

Diseño de complejos de Magnesio (II) para capturar dióxido de carbono

Dafne Cabello Gómez¹, Martín Alejandro Mora Martínez¹, Rafael Ramírez Quintero¹, Jorge Andrés Santibáñez Barrientos¹, Belén Castañeda Sánchez¹ y José de Jesús Nezahualcóyotl Segoviano Garfías¹

¹División de Ciencias de la Vida (DICIVA). Universidad de Guanajuato. Campus Irapuato-Salamanca. Ex Hacienda El Copal, Carretera Irapuato-Silao Km. 9, Irapuato, Gto. 36500 México. d.cabellogomez@ugto.mx; ma.moramartinez@ugto.mx; ja.santibanezbarrientos@ugto.mx; b.castanedasanchez@ugto.mx; segovi@ugto.mx

Resumen

La necesidad de disminuir la acumulación de CO₂ en la atmósfera, requiere de tecnologías nuevas, eficaces y sostenibles. El diseño de complejos metálicos nos proporciona una herramienta de predicción para obtener posibles compuestos con potencial para diversos sistemas de captura de CO₂. En este trabajo se reportan los resultados de los cálculos teóricos de los complejos [MgF]¹⁺, [MgF₂], [MgCl]¹⁺, [MgCl₂], [MgBr]¹⁺, [MgBr₂], [MgI]¹⁺ y [MgI₂], llevados a cabo en el programa de química cuántica computacional: Gaussian16, para obtener los orbitales HOMO, LUMO y las superficies de potencial electrostático de los complejos. Esta información es contrastada con la de la molécula de CO₂. Se espera que los complejos reportados puedan ser un punto de partida a la generación de complejos para captura o almacenamiento de CO₂, contribuyendo así a la propuesta de un ciclo artificial de CO₂, lo que, de acuerdo con distintos autores, gradualmente podría estabilizar el cambio climático.

Introducción

La concentración de dióxido de carbono atmosférico resultante de la quema de combustibles fósiles ha sido la principal causa del cambio climático [1,2] y ha generado un problema ambiental significativo en nuestras vidas, mostrando la necesidad del desarrollo de nuevas tecnologías y materiales que conduzcan a una solución sostenible[3]. Con el marco del Objetivo 13 de las metas del desarrollo sostenible, acción por el clima: "Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos", diversas investigaciones se han centrado en la propuesta de la generación de un ciclo artificial de carbono, mediante las técnicas comunes de captura de CO₂[4]. Una característica de este gas, es su posible coordinación con metales, por otra parte, el uso de un ligante asociado al metal, puede reorientar la densidad electrónica del CO₂ y la del ión metálico, promoviendo que la especie química tenga mayor o menor afinidad por el CO₂ [5]. Esto puede cambiar significativamente la distribución de electrones y la geometría de la molécula de CO₂, modificando también su reactividad química [6]. En la búsqueda de elementos rentables para la generación de compuestos de coordinación que puedan interactuar con el CO₂, se eligió utilizar el magnesio en su forma iónica 2+ , por ser un elemento de fácil acceso, bioasimilable y que se encuentra de manera natural en la superficie terrestre. Se encuentre en el sitio catalítico de la enzima más importante para la fijación del carbono: RuBisCO (ribulosa 1,5-bisfosfato carboxilasa/oxigenasa) y en los silicatos que constituyen la mayor parte de las rocas, donde el CO₂ es secuestrado de manera natural. Por otra parte, su radio iónico, lo convierte en un factor esencial en los catalizadores electrófilos [7].

Considerando que la captura de CO₂ puede realizarse aprovechando las interacciones débiles y no covalentes que implican los átomos de C y O, y bajo la premisa de que algunos átomos de halógeno con enlace covalente, como el Cl y Br, que poseen características anfóteras únicas [8,9,10,11], en este estudio se eligieron como ligantes: fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, conduciendo así a un posible diseño racional de complejos con aplicación potencial. En este trabajo se reportan los resultados de los cálculos teóricos de los complejos [MgF]¹⁺, [MgF₂], [MgCl]¹⁺, [MgCl₂], [MgBr]¹⁺, [MgBr₂], [MgI]¹⁺ y [MgI₂], llevados a cabo en Gaussian16, para obtener los orbitales HOMO y LUMO y las superficies de potencial

electrostático de los complejos, las cuales son contrastadas con la molécula de CO₂. Se espera que los complejos reportados puedan ser un punto de partida para la generación de complejos para captura o almacenamiento de CO₂.

Métodos Computacionales

Las estructuras de los compuestos estudiados se realizaron en el programa GaussView 6.1.1. y los cálculos se llevaron a cabo en el programa computacional de química cuántica Gaussian 16: IA32M-G16RevC.01. [12] Las estructuras electrónicas han sido calculadas en su estado fundamental con la simetría del estado singulete, usando la teoría del funcional de densidad (DFT), el conjunto de base 6-31G [13,14] y optimizaciones geométricas con el funcional híbrido Becke de 3 parámetros combinado con el funcional de correlación de Lee–Yang–Parr, conocido como el método B3LYP.[15,16] La energía de los orbitales HOMO y LUMO (medidos en Hartrees) de cada molécula fueron calculados una vez terminada la optimización geométrica, al igual que los mapeos moleculares de los potenciales electrostáticos.

Resultados y discusión

En la Figura. 1 se muestran los resultados obtenidos en este estudio, en donde en la Figura a1) es la imagen de la molécula de CO₂, mientras que en la Figura a2) y Figura a3) son los orbitales HOMO y LUMO, respectivamente. Ambos tienen una analogía a los orbitales π. En la Figura a4) se muestran las superficies de potencial electrostático de la molécula de CO₂ en donde se puede observar densidad de carácter positivo en el centro de la molécula, mientras que los extremos muestran tener densidad electrónica negativa. Se realizaron cálculos también para el Mg²⁺ en la Figura b1), se muestra la representación del ión Mg²⁺. En la Figura b2) y b3) se muestran los orbitales HOMO y LUMO, respectivamente. Mientras que en la Figura b4) se muestra la superficie del potencial electrostático del Mg²⁺, como se puede observar concentra su carga positiva agrupada esféricamente. En la Figura1 c1) se puede observar la representación del complejo [Mg(F)]¹⁺, en la Figura1 d1) la representación del complejo [MgF₂], en la Figura 1 e1) la representación del complejo [Mg(Cl)]¹⁺, en la Figura1 f1) la representación del complejo [MgF₂], en la Figura 1 g1) la representación del complejo [MgBr]¹⁺, en la Figura 1 h1) la representación del complejo [MgBr₂], en la Figura 1 i1) la representación del complejo [MgI]¹⁺, en la Figura1 j1) la representación del complejo [MgI₂]. La repartición de electrones en orbitales HOMO que se presenta en los incisos c2), e2), g2) y i2) de la Figura 1, en la que se muestra una concentración únicamente situada en el ligante, por otra parte, los orbitales LUMO representados en los incisos c3), e3), g3) y i3) de la Figura 1, muestran mayor posibilidad de recibir densidad electrónica negativa en el ión metálico. De acuerdo con el mapa potencial electrostático de la Figura 1 en los incisos c4), e4) g4) y i4) se observan resultados que presentan una coloración azul intenso en el átomo de magnesio. En la Figura 1, en los incisos d2), f2), h2) y j2) de la Figura 1, se reportan resultados de orbitales HOMO que presentan analogías a orbitales los orbitales π (antienlace, de mayor energía) alrededor de los átomos de halógeno. En la Figura 1 en los incisos d3), f3) y j3) se localizan orbitales LUMO que presentan una alta probabilidad de recibir densidad electrónica negativa en el ión metálico, esta densidad se reparte en los extremos de la molécula, de manera que el orden de mayor carga en el centro metálico es: d3)> f3)> j3). Por otra parte, los orbitales LUMO de la Figura 1.h3), presentan peculiaridades por su elevada concentración de electrones en el ión metálico. Las superficies de potencial electrostático de la

Figura 1. Incisos d4), f4), h4) y j4), en el átomo de magnesio presentan una mayor concentración de carga positiva representada en color azul intenso, indicando que concentran una mayor cantidad de carga positiva, es particularmente mayor la del compuesto del inciso h4) y f4), en orden descendente.

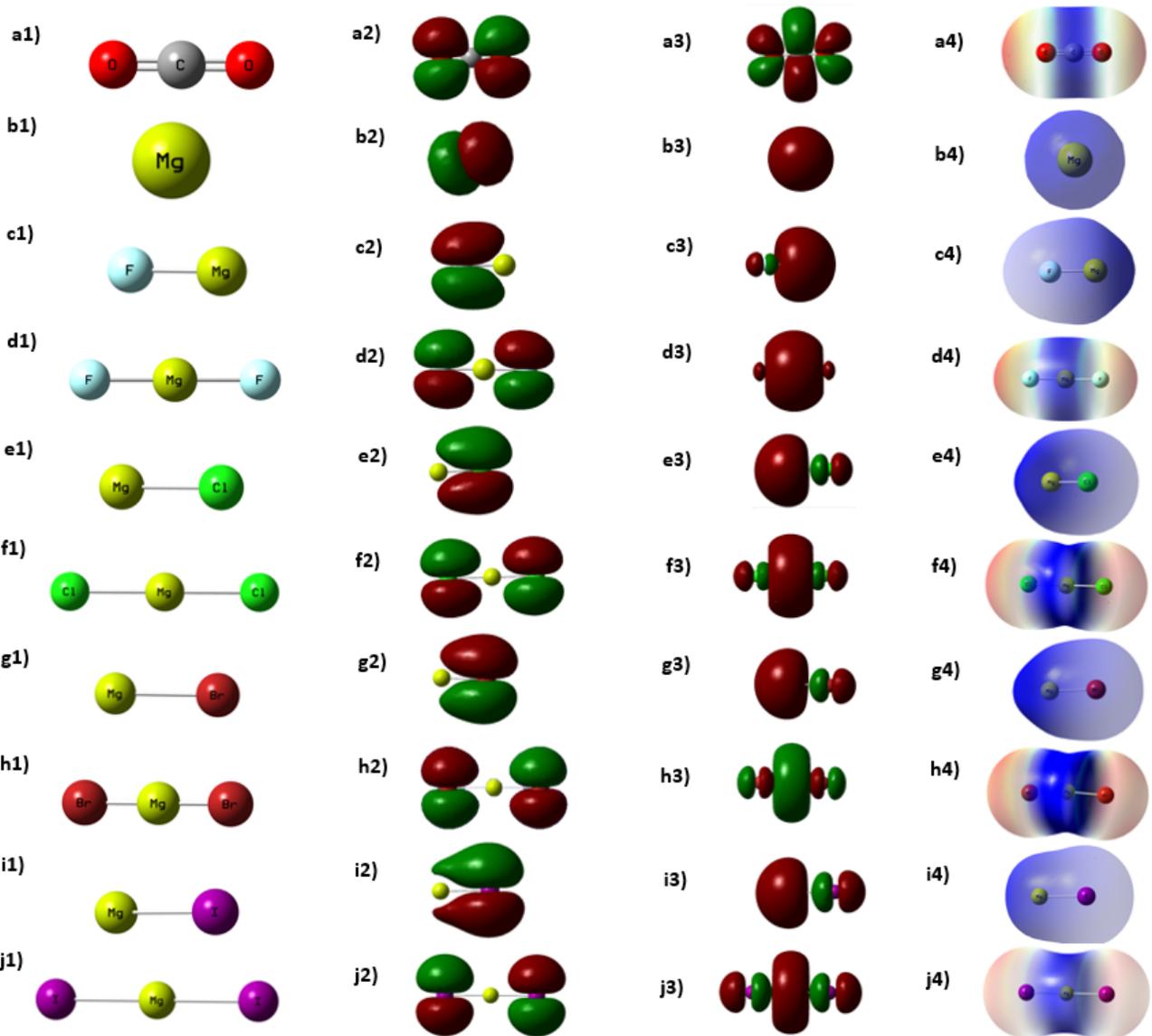


Figura 1. a1) molécula de CO₂, a2) orbitales HOMO de la molécula de CO₂, a3) orbitales LUMO de la molécula de CO₂, a4) superficie de potencial electrostático de la molécula de CO₂, b1) átomo de Mg²⁺, b2) orbitales HOMO de Mg²⁺, b3) orbitales LUMO de Mg²⁺, b4) superficie de potencial electrostático de Mg²⁺, c1) molécula de [MgF]¹⁺, c2) orbitales HOMO de la molécula de [MgF]¹⁺, c3) orbitales LUMO de la molécula de [MgF]¹⁺, c4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [MgF]¹⁺, d1) molécula de [MgF₂], d2) orbitales HOMO de la molécula de [MgF₂], d3) orbitales LUMO de la molécula de [MgF₂], d4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [MgF₂], e1) molécula de [Mg(Cl)]¹⁺, e2) orbitales HOMO de la molécula de [Mg(Cl)]¹⁺, e3) orbitales LUMO de la molécula de [Mg(Cl)]¹⁺, e4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [Mg(Cl)]¹⁺, f1) molécula de [MgCl₂], f2) orbitales HOMO de la molécula de [MgCl₂], f3) orbitales LUMO de la molécula de [MgCl₂], f4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [MgCl₂], g1) molécula de [Mg(Br)]¹⁺, g2) orbitales HOMO de la molécula de [Mg(Br)]¹⁺, g3) orbitales LUMO de la molécula de [Mg(Br)]¹⁺, g4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [Mg(Br)]¹⁺, h1) molécula de [Mg(Br)₂], h2) orbitales HOMO de la molécula de [Mg(Br)₂], h3) orbitales LUMO de la molécula de [Mg(Br)₂], h4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [Mg(Br)₂], i1) molécula de [Mg(I)]¹⁺, i2) orbitales HOMO de la molécula de [Mg(I)]¹⁺, i3) orbitales LUMO de la molécula de [Mg(I)]¹⁺, i4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [Mg(I)]¹⁺, j1) molécula de [MgI₂], j2) orbitales HOMO de la molécula de [MgI₂], j3) orbitales LUMO de la molécula de [MgI₂], y j4) superficie de potencial electrostático de la molécula de [MgI₂].

En la Figura 2, se muestra un gráfico de la separación de energía entre los orbitales HOMO y LUMO o bandgap de las moléculas: CO₂, Mg²⁺, [MgF]¹⁺, [MgF₂], [MgCl]¹⁺, [MgCl₂], [MgBr]¹⁺, [MgBr₂], [MgI]¹⁺ y [MgI₂].

Las diferencias de bandgap que presentan los complejos son más pequeñas que la del magnesio iónico. Por lo cual el ligante utilizado interviene en modular los valores de bandgap del complejo metálico donde se utiliza.

Gráfico HOMO y LUMO

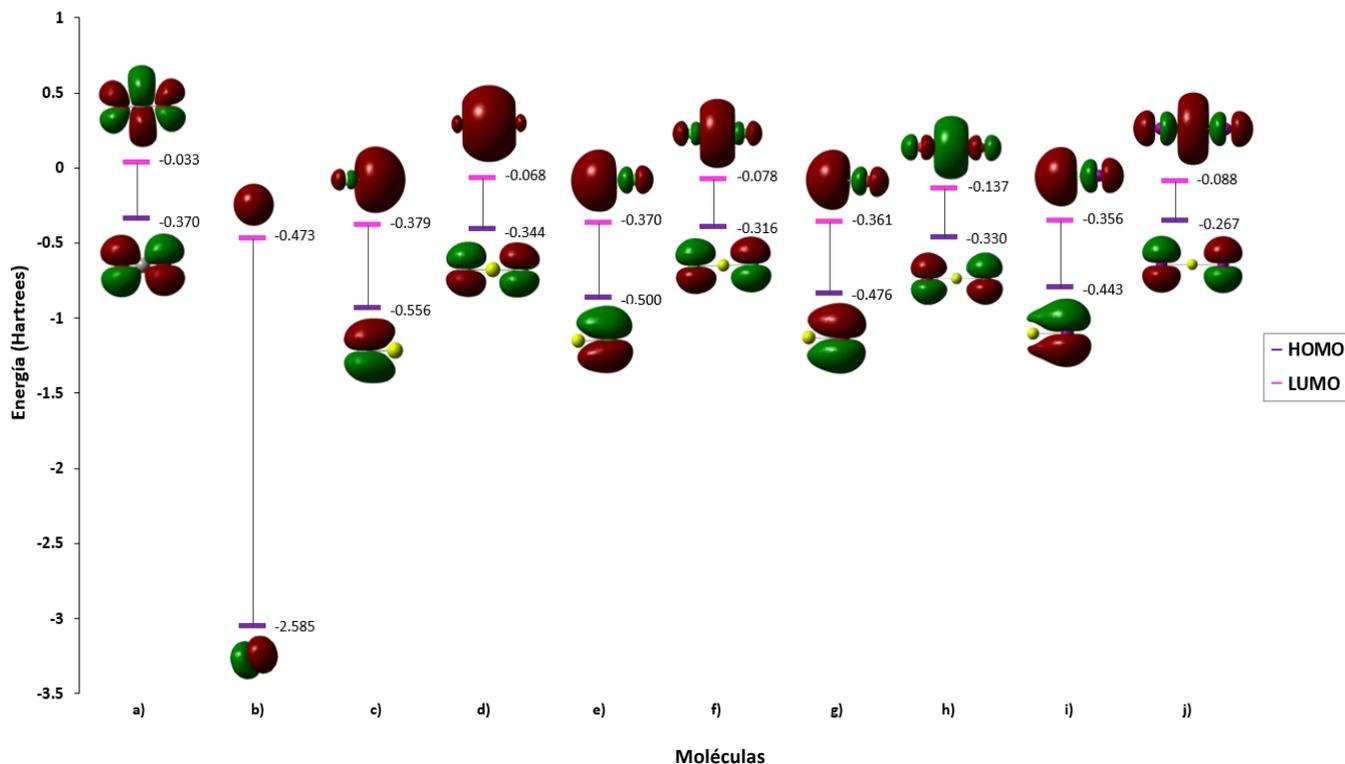


Figura 2. Representación de la separación de los niveles de energía HOMO y LUMO (bandgap) de las moléculas: a): CO₂, b): Mg²⁺, c): [MgF]¹⁺, d): [MgF₂], e): [MgCl]¹⁺, f): [MgCl₂], g): [MgBr]¹⁺, h): [MgBr₂], i): [MgI]¹⁺ y j): [MgI₂].

En la Tabla 1, se puede observar un análisis de las diferencias HOMO-LUMO de los distintos complejos de Mg²⁺ con respecto a CO₂, se considera que la molécula de CO₂ es un nucleófilo y que el carácter electrofílico de los complejos de Mg²⁺ y posiblemente su afinidad por el CO₂ es: [MgCl]¹⁺>[MgF]¹⁺, [MgBr]¹⁺>[MgI]¹⁺> [MgBr₂]> [MgI₂]> [MgCl₂]> [MgF₂].

Tabla 1. Combinaciones de diferencias de energía HOMO-LUMO para determinar la especie química que tiene carácter nucleofílico o electrofílico

Diferencia de energía	Valor (hartrees)	Orbitales moleculares
HOMO _{CO₂} – LUMO _{Mg}	$(-0.370) - (-0.473) = 0.103$	11,6
HOMO _{Mg} – LUMO _{CO₂}	$(-2.585) - (0.033) = -2.618$	5,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _{[Mg(F)]1+}	$(-0.370) - (-0.379) = 0.009$	11,11
HOMO _{[Mg(F)]1+} – LUMO _{CO₂}	$(-0.556) - (0.033) = -0.589$	10,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _[Mg(F2)]	$(-0.370) - (-0.068) = -0.302$	11,16
HOMO _[Mg(F2)] – LUMO _{CO₂}	$(-0.344) - (0.033) = -0.377$	15,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _{[Mg(Cl)] 1+}	$(-0.370) - (-0.370) = 0$	11,15
HOMO _{[Mg(Cl)]1+} – LUMO _{CO₂}	$(-0.500) - (0.033) = -0.533$	14,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _[Mg(Cl2)]	$(-0.370) - (-0.078) = -0.292$	11,24
HOMO _[Mg(Cl2)] – LUMO _{CO₂}	$(-0.316) - (0.033) = -0.349$	23,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _{[Mg(Br)] 1+}	$(-0.370) - (-0.361) = -0.009$	11,24
HOMO _{[Mg(Br)]1+} – LUMO _{CO₂}	$(-0.476) - (0.033) = -0.509$	23,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _[Mg(Br2)]	$(-0.370) - (-0.137) = -0.233$	11,42
HOMO _[Mg(Br2)] – LUMO _{CO₂}	$(-0.330) - (0.033) = -0.363$	41,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _{[Mg(I)] 1+}	$(-0.370) - (-0.356) = -0.014$	11,33
HOMO _{[Mg(I)]1+} – LUMO _{CO₂}	$(-0.443) - (0.033) = -0.476$	32,12
HOMO _{CO₂} – LUMO _[Mg(I2)]	$(-0.370) - (-0.088) = -0.282$	11,60
HOMO _[Mg(I2)] – LUMO _{CO₂}	$(-0.267) - (0.033) = -0.3$	59,12

Conclusiones

La formación de un enlace dativo robusto requiere una coincidencia energética razonablemente estrecha entre el orbital HOMO de la base (CO₂) y el orbital LUMO del ácido (halogenuro con magnesio). Este fenómeno está asociado a la teoría ácido-base de Lewis, y de acuerdo con los resultados de este estudio, el uso de halógenos como ligantes es una poderosa herramienta de investigación que debe continuar siendo explorada y priorizada, pues tiene un potencial para el desarrollo de sistemas de Captura y almacenamiento de CO₂. Finalmente, los estudios teóricos representan una herramienta de predicción de diversos sistemas, sin embargo, es importante contrastarlos con información experimental.

Referencias

- Ghommem, M., M. R. Hajj and I. K. Puri (2012). "Influence of natural and anthropogenic carbon dioxide sequestration on global warming." *Ecological Modelling* 235-236: 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2012.04.005>.
- Aresta, M., & Dibenedetto, A. (2007). Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Transactions* (Cambridge, England: 2003), 28, 2975–2992. <https://doi.org/10.1039/b700658f>
- Hong, W. Y. (2022). A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future. *Carbon Capture Science & Technology*, 3(100044), 100044. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100044>
- Ünveren, E. E., Monkul, B. Ö., Sarioğlan, Ş., Karademir, N., & Alper, E. (2017). Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum*, 3(1), 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.001>
- Petrucci, R., Herring, G., Madura, J., & Bissonnette, C. (2011). *Química General, Principios y aplicaciones modernas (DÉCIMA EDICIÓN)*. PEARSON EDUCACIÓN.
- Styring, P., Quadrelli, E. A., & Armstrong, K. (Eds.). (2018). *Carbon dioxide utilisation: Closing the carbon cycle*. Elsevier Science.
- Vitillo, J. G. (2015b). Magnesium-based systems for carbon dioxide capture, storage and recycling: from leaves to synthetic nanostructured materials. *RSC Advances*, 5(46), 36192–36239. <https://doi.org/10.1039/c5ra02835c>
- Yang, X., Zhou, P.-P., Zhou, D.-G., Zheng, P.-J., Dai, Y., Yan, C.-X., & Yang, Z. (2016). Simultaneous interactions of amphoteric halogen in XY (X = Cl, Br and Y = F, Cl, Br) with C and O atoms of CO₂ in ring-shaped CO₂·X(Y)·CO₂ complexes. *Computational & Theoretical Chemistry*, 1076, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.11.023>
- Li, H., Lu, Y., Zhu, X., Peng, C., Hu, J., Liu, H., & Hu, Y. (2012). CO₂ capture through halogen bonding: A theoretical perspective. *Science China. Chemistry*, 55(8), 1566–1572. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4648-0>
- Brammer, L., Espallargas, G.M., & Libri, S. (2008). Combining metals with halogen bonds. *CrystEngComm*, 10, 1712-1727. <https://doi.org/10.1039/B812927D>
- Fourmigué, M. (2009). Halogen bonding: Recent advances. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 13(3–4), 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.05.001>
- Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
- Jeung, G.-H. (1994). Ionic and neutral characters in the singlet and triplet reaction potential surfaces of Mg-CO₂. *Chemical Physics Letters*, 230(4–5), 365–371. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01193-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01193-1)
- David C. Young. (2001). *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Third Avenue, New York, NY 10158-0012, (212) 850-6011, fax (212) 850-6008, John Wiley & Sons, Inc.,
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- C Lee, C., Yang, W.T. and Parr, R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, 37, 785-789. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>