



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio Teórico De Las Interacciones De Los Cationes
 Fe^{2+} Y Fe^{3+} Con H_2O : $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+,3+} (\text{H}_2\text{O})_m$ $n < 6, m < 12$**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

**PRESENTA:
Rodrigo Garza Galindo Flores**



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Norah Yolanda Barba Behrens
Vocal: Dr. Francisco Miguel De Jesus Castro Martínez
Secretario: Dra. Silvia Elena Castillo Blum
1er. Suplente: Dra. María De Los Ángeles Martínez Olmedo
2º Suplente: Dr. J. Jesus Hernández Trujillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio De Cómputo, Departamento De Física Y Química Teórica,
Facultad De Química, Universidad Nacional Autónoma De México

Asesor Del Tema:

Dr. Francisco Miguel De Jesus Castro Martínez

Firma:

SUSTENTANTE:

Rodrigo Garza Galindo Flores

Firma:

Agradecimientos

Agradezco el apoyo financiero proveniente del proyecto **PAPIIT IN216811** DGAPA-UNAM durante la realización de este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por convertirme en un mexicano orgulloso y ejemplar

Agradezco al Dr. Miguel Castro, *el doc*, por su apoyo desde mi formación como químico, por recibirme en el grupo de trabajo y guiarme a través de los semestres a tomar las decisiones correctas, por proporcionarme un ambiente familiar de trabajo y la confianza. Le agradezco además la alegría con la que cada día nos saluda y nos invita al trabajo “*con calma*” y que gracias a él, la química cuántica es plenamente disfrutable. Pero sobretodo le debo agradecer al doctor el tiempo que me dedico para convertirme de un simple estudiante en un joven científico con carácter de análisis y amor por la docencia.

A mis compañeros del laboratorio de química teórica, Víctor Chávez quien me enseñó la metodología y software, Israel Valencia con sus valiosas aportaciones. A Miguel Ángel Máñez por la diversión al trabajar, la confianza y lo comfortable de su trato, a Jesús Arriaga por ser un amigo de corazón quien siempre extrañaré y admiraré por su empeño y animo de crecer, a Patricio, Gustavo, Raúl y Lenny por el buen ambiente de trabajo y quienes siempre me escucharon en estos días de trabajo en química teórica.

Al departamento de Física y Química Teórica, el Dr. Gustavo Tavizón con quien siempre se puede confiar y es alguien que me animaba para seguir con las investigaciones. A Gaby y Karina por siempre brindar una saludo, un consejo o resolver cualquier necesidad de nosotros los alumnos haciendo lo imposible, posible.

El Agradecimiento más importante para mis Padres, Alicia Flores y Guillermo Garza que día a día me han hecho un hombre de bien, un hombre de felicidad y lleno de dicha, a quien admiro profundamente y que son el ejemplo más bello de amor y dialogo que un ser humano pueda tener como referente. Gracias.

A mis hermanos Luis y Memo por ser mis compañeros en esta vida, con quienes aprendí a convivir, a jugar, a ser niño, a crecer. Porque sé que están conmigo y somos una familia unida y amorosa.

A mis amigos que son razones de felicidad, son razones de alegría, son mis confidentes, mis tesoros, mis amores, mis compañeros. A todos y a cada uno de ellos les agradezco las horas de estudio, las horas de trabajar, las horas de *coto*, los momentos de escuchar, los momentos de aconsejar, los días para sonreír, los días para explorar el mundo juntos los días para planear una vida. Por los sueños logrados hasta ahora. Porque permanecen fieles en mi corazón y me brindan la alegría de vivir y compartir con ustedes que siempre se han preocupado por mí. Quienes ha llegado mi desde la preparatoria como Tiziana y Rebeca; y después en la Facultad; Silvia, Elisa, Janin, Alma, Jairo, Otros amigo que amo haber conocido como Mike, Adi, Cucho y Coso. Y a muchos otros que son esenciales para mí y son unos soles en mi vida: Dano, Davo, Bubu, Alfredo, Jonas, Lalito, Caro, Rouse, Héjector, Dieguis, Bono, Eli, Jub, Jordi, Daniela, Tania, las niñas, etc. A mis amigos de pumitas que gracias a ellos la universidad tomó una nueva dimensión pues pude compartir uno de mis más satisfactorios talentos y mis mejores sin duda mis mejores veranos, Dianita, Chayo, Pau-Pau, Lupis, Galleta, Caro, Elda, Dieguito y todos los pumitas.

Agradezco con alegría a la vida por todo aquello que he vivido.

Contenido

Agradecimientos	3
1. Prefacio	6
2. Introducción	7
• 2.1 Sobre el Hierro.....	7
• 2.3 Sobre Teoría de los funcionales de la densidad para metales de transición	9
3. Antecedentes:.....	11
• 3.1 Conceptos Fundamentales DFT.....	11
• 3.2 Sobre el software:.....	13
• 3.3 Estudios validando BPW91	14
• 3.4 Trabajos relacionados con hidratación de cationes	15
4. Objetivos:	18
5. Metodología: Detalles computacionales.....	19
6. Resultados y Discusión	21
• 6.1 Saturación de la primera esfera de solvatación e isómeros para $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $n \leq 6$ y $m \leq 2$	23
• 6.2 Crecimiento de la solvatación e isómeros para $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_{4,6}]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $m \leq 1-12$	36
• 6.3 Estudio de la solvatación, primera y segunda esfera: $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $n \leq 6$, $m \leq 12$ 44	
• 6.3 Energías de Unión y Transferencia de Carga para los GS.	51
• 6.5 Análisis vibracional en IR.....	55
7. Conclusiones.....	65
Anexo I Tabla estructural para complejos de Fe(II) N-hidratados	67
Anexo II Tablas de parámetros estructurales para complejos de Fe(III) hidratados.....	68
8. Trabajos citados	69

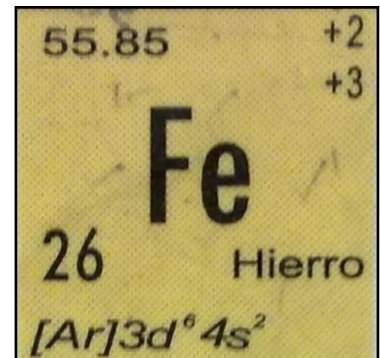
1. Prefacio

La solvatación de cationes por agua es fundamental en la química y la biología (1) (2) (3). La energética y dinámica de este proceso es la relación sutil en las interacciones electrostáticas y covalentes que son difíciles de comprender a nivel molecular. En fase gaseosa los complejos de iones metálicos proporcionan modelos convenientes para los procesos de solvatación de cationes y para los estudios de los llamados "iones acua" en forma aislada (4) (5). Aunque el grado de correspondencia entre el sistema en fase gas y la solvatación en la fase condensada aun no es clara, los complejos de iones metálicos en ausencia de efectos del solvente (forma gaseosa) proveen de sistemas que pueden ser investigados en detalle tanto experimental como teóricamente. Varios métodos de espectrometría de masas han sido empleados para estudiar tales complejos y la teoría ha estudiado sus propiedades estructuras y energéticas (6). Sin embargo, las investigaciones espectroscópicas de solvatación en complejos de iones metálicos han sido limitadas por las dificultades técnicas; es por ello que un estudio teórico como el presente ayuda a entender los resultados experimentales de dichos sistemas.

2. Introducción

2.1 Sobre el Hierro

El hierro es un elemento químico cuyo número atómico es 26 perteneciente al grupo 8 y al periodo 4 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Fe (del latín *fĕrrum*) y tiene una masa atómica de 55.85 ua.



Su importancia radica desde los factores históricos hasta comerciales pasando por los de índole biológico. Existen pruebas de que las hojas de hierro de hoces se utilizaron en Egipto desde hace casi 5000 años. En 110 aC el hierro se empleaba generalmente en armas y utensilios de labranza, marcando a este periodo histórico como Edad del Hierro que se dio aproximadamente cuando la producción del metal se constituyó en la forma más sofisticada de la metalurgia. Si bien requiere una alta temperatura de fusión, su dureza y la abundancia de fuentes de mineral de hierro lo convirtieron en un material mucho más deseable y barato de obtener que el bronce, lo que contribuyó de forma decisiva a su adopción como el metal más usado. La detonación en el uso del metal por sus propiedades mecánicas y físicas es debido a la utilización del acero, que es una mezcla de hierro y carbono.

Al hierro se le halla prioritariamente en dos minerales que le contienen en gran cantidad: *hematita* color rojo ladrillo (Fe_2O_3) y la *magnetita* color negro (Fe_3O_4). Para aumentar la eficiencia de la extracción del hierro de sus minerales se han ideado métodos de concentración mineral, o beneficio. Estos sirven para separar el verdadero mineral de la roca del desperdicio. En uno de estos métodos, el mineral triturado se agrega a una disolución que contiene un agente espumante y una sustancia que cubre selectivamente las partículas de mineral con una

película repelente al agua. Luego se inyecta aire a través de la mezcla ocasionando un vigoroso burbujeo. Las partículas de mineral cubierto se adhieren a las burbujas que ascienden y forman parte de la espuma que flota en la superficie (7).

En términos económicos, la producción de hierro en 2008 representó para el país \$6,259, 436,425.79 correspondientes a 7,725959.00 toneladas del metal. Los estados que tienen mayor producción son: Coahuila, Colima, Michoacán, Durango, Chihuahua, Sinaloa, Jalisco y Sonora. Por otra parte se exportó en dólares la cantidad de 2, 813, 291,731.00 relacionado con el hierro en diferentes presentaciones principalmente a China y Estados Unidos. Así mismo el país importó el equivalente en dólares a 1, 932, 542,980.00 de países como Australia y Brasil. Y con lo que respecta de la producción mundial, México se ubicó en el lugar número catorce en 2008 con una producción de 11.69 millones de toneladas métricas precedido por Venezuela con 21.00 millones de toneladas métricas, en esta misma lista aparecen China, Australia y Brasil en los primeros lugares (8).

Desde el punto de vista biológico adquiere importancia ya que forma parte de la molécula de hemoglobina y de los citocromos que son pieza clave en la cadena respiratoria. Su facilidad para oxidarse le permite transportar oxígeno a través de la sangre combinándose con la hemoglobina para formar la oxihemoglobina. Se necesita en cantidades mínimas en el cuerpo humano porque se reutiliza metabólicamente y además la deficiencia de hierro en seres humanos provoca anemia (9).



2.3 Sobre Teoría de los funcionales de la densidad para metales de transición

La teoría de los funcionales de la densidad (TFD o DFT en inglés) describe los estados electrónicos de átomos, moléculas y materiales en términos de tres dimensiones electrónicas del sistema que son una buena simplificación sobre la teoría de las funciones de onda (TFO o WFT), que involucra funciones de onda anti simétricas en $3N$ dimensiones para sistemas de $3N$ electrones (1). Aunque DFT se considera un método novedoso tiene una historia alrededor de 45 años (poco más de la mitad del tiempo que tiene la misma mecánica cuántica) y tiene raíces que provienen de la época de la ecuación de Schrödinger. Prácticamente la teoría de funcionales de la densidad es aplicada en la forma provista por Kohn y Sham incluyendo la extensión del espín polarizado. La cualidad básica de DFT es la densidad de spin para muchos electrones, ρ . El formalismo del spin polarizado de Kohn y Sham involucra un determinante formado por la función de onda antisimétrico N partículas sencillas con espín orbital correspondiente a un sistema de electrones sin interacciones que tienen la misma densidad de spin, ρ_α y ρ_β , como en el sistema real, donde ρ es la suma de ρ_α y ρ_β . La densidad de spin ρ_α es la densidad electrónica en 3 dimensiones de todos los electrones con espín hacia arriba y ρ_β es lo mismo pero para los electrones con espín hacia abajo (10).

El formalismo original de Kohn y Sham (aplicable a moléculas de capa cerrada y sólidos no magnéticos) ρ_α es igual a ρ_β (también conocido como Kohn y Sham restringido o *restricted* y la versión de espín polarizado se conoce como espín sin restricción o *unrestricted*).

DFT se ha convertido en el método preferido para los cálculos de estructuras electrónicas de sistemas químicos complejos, por el menor

costo en sistemas grandes que los costos relacionados en WFT, y que compite muy bien en precisión sobre los resultados incluso para moléculas orgánicas. Pero más ventajas muestra DFT en metales y especialmente en metales de transición. La razón de estas ventajas es la correlación electrónica estática.

Hoy en día es crucial que cuantitativamente la precisión de los cálculos incluya intercambio electrónico y correlación electrónica.

El intercambio electrónico nace del hecho tal que los electrones son indistinguibles, así que la expresión del Hamiltoniano debe garantizar tal indistinguibilidad en la descripción de un sistema multi electrónico, así pues, se define un operador de intercambio o permuta ($\hat{K}_{i,j}$) donde existe una contribución por permutar la partícula i con j .

La correlación es un efecto de corto alcance en el que los electrones se evitan uno a otro para reducir la repulsión electrónica. Es un efecto muy general para sistemas finitos que contengan dos o más electrones. Obtener convergencia en la correlación electrónica por medio del método interacción de configuración (CI) es muy lento debido a que requiere de un gran número de determinantes. Otros efectos de correlación que son específicos para los sistemas de largo alcance pueden ser calculados por la combinación de un número pequeño de configuraciones que están cercanamente degeneradas. Debido a las capas semillenas del subnivel "d" y la degeneración cercana $(n+1)s$ y nd subcapas, los sistemas que contienen metales de transición usualmente tienen efectos de degeneración cercana en sus estados basales, distribución electrónica y la energía de los metales de transición puede ser muy grande sobre todo en la interacción de configuración en WFT.

DFT de cualquier modo permanece simple para estos sistemas e incluso sorprende su buena precisión. Este hecho empírico agrega ventajas en la eficacia computacional en hacer a DFT el método preferido para la química de metales de transición (10).

3. Antecedentes:



3.1 Conceptos Fundamentales DFT

En la teoría de Kohn y Sham del espín orbital, $\psi_{j\sigma}$ (donde σ puede ser α o β y j denota algún otro número cuántico) son obtenidos mediante un cálculo del campo auto consistente (SCF) y son formalmente funciones de la densidad exacta del sistema. Descrito por:

$$\rho_{\alpha} = \sum_j^{occ} |\psi_{j\sigma}|^2$$

Donde σ es el componente de espín (α o β), los orbitales espín son normalizados y la suma es sobre los orbitales que poseen una componente de espín. La energía electrónica del sistema es aproximada a la suma de los cuatro términos $T_n, \epsilon_{ne}, \epsilon_{ee}, \epsilon_{xc}$. T_n es la energía cinética de un sistema no interactivo de electrones con la misma densidad de espín como la del sistema real. ϵ_{ne} es la interacción de la distribución electrónica con el núcleo y ϵ_{ee} es la clásica energía coulombica de la densidad de espín interaccionando con las otras y consigo misma. Y ϵ_{xc} llamada energía de intercambio y correlación es todo lo demás; es por ello que ϵ_{xc} incluye la corrección de interacción para T_n , la corrección a V_{ee} (energía potencial) por el hecho que de los electrones reales no interaccionan consigo mismos, la energía de intercambio (debido a la indistinguibilidad de los electrones que intercambian sus espacios y densidades) y la energía de correlación (debida a que las densidades de espín de muchos electrones no son productos incorrelacionados de la densidad del espín orbital). ϵ_{xc} es descrito como un funcional llamado funcional de la densidad de espín. Ya que un espín orbital de Kohn y Sham es función de la densidad de espín, ϵ_{xc} puede depender

explícitamente en la densidad de espín y también implícitamente en ellas por depender de las densidades de espín.

Un tipo de teorema generalizado de Kohn y Sham que es muy popular es la llamada teoría DFT híbrida, que involucra combinar el intercambio Hatree-Fock que es dependiente del orbital con la función local de la densidad de espín y su gradiente. El origen de este tipo de aproximación de este tipo es la de Dirac-Slater para el intercambio pero ésta debe ser renormalizada para usarse con la teoría de Kohn y Sham, a ésta usualmente se le conoce como Aproximación Local de la Densidad de Espín (LSDA) ya que depende solamente de la densidad de espín.

El siguiente nivel de complejidad en funcionales de la densidad es incorporar la dependencia en un gradiente (∇) de la densidad de espín en particular que el funcional dependa en los gradientes de la densidad de espín reducida S_σ que son proporcionales a $|\Delta\rho_\sigma|/\rho_\sigma^{4/3}$ (aunque usualmente se diga que depende de $\Delta\rho_\sigma$). Tales funcionales son llamados de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA). Algunos funcionales GGA más populares han sido BP86 donde la P corresponde al funcional de Perdew para la correlación en 1986 y la B del funcional de intercambio de Becke incorporado en 1988; también el BLYP (1988) donde LYP es de Lee-Yang-Parr para la correlación y PW91 de Perdew y Wang en 1991.

La teoría de los funcionales de la densidad ya sea con LSDA o GGA incluyen términos de autointercambio y autocorrelación esto es que los electrones interactúan con su propia densidad de carga, este hecho físicamente imposible provoca el aumento de la energía de los estados localizados y causa que DFT produzca una extensiva distribución de carga deslocalizada. Los sistemas en los que se presenta este error marcadamente se les llama que son altamente correlacionados o fuertemente correlacionados porque la deslocalización está asociada con

el efecto pantalla del potencial de Coulomb. Y la correlación electrónica es importante para la localización electrónica porque así se minimiza la repulsión electrónica. Al incluir parte o todo el intercambio de Hartree-Fock puede menguar e inclusive eliminar el autointercambio y al incorporar la densidad de energía cinética se puede anular la autocorrelación y a su vez minimizar sensiblemente el porcentaje de intercambio de Hartree-Fock. Así que se pueden conservar las ventajas computacionales en DFT con funcionales GGA o LSDA corrigiendo algunas imprecisiones con el intercambio de Hartree-Fock y la densidad de energía cinética.

Los funcionales de la densidad que arrojan mejores resultados para los átomos representativos no son los funcionales que mejor representan a los metales de transición, en química orgánica se prefiere el uso de funcionales híbridos ya que se ha probado su superioridad al prediciendo energías. Hasta ahora el más famoso es B3LYP que es un GGA donde el 3 denota una fracción del porcentaje que se mezcla del funcional de la densidad local de Hartree-Fock, esto es que 1,2 y 3 son parámetros de la hibridación de funcionales. A lo largo del tiempo se han desarrollado más y nuevos funcionales híbridos GGA, los más actuales han sido ajustados para elementos representativos de la tabla periódica sobre los cálculos relacionados con termoquímica, cinética e interacciones no covalentes así como descripción de energías de enlace de metales con metales de transición y sus derivados.



3.2 Sobre el software:

El programa Gaussian (11) está fundado en bases tipo gaussianas para descripción de orbitales atómicos, es el software más empleado para modelar moléculas aisladas pero también admite cálculos con el modelo de potencial de solvatación continuo (PCM). Los cálculos moleculares

con funcionales locales de la densidad puede emplear el "density-Fitting" esto incluye a los dependientes del tiempo (TD) TD-DFT y DFT. El software es muy flexible escogiendo la base que se desea emplear, el potencial efectivo del "core", el funcional de la densidad y posee excelentes optimizadores geométricos y además permite el análisis del Hessiano para todos los funcionales incluyendo meta e híbridos y también corre las capacidades dinámicas clásicas y por último cuenta con una buena interface a programas externos.



3.3 Estudios validando BPW91

Existe un gran número de artículos dedicados a la validación de la *teoría de funcionales de la densidad* (DFT), y la información requerida para hacer la validación puede provenir ya sea de resultados experimentales o de sistemas suficientemente sencillos para utilizar altos niveles de teoría de las funciones de onda (WFT). A continuación se mostrará breve información relevante a la validación del funcional BPW91 utilizado en este trabajo.

Legge y su equipo (12) probaron una serie de funcionales de la densidad tales como LSDA, BLYP, BPW91 el híbrido B3PWP1 y B3LYP comprobando energías de disociación, optimización de energías, y frecuencias vibraciones de quince moléculas diatómicas incluyendo Cu, Ag y Au y los resultados más precisos se encontraron con BPW91 y B3LYP resultó ser el menos preciso.

Otro estudio realizado por Son y su grupo de trabajo (13) aplicaron funcionales: un LSDA, tres GGA puros y cinco GGA híbridos, sobre energías de enlace, distancias de enlace y frecuencias de vibración a una serie de 20 monóxidos 4d neutros y catiónicos. Concluyendo principalmente que los mejores resultados fueron para BP86, BLYP y BPW91.

Debido a su tremenda importancia en biología y su posible extensión a la *bioinspiración* de sistemas catalíticos, la química del grupo hemo y de las especies oxo-hierro han sido objeto de extensos estudios teóricos. Los estudios teóricos del hierro van desde cúmulos polinucleares como ($\text{Au}_6\text{Fe}_{13}\text{O}_6$) de San (14) otros de interés biológico como el uso de B3LYP para complejos bis (α -dimano)-Fe(0), Fe(II) donde se propone que los centros metálicos donan un electrón del hierro a los estados de mínima energía en orbitales tipo π (15).

3.4 Trabajos relacionados con hidratación de cationes

En esta sección se mostrarán brevemente algunos trabajos sobre estudios computacionales realizados para cationes metálicos solvatados. Estos estudios han sido sobre metales monocargados más ampliamente por lo sencillo de formarlos en fase gaseosa (16) pero recientemente se han hecho experimentos con iones policargados (17). La Teoría ha determinado las estructuras que se forman cuando el agua se une a un catión, la distorsión de la molécula de agua que implica la unión y la energía de disociación agua-metal (18). Por otra parte ha sido provechoso utilizar la espectroscopía electrónica de fotodisociación para los complejos monocargados de los metales alcalinotérreos. Estas especies tienen un solo electrón de valencia en el metal lo que da lugar a transiciones electrónicas permitidas basadas en el metal. Los complejos de metales de transición también han sido estudiados por espectroscopía similar basada en los estados excitados correspondientes a diferentes configuraciones de los electrones d de valencia. Nuevas fuentes de iones (ejemplo electro-spray (19)) han producido complejos de agua con cationes metálicos policargados, pero la espectroscopía de estas especies sigue en pañales (20) (21). La espectroscopía infrarroja

de fotodisociación fue la primera en ser descrita por Lisy y su equipo de trabajo (22), pero ahora algunos otros grupos de trabajo han implementado este método para complejos metal agua más pequeños con puntos de fusión más altos.

La espectroscopía de IR es particularmente útil para los estudios de complejos de ion agua ya que proporciona las medidas de vibración en la región de estiramiento (stretching) O-H. El cambio o corrimiento de las frecuencias de las moléculas de agua aisladas (3657 y 3756 cm^{-1} para el estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente) (23) dan información valiosa acerca de la capa o esfera de solvatación o hidratación. En particular es bien sabido que el puente de hidrógeno causa un fuerte corrimiento hacia frecuencias bajas (3200-3400 cm^{-1}) comparados con los estiramientos del O-H libre que se encuentran muy cerca de las frecuencias de moléculas de agua aislada (24).

Lisy y sus compañeros han investigado el comportamiento de cúmulos de los complejos de iones alcalinos metálicos con agua y mezclando complejos conteniendo agua y otras moléculas de disolventes usando este método. Algunos otros grupos de trabajo han estudiado complejos de aniones no metálicos con agua o complejos con agua protonada usando metodología similar (25) en experimentos recientes por el grupo de Duncan (4) se han incorporado cúmulos por vaporización láser junto con la espectroscopía de fotodisociación (IRPD), haciendo posible explorar pequeños complejos de catión agua conteniendo metales.

La espectroscopía infrarroja de fotodisociación está reportada para los complejos seleccionados por masa de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})^+_n$ en la región de stretching O-H para cúmulos de hasta $n=25$ (5). Estos fragmentos de cúmulos por la pérdida de una o más moléculas intactas de agua y por sus espectros de excitación, muestran distintas bandas en la región de estiramiento simétrico y asimétrico el agua. La primera evidencia del

puede de hidrógeno, indicada por una banda ancha fuertemente desplazada al rojo desde la región libre de OH aparece en el cúmulo de $n=4$. En cúmulos más grandes, estructuras adicionales se desplazan al rojo en la región de longitudes de onda de los puentes de hidrógeno. En la región de OH libre, el stretching simétrico disminuye gradualmente en intensidad, mientras que el stretching asimétrico se convierte en un doblete alrededor de los 3700cm^{-1} . Los datos indican que esencialmente todas las moléculas de agua están haciendo una red puente de hidrógeno en tamaños de $n=10$. Sin embargo, no hay evidencia de la formación de estructuras del clatrato detectadas vía espectroscopía de IR en cúmulos de agua protonada (4).

En este trabajo se presenta un estudio de los complejos acuosos de $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_N$ y $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_N$ con $0 < N < 18$, este es un primer estudio para documentar el proceso de solvatación de los cationes de este metal de transición.

4. Objetivos:

- 1) Estudiar las interacciones entre los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} con las primeras dos esferas de solvatación determinando:
 - a) Características estructurales:
 - i) Conformación espacial
 - ii) Distancias de enlace
 - iii) Ángulos de enlace
 - b) Características electrónicas:
 - i) Estados Electrónicos
 - ii) Momento dipolar
 - iii) Espectroscópicas: modos vibracionales IR
- 2) Determinar los estados de mínima energía (o *Ground State*) para los diversos tamaños de complejos formados por $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_N$ y $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_N$ con $0 < N < 18$
- 3) Conocer el patrón de crecimiento de solvatación para los cationes $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_N$ y $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_N$ con $0 < N < 18$

5. Metodología: Detalles computacionales

Todos los cálculos teóricos fueron ejecutados usando la paquetería del software Gaussian 03 (11) optimizando las geometrías de los cúmulos estudiados: $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+,3+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $n \leq 6, m \leq 12$. La metodología implementada para la realización de esta investigación consistió en cálculos del tipo "todos los electrones" y la aproximación del gradiente generalizado (GGA), abordada desde la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) (10), se empleó puntalmente los funcionales de Becke (26) para el intercambio electrónico y de Perdew y Wang (27) para describir la correlación electrónica; a esta combinación o método se le conoce como BPW91. El conjunto de funciones orbitales base empleado en estos cálculos cuánticos utilizado fue 6-311+G(d,p) incluyendo funciones difusas en todos los átomos y funciones de polarización (funciones polarizadas "d" para oxígeno y funciones polarizadas "p" para los átomos de hidrógeno).

Las estructuras de todos los isómeros considerados fueron optimizadas con un criterio de convergencia estricto de malla fina. No se impusieron restricciones de simetría. Las frecuencias vibracionales de cada cúmulo fue examinado para asegurarse que la geometría optimizada se encontrará en un mínimo verdadero en la superficie de energía potencial. Todas las energías reportadas contienen la corrección del punto cero (ZPE zero-point energy).

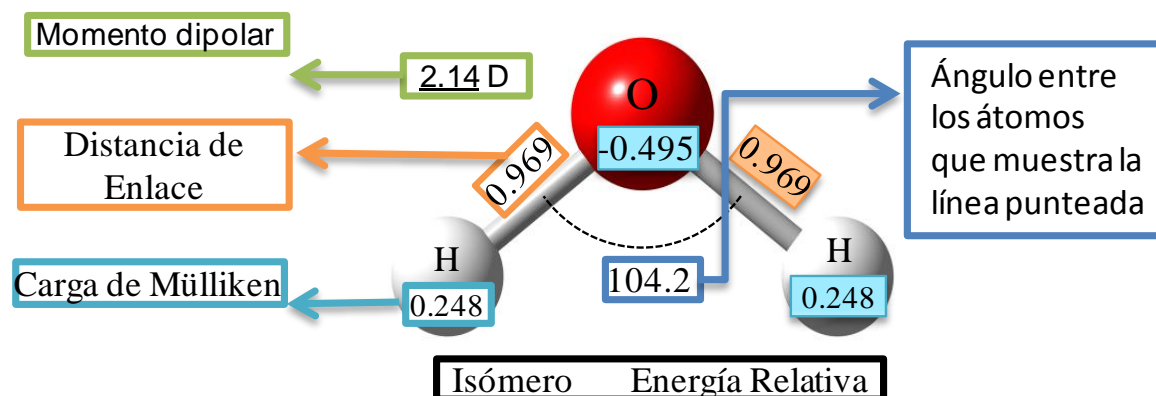
Después de haber obtenido las optimizaciones y discriminar entre los isómeros de más baja energía se estudiaron las poblaciones de Mülliken para los efectos de transferencia de carga, se calcularon energías de unión así como el cálculo teórico de los espectros infrarrojo de los compuestos estudiados.

Las representaciones y análisis de los modos vibracionales en infrarrojo (IR) se llevaron a cabo usando las aplicaciones GaussView de la paquetería Gaussian 03 (11), ChemCraft 1.6 así como Origin® 8.

6. Resultados y Discusión

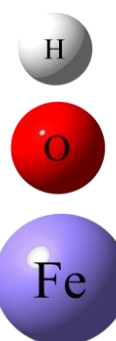
La presentación y discusión de los resultados vertidos en este trabajo han sido organizadas de acuerdo con los aspectos estructurales, energéticos, de transferencia de carga y vibracionales.

Haciendo uso del resultado del cálculo para la molécula de agua (con los mismos parámetros que para los complejos $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+,3+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $n \leq 6$, $m \leq 12$, se esquematizará en donde se reportan las propiedades de interés y las unidades empleadas en las figuras mostradas a lo largo de este trabajo: distancias de enlace reportadas en Å, ángulos (\angle) en grados($^\circ$), cargas de Mülliken, momento dipolar μ en Debye (D) y energías relativas entre isómeros y el nombre de tal isómero

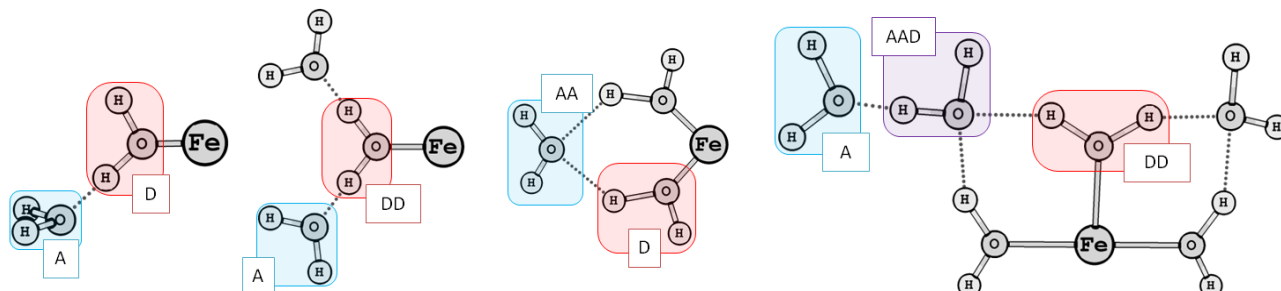


En algunos casos se dará preferencia a la información de cargas, enlaces o ángulos, omitiendo el símbolo químico, pero siempre se seguirá de acuerdo a los colores: rojo para oxígeno (O), gris para hidrógeno (H) y hierro (Fe) con el color lila.

Para una adecuada descripción de los resultados se recurre a una clasificación útil empleada en artículos relacionados con la hidratación de cationes. (28) En ésta se catalogan las moléculas de agua formadoras de puentes de hidrógeno dependiendo de la posición en la que se encuentren, de acuerdo a su carácter donador o



aceptor del enlace como aceptores sencillos (A) dobles (AA) donadores sencillos (D), dobles (DD) y combinaciones de estos. Se ejemplifica esto con el siguiente esquema:



En caso de encontrarse varios tipos de estos se indicaran con subíndices ($A_x, D_y, AA_z, DD_i, AAD_j, ADD_k$) y se hablará de la configuración de tal estructura. Esta clasificación permite diferenciar adecuadamente la isomería que se presentará en los complejos $[Fe-(H_2O)_n]^{2+,3+}(H_2O)_m$ $n \leq 6, m \leq 12$ a lo largo de este trabajo,

También se hará referencia a los isómeros de acuerdo al número de átomos en la primera esfera de solvatación (n) y en la segunda (m), se indicará entonces que son isómeros tipo $n+m$. Por ejemplo con dos moléculas de agua existe la posibilidad de enlazar ambas moléculas al catión o bien que exista un puente de hidrógeno habiendo sólo una molécula enlazada al catión y al que se nombraría 1+1.

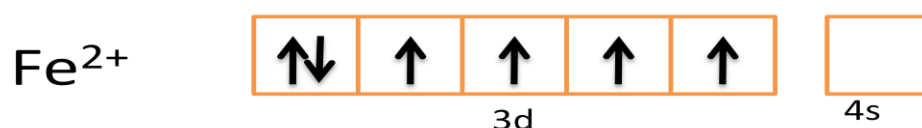
Es conveniente también seguir la clasificación de fuerza de puentes de hidrógeno por Jeffry (29) de donde se esboza la Tabla 1:

	Fuerte	moderado	Débil
Distancia $H_p \cdots O_A$ (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
Distancia $O_D \cdots O_A$ (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Angulo de enlace ($^\circ$)	175-180	130-180	90-150
Energía de enlace (kcal/mol)	14-40	4-15	<4
Desplazamiento relativo IR (cm^{-1})	25%	10-25%	<10%

Tabla 1. Clasificación de Fuerza de puentes de hidrógeno. H_p hidrogeno que hace puente, O_A Oxigeno Aceptor, O_D Oxigeno Donador

6.1 Saturación de la primera esfera de solvatación e isómeros para $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $n \leq 6$ y $m \leq 2$

Para todas las estructuras de la forma general $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$ con $n \leq 6$, $m \leq 12$ se ha encontrado que corresponden a un quintuplete, esto es multiplicidad de cinco ($M=5$) correspondiente a 4 electrones desapareados en la capa de valencia como se muestra en un esquema de la capa de valencia de acuerdo con la configuración electrónica para este catión. Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6$



Esta multiplicidad es coherente al explorar otras mediante el cálculo (1,3 y 7) que no resultaron convergentes, así mismo bajo el nivel de teoría PCM Duarte concuerda con la multiplicidad de cinco (30).

Para $n=1$, el resultado del cálculo BPW91/G-311+G(d,p) $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$ corresponde a una estructura plana (Figura 1) Con distancia de enlace 1.921 \AA y energía de unión es de 97.3 kcal/mol . El ángulo entre los hidrógenos del agua es de 107.8° y la distancia O-H es de 0.994 \AA , estos dos últimos datos son de interés ya que manifiestan la distorsión que la presencia del catión provoca sobre la molécula de agua ya que estos valores van de 0.969 \AA para la distancia H-O y 104.2° para el ángulo de la molécula de agua libre.

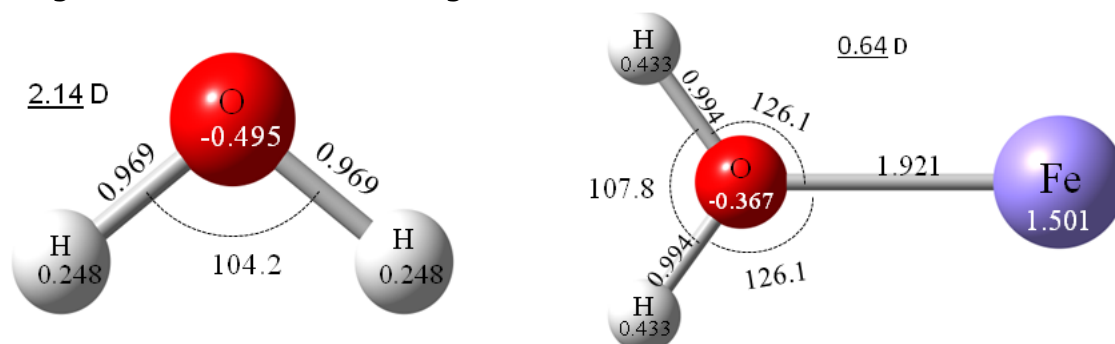


Figura 1 Estructuras calculadas para la molécula de agua y el complejo $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$

Para el caso de $n=2$ se ha explorado dos geometrías, la correspondiente al número de coordinación partiendo del caso anterior y la isomería 1+1, esto es colocando la segunda molécula de agua en un puente de hidrógeno desde la segunda esfera de solvatación (Figura 2). Se encuentra que $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ es el estado basal o de más baja energía también conocida como *ground state* (**2-GS**) mientras que el isómero **2-II** $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_1(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$ (tipo 1+1) está 18.1 kcal/mol por encima de éste. En el **2-GS** observamos una distancia de unión de 1.935Å para Fe-O (0.014Å mayor que la de $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$) y un ángulo O-Fe-O de 180°, así mismo se presenta un ángulo O-H-O de 107.3° (0.5° menor que el caso anterior pero 3.1° mayor que el H₂O). La estructura es lineal mas no plana dado que los hidrógenos de ambas moléculas de agua están perpendiculares a un plano imaginario, o sea que no se eclipsan los hidrógenos en una vista lateral. La distancia O-H en las moléculas de agua son de 0.987Å (0.018Å mayor que en agua libre y 0.007Å menor que para n=1).

Para **2-II** $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_1(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$ se observa una distancia de enlace Fe-O de 1.798Å (0.137Å menor que el **2-GS** y 0.123Å para n=1) la distancia O-H de 0.984Å para la molécula interior, y 0.985Å para la exterior, un ángulo H-O-H 105.5° para la molécula de agua de la primera esfera de solvatación (1.3° mayor que agua libre pero 2.2° menor que para n=1) y 111.7° para la molécula de agua en la segunda esfera de solvatación (7.5° mayor que agua libre y 3.9° mayor que para n=1). Esta apertura de ángulo en la segunda esfera de solvatación se debe a la transferencia protónica parcial de la primera a la segunda esfera. Esto se manifiesta observando los valores encontrados de carga de Mülliken, para el hidrógeno no enlazado mediante puente de hidrógeno la carga es de 0.36, mientras que para el hidrógeno que hace puente de enlace la carga es de 5.0 y diferencias similares se observan

sobre las cargas situadas en los oxígenos, así el que interacciona con el catión es de -0.53, y el oxígeno que esta puentado es de -0.32.

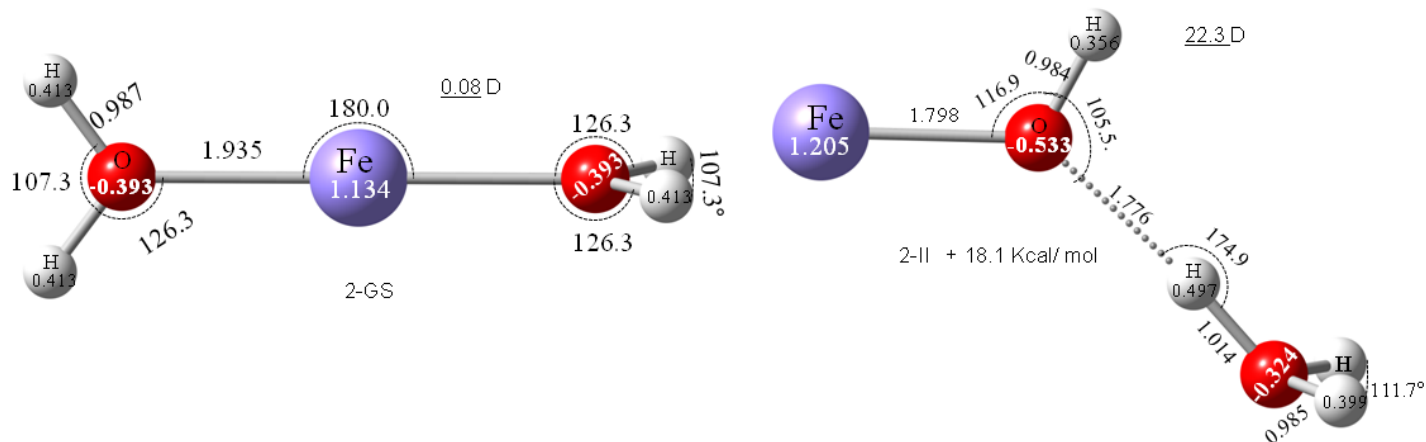


Figura 2 Estructuras calculadas para el complejo $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y II $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_1(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$

En más detalle la diferencia de distancias del hidrógeno que hace puente son respecto a los oxígenos adyacentes, el hidrógeno pertenece formalmente al agua de la primera esfera cuya distancia es de 1.776Å (elongado 0.792 con respecto al hidrógeno que no hace puente) y la distancia hacia el oxígeno de la segunda capa de solvatación es de 1.014Å, esta gran diferencia (0.762Å) se relaciona directamente con las propiedades ácido base del catión donde expresaríamos a la especie: $[\text{Fe}(\text{OH})_1(\text{H}_3\text{O})_1]^{2+}$, este fenómeno es informado como transferencia de protón (28) (31) manifestando la fuerte interacción del hierro sobre el oxígeno $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ y la debilidad causada al enlace O-H.

$[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ Para $n=3$ también se presentan los resultados de la exploración de los isómeros estructurales partiendo del basal para $n=2$. En la Figura 3 se muestran las estructuras halladas para este número de coordinación.

Se encuentra que el GS (3-GS) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ presenta una geometría trigonal en la que se distinguen las moléculas de agua por la orientación de los hidrógenos, una plana y dos perpendiculares. Estas diferencias estructurales de los ligantes son mínimas pero importantes y tienen un efecto directo en el dipolo, el cual aunque es pequeño no es cero (0.21D). Las distancias Fe-O son de 1.993 y 1.996 para la plana y las perpendiculares respectivamente. El ángulo esperado 120° se modifica a 118.7° entre la plana y las perpendiculares y aumenta a 122.6° entre las dos perpendiculares. Los ángulo H-O-H son de 107.0° y 107.2° .

El isómero **3-II** del tipo 2+1 $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{O})_1]^{2+}$ se encuentra 7.6 kcal/mol arriba del GS. Se presentan tres tipos de molécula de agua: *neutral* coordinada al metal con distancia Fe-O 1.963Å, ángulo H-O-H de 107.2° , distancia O-H 0.981. *Molécula donadora* (D) distancia de enlace al centro metálico 1.823Å (0.14Å menor que la *neutral*), ángulo H-O-H de 102.8° y distancia O-H de 0.982Å; se manifiesta una transferencia de protón con distancia donante de 1.455Å O-H. La *molécula de agua aceptora* (A) en la segunda esfera de solvatación tiene un ángulo H-O-H de 119° y distancias O-H de 0.980Å y la distancia H-OH₂ 1.072Å (diferencia de 0.383Å con respecto a la molécula tipo D).

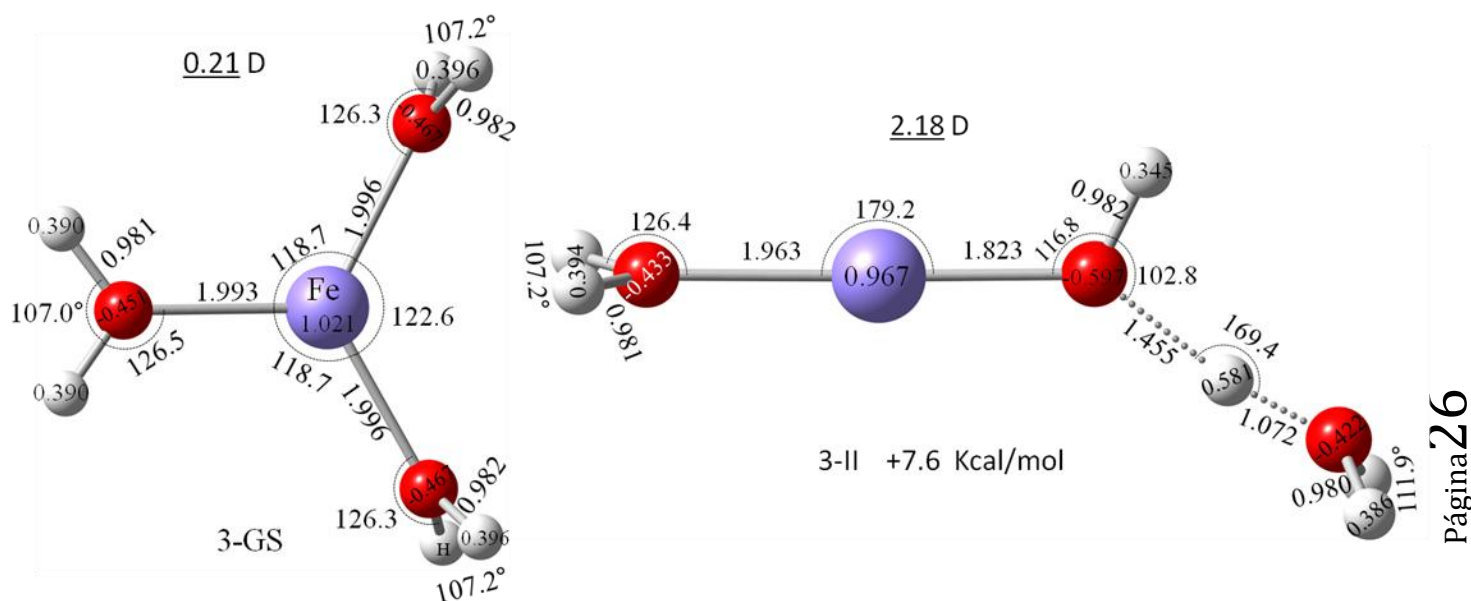
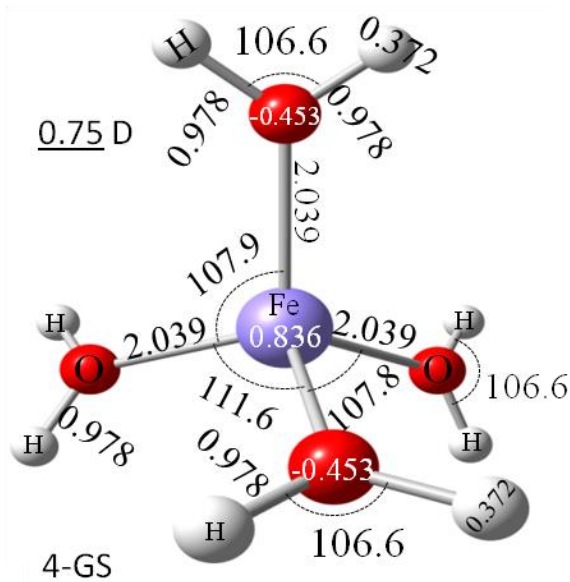


Figura 3 Estructuras calculadas para el complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ y II $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_3\text{O})_1]^{2+}$



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ para $n=4$ el estado basal (**4-GS**) es un tetraedro casi perfecto con las moléculas de agua situados en los vértices (Figura 4). La distancias de enlace Fe-O son de 2.039Å, ángulo O-Fe²⁺-O. de 107.9° y 111.°6. Los ángulos internos de las moléculas de agua H-O-H son de 106.6° y la distancia O-H 0.978. El valor encontrado de momento dipolar 0.75D manifiesta la distorsión o imperfección del tetraedro. Es verdad que este número de coordinación presenta isomería geométrica, pero la estructura correspondiente a un cuadrado plano no ha sido favorecida.

A 7.1 kcal/mol por encima del

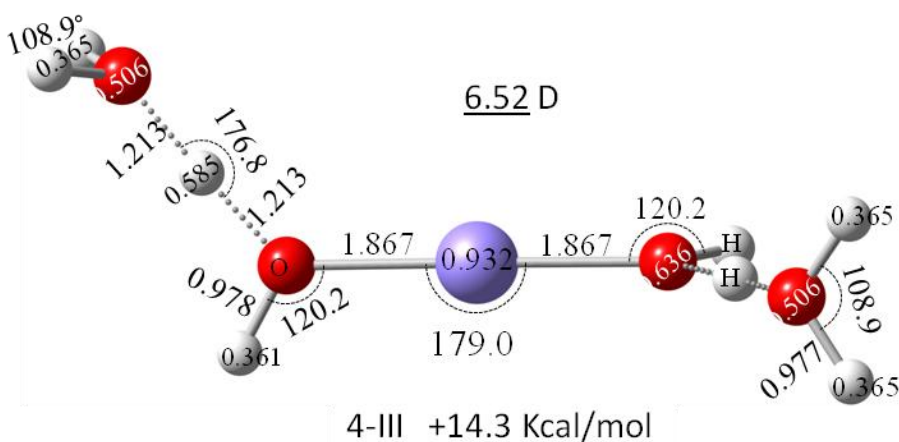
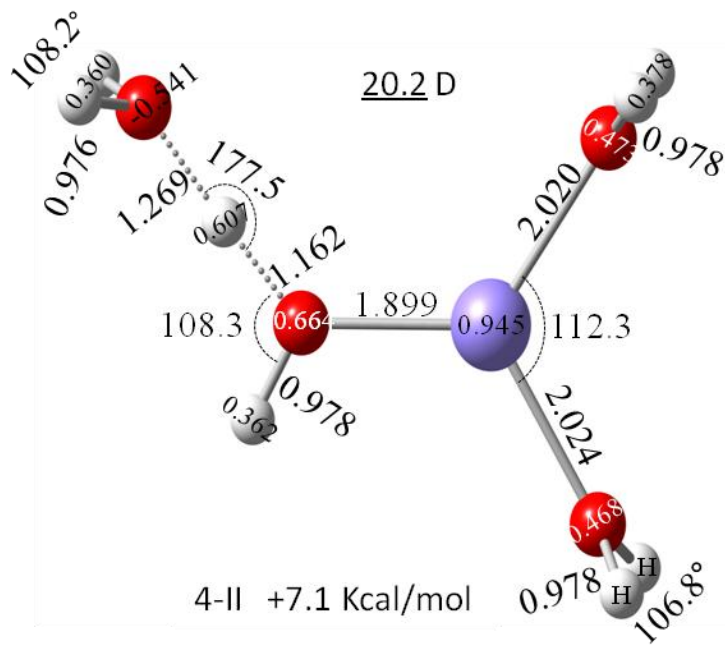


Figura 4 Isómeros correspondientes a 4 moléculas de agua
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

tetraedro se obtiene el isómero **4-II** del tipo 3+1 partiendo del GS para $n=3$ $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$, para este caso también existen tres tipos de moléculas de agua: neutra, donadora (D), y aceptora (A) debido a la formación de puente de hidrógeno. Se muestran dos moléculas sencillamente enlazadas al catión (neutrales) con distancia de enlace Fe-O 2.202Å y ángulo O-Fe-O 112.3°. Ángulo H-O-H 106.8 y distancia H-O 0.978Å. Para la molécula de agua D se observa Fe-O 1.899 (0.123Å diferente de las sencillas), ángulo O-H-O 108.3° y distancias O-H 0.978Å y 1.162Å (diferencia de 0.184Å) para el hidrógeno donado al puente enlazante. La molécula de agua tipo A recibe a dicho protón con 1.269Å (0.134Å mayor que D) de lo que se confirma la transferencia de protón. Distancia O-H 0.976Å y ángulo H-O-H 108.2Å.

La estructura **4-III** localizada a 14.3 kcal/mol, se obtiene el isómero del tipo 2+2 partiendo del GS para $n=2$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, en esta estructura hay dos moléculas de agua D y dos moléculas de agua A. Para las moléculas D la distancia Fe-O es 1.867Å, el ángulo H-O-H es de 108.4°, las distancias O-H son 0.978Å y 1.213Å con y sin puente de hidrógeno. Para las moléculas tipo A, la distancia H---OH₂ también es 1.213Å lo que manifiesta una transferencia de carga menguada y simétrica. El ángulo H-O-H de estas aguas es 108.9°

$[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ para $n=5$ se han propuesto diversas estructuras (Figura 5). Analizando los isómeros se establece que el estado basal (**5-GS**) es del tipo 4+1 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$, se distinguen tres tipos de aguas, tres moléculas sin puente de hidrógeno, una tipo D y otra tipo A. La estructura parte de un tetraedro que se ha distorsionado mínimamente con respecto al tetraedro de $n=4$, donde las distancias de enlace se han elongado mínimamente de 2.039 a 2.051-2.064 para $n=4$ y $n=5$ respectivamente, pero se observa una disminución en la distancia sólo del vértice donde se ha enlazado la quinta molécula de agua (tipo A) y esta distancia disminuyó de 2.039 a 1.965, reflejando así un efecto

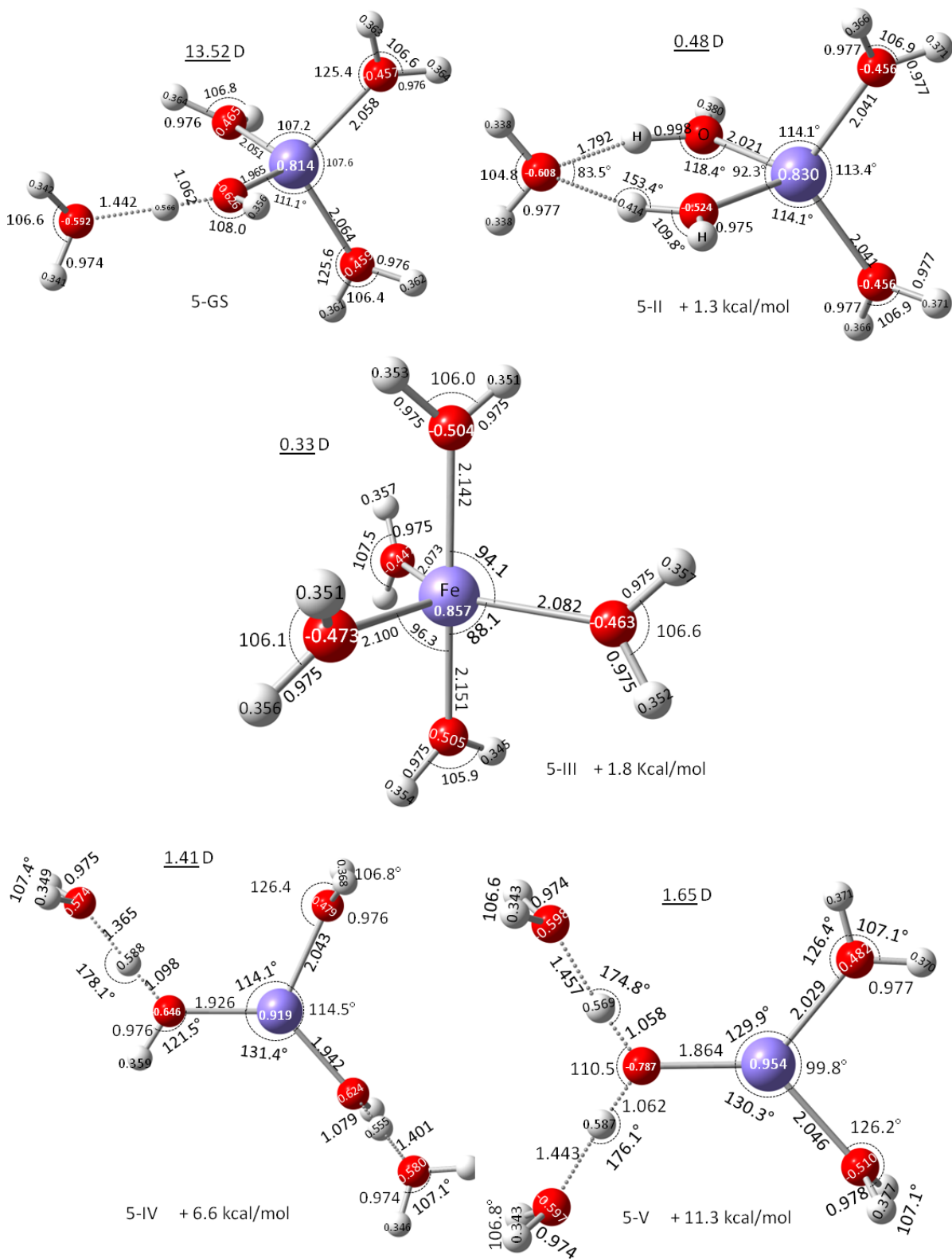


Figura 5 Isomería estructural de $n=5$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

del hierro a través del puente de hidrógeno. Otro hecho notable en la deformación del tetraedro es el ángulo de la molécula de agua tipo D que hace puente, ésta se extendió de 106.6° a 108° . Es remarcable la distancia del hidrógeno perteneciente a la molécula D y la distancia a la molécula A (1.062\AA y 1.442\AA), donde se evidencia que la transferencia de protón es menor, esto es que se dona menos el protón que en los casos anteriores. Este comportamiento está fuertemente relacionado con que la esfera de solvatación para hierro Fe^{2+} se satura con cuatro moléculas de agua. Al ser esta estructura la de menor energía donde se presenta la quinta molécula de agua para el catión Fe^{2+} se asume entonces que se ha saturado la esfera de solvatación, contrario a lo reportado por la química de solución de cationes metálicos (32). Y que de acuerdo a Ohtaki (33) el número de coordinación es $n=6$ para la primera esfera de solvatación en disolución acuosa.

Con 1.3 kcal/mol se encuentra un isómero (**5-II**) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$ donde existen dos moléculas donadoras (D) y una doble aceptora (AA) formando un arreglo de anillo de seis miembros (34) se dice que es un doble puente de hidrógeno. Y estas estructuras son conocidas por ser de mayor estabilidad. Las moléculas de agua D no presentan transferencia de carga importante esto evidenciado por las distancias O-H 0.998 y 0.975 (con y sin enlace a una segunda esfera de solvatación).

Otro isómero de importancia estructural es $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (**5-III**) cuya diferencia energética relativa es de 1.8 kcal/mol . Este es el caso en el que las cinco moléculas de agua se coordinan directamente al centro metálico mediante una estructura similar a la de una bipirámide de base triangular con deformación hacia una esfera, donde los enlaces Fe-O van de 2.100 a 2.1142\AA los ángulos O-Fe-O son 94.1° y 96.3° . Para las cinco moléculas de agua varían los ángulos H-O-H (105.9 - 106.6°) y la constante es la distancia O-H de 0.975\AA .

Estos tres isómeros están contenidos dentro de un intervalo muy pequeño de energía y los tres pueden coexistir en la formación de este compuesto.

Mostrando una brecha energética de 6.6 kcal/mol se obtuvo el isómero **5-IV** del tipo 3+2 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ con dos puentes de hidrógeno sencillos entre dos moléculas tipo D y tipo A distintas. La distancias de enlace Fe-O son 2.043Å para la *neutral* y 1.926-1.942Å para las tipo D. Los ángulos de enlace O-Fe-O de 114.1-131.4°. Los resultados indican una leve transferencia protónica siendo la distancia O-H 1.079Å-1.098Å en las moléculas D y 1.365Å-1.401Å H---OH₂ para las moléculas tipo A.

Se encuentra un isómero del tipo 3+2 a 11.3kcal/mol $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (**5-V**) pero con dos puentes de hidrógeno interaccionando con la misma molécula de agua, esto es entonces, una DD con dos A. Para este caso se observan distancias Fe-O de 1.864 en DD y 2.029 para las moléculas de agua *neutrales*. La molécula de agua DD dona ambos protones a dos moléculas de aguas distintas con diferencias menores en las distancias O-H de 1.058-1.062Å y las moléculasceptoras de 1.443-1.457Å; el ángulo H-O-H para DD es 110.5° y para las tipo A es de 106.6-106.8°.

El aumento de una molécula de agua, **n=6**, nos remite a seis isómeros (Figura 6) donde el estado basal **6-GS** es una estructura de tipo 4+2 con un tetraedro al centro coordinado al Fe²⁺ (Fe-O 1.979-2.080Å) y dos enlaces puente de hidrógeno a dos moléculas de agua distintas, esto es, dos moléculas donantes y dos moléculas aceptores. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Las distancias O-H es 0.975Å para aguas neutrales, mientras que 0.973Å para moléculas A y 1.048Å para los hidrógenos donados en aguas D. Los hidrógenos donados se localizan a 1.480-1.481Å del oxígeno en A. Los ángulos en el tetraedro O-Fe-104.4-122.4° manifestado deformación; el ángulo interno de las aguas

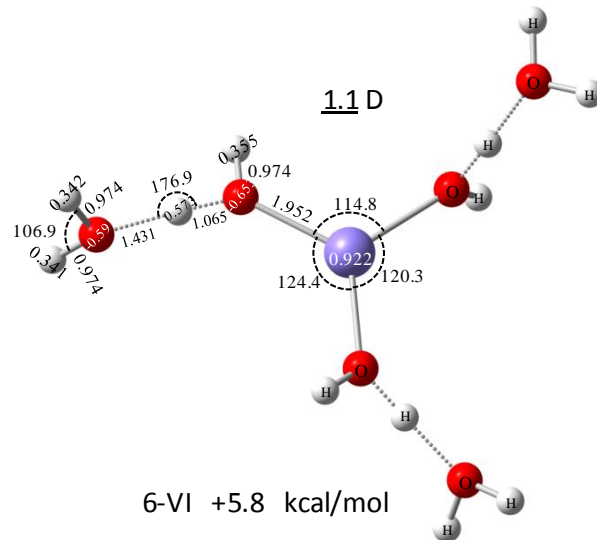
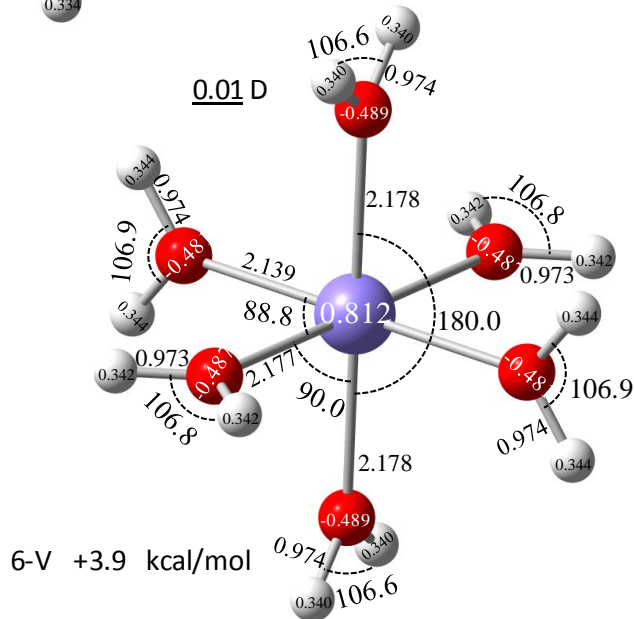
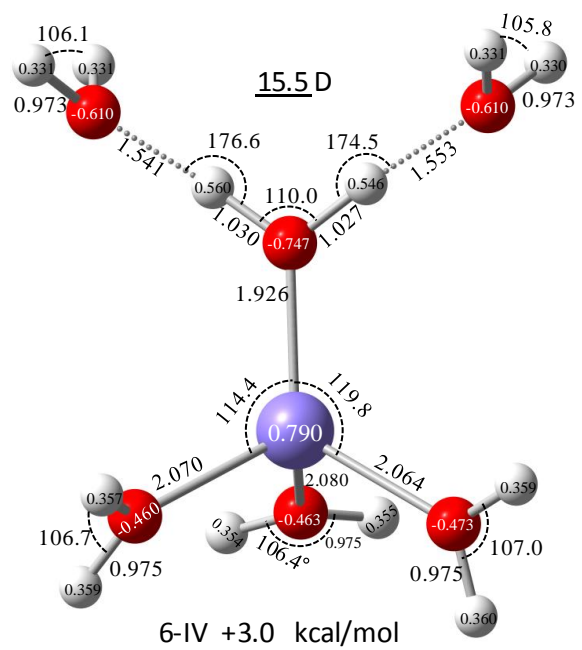
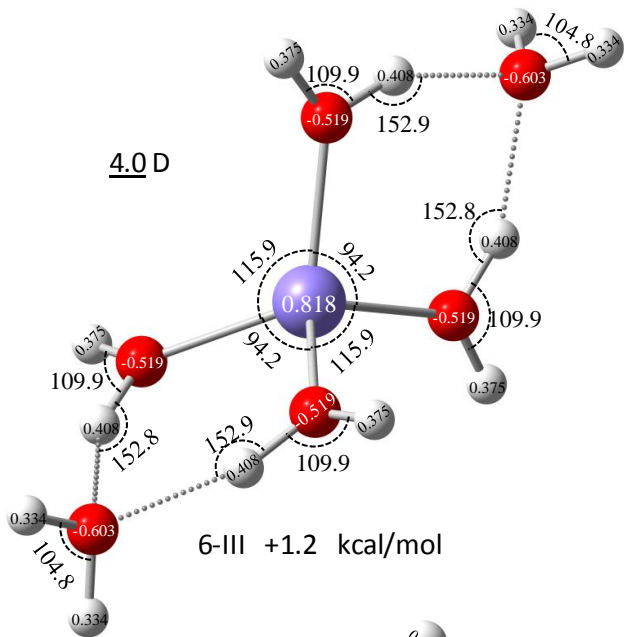
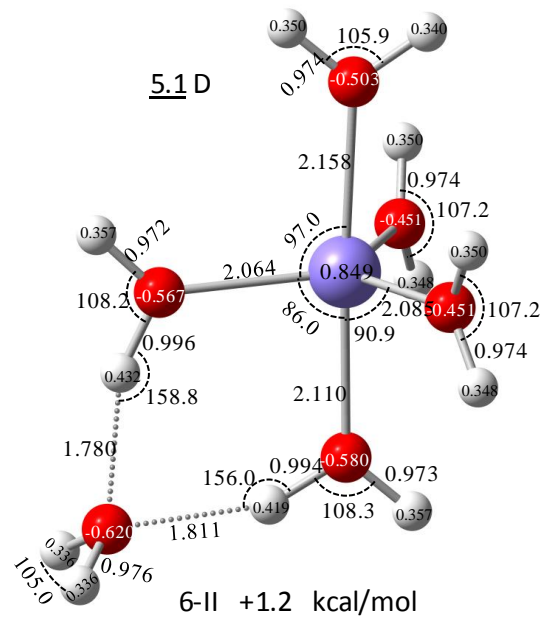
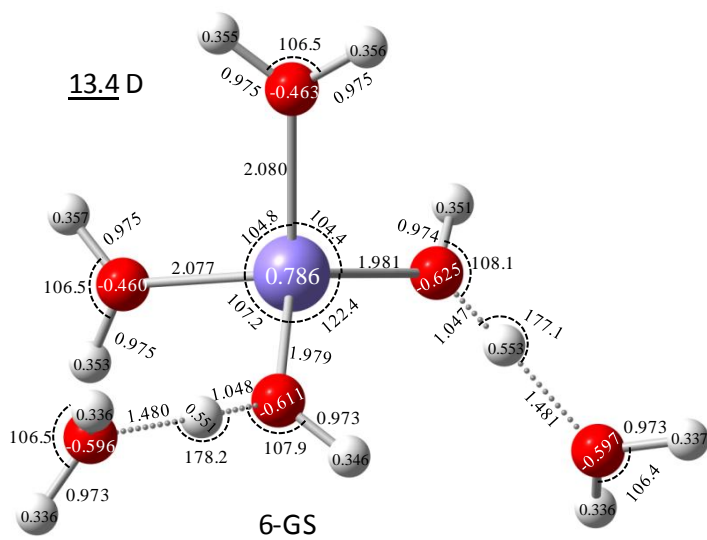


Figura 6 Isomería estructural para seis moléculas de agua [continua página 31]

neutrales (H-O-H) es 106.5° , para moléculas D es $107.9-108.1^\circ$ y para moléculas A $106.4-5^\circ$.

Muy cercanos en energía, a 1.2 kcal/mol con respecto del **6-GS** $n=6$ están dos isómeros: **6-II**. $5+1$ con un anillo de seis miembros y sistema de aguas D-AA-D. **6-III**. $4+2$ con dos anillos perpendiculares de seis miembros donde el Fe^{2+} es miembro de ambos. Se presume que la formación de anillos de seis miembros ayuda a la estabilización de un sistema (28), Al nivel de teoría empleado es un hecho tangible que estos resultados indican la preferencia de formar puentes de hidrógenos fuertes Donado-Aceptor sencillo (29) sobre la formación de anillos de seis miembros donde hay dos donadores (D_2) (35) y un aceptor Doble (AA) en un sistema DD- A_2 de enlace.

A 3.0 kcal/mol se obtuvo el isómero **6-IV** cuya estructura $4+2$ presenta un tetraedro con encogimiento del enlace Fe-O en la molécula de agua DD. El comportamiento energético mostrado en este isómero vislumbra la preferencia de formación del anillo con sistema D_2 -AA (dos donadores y un doble aceptor) que un sistema DD- A_2 (un doble Donador y dos aceptores).

El siguiente isómero **6-V** $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es el ion ferroso hexaacua coordinado presente a casi 4 kcal/mol sobre el estado basal **6-GS**. Esta es una geometría octaédrica de alta simetría evidenciada por su dipolo $0.01D$. Este octaedro muestra distancias 2.17\AA en el cuadrado central con orientaciones alternadas para las moléculas de agua. Y para la distancia axial de 2.14\AA . Los ángulos H-O-H varían minúsculamente de 106.6 a 106.9° . Las distancias aquí mostradas para este isómero indican una excelente concordancia con los resultados de Ohtaki (33) Amira (36) donde reportan distancias de $2.09-2.28\text{\AA}$ y número de coordinación seis. Las distancias Fe-O determinadas experimentalmente por diferentes métodos están en un intervalo de $2.09-2.19\text{\AA}$. La estructura

cristalográfica de $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]$ (37) revela 4 distancias ecuatoriales equivalentes de 2.14 y dos axiales de 2.10Å, Fouqueau (38) y sus grupo han predicho las ecuatoriales en 2.160Å y las axiales en 2.122Å usando PBE/TZ2P. Li (39) y su grupo han predicho alrededor de 2.070 y 2.075 usando LDA/VWN. De acuerdo con ellos, las distancias más cortas, se obtienen en LDA ya que generalmente este método subestima las longitudes de enlace. Además ellos han usado un modelo con dos capas de solvatación y las distancias de enlace son 2.162-2.170Å. Jarecki (40) y su grupo con PCM en vacío han encontrado que las distancia Fe-O son 2.14 y 2.11Å usando B3LYP/6-31G*. A diferencia de los estudios anteriores, en este trabajo se ha encontrado que existen estructuras de más baja energía cambiando el número de coordinación de 6 a 4 (estructura 6-GS y estructura 4-GS).

Un isómero **6-VI** tipo 3+3 a 5.8 kcal/mol cuyo número de coordinación es 3 presenta además tres enlaces puente de hidrógeno de D-A débiles. Dejando ver nuevamente un efecto importante de transferencia de protón mismo que se había observado menguada tras superar la tetra coordinación.

El último isómero (a 6.4 kcal/mol) **6-VII** del tipo 4+2 proviene de un tetraedro (altamente deformado) y moléculas de agua que forma dos anillos (similar a **6-III**) contiguos en la que una molécula de agua tipo DD y el catión forman parte de ambos, así que, se refuerza la idea que no es más estable la formación de varios anillos, en este caso son sistemas tipo D-AA-DD-AA-D ($\text{D}_2\text{AA}_2\text{DD}$) que varios enlaces D-A como es el

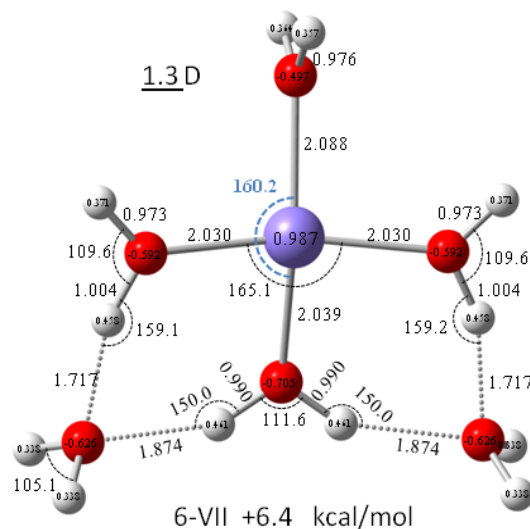


Figura 6 Isomería estructural para seis moléculas de agua [continuación]

caso para el **6-GS**.

En la química de solución se ha propuesto que la esfera de solvatación se satura para los metales de transición con el número de coordinación $n=6$. (3) sin embargo se ha observado en estos resultado que Fe(II) con numero coordinación $n=4$ forma isómeros energéticamente más estables para números mayores de moléculas de agua $N>4$. Asi que siguiente apartado donde se monitorea el patrón de crecimiento de la solvatación del ion parte de la exploración de estructuras propuestas con números de coordinación 4 y 6.



6.2 Crecimiento de la solvatación e isómeros para $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_{4,6}]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $m \leq 1-12$

En esta sección no se puntualizará en los resultados estructurales tan a detalle como en la sección anterior, pero tal información se mantendrá presente en las figuras venideras. Así como en las tabla de los anexos.

Crecimiento de solvatación o patrón de crecimiento se referirá a la manera y estructuras en las que las moléculas de agua van agregándose, para esta sección se describirá en función del número de moléculas tipo D_n y tipo A_n .

La figura 7 muestra los isómeros para siete moléculas de agua; el estado basal **7-GS** tipo 4+3 con anillo D_2 -AA y dos puentes sencillos (D_2 -A₂). De este hecho se verifica que un anillo de seis miembros puede estabilizar al complejo a diferencia del isómero **7-II** (1.3 kcal/mol) donde existen D_3 -A₃, esto es sólo puentes sencillos. Sin embargo existe un isómero con un segundo anillo, mismo que por su formación no profundiza la energía, este es el isómero **7-III** que presenta D_3 , DD y AA₂. El segundo anillo la una molécula DD; afirmando con esto que el crecimiento de la solvatación prefiere evitar moléculas de agua que donen al mismo tiempo sus hidrógenos para formar puentes H.

Para el número de coordinación seis y siete (moléculas de agua), la formación de una anillo es preferible D -AA, isómero **7-VI** que aquel con enlace sencillo de puente de hidrógeno D -A, isómero **7-V** sin embargo la pequeña diferencia entre estos es 0.6 kcal/mol radica primeramente en la rotación de una molécula de agua axial para permitir la formación del anillo.

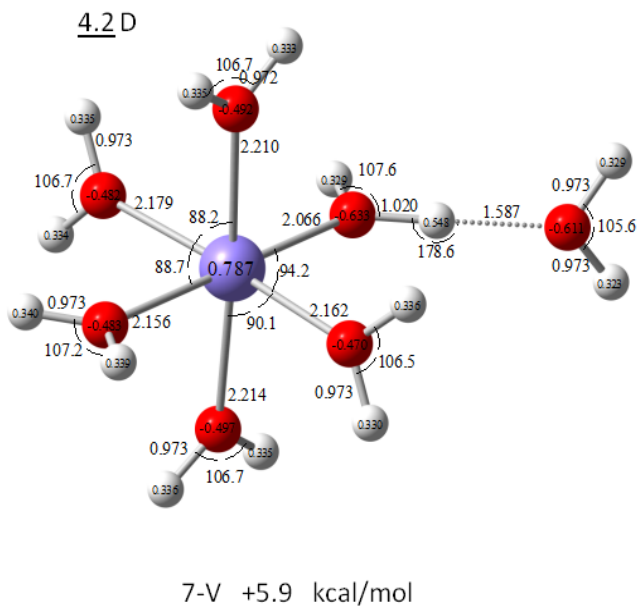
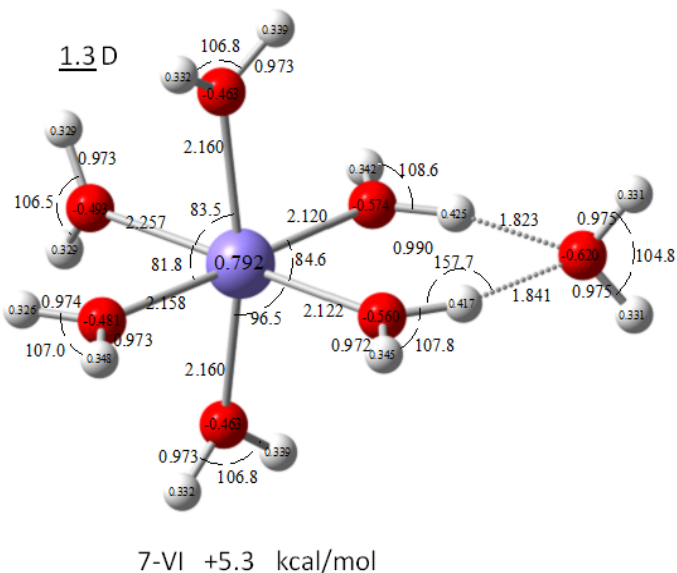
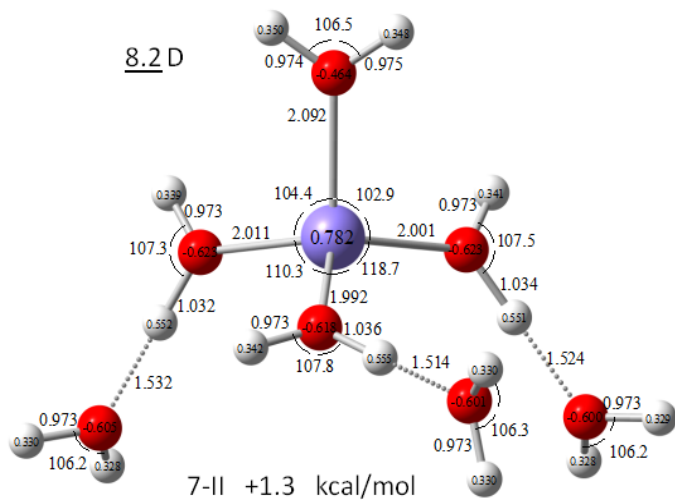
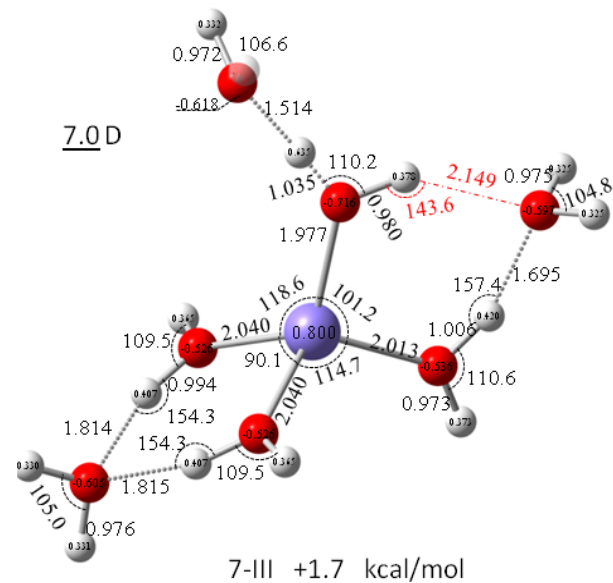
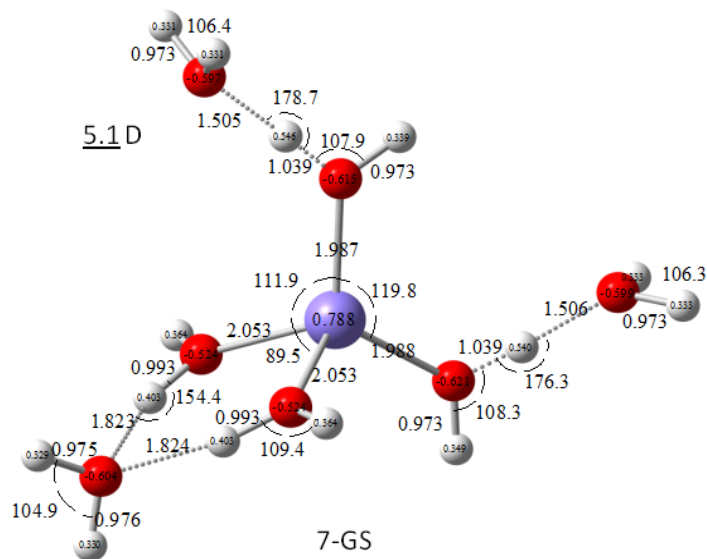
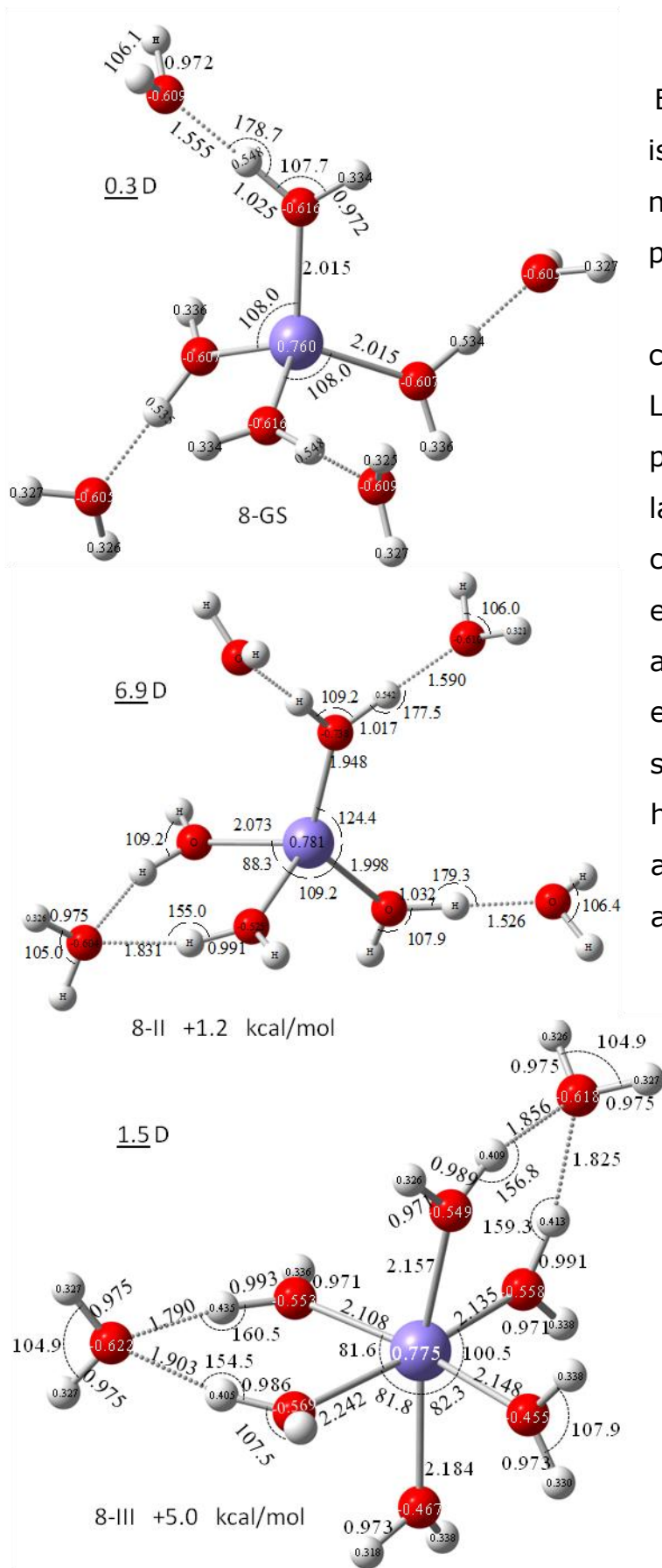


Figura 7 Isomería presente para siete moléculas de agua y Fe^{2+}



En la Figura 8 se muestra los isómeros correspondientes a los números de coordinación 4 y 6 para ocho moléculas de agua.

El estado basal **8-GS** tetra coordinado 4+4 muestra D_4-A_4 . La deformación de un tetraedro perfecto es mínima y se evitan las moléculas de agua tipo DD, caso contrario a **8-II** que sería la evolución de **7-GS**. Revelando así que el patrón de crecimiento en la segunda esfera de solvatación para Fe^{2+} sigue el hecho de preferir moléculas AA y al mismo tiempo evita las DD, así D-A (en el GS) brinda una mejor geometría para la estabilidad del complejo.

Para la coordinación 6 la formación de dos anillos es la de mínima energía pero a 5 kcal/mol con respecto al GS verdadero tetracoordinado. La formación de anillos implica menor distorsión para el octaedro que el tetraedro.

Figura 8 Isómeros para ocho moléculas de agua y los números de coordinación 4 y 8.

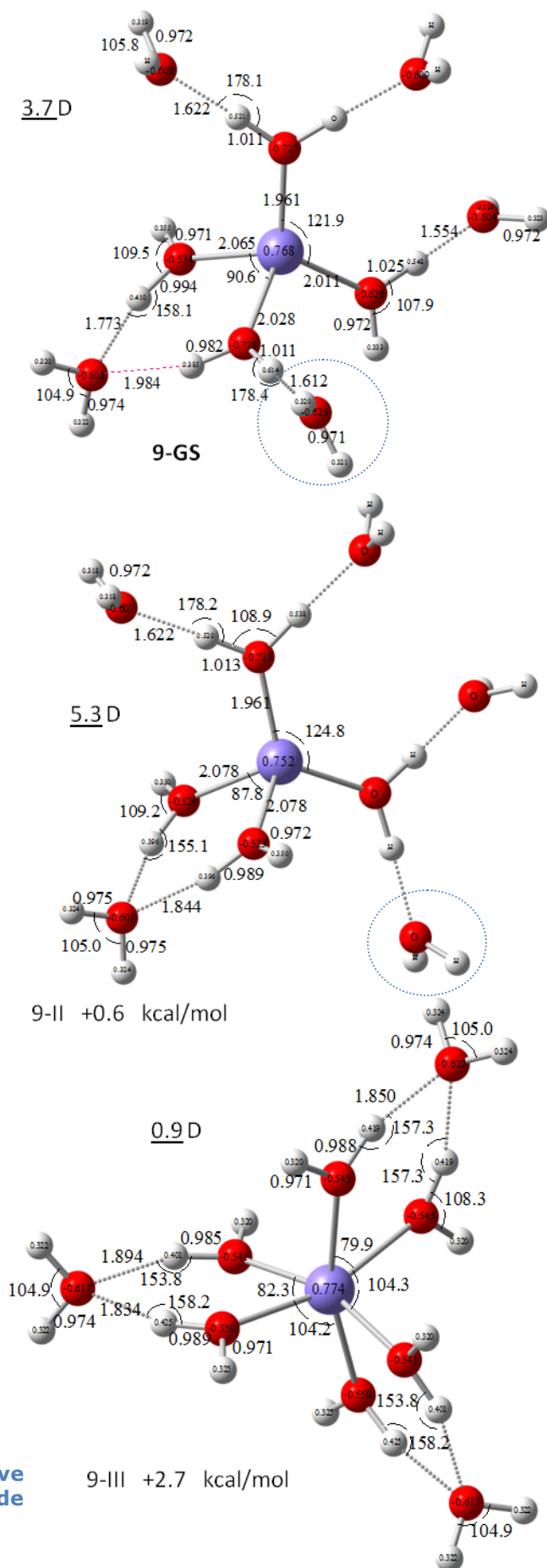
Se muestra en la figura 9 las estructuras de mínima energía para nueve moléculas de agua y los números de coordinación seis y cuatro

Donde el estado basal **9-GS** es de tipo 4+5 con moléculas de agua: A₄, AA D₂ y DD₂. En 0.6 kcal/mol se encuentra **9-II** que presenta el mismo número de tipos de agua de lo que se puede decir que un DD en un anillo decrece ligeramente la energía.

Por otra parte la brecha energética es mínima y se puede suponer un libre movimiento de una de estas moléculas de agua, la que se encuentra en el círculo punteado.

Para el número de coordinación seis, el patrón de crecimiento de la solvatación va de acuerdo al esperado. Esto es, que la adición de una molécula de agua permita la formación de un nuevo anillo y maximizar el número de puentes de hidrógenos y moléculas AA.

Figura 9 Isomería correspondiente a nueve moléculas de agua para los números de coordinación cuatro y seis



El crecimiento del cúmulo de solvatación para 10,11 y 12 moléculas de agua se presenta en la figura 10. Destacan **10-GS**, **12-GS**, **12-II** por tratarse de segundas esferas de solvatación saturadas.

El caso de **12-GS** tiene una distribución de moléculas de agua A_4 , AA_2 , DD_4 donde existen dos anillos. Ésta es una capa saturada justo porque la adición de una molécula de agua (once) implica una tercera esfera de solvatación. Para evitar esta interacción lejana del catión, el isómero **11-GS** rompe uno de estos anillos llevando la configuración de agua a la pérdida de una tipo AA, llevando a la configuración para este isómero a: A_6 , AA, DD_4 . y así evitar también tipos de agua AAD. La siguiente y última posibilidad de saturación es romper el anillo restante y se llegó por ende a **12-GS** que presenta una distribución de moléculas de agua A_8 DD_4 . Para esta estructura cabe resaltar la casi nula deformación que hay en el tetraedro existente en la primera esfera de solvatación de este complejo.

El patrón de crecimiento de solvatación para los complejos que parten de una primera esfera hexacoordinada siguen la premisa de formación de aceptores dobles AA, así que cada adición de moléculas de agua es de este tipo, esto es, la formación de anillos entre la primera y segunda esfera de solvatación es la pauta para el crecimiento de este cúmulo. Al ir de diez hasta doce moléculas de agua se consigue saturar la segunda esfera de solvatación mediante enlace puente de hidrógenos dobles quedando una configuración de moléculas de agua para el isómero **12-II** de AA_6 DD_6 . Así es que esta última estructura es saturada ya que las seis moléculas de octaedro base son dobles donadores y se forman anillos "torciendo" la figura para conservar la máxima relación de AA.

Las estructuras candidato para todos estos isómeros partiendo de enlaces D-A siempre resultaron en D-AA-D nuevamente la formación de anillos.

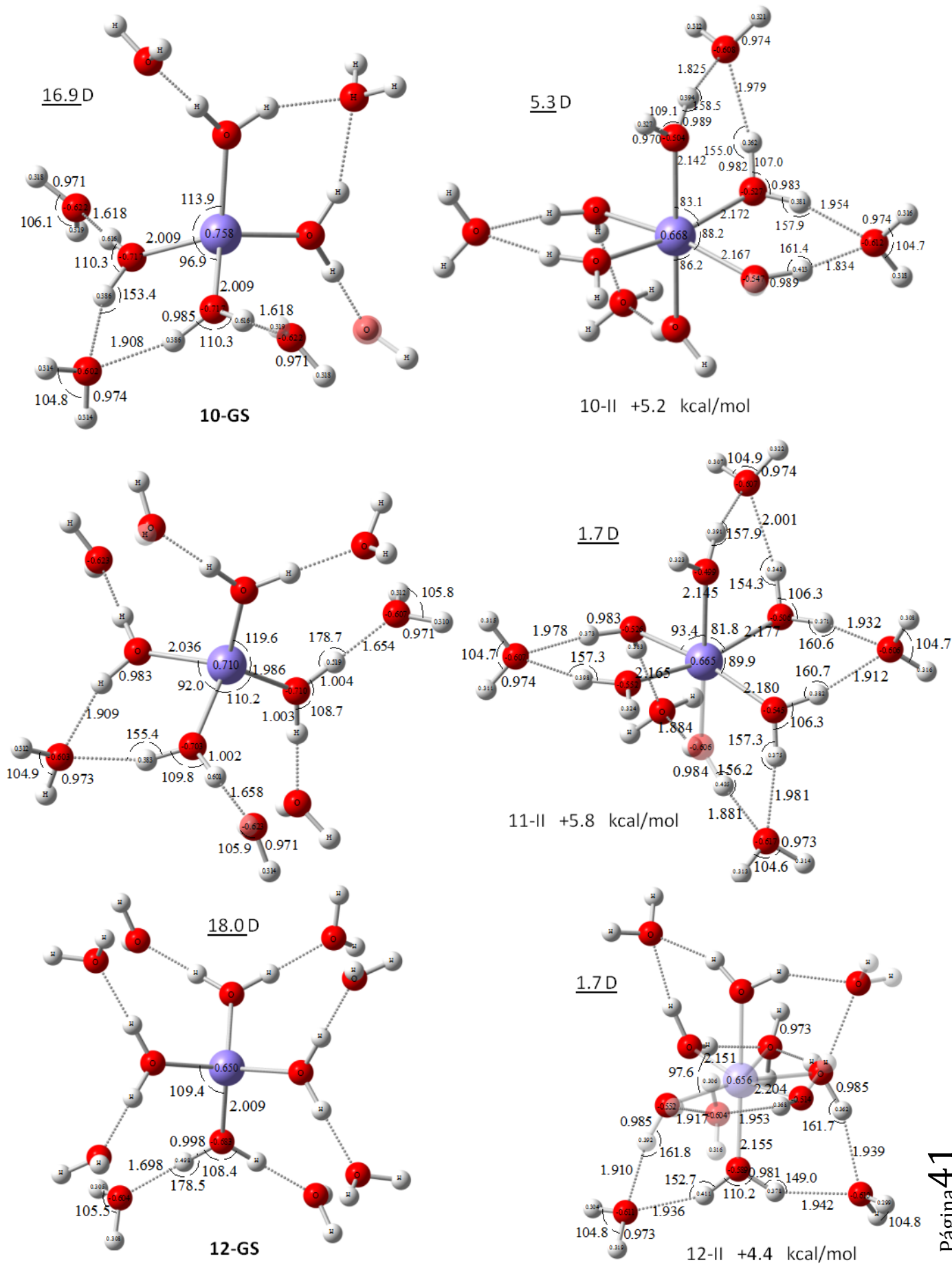


Figura 10 Isómeros tetra y hexa coordinados para Fe^{2+} con 10,11 y 12 moléculas de agua.

Por último se ha propuesto para la segunda esfera de solvatación por Guimarães (30) y Li (39) [bajo PCM (polarizable continuum model y DFT)] que ésta es de 18 moléculas de agua: $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2+}$

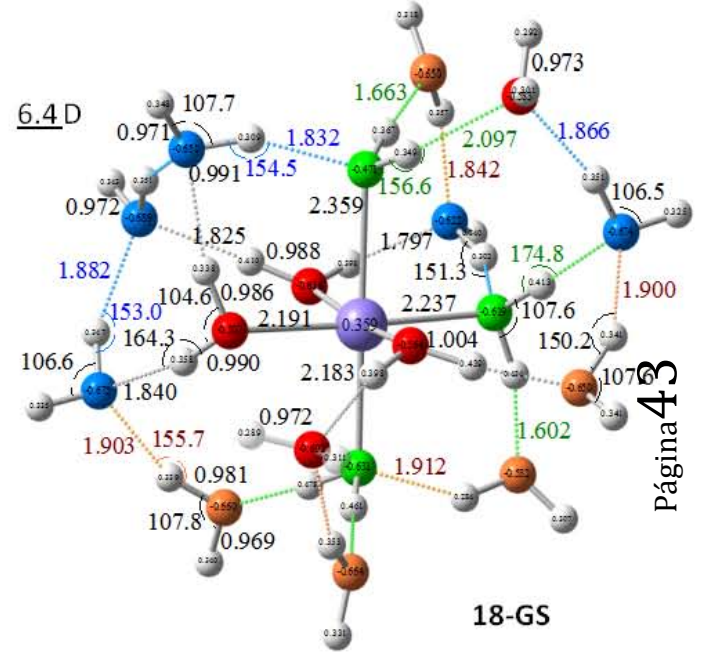
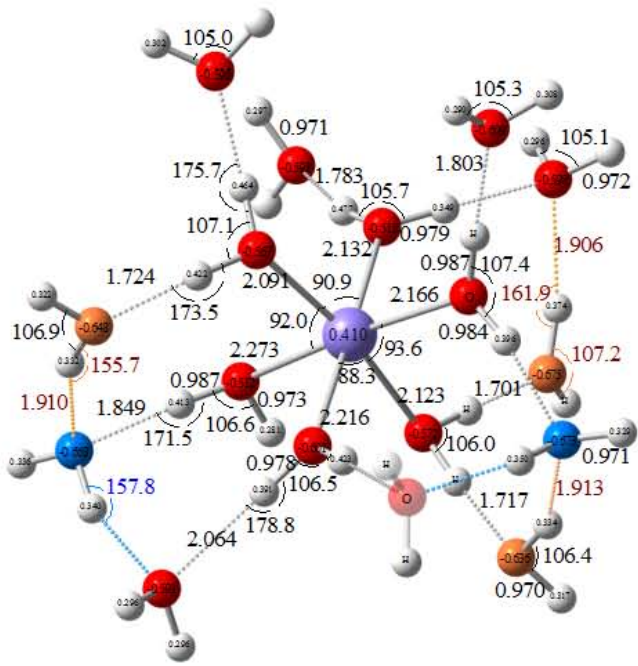
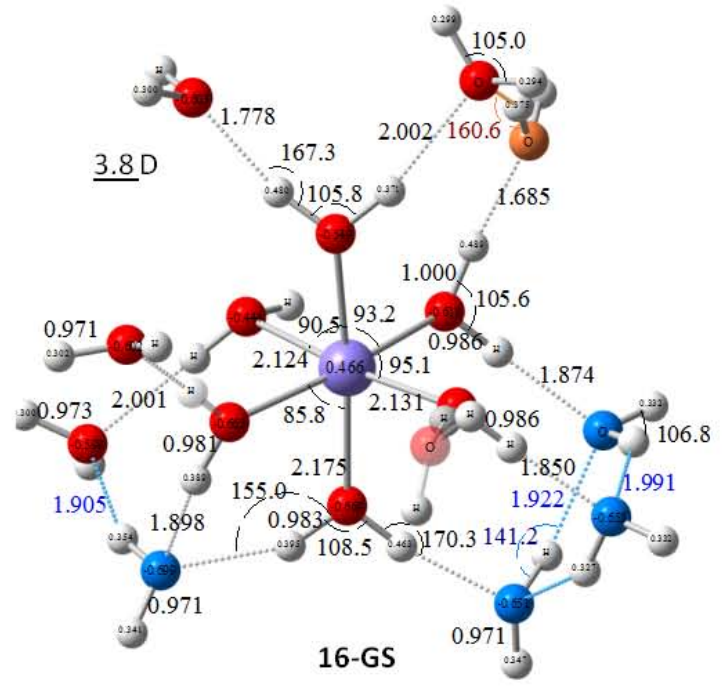
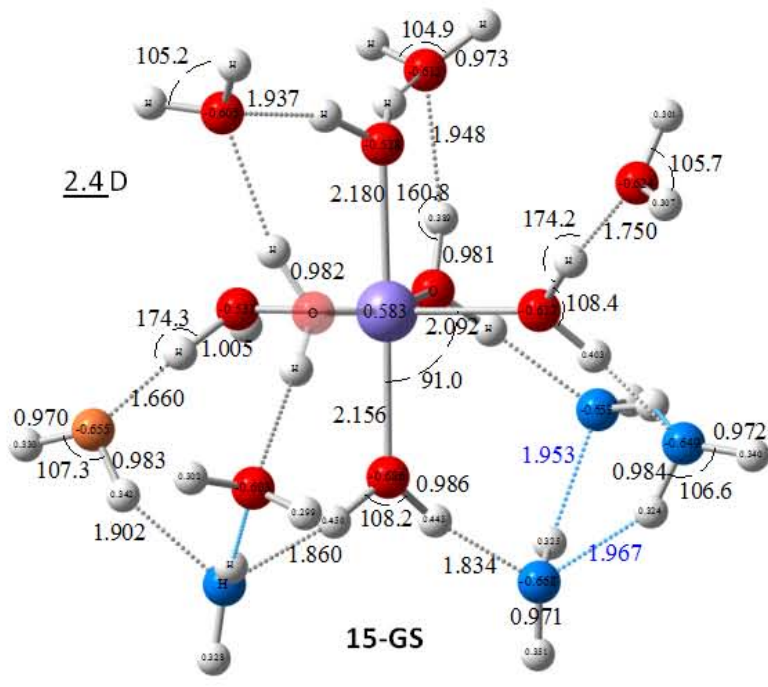
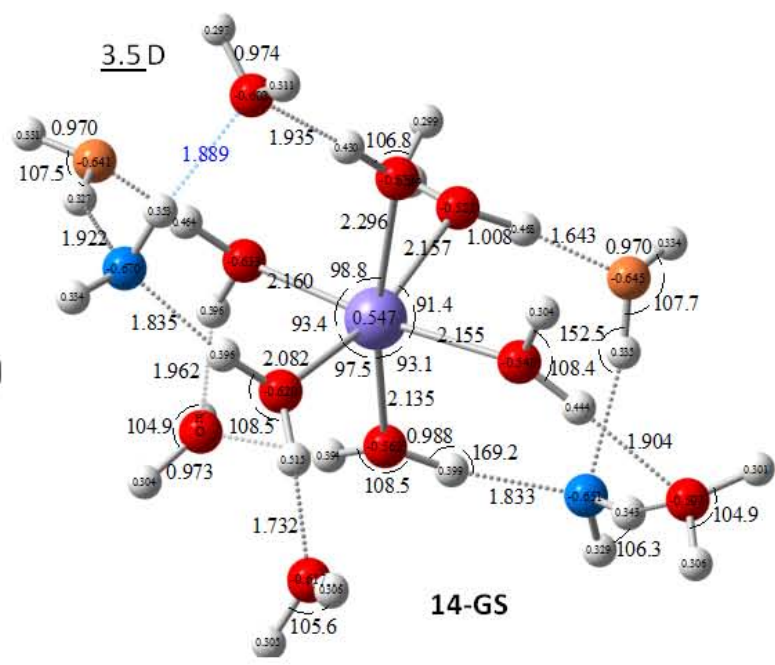
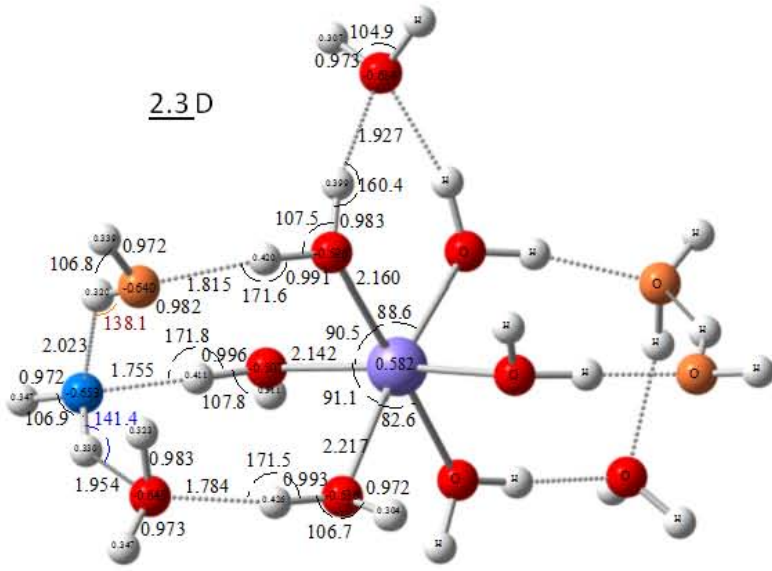
Lo que se observa para esta crecimiento es un patrón muy complejo que da pie a una red de puentes de hidrógeno (35) (41) tan complicada que el seguimiento del mismo experimentalmente es virtualmente imposible. El estudio teórico brinda la ventaja de poder hacerlo, sin embargo la posibilidad tan extensa de modelar diferentes isómeros con diferentes posiciones de las aguas es abrumadora. Por lo que se ha optado por mostrar la de menor energía y vislumbrar por ende el proceso de solvatación alrededor de este catión.

En La Figura 11 se presentan las estructuras obtenidas tras el cálculo computacional, para hacer la descripción de éste se ha optado por colorear las moléculas de agua tipo AD naranja, AAD-azul y ADD verde.

Al ir de 13 a 18 moléculas de agua, no se distingue un patrón definido de crecimiento de este cúmulo. Lo que cabe resaltar es la aparición de moléculas AAD y ADD que no se presentaban en $N < 12$. Este hecho revela una red compleja de puentes de hidrógeno. Esta misma red es responsable de la formación de un anillo excepcional de ocho miembros (**13-GS-18-GS**) donde se puede hablar inclusive de una interacción en la tercera capa de solvatación vista desde un extremo pero de la segunda desde el otro. Es por ello que se incluye ahora una guía de colores para ayudar a la identificación de estas interacciones múltiples en la figura siguiente. Sobresale entonces **15-GS** donde existe una red de ocho miembros en la que el catión metálico no forma parte.

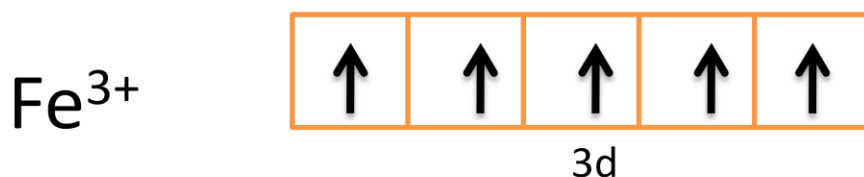
Al llegar a 18-GS existen múltiples anillos concatenados de 8 y 6 miembros y cabe notar que esta red compleja asegura que no se ha saturado esta segunda esfera de solvatación como se ha propuesto.

Figura 11- Siguiete Página- Estructuras para $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_{13-18}]^{2+}$
En azul moléculas AAD, naranja AD, Verde ADD



6.3 Estudio de la solvatación, primera y segunda esfera: $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}(\text{H}_2\text{O})_m$ $n \leq 6$, $m \leq 12$

Este estudio permite conocer la forma de solvatación para el catión Fe^{3+} . La configuración electrónica correspondiente es Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^5$ del siguiente esquema se concluye que $M=6$. Otras multiplicidades resultaron de cálculos no convergentes y fallido.



Este catión presentó gran dificultad para *converger* muchos de los isómeros propuestos, inclusive para $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$ no se pudo lograr algún resultado satisfactorio, por lo que se optó por simularle en coordinación con dos átomos de argón ($\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}_2)^{3+}$) conociendo la técnica experimental de producción de $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_{1,2}$ (42), y de esta forma se ha logrado la convergencia del cálculo ya que el déficit electrónico en el catión es sopesado por la alta densidad electrónica del argón.

Para Fe^{3+} **I**, $\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_2^{3+}$ se obtiene una geometría plana donde $\text{Fe}-\text{O}$ es 1.962\AA , $\text{O}-\text{H}$ 1.013\AA , $\text{Fe}-\text{Ar}$ 1.356\AA , ángulo $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 106.5° y ángulo $\text{Ar}-\text{Fe}-\text{Ar}$ de 113.4° y dipolo igual 2.3D . Se hace notar la perturbación del catión trivalente sobre la molécula de agua por la elongación de distancias $\text{O}-\text{H}$ y modificación del ángulo $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ respecto a la molécula de agua (ver figura 12).

Se dejará de lado los parámetros estructurales para la tabla anexo II volcando la atención al *crecimiento* de la solvatación a lo largo de ir de una molécula de agua hasta dieciocho. En lo referente a la figura 12 se pone en manifiesto la preferencia de formar enlaces coordinados de moléculas de agua sobre el catión Fe^{3+} que a la formación de isómeros tipo $m+n$ como para el caso Fe^{2+} . Se obtuvieron cálculos defectuosos e

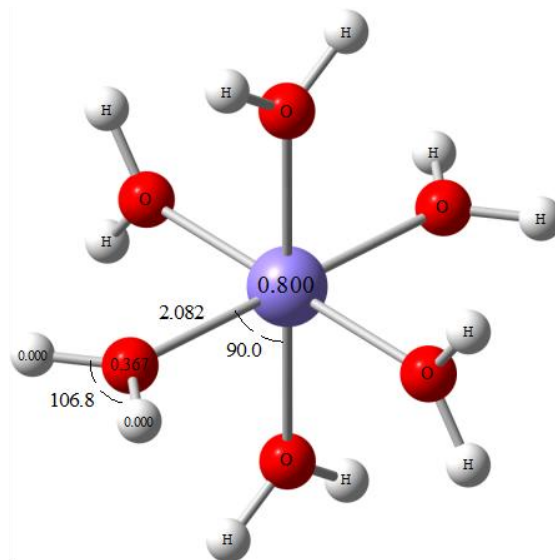
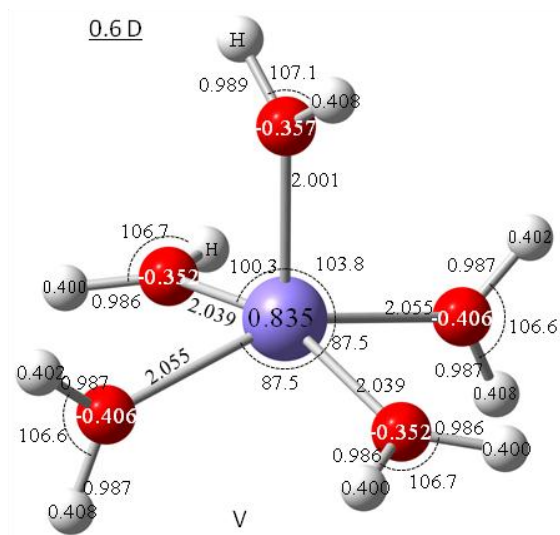
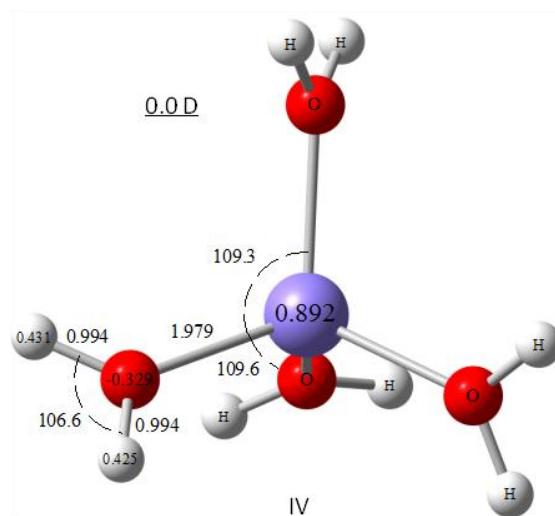
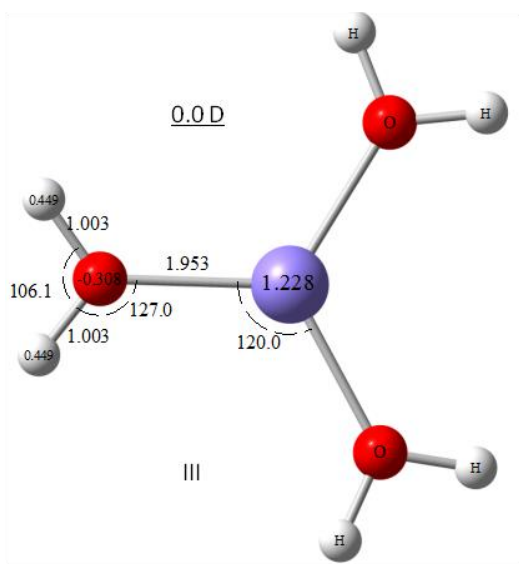
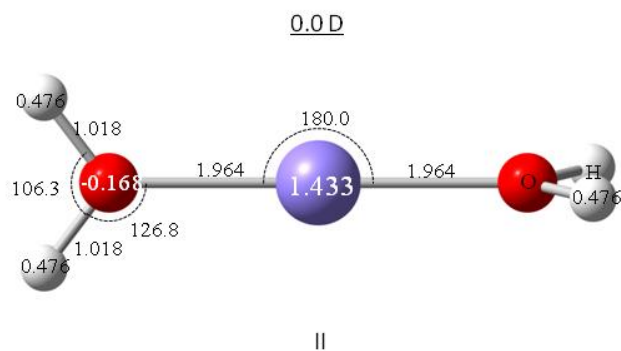
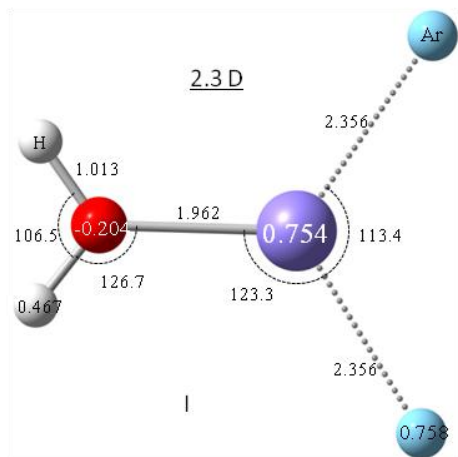
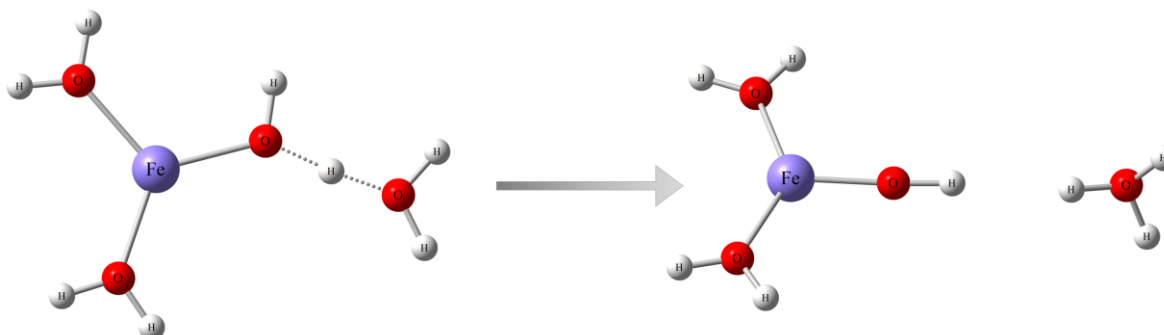


Figura 12 Geometrías optimizadas para $\text{Fe}[\text{H}_2\text{OAr}_2]^{3+}$ y $\text{Fe}[\text{H}_2\text{O}_{2-6}]^{3+}$

imposibles de optimizar mostrando una transferencia protónica total de la molécula de agua D a la molécula de agua A para Fe^{3+} . Este hecho completamente conforme a la naturaleza ácida de la química en solución para los cationes trivalentes (43).



La saturación de Fe^{3+} se consigue con seis moléculas de agua (Figura 12), siendo este el ion hexaagua férrico, mismo que ha sido estudiado por Amira (36) a nivel de *Dinámica Molecular* (MD), por Weare (44) a nivel DTF-BPE96-pVDZ. Las distancias de enlace Fe-O que estos dos grupos informan van de 1.96\AA a 2.11\AA . En esta investigación se encuentra que tal distancia de enlace Fe-O es de 2.082\AA mientras que la información experimental recopilada y reportada por Ohtaki y Radnai es también afín a estructuras octaédricas en un intervalo de $2.01\text{-}2.10\text{\AA}$ (33).

Al pasar a siete moléculas de agua se presenta una segunda esfera de solvatación (6+1) como se muestra en la Figura 13 donde la adición de esta séptima molécula de agua se da por un puente de hidrógeno fuerte (dado el ángulo O-H-OH₂: 177.7°) con una marcada transferencia de protón cuya distancia O-H en D de 1.1535\AA y para el puente de hidrógeno (H---OH₂) 1.508\AA para la estructura **VII**.

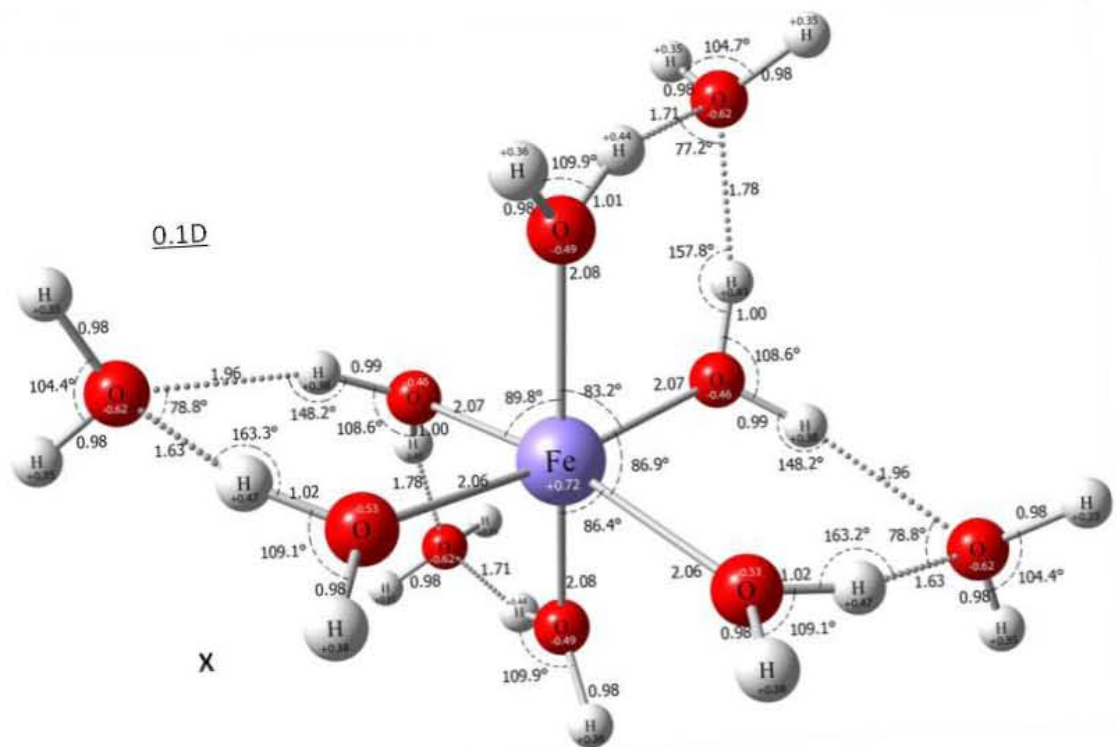
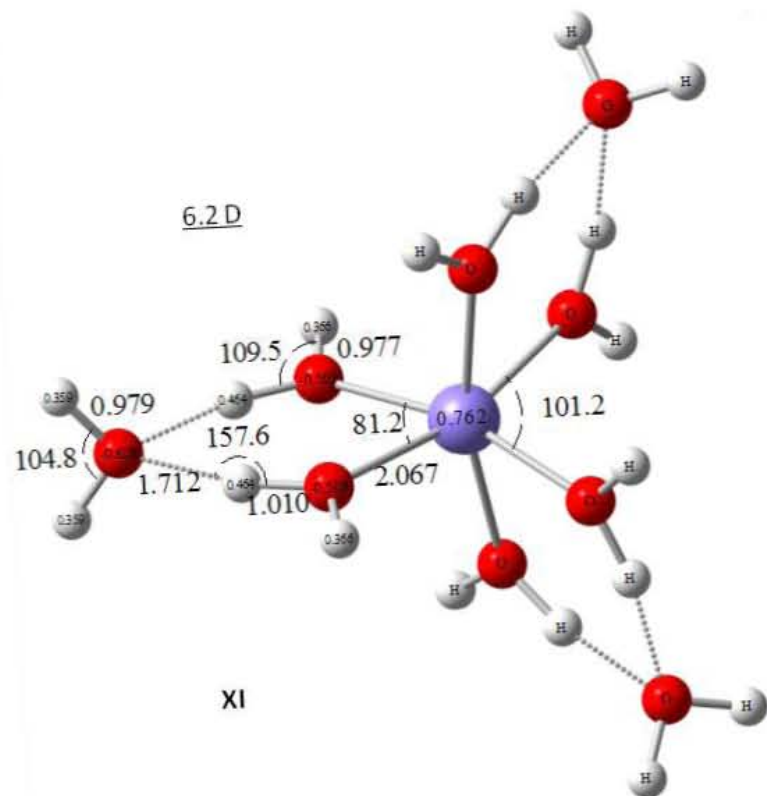
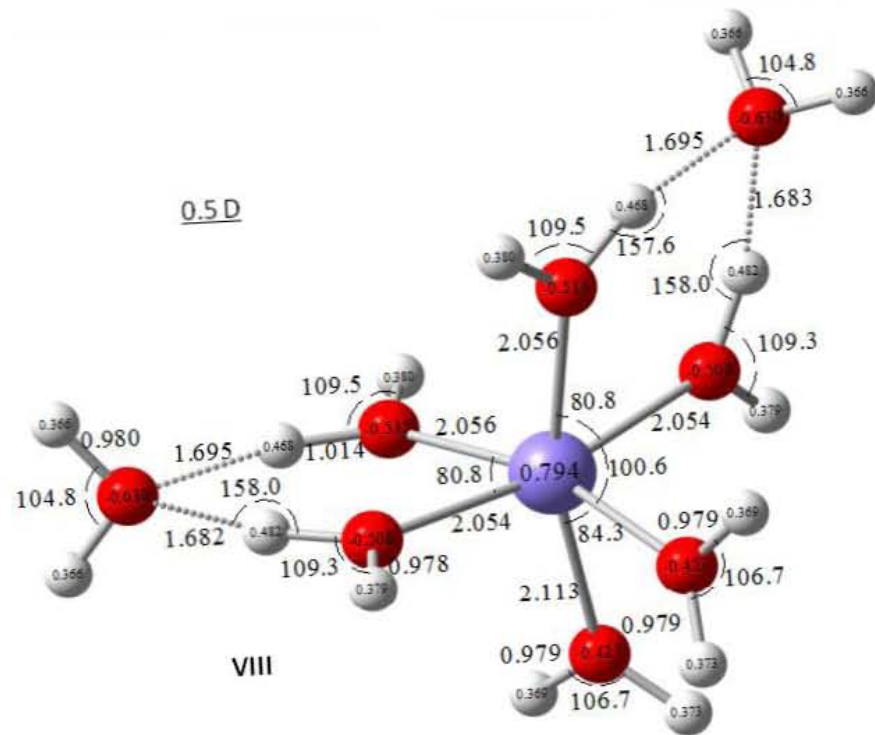
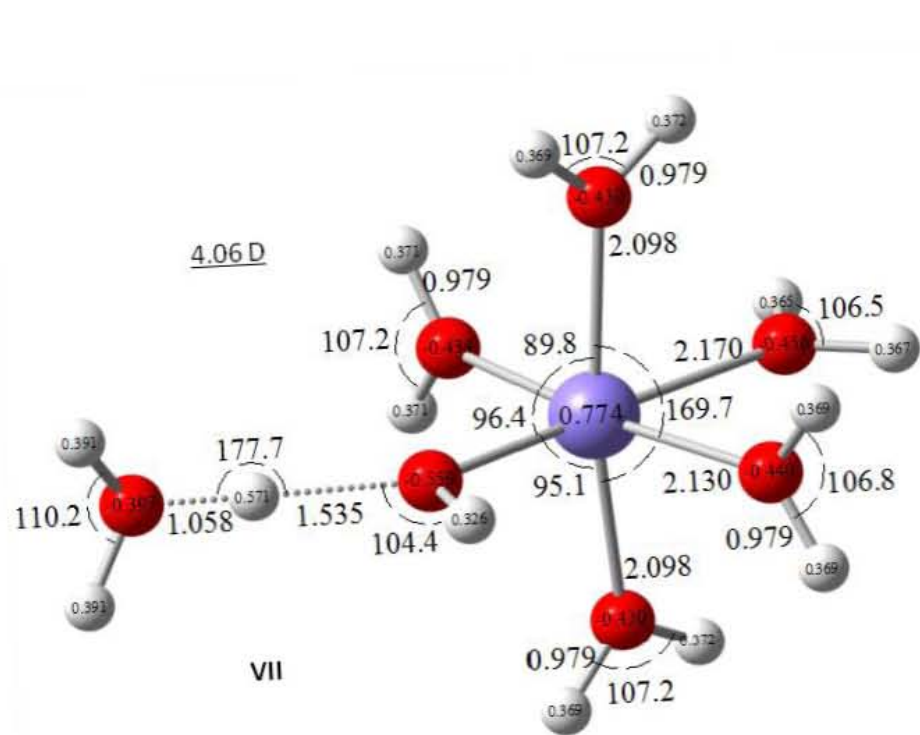
La adición consecutiva de una y dos moléculas de agua a la segunda esfera de solvatación nos genera **VIII** (6+2) y **IX** (6+3) donde se observa que las estructuras optimizadas muestran, a diferencia de **VII**, estabilización de puentes de hidrógenos mediante anillos, esto es con dobles aceptores AA de protón para tener sistemas de D-AA-D.

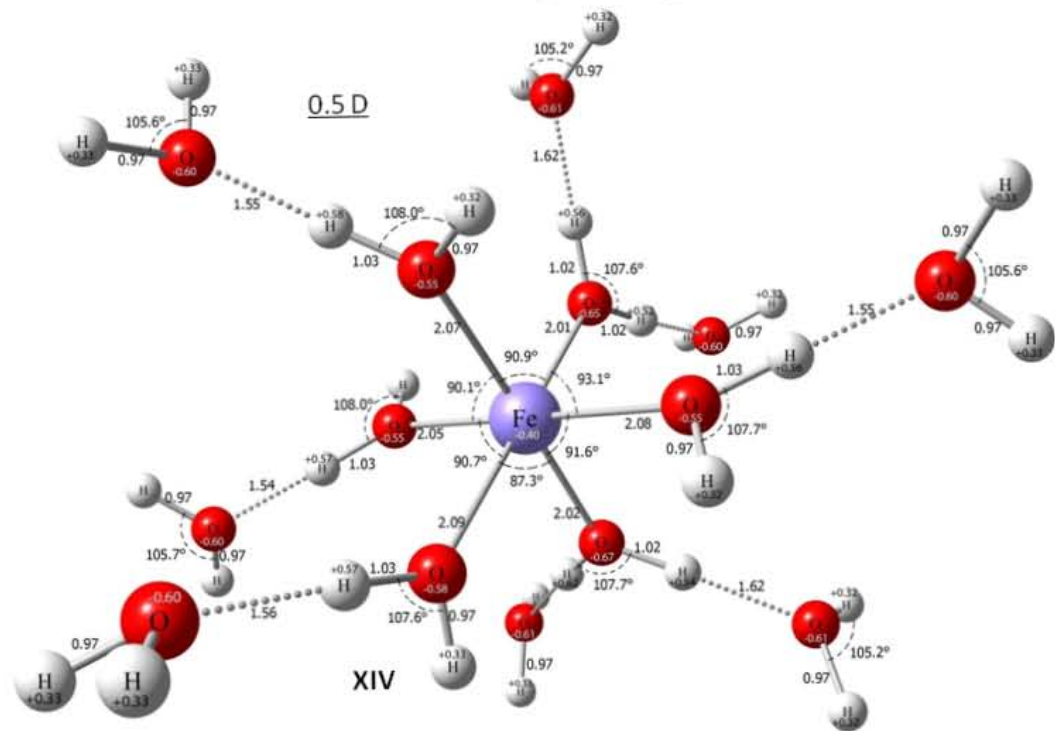
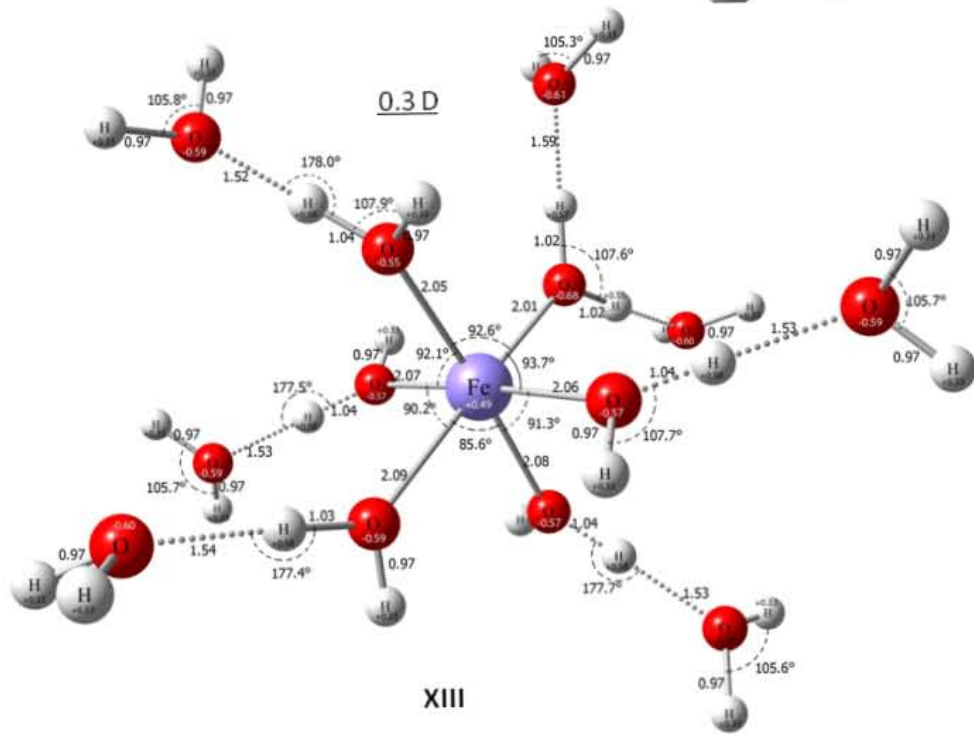
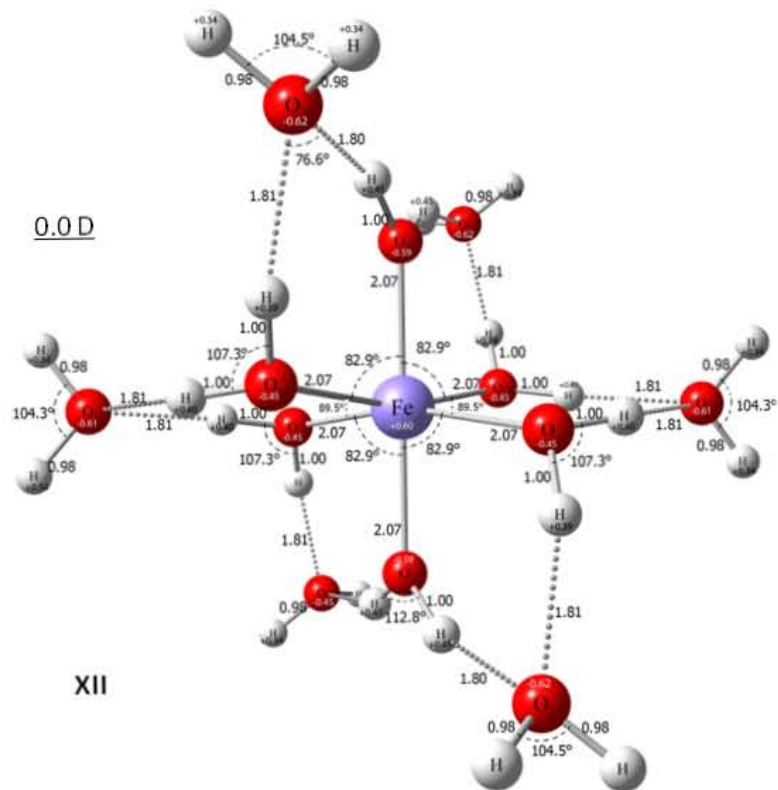
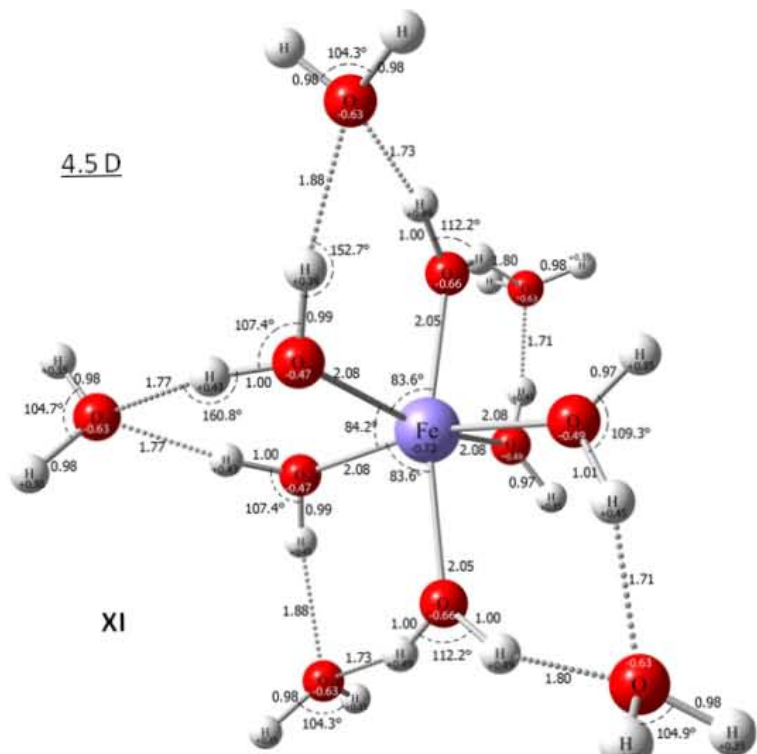
El patrón de crecimiento del cúmulo para este catión trivalente a la segunda esfera de solvatación sigue una formación de estructuras de anillos de seis miembros hasta llegar a un total de doce moléculas de agua, seis en la primera esfera y seis en la segunda donde se considera la saturación de la segunda esfera de solvatación **XII** con una configuración en el tipo de moléculas de agua tipo AA₆ D₆.

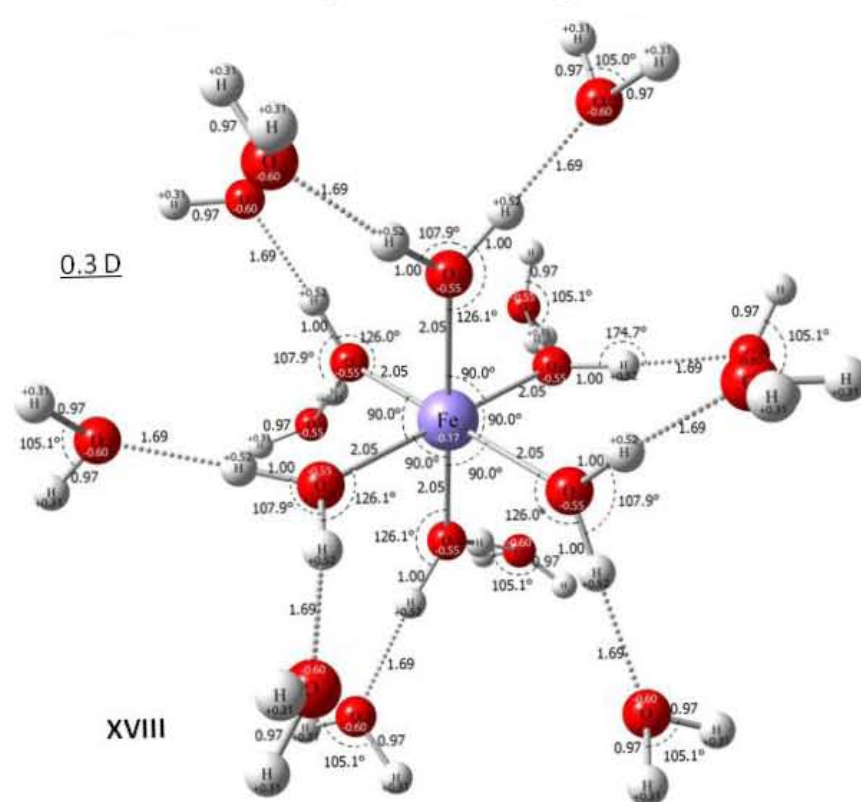
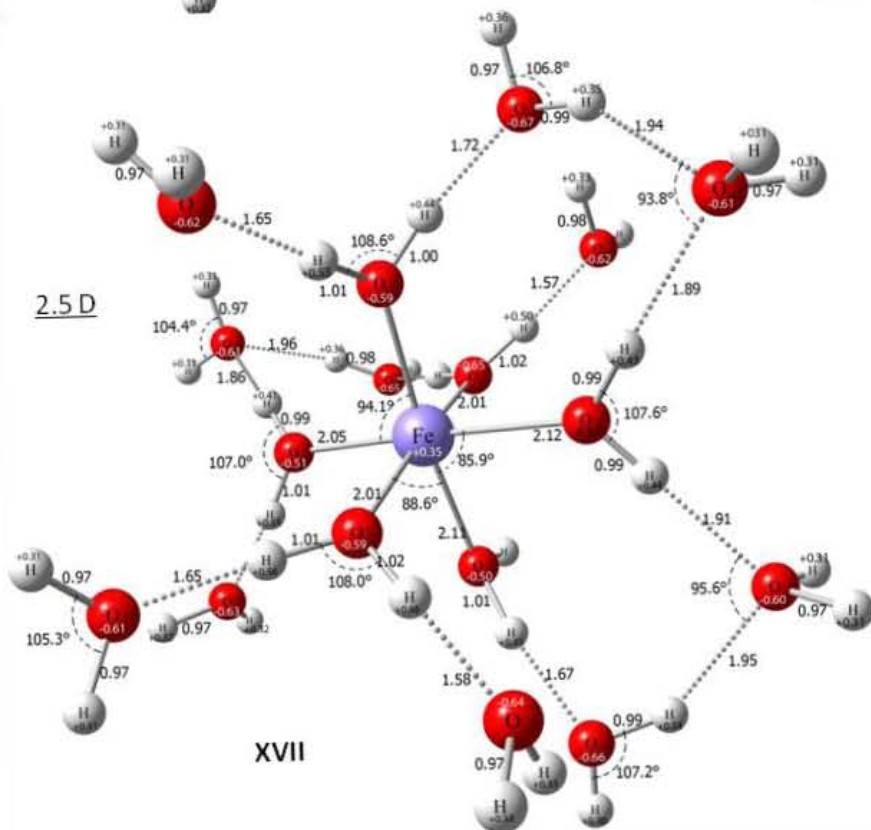
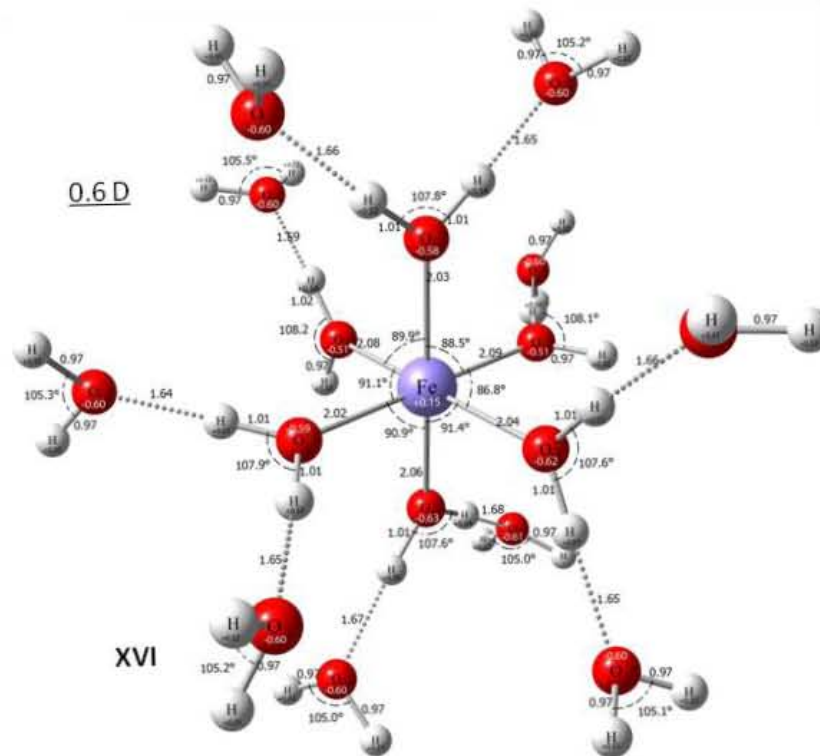
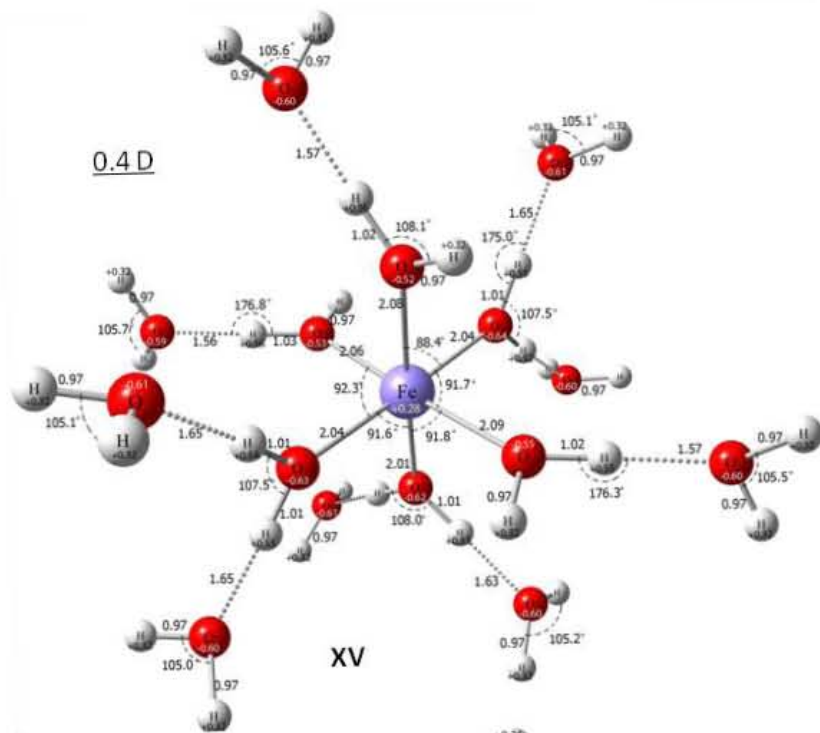
Sin embargo para 13 moléculas de agua y hasta 18 (estructuras **XIII-XVIII**) la optimización de las estructuras para los complejos presentadas convergieron en geometrías carentes de redes complejas que intervinieran anillos de ocho miembros o terceras esferas de solvatación, maximizando la posibilidad de moléculas tipo A y tipo DD, excepto para **XVII** donde se establecen dos anillos de ocho miembros y la formación de moléculas tipo AD.

Así pues, el catión Fe³⁺ muestra mediante las estructuras XI-XVIII un patrón de crecimiento del cúmulo de la solvatación completamente diferente a la red compleja de anillos de ocho miembros que Fe²⁺.

Se ha observado por estudios teóricos de otros cationes trivalentes Cr³⁺ y Al³⁺ en esferas de solvatación (44) (36), un patrón de crecimiento similar al encontrado en este estudio.









6.3 Energías de Unión y Transferencia de Carga para los GS.

Las energías de unión D_0 para los complejos $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_N]^{2+,3+}$ incluyendo las correcciones ZPE (zero point energy, energías de punto cero, por sus siglas en inglés) se muestran en la tabla 2. Cabe mencionar que en este apartado se han considerado solamente al estado basal de cada tamaño de cúmulo (GS); por ejemplo con $N=4$ se tuvieron los isómeros **4-GS**, **4-II**, **4-III**, (página 23, figura 4) entonces sólo participa **4-GS** en este apartado.

Esta energía de unión puede interpretarse como la energía de formación del complejo para el estado basal (GS) y fue calculada mediante:

$$D_0 = E_T[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_N^{2+,3+}] - [E_T(\text{Fe}^{2+,3+}) + E_T N(\text{H}_2\text{O})]$$

Donde:

D_0 es la energía de unión, $E_T [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_N^{2+,3+}]$ es la energía total del complejo, $E_T (\text{Fe}^{2+,3+})$ es la energía total de los iones Fe(II) y Fe(III) , $E_T N(\text{H}_2\text{O})$ es la suma de las energías totales de las "N" moléculas de agua que integran al complejo ($N=n+m$). Para el caso **I Fe-[(H₂O)Ar₂]³⁺** se considera la contribución energética que implica N -Argón. También se informa de la energía de disociación (ED) como la pérdida de la última molécula de agua:

$$ED = E_T[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_N^{2+,3+}] - E_T[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{N-1}^{2+,3+}]$$

Dichas energías de unión se presentan en la tabla 2 y gráfico 1. Estas son energías de unión por ligante, es decir, por molécula de agua.

Se habla de transferencia de carga (Tc) al cambio de la carga original para cada catión (2+ o 3+) y la carga Mülliken en el catión tras la optimización de la geometría de los estados basales para los diferentes tamaños de cúmulo.

Los datos energéticos que se condensan en este apartado son imprescindibles para la comprensión del proceso de solvatación. El gráfico 1 comprende dos secciones, una para cada catión, pero la interpretación va en el mismo sentido para ambos cationes. Este gráfico además cuenta con dos escalas para su interpretación, una energética del lado izquierdo y la otra del lado derecho es una escala para los valores de carga.

Se observa primeramente en este gráfico 1 una disminución de la energía de unión por molécula de agua (D_0) conforme aumenta el tamaño del cúmulo, lo cual es un indicador de la estabilidad a lo largo del crecimiento del patrón de solvatación. También se puede interpretar que las moléculas subsecuentes de agua se van enlazando al cúmulo cada vez con menor energía. Esta segunda interpretación se confirma a su vez con la energía de disociación (ED) cuya tendencia en el gráfico es también decreciente.

Ahora bien esto se relaciona con el incremento de transferencia de carga desde las moléculas de agua al centro iónico metálico; así al ir creciendo el cúmulo se reduce la atracción metal ligante. El oxígeno transfiere densidad electrónica al catión metálico, mientras más moléculas de agua se encorren alrededor, esta transferencia se distribuye ya que hay más oxígenos que puedan interactuar con el ion para brindarle carga.

Es notorio en el gráfico 1 para la sección de Fe^{3+} que el complejo formado con el gas noble causa alteración a la tendencia (**I-Ar**), sin embargo las tendencias se mantienen, y es más la transferencia de este complejo es similar a la de **IX**, esto es que la densidad electrónica de los átomos de argón si interactúa con el hierro trivalente.

Tabla 2 D₀: Energías de Unión (D₀) por molécula de agua en kcal/mol ED: Energías de Disociación (kcal/mol) C_{Fe} Carga de Mulliken sobre Ion (e) y TC, transferencia de carga (e)

Estructura	D₀	ED	C_{Fe}	TC	
[Fe-(H₂O)_n]²⁺	I-GS	97.34	97.34	1.501	0.499
	2-GS	86.87	76.39	1.134	0.866
	3-GS	74.56	49.95	1.021	0.979
	4-GS	66.33	41.62	0.836	1.164
	5-GS	58.19	25.67	0.814	1.186
	6-GS	52.33	22.98	0.786	1.214
	7-GS	52.33	21.14	0.788	1.212
	8-GS	47.87	18.15	0.760	1.240
	9-GS	44.15	15.06	0.768	1.232
	10-GS	38.37	15.41	0.758	1.242
	11-GS	36.05	12.84	0.710	1.290
	12-GS	33.92	10.48	0.650	1.350
	13-GS	31.89	7.54	0.582	1.418
	14-GS	30.40	11.03	0.547	1.453
	15-GS	29.11	11.03	0.583	1.417
	16-GS	27.72	6.95	0.466	1.534
	17-GS	26.46	6.25	0.410	1.590
	18-GS	25.65	11.92	0.359	1.641
Estructura	D₀	ED	C_{Fe}	TC	
[Fe-(H₂O)_n]³⁺	I-Ar ₂	364.84	364.84	0.75	2.25
	II	194.77	24.69	1.43	1.57
	III	164.11	102.80	1.23	1.77
	IV	142.73	78.57	0.89	2.11
	V	124.13	49.76	0.84	2.17
	VI	110.70	43.52	0.80	2.20
	VII	100.75	41.04	0.77	2.23
	VIII	91.64	27.90	0.79	2.21
	IX	85.06	32.44	0.76	2.24
	X	78.65	20.96	0.72	2.28
	XI	73.93	26.73	0.72	2.28
	XII	69.38	19.32	0.60	2.40
	XIII	65.84	23.39	0.49	2.51
	XIV	62.36	17.05	0.40	2.60
	XV	59.24	15.65	0.28	2.72
	XVI	56.48	14.96	0.15	2.85
	XVII	53.83	11.55	0.35	2.65
	XVIII	51.67	14.93	-0.17	3.17

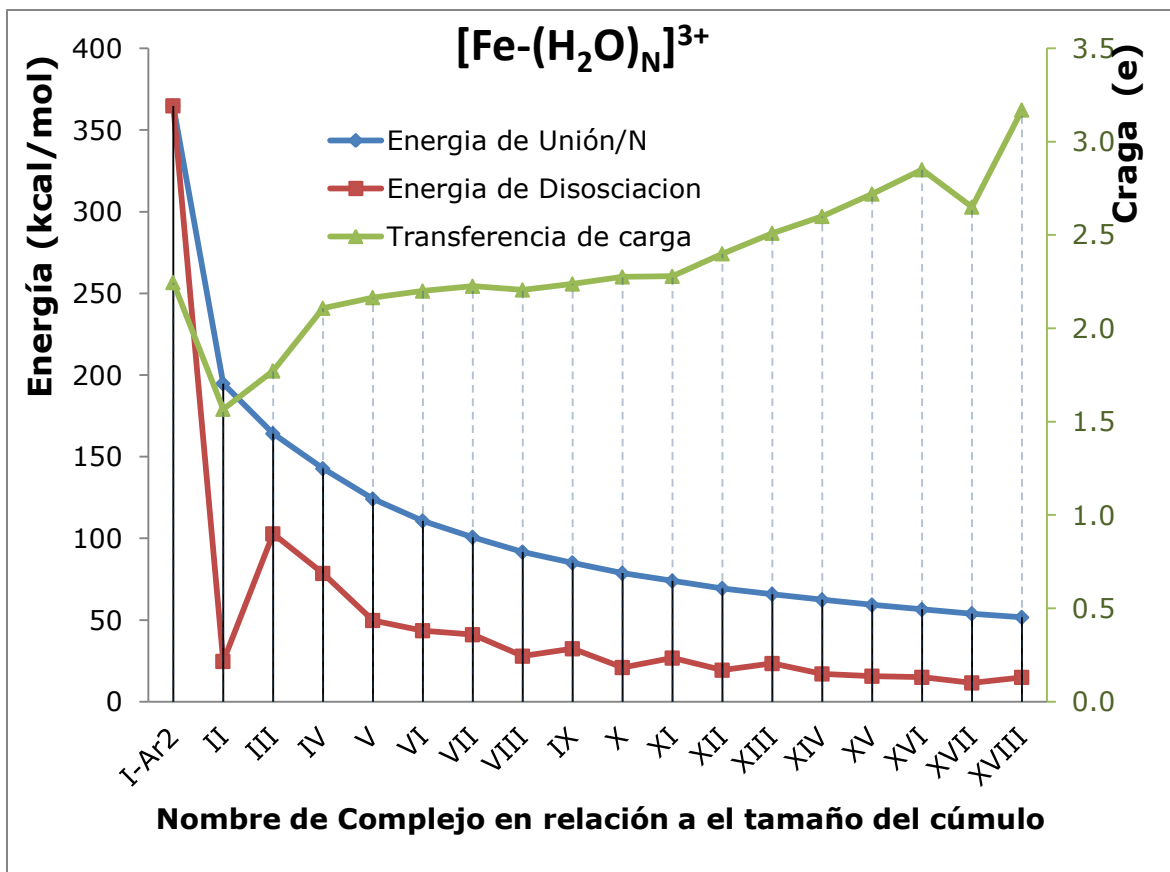
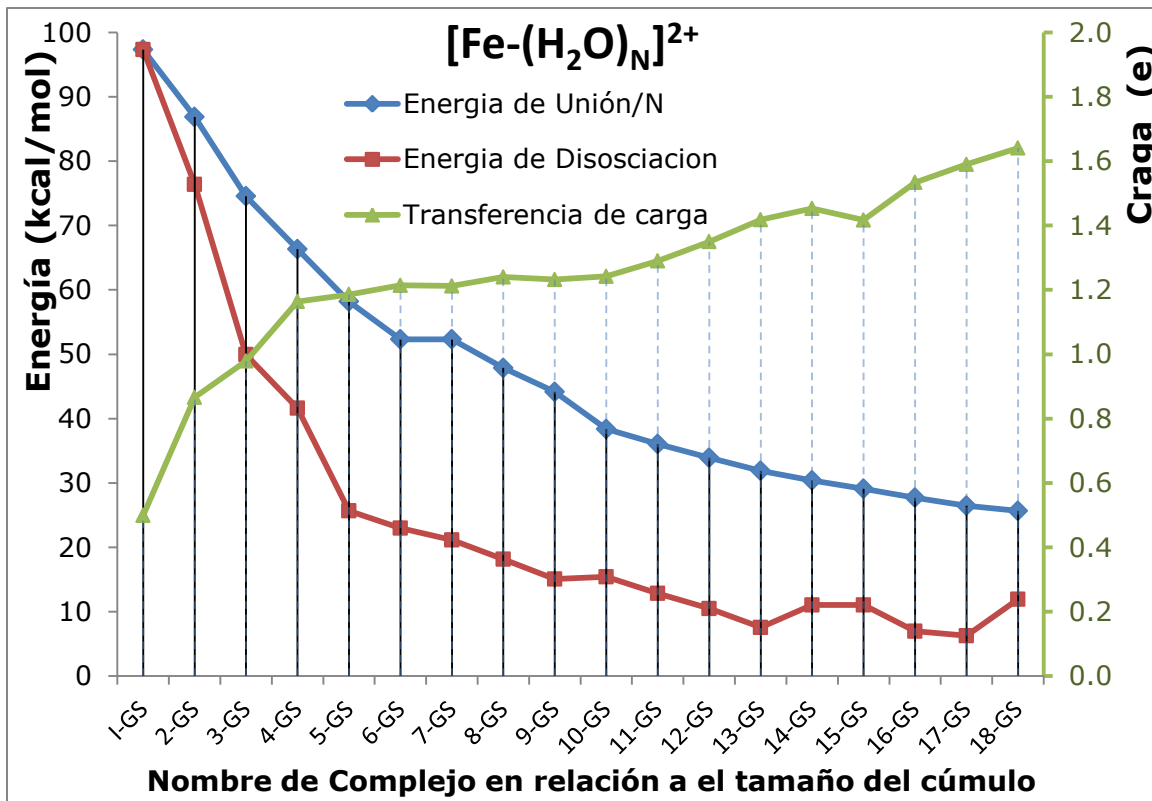


Gráfico 1 tendencias para EU, ED y TC para los cationes Fe(II) y Fe(III) con respecto al tamaño del cúmulo. Sólo se presentan isómeros de estado basal para cada tamaño de cúmulo, N-moléculas de agua



6.5 Análisis vibracional en IR.

Como es sabido la molécula de agua posee tres modos vibracionales (45) correspondientes a la flexión en el plano (tijera), estiramiento simétrico (stretching sym) y estiramiento asimétrica (stretching asym). Y ya se ha estudiado por grupos de trabajo como Li (39), Duncan (5) y Castro (41) los efectos de la interacción de los cationes metálicos sobre los modos vibracionales de la molécula de agua, o sea, desplazamiento de las frecuencias de estiramiento simétrico y asimétrico.

Mediante el cálculo teórico a nivel de teoría BPW91/G-311+G(d,p) aplicados sobre la molécula de agua solamente no se encuentra una descripción apropiada bajo la aproximación del oscilador armónico (46) para el resultado de las vibraciones, por lo que se ha recurrido al escalamiento (scaling) (47) (48) de estas frecuencias mediante el siguiente procedimiento:

Las frecuencias de estiramiento simétrico y asimétrico reportadas en el NIST (23) para una molécula aislada de agua fueron divididas entre las obtenidas mediante el cálculo a este nivel de teoría. Ambos resultados fueron promediados para conocer el factor a utilizar para escalar todas las frecuencias. El factor de escalamiento es **0.9814**.

En la tabla 3 y gráfico 3 se informan las frecuencias de los estiramientos simétrico y asimétrico para la molécula de agua, los complejos GS $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, $^{3+}$ y también el desplazamiento provocado de la interacción catión agua. Posteriormente se presentan los espectros de infrarrojo (Gráficos 3-7) para los 60 complejos previamente descritos en las figuras 1-13. Para su correcta observación se debe notar el nombre del isómero en a la izquierda de cada renglón, se presenta los espectros de $0-4000 \text{ cm}^{-1}$ y a la derecha se focaliza la región de $3000-3900 \text{ cm}^{-1}$ ya que la coordinación de los metales de transición a

moléculas de agua causa perturbación en esta región sobre los modos simétricos y asimétricos de estiramiento para el agua.

Un escrutinio de los espectros arroja la siguiente información:

- La región de $0-1000\text{cm}^{-1}$ muestra la interacción metal ligante.
- Los isómeros que presentan dos esferas de solvatación muestran picos correspondientes al puente de hidrógeno, esto es el estiramiento de hidrógeno de una molécula D hacia una A.
- Los puentes de hidrógeno se presenta en diferentes regiones de acuerdo a la configuración donante y aceptor de las moléculas de agua que interviene.
- Un puente sencillo A-D se presenta alrededor de $1000-1500\text{cm}^{-1}$ y se indica como "Puente H"
- La configuración AA donde existe un anillo de seis miembros se presenta alrededor de $2800-3100\text{cm}^{-1}$ y se indica como "Pte H AA" evidenciando que esta interacción es menos débil que una A-D.
- Alrededor de 2200cm^{-1} se presentan dos picos para moléculas DD en la que se ceden los dos hidrógenos, de manera asimétrica y simétrica, manifestando que la doble donación de hidrógeno debilita fuertemente el enlace O-H del agua DD.
- Existen picos *multiplotes* en la región de $3000-3900\text{cm}^{-1}$ para las configuraciones A-D, AA, DD, ADD, DAA. Esos multiplotes evidencian la complejidad de la red de solvatación particularmente para Fe(II) y $N > 12$.
- Para ambos cationes se presenta un desplazamiento hacia el rojo, esto es intenso para $N < 6$ y el desplazamiento mengua al aumentar N como se muestra en el gráfico 7.
- El desplazamiento hacia el rojo es de 300 hasta 50 números de onda para Fe(II) coherente con los reportado por los cálculos de la serie 3d de metales de transición divalentes (49)

- En Fe(III) el desplazamiento es mayor, desde 650 números de onda hasta 200 números de onda, 300cm^{-1} concordantes con los reportados experimentalmente con cationes trivalentes en solvatación (Al^{3+} y Cr^{3+}) por Bersgstöm (50).

Estos desplazamientos son menores en la segunda esfera de solvatación de alrededor de 30cm^{-1} hacia el rojo. Estas observaciones son idénticas a las vistas por Amira (36) en simulación de dinámica molecular.

Se ha observado el desplazamiento al rojo de todos los metales de transición con agua (42) (41) (51) en los espectros. Se ha explicado esto en términos de un efecto inductivo en el que el enlace del catión metálico unido en la región de pares electrónicos libres polariza a estos electrones. El par libre de electrones tiene un carácter parcial de enlace. Y como esta densidad electrónica es desplazada lejos del agua, este enlace es *trastornado*. Enlaces más débiles en el agua conducen a frecuencias más bajas de vibración.

La debilidad de los enlaces se manifiestan a su vez en la distancia de enlace O-H a lo largo del crecimiento de la solvatación, así en la tabla anexo I (parámetros estructurales) se observa que el aumento de la distancia O-H va disminuyendo a medida que el cúmulo crece en ambos cationes. Esto mismo se observa para el ángulo H-O-H en relación con el crecimiento del cúmulo.

Otra relación existente es la tendencia de transferencia de carga y el desplazamiento hacia el rojo, al aumentar N la transferencia disminuye, así que una mayor transferencia de carga de los oxígenos del agua hacia el catión repercute en la debilidad del enlace O-H, manifestado por el aumento de la distancia así como por el desplazamiento. Este hecho es más prominente en Fe(III) que Fe (II).

Tabla 3 Frecuencias de estiramiento simétricas (sym) y asimétricas (asym) para O-H en cm⁻¹, Desplazamiento hacia el rojo para tales vibraciones (Δ sym, Δ asym)

[Fe-(H ₂ O) _N] ²⁺	sym	Δ sym	asym	Δ asym	[Fe-(H ₂ O) _N] ³⁺	sym	Δ sym	asym	Δ asym
H2O	3653	-	3760	-	H2O	3653	-	3760	-
I-GS	3371	282	3426	334	I	3134	519	3182	578
2-GS	3448	205	3514	246	II	3053	600	3122	638
	3465	188	3514	245		3116	537	3122	638
3-GS	3515	138	3587	173	III	3237	416	3301	459
	3519	134	3588	172		3237	416	3308	452
	3533	121	3592	168		3294	359	3308	452
4-GS	3563	90	3634	126	IV	3351	302	3422	338
	3563	90	3635	124		3351	302	3423	337
	3564	89	3636	124		3352	301	3423	337
	3574	79	3636	124		3397	256	3425	335
5-GS	3580	73	3655	105	V	3419	234	3493	267
	3582	72	3656	104		3433	220	3510	250
	3587	66	3657	103		3439	214	3511	249
	3612	41	3696	64		3446	208	3524	236
	-	-	-	-		3473	180	3524	236
6-GS	3596	58	3672	88	VI	3489	164	3569	191
	3599	54	3674	86		3489	164	3569	191
	3620	33	3705	55		3489	164	3569	191
	3623	30	3709	51		3489	164	3570	190
	-	-	-	-		3489	164	3570	190
	-	-	-	-		3518	135	3570	190

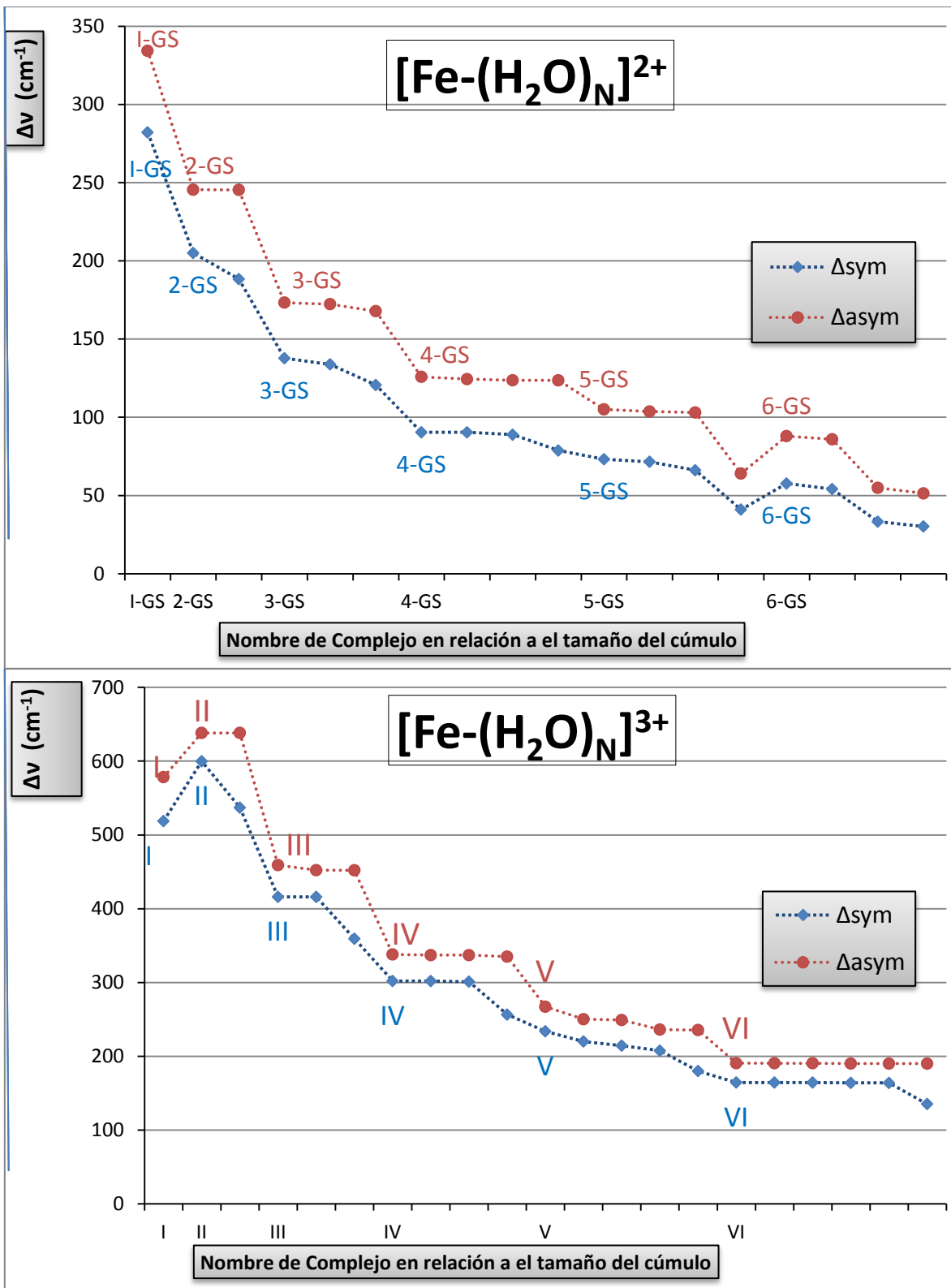
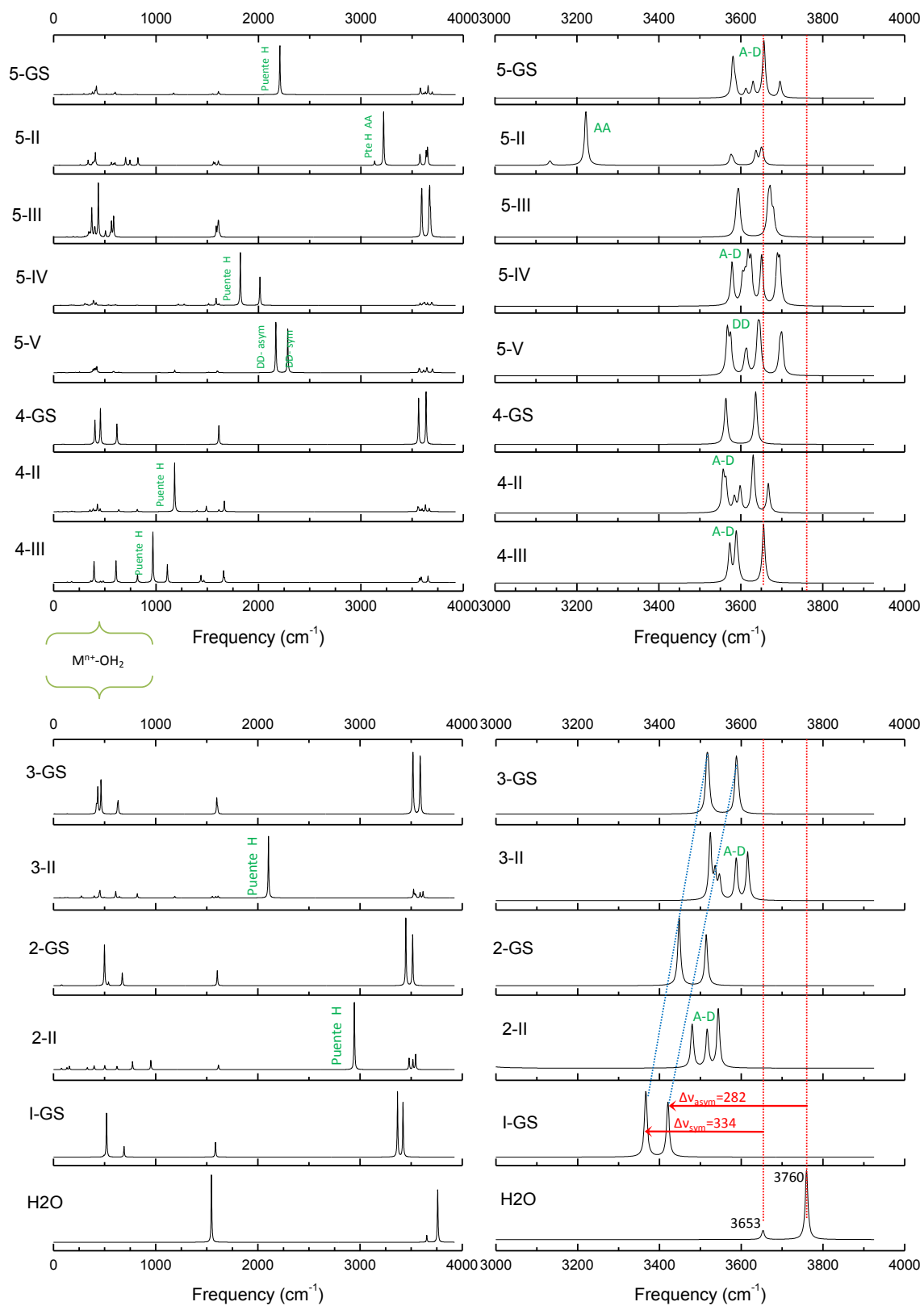
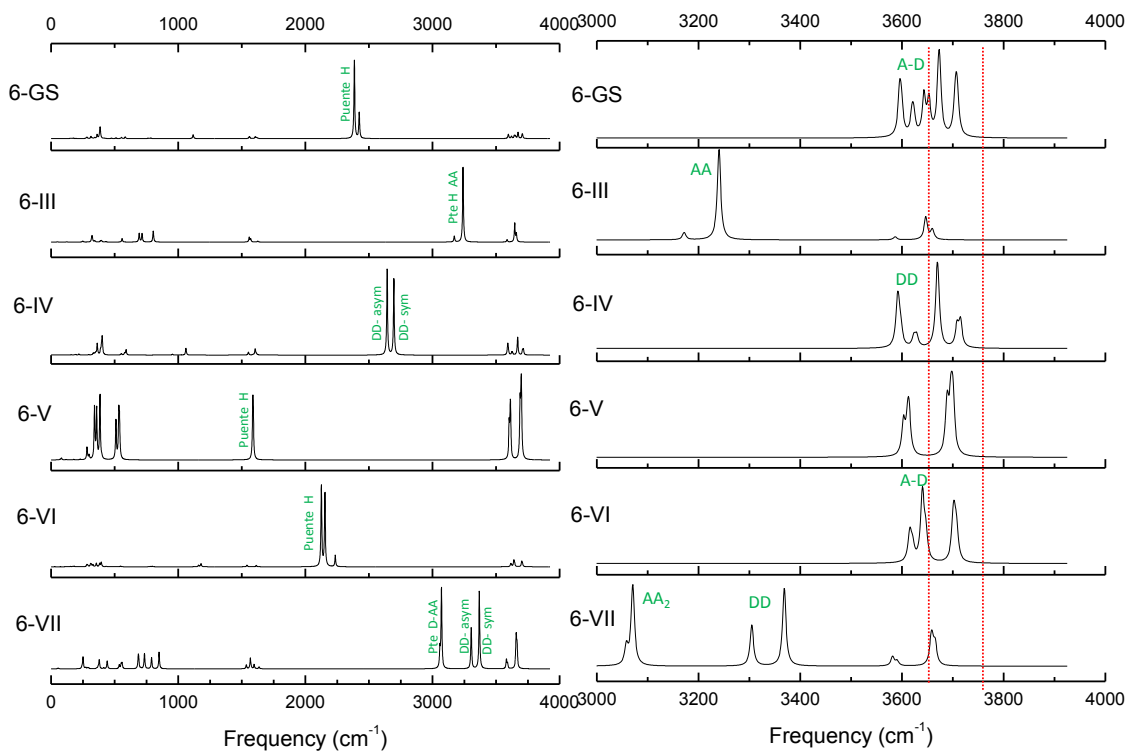
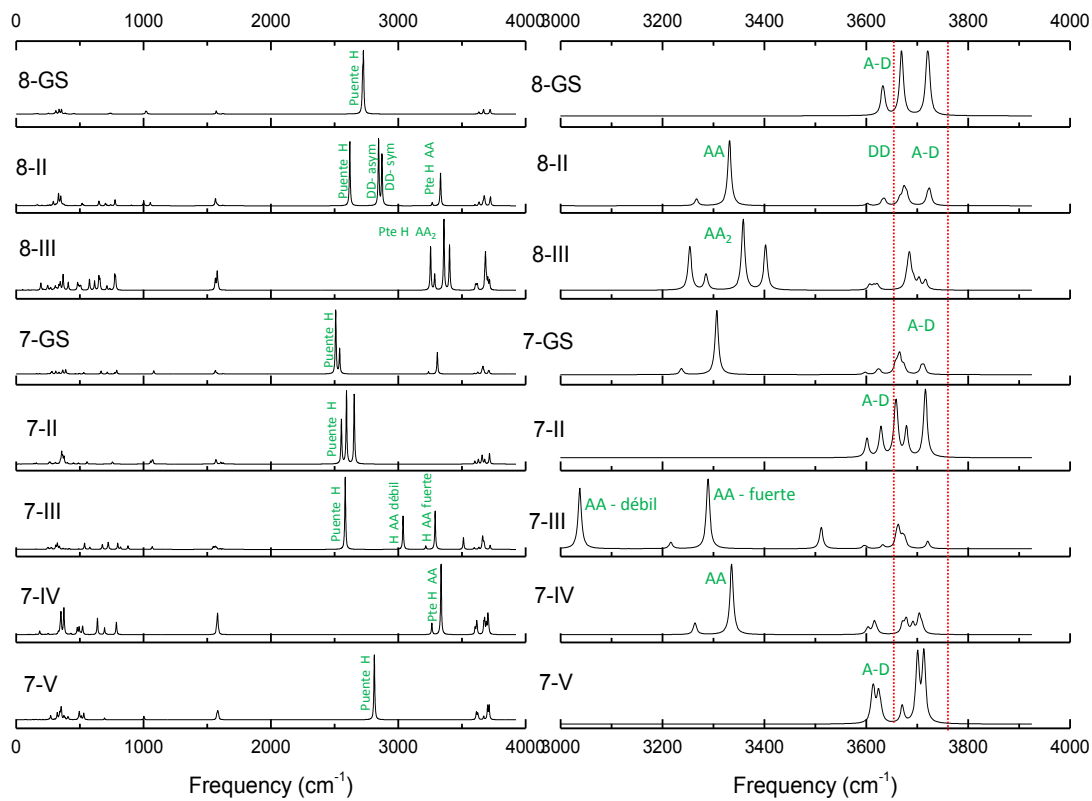
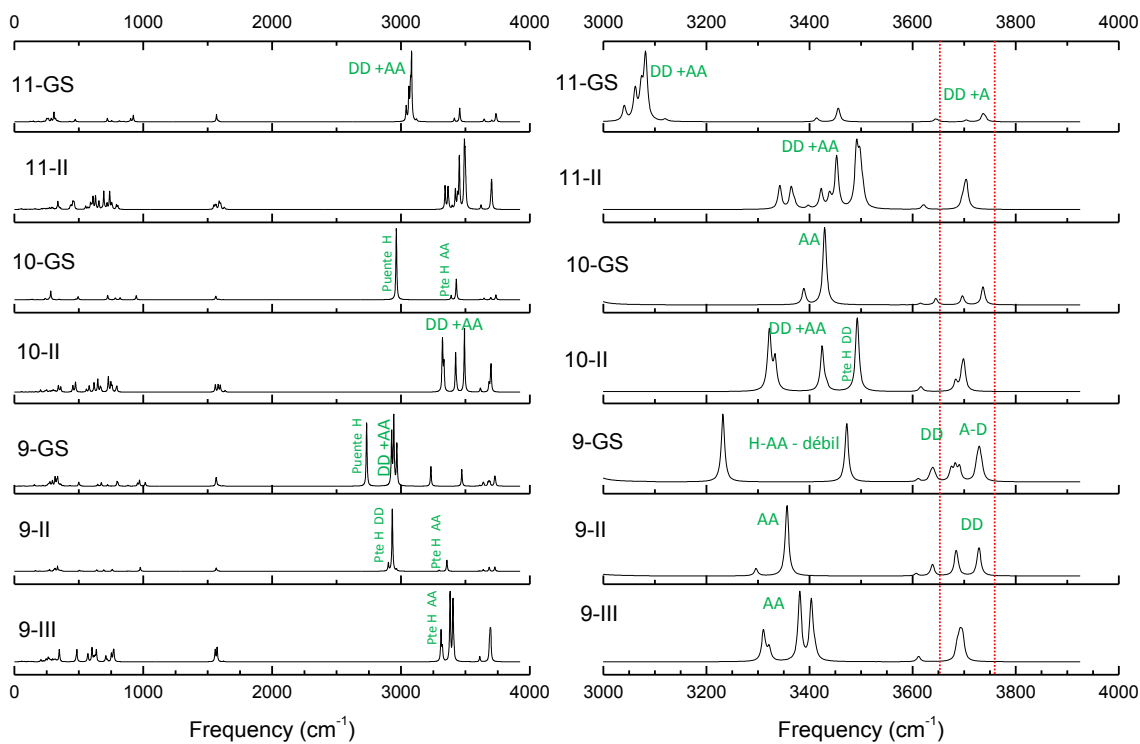
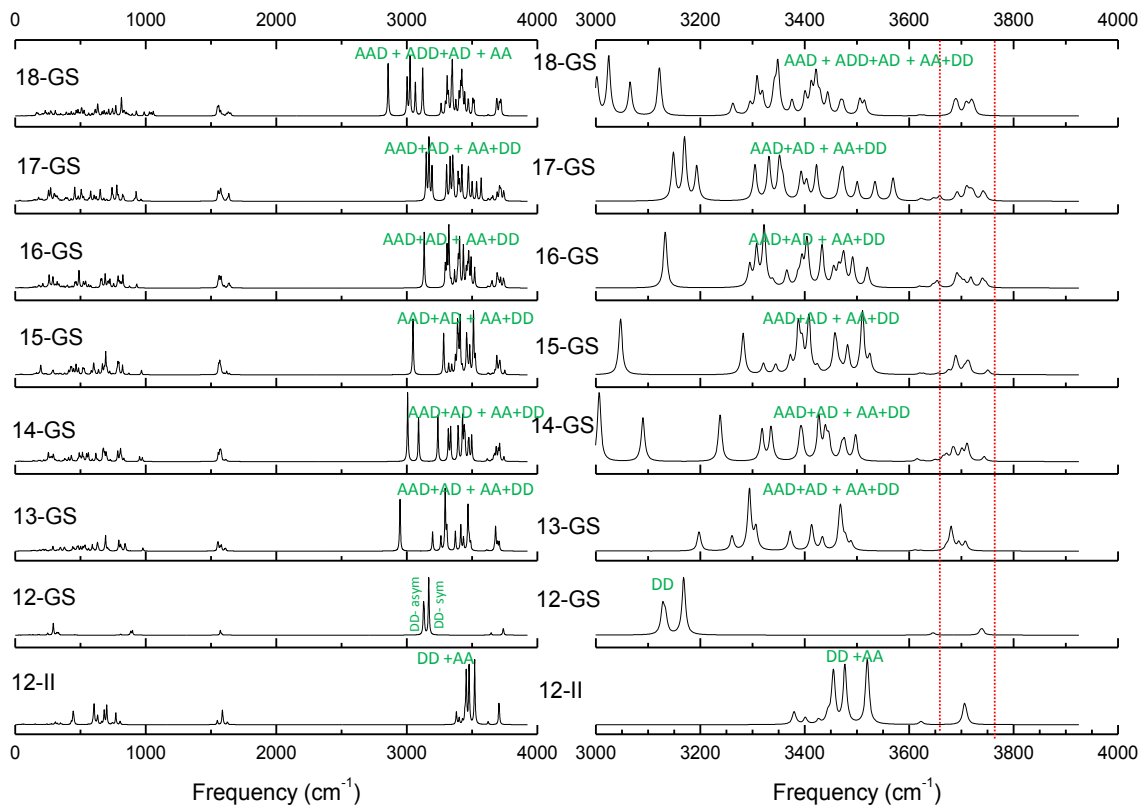
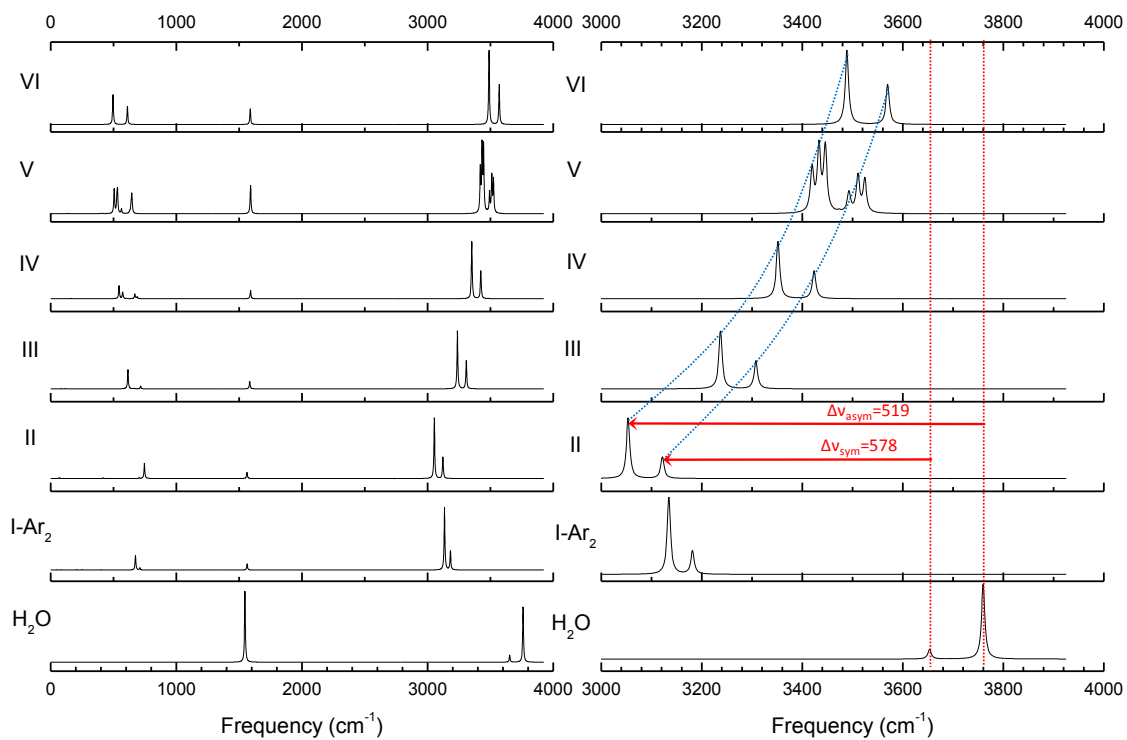
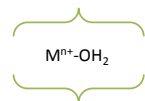
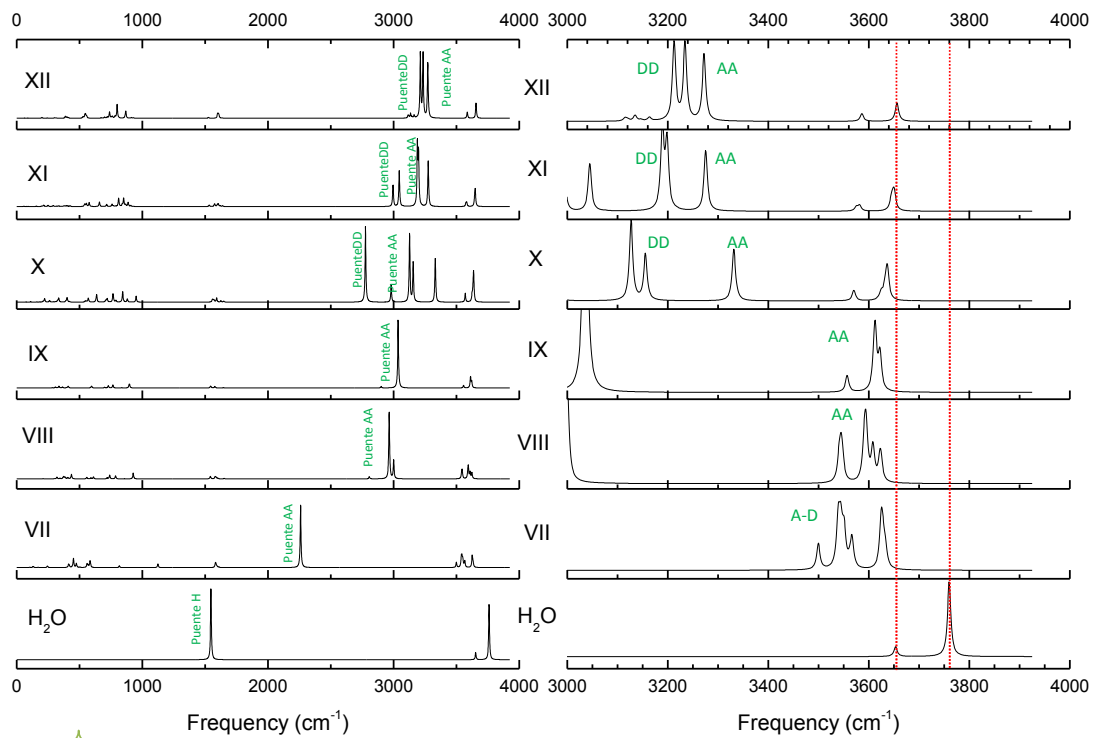


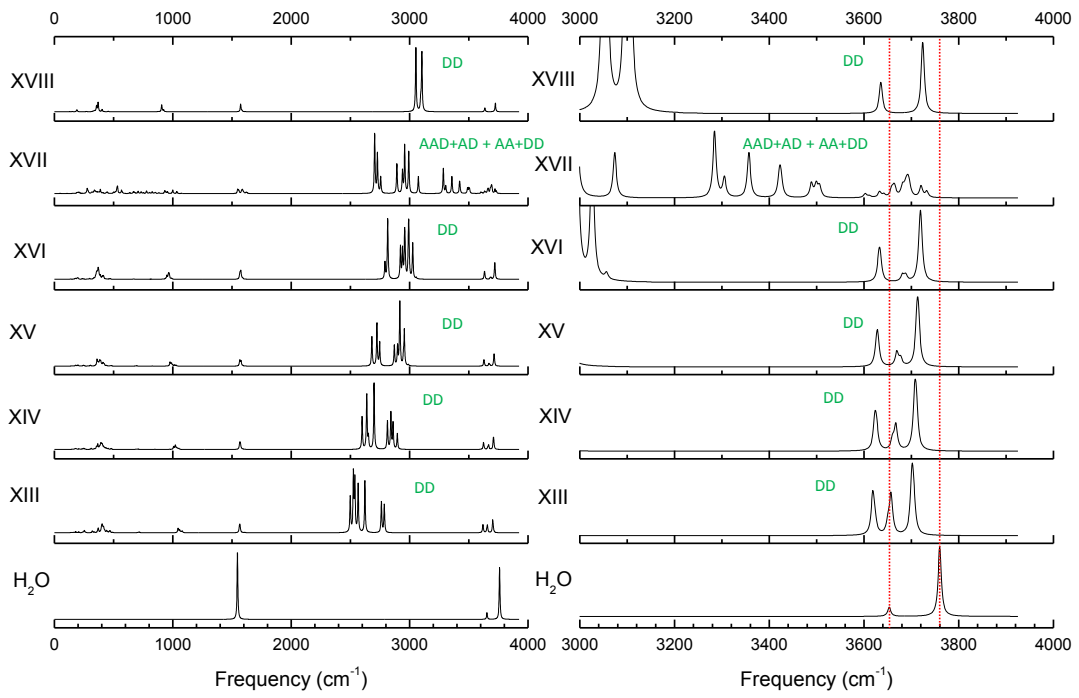
Gráfico 3 Tendencia de desplazamiento al rojo para el estiramiento simétrico (sym) y asimétrico (asym)











7. Conclusiones

Los cúmulos de solvatación $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_N]^{2+}$ y $[\text{Fe}-(\text{H}_2\text{O})_N]^{3+}$ fueron estudiados al nivel de teoría BPW91/311++g(d,p). Se encuentran patrones de solvatación distintos para estos cationes en fase gaseosa a los observados en disolución; para Fe(II) se consigue la saturación con cuatro moléculas de agua en la primera esfera de solvatación en arreglo tetraédrico mientras que para Fe(III) esta sucede con $n=6$ en arreglo octaédrico. La segunda esfera de solvatación para Fe(II) sigue una crecimiento de formación de anillos de seis miembros con moléculas de agua tipo AA (doble aceptores), este crecimiento sigue una red compleja que puede saturarse en 12 para moléculas DD (dobles Donadores) pero seguir a más de 18 moléculas de agua con una coordinación octaédrica e interacciones tipo ADD y AAD.

Fe(III) sigue un patrón de crecimiento en la que se forman moléculas tipo AA con anillos de seis miembros hasta $n=12$, esta configuración se rompe al ir de 13-18 moléculas vía dobles donadores DD.

La distancia Fe-O en la primera esfera de solvatación es 2.04 y 2.01 para Fe(II) y Fe(III) respectivamente coherentes con información experimental de sales hidratadas así como cálculos de otros grupos de trabajo con otros niveles de teoría y método computacionales. Los ángulos de enlace así como las distancias evidencian las distorsiones del tipo Jahn-Teller. Nótese que para $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ y para $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ las geometrías encontradas en estos compuestos de coordinación mediante el cálculo son diferentes; para el catión Fe^{2+} es de una bipirámide trigonal con base asimétrica, mientras que para el catión Fe^{3+} se observa un pirámide de base cuadrangular

La energía de unión disminuye al ir aumentando el número de coordinación mientras que la transferencia de carga hacia el centro

metálico aumenta; manifestando así un aumento en la estabilidad del cúmulo a medida que éste crece.

Existe un desplazamiento hacia el rojo de las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico para O-H por la interacción del catión metálico con las moléculas de agua, esto es, que el catión perturba el enlace O-H de las moléculas de agua con las que se coordina, esta perturbación dada por la polarización del par libre del oxígeno origina la debilidad del enlace O-H. Este efecto se va aminorando a medida que el cúmulo crece. La debilidad del enlace O-H se manifiesta en el aumento de la distancia de enlace así como la apertura del ángulo del agua.

La importancia de conocer los isómeros menores de 10 kilocalorías para números dados de moléculas de agua (N), radica en la determinación experimental de los cúmulos por IRPD para otros metales de transición. Al existir brechas energéticas de menos de 10kcal/mol se encuentran mezclas de isómeros y la interpretación de dichos IRs representa un severo reto para los experimentales. Así que entender teóricamente el crecimiento del cúmulo vía IR con cálculos cuánticos, es vital para la comprensión de las interacciones íntimas y elementales que estos cationes presentan por su importancia biológica.

Anexo I Tabla estructural para complejos de Fe(II) N-hidratados

Distancias en Å

Ángulos en grados (°)

Configuración:

-N_x= moléculas de aguas que únicamente se encantan en lazadas al cationes (neutras)

-A= aceptan un hidrógeno

-D= donan un hidrógeno

-AA=aceptan dos hidrógenos

-DD= donan dos hidrógenos

-ADD= acepta un hidrógeno y donan dos

-AAD= aceptan dos hidrógenos y donan uno

	N	n+m	Configuración	Distancia		Puente		Ángulo		
				R (Fe-O)	R (O-H)	HO--H _D	H _D -- _A OH ₂	O-Fe-O	H ₂ O	HO--H _D -- _A OH ₂
H ₂ O	-	-	-	-	0.969	-	-	-	104.2	-
1-GS	1	1	N	1.921	0.994	-	-	-	107.8	-
2-GS	2	2	N ₂	1.935	0.987	-	-	180	107.3	-
2-II	2	1+1	A,D	1.798	0.984,0.985	1.776	1.014	-	11.7,105.5	174.9
3-GS	3	3	N ₃	1.993	0.981	-	-	118.7	107	169.4
3-II	3	2+1	N,A,D	1.963,1.822	0.981,0.982,0.9825	1.455	1.072	179.2	107.2,111.9, 102.8	-
4-GS	4	4	N ₄	2.038	0.978	-	-	107.9,111.6	106.6	-
4-II	4	3+1	N ₂ ,A,D	2.020, 1.899	0.978,0.978,0.976	1.162	1.269	112.3	106.9,108.2,108.3	177.5
4-III	4	2+2	A ₂ , D ₂	1.867	0.977, 0.978	1.213	1.213	179	108.9,108.4	176.8
5-GS	5	4+1	N ₃ , A, D	2.058, 1.965	0.976,0.974, 0.976	1.062	1.442	107.2,111.1	106.6,106.6,108.0	-
5-II	5	4+1	N ₂ ,D ₂ ,AA	2.041,2.021	0.977,0.977,0.975	0.988	1.792	92.3,114.1	106.9,104.8,109.8	153.4
5-III	5	5	N ₅	2.073,2.151	0.975	-	-	88.1,96.3	106.6	-
5-IV	5	3+2	N,A ₂ ,D ₂	2.043,1.942	0.976,0.974,0.976	1.098	1.365	114.5,131.4	106.8,107.1,108.2	178.1
5-V	5	3+2	N ₂ , A ₂ ,DD	2.029,1.864	0.977,0.974,	1.058	1.457	129.9	107.1,106.6,110.5	174.8
6-GS	6	4+2	N ₂ ,A ₂ ,D ₂	2.077,1.981	0.975,0.973,0.974	1.047	1.481	104.8,112.4	106.5,106.4,108.1	177.1
6-II	6	5+1	N ₃ ,D ₂ ,AA	2.158,2.064	0.974,0.996,0.972	0.996	1.811	97.0,86.0	107.2,105.0,108.2	156.0
6-III	6	4+2	D ₄ ,AA ₂	2.082	0.976,0.994	0.994	1.780	115.9,94.2	104.8,109.9	152.8
6-IV	6	4+2	N ₃ ,A ₂ ,DD	2.070, 1.926	0.975,0.973,	1.030	1.541	119.8,114.4	107.0, 105.8, 110.0	174.5
6-V	6	6	N ₆	2.139,2.178	0.974	-	-	90, 180	106.8	-
6-VI	6	3+3	A ₃ ,D ₃	1.952	0.974	1.065	1.431	114.8,124.4	106.9	176.9
6-VII	6	4+2	N,D ₂ ,AA ₂ ,DD	2.088, 2.030	0.976,0.976, 0.973	1.004,0.990	1.717, 1.874	165.1, 160.2	106.6,105.1, 109.6	150.0, 159.1
7-GS	7	4+3	D ₄ ,A ₂ ,AA	1.987, 2.053	0.973 0.973,	1.988, 0.993	1.506, 1.823	111.9, 89.5	106.3, 107.9	176.3, 154.4
7-II	7	4+3	N, A ₃ ,D ₃	2.092, 1.992	0.975, 0.973, 0.973	1.032	1.532	104.4, 102.9	106.5, 106.2, 107.5	176.3
7-III	7	4+3	A,D ₃ ,AA ₂ ,DD	2.013, 1.977	0.973, 0.975	0.994, 1.035	1.814, 1.514	118.6, 90.1	106.6, 1089.5, 104.8 110.2	175.4, 154.3, 143.6
7-IV	7	6+1	N ₄ ,D ₂ ,AA	2.160, 2.120	0.973, 0.972, 0.975	0.99	1.841	96.5, 83.5	106.8, 104.8, 108.6	157.7
7-V	7	6+1	N ₅ ,A,D	2.210, 2.179	0.972, 0.973	1.020	1.587	94.2, 88.2	106.7, 105.6	178.6
8-GS	8	4+4	D ₄ ,A ₄	2.015	0.972	1.025	1.555	108.0	106.1, 107.7	178.7
8-II	8	4+4	A ₃ , D ₂ , AA, DD	2.073, 1.948	0.973, 0.975	1.017, 0.991	1.590, 1.831	124.4, 88.3	106.4, 105.0, 107.9, 109.2	177.5, 155.0
8-III	8	6+2	N ₂ ,D ₄ ,AA ₂	2.148, 2.157	0.973, 0.975, 0.971	0.991	1.825	100.5, 81.6	106.5, 107.9, 107.9	160.5, 154.5
9-GS	9	4+5	A ₄ ,D ₂ ,AA,DD ₂	2.065, 1.961	0.972, 0.982	1.011, 0.994	1.622, 1.773	121.9, 90.6	105.8, 109.5, 104.9, 108.6	178.1, 158.1
9-II	9	4+5	A ₄ ,D ₂ , AA, DD ₂	2.078, 1.961	0.972, 0.975	1.013,. 0.989	1.622, 1.844	124.8, 87.8	106.5, 109.2, 105.0, 108.9	178.2, 155.1
9-III	9	6+3	AA ₃ ,DD ₆	2.089, 2.083	0.674, 0.971	0.988, 0.985	1.850, 1.894	104.3, 82.3	105.0, 108.3	157.3, 158.2
10-GS	10	4+6	A ₄ ,AA ₂ ,DD ₄	2.009	0.971	1.618, 0.985	1.618, 1.908	113.9, 96.9	106.1, 110.3	177.8, 153.4
10-II	10	6+4	D ₄ ,DD ₂ ,AA ₄	2.167, 2.142	0.974, 0.982	0.989, 0.983	1.979, 1.834	83.1, 88.2	109.1, 104.7, 107.0	161.4, 155.0
11-GS	11	4+7	A ₆ ,AA,DD ₄	2.036, 1.986	0.971, 0.973	0.983, 1.002	1.654, 1.909	119.6, 92.0	105.8,104.9, 109.8	178.7, 155.4
11-II	11	6+5	D ₂ ,AA ₅ ,DD ₄	2.145, 2.177	0.973, 0.974	0.983, 0.984	1.932, 1.912	89.9, 93.4	107.8, 104.9 109.8	106.6, 157.3
12-GS	12	4+8	A ₈ ,DD ₄	2.009	0.971	0.998	1.698	109.4	105.5, 108.4	178.5
12-II	12	6+6	AA ₆ ,DD ₆	2.204, 2.151	0.973	0.981, 0.985	1.939, 1.190	97.6	104.8, 110.2	161.7, 152.7
13-GS	13	6+7	D ₄ ,AA ₃ ,DD ₂ ,AD ₃ ,ADD	2.142, 2.60	0.973, 0.972	0.983, 0.993, 0.996	1.927, 1.784, 1.755	91.1, 88.6	104.9, 106.7, 107.5 106.9	171.5, 160.4, 171.8
14-GS	14	6+8	A,D ₄ ,AA ₃ ,DD ₂ ,AD ₂ ,AAD ₂	2.296, 2.082	0.973, 0.970	0.988, 0.985, 0.998	1.904, 1.835, 1.643	98.8, 91.4	104.9, 105.6, 107.5, 106.8, 108.5	169.2, 152.5, 177.8
15-GS	15	6+9	A,D,AA ₃ ,DD ₅ ,AD,AAD	2.180, 2.156	0.972, 0.970, 0.973	0.984, 0.986, 0.983	1.902,1.948, 1.742	91.0, 88.3	105.7, 106.6, 107.3, 108.8 109.6	166.5 153.8, 175.6
16-GS	16	6+10	A ₃ ,D,AA ₂ ,DD ₅ ,AD,AAD	2.124, 2.131	0.971, 0.973, 0.975	0.981, 1.000, 0.983	2.001, 1.814, 1.991	90.5, 85.8	105.8, 105.6, 108.5, 106.8, 109.4	155.0, 141.2, 176.2
17-GS	17	6+11	A ₃ ,D,AA ₃ ,DD ₅ ,AD ₃ ,AAD ₂	2.132, 2.166	0.971, 0.973, 0.978	0.987, 0.992, 0.984	1.724, 1.803, 1.906	93.6, 88.3	105.3, 106.4, 106.9, 107.4, 109.9	171.5, 160.3, 158.9
18-GS	18	6+12	AA ₂ ,DD ₃ ,AD ₅ ,ADD ₃ , AAD ₅	2.359, 2.237	0.971, 0.973, 0.976	0.985, 1.002, 0.996	1.825, 1.840, 1.866	97.5, 86.7	106.6, 105.2,. 109.2, 108.9, 107.8	174.8, 168.2, 145.6

Anexo II Tablas de parámetros estructurales para complejos de Fe(III) hidratados

Distancias en Å

Ángulos en grados (°)

Configuración:

- N_x**= moléculas de aguas que únicamente se encantan en lazadas al cationes (neutras)
- A**= aceptan un hidrógeno
- D**= donan un hidrógeno
- AA**=aceptan dos hidrógenos
- DD**= donan dos hidrógenos
- ADD**= acepta un hidrógeno y donan dos
- AAD**= aceptan dos hidrógenos y donan uno

	N	n+m	Configuración	Distancia		Puente		Ángulo		
				R (Fe-O)	R (O-H)	HO--H _D	H _D -- _A OH ₂	O-Fe-O	H ₂ O	HO--H _D -- _A OH ₂
I-Ar2	1	1	N	1.962, 2.356-Ar	1.013	-	-	-	106.5	-
II	2	2	N ₂	1.964	1.018	-	-	180.0	106.3	-
III	3	3	N ₃	1.953	1.003	-	-	120.0	106.1	-
IV	4	4	N ₄	1.979	0.994	-	-	109.3	106.6	-
V	5	5	N ₅	2.001, 2.055	0.989, 0.986	-	-	100.3, 87.5	107.1, 106.7	-
VI	6	6	N ₆	2.082	0.982	-	-	90	106.8	-
VII	7	6+1	N ₅ , A, D	2.098	0.979	1.535	1.058	96.4, 89.8	107.2, 104.4, 110.2	177.7
VIII	8	6+2	N ₂ , D ₄ , AA ₂	2.056, 2.054	0.979, 0.978	1.014	109.3, 1.695	80.8, 84.3	104.8, 109.3	157.6, 158.0
IX	9	6+3	D ₆ , AA ₃	2.067	0.977	1.010	1.712	81.2, 101.2	104.8, 109.5	157.6
X	10	6+4	D ₄ , AA ₄ , DD ₂	2.08, 2.06	0.98	0.99, 1.02	1.96, 1.63	89.8, 83.2	104.4, 108.6	148.2, 163.3
XI	11	6+5	D ₂ , AA ₅ , DD ₄	2.05, 2.08	0.98, 0.97	1.00	1.80, 1.72	83.6, 84.2	104.3, 109.3	160.8, 152.7
XII	12	6+6	AA ₆ , DD ₆	2.07	1.00	1.00	1.81	82.9, 89.5	104.3, 107.3	162.1, 153.7
XIII	13	6+7	A, D ₅ , DD	2.01, 2.09	0.97	1.02, 1.07	1.52, 1.89	92.6, 85.6	105.8, 107.6	178.0, 177.7
XIV	14	6+8	A ₈ , D ₄ , DD ₂	2.01, 2.07	0.97,	1.02, 1.03	1.55, 1.62	90.1, 87.3	105.6, 108.0	177.8, 198.6
XV	15	6+9	A ₉ , D ₃ , DD ₃	2.04, 2.08	0.97, 1.02	1.02, 1.03	1.56, 1.65	92.3, 88.4	105.2, 107.9	176.8, 177.4
XVI	16	6+10	A ₁₀ , D ₂ , DD ₄	2.03, 2.09	0.97, 1.02	1.01, 1.03	1.65, 1.67	91.4, 89.9	105.1, 107.9	176.6, 177.5
XVII	17	6+11	A ₅ , D ₁ , AA ₃ , DD ₅ , AD ₃	2.01, 2.11	1.00, 1.02	0.99, 1.002	1.89, 1.72	94.1, 88.6	105.3, 107.8	152.6, 177.5
XVIII	18	6+12	A ₁₂ , DD ₆	2.05	1.00, 0.97	1.00	1.69	90	105.0, 107.9	179.8

8. Trabajos citados

1. **Hunt, J. P.** *Metal Ions in Aqueous Solution*. New York : W. A. Benjamin and Sons, 1963.
2. **Burgess, J.** *Metal Ions in Solution*. New York : John Wiley and Sons, 1978.
3. **Richens, D. T.** *The Chemistry of Aqua Ions*. Chichester, U.K : John Wiley, 1997.
4. **Dunacan, M.A.** *Advances in Metal and Semiconductor Clusters*. Amsterdam : Elsevier, 2001. Vol. 5.
5. **Duncan, M. A.** 2000, *Int. J. Mass Spectrom.*, Vol. 200, p. 545.
6. **Koizumi, H., Larson, M., Armentrout, P.B.** 2003, *Int. J. Mass Spectrom*, Vol. 228, p. 221.
7. **Choppin, G. R., Jaffe, B., Summerlin, L.** *Química*. México DF : Publicaciones Culturales S.A., 1972.
8. **Servicio Geológico Mexicano.** *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2009*. s.l. : Secretaria de Economía, 2010. pp. 377-393.
9. **Bohinski.** *Bioquímica*. México DF : Addison Wesley Longman S.A. de C.V, 1991.
10. **Cramer, C. J., Truhlar, D. G.** 2009, *Phys. Chem. Chem. Phys*, Vol. 11, pp. 10757-10816.
11. **Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., R.** *Gaussian 03, Revision*. s.l. : Gaussian, Inc, 2004.
12. **Fegge, F.S, Nyberg, G.L., Peel, J.P.** 2001, *J. Phys Chem A.*, Vol. 105, p. 7905.

13. **Song, P., Guan, W., Yao, C., Su, Z., Wu, Z., Feng, J., Yan, L.** 2007, *Thero. Chem, Acc.*, Vol. 117, p. 407.
14. **Sun Q., Reddy, M., Marquez, Jena, P., Gonzalez, C., Wang Q.** 2007, *J Phys Chem C*, Vol. 111, p. 4159.
15. **Muresan, N., Lu, C., Gosh, M., Peters, J. C., Abe, M., Henling, L., Weyhermoller, T., Bill, E., Wieghardt, K.,** 2008, *Inorg. Chem*, Vol. 47, p. 841.
16. **Kebarle, P.** 1977, *Annu Rev. Phys Chem*, Vol. 28, p. 445.
17. **Hrusak, J., Stoeckigt, D., Schwarz, H.** 1994, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 221, p. 518.
18. **Marham, G.D., Glusker, J.P., Bock, C.W.** 2002, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, p. 5118.
19. **Stace, A.J.** 2001, *Phys. Chem Chem. Phys*, Vol. 3, pp. 1935-1941.
20. **Metz, R.B.** 2004, *Int J. Mass Spectrom*, Vol. 235, p. 131.
21. **Agreiter, J., Knight, A.M., Duncan, M.A.** 1999, *Chem Phys Letter*, Vol. 313, p. 162.
22. **Cabarcos, O. M., Weinheimer, C. J. and Lisy, J. M.** 17, 1999, *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, p. 8429.
23. **Shimanouchi, T.** *Molecular Vibration Frequencies*. 69th. Gaithersburg MD : Chemistry Web Book NIST Standar Reference Database (<http://webbook.nist.gov>), 2001.
24. **Jeffrey, G.A.** *An Introducction to Hydrogen Bonding*. Oxford : Oxford University Press, 1997.
25. **Headrick, J., Diken, E.G., Walters, R.S., Hammer, N.I., Christie, R.A., Cui, J., Myshakin, E.M., Duncan, M.A., Johnson, M.A., Jordan, K.D.** 2005, *Science*, Vol. 308, p. 1765.
26. **Becke, A.D.** 1988, *Phys. Rev. A*, Vol. 38, p. 3098.
27. **Pedrew, J.P.** *Electronic Structure of Solids'91*. [ed.] P. Ziesche and H. Eschrig. Berlin : Akademie Verlag, 1991.

28. **O'Brien, J.T, Williams E.R.** 2008, J. Phys. Chem, Vol. 112, pp. 5893-5901.
29. **Jeffery, G. A.** *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York : Oxford University Press, 1997. p. 303.
30. **Guimarães, L, Avelino de Abreu, H, Duarte, H.A.** 2007, Chem. Phys, Vol. 333, pp. 10-17.
31. **Sunner J., Szabo I.** 3, 1979, Int J Mass Spectrom Ion Phys, Vol. 31, pp. 213-226.
32. **Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L.** *Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad*. Mexico DF : Oxford University Press Harla México S.A. de C.V., 1997.
33. **Ohtaki H., Radnai T.** 3, 1993, Chem. Rev, Vol. 93, p. 1172.
34. **Douberly D.E, Walters, R.S., Cui, J., Jordan K.D., Duncan, M.A.** 2010, J. Phys. Chem. A, Vol. 114, pp. 4570-4579.
35. **Lei X.L., Pan B.C.** 2010, J. Phys. Chem. A, Vol. 114, pp. 7595-7603.
36. **Amira S., Spangerberg D., Probst M., Hermansson K.** 2004, J. Phys. Chem B, Vol. 108, pp. 496-502.
37. **Cotton F.A., Daniels L. M., Murillo C.A.** *Inorganic Chemistry*. 1993. p. 4861.
38. **Fouqau, A., Mer, S., Casida, M.E., Daku, L.M.L.** 2004, J. Chem.Phys., Vol. 120, p. 9473.
39. **Li, J., Fisher, J.L., Bashford, L.** 1996, Inorg Chem, Vol. 35, p. 4696.
40. **Jarzecki, A.A., Anbar, A.D., Spiro, T.G.** 2004, J. Phys. Chem. A, Vol. 56, p. 2726.
41. **Bustamante, M., Valencia, I. Castro, M.** 17, 2011, J. Phys. Chem. A, Vol. 115, pp. 4115-4134.
42. **Duncan M.A, Walters R.S.** 2004, Aust. J. Chem, Vol. 57, pp. 1145-1148.

43. **Flynn, C.M.** 1, 1984, Chem. Rev., Vol. 84. 31-41.
44. **Weare, J.H., Bogatko, S.A., Bylaska, E.J.** 2010, J. Phys. Chem. A, Vol. 114, pp. 2189-2200.
45. **Darling, B.T., Dennison, D.M.** 1940, Phys Rev, Vol. 57, pp. 128-139.
46. **Lowe, John P.** *Quantum Chemistry*. San Diego : Academic Press, 1993. pp. 72-80.
47. **Scott, A. P., Radom, L.** 1996, J. Phys. Chem., Vol. 100, pp. 16502-16513.
48. **Russell D. Johnson, III, Karl K. Irikura, Raghu N. Kacker, Kessel, R.** 9, 2010, J. Chem. Theory Comput, Vol. 6, pp. 2822-2828.
49. **Marino, T., et al.** 2006, J. Phys. Chem B, Vol. 110, pp. 24666-24673.
50. **Berrgström, P., Lindgren, J., Read, M., Sandrotöm, M.** 1991, J. Phys. Chem, Vol. 95, p. 7650.
51. **Walters, R.S., Pillai, D., Duncan, M. A.** 2005, J. Am. Chem Soc, Vol. 127, pp. 16599-16610.