

Simulaciones de DM de un líquido poroso basado en huéspedes Noria disueltos en un éter corona

Fonrouge, S. F.^{1,2}; Borioni, J. L.³; Alexander, F.⁴; James, S.⁴; Del Pópolo, M. G.^{1,2}

¹Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas, CONICET, Mendoza; ²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza; ³Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba; ⁴School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University Belfast, Belfast.

Introducción

Los líquidos porosos (LPs) son una nueva clase de materiales que combinan la fluidez de los líquidos con algunas propiedades de los sólidos porosos. Un tipo particular de LP, denominado *tipo II*, consiste en cajas orgánicas en solución (Fig. 1). Para que sea un LP viable, el sistema debe fluir a temperatura ambiente mientras que el solvente debe permanecer fuera de las cavidades intrínsecas del líquido.¹

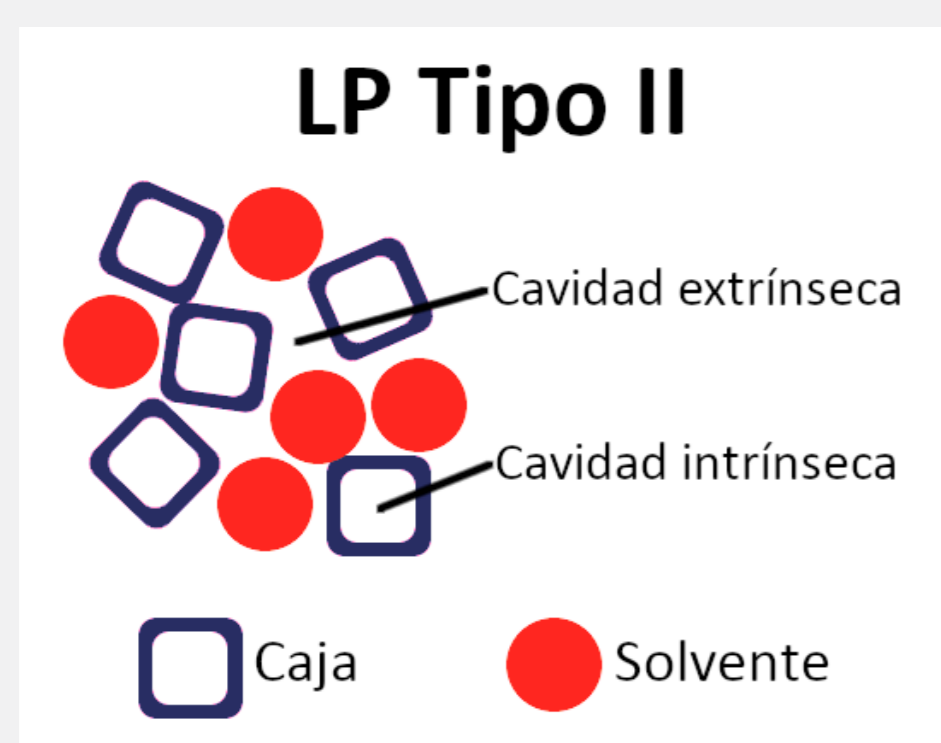


Figura 1. Esquema de un LP de Tipo II.

Aplicamos métodos de Teoría del Funcional de Densidad (DFT) y Dinámica molecular (DM) para analizar las propiedades de un líquido poroso de *tipo II* construido a partir de cajas Noria² funcionalizadas con grupos etoxi (Noria-OEt) y disueltas en 15-corona-5 (Fig. 2) con una relación molar de 1:206.

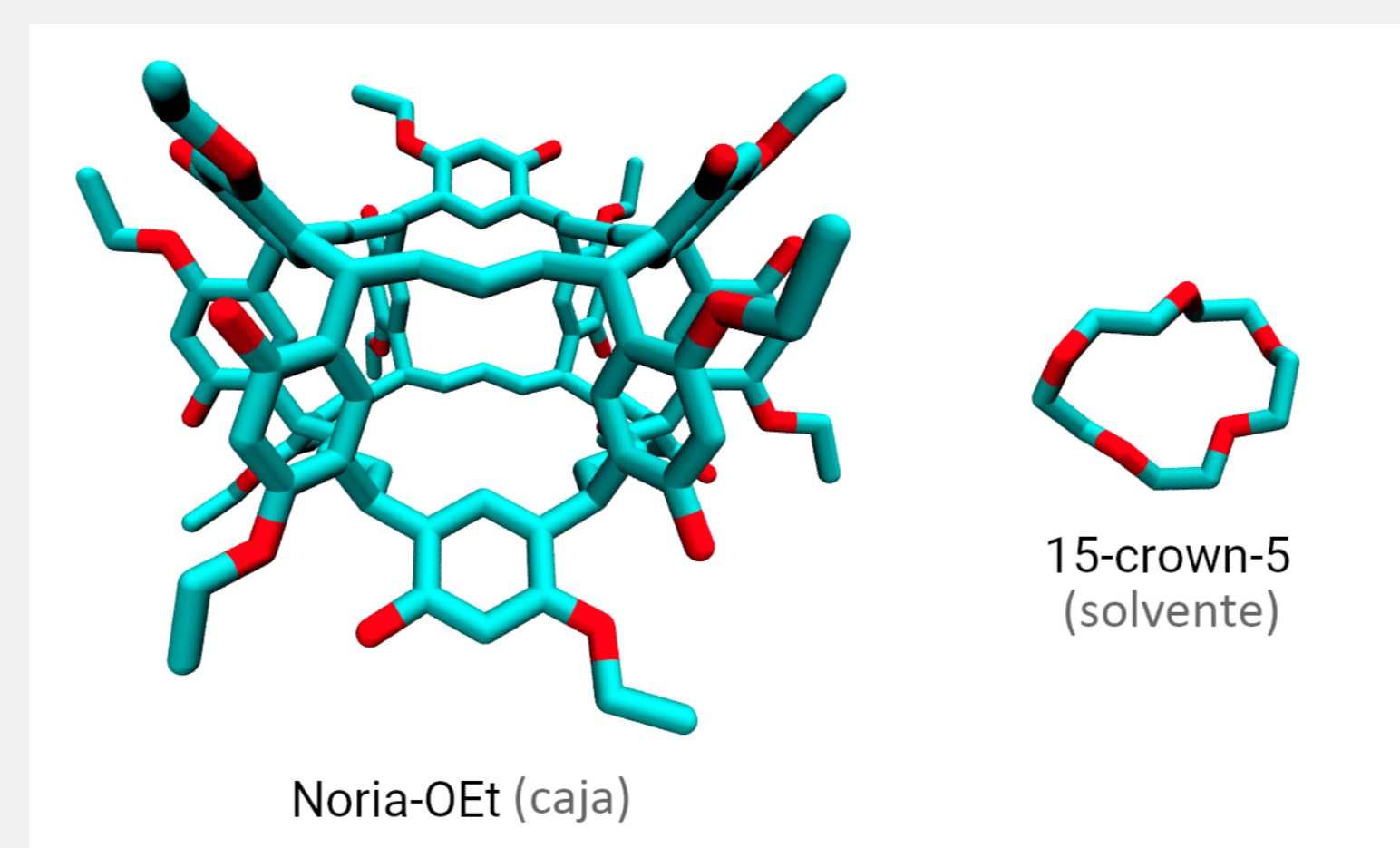


Figura 2. Cajas y moléculas de solvente del LP. Los átomos de carbono y oxígeno se muestran en celeste y rojo, respectivamente. Se han ocultado los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

Objetivos

- Verificar el impedimento estérico del solvente.
- Analizar la distribución de cavidades del LP y porosidad en relación al solvente puro.
- Estudiar la afinidad del gas metano con las cajas.

Metodología

Optimización de geometrías y cálculo de la distribución parcial de cargas mediante simulaciones *ab-initio* con DFT, usando CP2K³.

↓
Parametrización basada en el campo de fuerzas OPLS-AA para ejecutar simulaciones de DM con GROMACS⁴.

↓
Simulación de diferentes configuraciones de LP con condiciones periódicas de contorno.

↓
Análisis de los sistemas simulados y comparación con referencias experimentales.

Resultados

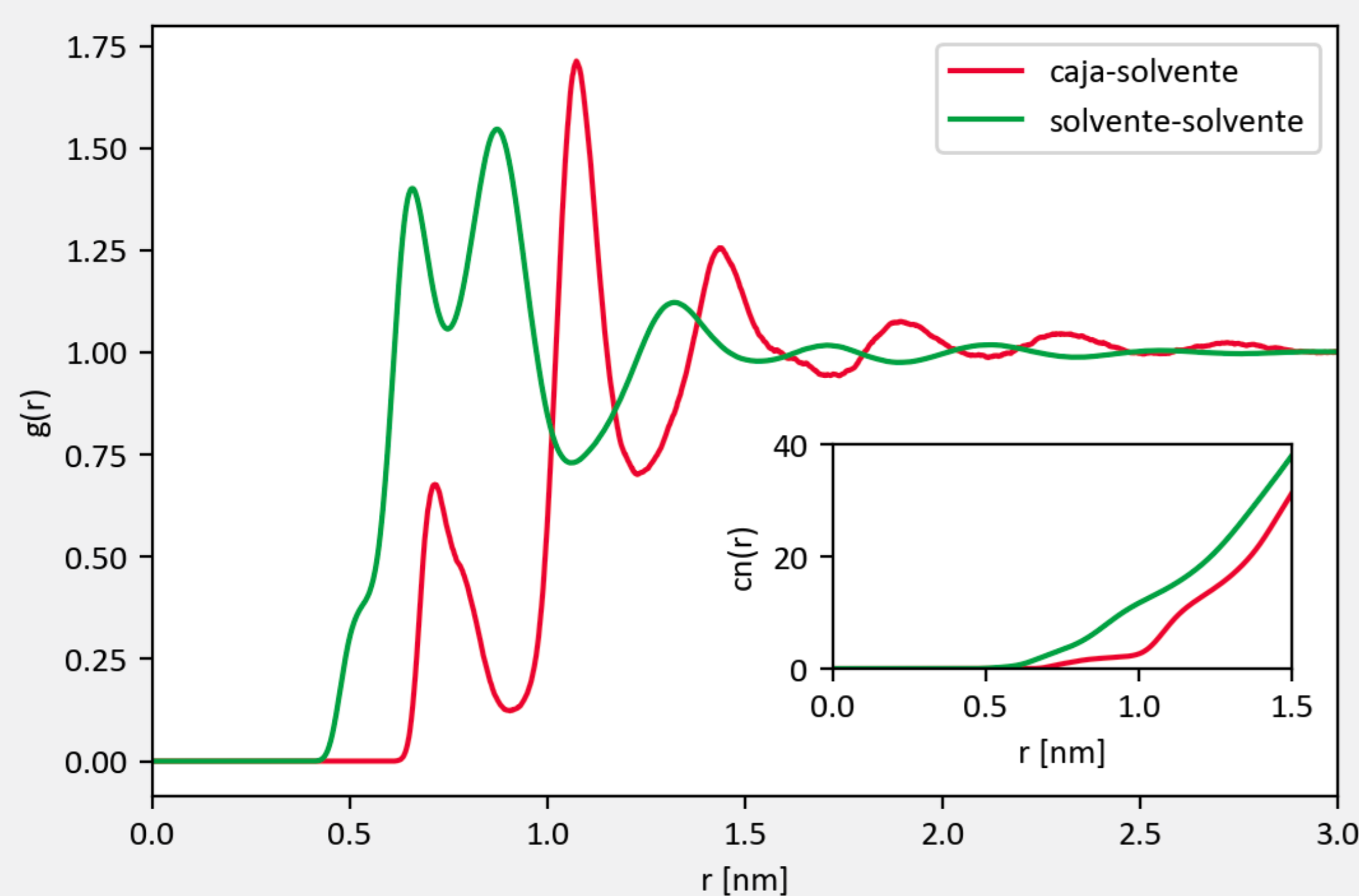


Figura 3. Funciones de distribución radial, $g(r)$, entre los centros moleculares para el LP a 350 K y 1 atm. $g(r)$ caja-solvente (rojo) y solvente-solvente (verde). Recuadro: números de coordinación, $cn(r)$, a 350 K.

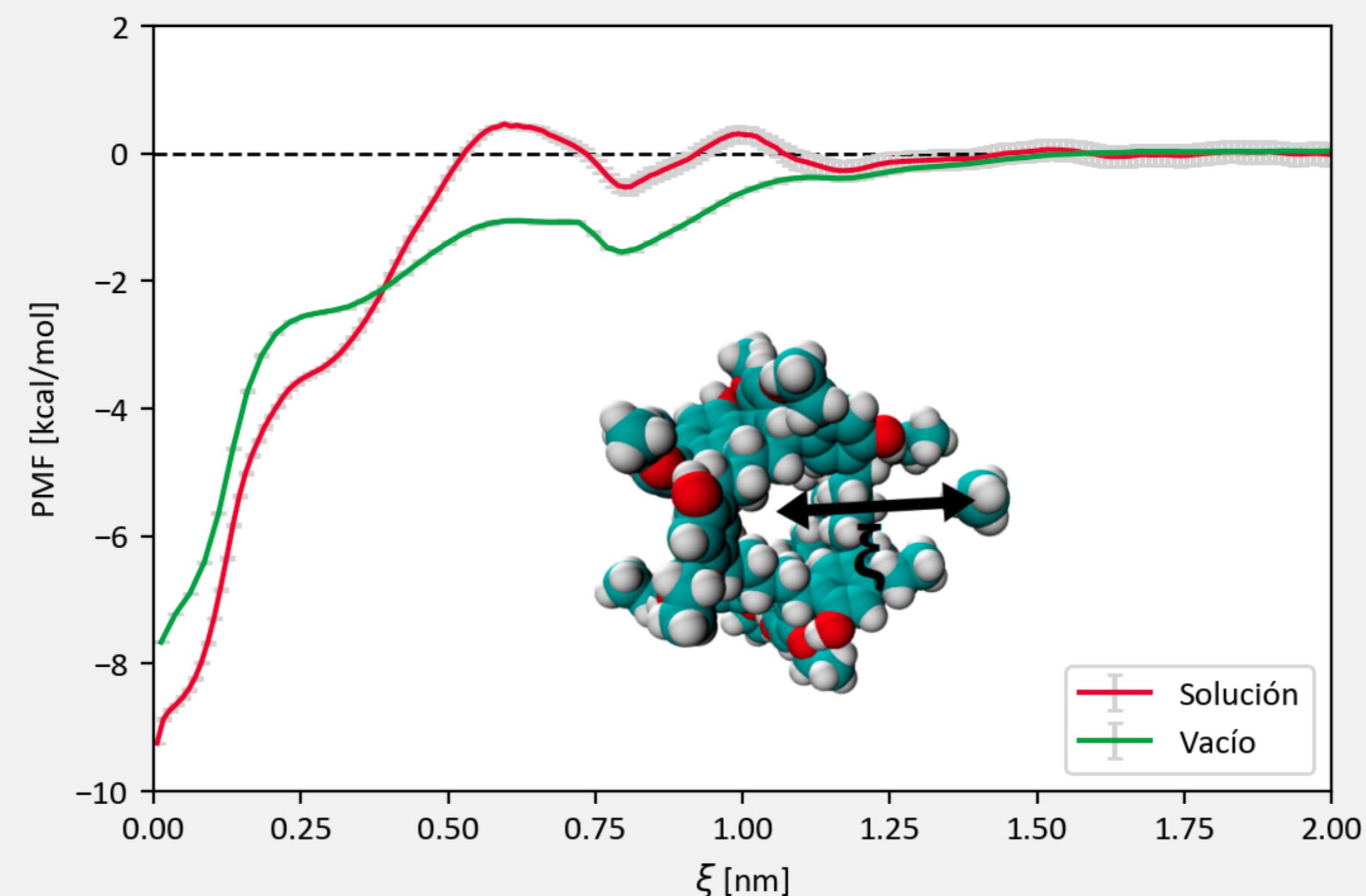


Figura 4. Potencial de Fuerza Media (PMF) obtenido por *Umbrella Sampling* para la inclusión de una molécula de metano en una caja Noria-OEt a 350 K y 1 atm en solución (rojo) y vacío (verde). La coordenada de reacción ξ corresponde a la distancia entre los centros de masa. La línea punteada representa el promedio para $\xi > 1,5$ nm.

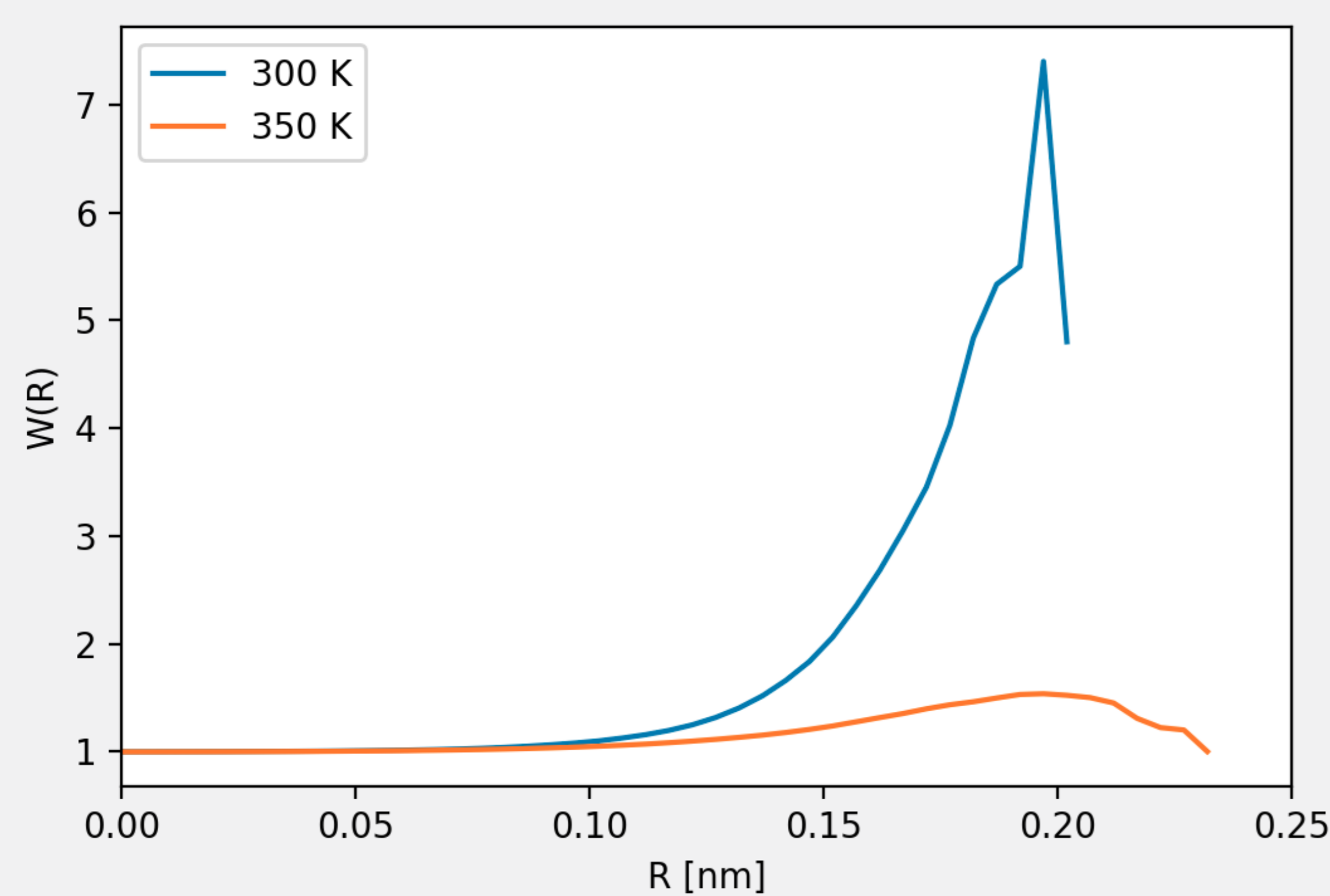


Figura 5. Porosidad relativa, $W(R)$, del LP de Noria-OEt a partir de DMs a 300 y 350 K. $W(R) = P_{LP}(R)/P_{Solv}(R)$, donde $P_{LP}(R)$ es la probabilidad de inserción⁵ para una esfera de prueba de radio R en el LP, y $P_{Solv}(R)$ es la respectiva probabilidad de inserción en el solvente puro a la misma temperatura.

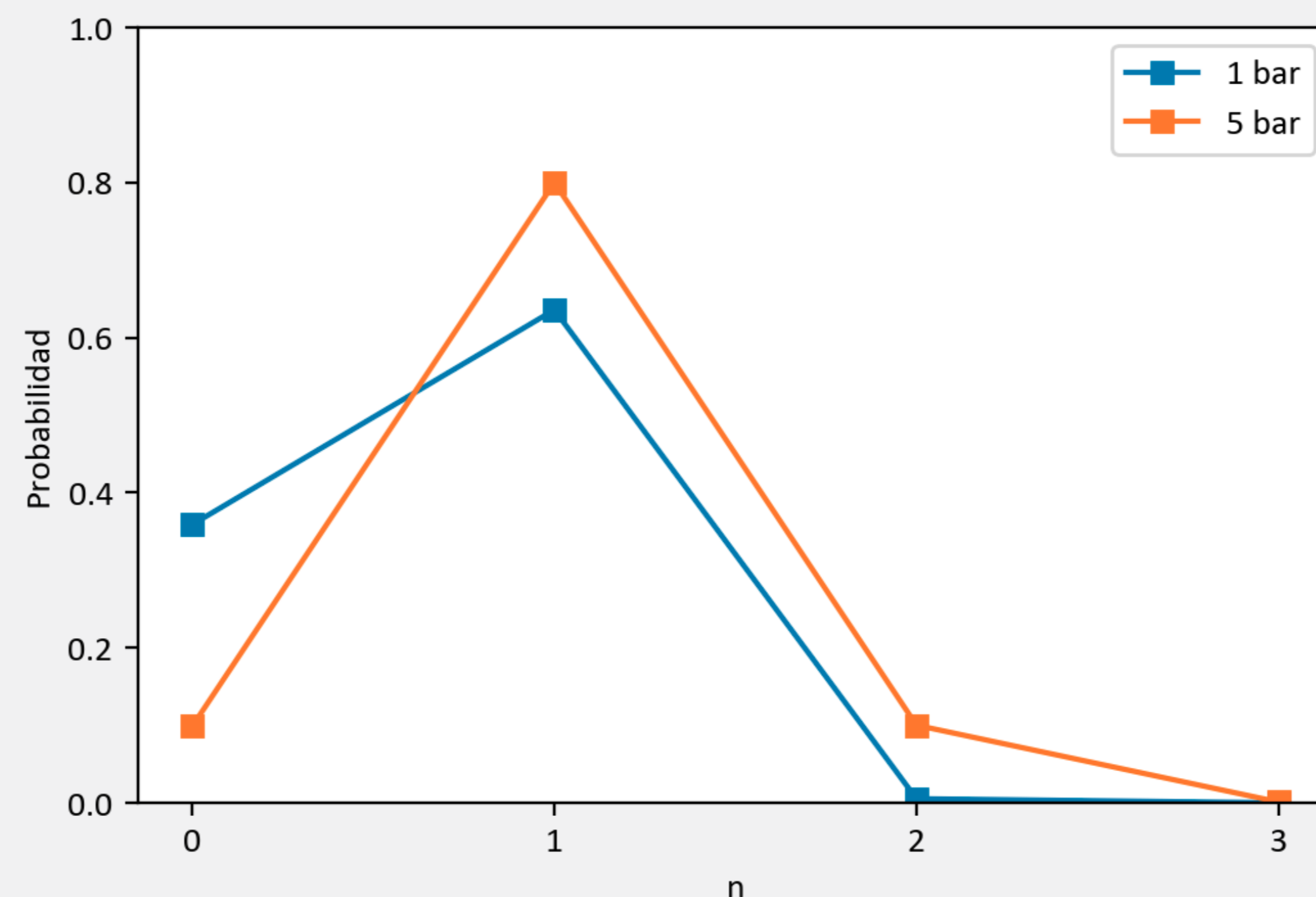


Figura 6. Probabilidad de encontrar n moléculas de metano hasta 0,61 nm del centro de masa de alguna caja Noria-OEt en simulaciones de DM de LPs a 350 K. Se fijó la cantidad de metano según las solubilidades experimentales a 1 (azul) y 5 bar (naranja).

Conclusiones

- Las moléculas de solvente se mantuvieron fuera de las cajas Noria-OEt, sustentado por a) la energía de formación del complejo de inclusión caja-solvente en vacío, superior a 90 kcal/mol; b) el perfil de energía libre del proceso de inclusión en vacío; y c) la ausencia de moléculas de solvente a $r < 0,5$ nm en la $g(r)$.
- A 300 K, hubo una frecuencia notablemente mayor de las cavidades de radio $\sim 0,2$ nm en el LP en relación al solvente puro. Este efecto fue menor a 350 K debido a la mayor prevalencia de cavidades extrínsecas.
- Las cajas Noria-OEt fueron huéspedes apropiados para el metano y formaron complejos de inclusión estables con energías de formación negativas (-7,05 kcal/mol). Estos resultados fueron consistentes con los perfiles de energía libre de la inclusión caja-gas tanto en vacío como en solución. Aunque infrecuente, fue posible la doble ocupación con suficiente concentración de metano.

Agradecimientos

Agradecemos al Consejo de Investigación en Ciencias Físicas e Ingeniería (EPSRC) bajo las subvenciones EP/R005710/1 (AIC) y EP/R005540/1 (SLJ). M.G.D.P. agradece el apoyo económica de CONICET, SECTyP-UNCUYO y ANPCyT (PICT-2015-1835), y el tiempo de cómputo de CCAD-UNC y el clúster Toko UNCUYO.

Referencias

- [1] N. Giri, M. G. Del Pópolo, G. Melaugh, R. L. Greenaway, K. Rätzke, T. Koschine, L. Pison, M. F. C. Gomes, A. I. Cooper, S. L. James, *Nature*, 2015, 527, 216–220.
- [2] H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, T. Nishikubo, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2006, 45, 7948–7952.
- [3] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. VandeVondele, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2014, 4,15-25.
- [4] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, *SoftwareX* 2015, 1, 19-25.
- [5] A. Pohorille, L. R. Pratt *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5066-74.