Solvatación del ion Cu^{2+} en medios polares mediante dinámica molecular ab initio con DFT/M06-2X

Jorge Angel Rosas Martínez [1] César Iván León Pimentel [2]

[1]Facultad de Química, UNAM [2]Depto. de Matemáticas, Facultad de Química, UNAM

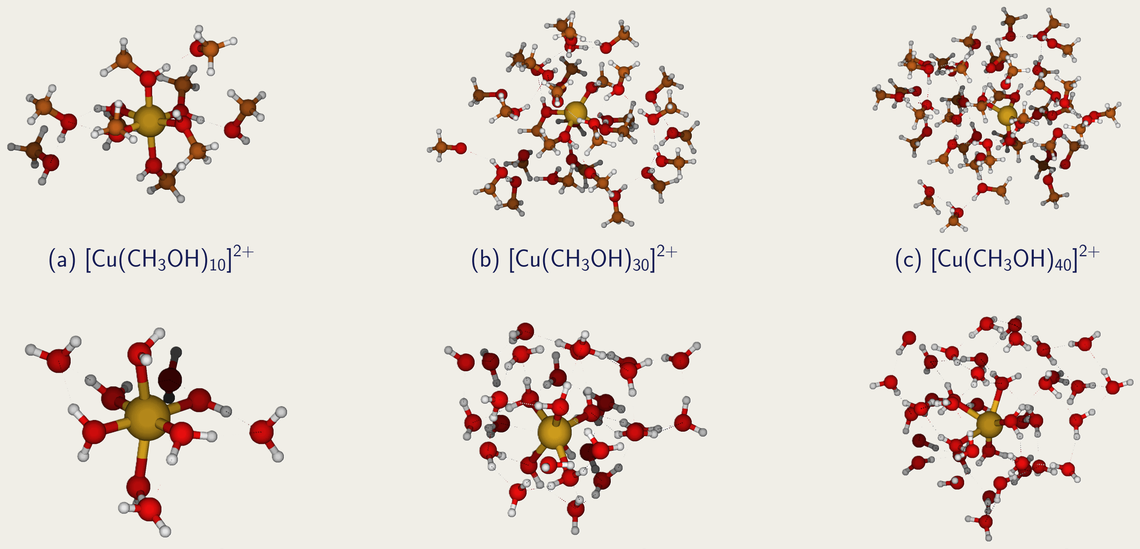
INTRODUCCIÓN

La solvatación del ion cobre (II) Cu^{2+} es fundamental para una vasta gama de procesos químicos y biológicos, desde su papel crítico en las actividades enzimáticas, el transporte de oxígeno y la transferencia de electrones [1, 2] hasta su implicación en trastornos neurodegenerativos [3]. Una característica central que gobierna su química en fase de solución es la distorsión de Jahn-Teller, consecuencia directa de su configuración electrónica d^9 [4], la cual imparte una considerable labilidad estructural y una dinámica compleja a su primera capa de solvatación.

Este fenómeno ha sido estudiado extensamente en disolución acuosa, generando un vasto cuerpo de conocimiento, aunque no exento de debate sobre la estructura y dinámica de su primera esfera de coordinación. Existe un consenso emergente que apunta a una coexistencia dinámica de especies con números de coordinación 5 y 6 [1]. Sin embargo, la información disponible para la solvatación de este ion en metanol es considerablemente más escasa y, en ocasiones, contradictoria, con estudios experimentales que reportan números de coordinación promedio que varían desde 4 hasta 6 [5].

Para abordar esta ambigüedad en la información de la literatura se realizó un estudio de Dinámica Molecular Ab initio basada en la Teoría de los Funcionales de la Densidad utilizando M06-2X. Realizamos simulaciones de nanogotas solvatadas de $[Cu(H_2O)_{40}]^{2+}$ y $[Cu(CH_3OH)_{40}]^{2+}$ con objeto de contrastar nuestros resultados obtenidos con el resto de trabajos similares con agua y presentar por primera vez en la literatura un estudio riguroso de esta naturaleza para caracterizar la solvatación del Cu^{2+} en metanol.

CLUSTERS



(a) $[Cu(CH_3OH)_{10}]^{2+}$ (b) $[Cu(CH_3OH)_{30}]^{2+}$ (c) $[Cu(CH_3OH)_{40}]^{2+}$

(d) $[Cu(H_2O)_{10}]^{2+}$ (e) $[Cu(H_2O)_{30}]^{2+}$ (f) $[Cu(H_2O)_{40}]^{2+}$

Figure 1. Estructuras de solvatación óptimas para los sistemas $[Cu(CH_3OH)_n]^{2+}$ (fila superior) y $[Cu(H_2O)_n]^{2+}$ (fila inferior), con $n = 10,\ 30,\ 40$.

METODOLOGÍA

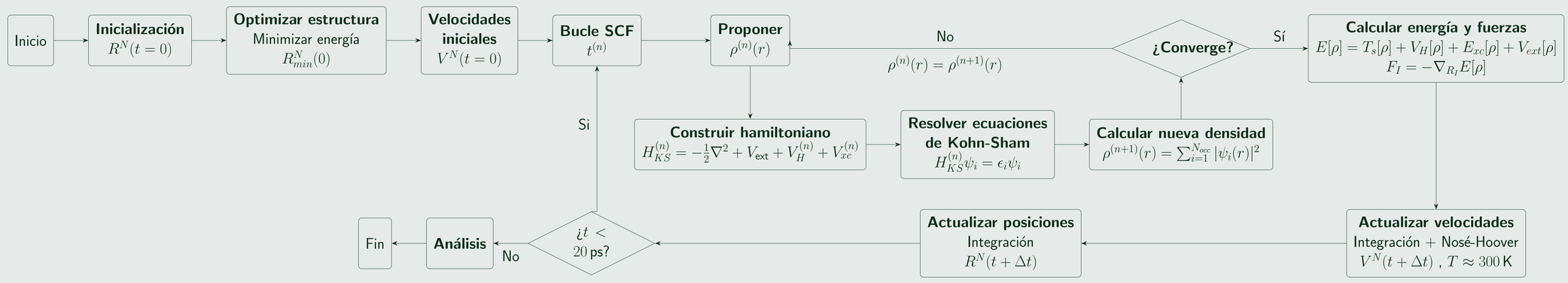


Figure 2. Diagrama general de cálculo.

Para la fase de inicialización de $R^N(t=0)$ se utilizó Packmol v2, se hicieron una serie de optimizaciones para estructuras desde$n = 1,\ 2,\ \ldots,\ 10,\ 30,\ 40$ para agua y metanol (ver figura 3) y determinar la elección de base 6-31G*. Los parámetros de la simulación fueron los siguientes:

- Funcional intercambio y correlación M06-2X con 6-31G*
- Las velocidades iniciales se calculan conforme a la distribución de Maxwell-Boltzmann a $T \approx 300\,\text{K}$
- La duración de la DM fue 22.5 ps (termalización 2.5 ps) con $\Delta t = 0.5\,\text{fm}$ (45,000 ciclos de cálculo en total)
- Ensamble NVT con termostato Nosé-Hoover en cadena (4) $T \approx 300\,\text{K}$ e integrador de orden superior Yoshida 7

Los cálculos de optimización y las dinámicas moleculares se realizaron en Orca v6.1 [6].

ENERGÍA

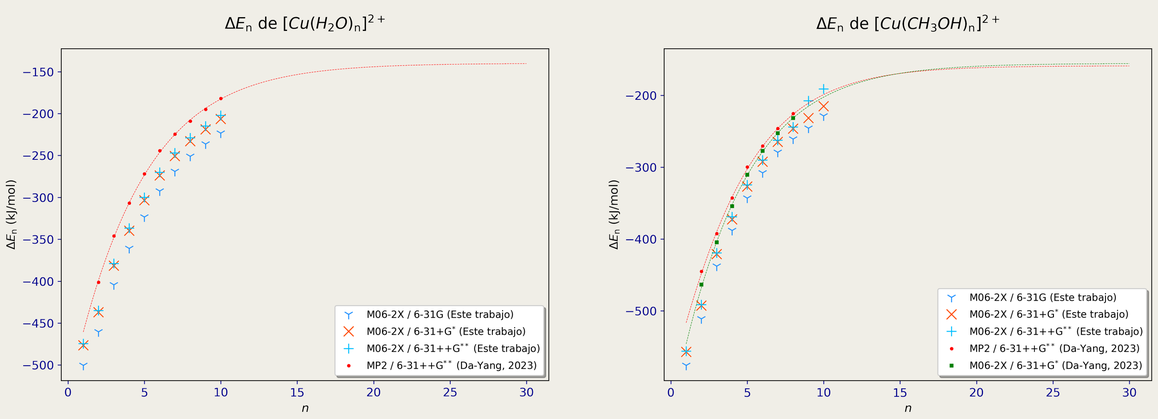


Figure 3. Energías de enlace por molécula de solvente calculada para las estructuras de solvatación óptimas de $[Cu(H_2O)_n]^{2+}$ (izquierda) y $[Cu(CH_3OH)_n]^{2+}$ (derecha), con $n = 1,\ 2,\ \ldots,\ 10,\ 30,\ 40$, mediante cálculos de optimización con los niveles de teoría 6-31G*, 6-31+G* y 6-31++G**. Resultados obtenidos con MP2 [7] y validación de M06-2X respecto a MP2 [8].

CONCLUSIONES

Conclusiones preeliminares: .

.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.

CARACTERIZACIÓN

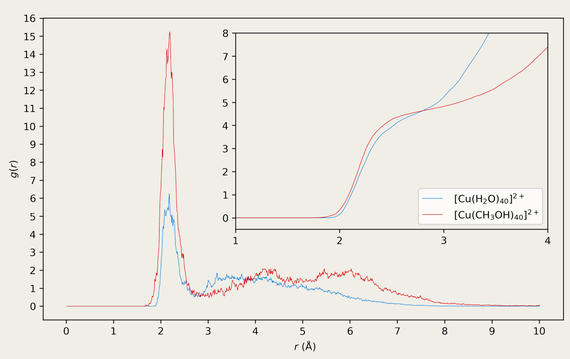


Figure 4. Función de distribución radial para el ion Cu^{2+} en metanol (CH_4O) y agua (H_2O).

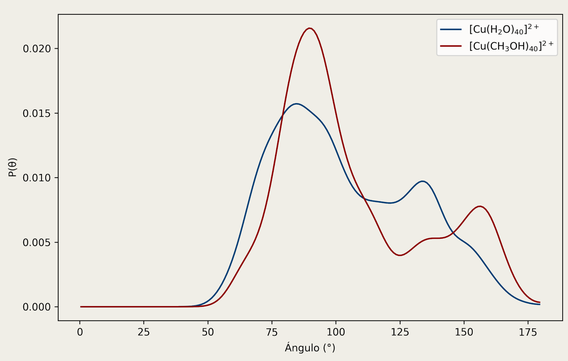


Figure 5. Función de distribución angular con $r = 2.9$ para el ion Cu^{2+} en metanol (CH_4O) y agua (H_2O).

Bibliografía

- Elizabeth G Christensen and Ryan P Steele. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 127.32 (2023), pp. 6660–6676.
- Tabouli Eric Da-yang et al. In: *Computational and Theoretical Chemistry* 1236 (2024), p. 114609. ISSN: 2210-271X.
- EV Stelmashook et al. In: *Biochemistry (Moscow)* 79.5 (2014), pp. 391–396.
- Jeanet Conradie. In: *Inorganica Chimica Acta* 486 (2019), pp. 193–199.
- Tabouli Eric Da-yang, Jean Jules Fifen, and Jeanet Conradie. In: *Chemical Physics* 590 (2025), p. 112536.
- F. Neese. In: *WIRES Comput. Molec. Sci.* 2.1 (2012), pp. 73–78.
- Tabouli Eric Da-yang et al. In: *Journal of Molecular Liquids* 360 (2022), p. 119439. ISSN: 0167-7322.
- Tabouli Eric Da-yang et al. In: *Polyhedron* 234 (2023), p. 116343.

1: Agradecimientos

Especiales agradecimientos a los siguientes programas por brindar los recursos y financiación:

- *Proyecto de supercómputo* **LANCAD-UNAM-DGTIC-435**.
- *Programa* **UNAM-PAPIIT IA201724**.