocupados. Consideramos também o cátion de ferro na configuração de alto spin. Além disso, cálculos PM6-DH2 foram realizados com a geometria PM6.

A entalpia de adsorção com relação à interação de uma molécula de CO<sub>2</sub> e um átomo de magnésio no centro metálico de uma célula unitária da IRMOF-74 foi calculada pela equação:

$$\Delta H = [\Delta H(MOF-CO_2) - \Delta H(MOF) - n\Delta H(CO_2)] / n$$

Em que  $\Delta H(MOF-CO_2)$  representa a entalpia de formação de uma célula unitária cuja proporção metal-CO<sub>2</sub> é de 1:1,  $\Delta H(MOF)$  é a entalpia de formação da célula unitária da IRMOF-74 com o sítio metálico livre,  $\Delta H(CO_2)$  corresponde à entalpia de formação de uma molécula isolada de CO<sub>2</sub>, e  $n$  é o número de moléculas de CO<sub>2</sub> na célula unitária.

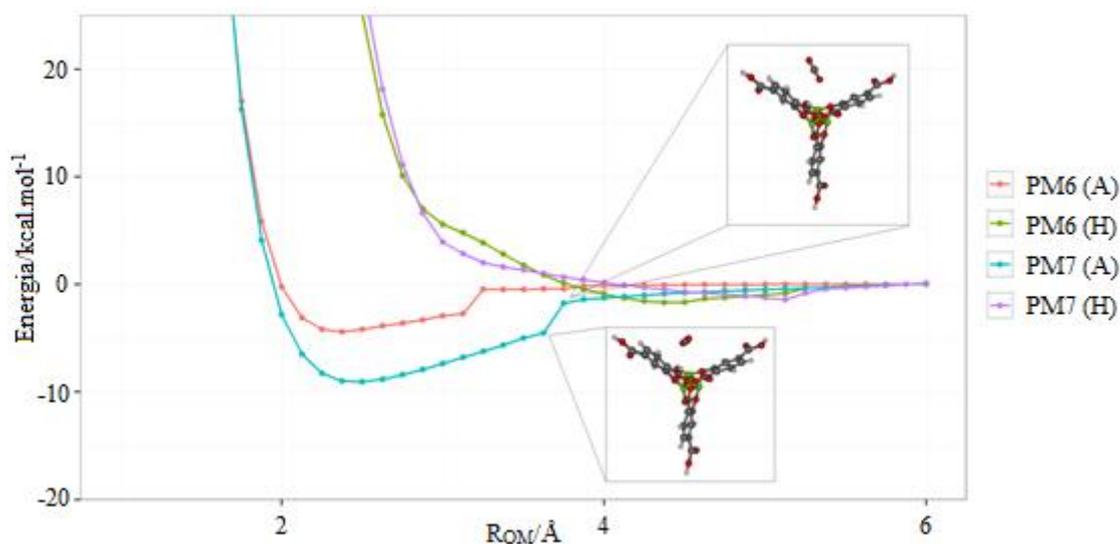


**Figura 18:** Célula unitária da Mg-MOF-74 com moléculas de CO<sub>2</sub> próximas dos sítios metálicos de acordo com os resultados observados anteriormente para o fragmento da estrutura ativada. C-Cinza, O-Vermelho, H-Branco, Mg-Verde.

Dado que os métodos semiempíricos reproduziram com sucesso propriedades estruturais para um conjunto de MOFs, e foi verificado que o uso do algoritmo MOZYME permite o tratamento de células unitárias grandes, o passo seguinte foi avaliar quão bem estes métodos se comportam para modelar a interação destas estruturas com moléculas hóspedes em um processo de adsorção. Para isso, foi considerado a M-IRMOF-74 na adsorção de CO<sub>2</sub>.

### 3.3. Resultados e Discussão

A Figura 19 apresenta a CEP para uma molécula de CO<sub>2</sub> que se aproxima da estrutura de um fragmento da IRMOF-74 com e sem água na primeira esfera de coordenação, usando ambos os métodos, PM6 e PM7. Em ambos os métodos, a CEP para a estrutura hidratada é repulsiva, com exceção de um poço de potencial raso e afastado. No entanto, a CEP para o fragmento ativado (desidratado) mostra uma descontinuidade e a posição de equilíbrio em torno de 3,5 Å e 2,5 Å, respectivamente. A descontinuidade ocorre porque o átomo de carbono na molécula de CO<sub>2</sub> interage com o oxigênio da carboxila na estrutura que é o sítio secundário<sup>23</sup> (ver detalhe na Figura 19). O mesmo comportamento foi observado nas curvas em azul e vermelho. Este resultado sugere que a adsorção de CO<sub>2</sub> é mais forte quando a IRMOF-74 é ativada, em concordância com dados experimentais e cálculos DFT<sup>92</sup>.



**Figura 19:** Curvas de energia potencial estimadas para uma molécula de CO<sub>2</sub> que se aproxima de um cluster representativo da Mg-IRMOF-74 hidratada (H) e ativada (A), utilizando PM6 e PM7.

A Tabela 1 mostra que o PM6 subestimou a energia de ligação Mg-MOF-74/CO<sub>2</sub>, em comparação com os métodos *ab initio* e estimativas obtidas por DFT, enquanto o PM7 está de acordo com os cálculos DFT que incluem correção de forças de dispersão (B97D e B3LYP+D). Uma divergência semelhante é encontrada entre B3LYP e B3LYP + D, o que também enfatiza o efeito causado pela inclusão de correção de forças de dispersão ao estimar energias de interação<sup>82</sup>.

**Tabela 1:** Energias de ligação (kcal/mol) estimadas por DFT e métodos semiempíricos.

| Método                        | Energia de ligação<br>(kcal/mol) |
|-------------------------------|----------------------------------|
| B3LYP <sup>92</sup>           | 7.35                             |
| M06 <sup>92</sup>             | 11.92                            |
| B97D <sup>92</sup>            | 9.00                             |
| B3LYP+D <sup>10</sup>         | 10.32                            |
| MP2/aug-cc-pVTZ <sup>10</sup> | 11.2                             |
| PM6                           | 4.33                             |
| PM7                           | 9.63                             |

As configurações de distância e ângulo anteriormente encontradas foram usadas para montar uma célula unitária com uma molécula de CO<sub>2</sub> para cada um dos sítios metálicos. O procedimento de otimização considerou o caso em que toda a estrutura é completamente relaxada. A Tabela 2 mostra as estimativas obtidas com métodos semiempíricos e DFT, ambos utilizando condição de contorno periódica, juntamente com os resultados experimentais. Em relação à entalpia de adsorção (-ΔH), assim como com os métodos DFT (PBE, PW91, B3LYP), o PM6 também subestima os valores experimentais, mas o uso do PM6-DH2 a partir da geometria obtida com PM6 melhora significativamente o resultado, enquanto o PM7 mais uma vez forneceu valores comparáveis com os resultados de DFT que consideram interações de dispersão, sendo assim uma boa aproximação para valores experimentais.

No que diz respeito às configurações geométricas, os métodos semiempíricos obtiveram estimativas para a distância Mg-CO<sub>2</sub> de acordo com DFT e resultados experimentais. Por outro lado, o PM6 apresentou uma distância mais curta e um ângulo metal-CO<sub>2</sub> mais aberto do que o PM7. A distância Mg-O(CO<sub>2</sub>) observada com PM6 é mais curta do que as apresentadas por DFT e dados experimentais enquanto a estimativa do PM7 foi mais longa, e o ângulo Mg-O-C é subestimado por ambos.

As estimativas do ângulo O-C-O na molécula de CO<sub>2</sub> obtidas pelos métodos semiempíricos são ainda mais próximas dos valores experimentais que os resultados de DFT. De acordo com Wu<sup>93</sup>, o ângulo formado entre os átomos de carbono e oxigênio seria inesperado pelo fato da molécula de CO<sub>2</sub> ter uma conformação bastante linear, entretanto, um resultado semelhante foi apontado por Dietzel e colaboradores<sup>94</sup> para a

Ni-MOF-74 (162°). As estimativas do ângulo produzidas pelos métodos semiempíricos não diferem muito dos outros métodos e a molécula efetivamente não assumiu um arranjo linear. É interessante notar que Wu et al<sup>93</sup> afirma que os resultados utilizando Mg-IRMOF-74/CO<sub>2</sub> são consistentes com os observados por Dietzel et al<sup>94</sup> para a Ni-MOF-74 por difração de raios-X, como seria esperado, uma vez que a Mg-MOF-74 é isoestrutural para a Ni-MOF-74. Um cálculo DFT relatado por Valenzano et al<sup>10</sup> confirma a evidência experimental, e Poloni<sup>11</sup> et al sugerem com base em experiências de Wu et al que a distância O(CO<sub>2</sub>)-Mg(MOF) é de 2,289 Å e o ângulo Mg-O-C é de 112,8°. Mais uma vez fica claro como a ausência de correção para força de dispersão prejudica o cálculo das energias de interação, sem nenhum impacto perceptível sobre estimativas geométricas.

A divergência entre a energia estimada para a ligação do CO<sub>2</sub> com o metal na estrutura ativada, na Tabela 1, com relação aos valores da Tabela 2, ocorre possivelmente devido a quatro fatores: (i) a inclusão de uma única molécula de CO<sub>2</sub>; (ii) a perda de informação na utilização de apenas um fragmento da estrutura; (iii) a restrição no posicionamento da molécula; e (iv) a falta de flexibilidade na estrutura do cluster, já que os átomos foram mantidos fixos. Estas condições foram impostas para os cálculos do caminho de reação, diferentemente do caso seguinte, em que foram utilizadas várias moléculas formando ligações por toda uma célula unitária e livres para adotar a posição mais estável.

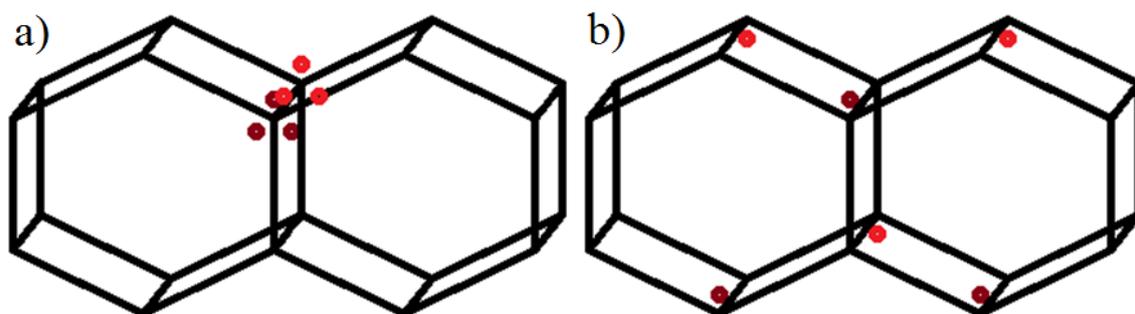
**Tabela 2:** Comparação da entalpia de formação e parâmetros geométricos para o sistema Mg-MOF-74/CO<sub>2</sub> de acordo com DFT e métodos semiempíricos.

| Método                          | −ΔH<br>(kcal/mol)  | Distância (Å)<br>O(CO <sub>2</sub> )-(Mg)MOF           | Ângulo (°)<br>O-C-O  | Ângulo (°)<br>Mg-O-C                                   |
|---------------------------------|--|--|--|--|
| <b>PM6-MOZ*</b>                 | <b>4.34 (7.20)</b>   | <b>2.250</b>   | <b>173.2</b>   | <b>118.3</b>   |
| <b>PBE</b> <sup>11</sup>        | 4.35   | 2.317  | 177.2  | 133.7  |
| <b>PBE</b> <sup>95</sup>        | 5.09   | 2.332  | 177.1  | 130.7  |
| <b>PW91</b> <sup>95</sup>       | 5.76   | 2.371  | 178.2  | 132.6  |
| <b>B3LYP</b> <sup>10</sup>      | 4.35   | 2.351  | 178.2  | 131.4  |
| <b>PM7-MOZ</b>                  | <b>11.63</b>   | <b>2.392</b>   | <b>173.5</b>   | <b>102.02</b>  |
| <b>PBE+D2</b> <sup>11</sup>     | 9.20   | 2.286  | 175.9  | 130.1  |
| <b>vdW-DF</b> <sup>11</sup>     | 9.67   | 2.361  | 177.4  | 131.9  |
| <b>vdW-DF</b> <sup>95</sup>     | 10.16  | 2.354  | 177.6  | 128.2  |
| <b>vdW-optB88</b> <sup>11</sup> | 11.92  | 2.274  | 176.5  | 130.0  |
| <b>vdW-PBE</b> <sup>11</sup>    | 13.92  | 2.291  | 175.9  | 129.7  |
| <b>vdW-DF2</b> <sup>11</sup>    | 8.93   | 2.326  | 177.4  | 132.0  |
| <b>vdW-C09</b> <sup>11</sup>    | 12.44  | 2.259  | 175.5  | 129.2  |
| <b>B3LYP+D</b> <sup>10</sup>    | 9.91   | 2.310  | 178.0  | 129.4  |
| <b>Experimental</b>             | <b>11.23</b> <sup>1</sup> , <b>9.31</b> <sup>21</sup> ,<br><b>9.55-10.27</b> <sup>22</sup> | <b>2.310</b> <sup>1</sup> , <b>2.302</b> <sup>23</sup> | <b>172.0</b> <sup>23</sup> ,<br><b>160.5</b> <sup>93</sup> | <b>129.0</b> <sup>1</sup> , <b>129.0</b> <sup>23</sup> |

\* Entre parênteses a energia de ligação calculada com PM6-DH2//PM6

Para verificar se a Mg-IRMOF-74 é cooperativa na adsorção de CO<sub>2</sub>, ou seja, de que forma a presença de um maior número de moléculas de CO<sub>2</sub> interfere na ligação de novas moléculas de CO<sub>2</sub>, foram realizadas simulações com diferentes quantidades de moléculas (1, 3, 6, 9, 18, e 36) posicionadas em diferentes configurações, de forma a contemplar situações em que as moléculas estão próximas, dispersas e condições intermediárias. Os resultados permitem avaliar não apenas a maneira como o acréscimo de moléculas de CO<sub>2</sub> favorece ou dificulta as ligações aos sítios metálicos, mas também o quanto a proximidade de um sítio ocupado é importante nesse processo. A Figura 20 mostra um exemplo destacando em vermelho a posição de seis moléculas de CO<sub>2</sub> em

uma configuração em que estão próximas (a) e dispersas (b) em uma representação simplificada da célula unitária.



**Figura 20:** Exemplo de configuração em que as moléculas estão próximas (a) e dispersas (b) na célula unitária destacando em vermelho suas posições para o caso que considera seis moléculas.

A Tabela 3 a seguir apresenta a variação na energia de ligação decorrente do aumento no número de moléculas de CO<sub>2</sub> na célula unitária, ocupando apenas sítios primários. A interação é mais forte quando há apenas uma molécula na célula unitária e os cálculos do PM6 indicam que, à medida que os sítios vão sendo ocupados pelo CO<sub>2</sub>, as ligações ficam gradativamente mais fracas, sugerindo que um maior número de moléculas dificulta a adsorção de novas moléculas. Utilizando o PM6-DH+, essa tendência se repete, porém com uma diminuição mais suave na energia de ligação. O PM7, no entanto, apresentou um comportamento semelhante nos primeiros casos, mas a energia volta a aumentar quando todos os sítios primários estão ocupados.

Para cada um dos casos com 3, 6, 9 e 18 moléculas de CO<sub>2</sub> ocupando sítios primários na célula unitária, foram simuladas condições em que as moléculas se posicionam em sítios vizinhos e condições em que formam ligações em sítios dispersos, e as energias de ligação são apresentadas na Tabela 4. Todos os resultados observados sugerem que quando as moléculas estão próximas, a interação é mais fraca, o que corrobora os resultados anteriores com relação ao número de moléculas, já que quanto mais a célula unitária vai sendo ocupada, cada vez mais sítios próximos vão formando ligações.

**Tabela 3:** Energia de ligação CO<sub>2</sub>-Mg (kcal/mol) estimada de acordo com o número de moléculas presentes na célula unitária

| Número de moléculas | PM6             | PM7     |
|---------------------|-----------------|---------|
| 1                   | -2,082 (-5,430) | -12,563 |
| 3                   | -1,940 (-5,421) | -11,553 |
| 6                   | -1,814 (-5,372) | -10,199 |
| 9                   | -1,829 (-5,358) | -10,023 |
| 18                  | -1,765 (-5,327) | -10,162 |
| 36                  | -1,695 (-5,253) | -10,856 |

\* Entre parênteses a energia de ligação calculada com PM6-DH2//PM6

À medida que vão sendo ocupados os sítios primários, as moléculas de CO<sub>2</sub> passam a interagir com os sítios secundários, portanto foram considerados também casos em que todos os sítios primários já foram ocupados e a comparação da energia de ligação está na Tabela 5. Os resultados sugerem que as ligações formadas nos sítios secundários são mais curtas, como seria esperado, já que a energia de interação média por molécula de CO<sub>2</sub> é menor.

**Tabela 4:** Energia de ligação CO<sub>2</sub>-Mg (kcal/mol) estimada de acordo com a proximidade das moléculas presentes na célula unitária.

| Configuração das moléculas | PM6             | PM7     |
|----------------------------|-----------------|---------|
| Próximas                   | -1,767 (-5,309) | -10,647 |
| Dispersas                  | -1,928 (-5,418) | -10,811 |

\* Entre parênteses a energia de ligação calculada com PM6-DH2//PM6

A mudança nos parâmetros de célula da Mg-MOF-74 após a adsorção do CO<sub>2</sub> também foi comparada com resultados computacionais e experimentais na Tabela 6. PM7 foi o método que apresentou o maior desvio nos parâmetros de célula, mas por outro lado, enquanto DFT e PM6 sugerem que a adsorção provoca um pequeno aumento no volume da célula, é interessante notar que o PM7 é o único método que sugere uma pequena redução, em acordo com os dados experimentais.

**Tabela 5:** Energia de ligação CO<sub>2</sub>-Mg estimada (kcal/mol) de acordo com a ocupação dos sítios secundários na célula unitária

| Sítios ocupados | PM6             | PM7     |
|-----------------|-----------------|---------|
| Primário        | -1,847 (-5,364) | -10,729 |
| Ambos           | -1,612 (-5,166) | -9,753  |

\* Entre parênteses a energia de ligação calculada com PM6-DH2//PM6

Foi observado que a ligação formada por uma molécula de CO<sub>2</sub> com o átomo de magnésio é mais estável que aquela entre o CO<sub>2</sub> e a água, no entanto, em problemas de adsorção, é interessante que a interação não seja forte ou fraca em excesso, pois o esperado é que muitas ligações sejam formadas, mas posteriormente o convidado possa ser extraído sem maiores complicações. Os métodos semiempíricos produziram resultados consistentes para a estrutura estudada, portanto o estágio seguinte é verificar se esse desempenho se mantém para a IRMOF-74 com outros metais.

Foi considerado ainda na Tabela 7 o caso em que uma célula unitária tem apenas os sítios primários ocupados e o caso em que há uma molécula de CO<sub>2</sub> para cada um dos sítios (primários e secundários) para a M-IRMOF-74-I (M = Cu, Fe, Zn e Mg) em comparação com resultados experimentais e computacionais disponíveis na literatura. As estimativas obtidas pelo PM6 sempre sugerem uma interação mais forte quando os sítios secundários estão livres, e com a utilização do PM6-DH+ a energia aumentou em todos os casos, ficando mais próxima dos valores experimentais. O PM7, por outro lado, forneceu valores mais próximos dos experimentais quando a simulação considerava ocupados todos os sítios primários e secundários.

**Tabela 6:** Parâmetros de célula (Å) e volume da célula unitária (Å<sup>3</sup>) para a Mg-MOF-74 ativada e ocupada com CO<sub>2</sub>.

|                              | <b>Método</b>  | <b>A</b> | <b>c</b> | <b>Volume</b> |
|------------------------------|--|----------|----------|---------------|
| <b>Estrutura<br/>Ativada</b> | <b>PM6</b>   | 25.424   | 6.811    | 3795.6        |
|                              | <b>PM7</b>   | 25.063   | 6.838    | 3687.4        |
|                              | <b>B3LYP<sup>10</sup></b>                            | 26.109   | 6.969    | 4114.0        |
|                              | <b>B3LYP+D<sup>10</sup></b>                          | 26.212   | 6.932    | 4125.0        |
|                              | <b>Exp.<sup>93</sup></b>                             | 25.881   | 6.879    | 3990.0        |
| <b>MOF/CO<sub>2</sub></b>    | <b>PM6</b>   | 25.423   | 6.852    | 3821.6        |
|                              | <b>PM7</b>   | 24.562   | 6.992    | 3676.5        |
|                              | <b>B3LYP<sup>10</sup></b>                            | 26.097   | 7.007    | 4133.2        |
|                              | <b>B3LYP+D<sup>10</sup></b>                          | 26.236   | 6.992    | 4168.3        |
|                              | <b>Exp.<br/>(0.64CO<sub>2</sub>/Mg)<sup>93</sup></b> | 25.854   | 6.889    | 3988.0        |

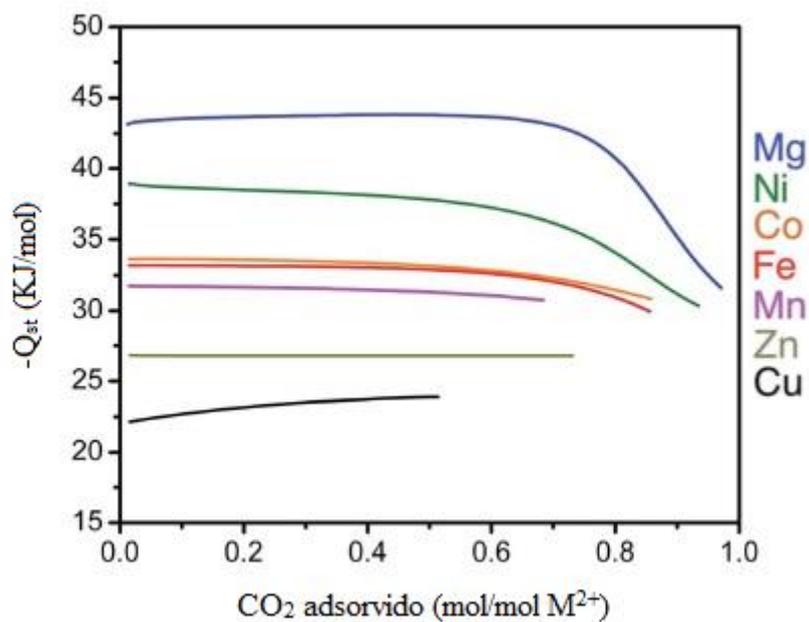
Mais uma vez é possível observar que o desempenho dos métodos semiempíricos é suscetível à presença de diferentes metais e, além disso, não conseguem descrever adequadamente metais de camada incompleta, levando a alguns resultados incongruentes como os valores excessivamente altos obtidos com o PM7 para a Fe-MOF-74. O PM6-DH+, por sua vez, não forneceu valores coerentes para o cobre, mas conseguiu reproduzir a sequência Zn < Fe < Mg observada experimentalmente.

**Tabela 7:** Energia de ligação CO<sub>2</sub>-Mg (kcal/mol) estimada de acordo com a ocupação dos sítios secundários na célula unitária para diferentes metais

| Metal | Sítios ocupados | PM6               | PM7    | Experimental (0,1 CO <sub>2</sub> por metal) <sup>96</sup> | Experimental <sup>97</sup> | Simulação            |
|-------|-----------------|-------------------|--------|--|----------------------------|----------------------|
| Cu    | Primário        | 8,583<br>(11,427) | 7,211  | 5,282  | 5,736                      | 10,253 <sup>98</sup> |
|       | Ambos           | 3,547<br>(6,971)  | 5,266  |  |                            | 6,453 <sup>99</sup>  |
| Fe    | Primário        | 1,743<br>(6,693)  | 15,767 | 7,935  | 8,198                      | 12,237 <sup>98</sup> |
|       | Ambos           | 1,091<br>(5,228)  | 12,730 |  |                            | 8,126 <sup>99</sup>  |
| Zn    | Primário        | 3,370<br>(4,944)  | 4,358  | 6,405  | 7,314                      | 12,524 <sup>98</sup> |
|       | Ambos           | 2,380<br>(4,512)  | 5,714  |  |                            | 7,170 <sup>99</sup>  |
| Mg    | Primário        | 4,340<br>(7,208)  | 11,630 | 10,397   | 10,038                     | 11,520 <sup>98</sup> |
|       | Ambos           | 1,613<br>(5,166)  | 9,754  |  |                            | 9,799 <sup>99</sup>  |

\* Entre parênteses a energia de ligação calculada com PM6-DH2//PM6

Apesar da divergência entre os valores provenientes de cada método e os resultados teóricos disponíveis, é perceptível que mesmo entre os valores experimentais existe uma grande variabilidade. Além disso, a redução na força de interação observada quando os sítios secundários passam a ser ocupados está de acordo com resultados apresentados na literatura (Figura 21)<sup>96</sup>, que mostram uma curva decrescente quando a concentração de CO<sub>2</sub> aumenta para diversos metais.



**Figura 21:** Variação na energia de interação de acordo com a concentração de CO<sub>2</sub> adsorvido para diferentes metais na composição da IRMOF-74-I.

# **CAPÍTULO IV**

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS**

Neste estudo, que considerou um conjunto de teste significativo e variado de estruturas cristalográficas de MOFs (72 estruturas), os métodos semiempíricos PM6 e PM7 mostraram resultados animadores na descrição do arranjo geométrico de MOFs, como mostrado com valores de RMSD, reproduzindo também boas estimativas para a densidade. No entanto, os resultados também mostraram que o elemento que ocupa o centro metálico teve um efeito significativo no desempenho destes métodos. Isso sugere que possivelmente os métodos foram parametrizados para cada metal separadamente e, portanto, não têm o mesmo nível de precisão para todos os sistemas.

Analizamos também o uso da função MOZYME. Os resultados sugerem que o uso do MOZYME não teve nenhum efeito negativo sobre os valores e, além disso, esta função reduziu o tempo de cálculo notavelmente para sistemas maiores, permitindo o cálculo de estruturas com mais de mil átomos. Portanto, problemas de maior interesse, como a avaliação da energia de ligação na interação hóspede-hospedeiro podem ser investigados tanto do ponto de vista estrutural quanto energético.

Com isso em mente, escolhemos o sistema Mg-MOF-74/CO<sub>2</sub> para avaliar a viabilidade dos métodos semiempíricos na descrição de problemas de adsorção, já que este sistema tem sido bastante explorado teórica e experimentalmente. As estimativas mostraram pequenos desvios com relação aos valores experimentais, comparáveis àqueles obtidos utilizando métodos DFT, reconhecendo a importância das correções de força de dispersão e dando uma amostra do desempenho dos métodos semiempíricos ao lidar com este tipo de sistema. Os cálculos conseguiram descrever a redução gradual na energia de interação com o aumento na proporção de CO<sub>2</sub> adsorvido e a subsequente ocupação dos sítios secundários. Estes resultados sugerem que os métodos semiempíricos podem ser considerados uma ferramenta útil em estudos de adsorção envolvendo MOFs, especialmente para sistemas maiores. Por fim, foi possível comparar a energia de ligação entre o CO<sub>2</sub> e o sítio metálico da M-IRMOF-74, com M = Cu, Fe, Zn e Mg, obtendo aproximações razoáveis para Fe, Zn e Mg com PM6-DH+ e para Cu, Zn e Mg com o PM7.

Entre as perspectivas que surgiram no decorrer do trabalho estão uma avaliação mais completa da série IRMOF-74. Nesta série, o poro aumenta de aproximadamente 12 Å até 90 Å, favorecendo o estudo da influência do tamanho do poro na adsorção. A incorporação de substituintes com agrupamento amina nos ligantes das MOFs, adicionando um novo sítio de ligação na MOF-74. Os resultados com CO<sub>2</sub> sugerem que estudos de adsorção com outros gases, como CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, e com diferentes metais

de camada completa podem ser realizados. Ainda, dado que as MOFs também vêm sendo utilizadas como carreador de fármacos, nossos resultados sugerem que estudos semiempíricos utilizando MOZYME são factíveis para tais sistemas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VALENZANO, L. et al., 2010. "Computational and Experimental Studies on the Adsorption of CO, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> on Mg-MOF-74". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 25, pp. 11185-11191.
- [2] MASON, J. A. et al., 2011. "Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption". *Energy & Environmental Science*, v. 4, pp. 11.
- [3] GRAJCIAR, L. et al., 2015. "Accurate Ab Initio Description of Adsorption on Coordinatively Unsaturated Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Sites in MOFs". *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 11, n. 1, pp. 230-238.
- [4] MANI-BISWAS, M.; CAGIN, T., 2012. "Insights from theoretical calculations on structure, dynamics, phase behavior and hydrogen sorption in nanoporous metal organic frameworks". *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 987, pp. 42 - 56.
- [5] HORCAJADA, P. et al., 2011. "Metal-Organic Frameworks in Biomedicine". *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, pp. 1232-1268.
- [6] DUREN, T.; BAE, Y. S.; SNURR, R. Q., 2009. "Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications". *Chem Soc Rev*, v. 38, n. 5, pp. 1237-1247.
- [7] JAMES, S. L., 2003. "Metal-organic frameworks". *Chemical Society Reviews*, v. 32, n. 5, pp. 276.
- [8] SHUSTOVA, N. B.; COZZOLINO, A. F.; DINCA, M., 2012. "Conformational locking by design: relating strain energy with luminescence and stability in rigid metal-organic frameworks". *J Am Chem Soc*, v. 134, n. 48, pp. 19596-19599.
- [9] HUSSAIN, M. A.; SOUJANYA, Y.; SASTRY, G. N., 2015. "Computational Design of Functionalized Imidazolate Linkers of Zeolitic Imidazolate Frameworks for Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 41, pp. 23607-23618.
- [10] VALENZANO, L. et al., 2011. "Heats of Adsorption of CO and CO<sub>2</sub> in Metal-Organic Frameworks: Quantum Mechanical Study of CPO-27-M (M = Mg, Ni, Zn)". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 44, pp. 21777-21784.
- [11] POLONI, R.; SMIT, B.; NEATON, J. B., 2012. "CO<sub>2</sub> Capture by Metal-Organic Frameworks with van der Waals Density Functionals". *Journal of Physical Chemistry A*, v. 116, n. 20, pp. 4957-4964.
- [12] DEWAR, M. J. S. et al., 1985. "AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model". *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, pp. 3902 - 3909.
- [13] STEWART, J. J. P., 1989. "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method". *Journal of Computational Chemistry*, v. 10, pp. 208 - 220.
- [14] STEWART, J. J. P., 2007. "Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements". *J Mol Model*, v. 13, pp. 1173 - 1213.
- [15] STEWART, J. J. P., 2013. "Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters". *J Mol Model*, v. 19, pp. 1 - 32.

- [16] TITMUSS, S. J. et al., 2000. "Comparison of Linear-Scaling Semiempirical Methods and Combined Quantum Chemical/Molecular Mechanical Methods Applied to Enzyme Reactions". *Chemical Physics Letters*, v. 320, pp. 7.
- [17] REN, L. et al., 2001. "Molecular Mechanism of Spectral Tuning in Sensory Rhodopsin II<sup>†</sup>". *Biochemistry*, v. 40, n. 46, pp. 13906-13914.
- [18] OHNO, K. et al., 2001. "Effects of Hydration on the Electronic Structure of an Enzyme: Implications for the Catalytic Function". *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 33, pp. 8161-8162.
- [19] KURITA, N.; SENGOKU, Y.; SEKINO, H., 2003. "Electronic properties of DNA binding site in transcription OmpR family: semiempirical molecular orbital calculations". *Chemical Physics Letters*, v. 372, n. 3-4, pp. 583-589.
- [20] DOBES, P. et al., 2011. "Semiempirical quantum mechanical method PM6-DH2X describes the geometry and energetics of CK2-inhibitor complexes involving halogen bonds well, while the empirical potential fails". *J Phys Chem B*, v. 115, n. 26, pp. 8581-8589.
- [21] BRITT, D. et al., 2009. "Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 106, n. 49, pp. 20637-20640.
- [22] DIETZEL, P. D. C.; BESIKIOTIS, V.; BLOM, R., 2009. "Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide". *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 39, pp. 7362.
- [23] QUEEN, W. L. et al., 2011. "Site-Specific CO<sub>2</sub> Adsorption and Zero Thermal Expansion in an Anisotropic Pore Network". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 50, pp. 24915-24919.
- [24] YAGHI, O. M.; LI, G.; LI, H., 1995. "Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal-Organic Framework". *Nature*, v. 378, pp. 703-706.
- [25] ZHOU, H.-C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M., 2012. "Introduction to Metal-Organic Frameworks". *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, pp. 673-674.
- [26] EDDAOUDI, M. et al., 2001. "Modular Chemistry - Secondary Building Units as Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks". *Accounts of Chemical Research*, v. 34, n. 4, pp. 319-330.
- [27] OLIVEIRA, C. A. F. D. et al., 2013. "Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate". *Journal of Solid State Chemistry*, v. 197, pp. 7 - 13.
- [28] LI, H. et al., 1999. "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework". *Nature*, v. 402, pp. 276-279.
- [29] PAWSEY, S. et al., 2007. "Hyperpolarized <sup>129</sup>Xe Nuclear Magnetic Resonance Studies of Isorecticular Metal-Organic Frameworks". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 16, pp. 6060-6067.
- [30] ZHANG, J. et al., 2012. "Hydrogen storage and selective carbon dioxide capture in a new chromium (iii)-based infinite coordination polymer". *RSC Advances*, v. 2, n. 7, pp. 2939-2945.
- [31] ZHANG, J. et al., 2012. "H<sub>2</sub> storage and CO<sub>2</sub> capture on a nanoscale metal organic framework with high thermal stability". *Chemical Communications*, v. 48, n. 5, pp. 759-761.

- [32] LIU, J. et al., 2007. "Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ : An Effective Activation Procedure". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 26, pp. 9305-9313.
- [33] LUZ, I.; LLABRÉS I XAMENA, F. X.; CORMA, A., 2010. "Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: "Click" reactions with Cu-MOF catalysts". *Journal of Catalysis*, v. 276, n. 1, pp. 134-140.
- [34] VASCONCELOS, I. B. et al., 2012. "Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8". *RSC Advances*, v. 2, pp. 9437 - 9442.
- [35] LIU, J. Q. et al., 2014. "Two isorecticular metal-organic frameworks with  $\text{CdSO}_4$ -like topology: selective gas sorption and drug delivery". *Dalton Trans*, v. 43, n. 46, pp. 17265-17273.
- [36] HORCAJADA, P.; CHALATI, T.; SERRE, C., 2010. "Porous Metal-Organic Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging". *Nature Materials*, v. 9, pp. 172-178.
- [37] HORCAJADA, P.; SERRE, C.; VALLET-REGÍ, M., 2006. "Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery". *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, pp. 5974-5978.
- [38] HORCAJADA, P. et al., 2008. "Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery". *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 21, pp. 6774-6780.
- [39] SILLAR, K.; HOFMANN, A.; SAUER, J., 2009. "Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5". *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 11, pp. 4143-4150.
- [40] FARHA, O. K.; HUPP, J. T., 2010. "Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal-Organic Framework Materials". *Accounts of Chemical Research*, v. 43, n. 8, pp. 1166-1175.
- [41] DENG, H. et al., 2012. "Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks". *Science*, v. 336, n. 6084, pp. 1018-1023.
- [42] WEBER, I. T. et al., 2011. "High Photoluminescent Metal Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues". *Analytical Chemistry*, v. 83, pp. 4720 - 4723.
- [43] SMALDONE, R. A. et al., 2010. "Metal-organic frameworks from edible natural products". *Angew Chem Int Ed Engl*, v. 49, n. 46, pp. 8630-8634.
- [44] SAGARA, T.; ORTONY, J.; GANZ, E., 2005. "New Isorecticular Metal-Organic Framework Materials for High Hydrogen Storage Capacity". *The journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 21, pp. 214707/214701-214707/214706.
- [45] ALCACER, L. *Introdução à Química Quântica*. Lisboa: IST Press, 2007.
- [46] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, New York: Dover Publications, 1989.
- [47] CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. England: Wiley, 2004. 618
- [48] THOMAS, L. H., 1927. "The Calculation of Atomic Fields". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 05, pp. 542-548.
- [49] FERMI, E., 1927. "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo". *Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei*, v. 6, pp. 602-607.
- [50] DIRAC, P. A. M., 1930. "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 26, n. 3, pp. 376-385.

- [51] LIEB, E. H., 1981. "Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules". *Reviews of Modern Physics*, v. 53, n. 4, pp. 603-641.
- [52] SLATER, J. C.; JOHNSON, K. H., 1972. "Self-Consistent-Field  $X\alpha$  Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids". *Physical Review B*, v. 5, n. 3, pp. 844-853.
- [53] HOHENBERG, P.; KOHN, W., 1964. "Inhomogeneous Electron Gas". *Physical Review*, v. 136, pp. B864-B871.
- [54] PARR, R. G.; YANG, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [55] LEVY, M., 1979. "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 76, n. 12, pp. 6062-6065.
- [56] KOHN, W.; SHAM, L. J., 1965. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Physical Review*, v. 140, n. 4A, pp. A1133-A1138.
- [57] POPLÉ, J. A.; SANTRY, D. P.; SEGAL, G. A., 1965. "Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures". *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, pp. S129-S135.
- [58] DEWAR, M. J. S.; THIEL, W., 1977. "Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters". *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, n. 15, pp. 4899-4907.
- [59] ROCHA, G. B. et al., 2006. "RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I". *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 10, pp. 1101-1111.
- [60] REZAC, J. et al., 2009. "Semiempirical Quantum Chemical PM6 Method Augmented by Dispersion and H-Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes". *Journal of Chemical Theory Computation*, v. 5.
- [61] KORTH, M. et al., 2010. "A Transferable H-Bonding Correction for Semiempirical Quantum-Chemical Methods". *Journal of Chemical Theory Computation*, v. 6.
- [62] STEWART, J. J., 2008. "Application of the PM6 method to modeling the solid state". *J Mol Model*, v. 14, n. 6, pp. 499-535.
- [63] STEWART, J. J., 2013. "Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters". *J Mol Model*, v. 19, n. 1, pp. 1-32.
- [64] STEWART, J. J. P., 1996. "Application of localized molecular orbitals to the solution of semiempirical self-consistent field equations". *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 58, n. 2, pp. 133-146.
- [65] <http://www.openmopac.net>. Disponível em: < <http://www.openmopac.net> >. Acesso em: August 8, 2015.
- [66] GETMAN, R. B. et al., 2012. "Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks". *Chem Rev*, v. 112, n. 2, pp. 703-723.
- [67] WEN, X. D. et al., 2013. "Density functional theory studies of the electronic structure of solid state actinide oxides". *Chem Rev*, v. 113, n. 2, pp. 1063-1096.
- [68] JOHNSON, E. R.; MACKIE, I. D.; DILABIO, G. A., 2009. "Dispersion interactions in density-functional theory". *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 22, n. 12, pp. 1127-1135.

- [69] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G., 2007. "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals". *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 120, n. 1-3, pp. 215-241.
- [70] GRIMME, S. et al., 2010. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu". *J Chem Phys*, v. 132, n. 15, pp. 154104.
- [71] KORTH, M., 2010. "Third-Generation Hydrogen-Bonding Corrections for Semiempirical QM Methods and Force Fields". *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 12, pp. 3808-3816.
- [72] ŘEZÁČ, J. et al., 2009. "Semiempirical Quantum Chemical PM6 Method Augmented by Dispersion and H-Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes". *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 5, n. 7, pp. 1749-1760.
- [73] KORTH, M. et al., 2010. "A Transferable H-Bonding Correction for Semiempirical Quantum-Chemical Methods". *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 1, pp. 344-352.
- [74] GOMEZ, D. A.; COMBARIZA, A. F.; SASTRE, G., 2009. "Quantum-chemistry calculations of hydrogen adsorption in MOF-5". *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 40, pp. 9250-9258.
- [75] DE OLIVEIRA, C. A. F. et al., 2013. "Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study. of two new coordination polymers containing lanthanide Ce(III) or Yb(III) and succinate ions". *Journal of Molecular Structure*, v. 1041, pp. 61-67.
- [76] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M., 2006. "Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium(III)". *Chemical Physics Letters*, v. 425, n. 1-3, pp. 138-141.
- [77] FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M., 2007. "Sparkle/PM3 parameters for praseodymium(III) and ytterbium(III)". *Chemical Physics Letters*, v. 441, n. 4-6, pp. 354-357.
- [78] FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M., 2010. "Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III)". *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 7, pp. 2019-2023.
- [79] DUTRA, J. D. et al., 2013. "Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials". *J Chem Theory Comput*, v. 9, n. 8, pp. 3333-3341.
- [80] ALLEN, F. H., 2002. "The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising". *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, v. 58, pp. 380-388.
- [81] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K., 1996. "VMD - Visual Molecular Dynamics". *J Molec Graphics*, v. 14.1, pp. 33 - 38.
- [82] DANIEL, C. R. A. et al., 2015. "Are Quantum Chemistry Semiempirical Methods Effective to Predict Solid State Structure and Adsorption in Metal Organic Frameworks?". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 41, pp. 23398-23406.
- [83] RANA, M. K. et al., 2012. "Comparing van der Waals Density Functionals for CO<sub>2</sub> Adsorption in Metal Organic Frameworks". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 32, pp. 16957-16968.

- [84] MAITI, A., 2014. "Atomistic modeling toward high-efficiency carbon capture: A brief survey with a few illustrative examples". *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 114, n. 3, pp. 163-175.
- [85] ROSI, N. L. et al., 2003. "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks". *Science*, v. 300, n. 5622, pp. 1127-1129.
- [86] RUBIN, E. S.; CHEN, C.; RAO, A. B., 2007. "Cost and performance of fossil fuel power plants with CO<sub>2</sub> capture and storage". *Energy Policy*, v. 35, n. 9, pp. 4444-4454.
- [87] SERNA-GUERRERO, R.; BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A., 2010. "Modeling CO<sub>2</sub> adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1. A semi-empirical equilibrium model". *Chemical Engineering Journal*, v. 161, n. 1-2, pp. 173-181.
- [88] MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M., 2005. "Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature". *J Am Chem Soc*, v. 127, n. 51, pp. 17998-17999.
- [89] VERMA, P.; XU, X.; TRUHLAR, D. G., 2013. "Adsorption on Fe-MOF-74 for C1-C3 Hydrocarbon Separation". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 24, pp. 12648-12660.
- [90] PANKEWITZ, T.; KLOPPER, W., 2007. "Ab Initio Modeling of Methanol Interaction with Single-Walled Carbon Nanotubes". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, pp. 18917-18926.
- [91] SINNOKROT, M. O.; SHERRILL, C. D., 2004. "Highly Accurate Coupled Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer: Sandwich, T-Shaped, and Parallel-Displaced Configurations". *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, pp. 10200-10207.
- [92] YU, J.; BALBUENA, P. B., 2013. "Water Effects on Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture in Mg-MOF-74". *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 7, pp. 3383-3388.
- [93] WU, H. et al., 2010. "Adsorption Sites and Binding Nature of CO<sub>2</sub> in Prototypical Metal-Organic Frameworks: A Combined Neutron Diffraction and First-Principles Study". *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, pp. 1946-1951.
- [94] DIETZEL, P. D. et al., 2008. "Adsorption properties and structure of CO<sub>2</sub> adsorbed on open coordination sites of metal-organic framework Ni<sub>2</sub>(dhtp) from gas adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction". *Chemical Communications (Cambridge)*, n. 41, pp. 5125-5127.
- [95] DZUBAK, A. L. et al., 2012. "Ab initio carbon capture in open-site metal-organic frameworks". *Nature Chemistry*, v. 4, n. 10, pp. 810-816.
- [96] QUEEN, W. L. et al., 2014. "Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal-organic frameworks M<sub>2</sub>(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)". *Chem. Sci.*, v. 5, n. 12, pp. 4569-4581.
- [97] YU, D. et al., 2013. "A combined experimental and quantum chemical study of CO<sub>2</sub> adsorption in the metal-organic framework CPO-27 with different metals". *Chemical Science*, v. 4, n. 9, pp. 3544.
- [98] CANEPA, P. et al., 2013. "High-throughput screening of small-molecule adsorption in MOF". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 43, pp. 13597.
- [99] LEE, K. et al., 2015. "Small-Molecule Adsorption in Open-Site Metal-Organic Frameworks: A Systematic Density Functional Theory Study for Rational Design". *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 3, pp. 668-678.