



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

¹Facultad de Química, UNAM ²Depto. 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 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{40}]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})_{40}]^{2+}$ 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

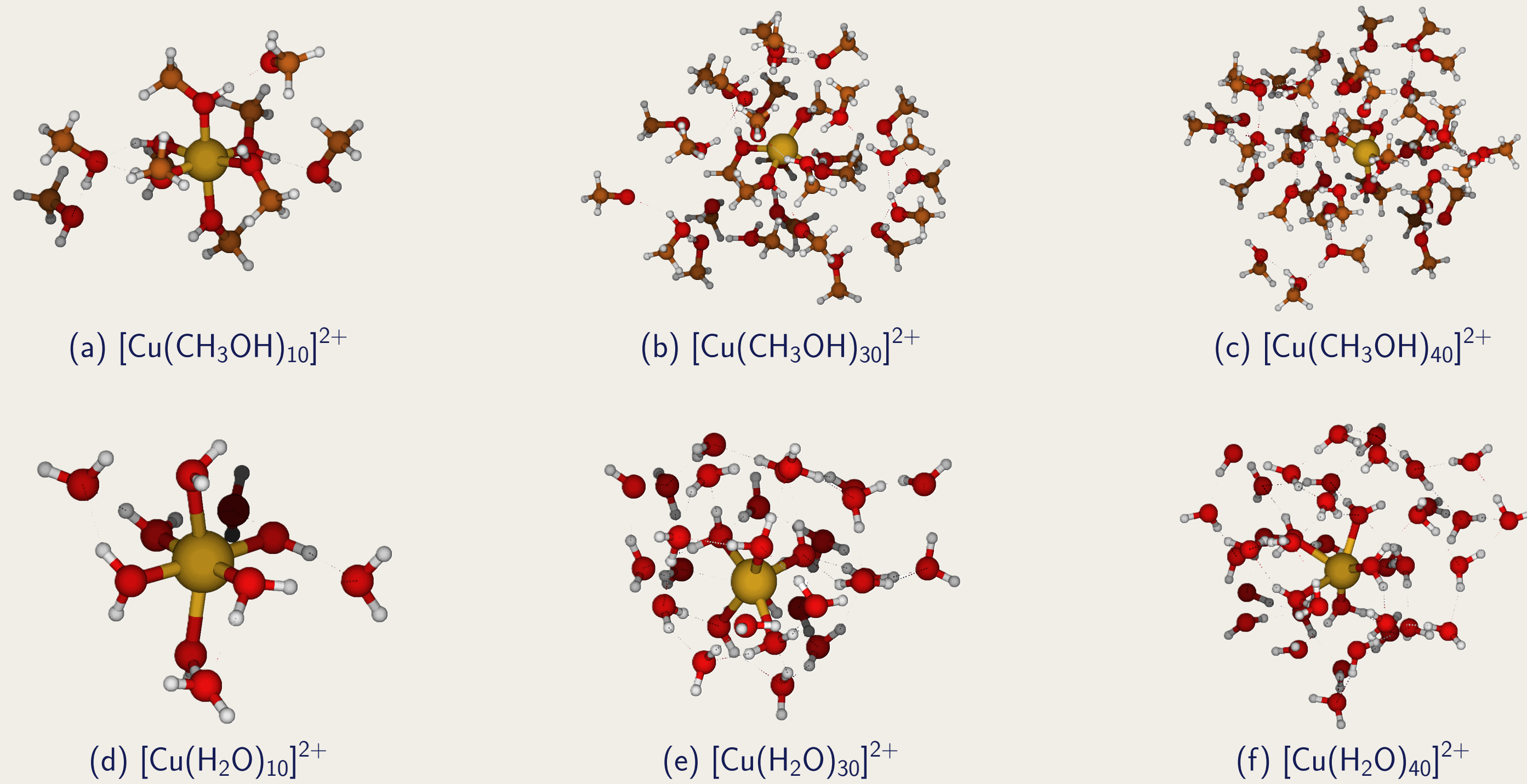


Figure 1. Estructuras de solvatación óptimas para los sistemas $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$ (fila superior) y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (fila inferior), con $n = 10, 30, 40$.

METODOLOGÍA

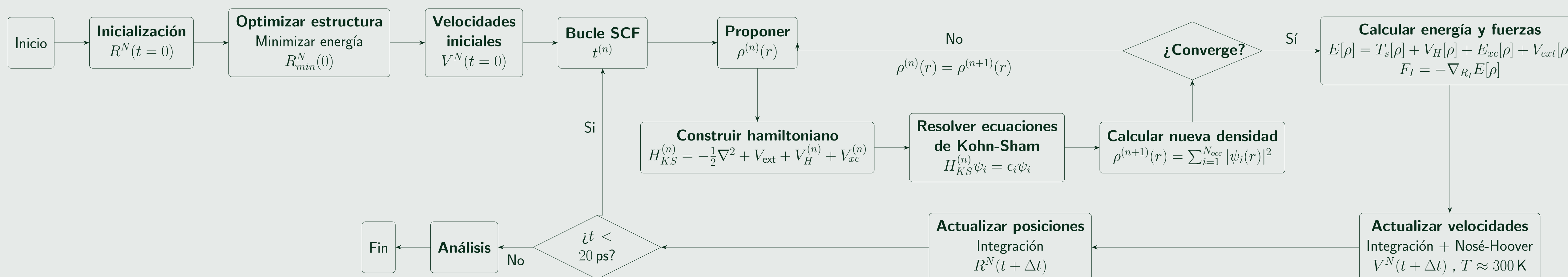


Figure 2. Diagrama general de cálculo. Los dos principales bucles son los referentes al método de campo autoconsistente (SCF) y al principal de la dinámica molecular. El éxito de la DFT radica en la elección del funcional de intercambio y correlación para construir el hamiltoniano.

ENERGÍA

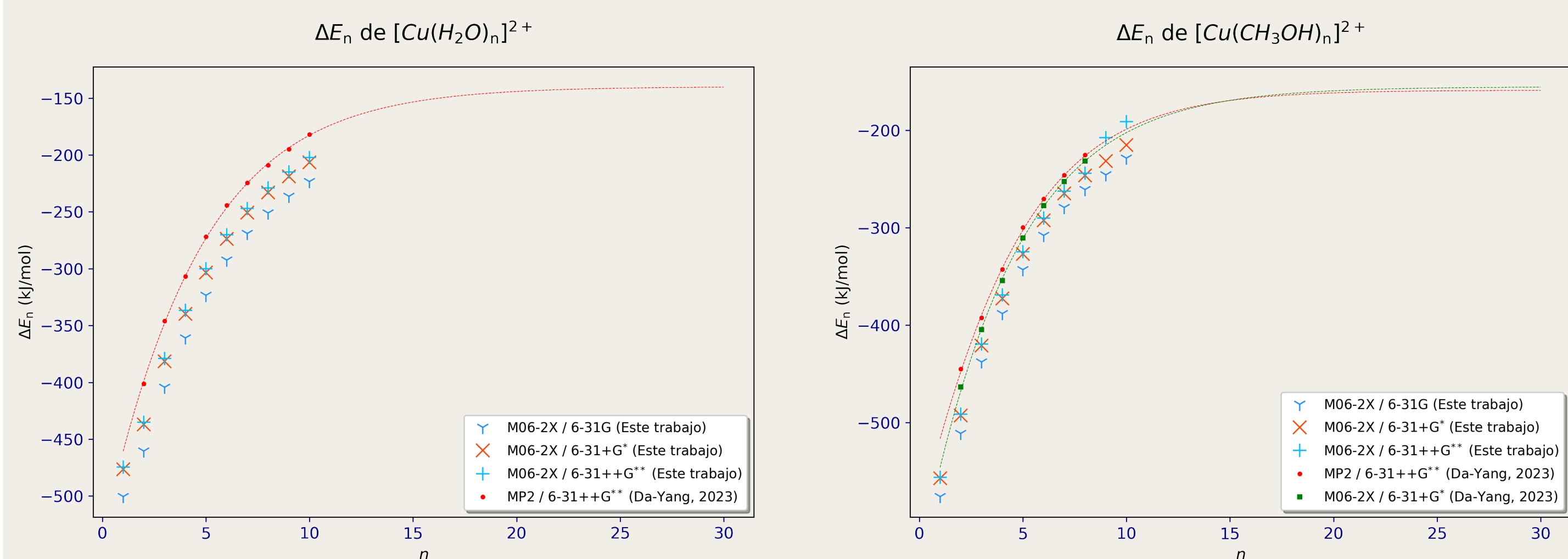


Figure 3. Energías de enlace por molécula de solvente calculada para las estructuras de solvatación óptimas de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (izquierda) y $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$ (derecha), con $n = 1, 2, \dots, 10, 30, 40$, mediante cálculos de optimización con los niveles de teoría 6-31G*, 6-31+G* y 6-31++G**. Resultados obtenidos con MP2 [6] y validación de M06-2X respecto a MP2 [7].

CONCLUSIONES

- Estudios teóricos como la BOMD permiten estudiar fenómenos de solvatación con gran precisión y detalle atómico, logrando simular fenómenos complejos como la deslocalización electrónica, transferencia de carga e intercambio de ligandos.
- El funcional M06-2X ha demostrado describir con fidelidad la solvatación de metales de transición como el Cu^{2+} en medios polares. Su capacidad para reproducir resultados experimentales y de métodos ab initio de alto nivel (como MP2) con un costo computacional más eficiente lo convierte en una alternativa valiosa.
- Se concluye que la primera esfera de coordinación del Cu^{2+} es dinámica y fluctúa entre 4 y 5 en ambos casos.
- La RDF sugiere una distancia de enlace más probable de $r = 2.19 \text{ \AA}$ para el caso del metanol y $r = 2.18 \text{ \AA}$ para el caso del agua. Estos valores son muy similares, denotando que, en el caso del agua, la configuración es más compacta.
- A partir de las ADF, se observa que los ángulos más probables de ambos complejos se encuentran cercanos a 90° , una característica de su ya documentada geometría octaédrica distorsionada. Sin embargo, el número de coordinación encontrado sugiere que el Cu^{2+} es más afín a dicha estructura, pero de manera incompleta, resultando en geometrías como la piramidal cuadrada o incluso la piramidal triangular.

CARACTERIZACIÓN

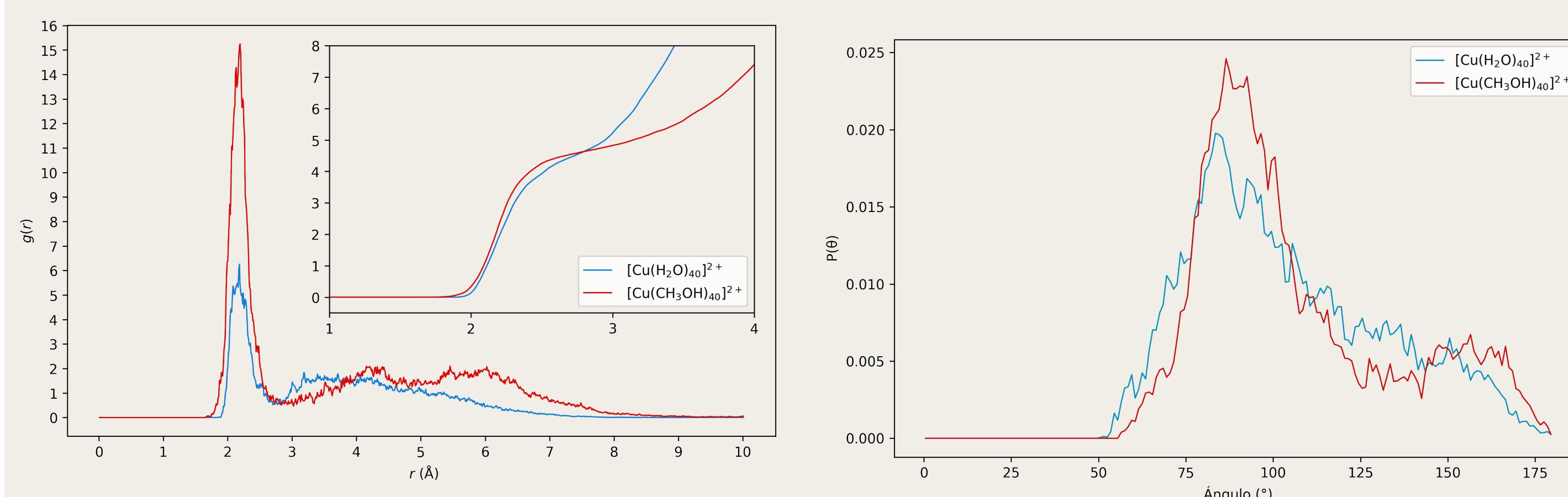


Figure 4. Función de distribución radial (RDF) en la gráfica principal y número de coordinación en la gráfica secundaria

Figure 5. Función de distribución angular (ADF).

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.
- 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.