

## Estudio teórico de la afinidad de los ácidos húmicos por los cationes $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{CH}_3\text{Hg}^+$

Ricardo Vivas-Reyes\*, Eduardo Arguello, Hernán Ayazo

Grupo de Química Cuántica y Teórica de la Universidad de Cartagena, Departamento de Química.  
Campus de Zaragocilla. Cartagena-Colombia.

### Resumen

En el presente trabajo se estudiaron dos modelos estructurales del monómero de los ácidos húmicos: el modelo Steelink y el modelo TNB. Las moléculas de menor energía fueron obtenidas por PM3, para cada modelo, se les calculó una serie de descriptores basados en DFT y el principio HSAB como lo son: la dureza, la suavidad global y local, la Función de Fukui tanto en vacío como en medio acuoso utilizando dos modelos de solvatación: el modelo IPCM y el modelo de solvatación discreta. También se estudió la estabilidad de los diferentes complejos formados entre la molécula RSSRSSL (TNB) con  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y  $\text{Ag}^+$  estos cálculos se hicieron a nivel HF/LanL2dz para el vacío y HF/STO-3G para las moléculas en medio solvatado. Se observó que el solvente afecta los diferentes sitios de reactividad en forma diferente para cada grupo funcional. Finalmente se encontró que en la hélice modelada por Stein y colaboradores, existe alta reactividad y afinidad por los cationes metálicos tanto en el interior de la hélice como en aquellas caras donde se encuentran los grupos carboxilatos, mientras que las caras adyacentes a estas son por el contrario hidrofóbicas y de poca afinidad por los cationes metálicos estudiados.

**Palabras claves:** Ácidos húmicos, DFT, descriptores de reactividad, HSAB, cationes metálicos.

### Abstract.

In this work were studied two structural models to the humic acids, the Steelink y and the TNB models. The molecules with the minor energy were obtained through the PM3 calculations. For all the molecules were calculated a series of chemical descriptors such as hardness, softness (global and local), Fukui function using two models of solvation: The IPCM and the discrete solvation. Also was studied the stability of several complexes formed between the RSSRSSL molecule (TNB) with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y  $\text{Ag}^+$ , these calculations were performed a HF/LanL2dz (vacuum) and HF/STO-3G (solvent) level of calculation.

Was observed that the solvent affects the reactivity of the different sites in different ways for each one of the functional groups present in the molecules. Finally the helix modeled by Stein et al, has a high reactivity and affinity for metal cations. Although there are different reactivities inside and outside of the helix, thus the reactivity where carboxylic groups are presented are higher. Meanwhile the adjacent faces are hydrophobic and with a very low affinity by the cations here studied.

**Key words:** Humic acids, DFT, reactivity descriptors, HSAB, metal cations.

## 1. Introducción

Los ácidos húmicos (HA) son un tipo de sustancias muy abundantes en toda la corteza terrestre [1,2]. En el medio terrestre los HA producen efectos benéficos al suelo, son encontrados también en el tracto gastrointestinal, en la sangre de humanos y animales y son metabolizados en el hígado [3]. Tienen una fuerte afinidad por algunos cationes metálicos, propiedad que se cree está relacionada con muchas enfermedades de tipo cancerígeno. [4]

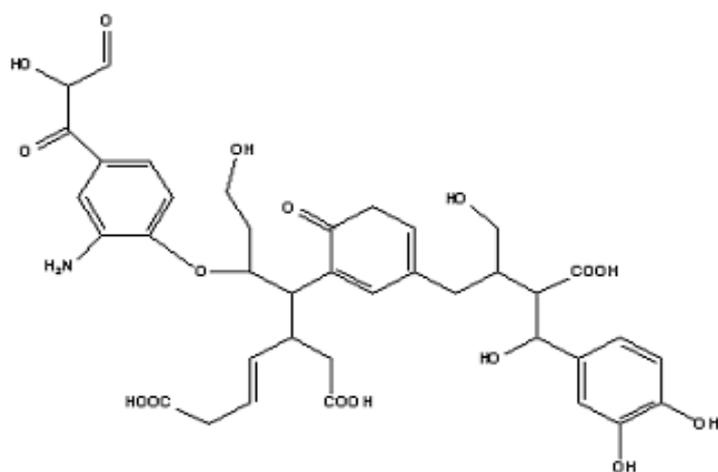
Aunque los HA han sido estudiados extensivamente por sus notables propiedades ambientales, bioquímicas, y terapéuticas, pocos estudios teóricos se han llevado a cabo, debido en parte a la gran diversidad estructural [5,6]. Aunque existen discrepancias entre las estructuras propuestas estas, poseen semejanzas en cuanto al número y tipo de grupos funcionales presentes [4]. Los modelos de HA tomados para este estudio poseen múltiples centros quirales. Estos modelos son el Steelink [7] y el modelo TNB (Temple-Northeastern-Birmingham) Figura 1). [8]

Algunos estudios experimentales y teóricos sobre los HA han sido realizado con el fin de evaluar principalmente su capacidad adsorbente de cationes metálicos como Fe, Cu y Hg [4,9]. Sin embargo, muy pocos estudios se han llevado a cabo con el fin de saber cómo estas sustancias interactúan con estos iones, sobre qué sitios, y cuáles son las estructuras de los complejos formados. En este trabajo se analizó los posibles sitios de interacción más probables de los HA para formar enlace con los iones metálicos y la estabilidad de los complejos que se forman [10]. Para hacer este estudio se utilizó una serie de descriptores basados en la teoría del funcional de densidad (DFT), los cuales son ideales para tratar este tipo de problema, ya que con su uso se pueden caracterizar e identificar los sitios más reactivos de una molécula. [11]

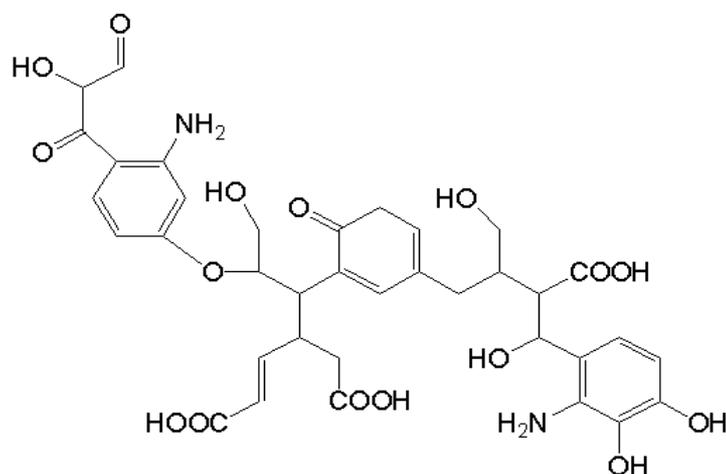
## 2. Método

Para este estudio se calcularon una serie de parámetros tales como la dureza global, la suavidad (global y local), la función de Fukui, la población electrónica y el potencial electrostático (MEP), los cuales se emplearon como descriptores de la reactividad para la interpretación de las propiedades moleculares de los HA. Un análisis detallado de estos descriptores moleculares de la reactividad puede ser encontrado en diversos artículos especializados del área. [11-21]

Los cálculos se realizaron con la ayuda del programa Gaussian, [22] las geometrías de los 14 estereoisómeros fueron optimizadas a nivel PM3 [23]. Estas mismas geometrías fueron corridas posteriormente a un nivel DFT utilizando el funcional B3LYP junto con la función de base 6-31+G(d) [24], empleando el modelo IPCM, para la solvatación. Los resultados obtenidos de este cálculo se utilizaron posteriormente para el cálculo de los descriptores de reactividad química.



(a) Modelo Steelink



(b) Modelo TNB

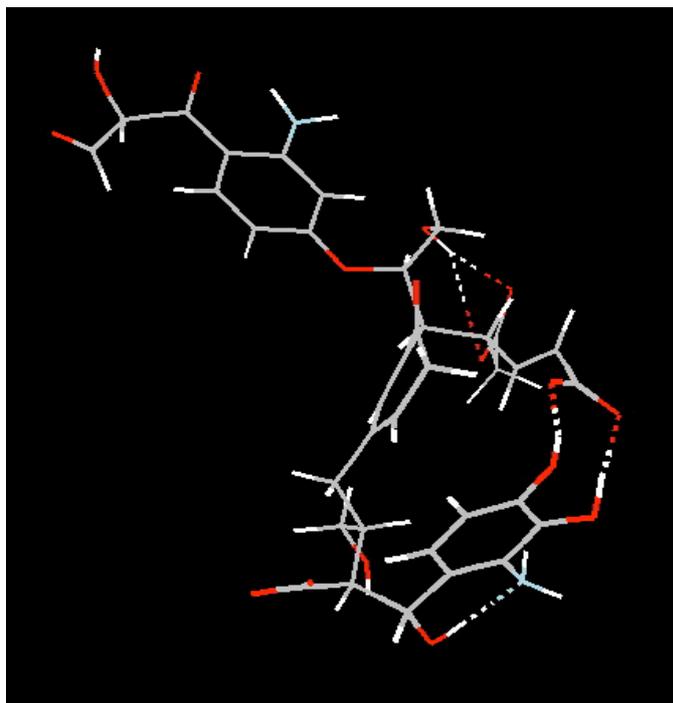
**Figura 1.** Estructuras moleculares de los modelos Steelink y TNB

Se evaluaron las energías de estabilización de los complejos formados entre el modelo TNB y los cationes  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a nivel PM3 y Hartree-Fock con la función de base LANL2DZ. La geometría de los complejos de partida se corrió a nivel PM3 con los cationes cada átomo de los grupos ligandos a una distancia inicial de 2 Å. Luego esta geometría se tomo como punto de partida del cálculo de las energías de los mismos complejos a nivel Hartree-Fock. [25]

### 3. Resultados y discusión

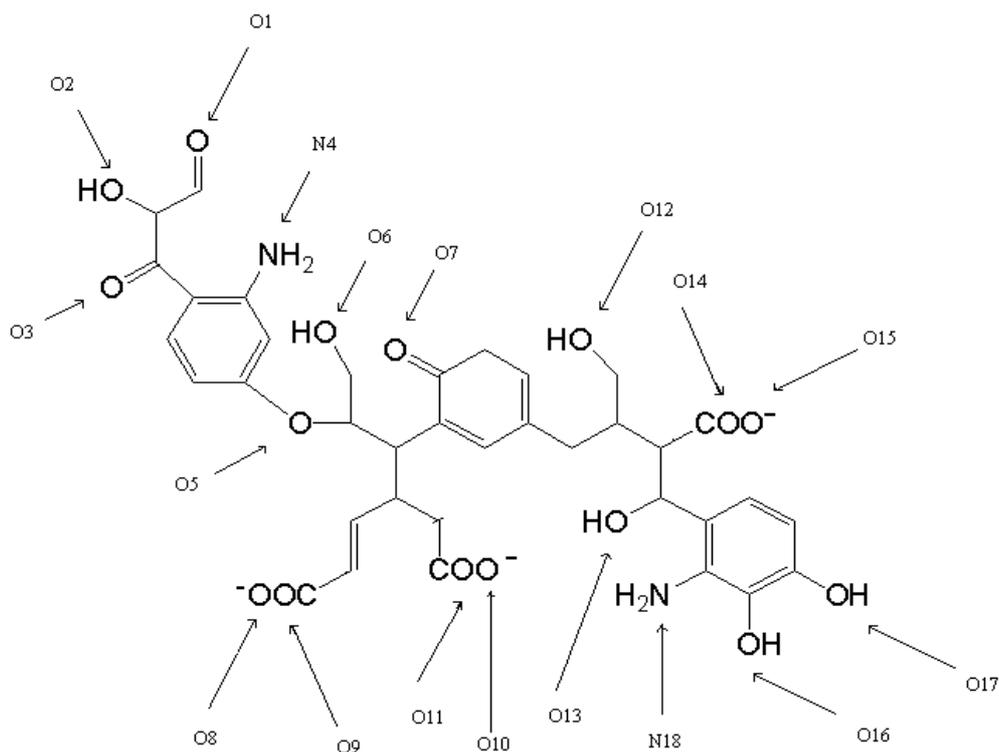
En la Figura 2 se puede observar la geometría optimizada del estereoisómero RSSRSSR del modelo TNB, que fue el estereoisómero de menor energía (Tabla 1), ya que la presencia de múltiples puentes de hidrógeno le proporcionan una mayor estabilidad a la estructura. La geometría del estereoisómero RSSRSSR tiene 5 puentes de hidrógeno intramoleculares. Estos puentes de hidrógeno se presentan entre: los átomos O10 y O11 (Figura 3), ambos con el hidrógeno del O6 con longitudes de enlace de 1.73 Å y 3.13 Å respectivamente; el átomo O8 y el hidrógeno del O16 con una longitud de enlace de

1.747 Å; el átomo O9 y el hidrógeno del O17 con una longitud de enlace de 1.754 Å; el N18 y el hidrógeno del O13 con una longitud de enlace de 1.81 Å.



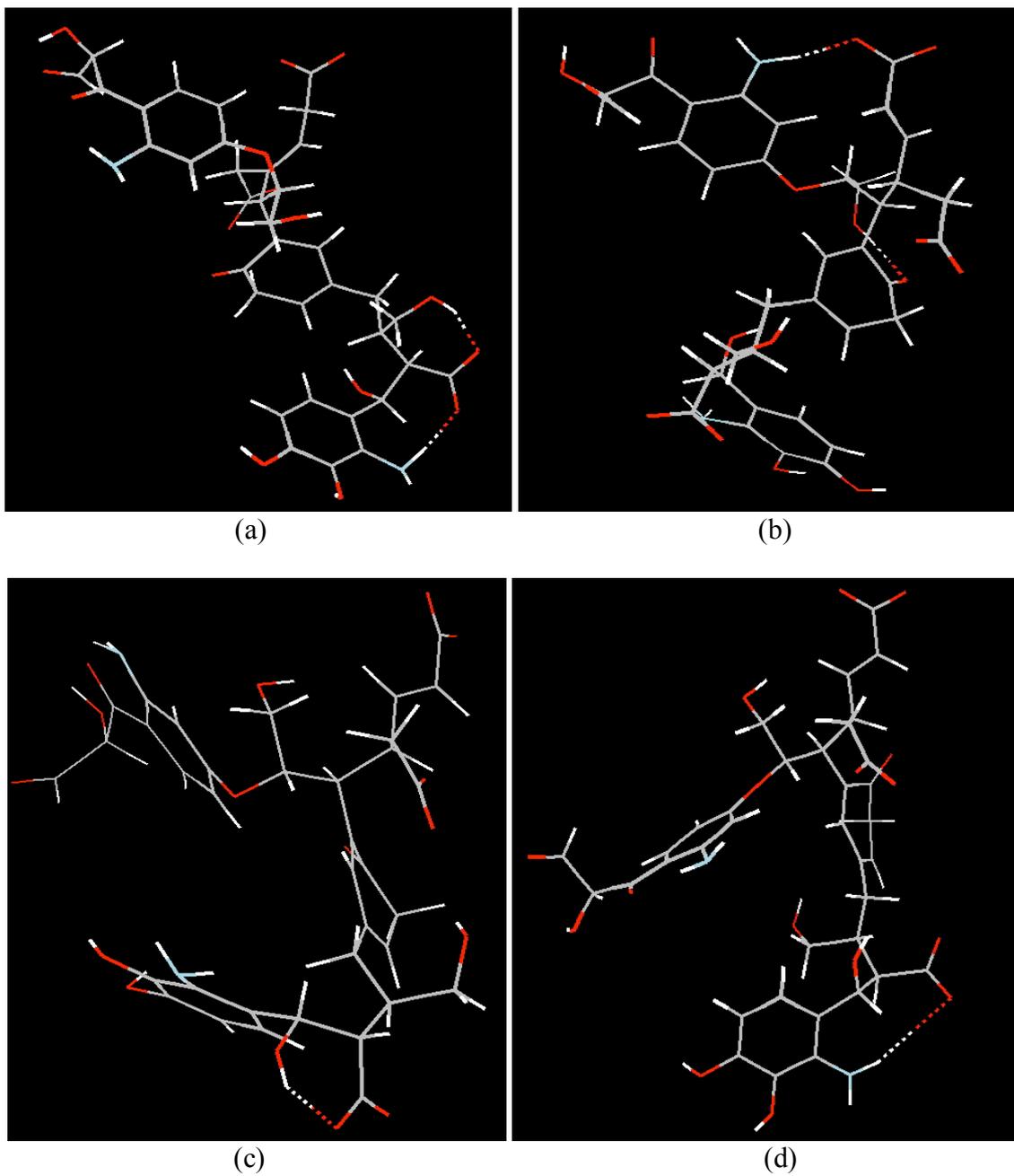
**Figura 2.** Geometría de menor energía del estereoisómero RSSRSSR del modelo TNB.

La Figura 4(a) corresponde a la geometría optimizada del estereoisómero SRRSRSR, este estereoisómero posee un par de puentes de hidrógeno, los cuales se encuentran localizados entre los átomo O14 y el hidrógeno del O12 con una longitud de enlace de 1.748 Å y el otro puente de hidrógeno está localizado entre el átomo de oxígeno O15 y un átomo de hidrógeno del N18 con una longitud de 1.762 Å. En general en estas geometrías se observa dos características principales las cuales determinan las diferencias energéticas entre las diferentes estructuras. Una es la formación de diferente número de puentes de hidrógeno y la otra es qué tan próximas o separadas se encuentran las diferentes regiones entre sí, ya que si las estructuras posean sus partes lo más separadas posible tiene como consecuencia que se disminuya la repulsión de Van der Waals y por tanto la energía del estereoisómero.



**Figura 3.** Clave que representa, para ambos modelos, los átomos de los grupos funcionales candidatos a ser ligandos de los cationes metálicos.

Estas características explican el orden de energías resultante para el conjunto de estereoisómeros mostrados en la Tabla 1. En el caso del RSSRSSR el hecho de presentar el mayor número de puentes de hidrógeno explica el que esta molécula presente la menor energía. En el estereoisómero SRRSRSR, sus partes se encuentren relativamente separadas entre si explicándose que este estereoisómero sea el siguiente en energía, pese a tener solamente dos puentes de hidrógeno en su estructura. En el caso del SRRRSRS se observa que hay dos puentes de hidrógenos pero el hecho que tenga regiones muy cercanas entre si hace aumentar la energía con relación a SRRSRSR. Las estructuras mostradas en las Figuras 4(c) y 4(d) tienen solo un puente de hidrógeno, sin embargo, el puente de hidrógeno que poseen estos estereoisómeros se encuentra localizado entre un átomo de oxígeno (O15) y el átomo de hidrógeno enlazado a O13, el cual posee una carga positiva de 0.300 ua y una distancia de enlace de 1.75 Å mientras que el átomo de hidrógeno del puente de hidrógeno de la estructura RRRSRSS posee una carga de 0.083 ua y se encuentra a una distancia de 3.14 Å, lo que hace que esta interacción sea más fuerte y por lo tanto tenga una menor energía que SRRSSRR. De acuerdo al análisis anterior se eligieron los dos estereoisómeros de menor energía que para el modelo Steelink fue el RRRSRSS y para el modelo TNB el RSSRSSR.



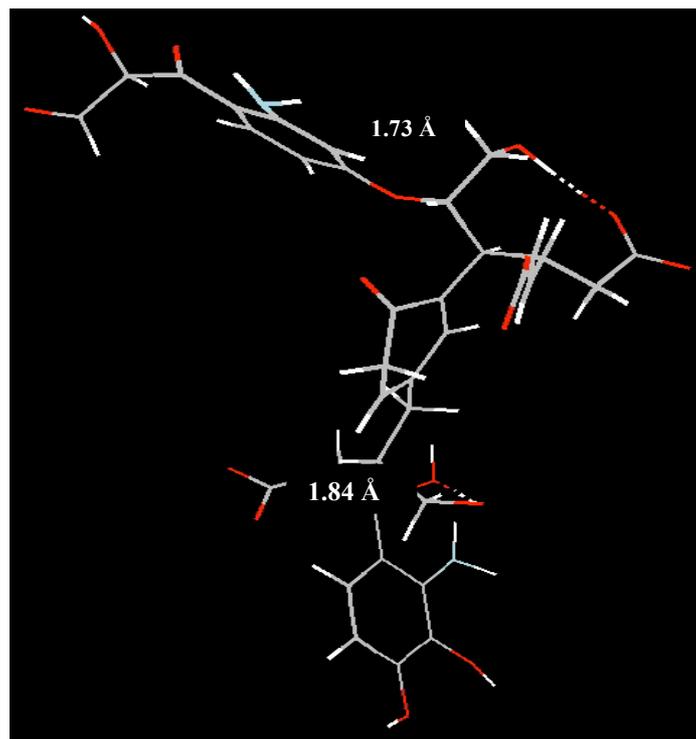
**Figura 4.** Geometrías de menor energía del modelo TNB de los estereoisómeros: (a) SRRRSR (b) SRRRSRS (c) SRRSSRR (d) RRRSRSS

**Tabla 1.** Energías y durezas calculadas a nivel PM3 de los 14 estereoisómeros iniciales.

Monómero de HA modelo TNB	Energías (kJ)	$\eta$ (eV)	Monómero de HA modelo Steelink	Energías (kJ)	$\eta$ (eV)
SRRSRSR	-2504.691	3.33	SRRSRSR	-2610.4244	3.00
RRRSSRS	-2461.208	3.03	SRRSSRR	-2621.6639	3.32
RRRSRSS	-2451.052	2.82	SRRRSRS	-2632.7487	3.38
RSSRSSR	-2522.475	3.73	RRRSSRS	-2634.9946	3.45
SRRRRSS	-2462.739	3.04	RSSRSSR	-2645.3047	3.53
SRRRSRS	-2488.478	3.21	SRRRRSS	-2649.0460	3.63
SRRSSRR	-2466.549	3.07	RRRSRSS	-2674.5761	3.87

Los átomos de los grupos funcionales candidatos a estar enlazados con los iones metálicos son aquellos que tengan asociados con ellos la mayor carga negativa (Tabla 2), en este caso los oxígenos de los grupos carboxilatos A y B, con cargas de -0.681 y -0.667 ua que corresponde a O9; y -0.662 y -0.677 ua que corresponden a O10 del modelo Steelink y TNB respectivamente. Esto se debe a la alta densidad electrónica presente en estos grupos. Sin embargo, el número de puentes de hidrógeno, hacen que varíe el orden. Es el caso del O6, O12 y O13 los cuales forman puentes de hidrógeno (Figura 5) lo que los hace más negativos. Sin embargo los oxígenos en el grupo catecol presentan una menor carga negativa debido a la deslocalización de los electrones  $\pi$  del anillo bencénico.

Cuando los HA son modelados en medio acuoso se observa un incremento en la carga atómica de los átomos de unos grupos y una disminución en otros. Por ejemplo, dentro de los que disminuyen su carga negativa se encuentran el carbonilo O1, el cual varía de -0.347 a -0.332 ua en el modelo Steelink y de -0.338 a -0.319 ua en el TNB y dentro de los que aumenta su carga negativa están los oxígenos de los hidroxilos y de los carboxilatos, el O12 aumenta de -0.412 a -0.470 ua en el modelo Steelink, el O9 de -0.667 a -0.794 ua en el TNB y el O11 de -0.631 a -0.692 ua en el TNB. Esto se debe al reordenamiento que experimenta la densidad electrónica de la molécula al interactuar con las moléculas de agua. Estas se orientan de tal forma que sus extremos parcialmente positivos interactúan con los átomos de oxígeno de los ligandos induciendo en estos una mayor concentración de carga negativa esto da como resultado un aumento en la carga positiva de los átomos vecinos.

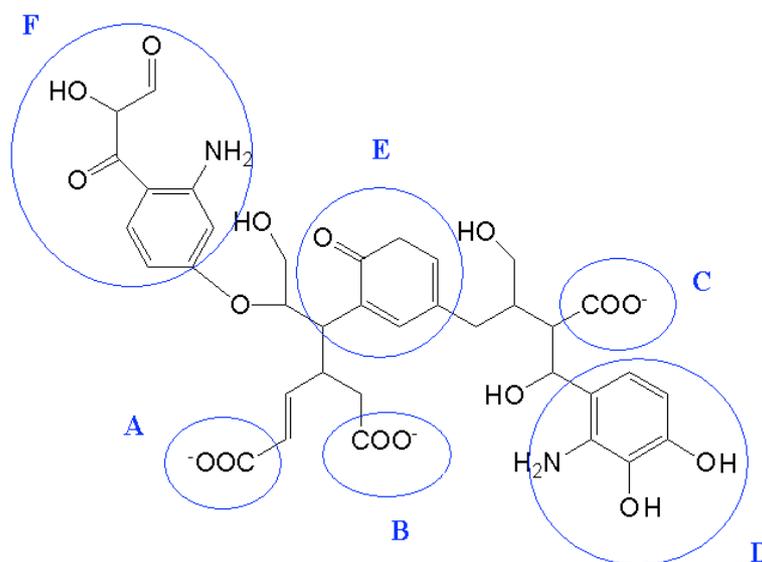


**Figura 5.** Geometría elegida de TNB RSSRSSR resultante de una optimización PM3 en la cual se esbozan los puentes de hidrógeno presentes

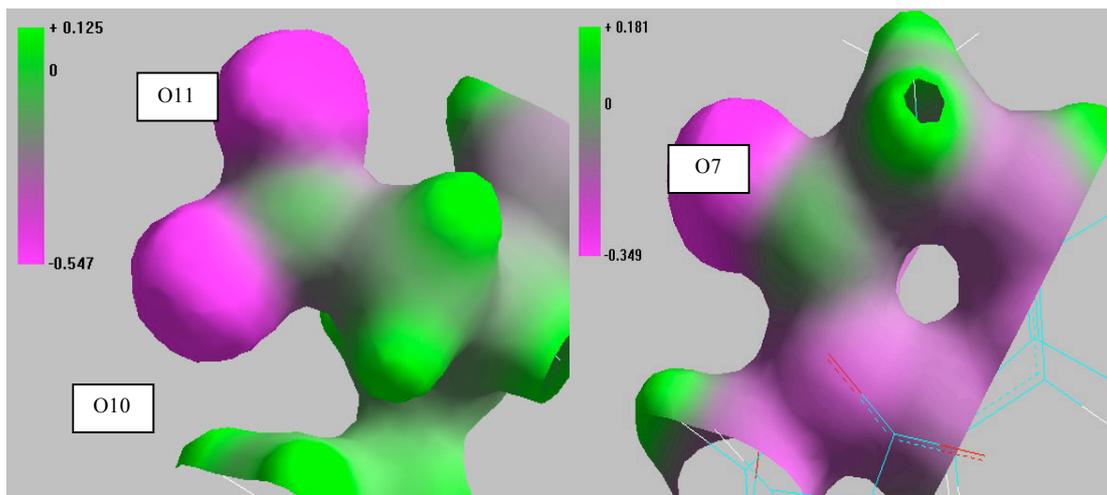
El MEP fue calculado sobre todos los grupos funcionales señalados en la Figura 6 a nivel PM3. Se observa que los valores positivos rodean los átomos de hidrógeno y carbono, mientras que los valores negativos rodean los átomos de oxígeno O10 y O11 (Figura 7a) indicando que estos son los sitios de mayor susceptibilidad para que ocurra un ataque electrofílico en esta región. En la Figura 7(b) se muestra el MEP que corresponde a la región E (Figura 6). Aquí se observa, que los valores positivos rodean los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono que conforman la estructura cíclica, y los valores negativos rodean el átomo de oxígeno O7 y todos los átomos de carbono de esta estructura cíclica a excepción del enlazado directamente a este átomo de oxígeno. La Figura 8(a) muestra el MEP que corresponde a la región D. Se observa, que los valores positivos están alrededor de los átomos de hidrógeno de los grupos fenólicos y del amino, y que los valores negativos se encuentran sobre el anillo y los oxígenos O16 y O17 de los grupos fenólicos. La Figura 8(b) muestra el MEP del grupo hidroxilo del O12, observándose, que hay valores positivos alrededor de los átomos de hidrógeno y que los valores negativos están alrededor de los átomos de carbono y sobre el átomo de oxígeno O12.

**Tabla 2.** Cargas de Mulliken para ambos modelos tanto en vacío como en medio acuoso a nivel B3LYP/6-31+g(d) y utilizando el modelo IPCM para la solvatación.

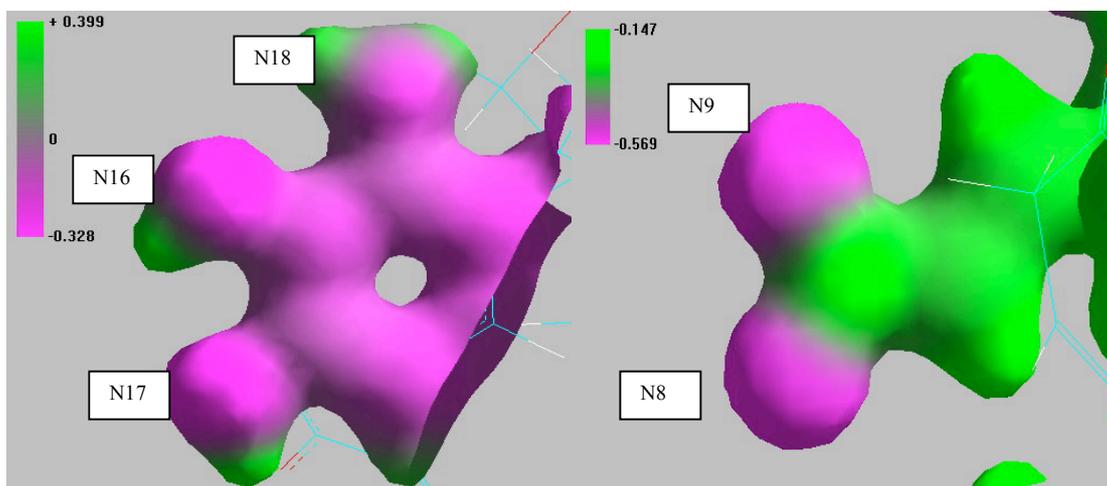
Átomo del ligando	Steelink (RRRSRSS)		TNB (RSSRSSR)	
	Vacío	Acuoso	Vacío	Acuoso
O1	-0.347	-0.332	-0.338	-0.319
O2	-0.300	-0.293	-0.307	-0.298
O3	-0.399	-0.380	-0.398	-0.381
N4	-0.074	-0.071	-0.046	-0.042
O5	-0.169	-0.173	-0.152	-0.170
O6	-0.417	-0.441	-0.411	-0.445
O7	-0.348	-0.302	-0.358	-0.361
O8	-0.648	-0.450	-0.643	-0.763
O9	-0.662	-0.770	-0.667	-0.794
O10	-0.681	-0.697	-0.677	-0.736
O11	-0.567	-0.589	-0.631	-0.692
O12	-0.412	-0.470	-0.373	-0.390
O13	-0.416	-0.422	-0.373	-0.385
O14	-0.607	-0.596	-0.608	-0.598
O15	-0.655	-0.657	-0.630	-0.659
O16	-0.286	-0.278	-0.251	-0.223
O17	-0.258	-0.252	-0.270	-0.255
N18	-----	-----	-0.065	-0.052



**Figura 6.** Notación que distingue ciertas regiones en el monómero TNB RSSRSSR



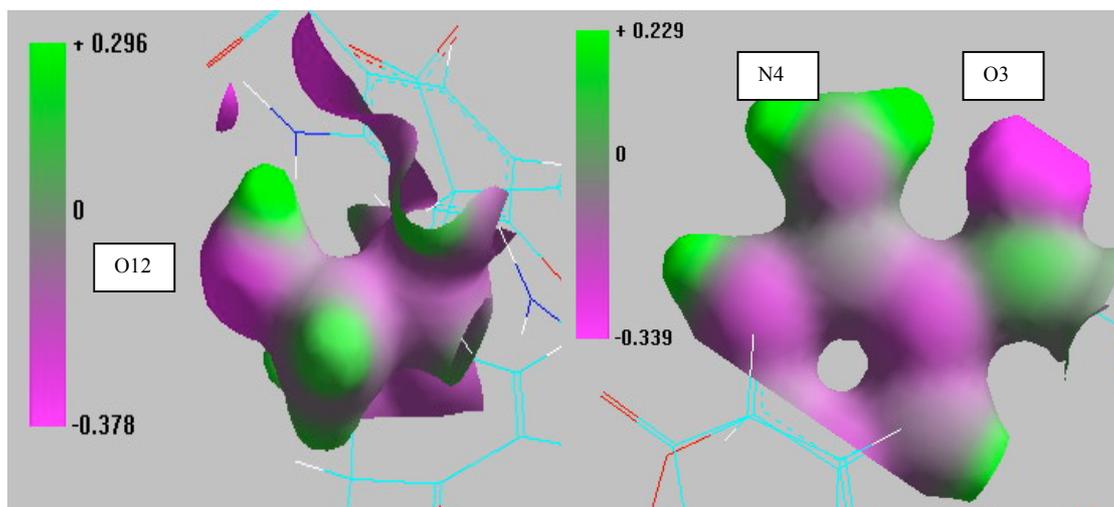
**Figura 7.** Mapas de MEP de: (a) grupo carboxilato E donde se encuentran los oxígenos O10 y O11. (b) región E donde se encuentra el O7



**FIGURA 8.** Mapas de MEP de: (a) región D en la cual se encuentran los oxígenos O16 y O17. (b) grupo carboxilato A

La Figura 9(a) muestra el MEP correspondiente a la región F, mostrando valores positivos para los hidrógenos del grupo amino que del N4, los valores negativos se encuentran sobre el anillo y sobre el oxígeno O3. La Figura 9(b) muestra el MEP del grupo carboxilato A que como en el carboxilato B, muestra que los valores positivos rodean los átomos de hidrógeno y carbono y los valores negativos están en los átomos de oxígeno O8 y O9. Observándose que los sitios donde el potencial electrostático es más negativo corresponden a los alrededores de los átomos de oxígeno. Estos átomos corresponden a los grupos carboxilato A y B con carga de  $-0.569$  ua y  $-0.547$  ua, le siguen los oxígenos O6 y O12 de los grupos hidroxilos con valores de  $-0.353$  ua y  $-0.378$  ua, los oxígenos O3 y O7 de los grupos carbonilos con de  $-0.339$  ua y  $-0.349$  ua, y los oxígenos O16 y O17 de los grupos fenólicos con  $-0.328$  ua. Esto sugiere que siguen la misma tendencia energética cuando un electrófilo interactúa con el HA por medio de estos átomos. Lo que quiere decir que los oxígenos de los grupos carboxilatos A y B poseen la más alta probabilidad de que sean los sitios por medio del cual

interactúe la molécula del estereoisómero TNB RSSRSSR con partículas cargadas positivamente.



**Figura 9.** Mapas de MEP de: (a) grupo hidroxilo del O12 (b) región F donde se encuentran los átomos N4 y O3.

La Función de Fukui ( $f$ ) y la suavidad local ( $s$ ) fueron evaluadas para los átomos de los grupos candidatos a enlazarse con los cationes metálicos con el fin de complementar y corroborar los resultados arrojados por los MEP y las cargas atómicas de estos mismos grupos. Valores altos de estos descriptores moleculares indican una alta reactividad hacia reacciones donde ellos participen como sitios donde posiblemente se va a dar un de ataque de tipo electrofílico. En la Tabla 3 se observa que los valores más altos de la función de Fukui, 0.1527 y 0.1280 corresponden a los átomos O8 y O9 del grupo carboxilato A, en acuerdo con los resultados mostrados por los cálculos del MEP. Siguiéndole en orden se encuentran los oxígenos de los grupos carbonilos O1 y O3 con valores de 0.01591 y 0.01365 respectivamente y los nitrógenos N4 y N18 de los grupos aminos, los oxígenos O16 y O17 de los grupos fenólicos, los oxígenos O6 y O12 de los grupos hidroxilos y el O5 del éter (Tabla 3).

En medio acuoso sucede algo interesante. Como en el caso de las cargas, la función de Fukui no varía de igual forma en todos los sitios activos, observándose un aumento en la reactividad de unos sitios y una disminución en otros. Por ejemplo el O16 correspondiente a uno de los grupos fenólicos, disminuye su valor de 0.00575 a 0.00489 mientras que el O10 de 0.05032 aumenta a 0.07791. Por ejemplo el O1 disminuye de 0.01591 a 0.00633 mientras que el O17 disminuye de 0.0729 a 0.0681 y el O9 aumenta de 0.1280 a 0.2211. De los resultados de la función de Fukui, cuando se cambia de medio vacío a acuoso, en general se observa que: los grupos carboxilato son los más favorecidos en su reactividad por la interacción con el solvente; la reactividad de los grupos hidroxilos se ve favorecida en una forma no muy significativa por este efecto y la de los grupos carbonilos, fenólicos y aminos se ve desfavorecida cuando se encuentra solvatado.

Los valores de la función de Fukui de los átomos de los grupos en el modelo solvatado, se observa que, los valores más altos, ahora, corresponden a los oxígenos de los grupos carbonilos O1, O3 y O7 presentándose el valor mas alto, 0.00704, en este último. A estos le siguen los carboxilatos, con valores de 0.367 y 0.396. Compitiendo con estos, le siguen los nitrógenos de los aminos, seguidos de los oxígenos de los hidroxilos.

**TABLA 3.** Valores de la Función de Fukui y de la suavidad local calculados a nivel B3LYP/6-31+G(d) y utilizando el modelo IPCM para la solvatación

Átomo	TNB RSSRSSR			
	Vacío		Acuoso	
	$f^-$	$s^-$ (eV <sup>-1</sup> )	$f^-$	$s^-$ (eV <sup>-1</sup> )
O1	0.01591	0.00435	0.00633	0.00342
O2	0.00724	0.00198	0.00472	0.00255
O3	0.01365	0.00373	0.00511	0.00276
N4	0.00272	0.00074	0.00221	0.00119
O5	-0.00195	-0.00053	0.00295	0.00160
O6	0.00419	0.00115	0.01566	0.00846
O7	0.01058	0.00289	0.03629	0.01960
O8	0.15272	0.04177	0.21139	0.11420
O9	0.12800	0.03501	0.22116	0.11942
O10	0.05032	0.01376	0.07791	0.04207
O11	0.11534	0.03154	0.13112	0.07080
O12	0.00312	0.00085	0.00944	0.00510
O13	0.00347	0.00095	0.00177	0.00096
O14	0.05798	0.01586	0.05756	0.03108
O15	0.03976	0.01087	0.03984	0.02150
O16	0.00575	0.00157	0.00489	0.00264
O17	0.00729	0.00199	0.00681	0.00368
N18	0.00529	0.00145	0.00222	0.00120

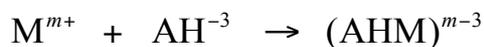
La suavidad local es directamente proporcional a la función de Fukui, sus valores en los átomos de los ligandos siguen el mismo orden, presentándose nuevamente los valores más altos en los oxígenos de los carboxilatos O8 y O9 con suavidades de 0.0418 y 0.0350 eV<sup>-1</sup> respectivamente. A estos le siguen en suavidad, muy inferiormente, los oxígenos O3 y O7 de los carbonilos con valores de 0.00435, 0.00373 y 0.00289 eV<sup>-1</sup>, pasando por los oxígenos O16 y O17 de los fenólicos, los O6 y O12 de los hidroxilos y finalizando con el oxígeno O5 del grupo éter, con una suavidad de -0.00053 eV<sup>-1</sup> (más duro). Según el principio HSAB, sustancias suaves como el Hg<sup>2+</sup>, deben preferir unirse a los grupos carboxilatos que son también blandos. Igualmente sustancias duras como el Fe<sup>3+</sup>, deben preferir unirse con átomos duros como los oxígenos de los grupos hidroxilos.

Cuando se simularon los cálculos en solvente del estereoisómero TNB RSSRSSR, se observó un aumento considerable en la dureza de 1.38 eV a 3.93 eV, lo cual muestra la estabilidad por transferencia de carga debido al solvente.

La Tabla 4 muestra el cambio drástico en la suavidad de todos los grupos carboxilatos, los cuales pasan a tener un valor de suavidad muy pequeño. Sin embargo estos permanecieron siendo los de mayor carga eléctrica negativa (Tabla 5), conservando la

capacidad de interactuar con cationes altamente cargados mediante interacciones de carácter electrostático.

En la Tabla 6 se muestran como varía la dureza y la suavidad de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y  $\text{Ag}^+$ . Para determinar la afinidad del modelo TNB por cationes de distinta naturaleza se evaluó la estabilidad de los complejos formados entre el estereoisómero RSSRSSR y el  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , el  $\text{Hg}^{2+}$  y el  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Para esto se calculó las energías de estabilización de la reacción:



mediante la ecuación:

$$\Delta E = E_{\text{Complejo}} - (E_{\text{Cación}} + E_{\text{AH}})$$

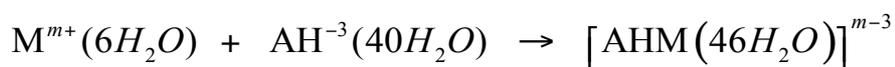
Las Tablas 7 y 8 muestran las tendencias energéticas de los complejos formados entre el estereoisómero TNB RSSRSSR y los cationes mencionados. De las energías de los complejos formados con el  $\text{Hg}^{2+}$ , se observa que las más bajas energías corresponden a las interacciones con los oxígenos O8, O9, O10 y O11 de los grupos carboxilato A y B, con valores de -2731.8089, -2731.8036, -2731.7458 y -2731.7803 hartrees, lo cual se explica por el hecho de haber presentado estos las mayores cargas negativas, complementándose esto con lo hallado en los cálculos de la función de Fukui y del MEP.

Estos átomos con los cuales se obtuvo las energías más bajas son también los que presentaron la suavidad más alta en acuerdo con el principio HSAB. Sin embargo, exactamente este mismo orden lo siguen las energías de los complejos con el ácido duro  $\text{Fe}^{3+}$  presentando sus valores más bajos, -2813.1389 y -2813.1516 hartrees, en los complejos formados por medio de estos mismos oxígenos, y los más altos, -2812.847 y -2812.858 hartrees, los formados por medio de los átomos de nitrógeno.

**Tabla 4.** Valores de la función de Fukui y la suavidad local a nivel HF/STO-3G para el modelo de solvatación discreta del estereoisómero TNB RSSRSSR

Átomos de los ligandos	Tnb (RSSRSSR)			
	Vacío		Acuoso (Discreto)	
	$f^-$	$s^-$ (eV <sup>-1</sup> )	$f^-$	$s^-$ (eV <sup>-1</sup> )
O1	0.00725	0.00262	0.00575	0.00073
O2	0.00355	0.00128	0.00173	0.00022
O3	0.00697	0.00251	0.00693	0.00088
N4	0.00118	0.00043	0.00292	0.00037
O5	0.00113	0.00041	0.00038	0.00005
O6	0.01033	0.00373	0.00168	0.00021
O7	0.01587	0.00573	0.00704	0.00089
O8	0.36126	0.13041	0.00356	0.00045
O9	0.35572	0.12842	0.00367	0.00047
O10	0.01095	0.00395	0.00396	0.00050
O11	0.01743	0.00629	0.00332	0.00042
O12	0.00014	0.00005	0.00128	0.00016
O13	0.00072	0.00026	0.00089	0.00011
O14	0.00661	0.00239	0.00241	0.00031
O15	0.00193	0.00070	0.00275	0.00035
O16	0.00211	0.00076	0.00057	0.00007
O17	0.00244	0.00088	0.00033	0.00004
N18	0.00191	0.00062	0.00267	0.00034

Con el fin de respaldar los resultados arrojados por los índices de reactividad del sistema de solvatación se calcularon las energías de los complejos y de estabilización de la reacción:



mediante la ecuación

$$\Delta E = E_{[AHM(46H_2O)]^{m-3}} - (E_{M^{m+}(6H_2O)} + E_{AH^{-3}(40H_2O)})$$

Las energías de estabilización de las reacciones con el Fe<sup>3+</sup> se observa que las más negativas corresponden a las interacciones con los átomos de oxígeno O8 y O10 de los grupos carboxilato, lo que indica, como en el modelo en vacío, una mayor afinidad de este catión por estos sitios y que se explica por su alta carga negativa (Tabla 5), sus valores altamente negativos arrojados en el MEP y su menor suavidad, en comparación con los demás sitios. Las energías más altas corresponden a las interacciones con los nitrógenos lo cual se explica por sus valores altos de los MEP y los valores bajos de la función de Fukui obtenidos.

**Tabla 5.** Cargas en ua de los átomos de los ligandos en el modelo de solvatación discreta calculadas a nivel HF/STO-3G.

Átomo	O1	O2	O3	N4	O5	O6	O7	O8	O9
Carga atómica (ua)	-0.229	-0.307	-0.281	-0.127	-0.236	-0.348	-0.235	-0.479	-0.471
Átomo	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	N18
Carga atómica (ua)	-0.483	-0.461	-0.348	-0.335	-0.424	-0.435	-0.315	-0.319	-0.137
Átomo	O1	O2	O3	N4	O5	O6	O7	O8	O9
Carga atómica (ua)	-0.229	-0.307	-0.281	-0.127	-0.236	-0.348	-0.235	-0.479	-0.471
Átomo	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	N18
Carga atómica (ua)	-0.483	-0.461	-0.348	-0.335	-0.424	-0.435	-0.315	-0.319	-0.137
Átomo	O1	O2	O3	N4	O5	O6	O7	O8	O9
Carga atómica (ua)	-0.229	-0.307	-0.281	-0.127	-0.236	-0.348	-0.235	-0.479	-0.471
Átomo	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	N18
Carga atómica (ua)	-0.483	-0.461	-0.348	-0.335	-0.424	-0.435	-0.315	-0.319	-0.137

Sin embargo, lo que ahora no sucede como en el caso en vacío, es que las energías de estabilización obtenidas para las reacciones con  $\text{Ag}^+$ , encuentran su menor valor cuando esta interactúa con el HA por medio de los grupos carbonilos O3 y O7, átomos que presentaron la suavidad más alta.

Siguiendo este orden, siguen las energías de estabilización de las interacciones con los grupos carboxilatos, lo cual puede deberse a la capacidad de este grupo de neutralizar la carga eléctrica remanente en la  $\text{Ag}^+$  solvatada es de 0.19, además que la suavidad obtenida para estos grupos, después de todo, no se diferencia mucho de la de los carbonilos. Las energías de estabilización son más negativas para los complejos con el  $\text{Fe}^{3+}$  que para con la  $\text{Ag}^+$ , lo que indica que la deslocalización y neutralización de carga siguen predominando sobre cualquier otro efecto.

**Tabla 6.** Dureza y suavidad global de los cationes calculadas a nivel B3LYP/LANL2DZ y utilizando el modelo IPCM para la solvatación.

Cation	$\eta$ (eV)	$S$ (eV <sup>-1</sup> )	
		Vacío	Acuoso
$\text{Fe}^{3+}$	10.64	0.047	0.027
$\text{Cu}^{2+}$			0.031
$\text{Hg}^{2+}$	6.13	0.081	0.106
$\text{Ag}^+$	6.03	0.143	0.082
$\text{CH}_3\text{Hg}^+$	3.48	0.256	0.196

**Tabla 7.** Energías en hartrees de los complejos entre el estereoisómero TNB RSSRSSR con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y energías de estabilización de la reacción de complejación calculadas a nivel HF/LANL2DZ.

Átomos de los ligandos	$\text{Fe}^{3+}$	$\Delta E$	$\text{Cu}^{2+}$	$\Delta E$	$\text{Hg}^{2+}$	$\Delta E$	$\text{CH}_3\text{Hg}^+$	$\Delta E$
O1	-2812.9656	-1.6213	-2885.5397	-0.8297	-2731.6310	-0.5377	-2771.5642	-0.2682
O2	-2812.9275	-1.5832	-2885.2829	-0.5729	-2731.6513	-0.5581	-2771.4726	-0.1766
O3	-2812.9988	-1.6545	-2885.5659	-0.8559	-2731.6627	-0.5694	-2771.5512	-0.2552
N4	-2812.8473	-1.5030	-2885.3627	-0.6527	-2731.6720	-0.5787	-2771.4726	-0.1766
O5	-2812.8964	-1.5521	-2885.5069	-0.7969	-2731.7266	-0.6333	-2771.3102	-0.0142
O6	-2813.0279	-1.6836	-2885.5642	-0.8542	-2731.7390	-0.6457	-2771.5636	-0.2676
O7	-2813.0686	-1.7243	-2885.5807	-0.8707	-2731.7441	-0.6507	-2771.5673	-0.2713
O8	-2813.1516	-1.8073	-2885.7537	-1.0437	-2731.7458	-0.6526	-2771.6372	-0.3412
O9	-2813.1389	-1.7946	-2885.7008	-0.9908	-2731.8089	-0.7156	-2771.6484	-0.3524
O10	-2813.1094	-1.7651	-2885.7459	-1.0359	-2731.8036	-0.7103	-2771.6136	-0.3176
O11	-2813.1125	-1.7682	-2885.7301	-1.0201	-2731.7803	-0.6870	-2771.6243	-0.3283
O12	-2812.9575	-1.6132	-2885.4156	-0.7056	-2731.7123	-0.6190	-2771.5520	-0.2561
O13	-2812.9216	-1.5773	-2885.2925	-0.5825	-2731.5637	-0.4705	-2771.5403	-0.2443
O14	-2813.1102	-1.7659	-2885.6985	-0.9885	-2731.7624	-0.6691	-2771.6085	-0.3125
O15	-2813.0864	-1.7421	-2885.6533	-0.9433	-2731.7512	-0.6579	-2771.5924	-0.2964
O16	-2812.9022	-1.5579	-2885.2134	-0.5134	-2731.6699	-0.5125	-2771.4932	-0.1972
O17	-2812.9010	-1.5567	-2885.2411	-0.5311	-2731.5822	-0.4889	-2771.4854	-0.1894
N18	-2812.8576	-1.5133	-2885.4554	-0.7454	-2731.7050	-0.6117	-2771.5217	-0.2257

**Tabla 8.** Energías en hartrees de los complejos entre el estereoisómero TNB RSSRSSR con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  y de estabilización de la reacción de complejación calculadas a nivel HF/STO-3G

Átomos de los ligandos	$\text{Fe}^{3+}$	$\Delta E$	$\text{Ag}^+$	$\Delta E$
O1	-6004.076	-0.5351	-9693.668	-0.1015
O2	-6004.057	-0.5158	-9693.681	-0.1136
O3	-6004.088	-0.5466	-9693.820	-0.2536
N4	-6004.010	-0.4694	-9693.768	-0.2011
O5	-6004.013	-0.4721	-9693.609	-0.0418
O6	-6004.095	-0.5539	-9693.640	-0.0733
O7	-6004.096	-0.5548	-9693.823	-0.2559
O8	-6004.202	-0.6611	-9693.805	-0.2378
O9	-6004.172	-0.6315	-9693.791	-0.2243
O10	-6004.204	-0.6630	-9693.786	-0.2186
O11	-6004.190	-0.6489	-9693.803	-0.2356
O12	-6004.113	-0.5725	-9693.742	-0.1752
O13	-6004.090	-0.5495	-9693.678	-0.1115
O14	-6004.139	-0.5976	-9693.768	-0.2013
O15	-6004.130	-0.5895	-9693.769	-0.2021
O16	-6004.043	-0.5021	-9693.390	0.1768
O17	-6004.037	-0.4962	-9693.387	0.1801
N18	-6003.986	-0.4447	-9693.763	-0.1959
Átomos de los ligandos	$\text{Fe}^{3+}$	$\Delta E$	$\text{Ag}^+$	$\Delta E$
O1	-6004.076	-0.5351	-9693.668	-0.1015
O2	-6004.057	-0.5158	-9693.681	-0.1136
O3	-6004.088	-0.5466	-9693.820	-0.2536
N4	-6004.010	-0.4694	-9693.768	-0.2011
O5	-6004.013	-0.4721	-9693.609	-0.0418
O6	-6004.095	-0.5539	-9693.640	-0.0733
O7	-6004.096	-0.5548	-9693.823	-0.2559
O8	-6004.202	-0.6611	-9693.805	-0.2378
O9	-6004.172	-0.6315	-9693.791	-0.2243
O10	-6004.204	-0.6630	-9693.786	-0.2186
O11	-6004.190	-0.6489	-9693.803	-0.2356
O12	-6004.113	-0.5725	-9693.742	-0.1752
O13	-6004.090	-0.5495	-9693.678	-0.1115
O14	-6004.139	-0.5976	-9693.768	-0.2013
O15	-6004.130	-0.5895	-9693.769	-0.2021
O16	-6004.043	-0.5021	-9693.390	0.1768
O17	-6004.037	-0.4962	-9693.387	0.1801
N18	-6003.986	-0.4447	-9693.763	-0.1959

#### 4. Conclusiones

Las diferentes conformaciones que puede adoptar los HA están fuertemente determinadas por su disponibilidad para formar puentes de hidrógeno intramolecular, efecto que genera gran estabilidad sobre este tipo de moléculas. De las energías de los complejos y las de estabilización de las reacciones, se puede afirmar que esta interacción entre el estereoisómero TNB y los cationes está influenciada por la presencia del solvente. En general el solvente mostró que puede afectar los diferentes sitios de reactividad indicando que la solvatación fomenta la selectividad de los grupos.

Las interacciones electrostáticas y el número de puentes de hidrogeno parecen ser los efectos dominantes de acuerdo a los cálculos de MEP y de cargas atómicas, en el caso de los átomos duros, describen adecuadamente las interacciones especialmente con las especies catiónicas, así es como solo la consideración de la suavidad en el sentido local, la función de Fukui y el principio HSAB no son suficientes para explicar la reactividad de los HA. Se puede afirmar que la formación de los complejos formados entre HA y los cationes no esta controlada vía interacciones orbitales sino que sus reactividad esta manejada principalmente por interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno.

Del uso de los descriptores de reactividad se concluye que los sitios más reactivos son los oxígenos de los grupos carboxilatos los cuales mostraron ser ampliamente favorecidos tanto en vacio como en solvente. Los grupos carbonilos, principalmente el O7 del grupo cetona mostraron la mayor reactividad y los menos reactivos fueron los oxígenos de los grupos fenólicos y los nitrógenos de los grupos aminos cuya reactividad se ve poco favorecida mientras que para los restantes grupos esta reactividad se ve totalmente desfavorecida. De lo que se concluye que la reactividad del monómero del modelo TNB se halla principalmente en las regiones ubicadas en el centro de la molécula mientras que los sitios menos reactivos se encuentran en las regiones ubicadas hacia los extremos de esta, regiones que se les puede considerar hidrofóbicas.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Cartagena por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

#### 5. Referencias

- [1] Xia K, Skyllberg U. L, Bleam W F, Bloom PR, Nater E. A, Helmke P. A. Título. Environ. Sci. Technol 1999, 33, 257-261.
- [2] Meza, Edgardo; Rodríguez, Johana. Obtención de ácidos húmicos a partir de carbón subbituminoso de Montelíbano (Córdoba) por oxidación con  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  previa oxidación con aire. Tesis de grado. Universidad de Cartagena.2001.
- [3] Klockling, R. Humic Substances in the Global Environmental and Implications on Human health; Elsevier: Amsterdam, 1994, 1245-1257
- [4] Paciolla, M. D.; Davies, G.; Jansen, S. A. Environ. Sci. Technol.1999, 33, 1814-1818.
- [5] Sein, Lawrence T.; Varnum, James M.; Jansen, Susan A.; Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 546-552.
- [6] Kolla, S.; Sein, L. T., Jr.; Paciolla M. D.; Jansen, S. A. Recent Res. Adv. Phys. Chem. 1998, 2, 22
- [7] Steelink, C. j. Chem. Educ. 1963, 40, 379-384

- [8] Davies, G.; Fataftah, A.; Cherkassiy, A.; Ghabbour, E. A.; Radwan, A. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, 1407.
- [9] Sein, Lawrence T.; Varnum, James M.; Jansen, Susan A.; Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 546-552.
- [10] Khairy, A. H. De Natura Rerum. 1991, 5, 76
- [11] Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, New York, Oxford University Press. 1989.
- [12] Geerlings, Paul; De Proft, Frank; Langenaeker, Wilfried. Density Functional Theory. VUB university press, Brussels, 1999.
- [13] Geerlings, Paul; De Proft, Frank; Langenaeker, Wilfried. Adv. Quant. Chem., 17, 303 (1999).
- [14] Geerlings, Paul; De Proft, Frank ;Int. J. Mol. Sci. 3, 2002, 276-309.
- [15] Chatterjee, A. Int. J. Mol. Sci. 2002, 3, 234-236.
- [16] Levine, Ira. Química Cuántica. Ed. Prentice Hall. España. Quinta edición. 2001.
- [17] Pal, Sourav. J. Phys. Chem. A, 101, 1997, 7253-7257
- [18] Pal, S., Chandrakumar, K. R.. Int. J. Mol. Sci. 2002, 3, 324-337.
- [19] Pal, Sourav ; Chandrakumar, K. R.. Study of Local Hard-Soft Acid-Base Principle
- [20] Vivas Reyes, Ricardo; De Proft, Frank, Biesemans, Monique. Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 3803-3810.
- [21] Vivas Reyes, Ricardo; De Proft, Frank, Biesemans, Monique, Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 1315-1324
- [22] Gaussian 98, A3, M. J. Frisch et al, 1998.
- [23] Dewar, M.; Zebisch, E.; Stewart, J. Amer. Chem. Soc. 107, 3902-3909
- [24] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer R.; Pople, J. A. Ab initio molecular orbital Theory. Wiley. New York, 1986.
- [25] Foresman, J. B.; Frisch, A. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Segunda edición. Gaussian Inc. 1996.