

ESTUDIO QUÍMICO CUÁNTICO DEL ÁCIDO 2-ACRILAMINOETILFOSFÓNICO

Dolores García Toral, Juan Francisco Rivas Silva, Luis Nolasco Hernández

En este trabajo se describe la utilidad de la metodología de la química cuántica al aplicarse al estudio de las conformaciones del ácido 2-acrilaminoetilfosfónico (ácido 2-AAEP). Éstas son determinadas a través de cálculos semiempíricos por medio del programa ZINDO. Se presenta también el estudio de su interacción con iones metálicos como el Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} en presencia de moléculas de agua. Todo esto con la finalidad de obtener teóricamente algunas propiedades fisicoquímicas del compuesto y entender sus procesos de floculación que lo hacen ser candidato para aplicaciones en el medio ambiente, la medicina, la agricultura, etcétera. Todo ello perteneciendo a un área interdisciplinaria que involucra a la física, la química, la computación, y algunos aspectos tecnológicos.

Dentro de la búsqueda de nuevos materiales con propiedades interesantes para varios aspectos de la ciencia y la tecnología, recientemente se ha incrementado el interés en la caracterización de propiedades físicas y químicas de los polielectrolitos (en general, compuestos químicos de elevado peso molecular que se ionizan en un solvente) para su aplicación en la extracción, concentración y separación de iones metálicos. Una de las aplicaciones de los polielectrolitos es justamente la purificación del agua contaminada con iones metálicos como el Cu^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} [1]. Otra aplicación importante sucede en el área médica, por su capacidad de formar quelatos con el ion Cu^{+2} . En particular, en este aspecto bioquímico hay interés en el estudio de los quelatos de cobre con un derivado de la glucosa, como puede ser el compuesto llamado originalmente *bis(thiosemicar-bazone)*. Este compuesto tiene una actividad biológica asociada con agentes antivirales, antitumorales y antiinflamatorios. Concretamente, el llamado LH2 posee actividad antitumoral que se ha experimentado con animales [2].

Se sabe que esta actividad está relacionada con la interacción del quelato con las moléculas de agua en presencia del monosacárido. De aquí se implica la necesidad de entender mejor la naturaleza y el comportamiento de los enlaces químicos de los compuestos en solución. Como citan West y colaboradores [2], la importancia de los compuestos metalo-enzimáticos se debe a la posibilidad de diseñar compuestos farmacéuticos con acciones

convenientes en el tratamiento de enfermedades como cáncer, tuberculosis y malaria. La acción concreta es buscar que estos compuestos sirvan como elementos de un complejo mayor el cual ataque determinados receptores de las células enfermas, siendo dirigido por el quelato; es decir, los quelatos bioquímicos son agregados covalentes en las drogas activas.

En cuanto a la síntesis de estos materiales, la literatura indica el uso del metacrililoil, que junto con el ácido aminoarsénico, da lugar a un compuesto que es utilizado como monómero para la síntesis de polielectrolitos [3]. De estos materiales se halla que los ácidos (o- y p-MAPHA) pueden ser capaces de extraer de soluciones iones metálicos como el Cu^{+2} [4]. Los iones así unidos son capaces de formar enlaces complejos [5]. Por otro lado se han realizado estudios con estructuras como $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ [6] y $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ [4,6], siendo este último grupo utilizado en la química analítica para detectar iones metálicos de Al, Be, In, Th, y Zr [7].

El interés de este trabajo es dar evidencia teórica de que se puede intercambiar el arsénico por fósforo en estos compuestos, con la gran diferencia de toxicidad, y estudiar el grupo $[-\text{PO}(\text{OH})_2]$ para su utilización en la captura de los iones metálicos de Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} . Se desea también obtener datos cuantitativos para comparar los distintos quelatos en cuanto a su conformación química con el polielectrolito. Todo ello usando la metodología de la química cuántica.

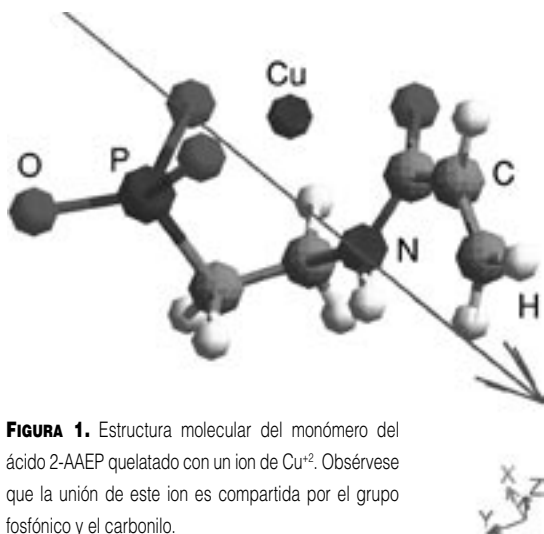


FIGURA 1. Estructura molecular del monómero del ácido 2-AAEP quelatado con un ion de Cu^{+2} . Obsérvese que la unión de este ion es compartida por el grupo fosfónico y el carbonilo.

METODOLOGÍA

En un primer paso se estudia la conformación del ácido 2-AAEP como molécula aislada en el vacío, generando su conformación estable con mecánica molecular (MM). Posteriormente se realiza un cálculo más refinado basado en mecánica cuántica, a través del método semiempírico codificado en el programa ZINDO (Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap) contenido en el software de Cerius [2, 8]. Este método se basa en la solución de la ecuación de Hartree-Fock, la cual resulta de la aplicación de un principio variacional al problema de muchos cuerpos, el cual se nos presenta al tener varios núcleos y electrones en las moléculas bajo estudio. La calificación de semiempírico se debe al uso de parámetros con valores obtenidos mediante una combinación de métodos teóricos y experimentales y a una suposición sobre el traslape diferencial de orbitales. El uso de estos parámetros simplifica enormemente el proceso de solución y los resultados así obtenidos brindan una excelente aproximación a la solución exacta del problema.

OPTIMIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

MOLECULARES DE LOS DIFERENTES QUELATOS

Se sabe que la conformación estable de una molécula coincide con aquella disposición de sus núcleos que minimiza su energía total. Por ello se hace un esfuerzo en la optimización de esta configuración, a lo que se le denomina "obtener su

geometría optimizada". En este trabajo se optimizan las estructuras moleculares para la molécula del ácido 2-AAEP para los casos de su monómero, dímero y trímero, solos y como quelatos con los iones metálicos, con un cálculo semiempírico a nivel INDO/1 con el programa computacional ZINDO, y el criterio SCF-UHF (Figura 1). Posteriormente se calcula la energía de enlace [$E_{\text{enlace}} = E(\text{energía del compuesto total}) - E(\text{energía de cada uno de sus componentes})$] para los diferentes quelatos, y se observa que el enlace más estable es con el Zn^{+2} seguido por el Cu^{+2} y finalmente el Ni^{+2} , dadas las magnitudes de las energías de enlace:

Tabla 1. Quelatos para el monómero			
Tipo de ion	Ni^{+2}	Cu^{+2}	Zn^{+2}
Energía de enlace	-1.866894 u.a.	-2.037321 u.a.	-2.081536 u.a.

En el proceso de optimización de la estructura de cada uno de los quelatos estudiados, se determinaron también los valores de energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO de cada uno de ellos. Al calcular la diferencia de energía entre estos orbitales (bajo la aproximación de Koopmans), se obtiene una aproximación a la energía de absorción óptica. Con los cálculos realizados se observó que la absorción óptica la tienen los quelatos de los iones de Cu^{+2} y Zn^{+2} .

OPTIMIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

CON MOLÉCULAS DE AGUA

Por el interés que se tiene en aplicar el ácido 2-AAEP como trampa de iones metálicos disueltos en agua, se realizan también cálculos con la misma metodología de INDO/1 y SCF-UHF, pero ahora considerando su interacción con moléculas de agua. Es importante destacar el hecho de que aunque el programa ZINDO permite introducir la constante de permitividad del medio, aquí optamos por agregar directamente algunas moléculas de agua al modelo del quelato, y observar así la posible existencia de alguna modificación en la estructura conformacional más estable del compuesto por tener la interacción de moléculas de agua en su entorno.

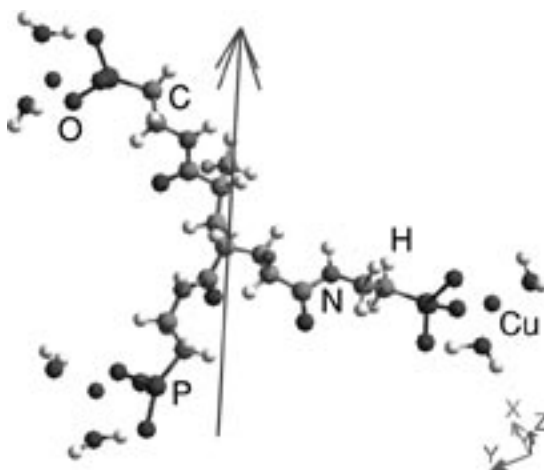


Figura 2. Estructura molecular del trímero del ácido 2-AAEP quelatado con tres iones Cu^{+2} en presencia de seis moléculas de agua. Nótese la posición de estos iones.

Como resultado de la optimización en presencia de moléculas de agua se obtienen las estructuras mostradas en la Figura 2. De acuerdo con nuestros resultados para el trímero 2-AAEP consignados en la Tabla II, observamos que la energía de reacción para el quelato del Zn^{+2} es la mayor, seguido por el Cu^{+2} y posteriormente el Ni^{+2} , tanto para el monómero, como para el dímero y el trímero del quelato hidratado, manteniendo la misma tendencia que antes.

Tabla II. Quelatos hidratados para el trímero con seis moléculas de agua			
Tipo de ion	Ni^{+2}	Cu^{+2}	Zn^{+2}
Energía de enlace	-6.123972 u.a.	-6.744773 u.a.	-7.324808 u.a.

También para este trímero se determinaron los valores de las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO, encontrándose la mayor energía de absorción óptica para el quelato hidratado de Cu^{+2} , seguido por el Zn^{+2} y posteriormente el Ni^{+2} .

DUREZA GLOBAL

Este concepto es muy usado en química para describir la reactividad de las sustancias. Se calcula como la diferencia de energía de los orbitales HOMO menos el LUMO multiplicada por un factor de 1/2. En este trabajo se observa que los quelatos más duros son los de Cu^{+2} y Zn^{+2} , comparados con el del ion de Ni^{+2} .

CONCLUSIONES

Al estudiar el monómero, dímero y trímero del ácido 2-AAEP a través del programa semiempírico ZINDO se concluye que este compuesto forma el quelato más estable con el ion de Zn^{+2} , en comparación con los otros dos iones estudiados, en presencia o no de moléculas de agua en su entorno; sin embargo, la mayor energía de absorción óptica, bajo la aproximación de Koopmans se tiene para el caso del ion de Cu^{+2} . Finalmente, los quelatos con los iones de Zn^{+2} y Cu^{+2} son los que ofrecen una mayor dureza como una medida a reaccionar con otras sustancias. Se muestra así la utilidad del uso de la metodología descrita para el tipo de estudios aquí considerados.

REFERENCIAS

- ¹ Nurkeeva, Z. S.; Baimagambetov, K. V.; Sigitov, V. B.; Ergozhin, E.E. (1992), Polym Sci USSR, 34(4), 332.
- ² Signorella, S., Palopoli, C., Frutos, A., Escandar, G. (1999), 3-deoxy-D-erythro-hexos-2-ulose bis(thiosemicarbazone) copper(II) chelate. *Studies in solution and in the solid state*, Can. J., Chem. 77: 1492-1497.
- ³ Zayas, T., Percino, M. J., Cardoso (2000), J., Polymer, 41: 5505.
- ⁴ Hernández, J.M., Herrera, A.M., García-Serrano, J., Rivas-Silva, J.F. (2002), *Theoretical Study of p-Methacryloylaminophenylarsonic Acid*, Int. Journal of Quantum Chem., 88: 342-446.
- ⁵ Percino, M.J., Chapela, V., Gutiérrez-Pérez, R., Herrera, A.N. (2000), Design Monomers Polym, 3, 155.
- ⁶ Hirsch, R.F., Gancher, E., Russo, F.R. (1979), Talanta, 17, 483.
- ⁷ Cheng, K.L., Ueno, K., Imamura, T. (1986), Handbook of Organic Analytical Reagents, CRC Press, Boca Raton, FL.
- ⁸ Cerius², Versión 4.0, Molecular Simulation, Inc., San Diego, CA, 1999.

Agradecemos al proyecto VIEP "Estudio teórico de complejos metálicos y polímero" II99I02 y al Centro de Cómputo del Instituto de Física Luis Rivera Terrazas de la BUAP por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Dolores García Toral, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, BUAP, dolores@sirio.ifuap.buap.mx; Juan Francisco Rivas Silva, Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, BUAP, rivas@sirio.ifuap.buap.mx; Luis Nolasco Hernández, Facultad de Ingeniería Química, BUAP, Inolasco@sirio.ifuap.buap.mx.