

Caracterización computacional de ligandos orgánicos derivados de ácido fumárico para la adsorción selectiva de mercurio inorgánico

Daniel A. Pardo-Rodríguez^{1,2}, John J. Mendez² y Sol M. Mejía^{1*}

(1) Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Pontificia Universidad Javeriana, Grupo de Investigación Fitoquímica Universidad Javeriana, Bogotá-Colombia. (correo-e: danielpardo@javeriana.edu.co; sol.mejia@javeriana.edu.co)

(2) Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad del Tolima, Grupo de Investigación en Productos Naturales. Tolima-Colombia. (correo-e: jmendez@ut.edu.co)

* Autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

Recibido Jul. 9, 2019; Aceptado Sep. 2, 2019; Versión final Oct. 25, 2019, Publicado Abr. 2020

Resumen

Mediante cálculos de estructura electrónica, se evaluaron los mecanismos de interacción entre el Hg^{2+} y ligandos orgánicos de ácido fumárico funcionalizado con grupos -SH, -SCH₃, -NH₂ y -PH₂. Las aguas contaminadas con mercurio constituyen un riesgo para los seres vivos que dependen de dichos ambientes, siendo necesario que se desarrollen métodos de captura e identificación de especies químicas de mercurio. Compuestos orgánicos funcionalizados pueden emplearse en la remediación de aguas o como constituyentes de redes organometálicas que adsorban el metal. Los análisis de energía de interacción (en fase gas, incluyendo efectos solventes) e índices de reactividad global sugieren a la funcionalización tiol como un grupo selectivo al mercurio comparando con otros metales constituyentes de agua. Mediante análisis de transferencias de carga y el índice de interacciones no covalentes se verificó que dicha adsorción estaba mediada por la coordinación del mercurio con un átomo de oxígeno y el azufre del grupo tiol, y que estas interacciones son fuertes y no dispersivas.

Palabras clave: ácido fumárico; mercurio inorgánico; bases y ácidos blandos de Lewis; DFT; interacciones no covalentes

Computational characterization of organic ligands derived from fumaric acid for selective adsorption of inorganic mercury

Abstract

By means of electronic structure calculations, the interaction mechanisms between Hg^{2+} and organic ligands of fumaric acid functionalized with -SH, -SCH₃, -NH₂ and -PH₂ groups were evaluated. Waters contaminated with mercury are a risk to the living beings that depend on these environments, being necessary to develop methods of capture and to identify the chemical species containing mercury. Functionalized organic compounds can be used in the remediation of waters or as constituents of metal-organic networks that adsorb the metal. Interaction energy analysis (in gas phase and including solvent effect), as well as global reactivity indices suggest that the thiol functionalization is a selective group to mercury compared to other water constituent metals. Through analysis of charge transfer and the index of non-covalent interactions it was verified that such adsorption was mediated by the coordination of mercury with an oxygen atom and the sulfur of the thiol group, and that these interactions are strong and non-dispersive.

Keywords: fumaric acid; inorganic mercury; Lewis soft bases and acids; DFT; non-covalent interactions

INTRODUCCIÓN

Las aguas contaminadas con mercurio constituyen un riesgo para la salud de los seres humanos y en general para todos los seres vivos que dependen directamente de dichos ambientes (Ha et al., 2017). El mercurio se puede biotransformar en especies aún más tóxicas tal como metilmercurio, con una vida media mayor que el mercurio inorgánico (Bjørklund et al., 2017). Además, en la forma de metilmercurio, la toxicidad se biomagnifica a través de la cadena alimenticia en los sistemas acuáticos ya que los peces preferentemente excretan mercurio inorgánico mientras que acumulan metilmercurio (Bjørklund et al., 2017; Ha et al., 2017). Dicha toxicidad, se ha correlacionado con efectos adversos en aspectos neuroquímicos, fisiológicos, inmunológicos y reproductivos tanto en animales como en seres humanos (Ha et al., 2017). Incluso concentraciones de vapor de mercurio en el aire de apenas 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ generan en el sistema nervioso central manifieste sutiles signos de toxicidad (Poulin y Gibb, 2008).

Es entonces necesario que se piense en métodos de captura e identificación de especies químicas de mercurio en cuerpos hídricos. Entre las técnicas de determinación de mercurio en medios acuosos y tratamiento de aguas están: precipitación química (Carro et al., 2010), intercambio iónico (Arshadi et al., 2017), adsorción (Arias A. et al., 2017; Sun et al., 2017; Colpas et al., 2016), entre otras. Estas técnicas presentan diferencias en cuanto a un mayor o menor auge e implementación a gran escala debido a inconvenientes como procesos complicados de síntesis, altos costos de producción, baja selectividad por el mercurio, inestabilidad en medios acuosos, poca divulgación, así como un desconocimiento de los mecanismos de interacción del mercurio con dichos medios a nivel molecular. Para el caso particular de la técnica de adsorción, aunque se reconocen materiales con gran capacidad adsorbtiva como las zeolitas (Curi et al., 2006), hay un interés especial en el diseño, caracterización y las potenciales aplicaciones de diferentes y novedosos materiales como biopolímeros o redes organometálicas (ROMs) (Furukawa et al., 2013; Qasem et al., 2018).

Las ROMs son una clase de materiales cristalinos híbridos reportados a principio de la década del 90 que se caracterizan por un grado extraordinario de variabilidad debido a la infinita combinación de componentes orgánicos e inorgánicos. Presentan un rango de poros que pueden ir desde micro hasta mesoporos, lo cual en general les confiere un área superficial alta en comparación de otros materiales porosos como zeolitas, sílicas y carbones activados (Furukawa et al., 2013). En el caso particular de la adsorción de especies de mercurio, existe un creciente interés en la síntesis de ROMs que puedan ser usadas como sensores de mercurio en cuerpos hídricos (Wu et al., 2016; Xiong et al., 2017), estas redes en su gran mayoría, han sido funcionalizadas con grupos químicos que contienen azufre y nitrógeno (Jia et al., 2013; Yee et al., 2013). Dentro de los conectores orgánicos usados en ROMs con capacidad adsorbente de mercurio se destacan los ácidos dicarboxílicos que permiten su enlazamiento con el conector inorgánico por medio de la desprotonación de los ácidos carboxílicos. Así, por ejemplo, Yee et al. (2013) empleó el ácido 2,5-dimercapto-1,4-benzenodicarboxílico junto con el Zr^{4+} para formar una ROM con topología UiO-66; incluso se emplean las sales de dichos ácidos como en el caso de Jia et al. (2013) quienes proponen un nuevo método de síntesis asistido por ultrasonido-microondas para síntesis de una ROM a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1,4-benzenodicarboxilato la cual sirve para para detectar MeHg^+ . Otras moléculas orgánicas pueden ser utilizadas como conectores orgánicos en las ROMs disminuyendo el precio de síntesis de las mismas. Este es el caso del ácido fumárico (AF) el cual puede ser producido mediante fermentación fúngica (Das et al., 2016). La insaturación del AF puede ser aprovechada para funcionalizarse con diferentes grupos que presenten cierta afinidad por el mercurio.

Pese al aumento en las investigaciones de las ROMs acerca de su capacidad como adsorbente, es poca la información de los mecanismos de acción que poseen estas redes, tales como energías de interacción, tipo y fortaleza de las interacciones, entre otros. Para obtener información de este tipo se hace ideal el complementar resultados experimentales con datos computacionales como una herramienta única y apropiada para el análisis de dichos mecanismos a nivel molecular. Con lo anterior en mente, el propósito de esta investigación se enmarcó en la caracterización de derivados de ácido fumárico con capacidad de adsorción eficiente de mercurio inorgánico, los cuales pueden ser candidatos como ligandos orgánicos componentes de ROMs. Conocimiento de este tipo contribuiría a un avance tecnológico en la industria de la remediación de aguas contaminadas por metales pesados.

METODOLOGÍA

La metodología se presenta en cinco subsecciones, en la primera se explica cómo se determinó el confórmero más estable de AF, en la segunda como se funcionalizó dicho confórmero y mediante qué parámetros se determinó el número necesario de grupos para la funcionalización. En la tercera subsección se describe cómo se definieron las estructuras de partida para la optimización de los complejos metal-ligando orgánico y en la cuarta y quinta subsección se describe la caracterización energética, geométrica y poblacional de los complejos y sus interacciones.

Búsqueda conformacional del ácido fumárico (AF)

El estudio conformacional del AF se realizó con el programa Avogadro (Versión 1.1.1) usando la opción de búsqueda sistemática (Hanwell et al., 2012). Posteriormente se obtuvieron los conformeros estables (cero frecuencias imaginarias) con los niveles de teoría HF, PBE-D3, B3LYP-D3 y MP2 junto con la base 6-311++G(d,p), es decir, se empleó la corrección por dispersión de Grimme D3 (Grimme et al., 2010) para los niveles PBE y B3LYP del modo como está implementado en el programa Gaussian09 (Frisch et al., 2013). Con dicho programa se realizaron todos los cálculos de optimización total y frecuencias. Nuestra comparación entre diferentes niveles de teoría nace de la necesidad de escoger a este tamaño de agregado una aproximación confiable que luego pueda emplearse en futuros estudios, mucho más costosos computacionalmente en los que se consiga modelar una unidad representativa de una ROM. Es decir, una subunidad en la que el ácido fumárico funcionalizado sea el conector orgánico que se enlace a un conector inorgánico. Escogiéndose entonces, un funcional GGA (PBE) y un funcional híbrido GGA (B3LYP); además de evaluar el efecto de la inclusión de la corrección por dispersión D3.

La población conformacional fue determinada a través de la ecuación 1 la cual tiene en cuenta la distribución de Boltzmann:

$$\%X_i = \frac{\text{EXP}\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)}{\sum \text{EXP}\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)} \times 100 \quad (1)$$

En la ecuación 1, ΔE es la diferencia de energía entre el conformero de menor energía y el conformero a analizar, K es la constante de Boltzmann = $1.38 \text{ EXP-23 (J K}^{-1}\text{)}$ y T es la temperatura (298.16 K).

Funcionalización del ácido fumárico

Una vez seleccionado el conformero más estable de AF, éste se funcionalizó con uno y dos grupos -SH, -SCH₃, -NH₂ y -PH₂, estos grupos actúan como funciones dadoras de electrones que pueden presentar afinidad por el mercurio, basadas en sus características de bases blandas que interactúan adecuadamente con metales como ácidos blandos (Asasian y Kaghazchi, 2015; Hendrickx et al., 2015). Muchos de los contaminantes acuosos inorgánicos son metales con bajas densidades de carga, como Cd, Hg y Pb. Estos elementos se conocen comúnmente como "ácidos blandos" en la teoría de Pearson, los cuales formarán fuertes enlaces covalentes con bases blandas tales como azufre y selenio. Estas moléculas fueron optimizadas y se comprobaron que son mínimos sobre sus respectivas superficies de energía potencial por medio de cálculos de frecuencias usando la aproximación: B3LYP-D3/6-311++G(d,p).

Se evaluó la reactividad de las moléculas funcionalizadas en comparación con el AF por medio de índices de reactividad global: potencial químico, dureza química, electronegatividad y blandura, los cuales fueron calculados con el teorema de Koopmans y la aproximación de diferencias finitas. El primero consiste en relacionar el negativo de la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO por sus siglas en inglés (highest occupied molecular orbital)) con el potencial de ionización (PI) y el negativo de la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés (lowest unoccupied molecular orbital)) con la afinidad electrónica (AE), llegando a las ecuaciones 2 a 5:

$$\text{Potencial químico } (\mu) = \frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (2)$$

$$\text{Dureza química } (\eta) = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (3)$$

$$\text{Electronegatividad } (\chi) = -\frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (4)$$

$$\text{Blandura } (S) = \frac{1}{2 * \text{Dureza química}} \quad (5)$$

$$\text{Potencial de ionización (PI)} = E_{\text{cation}} - E_{\text{neutro}} \quad (6)$$

$$\text{Afinidad electrónica (AE)} = E_{\text{neutro}} - E_{\text{anión}} \quad (7)$$

También se calcularon los índices de reactividad empleando el PI y la AE directamente en las ecuaciones 2 a 5 (aproximación de diferencias finitas) en lugar de HOMO y LUMO. Calculando el PI y la AE, ver ecuaciones 6 y 7, a partir de la aproximación vertical, esto es, calcular las energías de los sistemas cargados +1 y -1 con la geometría del sistema neutro. Al tener los valores de reactividad calculados por dos aproximaciones se evita la incertidumbre que se genera con el Teorema de Koopmans que desde su fundamento teórico aplica para HF y no para DFT (Vargas et al., 2005). Sin embargo, se reportan estudios con valores de reactividad con DFT en acuerdo con valores calculados incluso con la aproximación adiabática, es decir, optimizando la estructura de los sistemas cargados (Burgos et al., 2019). Adicionalmente, véase en López et al., (2013) una breve descripción de los fundamentos teóricos de DFT y a partir de ésta la obtención del potencial de ionización, dureza química, electronegatividad, así como sus expresiones análogas empleando el teorema de Koopmans.

Distancia de interacción ligandos orgánicos-Hg²⁺

Como punto de partida para establecer las distancias de interacción adecuadas entre los derivados de ácido fumárico y el mercurio fue seleccionada una distancia de 2.7 Å, luego se procedió a realizar un cálculo de dinámica molecular *ab initio* usando el modelo de dinámica molecular de propagación de la matriz de densidad centrada en los átomos (ADMP, por sus siglas en inglés: Atom Centered Density Matrix Propagation) (Schlegel et al., 2001) usando la aproximación B3LYP/LanL2DZ y los siguientes parámetros de corrida bajo el ensamble microcanónico: energía cinética nuclear inicial = 6000 μHartrees, masa electrónica ficticia = 0.2 u.m.a (N = 2000; masa electrónica ficticia = N/10000 u.m.a), número de pasos = 5000, tamaño de paso = 0.2 fs (n = 2000; tamaño de paso = n * 0.0001 fs), en Gaussian 09 (Frisch et al., 2013).

Interacción [ligando orgánico–metales]²⁺

A fin de establecer la selectividad hacia el mercurio (mayor afinidad) de los compuestos funcionalizados, se optimizaron los complejos [ligando orgánico–metales]²⁺ y se calculó la energía de interacción incluyendo la corrección de Counterpoise para estimar el efecto de la superposición de bases tomando textualmente la energía de dimerización corregida arrojada por el cálculo (complexation energy (corrected)) del archivo de salida del cálculo en Gaussian09. Los metales seleccionados además del mercurio fueron el calcio (constituyente natural de aguas) y el plomo (metal asociado a contaminación antrópica en aguas). Los cálculos de optimización y frecuencias se realizaron con la aproximación B3LYP-D3/6-311++G(d,p) para el conector orgánico y B3LYP_D3/LanL2DZ o B3LYP-D3/SDD para los metales. Para evaluar el efecto del solvente en la energía de dimerización, se empleó el modelo CPCM (The conductor-like polarizable continuum model) (Skyner et al., 2015) para incluir de manera implícita el efecto del agua en la re-optimización de las estructuras, calculándose de nuevo el $\Delta E_{\text{dimerización}}$ con la ecuación 7 pero E_{Complejo} no incluyó la corrección de Counterpoise.

$$\Delta E_{\text{dimerización}} = (E_{\text{Complejo}}) - (E_{\text{Lig. Org.}} + E_{\text{Metal}^{2+}}) \quad (7)$$

Caracterización de la interacción [R-SH--Hg²⁺

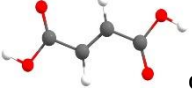


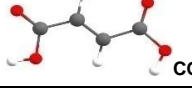
Las posibles interacciones evidenciadas entre el grupo -SH y el mercurio en su estado de oxidación 2+, fueron caracterizadas mediante la transferencia de carga dada entre el metal y el ligando, debido a la formación del complejo, calculando cargas atómicas de NBO en el software Gaussian 09 (Frisch et al., 2013). Posteriormente se obtuvo el índice de interacciones no covalentes (NCI) en el software Multiwfn versión 3.5 (Lu y Chen, 2012); este análisis proporciona una visualización de la interacción no covalente mediante el mapeo de la zona de interacción no covalente en el espacio real, basadas en el análisis de la densidad electrónica y su gradiente reducido (Contreras-García et al., 2011). La visualización de las interacciones no covalente se llevó a cabo usando el software VMD versión 1.9.3 (Humphrey et al., 1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La búsqueda conformacional realizada estableció 36 estructuras para el ácido fumárico, las cuales convergieron en 4 diferentes conformeros estables. Véase en la tabla 1 sus estructuras y orden energético de acuerdo al cálculo de su energía relativa con respecto al mínimo "global" para cada nivel de teoría probado: HF, PBE-D3, B3LYP-D3 y MP2 con la base 6-311++G(d,p).

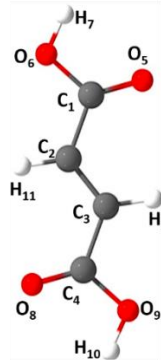
Al comparar las energías de los conformeros más estables se evidencia que independientemente del nivel de teoría usado, en comparación con MP2, se predicen los mismos cuatro conformeros en igual orden de estabilidad: CON_A > CON_B > CON_C > CON_D (ver geometrías optimizadas en la tabla 1). La población conformacional evaluada al nivel de teoría B3LYP-D3, entendida como la prevalencia de uno u otro conformero a una temperatura de 25 °C, demostró que el conformero CON_A presenta la mayor abundancia (90.39 %), razón por la cual la funcionalización con los grupos -SH, -SCH₃, -NH₂ y -PH₂ se realizó sobre el doble enlace de dicho conformero, ver tabla 1.

Tabla 1: Comparación de niveles de teoría (6-311++G(d,p)) en la predicción del orden energético de los conformeros estables de ácido fumárico. $E_r = E_{CON_X} - E_{CON_A}$, con X = A, B, C o D.

Estructura molecular (B3LYP-D3)		CON_X	E_r (kcal/mol)				%X _i (B3LYP-D3)
			HF	PBE-D3	B3LYP-D3	MP2	
 CON_A	 CON_B	A	0.000	0.000	0.000	0.000	90.39
		B	0.703	0.738	0.790	0.340	8.29
 CON_C	 CON_D	C	1.479	1.337	1.084	0.867	0.90
		D	9.193	1.571	1.412	6.752	0.41

Los resultados en la tabla 1 muestran que PBE-D3 no representa alguna diferencia y/o mejora en comparación de B3LYP-D3; además, el funcional B3LYP ya ha sido empleado en el estudio de la interacción entre mercurio y redes organometálicas como la UIO-66-X; en donde los ligandos orgánicos fueron funcionalizados con X= -NH₂, -SH y -OH (Hendrickx et al., 2015). Debe notarse que B3LYP logra predecir los cuatro conformeros de ácido fumárico sin ni siquiera incluir la corrección por dispersión tal y como se reportó en 2001 (Maçõas et al., 2001). En la tabla 2 se presentan los parámetros geométricos del conformero CON_A optimizado con los cuatro niveles probados y se incluyen los resultados reportados por Maçõas et al., (2001), quien empleó una base menor (6-31G(d,p)) a la del presente estudio. Se encuentra que al igual que en la parte energética, los funcionales de la densidad electrónica muestran gran similitud en comparación de MP2, mientras que Hartree Fock (HF) presenta algunos valores con desviaciones de hasta el 4%, por ejemplo, el ángulo C₁-O₆-H₇ para HF es de 112.8° mientras para PBE-D3 es de 106.3°, para B3LYP-D3 es de 106.2° y para MP2 de 106.3°. Por lo tanto, para este estudio se decidió emplear B3LYP-D3.

Tabla 2: Parámetros geométricos seleccionados del conformero CON_A (Nivel de teoría/6-311++G(d,p)). * Datos geométricos reportados por Maçõas et al., (2001)

	Parámetros geométricos	Nivel de teoría					
		B3LYP*	MP2*	HF	PBE-D3	B3LYP-D3	MP2
	Enlace (Å)						
	C ₁ =O ₅	1.214	1.220	1.170	1.218	1.212	1.212
	C ₁ -O ₆	1.353	1.357	1.329	1.362	1.355	1.352
	O ₆ -H ₇	0.972	0.972	0.941	0.978	0.969	0.968
	C ₂ -C ₁	1.485	1.482	1.498	1.485	1.486	1.486
	C ₂ -H ₁₁	1.085	1.081	1.076	1.092	1.086	1.085
	C ₂ =C ₃	1.337	1.342	1.317	1.343	1.344	1.343
	Ángulo (°)						
	C ₂ -C ₁ =O ₅	125.6	1.25.7	123.5	125.7	125.7	125.4
	O ₅ =C ₁ -O ₆	123.2	123.5	121.0	123.3	123.6	123.7
	C ₁ -O ₆ -H ₇	106.3	105.9	112.8	106.3	106.2	106.3
	C ₁ -C ₂ =C ₃	120.6	120.1	120.6	120.4	120.1	119.8
	C ₁ -C ₂ -H ₁₁	118.5	119.0	119.5	118.9	118.9	119.2
	Ángulo dihedro (°)						
	O ₅ =C ₁ -O ₆ -H ₇	0	0	0.003	0.005	0.007	0.006
O ₅ =C ₁ -C ₂ -C ₃	0	0	-0.003	-0.005	-0.008	-0.007	

Una vez identificado el conformero de AF más estable, este se funcionalizó (ver figura 1), y las reactividades de dichas moléculas fueron analizadas por medio de índices de reactividad global de acuerdo al teorema de Koopmans y a la aproximación de diferencias finitas, ver tabla 3. Las reactividades de las moléculas modificadas difirieron respecto al conformero CON_A. Por ejemplo, CON_A presenta un mayor potencial químico (tendencia de escape de un electrón del sistema desde una región con alto potencial químico a una de menor potencial) y en general las moléculas modificadas presentan menores electronegatividades (capacidad de un átomo o molécula de atraer electrones) con ambas aproximaciones. En cuanto a la dureza (resistencia del potencial químico de un sistema a cambiar respecto al número de electrones) y a la blandura (facilidad del potencial químico de un sistema a cambiar respecto al número de electrones), con Koopmans las moléculas funcionalizadas mostraron menores durezas y blanduras con respecto al AF. Con la aproximación de diferencias finitas, dichos índices de reactividad fueron más variados, así por ejemplo el Con_A con un grupo -SH, un grupo -NH₂ y un

grupo $-PH_2$ son un poco más duros que el AF, pero con un grupo $-SCH_3$ es un poco menos duro. En general, aunque hay cierta pérdida de reactividad al funcionalizar el CON_A eliminando su doble enlace, se espera que de manera global estos grupos aumenten la afinidad por el mercurio, basadas en sus características de bases blandas que interaccionan adecuadamente con metales ácidos blandos (Asasian y Kaghazchi, 2015; Hendrickx et al., 2015).

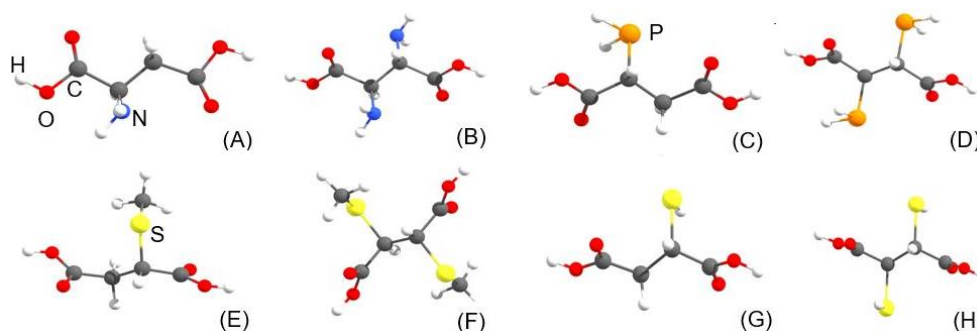


Fig. 1: Geometrías optimizadas de los compuestos de ácido fumárico funcionalizado con 1 o 2 grupos $-NH_2$ (A y B), $-PH_2$ (C y D), $-SCH_3$ (E y F) y $-SH$ (G y H)

Adicionalmente, con Koopmans no se evidencian diferencias significativas entre modificar con uno o dos grupos al CON_A; por ejemplo, los valores 0.119 – 0.117 de la dureza química de los compuestos modificados con uno y dos $-NH_2$ solo se diferencian por 0.002. Con diferencias finitas son un poco más variadas las diferencias, por ejemplo, el potencial químico es el mismo con uno o dos grupos $-PH_2$ pero tiene mayor potencial con 1 grupo $-SH$ que con 2 grupos $-SH$ por 0.006, para la funcionalización con dos grupos $-SCH_3$ se tiene una menor dureza por 0.17 en comparación del compuesto funcionalizado con solo un grupo $-SCH_3$ y a su vez con dos grupos $-SCH_3$ el compuesto es más blando por 0.08 que con solo un $-SCH_3$. Por lo tanto, para calcular su interacción con el metal solo se empleó un grupo funcional en el ligando orgánico. Esta conclusión es favorable desde el punto de vista de la viabilidad económica de la futura aplicación del ácido fumárico funcionalizado como conector orgánico para una red organometálica como material adsorben de mercurio inorgánico. Finalmente, de acuerdo a la dureza química, como un parámetro usado en la predicción de la estabilidad (a menor dureza más reactivos), se pueden clasificar los grupos con los que se funcionalizó el CON_A del más reactivo al menos reactivo de la siguiente forma con Koopmans: $-SCH_3$ (0.105) < $-SH$ (0.110) < $-PH_2$ (0.114) < $-NH_2$ (0.117) y con diferencias finitas: $-SCH_3$ (0.339) < $-SH$ (0.360) \approx $-PH_2$ (0.359) \approx $-NH_2$ (0.360), ver tabla 3. Es decir, que el grupo funcional que produce más reactividad en el AF funcionalizado es el $-SCH_3$, seguido por el grupo $-SH$.

Tabla 3: Índices de reactividad global en Hartrees. Aproximación de Koopmans (aproximación de diferencias finitas).

Compuesto	HOMO	LUMO	μ	η	χ	S
CON_A	-0.307	-0.115	-0.211 (-0.211)	0.096 (0.352)	0.211 (0.211)	5.21 (1.420)
CON_A-SH	-0.264	-0.044	-0.154 (-0.170)	0.110 (0.360)	0.154 (0.170)	4.54 (1.388)
CON_A-2SH	-0.265	-0.048	-0.156 (-0.164)	0.108 (0.347)	0.156 (0.164)	4.63 (1.440)
CON_A-SCH ₃	-0.245	-0.035	-0.140 (-0.158)	0.105 (0.339)	0.140 (0.158)	4.76 (1.473)
CON_A-2SCH ₃	-0.243	-0.037	-0.140 (-0.149)	0.103 (0.322)	0.140 (0.149)	4.85 (1.553)
CON_A-NH ₂	-0.266	-0.032	-0.149 (-0.169)	0.117 (0.360)	0.149 (0.169)	4.27 (1.389)
CON_A-2NH ₂	-0.264	-0.025	-0.144 (-0.162)	0.119 (0.349)	0.144 (0.162)	4.20 (1.433)
CON_A-PH ₂	-0.273	-0.045	-0.159 (-0.172)	0.114 (0.359)	0.159 (0.172)	4.39 (1.391)
CON_A-2PH ₂	-0.273	-0.055	-0.164 (-0.172)	0.109 (0.347)	0.164 (0.172)	4.59 (1.442)

Belcastro et al., (2005) reportan distancias de 2.522 Å, 2.622 Å, 2.716 Å y 2.838 Å para interacciones Hg^{2+} ---Azufre (tiol) en complejos de los 7 conformeros más estable de cisteína con iones divalentes de cobre, zinc, cadmio y mercurio en un estudio teórico empleando B3LYP/6-311++G(d,p) (LANL2DZ para los iones metálicos). Por lo tanto, tomamos una distancia promedio de 2.7 Å como se muestra en la figura 2 para una estructura de partida en un cálculo de ADMP, durante el cual se llegó a los 574 s de simulación a la estructura de menor energía potencial (ver figura 2). En este complejo el catión mercurio inorgánico prefiere una interacción bidentada con el azufre y el oxígeno con una distancia Hg^{2+} ---S de 2.8 Å y Hg ---O de 2.4 Å. Partiendo de esta estructura se generaron las estructuras de partida con los otros dos metales (Ca^{2+} y Pb^{2+}) y los demás ligandos orgánicos. Las estructuras optimizadas de los complejos metal-ligando orgánico se presentan en la figura 3.

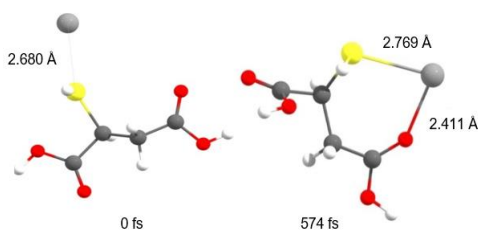


Fig. 2: Estructura de partida (0 fs) y estructura con menor energía (574 fs) sobre la trayectoria ADMP del dímero [CON_A-SH---Hg]²⁺

Se puede concluir a partir de las geometrías optimizadas de los complejos que la interacción no solo se debe a la afinidad del grupo funcional por el metal sino también a la afinidad con oxígenos. Este tipo de interacción, en la cual participan metales y compuestos oxigenados ya ha sido reportada con anterioridad. Sun et al., (2011) evaluaron la interacción entre el mercurio elemental (Hg⁰) y diversos surfactantes usando la aproximación B3LYP/MWB60, encontrando que aquellas estructuras que eran ricas en oxígenos presentaron las mayores energías de interacción en comparación de grupos tiofosfato, aminas y tioles.

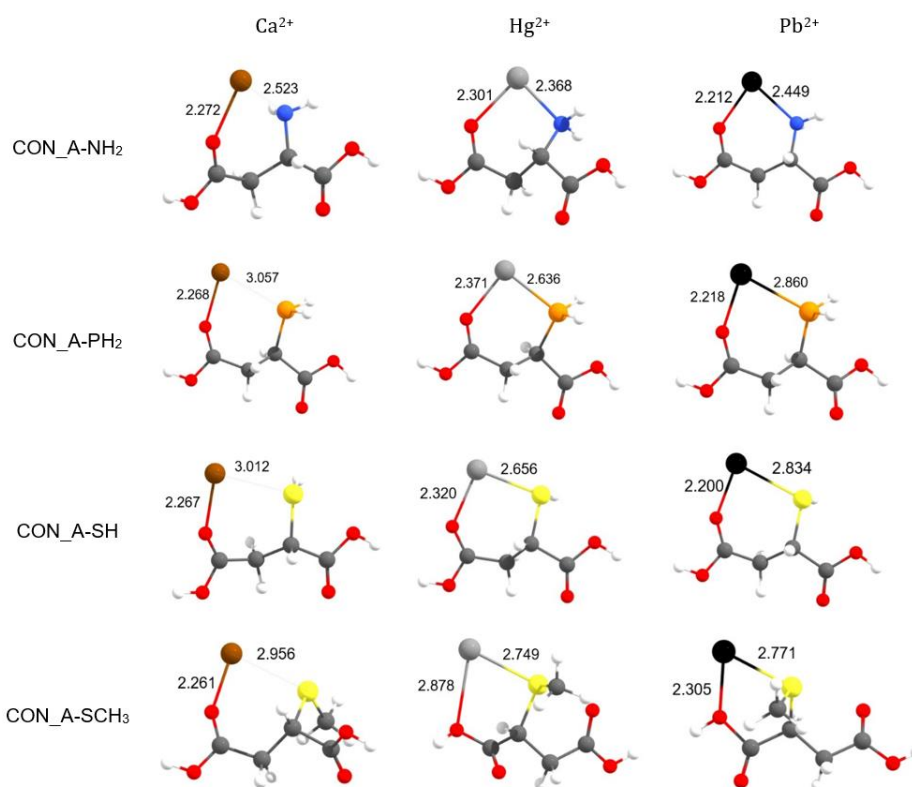


Fig. 3: Complejos optimizados con B3LYP-D3/6-311++G(d,p), átomo metálico con SDD. Distancias en Å

Las energías de interacción para los compuestos funcionalizados y los metales seleccionados (Hg²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺), se muestran en la tabla 4. Independientemente del grupo funcional, las energías de interacción presentan el siguiente orden: Hg²⁺ > Pb²⁺ > Ca²⁺, lo que se relaciona a su vez con el siguiente orden de distancias de interacción Hg²⁺---X < Pb²⁺---X < Ca²⁺---X, X = -NH₂, -PH₂, -SH, -SCH₃ tal y como se observa en la figura 3. Esto sugiere que posiblemente estos grupos sean selectivos para el mercurio en presencia de los otros dos metales probados. Las interacciones entre los compuestos funcionalizados y el calcio son las más débiles con distancias de interacción entre 2.523 y 3.057 Å; de hecho, el calcio interactúa de manera preferente con los oxígenos presentes en el grupo ácido de los compuestos con distancias entre 2.260 y 2.272 Å. Este tipo de interacción (Ca²⁺---O) fue estudiado por de Leeuw y Purton, los cuales encontraron energías de interacción de -37.523 kcal/mol dándose quimisorciones en el sistema CaO---H₂O (de Leeuw y Purton, 2001). Los compuestos funcionalizados y los metales Hg²⁺ y Pb²⁺ formaron estructuras muy estables con energías de interacción entre -127 a -209 kcal/mol, estableciéndose quimisorciones (> -12 kcal/mol) con todos los grupos funcionales, siendo grandes aportantes a la forma de la interacción los oxígenos presentes en el grupo ácido de los compuestos funcionalizados. La comparación de las energías de interacción calculadas con el pseudopotencial LanL2DZ revela como enlazantes de Hg²⁺ promisorios a los grupos tioeter y fosfina con energías de interacción de -209,4 y -205,0 kcal/mol, respectivamente. Sin embargo, al contrastar estas energías usando el pseudopotencial SDD se evidencia una

alta selectividad por parte del grupo fosfina por el plomo (ver tabla 4), de igual forma el uso de este pseudopotencial aumentó considerablemente la estabilidad de la interacción SH---Hg²⁺, sugiriendo que la interacción de los grupos tioles y el mercurio puede verse afectada dependiendo del pseudopotencial seleccionado. Un estudio previo ha demostrado que la base MWB60 del pseudopotencial SDD, asignada para la descripción del mercurio, predice una geometría optimizada más precisa que la base LanL2DZ en un sistema de halógenos (Khalizov et al., 2003), sugiriendo que el pseudopotencial SDD describe de manera más adecuada las interacciones con el mercurio, en comparación con el pseudopotencial LanL2DZ.

Tabla 4: Energías de dimerización en fase gas (kcal/mol). B3LYP-D3/6-311++G(d,p) para el ligando orgánico y los pseudopotenciales SDD y LanL2DZ para los metales (M).

Complejo	LanL2DZ			SDD		
	Hg ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺
[CON_A-NH ₂ ---M] ²⁺	-184.1	-118.6	-153.5	-218.1	-138.6	-143.2
[CON_A-PH ₂ ---M] ²⁺	-205.0	-107.7	-149.6	-250.8	-128.4	-250.8
[CON_A-SH---M] ²⁺	-150.9	-103.6	-139.4	-218.4	-124.3	-131.7
[CON_A-SHCH ₃ ---M] ²⁺	-209.4	-107.7	-127.3	-278.9	-129.9	-119.0

En cuanto a las diferencias energéticas obtenidas entre los dos pseudopotenciales comparados, SDD y LanL2DZ, tenemos para los complejos [CON_A-X---M]²⁺ (X = -NH₂, -PH₂, -SH y -SHCH₃) diferencias energéticas en promedio de 54 kcal/mol con M = Hg²⁺, 21 kcal/mol con M = Ca²⁺ y 19 kcal/mol con M = Pb²⁺, ver tabla 4. Diferencias energéticas de hasta 27 kcal/mol han sido reportadas para entalpías de reacción en reacciones de oxidación de mercurio por cloruro de hidrógeno al ser calculadas con B3LYP y SDD y LanL2DZ para todos los átomos del sistema (Wilcox et al., 2003). Diferencias aún mayores fueron obtenidas para parámetros termodinámicos de complejos de uracil-M-uracil, M = Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺ al nivel B3LYP, la base 6-311++G(d,p) y LanL2DZ y SDD para los metales de transición; reportando un ΔE de -599.9 kcal/mol para SDD y -546.5 kcal/mol para LanL2DZ para el ΔE con Hg²⁺ (Üngördü y Tezer, 2017).

Teniendo como base los resultados de la tabla 4, cualquiera de las funcionalizaciones probadas en el ácido fumárico, llevaría a mostrar selectividad por el mercurio en comparación de Ca²⁺ y Pb²⁺. Siendo importante contemplar grupos como los tioéteres para futuros estudios de adsorción de mercurio y al grupo fosfina como un posible retenedor de plomo. Sin embargo, para los demás análisis de este estudio, nos centramos en el ligando modificado con el grupo tiol, ya que se ha reportado su uso en especies orgánicas con la finalidad de detectar y/o retener mercurio inorgánico y/u orgánico (Hadi et al., 2015; Huang et al., 2018; Liu et al., 2016; Yee et al., 2013). Además, considerando que el tamaño del poro puede ser determinante para que ciertas redes organometálicas puedan adsorber de manera preferencial especies de mercurio (Jia et al., 2013), es posible que el grupo tioéter debido a una mayor voluminosidad en comparación del grupo tiol, en una posible ROM, en lugar de favorecer la adsorción de Hg²⁺ sea un impedimento al disminuir el tamaño de poro.

Para evaluar el efecto del solvente, se empleó el modelo CPCM (Skyner et al., 2015) para incluir de manera implícita el efecto del agua en la re-optimización de las estructuras [CON_A-SH---M]²⁺; M = Hg, Ca y Pb; ver figura 4. Al comparar las estructuras optimizadas en presencia de agua con lo reportado en la figura 3 (fase gas), se obtiene que al incluir el efecto del solvente todas las interacciones entre los metales y los átomos de oxígeno y azufre aumentan en distancia entre 0.060 y 0.471 Å. Se mantiene el orden de distancia M---azufre en el que la menor distancia se observa para Hg²⁺---azufre y la mayor para Ca²⁺---azufre. Notoriamente, el efecto del agua hace que las dos interacciones del mercurio con el azufre y el oxígeno en distancia sean muy cercanas, al punto de mostrar una leve preferencia por el azufre, a diferencia de su estructura en fase gas y a diferencia de lo observado para los otros metales y el ácido mercaptosuccínico (AMS) (ácido fumárico funcionalizado con un grupo tiol).

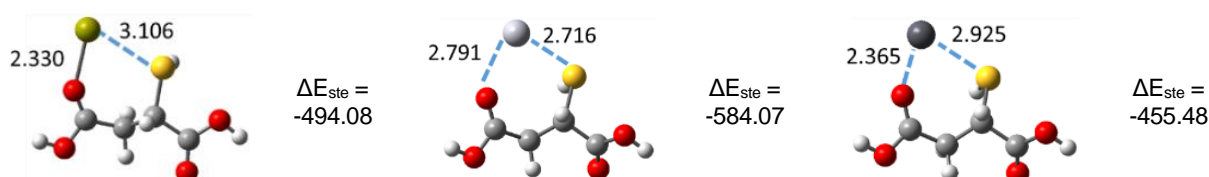


Fig. 4: Complejos de [CON_A-SH---M]²⁺; M = Hg, Ca y Pb optimizados con B3LYP-D3/6-311++G(d,p), átomo metálico con SDD. Efecto solvente: CPCM (agua). Distancias en Å, ΔE_{ste} en kcal/mol

Con respecto a la caracterización energética, se reportan las energías de dimerización (sin incluir la corrección de Counterpoise) para la formación de los complejos ([CON_A-SH---M]²⁺; M = Hg, Ca y Pb) incluyendo el efecto

del solvente (ΔE_{ste}) en la figura 4. Notoriamente, estos resultados siguen mostrando alta afinidad del AMS por el mercurio, prediciendo una quimisorción, una mayor selectividad hacia el mercurio en comparación del calcio y el plomo. Estos resultados ponen de manifiesto que los efectos de superposición de bases y el efecto solvente son significativos, prediciendo interacciones aún más fuertes del AMS y los metales considerados en comparación de los complejos en fase gas (ver figura 3). Es importante resaltar que la síntesis de ROMs que incluyan como ligando orgánico el AMS ya sido reportada. En el 2010 se patentó la preparación de una red organometálica formada por un conector inorgánico de aluminio y AMS (Schubert et al., 2010). Adicionalmente, el dicho ligando orgánico viene jugando un papel importante para funcionalizar nanomateriales que contienen oro con aplicaciones variadas tales como detectar arsénico (III y V) como contaminante de aguas subterráneas (Priyadarshni et al., 2018) o el enriquecimiento altamente efectivo de glucopéptidos en suero de cáncer de mama por medio de una ROM magnética denominada mMOF@Au-MSA, MSA (ácido mercaptosuccínico pero por su sigla del nombre en inglés) (Hu et al., 2019)

En cuanto a la caracterización de las interacciones, se calcularon las cargas atómicas en los complejos optimizados, usando el análisis de carga NBO implementado en Gaussian 09. La figura 5 presenta las cargas atómicas del complejo formado entre el ligando orgánico funcionalizado con tiol y el mercurio. Los cambios en las cargas atómicas evidencian que el estado bicoordinado del mercurio con un oxígeno del grupo ácido y el azufre se debe a la transferencia de carga desde el ligando orgánico hacia el Hg^{2+} , dando como resultado una ganancia en el mercurio de $0.819 e^-$. El azufre y el hidrógeno del grupo tiol presentan la mayor transferencia de carga ($0.375 e^-$), mientras que en el grupo carbonilo se da un cambio de carga de $0.133 e^-$, en el primer caso el cambio se centró en el azufre y en el segundo caso en el carbono.

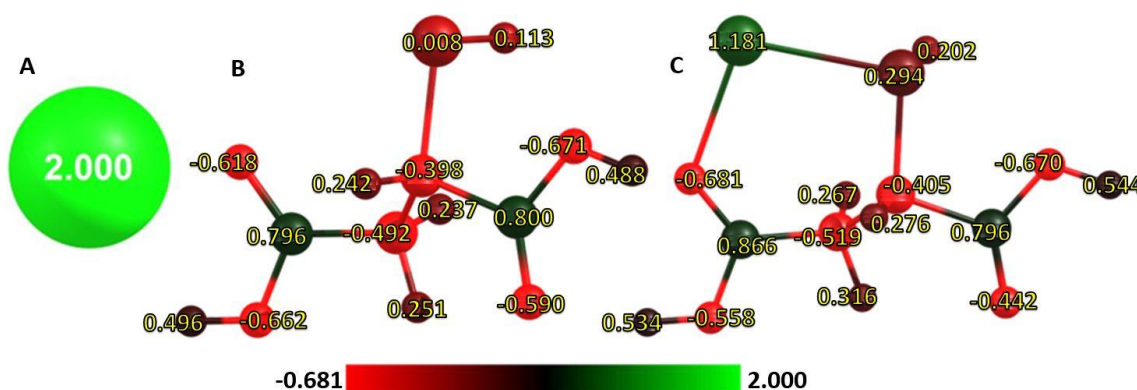


Fig. 5: Análisis de cargas NBO. A) Hg^{2+} , B) CON_A-SH, C) $[\text{CON_A-SH---Hg}]^{2+}$

Finalmente, para ilustrar las interacciones en el espacio real del complejo formado entre el compuesto orgánico y el mercurio, en la figura 6 se presentan las isosuperficies de interacciones no covalentes. Se evidencia la formación de interacciones débiles del tipo S---O (1), H---O (2); a su vez se denota una zona de repulsión de fuerza media hacia el interior del anillo formado por la bicoordinación O---Hg---S (3). Finalmente, se presentan interacciones fuertes del tipo S---Hg (4) y Hg---O (5), este último tipo de interacciones se revelan con un disco hueco de color azul al interior y rojo al exterior, por lo cual se puede inferir que este tipo de interacción es altamente electrostática. Notoriamente, no son muchos los estudios en los que se observen este tipo de interacciones; sin embargo, Du et al. (2016) encontraron este tipo de interacciones en un sistema de plutonio (VI) y agua, en el cual se resalta la mayor fuerza de este tipo de enlace (Du et al., 2016). Por lo cual, tanto el análisis de cargas NBO como de interacciones no covalentes establecen que el posible mecanismo de adsorción está mediado por la bicoordinación del mercurio con un oxígeno del grupo ácido y el azufre del grupo tiol, dando lugar a un ciclo formado por las dos interacciones O---Hg y Hg---S y los enlaces covalentes C=O, C-C, C-C y C-S, con un centro medianamente repulsivo (isosuperficie 3, ver figura 6).

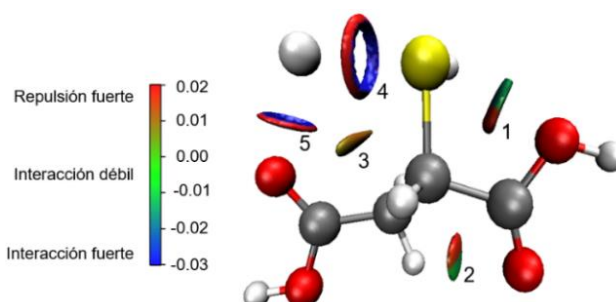


Fig. 6: Cinco isosuperficies NCI para el complejo $[\text{CON_A-SH---Hg}]^{2+}$, escala en unidades atómicas

CONCLUSIONES

Todos los grupos químicos seleccionados (-SH, -SCH₃, -NH₂ y -PH₂) en esta investigación para realizar la funcionalización del ligando orgánico (ácido fumárico, AF) muestran ser efectivos para la captura del mercurio, sin embargo, los más selectivos son los grupos con azufre. El grupo fosfina es interesante en cuanto a su alta afinidad por el plomo. El efecto del solvente reflejó que la interacción entre el AF funcionalizado con -SH y los metales considerados es incluso más fuerte en comparación de lo observado en fase gas. El mecanismo de adsorción parece estar relacionado a la formación de un complejo en el que participa el mercurio bicoordinado por un azufre y un oxígeno, con mayor transferencia de carga entre el azufre y el mercurio, estas interacciones fuertes son altamente electrostáticas, dando lugar a un anillo con un centro medianamente repulsivo. Por lo tanto, se recomienda el AF funcionalizado con un grupo tiol (ácido mercaptosuccínico) como un ligando orgánico promisorio junto con un conector inorgánico adecuado (estable en agua) para formar una ROM selectiva y eficiente para la adsorción de mercurio inorgánico en aguas contaminadas como una alternativa para la remediación de agua.

MATERIAL COMPLEMENTARIO

Varias tablas con los valores de todos los cálculos presentados en este trabajo pueden ser obtenidas de los autores escribiendo al autor de correspondencia: sol.mejia@javeriana.edu.co

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Vicerrectoría de Investigación de la Pontificia Universidad Javeriana a través de la convocatoria interna "Apoyo a proyectos de investigación de profesores que obtuvieron recientemente su título de doctor" con el proyecto con ID 6380. Hacemos reconocimiento al apoyo brindado por el Centro de Alto Rendimiento Computacional de la Universidad Javeriana (ZINE). Pardo-Rodriguez agradece al Proyecto de formación de talento humano para el departamento del Tolima por su beca de maestría.

REFERENCIAS

- Arias, F.E., Beneduci A. y otros tres autores, *Study of the Adsorption of Mercury (II) on Lignocellulosic Materials under Static and Dynamic Conditions*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.137>, Chemosphere, 180, 11–23 (2017).
- Arshadi, M., Mousavinia F. y otros tres autores, *Adsorption of Mercury Ions from Wastewater by a Hyperbranched and Multi-functionalized Dendrimer Modified Mixed-oxides Nanoparticles*, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.052>, J. Colloid Interface Sci., 505, 293–306 (2017).
- Asasian, N. y Kaghazchi T., *Sulfurized Activated Carbons and their Mercury Adsorption/Desorption Behavior in Aqueous Phase*, <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0818-x>, Int. J. Environ. Sci. Technol., 12(8), 2511–2522 (2015).
- Belcastro, M., Marino T., Russo N. y Toscano M., *Interaction of Cysteine with Cu²⁺ and Group IIb (Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) Metal Cation: A theoretical Study*, J. Mass. Spectrom., 40, 300–306 (2005).
- Bjørklund, G., Dadar M., Mutter J. y Aaseth J., *The Toxicology of Mercury: Current Research and Emerging Trends*, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.051>, Environ. Res., 159, 545–554 (2017).
- Burgos, J.C., Mejía S.M. y Metha G.F., *Effect of Charge and Phosphine Ligands on the Electronic Structure of the Au₈ Cluster*, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00225>, ACS Omega, 4 (5), 9169–9180 (2019).
- Carro, L., Anagnostopoulos V. y otros cuatro autores, *A Dynamic Proof of Mercury Elimination from Solution through a Combined Sorption-Reduction Process*, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.118>, Bioresour. Technol., 101(23), 8969–8974 (2010).
- Colpas F., Tarón A.A y Fon W., *Mercury Adsorption using Activated Carbon Modified by Hydrogen Peroxide and Heating*, <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642016000500009>, Inf. Tecnol., 27(5), 69–76 (2016).
- Contreras-García, J., Johnson E.R. y otros cinco autores, *NCIPLOT: A Program for Plotting Non-Covalent Interaction Regions*, J. Chem. Theory Comput., 7(3), 625–632 (2011).
- Curi, A., Granda W.J.V., Lima H.M. y Sousa W.T., *Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater*, <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642006000600017>, Inf. Tecnol., 17(6), 111–118 (2006).
- Das, R.K., Brar S.K. y Verma M., *Fumaric Acid: Production and Application Aspects; in Platform Chemical Biorefinery: Future Green Industry*, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802980-0.00008-0>, Platform Chemical Biorefinery, 133–157(2016).
- de Leeuw, N.H. y Purton J.A., *Density-Functional Theory Calculations of the Interaction of Protons and Water with Low-Coordinated Surface Sites of Calcium Oxide*, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195417>, Phys. Rev. B, 63(19), 1–7 (2001).
- Du, J., Sun X. y Jiang G., *Exploring the Interaction Natures in Plutonyl (VI) Complexes with Topological Analyses of Electron Density*, <https://doi.org/10.3390/ijms17040414>, Int. J. Mol. Sci., 17(4), 1–13 (2016).
- Frisch, M.J., Trucks G.W. y otros 72 autores, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2013).

- Furukawa, H., Cordova K.E., O'Keeffe M. y Yaghi O.M, *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, <https://doi.org/10.1126/science.1230444>, Science, 341(6149), 1230444-1230444 (2013).
- Grimme, S., Antony J., Ehrlich S. y Krieg H., *A Consistent and Accurate ab initio Parameterization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu*, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>, J. Chem. Phys., 132(15), 154104 (2010).
- Ha, E., Basu N., Bose-O'Reilly S. y otros cinco autores, *Current Progress on Understanding the Impact of Mercury on Human Health*, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.042>, Environ. Res., 152, 419–433 (2017).
- Hadi, P., To M.H. y otros 3 autores, *Aqueous Mercury Adsorption by Activated Carbons*, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.018>, Water Res., 73, 37–55 (2015).
- Hanwell, M.D., Curtis D.E. y otros cuatro autores, *Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform*, <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>, J. Cheminf., 4(1), 1–17 (2012).
- Hendrickx, K., Vanpoucke D.E.P. y otros seis autores, *Understanding Intrinsic Light Absorption Properties of UiO-66 Frameworks: A Combined Theoretical and Experimental Study*, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01593>, Inorg. Chem., 54(22), 10701–10710 (2015).
- Hu, X., Liu Q. y otros cuatro autores, *Magnetic metal-organic frameworks containing abundant carboxylic groups for highly effective enrichment of glycopeptides in breast cancer serum*, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.037>, Talanta, 446–454 (2019).
- Huang, Y., Zeng X. y otros cuatro autores, *Heavy Metal Ion Removal of Wastewater by Zeolite-Imidazolate Frameworks*, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.068>, Sep. Purif. Technol., 462–469 (2018).
- Humphrey, W., Dalke A. y Schulten K., *VMD: Visual Molecular Dynamics*, [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5), J. Mol. Graphics, 14, 33–38 (1996).
- Jia, J., Xu F. y otros tres autores, *Metal-Organic Framework MIL-53(Fe) for Highly Selective and Ultrasensitive Direct Sensing of MeHg⁺*, <https://doi.org/10.1039/c3cc40821c>, Chem. Commun., 49(41), 4670 (2013).
- Khalizov, A.F., Viswanathan B., Larregaray P. y Ariya P.A., *A Theoretical Study on the Reactions of Hg with Halogens: Atmospheric implications*, <https://doi.org/10.1021/jp0350722>, J. Phys. Chem. A, 107(33), 6360–6365. (2003).
- Liu, Y., Li H. y Liu J., *Theoretical Prediction the Removal of Mercury from Flue Gas by MOFs*, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.033>, Fuel, 184, 474–480 (2016).
- López J.M, Ensuncho A.E. y Robles J., *Theoretical Study of Chemistry Reactivity and Biological of Cisplatin and some Derivatives with Anticancer Activity*, <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000300002>, Inf. Tecnol., 24(3), 3–14 (2013).
- Lu, T. y Chen F., *Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer*, <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>, J. Comput. Chem., 33(5), 580–592 (2012).
- Maçôas, E.M.S., Fausto R. y otros cuatro autores, *A Matrix Isolation Spectroscopic and Quantum Chemical Study of Fumaric and Maleic Acid*, <https://doi.org/10.1021/jp003802p>, J. Phys. Chem. A, 105(15), 3922–3933 (2001).
- Poulin J. y Gibb H., *Mercurio: Evaluación de la Carga de Morbilidad Ambiental a Nivel Nacional y Local*. Editora Prüss-Üstün Ustun A. Organización Mundial de la Salud, Ginebra 2008. (OMS, Serie Carga de Morbilidad Ambiental, n° 16)
- Priyadarshni, N., Nath P. y Chanda N., *DMSA-Functionalized Gold Nanorod on Paper for Colorimetric Detection and Estimation of Arsenic (III and V) Contamination in Groundwater*, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00068>, ACS Sustainable Chem. Eng., 6(5), 6264–6272 (2018).
- Qasem, N.A.A., Ben-Mansour R. y Habib M.A., *An Efficient CO₂ Adsorptive Storage Using MOF-5 and MOF-177*; <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.011>, Appl. Energy, 210, 317–326 (2018).
- Schlegel, H.B., Millam J.M. y otros cinco autores, *Ab initio Molecular Dynamics: Propagating the Density Matrix with Gaussian Orbitals*, J. Chem. Phys., 114, 9758–9763 (2001).
- Schubert, M., Tonigold, M., y Ruetz, R. (2010). *Method for Producing Organometallic Framework Materials Containing Main Group Metal Ions*, US 20100166644A1
- Skyner, R.E., McDonagh J.L. y otros tres autores, *A Review of Methods for the Calculation of Solution Free Energies and the Modelling of Systems in Solution*, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 6174–6191 (2015).
- Sun, X., Hwang J.Y. y Xie S., *Density Functional Study of Elemental Mercury Adsorption on Surfactants*, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.043>, Fuel, 90(3), 1061–1068 (2011).
- Sun, Y., Lv D. y otros cinco autores, *Adsorption of Mercury (II) from Aqueous Solutions Using FeS and Pyrite: A Comparative Study*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.047>, Chemosphere, 185, 452–461 (2017).
- Üngördü, A. y Tezer N., *DFT Study on Metal-mediated Uracil Base Pair Complexes*, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.04.003>, Chem.: J. Saudi Chem. Soc., 21(7), 837–844 (2017).
- Vargas, R., Garza J. y Cedillo A., *Koopmans-like Approximation in the Kohn-Sham Method and the Impact of the Frozen Core Approximation on the Computation of the Reactivity Parameters of the Density Functional Theory*, <https://doi.org/10.1021/jp052111w>, J. Phys. Chem. A, 109 (39), 8880–8892 (2005).

Wilcox, J., Robles J., y otros dos autores, *Theoretically Predicted Rate Constants for Mercury Oxidation by Hydrogen Chloride in Coal Combustion Flue Gases*, <https://doi.org/10.1021/es034025k>, Chem.: Environ. Sci. Technol., 37(18), 4199–4204 (2003).

Wu, L.L., Wang Z. y otros seis autores, *A Metal-Organic Framework/DNA Hybrid System as a Novel Fluorescent Biosensor for Mercury(II) Ion Detection*, <https://doi.org/10.1002/chem.201503335>, Chem.: Eur. J., 22(2), 477–480 (2016).

Xiong, Y.Y., Li J.Q. y otros siete autores, *Using MOF-74 for Hg²⁺ Removal from Ultra-Low Concentration Aqueous Solution*, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.10.018>, J. Solid State Chem., 246, 16–22 (2017).

Yee, K.K., Reimer N. y otros seis autores, *Effective Mercury Sorption by Thiol-Laced Metal-Organic Frameworks: In Strong Acid and the Vapor Phase*, <https://doi.org/10.1021/ja400212k>, J. Am. Chem. Soc., 135(21), 7795–7798 (2013).