

00582 6

Tej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN
DE DISOCIACIÓN DEL AGUA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS
(F I S I C O Q U Í M I C A)

PRESENTA

Margarita Isabel Bernal Uruchurtu

260251

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NOVIEMBRE 1998



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**Facultad de Química
División de Estudios de Posgrado**

**Estudio teórico de la reacción de
disociación del agua.**

TESIS

**que para obtener el grado de
Doctora en Ciencias Químicas
(Fisicoquímica)**

P R E S E N T A

Margarita Isabel Bernal Uruchurtu

Resumen

La reacción de disociación del agua es un fenómeno cuya importancia para toda la química que ocurre en disoluciones acuosas es innegable. Este proceso, aun teniendo una ocurrencia muy baja, regula las reacciones ácido base y fenómenos relacionados como la transferencia de protón. Hasta hace pocos años no existía una descripción precisa de esta reacción. Actualmente, las metodologías teóricas disponibles permiten estudiar las características microscópicas de la reacción y proponer cuáles son las propiedades moleculares relacionadas directamente con ésta. Adicionalmente, la comprensión de la hidrólisis de agua en el líquido es indispensable para comprender la influencia del disolvente en numerosos procesos ácido base que ocurren en disolución.

En este trabajo se reconstruye la reacción de disociación progresivamente, es decir, incorporando un mayor número de moléculas cada vez e identificando, para cada caso, las propiedades que resultan involucradas en el proceso. Este esquema permite reconocer la importancia que los efectos colectivos tienen como promotores de un conjunto de condiciones necesarias para que la disociación del enlace O—H ocurra en agregados moleculares y que es posible extrapolar a la reacción que ocurre en el líquido. En todos los cúmulos, caracterizados *ab initio*, se encontró que las propiedades ácido base de cada uno de sus monómeros están relacionadas con el patrón de formación de puentes de hidrógeno, siendo las moléculas más ácidas aquellas con mayor deformación del enlace O—H. Cabe mencionar que esta deformación es favorecida a través de efectos no aditivos de tres cuerpos.

El mecanismo caracterizado para la disociación del enlace O—H ocurre a través de transferencias concertadas de protones, obteniéndose productos iónicos en agregados con al menos cinco moléculas. La estabilización de los productos iónicos depende de que estos puedan establecer puentes de hidrógeno fuertes con las moléculas restantes en el agregado.

En una segunda parte del trabajo se estudiaron los efectos que por una parte los iones tendrán sobre la estructura del disolvente y por otra, la manera en que el disolvente se incorporaría al mecanismo de separación de las cargas. Esto se realizó con simulaciones numéricas por Monte Carlo empleando un potencial refinado. Este estudio muestra que los efectos del anión OH^- sobre la estructura del agua líquida son mas pronunciados que los del catión H_3O^+ . Ambos iones generan estructuras de hidratación bien definidas alrededor de ellos. En particular, la presencia de una segunda capa de hidratación alrededor de los iones es indispensable para estabilizarlos en el líquido, ya que la contribución energética de esta capa a la energía de hidratación es muy alta, 40% en el caso del anión y cercana al 60% para el catión. La profunda relación entre los aspectos estructurales y energéticos de la hidratación parece estar ligada al mecanismo de difusión estructural, el cual ha sido señalado, por varios autores, como responsable del fenómeno de transferencia de protón en el agua líquida.

Abstract

Water hydrolysis is very important phenomenon in the acid base chemistry occurring in aqueous solutions. This process, even if it is not a frequent one in liquid water, is of utmost importance for regulating the acid base processes, as well some related phenomenon such as proton transference. At this time, the state of the art in theoretical methodologies allows a microscopic description of the reaction with a precise description of the molecular properties that are directly involved in the mechanism. Up to now, this kind of analysis is missing from the current literature that has been devoted to locate the occurrence or absence of the hydrolysis processes in water clusters. Additionally, the understanding of water hydrolysis in the liquid phase will enable a clear description of the role that solvent has on many acid base processes occurring in solution.

In this work the water hydrolysis reaction is studied in different size clusters. This work hypothesis was that there are specific molecular properties that are the consequence of collective phenomena, that can be addressed as direct promoters of water hydrolysis. Since the acid base properties of a monomer in the cluster is dependent on the H-bond pattern it establishes, it was possible to identify on some structures, molecules having a more pronounced acidity than the rest. In general, they exhibited large molecular deformations. Those deformations were favored by three body non additive effects.

The route that leads to the ionic products is predetermined by three body non additive effects and by the donor acceptor character of the molecule that take part in the double concerted proton transference. The appearance of ionic products in clusters containing at least five molecules, is crucially dependent on a final situation where the ions are fully coordinated.

On the second part of this work, the effects produced by the presence of molecular ions in the solvent and the role solvent might play in the process of charge separation, were studied by means of a refined potential used in a numerical simulation with Monte Carlo. This study showed that OH^- produce a larger effect on water structure than the H_3O^+ cation. Both ions generate a well defined hydration structure that plays a determinant role on their stabilization in the liquid. Particularly, the second hydration shell has a large energetic contribution to the enthalpy of hydration for both ions being 40% of the former for the anion and as large as 60% for the cation. The close involvement between hydration energetics and structure seems to be related to the structural diffusion mechanism that has been postulated by some authors as the mechanism for proton transference in liquid water.

Lista de símbolos y abreviaturas

BSSE	Error de superposición de base
CI	Interacción de configuraciones
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
E	Energía
ϵ	Constante dieléctrica
fdr	Función de distribución radial
G	Energía libre de Gibbs
G94	Gaussian 94
HF	Hartree- Fock
IRC	Coordenada de reacción intrínseca
MCHO	Cargas móviles en osciladores armónicos
MPn	Cálculo perturbativo de la E de correlación con el método de Moller Plesset a orden n
μ	Potencial químico
N	Número de partículas
P	Presión
PCM	Modelo Polarizable Continuo
QM/MM	Potencial híbrido del tipo cuántico/clásico
SCF	Campo auto-consistente
SEP	Superficie de Energía potencial
T	Temperatura
V	Volumen
ZPE	Energía de punto cero

INDICE

Introducción	1
1 La descripción teórica de las reacciones químicas	5
1.1 La descripción de los productos y los reactivos	7
1.2 La descripción de la coordenada de reacción	11
1.3 La descripción de los efectos del medio sobre la reacción	15
1.3.1 Los modelos utilizados para simular al disolvente de una reacción	18
1.3.1.1 Los modelos continuos de disolventes	22
1.3.1.2 Los modelos discretos para disolventes	25
1.4 Referencias del capítulo	27
2 Las reacciones en disoluciones acuosas	30
2.1 Reacciones ácido—base	31
2.2 Transferencia de protón en disoluciones acuosas	35
2.3 Referencias del capítulo	37
3 Estudio de la hidrólisis en agregados de agua	39
3.1 Estudio <i>ab initio</i> de agregados de agua	41
3.1.1 Elección del nivel de cálculo	45
3.1.1.1 Selección de la base adecuada para el cálculo <i>ab initio</i>	45
3.1.1.2 Elección del nivel de inclusión de la correlación electrónica	47
3.2 Estructuras de equilibrio	48
3.3 Efectos no aditivos en agregados de agua	54
3.4 Búsqueda y caracterización de las rutas de reacción	62
3.4.1 Metodología de estudio utilizada	63
3.4.1.1 Agregados cíclicos	65
3.4.1.2 Agregados no cíclicos	68
3.5 Prospectiva del estudio	80
3.6 Referencias del capítulo	81

4 Hidratación de la reacción de hidrólisis	85
4.1 Descripción del modelo continuo utilizado para la hidratación	85
4.1.1 Resultados obtenidos para las especies aisladas	86
4.1.2 Resultados obtenidos para las rutas de reacción	87
4.2 Descripción del modelo discreto utilizado para la hidratación	88
4.2.1 Hidratación de los reactivos	89
4.2.2 Hidratación de los productos	92
4.2.3 Hidratación de los iones aislados	98
4.2.3.1 Hidratación del ion hidróxido	99
4.2.3.2 Hidratación del ion oxonio	108
4.2.4 Comparación de las propiedades de los iones aislados y el par iónico	118
4.3 Referencias del capítulo	121
Conclusiones	124
Agradecimientos	129

Introducción

La capacidad que tiene la Naturaleza de transformarse, es uno de los aspectos de ella que ha fascinado desde siempre al hombre. La Química, como disciplina científica procura entender, tanto la dirección como las razones que provocan el cambio, para en su momento poder controlarlo y aprovecharlo. Fenómenos tan complejos como las reacciones químicas son abordados actualmente por muy diferentes metodologías de estudio de forma tal que se puede obtener una descripción de las características de éstas con gran detalle.

La mayoría de las reacciones químicas ocurren en disolución. En esta fase se han caracterizado una enorme proporción de las propiedades, tanto físicas como químicas, de los sistemas conocidos. Esto explica porque casi todas las técnicas experimentales permiten abordar los fenómenos en esta fase de manera más o menos directa. Sin embargo, no es posible considerar que los métodos teóricos se utilicen a un nivel equivalente.

Las metodologías teóricas tienen un gran potencial para construir una visión detallada de los fenómenos que ocurren a escala microscópica. Es posible encontrar que algunas propiedades u observables de la fase gaseosa son predichas actualmente con excelente precisión a través de un cálculo cuántico y en algunas ocasiones hasta más eficientemente que por un método experimental. Aún cuando dicha capacidad de predicción no ha sido alcanzada para las propiedades del estado líquido, los últimos 30 años representan el trabajo de una gran cantidad de grupos de investigación que buscan desarrollar metodologías que permitan acceder de manera precisa a los fenómenos que ocurren en disolución. Evidentemente, esto ha sido impulsado por el impresionante desarrollo que se ha dado en la tecnología de cómputo.

Por otra parte, la importancia que el agua y los fenómenos en disoluciones acuosas tienen, ha estimulado el interés por contar con un modelo que sirva para entender los procesos primordiales para la Química y la vida. La búsqueda de éste modelo se ha intentado desde muy diferentes direcciones y con intereses particulares diversos. Esto ha conducido a que actualmente la descripción de algunas propiedades del estado líquido pueda hacerse con gran refinamiento aunque existan vacíos importantes en el entendimiento de algunas otras, relativamente fundamentales.

En este trabajo se muestra la forma en que el uso conjunto de metodologías teóricas permite avanzar en la comprensión de un fenómeno de las disoluciones acuosas: la disociación del agua en las especies iónicas H^+ y OH^- . El fenómeno de hidrólisis del agua, indispensable para comprender la influencia del disolvente en numerosos procesos ácido—base que ocurren en disolución no ha sido

descrito en su totalidad. En particular, el problema que presenta esta reacción, es que no es posible separar de manera radical los efectos producidos por el disolvente debido a que no hay forma de distinguir, *a priori*, entre los reactivos y éste. Entonces, para poder señalar donde comienzan unos y terminan los otros, es conveniente comprender cuales son las condiciones necesarias para que el proceso ocurra y cual es el papel que cada una de las moléculas participantes desempeña. Alcanzar tal objetivo, permitirá predecir bajo que conjunto de condiciones es posible que aparezcan los iones en el seno de la disolución.

La evidencia experimental muestra que la reacción de hidrólisis del agua es catalizada por cationes y hasta por el mismo H^+ . La pregunta que habría que responder es: en ausencia de otras especies, ¿es el agua misma capaz de autocatalizar su disociación? y si lo es, ¿cómo lo hace?

La reacción de hidrólisis en agua, es uno de los típicos ejemplos utilizados para señalar reacciones en las cuales el disolvente no es inerte. Entender de que manera participa éste en la reacción nos lleva a analizar en que condiciones una molécula de agua o un grupo de ellas pueden inducir la disociación de una vecina. En otros términos, ¿puede separarse el efecto del disolvente en contribuciones puntuales al mecanismo y efectos de hidratación? El protocolo que desarrollamos para estudiar la reacción fue diseñado con la intención de responder a las preguntas anteriores y a otras tales como: ¿cuál es la respuesta del sistema a la distorsión artificial y extrema de uno de los enlaces O—H?, ¿existe un número indispensable de moléculas para que la reacción ocurra? y si lo hay ¿qué papel desempeñan las moléculas *testigo* (aquellas cuyos enlaces O—H no son rotos o formados durante la reacción)?, ¿qué condiciones locales favorecen la ocurrencia de la reacción?.

La hipótesis de este trabajo contempla el buscar la comprensión de los factores que determinan la disociación del enlace O—H de una molécula de agua cuando ésta se encuentra en algún agregado molecular. Para ello, es necesario elegir un nivel de teoría que permita describir con claridad el tipo y la magnitud de las propiedades moleculares del agua que son responsables, por una parte de la estabilidad de sus agregados y por otra de la respuesta a cambios en el ambiente local de cada una de las moléculas que conforman dichos cúmulos.

Estas diferencias en propiedades locales serán utilizadas como guías para explorar la superficie de energía potencial donde ocurre la reacción de hidrólisis y en su caso observar como este complejo conjunto de propiedades intermoleculares afectan un proceso intramolecular como lo es la ruptura del enlace O—H. Es decir, identificar las propiedades moleculares que promueven la reacción y segundo, la forma en que estas se modifican en el curso de ella para generar el ambiente propio de los productos.

Aun cuando el estudio de la hidrólisis en agregados pequeños de agua no representa de manera completa los fenómenos que ocurren en la fase líquida, es posible proponer que: una vez que se conozcan cuales son las condiciones que

deben satisfacerse para que la reacción de hidrólisis ocurra, éstas podrán ser buscadas específicamente en el líquido.

Aun cuando la existencia de los productos, las especies iónicas H_3O^+ y OH^- , se ha detectado experimentalmente en agregados moleculares en la atmósfera, las características de la reacción que ocurre en fase líquida son de mayor interés por la relevancia que tiene este proceso en un gran número de áreas. Para estudiarlo, es necesario efectuar la elección de una metodología que pueda proporcionar información relevante a los fenómenos que acompañan a la reacción cuando esta ocurre en el líquido.

Las simulaciones numéricas, en particular el método de Monte Carlo, han permitido estudiar las propiedades de disoluciones acuosas con éxito a partir del empleo de modelos de interacción capaces de reproducir las propiedades microscópicas fundamentales del sistema. Al aplicar esta metodología a la reacción particular de hidrólisis del agua se busca entender de que forma los fenómenos de hidratación, tales como: la estructuración del disolvente alrededor del soluto, la interacción del disolvente con el o los solutos y la modificación de las propiedades del disolvente por la presencia de los solutos, se encuentran involucrados en la reacción de hidrólisis.

El primer capítulo de este trabajo pretende mostrar al lector un panorama general del estudio teórico de las reacciones químicas, en donde se señale de que manera es posible considerar explícitamente la influencia del medio de reacción sobre un proceso reactivo. La presentación parte de la premisa de que una reacción química puede dividirse, al menos teóricamente, en tres aspectos:

1. La descripción de los reactivos y los productos de la reacción,
2. La descripción de la ruta a través de la cual ocurre el cambio,
3. La descripción de los efectos del medio sobre los dos aspectos anteriores.

La clasificación de la reacción de hidrólisis del agua dentro del contexto de las reacciones que ocurren en disolución acuosa se encuentra en el capítulo 2. Además de ubicarla en este marco se señala el papel regulador que tiene sobre los procesos de tipo ácido—base que ocurren en el agua. La información experimental existente acerca de este proceso se discute también allí. El fenómeno de transferencia de protón se encuentra relacionado con la reacción que estudiamos, este proceso, es quizá el fenómeno más ampliamente estudiado en disoluciones acuosas. En ese mismo capítulo se describe de que manera el estudio acerca de la reacción de hidrólisis podrá aportar información acerca de éste.

En el tercer capítulo se presenta la caracterización de algunos agregados de agua de diferentes tamaños con objeto de identificar las propiedades ligadas a las

características ácido—base de cada molécula. La caracterización efectuada permite contar con índices de reactividad o bien, con un criterio cuantitativo para cada estructura que determine la factibilidad de hidrolizar alguna molécula de ese agregado.

Finalmente, en el cuarto capítulo se analiza la contribución, tanto en términos energéticos como estructurales, que la hidratación tiene sobre el fenómeno caracterizado en agregados pequeños. La metodología empleada, aun siendo aproximada, es capaz de reproducir algunas características de la hidratación que se cree estén ligadas fundamentalmente al proceso de transferencia de protón en disolución acuosa a través del mecanismo de transferencia por difusión estructural.

1 La descripción teórica de las reacciones químicas.

Todo progreso en la representación de la realidad molecular se acompaña de un importante avance para la Química. Esta disciplina ha procurado siempre mejorar los modelos con los que representa a los sistemas que estudia o transforma, de manera que cada vez sean más pertinentes e informativos. Estos modelos se han desarrollado a partir de una cuidadosa selección y clasificación del cúmulo de evidencias experimentales. Con ellos se ha logrado construir una visión rica del mundo microscópico, coherente y confrontable con las observaciones macroscópicas.

Un momento decisivo en la historia de la química es, sin duda alguna, el descubrimiento del electrón y la posterior aparición de la mecánica cuántica. Esta última suscitó la aparición de una nueva disciplina; la química cuántica, que permitió, a través de las reglas que gobiernan el comportamiento de las partículas en la escala atómica, expresar propiedades moleculares que generalmente no eran, o no son, accesibles a las técnicas experimentales tradicionales de la química. La descripción de este mundo microscópico impulsó hace apenas setenta años el estudio de *la anatomía y la fisiología* de la química.

La química cuántica tiene como uno de sus objetivos, aportar una racionalización de los modelos de la química a través del análisis de sus fundamentos a nivel de la física en escala molecular de una forma tal, que la utilización cualitativa de ellos pueda ir acompañada de una descripción cuantitativa de la naturaleza. En particular, los últimos veinte años en esta área de la ciencia representan, por una parte, el desarrollo de métodos de cálculo capaces de tratar sistemas moleculares y por otro, el ejercicio de modelización molecular a través del uso de los métodos de la química cuántica a algunos sistemas de interés.

Aún actualmente, la principal fuente de información acerca de la naturaleza son los estudios experimentales. Invariablemente, los resultados obtenidos son racionalizados en términos de algún modelo que permite confirmarlos y darles contexto. Considerando que los modelos utilizados son susceptibles de modificarse una vez que mayor información se descubre o que en otra área de la ciencia, se desarrollen algunos conceptos relacionados, es comprensible que la visión particular generada a partir de resultados experimentales pueda o deba ser revisada a la luz de una visión más completa de la naturaleza.

Este último aspecto es, exactamente, la coyuntura entre la química cuántica y la química experimental. En la medida en que la primera logre una descripción más exacta y completa de una molécula, es posible pensar que será más sencillo, por ejemplo, el ofrecer una interpretación de los cambios que a esta le ocurren durante una reacción química.

Una reacción química, cualquiera que esta sea, es por lo general, un fenómeno complejo. Intentar describirlo totalmente requiere de la comprensión del mecanismo por el cual ocurre. Esto implicaría, idealmente, conocer la posición exacta de todos y cada uno de los átomos de cada molécula en cada instante de la reacción. Si la reacción ocurre en disolución, esta descripción debería incluir a los átomos del disolvente. Adicionalmente, es necesario conocer la naturaleza de las interacciones y/o enlaces que ocurren entre los átomos, la energía del sistema en cada etapa y la rapidez con que ocurren cada uno de los cambios. Lo anterior se encuentra, para la mayoría de las reacciones, más allá del alcance real de cualquier método ya sea este experimental o teórico. Es más, tal nivel de descripción se ha logrado en muy pocos casos.

En la descripción de una reacción química existen elementos que se pueden obtener como fragmentos independientes. En algunas ocasiones estos fragmentos resultan ser piezas claves para avanzar en la comprensión de un fenómeno complejo. Reunir la información necesaria para reconstruir la reacción y proponer un modelo realista de ésta, requiere de la concurrencia de los resultados experimentales y teóricos alrededor del sistema. La integración de los mismos debe buscar los puntos de coincidencia de ambos enfoques así como tener presente las aproximaciones a las que cada uno de los resultados están sujetos.

Independientemente de la técnica que se utilice para estudiarlas, la imagen que se tiene de las reacciones químicas [1] entre dos moléculas corresponde, generalmente, a la de una colisión que puede desencadenar la transformación de estas. Dicha colisión debe reunir una serie de condiciones favorables como; una orientación relativa entre las moléculas, una energía de colisión suficiente como para vencer la energía de repulsión entre ellas, etc. y así, conducir a la formación de un estado metaestable. Este estado puede evolucionar, en la dirección de los productos de la reacción o bien, retornar hacia las condiciones iniciales. Dependiendo de la diferencia de energías entre los estados inicial y final pueden presentarse diferentes situaciones, por ejemplo, si la energía final es considerablemente inferior a la del estado inicial, la probabilidad de que el sistema regrese a las condiciones de partida es muy baja, por lo general el sistema cambiaría de manera completa hacia este estado más estable.

La descripción de una reacción química con el detalle pretendido puede realizarse en etapas sucesivas. En la primera de estas se requiere necesariamente de caracterizar los estados inicial y final de la mismas, una vez que esto se haya logrado puede existir un particular interés en encontrar o

describir las características del estado metaestable. De manera general, el conocer este estado permite proponer el tipo de mecanismo de la reacción.

Como ya se mencionó, la caracterización de cada etapa o estado puede intentarse por diferentes métodos, tanto experimentales como teóricos. Los primeros pueden, en algún momento, recurrir a uno u otro modelo molecular para interpretar los resultados experimentales, mientras que los segundos, permiten obtener una descripción de propiedades moleculares que no son accesibles a los experimentos de manera directa. Dependiendo del nivel de aproximación con que sean calculadas pueden auxiliar a construir una visión integrada de la naturaleza a través de la reproducción de observables experimentales.

En este trabajo se realiza el estudio teórico de la reacción de hidrólisis del agua, por lo cual a continuación se presentan brevemente algunas de las metodologías teóricas que se utilizan para entender este tipo de fenómenos. Se mencionarán las aproximaciones a las que están sujetas y la pertinencia de los resultados obtenidos en un marco más general como lo es el estudio teórico de reacciones químicas en disolución.

En términos generales, el estudio teórico de una reacción química puede dividirse en tres etapas:

1. La descripción energética y estructural de reactivos y productos.
2. La descripción de la coordenada de reacción.
3. La descripción de los efectos del medio sobre los puntos 1 y 2.

Considerando que los estudios de cada una de las mencionadas etapas puede realizarse de manera independiente de las otras, su valor dependerá exclusivamente del tipo de aproximaciones que se hayan empleado. Por supuesto que el uso conjunto de las conclusiones alcanzadas por cada una de ellas requerirá de un análisis riguroso de la consistencia y correlación de las mismas. Debe recordarse que existen, para cada una de las etapas anteriores, dos aspectos íntimamente ligados: las propiedades dinámicas del sistema y la condición de equilibrio para el mismo. Por lo tanto, en algunos casos será importante tener presente si el método de estudio elegido considera las contribuciones dinámicas al fenómeno total.

1.1 La descripción de los productos y los reactivos.

La descripción del estado inicial y final de una reacción puede obtenerse a partir de la información contenida en la función de onda del sistema. La solución aproximada de la ecuación de Schrödinger, utilizando los métodos de la mecánica cuántica, permite calcular propiedades moleculares como; la estructura electrónica, las características geométricas, el espectro de absorción, además de

los índices reactivos estáticos y dinámicos para una molécula o un sistema de ellas. La solución *ab initio* de dicha ecuación, significa que no se utiliza durante la solución ningún parámetro atómico o molecular obtenido experimentalmente. La ecuación se resuelve introduciendo algunas aproximaciones físicas razonables así como las constantes físicas fundamentales. En la actualidad, este tipo de soluciones representan la principal fuente de resultados útiles para comprender las propiedades moleculares y las interacciones entre moléculas.

Actualmente el uso de los métodos de la química cuántica y los fundamentos de los mismos se ha extendido amplia y rápidamente. Existen códigos capaces de realizar una gran diversidad de tipos de cálculos con relativa simplicidad y en los cuales es posible elegir entre diferentes aproximaciones para estudiar el problema. Este aspecto ha impulsado y obligado, al químico actual a conocer y comprender esta área de la Físicoquímica, para lo cual existen textos de excelente nivel y cobertura, por ejemplo, las referencias [2], [3] y [4]. En esta sección no se pretende, ni intentar hacer una presentación exhaustiva de la forma en que esta metodología extrae las características del sistema, ni un resumen de cualquiera de los textos anteriores. Simplemente presentar un conjunto de criterios y la descripción de algunas de las aproximaciones que se siguen al utilizar este formalismo para obtener la información característica de una reacción química.

La aproximación más comúnmente utilizada, la de orbitales moleculares [2], tiene como característica principal que la solución consiste en la obtención de una función de onda total, construida a partir de funciones de onda monoeléctricas o spin-orbitales.

Frecuentemente para resolver la ecuación de Schrödinger de sistemas moleculares se utiliza la aproximación de Hartree—Fock o campo auto consistente (*HF—SCF*). Esta supone que el movimiento de cada electrón en la molécula depende únicamente del potencial promedio de los demás electrones, es decir, el hamiltoniano no tiene términos explícitos de dos electrones ya que fueron reemplazados por potenciales efectivos de un solo electrón. Físicamente, la aproximación consiste en la eliminación de las repulsiones instantáneas entre los electrones. A nivel *SCF*, cada electrón interactúa con la distribución de carga promedio generada por el resto de los electrones. Esto significa que los electrones se ven unos a otros como distribuciones en vez de como partículas. Esta aproximación tiene la ventaja de que la solución matemática se simplifica ya que desaparece el término de repulsión electrónica y es reemplazado por un término de un solo cuerpo que incluye las propiedades cuánticas del problema, es decir, los electrones son indistinguibles y sus funciones de onda son antisimétricas ante el intercambio de partícula. Resolver la ecuación de onda del sistema bajo esta aproximación tiene una repercusión sobre la energía total calculada para el sistema (E) y algunas otras propiedades moleculares.

A la diferencia entre la energía *SCF* del sistema y la energía real se le conoce como energía de correlación y aun cuando ésta sea pequeña en valor absoluto, resulta crucial cuando lo que se busca describir son interacciones moleculares. Evidentemente, la inclusión de la correlación electrónica tiene consecuencias más

allá de la energía del sistema, ya que las propiedades estructurales son modificadas al igual que las electrostáticas.

Para resolver la ecuación de Schrödinger *ab initio*, empleando el modelo de orbitales moleculares se utiliza generalmente la aproximación de Born—Oppenheimer (aproximación adiabática); en ésta se considera que dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, los primeros se mueven más lentamente. Así se puede aproximar que los electrones en una molécula se mueven en el campo de los núcleos fijos. De esta forma, la función de onda describe el movimiento de los electrones el cual depende explícitamente de las coordenadas electrónicas pero sólo paramétricamente de las coordenadas nucleares [3], al igual que la energía (E), la cual proporciona un potencial para el movimiento nuclear, es decir, bajo esta consideración los núcleos se mueven en una superficie de energía potencial que se obtiene al resolver el problema electrónico. La E , que de acuerdo al principio variacional es una cota superior a la energía real, depende de la configuración de los electrones del sistema y es un parámetro importante para describir una molécula o un conjunto de ellas.

Para describir las propiedades moleculares, individuales y de conjunto, de los reactivos y productos de una reacción química es necesario que el método que se elija para resolver la ecuación de Schrödinger permita obtener con una buena confiabilidad las energías de interacción entre las moléculas de interés. En la práctica, las energías de interacción se han calculado por procedimientos del tipo supermoleculares, perturbativos o híbridos, siendo los primeros los más comunes. Dicho método calcula la energía total del agregado molecular (supermolécula) y le resta la energía de cada uno de los componentes aislados

$$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B)$$

Para que este proceso sea válido debe de cumplir con algunos requisitos como son:

- a) Dar un tratamiento balanceado
- b) Tener consistencia de talla.
- c) Disminuir el error por superposición de bases (BSSE).
- d) Tratar la correlación electrónica adecuadamente.

Debido a que habitualmente se alcanzan compromisos particulares para el estudio de cada problema, es posible tener muy diferentes calidades de cálculos *ab initio* de sistemas similares. Este aspecto debe de tenerse siempre presente cuando se pretende hacer comparaciones entre cálculos diferentes para un mismo sistema o al comparar con propiedades obtenidas experimentalmente. No existe una regla general acerca de lo que se considera como un nivel adecuado para todos los sistemas, y una sana práctica consiste en buscar la convergencia de las propiedades moleculares de interés con el tipo de funciones que se utilizan para describir los spin-orbitales y el nivel de cálculo.

En la Figura 1-1 se muestra un cuadro comparativo donde se puede evaluar cualitativamente la precisión con que métodos diferentes pueden estimar las propiedades moleculares.

Mayor precisión ↓	Mayor precisión →						
		<i>HF</i>	<i>MP2</i>	<i>MP3</i>	<i>MP4SDQ</i>	<i>MP4SDTQ</i>	<i>CI completo</i>
	STO-36						
	3-21G						
	6-31G **						
	∞						

Figura 1-1 Diagrama comparativo bidimensional de los métodos ab initio. En el eje vertical las bases atómicas utilizadas y en el eje horizontal el método utilizado para considerar la correlación electrónica. Cada una de las celdas correspondería al resultado obtenido haciendo uso de cierta base e incluyendo los efectos de correlación a cierto nivel. La comparación se realiza entre resultados obtenidos para el mismo sistema bajo diferentes aproximaciones (celdas diferentes) (Adaptado de [2])

La importancia que tiene el obtener con la mayor exactitud la energía del sistema, en este caso de los reactivos y los productos, radica en que, la diferencia de energía entre ambos puede ser relacionada directamente con las mediciones termoquímicas de la reacción. Por supuesto, con objeto de hacer una comparación justa hay que tener particular cuidado en conocer bajo que condiciones se realizó la medición experimental.

En lo que respecta a la obtención de la estructura molecular, es conveniente tener presente que la energía es una función de las posiciones nucleares relativas. Es posible asegurar que para un nivel de cálculo dado se obtiene la estructura óptima una vez que se minimiza la energía del sistema con respecto a los parámetros geométricos de la moléculas. La geometría óptima para una molécula o agregado de ellas, depende del nivel de cálculo empleado. En los casos en que el cálculo no incluye los efectos de correlación las distancias de enlace predichas tienden a ser menores que las que si lo incluyen. Esto se debe a que al desprestigiar la repulsión electrónica la distancia de equilibrio entre los núcleos es menor que si ésta se considera de manera explícita.

La caracterización de reactivos y productos requiere, además de la descripción del estado energético del sistema, determinar un conjunto de propiedades moleculares. Como, en este caso, la reactividad del sistema es uno de los aspectos de interés, la descripción de, por ejemplo, los reactivos, debiera poder ofrecer una medida de lo que algunos autores llaman los *índices de reactividad estática* [4]. Estos índices, que corresponden a propiedades características de la estructura electrónica de una molécula aislada en equilibrio, reciben el nombre de estáticos debido a que no toman en cuenta la deformación de la nube electrónica de la molécula al aproximarse a otro reactivo. Como ejemplo, la carga neta sobre un átomo constituye un índice estático, permite reconocer los sitios reactivos para sustituciones nucleófilas o electrófilas y tiene una gran importancia cuando se trata de reacciones con algún reactivo iónico o dipolar.

Por otra parte, existen un conjunto de propiedades que se manifiestan cuando ocurre la interacción entre los reactivos, es decir aquellas que caracterizan la respuesta de una molécula al aproximarse a otra. A estas propiedades se les ha dado el nombre de *índices dinámicos de reactividad*. En particular, las propiedades que dependen de la distribución de cargas en la molécula o agregado de ellas son muy sensibles al tipo de aproximaciones hechas durante el cálculo y por tanto la utilización de ellas con fines comparativos debe hacerse una vez que se tenga confianza en la convergencia de estas propiedades con el nivel de cálculo empleado.

Considerando que se conoce la energía del sistema (E) y su dependencia con la geometría de la molécula ($E(R)$) es posible calcular el gradiente de la energía; cuya derivada, la constante de fuerza de un oscilador armónico, puede asociarse a las frecuencias de vibración del enlace entre dos átomos. Este tipo de cálculos permiten predecir las intensidades y frecuencias de las vibraciones del sistema, en su caso estas pueden ser confrontadas con las obtenidas experimentalmente en espectroscopia Raman o de infrarrojo. Sin embargo, debe de tenerse especial precaución en que el cálculo de estas frecuencias sea hecho en configuraciones estables de la molécula y en el nivel de cálculo que se está empleando, de otra manera los resultados obtenidos no tienen el menor sentido.

Con los recursos de cómputo accesibles y los códigos desarrollados para resolver eficientemente la ecuación de Schrödinger la obtención de las propiedades arriba descritas es relativamente simple. No por eso pueden ser desatendidas las aproximaciones que se han empleado y por tanto las limitaciones a las que esta sujeta la predicción hecha. La más fuerte y que no debe perderse de vista nunca al utilizar los resultados de cálculos *ab initio*, es que estas propiedades se calculan para una molécula aislada, en fase gaseosa a 0 K, condiciones que, por lo general distan mucho de ser las que prevalecen en un experimento real. Mas adelante se discutirá como es que el efecto de más moléculas y en particular del medio en que ocurre la reacción puede ser incorporado al estudio de la reacción.

1.2 La descripción de la coordenada de reacción.

Para una reacción simple que ocurre en una sola etapa es posible imaginar que el sistema molecular va de un estado de mínima energía, que corresponde al estado de reactivos, al mínimo correspondiente del estado de productos, vía el estado de transición. Este último, correspondería a un máximo en la energía de la ruta recorrida. La coordenada de reacción incluye todos los cambios estructurales que acompañan la transformación química. Para la mayoría de los casos, la coordenada es un problema multidimensional muy complejo que difícilmente puede ser representado en términos analíticos. El estado de transición y la región cercana a él, generalmente no son accesibles a través de una observación

experimental directa. Por ello, en algunos casos, el análisis de las propiedades y del comportamiento del sistema molecular en sus condiciones iniciales y finales, se utiliza para proponer una hipótesis acerca de las características del estado de transición.

Actualmente existen algunas técnicas experimentales que permiten acceder a esa zona [5]. Como punto de partida, están los experimentos cinéticos clásicos que permiten la determinación de los parámetros de activación, éstos, en conjunto con la determinación de los efectos isotópicos y un extensivo uso de las correlaciones entre estructura y reactividad pueden proporcionar una primera aproximación de dicho estado. La evolución y refinamiento que han tenido las técnicas espectroscópicas, como la resonancia de ion ciclotrón y la de masas, permiten realizar estudios en sistemas moleculares gaseosos, más o menos aislados. Estos resultados son de un valor muy importante, tanto como información inicial para los estudios teóricos, como para detectar y medir la influencia del medio en una reacción determinada. Por otra parte, los últimos avances en la metodología de estudio de colisiones moleculares han sido útiles para estudiar la dinámica de reacciones, en particular, proveen información directa sobre la naturaleza del estado de transición y la región aledaña. Sin embargo, la interpretación de dichos experimentos es confiable únicamente para sistemas con muy pocos átomos. Otro enfoque que se ha utilizado para obtener información acerca del estado de transición, consiste en hacer una cuidadosa correlación entre datos cristalográficos de estructuras seleccionadas de forma tal que se pueda proponer, al menos cualitativamente, una descripción de la coordenada de reacción.

El párrafo anterior, pretende enfatizar que, aún cuando la teoría es una de las metodologías adecuadas para estudiar la región no accesible a la mayoría de las técnicas experimentales, no es la única manera de estudiarla. Por tanto, el papel que la teoría juega en esta área, es el de promover la búsqueda de técnicas diseñadas con creatividad que puedan validar las propuestas hechas a partir de consideraciones teóricas.

La descripción del tránsito entre el estado inicial y final de un sistema de reacción considera que, de manera usual, la energía disponible es insuficiente para inducir el cambio de un estado electrónico del sistema a otro. Por ello es admisible una representación en la que el sistema formado por un conjunto de moléculas susceptibles de reaccionar, se desplaza sobre una superficie de energía potencial correspondiente a un estado electrónico único. A esta superficie se le conoce como superficie adiabática [6].

Central a la descripción teórica de la trayectoria reactiva en la superficie de energía potencial, se encuentra la aproximación de Born—Oppenheimer. Esta señala que el movimiento de los electrones en una molécula no se encuentra acoplado al movimiento de los núcleos. A través del uso de esta aproximación se define el concepto de superficie de energía potencial (*SEP*). La *SEP* es la función que describe la manera en la que la energía potencial del sistema depende de la

orientación relativa de los núcleos que lo constituyen, corresponde a la representación de un solo estado electrónico para todas las geometrías posibles del sistema. La *SEP* es una generalización multidimensional de lo que, en dos dimensiones, se conoce como la curva de energía potencial. Determinar un punto de esa superficie multidimensional implica realizar un cálculo extensivo de la estructura electrónica para una configuración nuclear dada.

Para describir la orientación espacial de una molécula de N átomos se necesitan $3N$ números, si las posiciones relativas entre los átomos es el aspecto que se quiere explorar, es posible descartar seis grados de libertad, rotacionales y traslacionales de la molécula con lo cual para una molécula no lineal se tendrán $3N-6$ grados internos de libertad. Claramente, realizar el muestreo de una superficie completa de potencial es únicamente posible para sistemas o moléculas pequeñas. Para moléculas grandes se puede obtener información valiosa a partir del análisis de regiones bien seleccionadas de la *SEP*. La descripción de las *SEPs* o al menos de secciones de ellas requiere de una definición particular del problema en términos de las posiciones relativas. El conjunto de coordenadas puede, en principio, ser de cualquier tipo, las posiciones de los estados estacionarios del sistema son independientes de la elección hecha.

Los isómeros estables de una molécula son mínimos locales en la *SEP*, por tanto es posible afirmar que las propiedades de estas especies están determinadas por las características de la *SEP* en la vecindad de dichos mínimos. Los mínimos locales determinan la estructura molecular y los momentos de inercia a partir de los cuales es posible obtener los espectros rotacionales. Por otra parte, la curvatura de la *SEP* multidimensional en la vecindad del mínimo, la pendiente de las paredes, determina las propiedades vibracionales de la molécula incluyendo los modos normales y las frecuencias armónicas vibracionales.

El primer paso al estudiar los mecanismos de reacción consiste en localizar los puntos estacionarios relevantes en la superficie de energía potencial. Para esta etapa es muy importante que el método utilizado sea capaz de predecir correctamente dichos puntos estacionarios ya que, aun cuando se realice un muestreo extensivo de la superficie de potencial, este carecerá de un significado real sin la información de las regiones claves de la ruta de reacción. La identificación inequívoca de los puntos estacionarios se realiza a través del cálculo de las frecuencias vibracionales. El estado en cuestión corresponde a un mínimo si todas las frecuencias calculadas son reales. En términos generales, localizar los estados estacionarios correspondientes a reactivos y productos, en la superficie de energía potencial puede auxiliarse del conocimiento que de la reacción se tenga, ya sea a partir de las ideas comunes acerca del enlace químico convencional o, por supuesto, de la evidencia experimental correspondiente.

Otra característica fundamental en las *SEPs* son los puntos de silla que conectan dos mínimos locales. Cuando este punto de silla se localiza en la trayectoria de la coordenada de reacción recibe el nombre de *estado de transición*. De manera general se sabe que este sitio, es el punto más alto en la ruta de menor energía

que conecta las estructuras estables de los estados inicial y final de la reacción. Tiene la propiedad de ser un máximo con respecto a un único grado de libertad del sistema y un mínimo con respecto a todos los demás. Únicamente existe una frecuencia imaginaria para este estado y, el vector de transición indica el sentido de la distorsión que conducirá hacia estados más estables. El significado físico que se le puede dar a este punto, desde un punto de vista dinámico, representa un punto de no retorno para la transformación entre los posibles isómeros o estados de equilibrio de un sistema. La probabilidad de que ocurra una transición entre estos estados se encuentra directamente ligada a la altura de dicha barrera energética. Encontrar el estado de transición suele ser menos directo, ya que para éste, ni las ideas tradicionales acerca del enlace covalente ni los modelos de hibridación que sirven de auxiliares para proponer una geometría inicial son válidos. Para la gran mayoría de las reacciones no existe evidencia experimental que proporcione información acerca de las propiedades del estado de transición, y dado que la mejor manera de comenzar la búsqueda de este particular estado suele ser el tener una buena primera aproximación o hipótesis de éste, las formas de generar estas propuestas iniciales han sido objeto de numerosos trabajos y revisiones [5].

Una vez que el o los estados estacionarios han sido plenamente caracterizados, sólo restaría encontrar la ruta de menor energía que los conecta. De acuerdo con Fukui, Morokuma y Basilevsky [7], esta ruta puede identificarse como la trayectoria ortogonal que conecta los mínimos vía el estado de transición. Está compuesta de dos trayectorias de descenso que apuntan directamente a los mínimos. Desde un punto de vista físico se puede considerar que esta ruta corresponde a un mecanismo de relajación del sistema hacia las estructuras estables con una disipación de energía constante pero infinitamente lento, lo cual es estrictamente cierto si se está considerando el sistema en coordenadas pesadas por masa, como se realiza de manera usual.

Para describir la trayectoria recorrida en la *SEP* durante una reacción química generalmente se necesita utilizar un parámetro que asocie el curso de la reacción con los cambios geométricos que ocurren y diferencian a los productos de los reactivos. Este parámetro recibe el nombre de coordenada de reacción y requiere de una definición particular para cada sistema.

El trazo de los cambios energéticos que acompañan al sistema en la coordenada de reacción, recibe el nombre de perfil energético y representa el costo en energía necesario para reorganizar los núcleos y los electrones a medida que la reacción procede. Este perfil únicamente se puede obtener punto a punto utilizando los métodos de la química cuántica.

Generalmente la función de la energía con respecto a la coordenada de reacción no se conoce de manera analítica y debe ser evaluada en cada paso de la trayectoria. La principal dificultad reside en localizar la ruta de mínima energía en la superficie. Hay varios métodos que se han desarrollado con objeto de localizar dicha trayectoria; el tradicional y más utilizado hasta la fecha consiste en

seleccionar un parámetro estructural como coordenada de reacción. Se espera que éste sea el que conduzca el curso de la misma y entonces, calcular la energía del sistema para algunos valores pre-seleccionados de este parámetro. Algunos de los problemas que se presentan con el uso de este procedimiento, es que frecuentemente la dependencia entre las condiciones de partida y el estado final predicho son tan estrechas que existe la posibilidad de llegar al estado final sin haber pasado por el estado de transición. O bien, que la elección de desplazamiento inicial en la trayectoria reactiva determine cual será el estado final.

Otro procedimiento alternativo consiste en utilizar curvas equipotenciales que conecten la región de reactivos con la de productos, en lugar de un parámetro estructural individual. A partir de esta curva se inicia la búsqueda de los mínimos locales cercanos a ella. Este procedimiento puede ser costoso, ya que en ocasiones regresa al estado inicial antes de alcanzar el estado de transición o no localiza dicho estado. En vista de dichas dificultades, una determinación rigurosa de la ruta de reacción requiere, primeramente la localización de los puntos de silla de la superficie y, subsecuentemente las rutas de descenso de ellos a los mínimos de interés en la superficie. La búsqueda de estas rutas de descenso se realiza de diferentes maneras, por lo general utilizando métodos que hacen uso del gradiente de la energía. Estos métodos son poderosos pero generalmente caros en términos computacionales. El mayor número de esfuerzos se encuentra encaminado a encontrar de manera eficiente y sin ambigüedad los puntos de silla de la superficie, la segunda parte es equivalente a efectuar una optimización geométrica de todos los parámetros a excepción de los que representan la coordenada de reacción.

El ejercicio de determinar la coordenada de reacción completa ha sido hecho para reacciones relativamente simples, sin embargo la cantidad de información que se obtiene ha estimulado la búsqueda de métodos y algoritmos que permitan en un futuro cercano el tratamiento de sistemas más complejos. Mientras tanto, las características de algunas reacciones prototípicas pueden ser analizadas en términos de modelos teóricos apropiados, lo cual invariablemente resulta en contribuciones valiosas para la comprensión de la reactividad química.

1.3 La descripción de los efectos del medio sobre la reacción.

La complementariedad que existe entre la teoría y el experimento ha sido utilizada con éxito en los estudios de estructura molecular y dinámica en la fase gaseosa. Existen varias propiedades características de la fase gaseosa que, actualmente, son predichas con mayor precisión y eficiencia a través de un cálculo químico

cuántico que a través de su medición experimental. Sin embargo, este *status* de la teoría para la química en disolución no está tan cerca como se desea.

La comprensión que se tiene de la dinámica de las reacciones que ocurren en fase gaseosa es mucho mayor que la correspondiente a aquellas que ocurren en disolución. Considerando que la mayoría de las reacciones de interés químico y biológico ocurren en la fase líquida sería muy útil poder extrapolar el cúmulo de información de la fase gaseosa al líquido. Si ésto pudiera hacerse con éxito, se ampliaría enormemente la comprensión cualitativa o semicuantitativa que existe de las reacciones en disolución.

Desde mediados del siglo XIX, aparecieron trabajos que describían que la rapidez de algunas reacciones dependía del disolvente en el que éstas se efectuaban. El origen de estos efectos fue materia de un intenso debate [8]. La discusión buscaba entender si dichos efectos eran provocados por las propiedades químicas o físicas del disolvente. Menshutkin describió que para la reacción de amoníaco con clorometano, es posible modificar la rapidez, hasta en nueve órdenes de magnitud, en el caso extremo, si se modifica el disolvente en el que ésta se efectuaba. Pocos años más tarde se notó que, en algunos casos, el disolvente podía modificar también la posición de equilibrio. Desde entonces fue evidente que estos descubrimientos transformarían la teoría de la química en disolución. La necesidad de comprender este tipo de fenómenos ha servido de hilo conductor a la investigación acerca de la dependencia de la cinética de la reacciones con el medio en el cual se efectúan, haciendo de este campo una de las áreas más activas hasta la fecha.

La transición de la fase gaseosa al seno de una disolución, suele no ser una perturbación pequeña, ya que las interacciones entre el soluto y las moléculas de disolvente modifican las propiedades de ambos, a menudo de manera importante. La geometría de equilibrio o el momento dipolar de una molécula solvatada pueden ser sensiblemente distintos a los que esta misma tiene en la fase gaseosa. La importancia del efecto del medio depende de la naturaleza del propio disolvente y de la del soluto, según se trate de moléculas más o menos polares, donadoras oceptoras de puentes de hidrógeno, etc.

Si el mecanismo de una reacción no es alterado al pasar de la fase gas a la líquida, se puede involucrar los efectos del disolvente en la cinética de la reacción calculando las energías libres de solvatación de los reactivos y del estado de transición [9] (como se muestra esquemáticamente en la Fig 1-2). Este extremo es, evidentemente, el caso más simple. Sin embargo, para un gran número de reacciones el mecanismo de la reacción es alterado de manera importante al cambiar de disolvente, sobre todo si durante el curso de la reacción ocurren cambios significativos en la distribución de la carga.

Al estudiar las reacciones químicas en disolución conviene separar los efectos estáticos y los dinámicos del disolvente. Los primeros están ligados a la hipótesis de equilibrio microscópico entre el soluto y el medio, lo que supone que los

estados vibracionales del soluto son independientes tanto de las vibraciones moleculares como de los cambios de estado vibracional de las moléculas vecinas. Esto conduce a un modelo en el que el estado vibracional promedio del soluto es separable del promedio de los alrededores; las vibraciones moleculares son efectivamente independientes de los modos vibracionales internos del disolvente, a excepción hecha del equilibrio térmico.

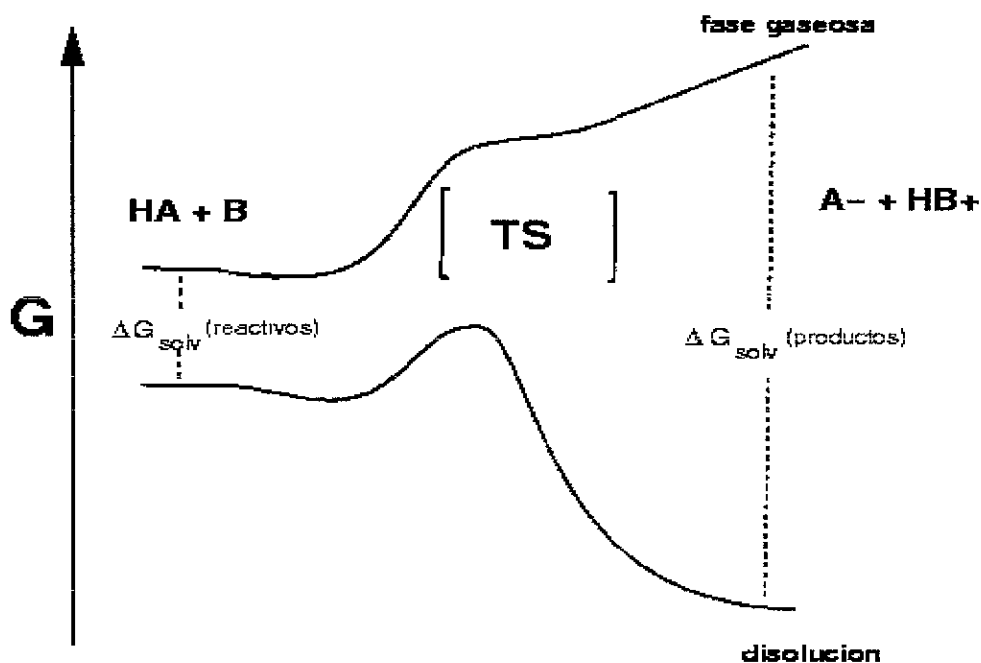


Fig. 1.2 Perfil energético de una reacción en fase gaseosa y en disolución.

Bajo esta aproximación, el disolvente interviene tan sólo en la modificación de la superficie de energía libre del proceso, por lo que se le considera como un baño térmico que estabiliza en mayor o menor medida las distintas especies químicas de la reacción. En general, al considerar que esta aproximación es válida, el efecto del disolvente consiste en modificar la barrera de energía libre de activación, aumentándola o disminuyéndola según el caso, y por lo tanto alterando la rapidez con que ocurre la reacción [10]. Tanto la barrera como la rapidez pueden ser estimados mediante la Teoría del Estado Activado. Sin embargo, también los mecanismos de reacción pueden cambiar debido a efectos estáticos del disolvente cuando éstos son particularmente intensos. Los efectos estáticos son generalmente los más importantes y están presentes incluso en los disolventes no polares.

Por otra parte, los efectos dinámicos pueden hacer que modelos para reacciones como la Teoría del Estado Activado no sean válidos, ya que la hipótesis de equilibrio puede no ser aplicable para procesos químicos rápidos que ocurren en

medios polares. Esto es debido a que los disolventes polares se caracterizan por tener tiempos de relajación altos que pueden ser del mismo orden o superior al tiempo de la reacción [11]. En ese caso, no puede haber equilibrio a lo largo de todo el camino de la reacción y en algún momento el sistema soluto—disolvente estará, obligatoriamente, en una situación fuera del equilibrio. Si el acoplamiento soluto—disolvente es importante, las moléculas del disolvente participarán substancialmente en el movimiento del sistema completo en la coordenada de reacción, por lo que ésta no deberá caracterizarse empleando únicamente las coordenadas intrínsecas del sistema químico.

La forma más obvia de incorporar los efectos de solvatación en un cálculo teórico sería rodear al substrato de interés de un número suficiente de moléculas que simulen los efectos de la solvatación macroscópica. Desgraciadamente el número de moléculas necesarias para simular el efecto del disolvente es muy alto y el número de estados configuracionales energéticamente accesibles, es enorme y se requerirá realizar un muestreo estadísticamente significativo de éstos. De lo anterior, es comprensible que la forma que se utilice para incorporar los efectos del disolvente a la descripción del tránsito entre reactivos y productos va acompañada, necesariamente, de una simplificación de la representación microscópica del medio. A continuación se describen los enfoques que se utilizan de manera más generalizada.

1.3.1 Los modelos utilizados para simular al disolvente de una reacción.

Tratamientos cuánticos.

En principio, el cálculo de las interacciones moleculares a través de algún método de la química cuántica permitiría estudiar las propiedades de las moléculas que constituyen una disolución y por tanto, analizar el estado de reactivos y productos incluyendo los efectos del disolvente. A partir del formalismo de la estructura molecular y electrónica de una molécula, y la interacción de ésta con algunas otras, es que puede pensarse en construir el hamiltoniano relevante al problema de la interacción de un disolvente con las especies involucradas en una reacción química. El sistema completo puede ser descrito como un conjunto de N -moléculas de disolvente, cada una de ellas con n_d -electrones y m_d -núcleos que interactúan con una colección de M -moléculas de soluto, donde cada soluto tiene n_s -electrones y m_s -núcleos. Esta hipótesis permite, por un lado, escribir el hamiltoniano molecular para cada una de las N y M moléculas del sistema con la separación clásica de las energías en:

$$E \approx E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}$$

y a nivel macroscópico un hamiltoniano global:

$$H = H_d + H_s + H_{ds}$$

en el cual H_d y H_s representan los hamiltonianos de N moléculas de disolvente interactuando entre sí y M moléculas de soluto.; H_{ds} representa el operador de la interacción entre soluto y disolvente. Evidentemente, no es posible utilizar un modelo con el mismo detalle con el que es posible describir una molécula, para describir un sistema de miles de ellas. Por lo tanto algunas consideraciones deben ser hechas en tanto al tamaño del sistema que se considera y el tratamiento que se le da a cada uno de los términos del hamiltoniano global. La primera, es considerar, como caso límite, disoluciones de muy baja concentración.

Para obtener la ecuación de Schrödinger efectiva para un soluto en una disolución diluida, es posible modelar ésta como una sola molécula de soluto interactuando con N moléculas de disolvente. De hecho, la perturbación provocada por el soluto no es homogénea en todo el disolvente, es posible distinguir varios grados de intensidad en dicha perturbación, por lo que, la energía de solvatación proviene esencialmente del resultado de la reorganización de la distribución espacial y electrónica del disolvente. En un gran número de casos es posible definir un volumen alrededor del soluto donde debido a su presencia, ocurrieron rearrreglos importantes en la estructura del disolvente puro. A este volumen se le ha dado el nombre, en el área de química de disoluciones, de *cibotaxis* [12]. Las energías de interacción entre el soluto y las moléculas cibotácticas suele ser mayor que kT a temperatura ambiente. El caso extremo puede ser ejemplificado por una capa de solvatación fuertemente unida al soluto. Los efectos del disolvente en la estructura electrónica del soluto son determinados por el potencial generado por las moléculas que rodean a éste, es decir, el potencial generado por las moléculas cibotácticas. El análisis global de la disolución llevaría a considerar el fenómeno total como la adición del potencial generado por el cibotaxis más un término generado por el disolvente ligeramente perturbado, para éste es posible aproximar su comportamiento de bulto como aquel del disolvente puro a la misma temperatura.

En la literatura del área es posible encontrar, al menos, tres grandes grupos de tratamientos para incorporar los efectos del medio al estudio de la reactividad de algunos sistemas. La principal diferencia entre cada uno de ellos es el tipo y nivel de detalle de las propiedades moleculares que utilizan para describir el disolvente y el sistema de reacción. Estos tres grupos de métodos: cuánticos, clásicos y mixtos, permiten con diferentes grados de aproximación, calcular el tipo y magnitud de los efectos combinados, por ejemplo, los cambios estructurales del disolvente sobre el soluto así como la modificación de la energía interna del disolvente por la presencia del soluto y por supuesto, el tipo y alcance de la interacción soluto—disolvente, etc.

En los tratamientos cuánticos, el sistema soluto—disolvente es representado por una supermolécula [9]. Para estudiarla se emplean cálculos, deseablemente *ab initio*, aunque, hay algunos problemas que sólo han sido tratados con métodos semiempíricos. El enfoque de supermolécula permite tratar a los reactivos y a un

grupo de moléculas de disolvente como una sola entidad molecular. La principal ventaja de este enfoque es que permite considerar efectos de solvatación tales como:

- la transferencia de carga intermolecular
- todo tipo de interacción entre las moléculas
- la participación activa del disolvente en la reactividad química del soluto.

Sin embargo, para que los resultados tengan alguna aplicabilidad real es necesario que el cálculo se haga correctamente, es decir, con una base adecuada al problema y generalmente más allá del nivel SCF.

Este enfoque al problema de la solvatación consiste en tres etapas sucesivas:

1. Se realiza un muestreo, lo más amplio posible de la hipersuperficie de interacción entre el soluto y una molécula única de disolvente aproximándose desde diferentes direcciones y en diferentes orientaciones alrededor del soluto. Cada punto de la hipersuperficie corresponderá a un cálculo supermolecular. El objetivo de esta etapa es obtener información básica acerca de la naturaleza microscópica de la interacción entre el soluto y el disolvente. Los mínimos de la superficie representarán las posiciones más estables para una sola molécula de disolvente, el valor de la energía de interacción, la distancia de equilibrio y las orientaciones relativas favorables entre el soluto y el disolvente permiten conocer la estabilidad de dicha interacción. Esta información nos permite conocer cuánto es posible alejarse de la posición de equilibrio sin afectar fuertemente la estabilidad del sistema.
2. El segundo paso consiste en introducir, al mismo nivel de teoría que el utilizado en la etapa anterior, más moléculas de disolvente, una a una y reoptimizando la estructura en cada paso. Por lo general éste no es un proceso aditivo, pero los resultados que se obtienen permiten calcular el tamaño de esta contribución. Esta etapa puede extenderse tanto como se considere necesario para abarcar la región cibotáctica.
3. Una vez que se ha construido una imagen más o menos completa del disolvente alrededor del soluto, se analiza por último cuales son las propiedades de éste en el campo producido por el disolvente considerado.

La principal limitación es que el número de moléculas que pueden ser tratadas simultáneamente, con el nivel deseado, queda limitado a unas cuantas. Estos métodos han permitido analizar en detalle ciertos efectos específicos del disolvente en problemas tales como la inversión de la basicidad de las metilaminas al pasar de la fase gas a la disolución acuosa [13]. Este enfoque ha sido ampliamente utilizado aproximando la función de onda del sistema completo con un método semi—empírico, lo cual ha permitido incluir hasta un total de 30 moléculas de disolvente y distinguir entre ellas a las que participan activamente en la reacción al modificar la distribución de carga del soluto. El tratamiento de

supermolécula es suficiente para describir las principales contribuciones al fenómeno a través de interacciones moleculares.

El modelo supermolecular no considera los efectos de largo alcance característicos de las interacciones electrostáticas, así como tampoco los efectos producidos como fluctuaciones térmicas. La cantidad de grados de libertad geométricos que se deben de considerar para la mayoría de los sistemas, es un ~~obstáculo que impide generar un muestreo estadísticamente significativo de la~~ hidratación, o solvatación, a una temperatura dada. Dicho muestreo se encuentra más allá del alcance práctico de los métodos actuales.

Tratamientos clásicos.

En los tratamientos clásicos, las interacciones entre el soluto y el disolvente están descritas mediante potenciales simples, generalmente de tipo átomo—átomo que permiten incluir un gran número de moléculas de disolvente, así como un tratamiento estadístico del sistema. Estos métodos permiten determinar las relaciones entre las propiedades macroscópicas de la disolución y las propiedades moleculares de sus constituyentes. La evolución de la descripción de los fenómenos que ocurren en disolución se ha visto apoyada con las simulaciones numéricas y sobre todo con el uso de modelos físicos realistas en éstas. Es a través de este tipo de estudios que se han obtenido resultados acerca de los fenómenos microscópicos e instantáneos que ocurren en el medio, como pueden ser: la orientación relativa de las moléculas de disolvente en torno al soluto, la extensión de la zona afectada por la presencia del soluto, a la vez que se obtienen los valores de expectación de algunas propiedades macroscópicas.

Durante los últimos 60 años se han realizado considerables esfuerzos en diseñar e implementar diferentes modelos de disolventes, en general, es posible apreciar un refinamiento de ellos a través de la inclusión progresiva de mayor detalle en las propiedades moleculares de los mismos. Aunque es posible separarlos en dos grandes grupos; los modelos continuos y los modelos discretos, no es válido asignar una mayor confiabilidad a unos o a otros.

Los métodos de simulación numérica que se utilizan con mayor frecuencia, Monte Carlo y Dinámica Molecular, han permitido estudiar líquidos puros o disoluciones diluidas con gran detalle y sobre todo, ofrecen una herramienta que permite racionalizar las observaciones experimentales de disoluciones reales en términos de propiedades microscópicas del sistema. Sin embargo, estos métodos son relativamente limitados en el estudio de reacciones químicas debido a que los modelos que utilizan para tratar a la disolución no contienen información que les permitan describir correctamente la formación y ruptura de enlaces químicos.

Esta limitación puede ser salvable si, en vez de utilizar un modelo clásico para describir la interacción molecular, se pudiese encontrar la función de onda de todo el sistema en cada paso de la simulación [14]. Esta idea se ha implementado con resultados alentadores, por Parrinello y sus colaboradores, quienes han aplicado

esta metodología al estudio del agua líquida [15], la reacción de disociación del HCl [16] y la transferencia de un protón de exceso en agua [17]. Las limitaciones reales de este tipo de estudios, *i.e.* el costo computacional por paso de simulación, el número de moléculas que pueden tratarse y la necesidad de emplear métodos bastante aproximados para la solución de la ecuación de onda del sistema (en general se han usado métodos y ondas planas), han estimulado la búsqueda de una solución alternativa. La evolución de los algoritmos de cálculo y de los recursos de cómputo permiten augurar a la Dinámica Molecular *ab initio* un futuro muy activo.

Los tratamientos híbridos [18-19], son una técnica complementaria a las descritas anteriormente. Utilizan, por una parte, una descripción cuántica para una fracción del sistema y un modelo clásico para tratar el resto de la disolución. Con este enfoque, es posible el uso de diferentes modelos aproximados que permitan estudiar un 'soluto real' (cuántico) en un 'disolvente modelo' (continuo), o bien, el mismo soluto en un 'disolvente real' (discreto) o bien, alguna otra combinación de modelos para solutos y tipos de disolventes. Estos métodos que permiten predecir con claridad la evolución microscópica de una reacción tienen el problema de que la definición de la energía del sistema no es directa.

1.3.1.1 Los modelos continuos de disolventes.

Los modelos continuos han sido utilizados para estudiar y discutir las propiedades de disoluciones infinitamente diluidas. Están basados en la aproximación de que el comportamiento de un líquido puede ser representado por una única constante macroscópica: su constante dieléctrica. La idea original fue propuesta por Born en 1920 [20], aplicada y reelaborada por Debye y posteriormente refinada por Kirkwood y Onsager [21], entre 1934 y 1936, para poder utilizarla en la descripción de líquidos polares. Común a todos los métodos desarrollados hasta la fecha para tratar como un continuo al disolvente, es la definición de una cavidad vacía, de volumen V y de superficie S en un medio dieléctrico en la cual se introduce la molécula de soluto.

Estos modelos pueden a su vez clasificarse en dos grandes grupos [22], aquellos en el cual el soluto se define con propiedades estáticas (rígido), por lo tanto no responde al efecto del disolvente y los que consideran a un soluto 'más real', es decir, aquel para el cual la interacción soluto—disolvente produce modificaciones instantáneas en la polarización de ambos (flexible), *i.e.* la distribución de carga del soluto polariza el continuo dieléctrico quien a su vez crea un potencial electrostático en el seno de la cavidad. Dicho potencial, recibe el nombre de campo de reacción.

Históricamente, los métodos de soluto estático fueron los primeros y se utilizaron para analizar el efecto que podía tener un medio con constante dieléctrica ϵ , sobre

la distribución electrónica, *i.e.* sobre la energía del sistema. El principal problema es que no se consideraban los efectos que sobre la estructura provocaba el disolvente, lo cual implicaba utilizar la aproximación de que se conservaba la geometría de equilibrio obtenida para la fase gaseosa.

El campo de reacción provoca la polarización del soluto, esta a su vez, modifica la polarización del medio. El estado de equilibrio debe entonces obtenerse mediante un proceso iterativo. En la realidad, la interacción soluto-disolvente no provoca modificaciones instantáneas en las polarizaciones de ambos sino que ésta es un proceso con un tiempo característico dependiente del tiempo de relajación del disolvente. Estos tiempos son para la mayoría de los disolventes polares a temperatura ambiente del orden de 10^{-11} a 10^{-12} segundos [11].

Es posible encontrar diferentes metodologías para utilizar los modelos continuos del disolvente, tienen como diferencias las particulares definiciones que se puedan hacer para la cavidad donde se aloja al soluto y la forma en que se calcula la contribución de la cavidad a la energía libre de solvatación. Ya existen algoritmos que pueden optimizar la geometría del soluto en el interior de la cavidad y, ajustar entonces, la respuesta estructural y la electrostática [23]. Esta es una manera de obtener un índice cuantitativo del efecto del disolvente, sobre el soluto.

Una vez que se ha definido la forma y tamaño de la cavidad es posible analizar el problema electrostático. La constante dieléctrica toma uno de dos valores posibles:

$$\begin{aligned}\varepsilon(r) &= 1 & r \in V_{in} \\ \varepsilon(r) &= \varepsilon & r \in V_{out}\end{aligned}$$

donde V_{in} y V_{out} se refieren a los volúmenes en el interior y exterior de la cavidad respectivamente. En particular V_{out} se extiende hasta el infinito. La distribución de carga ρ_M se encuentra confinada al interior de la cavidad.

$$\rho_M(r) = 0 \quad r \in V_{out}$$

A partir de estas suposiciones es posible escribir las ecuaciones de Poisson y Laplace que definen el potencial electrostático:

$$\nabla^2 \Phi(r) = -4\pi\rho_M(r) \quad r \in V_{in}$$

$$\nabla^2 \Phi(r) = 0 \quad r \in V_{out}$$

En la frontera que divide las regiones con diferente constante dieléctrica aparece una distribución de carga que puede ser expresada en término de la diferencia entre los vectores de polarización.

$$\sigma_{12} = -(P_2 - P_1) \cdot n_{12}$$

donde n_{12} es la normal entre las regiones 1 y dos y P_i esta relacionado con el gradiente del potencial:

$$P_i = -\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \nabla \Phi$$

El potencial Φ tiene entonces, dos contribuciones la del soluto y la de la distribución de carga sobre la superficie. $\Phi = \Phi_M + \Phi_s$. El potencial electrostático de reacción que calcula, (Φ_s), puede ser descrito, en cualquier punto del espacio en términos del cambio aparente de la distribución de carga sobre la superficie de la cavidad (ASC, carga aparente de la superficie) [24].

De manera general la distribución de carga del soluto ρ_M , y su correspondiente potencial electrostático Φ_M pueden reducirse a formas simples, en algunas ocasiones el primero se ha estimado a partir de mediciones experimentales, pero esto se puede hacer para un muy limitado número de casos. Los enfoques más utilizados calculan ρ_M a partir de un cálculo cuántico de la especie M aislada. La función que se obtenga para ρ_M puede intentar reproducirse a través de una descomposición de multipolos con uno o varios centros [25]. Las expansiones más populares están basadas en las cargas atómicas calculadas, pero existen varios otros enfoques. En la revisión hecha por Tomasi y Persico [26] es posible encontrar una detallada descripción de las diferentes aproximaciones y métodos utilizados para calcular la Φ_M y la Φ_s elementos necesarios para calcular el campo de reacción generado entre el disolvente y el soluto. La conexión entre el problema electrostático y la termodinámica del sistema se establece a partir de la contribución electrostática a la energía libre de solvatación de la especie M . Es posible demostrar que la interacción soluto—disolvente se reduce al volumen en el interior de la cavidad

$$W_{MS} = \int_{V_{in}} \rho_M(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) d\vec{r}^3$$

donde W_{MS} en un modelo rígido es el doble de la contribución electrostática a la energía libre de solvatación (ΔG_{el}).

La energía libre de solvatación total puede ser descompuesta en las siguientes contribuciones:

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{el} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{dis} + \Delta G_{rep}$$

donde ΔG_{el} es el término descrito anteriormente, ΔG_{cav} corresponde al trabajo que fue necesario para formar la cavidad en el seno del líquido, siempre es atractivo, ΔG_{dis} es la contribución por dispersión al trabajo de acoplamiento entre el soluto y el disolvente y ΔG_{rep} es un término, que a nivel microscópico representa al término de intercambio para interacciones no covalentes. Cabe mencionar que cada uno de estos términos ha sido analizado en detalle por diferentes grupos y a la fecha existen varios métodos diferentes para calcular el valor de cada uno de ellos.

La principal aplicación que se ha hecho de estos métodos en el estudio de reacciones químicas en disolución tiene que ver con las condiciones de equilibrio de estas. *Evaluar los efectos producidos por el disolvente en un equilibrio químico* suele ser un enfoque más adecuado que la determinación de las energías absolutas de solvatación debido a que puede ocurrir una cancelación de errores en el proceso. En este sentido es que estos métodos se han utilizado extensivamente para estudiar equilibrios tautoméricos, isomerizaciones, equilibrios ~~ácido~~-base y reacciones de condensación.

El estudio de los mecanismos de reacción resulta uno de los retos más interesantes para esta metodología. Hasta el momento los estudios más confiables son aquellos que realizan un análisis sistemático de las diferencias entre las hipersuperficies en el vacío y en el dieléctrico. Un punto particularmente delicado resulta el describir correctamente a dos o más solutos separados por el disolvente, sin este refinamiento únicamente pueden tratarse correctamente las reacciones de isomerización [27, 28].

En muchas reacciones, una o varias moléculas del disolvente participan en el mecanismo, en tales casos es necesario incluir en la cavidad del soluto a dichas moléculas. No existe un mecanismo único para definir cuantas o cuales deberán incluirse. Aun cuando se han propuesto algunas técnicas particulares para distinguir efectos generales del disolvente de efectos catalíticos específicos[29].

1.3.1.2 Los modelos discretos para disolventes.

El uso de métodos fundamentados en la física estadística ha permitido durante los últimos 20 años, *determinar la relación existente entre las propiedades macroscópicas de las disoluciones y las características moleculares del sistema.* Este enfoque, que por una parte permitió describir el comportamiento de los gases con la teoría cinética de los gases y proponer una teoría de los sólidos enfrenta dificultades importantes para describir el estado líquido. El origen del problema puede identificarse en el constante movimiento de sus moléculas y en una estructura parcialmente ordenada en la cual la interacción entre ellas es considerable mientras las moléculas permanecen en contacto.

La evolución tecnológica y científica en el área de cómputo ha permitido que métodos como la Dinámica Molecular y el Monte Carlo se conviertan en metodologías comunes en el estudio del estado líquido [30]. Estos métodos pueden ser concebidos como una "técnica experimental teórica". Como punto de partida se introduce, exclusivamente, información acerca del carácter de la interacción entre las moléculas que forman el sistema, como resultado de esta técnica, es posible obtener un conjunto amplio de datos acerca de las propiedades de la disolución descrita a partir de dichas características. Dependiendo de las condiciones del sistema simulado, la función de partición del mismo adopta diferentes formas funcionales y la propiedad termodinámica que se puede relacionar con el será diferente según el caso. Así se tienen tres o cuatro

tipos de ensambles: el microcanónico (E, N, V), el canónico (T, V, N) y el gran canónico (T, V, μ , o, T, P, N). Con frecuencia se encuentra que los datos obtenidos no son accesibles a través de técnicas experimentales convencionales. De esta forma, es posible construir y estudiar disoluciones que son inalcanzables experimentalmente cuyo estudio puede revelar algunos factores involucrados en el comportamiento observado de los líquidos.

Para la Dinámica Molecular [31] resulta medular resolver las ecuaciones clásicas de movimiento de cada una de las partículas en el sistema partiendo de que se conoce el potencial intermolecular de estas. De esta manera es posible seguir la trayectoria de cada una de las moléculas del líquido, obtener promedios temporales y magnitudes de algunas propiedades. En resumen, este método permite calcular características tanto estáticas como dinámicas del sistema.

El método de Monte Carlo, utilizando el algoritmo de Metropolis [32], utiliza usualmente ensambles canónicos, en ellos se examinan un gran número de estados del sistema, generados todos ellos al azar. La tarea consiste en seleccionar entre todos ellos a los que tendrían mayor probabilidad de existir de acuerdo a una distribución tipo Boltzmann de las energías del sistema. Resulta evidente que es necesario contar con una descripción precisa del potencial de interacción entre las partículas del sistema la cual permita obtener el valor instantáneo de la energía para cada uno de los estados generados. Posteriormente se calculará el valor promedio de las propiedades que cada uno de estos estados seleccionados tenga. En realidad esto puede identificarse como un proceso estocástico generado artificialmente, no se puede considerar que esto represente la evolución temporal del sistema pero, permite describir con gran claridad los estados de equilibrio de un sistema y las propiedades significativas de estos. Como se puede apreciar, central a cualquier técnica de simulación numérica se encuentra el problema de la definición de las reglas que gobiernan la interacción entre cada una de las partículas que constituyen el sistema.

Para calcular las interacciones intermoleculares del sistema, en general, es necesario contar con funciones analíticas aproximadas a la superficie de energía potencial del sistema. Estas funciones, usualmente llamadas funciones de potencial intermolecular o simplemente potenciales pueden ser obtenidas a través de dos enfoques diferentes:

Potenciales empíricos. Su planteamiento proviene de la mecánica estadística y consiste en la construcción de potenciales clásicos para la interacción molecular, obtenidos, ajustando una serie de parámetros de manera tal que sea posible reproducir alguna propiedad macroscópica como la estructura del líquido y/o sus propiedades termodinámicas

Potenciales de primeros principios. Obtenidos, ajustando los parámetros de una forma analítica particular, a la reproducción de superficies de

interacción generadas a partir de cálculos *ab initio* de agregados moleculares del disolvente, por lo general dímeros y trímeros.

En este punto, es importante señalar que los modelos más abundantes, en ambas categorías, son los que se han desarrollado para agua líquida. Para disolventes no acuosos existen pocos modelos y la mayoría de ellos son empíricos [33]. La descripción discreta del disolvente toma en consideración propiedades moleculares individuales. Este hecho, abre la posibilidad de refinar gradualmente el modelo a través de la inclusión de un mayor número de propiedades y/o una mayor fineza en la forma en que estas se representan. De hecho, la calidad de los diferentes modelos discretos para disolventes radica en la forma en que calcula las interacciones intermoleculares. El principal uso que se le ha dado a estos métodos para estudiar reacciones en disolución a través de su uso en simulaciones numéricas, ha sido para estimar el tamaño de la contribución energética por solvatación al perfil energético de la reacción [34]. En algunas ocasiones se puede conocer la diferencia en energía entre productos y reactivos en fase gaseosa (generalmente de un estudio cuántico previo), al realizar una simulación numérica de la disolución que contiene a uno u otro es posible, además de obtener la energía de solvatación, separar las componentes del fenómeno en términos estructurales y energéticos. Por ejemplo, al comparar la estructura de la primera capa de hidratación del estado inicial y final de la reacción es posible detectar si hubo un cambio importante en número de moléculas del disolvente en esa región, si se modificó la distancia promedio a la que se encuentran del soluto, si existe una posición preferencial de coordinación en alguno de los estados, etc. Dicha información puede ser utilizada para elaborar una propuesta acerca del papel que el disolvente pudo haber jugado durante el curso de la reacción.

1.4 Referencias del capítulo

- [1] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. B.*, **12**, 279 (1931).
- [2] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople, en *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley Interscience, New York, (1986)
- [3] A. Szabo y N. S. Ostlund, en *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill Pub. Co., 1era Edición, (1982).
- [4] J. L. Rivail, *Éléments de Chimie Quantique à l'usage des chimistes*, InterÉditions/CNRS Éditions, 2^a. Edición, Paris (1994) .
- [5] K. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** 1, (1980).

- [6] M. L. McKee y M. Page en *Reviews in Computational Chemistry, Vol IV*. K.B Lipkowitz and D. Boyd Eds., VCH Pub. New York (1993).
- [7] a) A. Tachibana, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta*, **49**, 321, (1978); b) K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1925, (1975); c) M. V. Basilevsky, *Chem. Phys.* **24**, 81, (1977).
- [8] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2a Ed., VCH Publishers, Alemania (1992).
- [9] B. Ya. Simkin e I. I. Sheikhet en *Quantum Chemical and Statistical Theory of Solutions. A Computational Approach*. Ellis Horwood, Gran Bretana (1995).
- [10] C. J. Cramer y D.G. Truhlar en *Quantitative Treatments of Solute/Solvent Interactions, Ed. P. Politzer y J. S. Murray*, Theoretical and Computational Chemistry, Elsevier, 1994.
- [11] M. F. Ruiz López en *Temas Actuales de Química Cuántica, Eds. J. Fernández Rico y J. M. García de la Vega*, Madrid, (1998).
- [12] O. Tapia en *Molecular Interactions, Vol. 3, Ed. H. Ratajczak y W. J. Orville-Thomas*, John Wiley&Sons, (1982).
- [13] M. Ruiz, A. Oliva, J. I. Fernández-Alonso y J. Bertrán, *Anal. Química*, **78**, 202, (1982).
- [14] R. Car y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471, (1985).
- [15] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello y R. Car. *J. Chem. Phys.* **99**, 9081, (1993).
- [16] K. Laasonen y M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* **98**, 10079, (1994).
- [17] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik y M. Parrinello, *J. Chem Phys.* **103**, 150, (1995).
- [18] M. F. Ruiz-López y J. L. Rivail en *Encyclopedia of Computational Chemistry, Ed. P. v. R. Schleyer*, Wiley & Sons, en prensa.
- [19] K. Ando y J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 10464, (1997).
- [20] M. Born, *Z. Phys.*, **1**, 45, (1920).
- [21] J. O'M. Bockris y A. K. N. Reddy, en *Modern Electrochemistry, Vol 1*, Plenum Press (1973).

- [22] D. Rinaldi, M. F. Ruiz-López y J. L. Rivail, *J. Chem. Phys.* **78**, 834, (1983).
- [23] a) S. Miertus, E. Scrocco y J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117, (1981); b) V. Dillet, D. Rinaldi y J. L. Rivail, *J. Phys. Chem.* **98**, 5034, (1994).
- [24] R. Cammi y J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **100**, 7495, (1994).
- ~~[25] a) B. J. Costa-Cabral, D. Rinaldi y J. L. Rivail, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris Ser. II* **298**, 675, (1984); b) M. A. Aguilar and F. J. Olivares del Valle, *Chem. Phys.* **138**, 327, (1989).~~
- [26] J. Tomasi y M. Persico, *Chem. Rev.* **94**, 2027, (1994).
- [27] M. F. Ruiz-López, D. Rinaldi, J. Bertrán, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9249, (1995).
- [28] V. Dillet, D. Rinaldi, J. Bertán y J. L. Rivail, *J. Chem. Phys.* **104**, 9437, (1996).
- [29] E. L. Coitino, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **204**, 391, (1996).
- [30] M.P. Allen, D.J. Tiidesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, (1987).
- [31] B. J. Alder y T. W. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208, (1957).
- [32] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087, (1953).
- [33] W. L. Jorgensen, J. D. Madura y C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638, (1984).
- [34] H. Saint-Martin P, I. Ortega-Blake, A. Lés y L. Adamowicz. *Biochim. et Biophys. Acta*, **12**, 1207, (1994).

2 Las reacciones en disoluciones acuosas.

En la sección anterior se presentó una visión general de lo que es el panorama actual en el estudio de las reacciones químicas, destacando la influencia que el disolvente tiene sobre ellas y la manera en que los estudios teóricos contribuyen a la descripción de estos efectos.

De toda la información que existe sobre las reacciones en disolución, una fracción grande corresponde a reacciones que ocurren en agua. Esto último es bastante comprensible dada la abundancia en nuestro planeta de este disolvente, eso sin mencionar que es líquido en un intervalo grande de temperaturas, es fácil de manipular y es muy buen disolvente.

Independientemente de su rol como disolvente, vehículo, etc. el agua es en sí misma un compuesto cuyas propiedades físicas y químicas lo colocan en una categoría especial, no por que no haya otras moléculas con propiedades similares, sino porque otras sustancias no las tienen tan pronunciadas como el agua. La diferencia entre el agua y algunos otros disolventes es frecuentemente de magnitud mas que de una diferencia de comportamiento. Propiedades como: su constante dieléctrica grande, su alta capacidad calorífica, alta entalpía de vaporización, mayor densidad del líquido que del sólido (la fase lh), alta tensión superficial y elevada conductividad, han sido racionalizadas en términos de su estructura en la cual prevalece una extendida red de puentes de hidrógeno.

Con tal panorama, es perfectamente comprensible que el estudio de la naturaleza de los puentes de hidrógeno haya sido examinada con casi todas las técnicas experimentales y teóricas disponibles. Sin embargo, aún a pesar del gran número de fenómenos que han sido caracterizados en disolución acuosa existen propiedades del agua que no han logrado comprenderse completa e inequívocamente. Paradójicamente, la información concerniente al comportamiento de ácidos y bases en disolución acuosa, y también en otros disolventes, ha sido analizada utilizando teorías ácido—base que han sido construidas sin conocer completamente, o sin considerar, el fenómeno en ausencia del disolvente.

Intentar establecer una clasificación de las reacciones que ocurren en disolución acuosa que permita distinguir sus propiedades cuando se realicen en algún otro disolvente, podrá ayudar a entender el papel del agua como un disolvente activo. Sin pretender realizar extensivamente dicho análisis, es conveniente recordar que la búsqueda de otras sustancias como disolventes para determinados procesos

ha sido motivada por la participación o interferencia que el agua provoca en dichas reacciones. Por ejemplo, reacciones redox donde el agua por tener un potencial más grande que algunos metales reacciona con ellos previniendo su reducción así como otras reacciones de disociación ácido—base cuyos ejemplos se desarrollan más adelante.

2.1 Reacciones ácido—base.

El estudio de la química en disolución está íntimamente ligado a la teoría ácido—base. La naturaleza de los ácidos y las bases ha sido material de especulación desde el siglo XVII. A la fecha, es posible encontrar en la literatura química varias definiciones de lo que son los ácidos y las bases, pero en general, todas ellas son compatibles entre sí [1,2].

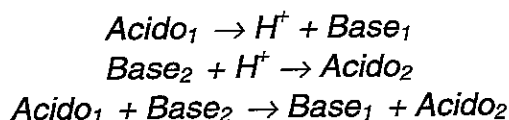
La palabra ácido viene del latín *acidus* que significa agrio. Esta fue la primera característica en ser reconocida como común a estas sustancias. Entre otras propiedades que fueron señaladas por Boyle destacan que; los ácidos tienen gran capacidad como disolventes, modifican el color de algunos colorantes vegetales, etc. La primera descripción de sustancias con propiedades antagónicas a las de los ácidos, fue la de los álcalis que viene de las palabras árabes *Al-qili* significando cenizas de una planta. Hasta 1774, Rouelle extendió el concepto de álcalis al de bases como cualquier sustancia que reacciona con los ácidos para formar una sal.

El siglo XVIII y gran parte del XIX correspondieron al período en que se caracterizaron a los ácidos como moléculas que contenían oxígeno, para posteriormente demostrarse que esto era falso. Liebig, en 1840 demostró que la característica común a los ácidos conocidos en esa época era la presencia de hidrógeno, el cual era posible substituir por un átomo metálico.

El primero que dio una definición del concepto de ácidos y bases en términos de las especies iónicas participantes fue Svante Arrhenius [2a], quien en 1887 propuso, a partir de los estudios de conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas, la existencia de iones en la disolución. Esta idea revolucionó el pensamiento de la química de la época, inspirando una gran cantidad de estudios en el campo de las disoluciones. De acuerdo a la teoría de Arrhenius, un ácido es un compuesto con hidrógeno que al disolverse en agua puede generar iones hidrógeno. Aún cuando esta definición es limitada y estrictamente sólo es válida para disoluciones acuosas, sigue siendo vigente.

A principios de este siglo, E.C. Franklin [2b] extendió el concepto de ácidos y bases de Arrhenius para aplicarlo a disoluciones en amoníaco líquido, generando así toda una teoría del sistema disolvente en la cual un ácido puede ser definido

como un soluto que imparte carácter de catión al disolvente y una bases es aquella que genera los aniones característicos del disolvente. Posteriormente, Brønsted y Lowry [2c] trabajando de manera independiente hicieron un planteamiento más amplio de lo que ya se había dicho, definiendo a un ácido como una substancia con tendencia a perder uno o más protones mientras que una base es una especie con capacidad de aceptarlos. En términos de esta definición las reacciones de un ácido con una base producen otro ácido y otra base, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



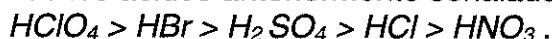
Esta teoría generó el concepto de ácidos y bases conjugados.

En 1923 G. N. Lewis [2d], propuso un nuevo concepto de ácidos y bases fundamentado en la Teoría de Enlace Valencia. Lo novedoso de esta definición, es que a diferencia de las anteriores, explicaba el comportamiento ácido base en términos de la formación de enlaces y no en la de reacciones iónicas. Una base es cualquier substancia con un par de electrones que puede donar para establecer un enlace de coordinación, mientras que un ácido es una especie que es capaz de aceptar dicho par de electrones para formar el enlace. De esta forma, las reacciones de neutralización son simplemente la formación de un enlace entre una especie electro donadora y otra electro aceptora.

La definición más generalizada que se ha propuesto hasta el momento plantea que: la acidez es un carácter positivo de una especie química el cual disminuye al reaccionar con una base; de manera análoga la basicidad es un carácter negativo. En otras palabras, un ácido puede ser un catión, un donador de cationes, un aceptor de pares de electrones o un oxidante. La principal ventaja de dicha generalización es que incorpora la información contenida en otras definiciones y además proporciona un criterio útil para correlacionar la fuerza ácido—base con la densidad electrónica y la estructura molecular. Además de incluir a los procesos de oxidorreducción como un caso particular de comportamiento ácido—base.

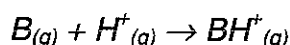
El hecho de que existan varias definiciones para los ácidos y las bases, no hace a unas mejores que a otras, en realidad cada una de ellas es apropiada para un conjunto de casos particulares. Adicionalmente, al intentar definir o comparar la fuerza de los ácidos, el problema que se vuelve a presentar es cómo definir un ácido. Una vez que se ha hecho la definición particular, bajo que condiciones es comparable con compuestos similares. Los ácidos pueden clasificarse de manera general como protónicos y no protónicos. Los disolventes entre ellos, pueden clasificarse de la misma manera. La fuerza aparente de un ácido protónico, depende del disolvente en el cual se mida esta fuerza. En soluciones acuosas, la diferencia entre las fuerzas de ácidos como el ácido perclórico, el clorhídrico, el nítrico es difícil de distinguir debido a que estos compuestos reaccionan

completamente con el disolvente en disoluciones diluidas. Para todos los casos, se ha propuesto que la especie que actúa como ácido es el ion oxonio (H_3O^+), por lo cual todos los ácidos mencionados anteriormente tienen la misma fuerza en agua. Al cambiar de disolvente, por ejemplo, utilizando ácido acético es posible distinguir que la fuerza de los ácidos anteriormente señalados es:



A este fenómeno se le conoce como efecto limitante del disolvente. Si en vez de ~~agua se utiliza amoníaco líquido el fenómeno se presenta de la misma manera,~~ pero en diferente proporción, por ejemplo, para este sistema el ácido acético tiene la misma fuerza que el ácido clorhídrico. Podría, en su caso, encontrarse un disolvente más ácido que el agua y el efecto sería contrario, es decir el efecto limitante sería sobre la fuerza de las bases. Todas las bases que son más fuertes que, por ejemplo la anilina en agua, aparecen como totalmente ionizadas en disoluciones en ácido acético.

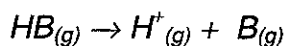
La manera más fundamental de medir la basicidad inherente de una especie, es medir su afinidad protónica [3]. Esta, está definida por la energía que se desprende para la reacción:



La afinidad protónica tiene el signo contrario a la entalpía de la reacción anterior. Esta cantidad puede ser obtenida de varias maneras. La más simple y fundamental para definir una escala absoluta de afinidades protónicas consiste en utilizar un ciclo Born—Haber.

En este, la molécula BH debe ser suficientemente estable como para que su energía de enlace y su potencial de ionización sean medidos. Una vez que varias afinidades protónicas se han establecido de esta manera, muchas otras pueden ser obtenidas por una técnica conocida como espectroscopia de resonancia ion—ciclotrón y algunos métodos relacionados. Evidentemente, la otra alternativa es hacer un cálculo cuántico de la energía de la especie protonada y sin protonar y calcular la diferencia energética entre ambos estados. Este tipo de cálculos permite obtener con una buena aproximación el valor de la afinidad protónica aún cuando las especies del tipo BH no sean estables en condiciones termodinámicas normales.

Dado que la afinidad protónica de un catión indica su tendencia a atraer y retener un protón su valor será también la entalpía de disociación de su ácido conjugado en fase gaseosa.



Mientras más endotérmica sea esta reacción más débil será el ácido. Un ejemplo muy importante de este tipo de comparaciones es la determinación de las basicidades relativas para alquil aminas, realizada tanto en fase gaseosa como en disolución acuosa [3]. Los resultados son los siguientes:

Fase Gaseosa: $NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$

es decir, el comportamiento esperado en términos de la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno, mientras que en disolución:

Fase acuosa: $NH_3 < RNH_2 < R_2NH > R_3N$

este comportamiento anormal, sólo puede ser racionalizado en términos de que los efectos de solvatación de las aminas y/o sus sales no son equivalentes. Probar lo anterior no es trivial, experimentalmente puede verse el efecto de modificar el disolvente, el tipo de sustituyente *R*-, etc, pero no detectar el detalle microscópico del mecanismo. En la década de los 80's calcularon y demostraron que la hidratación de los productos protonados es diferente y esta diferencia puede ser señalada como el origen en la anomalía observada [4].

Por otra parte, el hecho de que el agua sea un disolvente, que como otros, se autoioniza, nos presenta una reacción donde los reactivos son el disolvente y los productos son los propios límites de la escala ácido—base en disolución acuosa. A este respecto sería conveniente abundar de que este comportamiento del agua permitió tratar a otros disolventes (NH_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , etc.) por analogía.

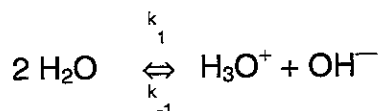
—La caracterización experimental de la reacción de hidrólisis.

El fenómeno de auto disociación del agua es un proceso con una constante de equilibrio pequeña a temperatura ambiente (298 K).



La energía de disociación en disolución acuosa ha sido obtenida experimentalmente y tiene un valor de 13.6 kcal/mol [5].

Cinéticamente a través de la medición del tiempo de relajación necesario para que el agua retorne a su posición de equilibrio después de que se le aplicó un pulso de radiación de microondas se encontró que la reacción de recombinación de los iones tiene la constante más rápida conocida para reacciones de segundo orden en disolución acuosa.



Con $k_1 = 2.5 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} = 1.4 \times 10^{11} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente [7].

Como era de esperarse, considerando las movibilidades iónicas de estas especies, las cuales ambas son anómalamente elevadas, la reacción es muy rápida.

Dependiendo del modelo que se utilice para interpretar los resultados cinéticos se ha recurrido a hipótesis en las cuales se racionaliza la magnitud de la k_{-1} en términos de un mecanismo de tunelaje [3], sin que hasta la fecha se haya encontrado evidencia suficiente para comprobar dicha hipótesis.

La simple inspección de la reacción permite proponer que el disolvente participa activamente en esta reacción. Por ejemplo, a través de estudios por RMN se sabe que las moléculas del disolvente que participan en reacciones ácido-base son aquellas que se encuentran solvatando fuertemente los grupos ácidos o básicos del reactivo, de forma tal que se puede considerar forman una sola entidad cinética. Frecuentemente la conformación o estructura del disolvente en estos sitios activos es favorable para que ocurra la transferencia de protón.

Si los resultados del estudio cinético de la reacción se analizan empleando la teoría de Debye, para reacciones bimoleculares, se observa que la formación de un intermediario o complejo de encuentro está dado por:

$$k = 0.008\pi Nq \frac{D_A + D_B}{\exp \frac{2q}{\sigma} - 1}$$

donde D_A y D_B son los coeficientes de difusión de las especies iónicas y q es el radio de Bjerrum de los iones. El término σ representa el radio del complejo de encuentro o intermediario de la reacción. Para esta reacción, $\sigma > 800$ pm indica que el mecanismo puede ser de una molecularidad mayor a 3 (termolecular) [7]. Lo que confirmaría que el disolvente participa en esta reacción.

2.2 Transferencia de protón en disoluciones acuosas.

Existen otros fenómenos que se encuentran relacionados muy cercanamente a las propiedades ácido base del agua como disolvente. Uno de ellos, al que quizá se le ha prestado la mayor atención, es la transferencia de protón. Este fenómeno se puede presentar, ya sea entre un soluto y el agua como disolvente o bien en agua pura. Los estudios de conductividad eléctrica de las disoluciones de electrolitos permiten, una vez que se han medido los números de transferencia para los iones, calcular las conductividades iónicas equivalentes. Para los iones característicos del agua se encontró que exhiben conductividades iónicas en dilución infinita anómalas si estas son comparadas con iones de carga y/o tamaño equivalente [8], como se muestra en la Tabla 2-1.

De manera común se acepta que el transferencia de protón ocurre a través de la formación de un intermediario, éste es un complejo ligado por puente de hidrógeno:



la transferencia ocurre en la transición de un intermediario a otro. El disolvente afecta ambos, la barrera de activación y la probabilidad que tienen ambas estructuras de aparecer en la disolución.

Actualmente, existen dos enfoques teóricos utilizados para estudiar el mecanismo de este proceso elemental. El primero está dirigido hacia el análisis de las interrelaciones existentes entre el comportamiento dinámico del disolvente y la constante de rapidez del proceso de tunelaje del protón [10]. El segundo enfoque está basado en un medio en equilibrio y un mecanismo clásico de transferencia de protón. Este consiste en construir las *SEP* utilizando métodos químico cuánticos considerando las propiedades del disolvente. Esto permite considerar las estabildades relativas de la forma inicial y de la estructura con el protón transferido, las características electrónicas y geométricas así como la forma particular de las barreras de activación para el proceso [11]. Hasta la fecha, no hay elementos conclusivos para inclinarse por uno u otro mecanismo, es muy probable que el mecanismo sea clásico y que dada la naturaleza de la partícula intercambiada haya una contribución muy importante de los efectos cuánticos del sistema.

2.3 Referencias del capítulo

[1] J. E. Huheey, E. A. Keer, R. L. Keer, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th. Ed., Harper Collins College Publishers, USA, (1993), b) E. S. Gilreath *Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry*, Mc-Graw Hill Book Co. (1958). (en estos textos, al igual que en algunos otros, se presentan las diferentes teorías ácido base y una comparación muy adecuada entre ellas)

[2] a) E. S. Gilreath *Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry*, Mc-Graw Hill Book Co. (1958), b) E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, **27**, 820 (1905), c) J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chim.* **42**, 718, (1923), M. Lowry, *Chemistry and Industry*, **42**, 43, (1923), d) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; Chemical Catalogue, New York (1923).

[3] B. Ya. Simkin e I. I. Sheikhet en *Quantum Chemical and Statistical Theory of Solutions. A Computational Approach*. Ellis Horwood, Gran Bretaña (1995).

[4] M. Ruiz, A. Oliva, J. I. Fernández-Alonso y J. Bertrán, *Anal. Química*, **78**, 202, (1982).

- [5] S. Yomosa y M. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 29, 1329, (1970).
- [6] R. Alberty y F. Daniels, *Physical Chemistry*, 5a. J. Wiley
- [7] a) Z. Luz y S. Meiboom, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4764, (1964); b) D. W. Fong y E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2413, (1969).
- [8] J. O'M. Bockris y A. K. N. Reddy, en *Modern Electrochemistry, Vol 1*, Plenum Press (1973).
- [9] T. Bountis, *Proton Transfer in Hydrogen Bonded Systems*, NATO ASI Series, Vol 291, (1990).
- [10] S. G. Christov, *Chem. Phys.*, 168, 327, (1992).
- [11] M. Pavese, S. Chawla, D. Lu, J. Lobaugh and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 107, 7428, (1997).

3 Estudio de la hidrólisis en agregados de agua.

El propósito de este trabajo es entender la reacción de hidrólisis del agua. La constante de disociación del agua en agua líquida es muy pequeña, $K_w = 10^{-14}$, sin embargo, todos los fenómenos ácido base que ocurren en disolución acuosa están regulados por este proceso. Por tal razón resulta de interés el caracterizar las condiciones en las que ésta reacción se efectúa y el mecanismo a través del cual ocurre la génesis de las especies iónicas características. Paradójicamente, a la fecha no existe un estudio conclusivo acerca de esta reacción. Como se describió anteriormente, el fenómeno de transferencia de protón representa actualmente uno de los campos más activos de investigación en el área de reacciones en disolución, mas sin embargo, el proceso de hidrólisis del agua es diferente a éste. La transferencia protónica es una consecuencia directa de esta particular reacción de solvólisis.

El problema que presentan este tipo de reacciones es que no es posible separar de manera radical los efectos producidos por el disolvente debido a que no hay forma de distinguir, *a priori*, entre los reactivos y el disolvente. Entonces, para poder señalar donde comienzan unos y terminan los otros, es conveniente comprender cuáles son las condiciones necesarias para que el proceso ocurra y cuál es el papel que cada una de las moléculas participantes desempeña. Alcanzar tal objetivo, permitirá predecir bajo que conjunto de condiciones es posible que aparezcan los iones en el seno de la disolución.

La transferencia de protón es energéticamente costosa en el caso de un dímero de agua aislado, debido, principalmente, a dos razones: la primera, la formación de las especies iónicas, OH^- y H_3O^+ y la segunda, la separación de los iones. Sin embargo, se sabe que este proceso es catalizado por cationes. H^+ reduce la barrera de 284 kcal a tan sólo 40 kcal y se sabe que el efecto de los dicaciones metálicos es más pronunciado [1]. Esto se puede racionalizar en términos electrostáticos y de transferencia de carga. La pregunta que habría que responder es: en ausencia de otras especies, ¿es el agua misma capaz de autocatalizar su disociación? y si lo es, ¿cómo lo hace?

El esquema que se propone para responder a dicha pregunta consiste en reconstruir el fenómeno progresivamente, es decir, analizar en que condiciones una molécula de agua o un grupo de ellas pueden inducir la disociación de una vecina. Esta hipótesis de trabajo utiliza como premisa, la idea de que la acidez de una molécula de agua depende del tipo y número de puentes de hidrógeno que forma con otras moléculas de agua. Al pensar que por lo menos tres moléculas de

agua son las que pueden determinar la ocurrencia de la reacción, es de esperarse que los efectos colectivos, en particular los no aditivos, jueguen un papel determinante en el proceso.

A continuación se presenta un estudio teórico de diferentes agregados de agua realizado con los siguientes propósitos:

- Caracterizar plenamente agregados de agua en estructuras de equilibrio y analizar para cada molécula en ellos sus propiedades de coordinación.
- Explorar de que manera dichas propiedades están ligadas a la acidez de la molécula.
- Realizar un muestreo de la superficie de energía potencial en la región pertinente a la reacción de disociación del agua.

Es claro que un estudio de agregados pequeños de agua no representa exactamente los fenómenos que ocurren en la fase líquida. Sin embargo, es posible proponer que una vez que se conozcan cuales son las condiciones que deben satisfacerse para que la reacción de hidrólisis ocurra, éstas podrán ser buscadas específicamente en el líquido.

Las ideas que se utilizaron en la construcción y selección de los agregados que más adelante se presentan fueron las siguientes: Un dímero de agua, en fase gaseosa no se disocia. Al agregar otra(s) molécula(s) para generar un agregado de mayor tamaño, existe más de una posibilidad de coordinación con las moléculas del dímero original (ver Figura 3-1) y la posición final de la(s) moléculas adicionales no tendría efectos equivalentes sobre las características ácido—base del dímero original.

Por otro lado, la geometría de partida debe corresponder a la de una estructura en equilibrio, ya que será más probable encontrar estructuras similares en el líquido. Mas adelante, en la sección 3.4.1.2 se discutirá este aspecto.

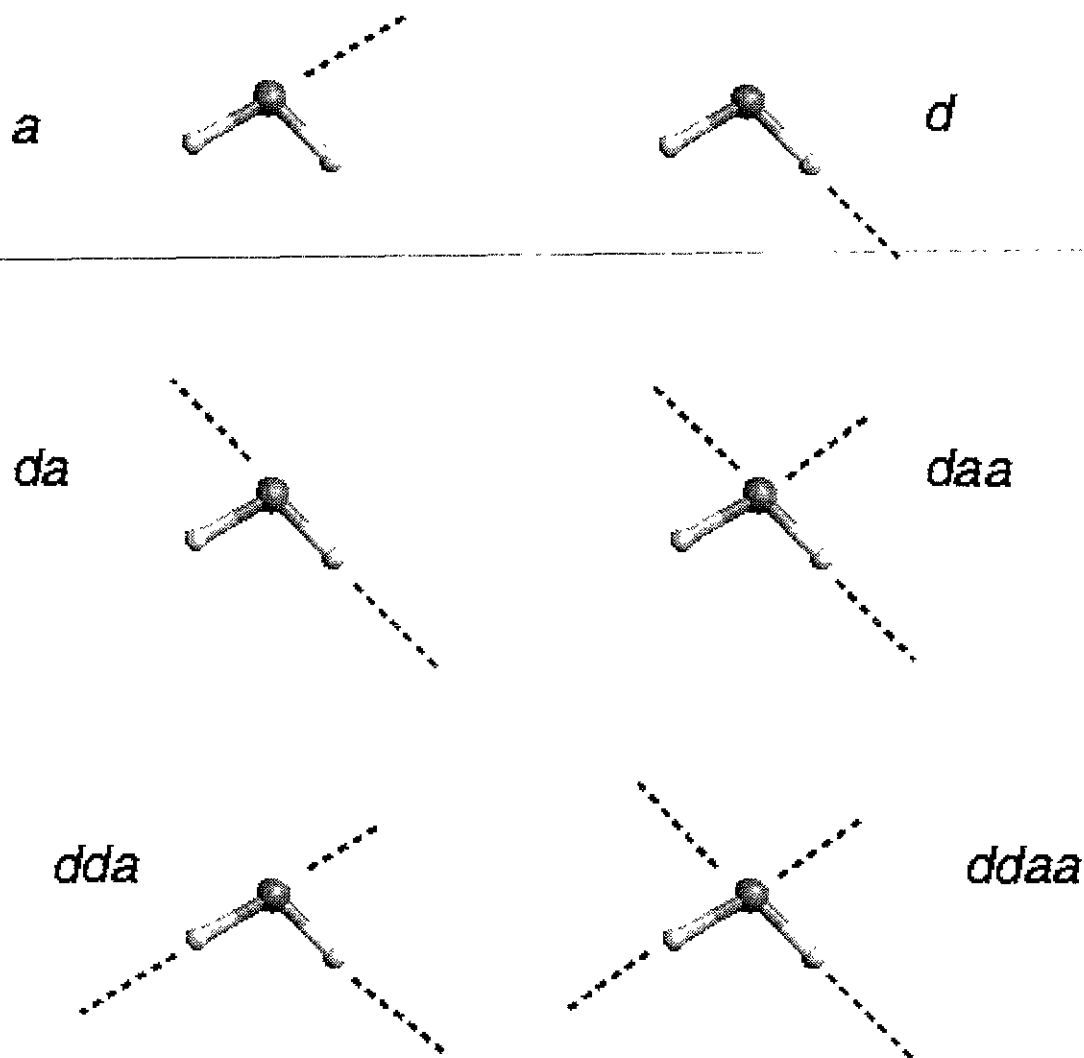


Figura 3-1 Estructuras esquemáticas de los diferentes patrones de coordinación a través de puentes de hidrógeno que puede establecer una molécula de agua.

3.1 Estudio ab initio de agregados de agua.

Una revisión superficial de la literatura científica en el área de fisicoquímica, por lo menos durante los últimos 30 años, revela que el estudio de agregados de agua ha sido un tema cubierto constante y extensamente. Aun cuando los objetivos particulares de todos estos trabajos pueden haber sido muy diversos, el origen de la selección de este sistema como materia de trabajo revela, sin duda alguna que,

dentro de lo que se ha clasificado como los complejos 'débilmente unidos', los cúmulos de moléculas de agua son los más importantes.

Su participación en fenómenos tan diversos y de interés tan actual como: la formación de la lluvia ácida, la absorción anómala de luz solar por las nubes, la nucleación de gotas de agua en las nubes, son motivaciones muy fuertes. Por otra parte, estos agregados se han utilizado como modelos para entender, aun de manera indirecta, el detalle molecular de fenómenos tales como la solvatación acuosa, la cooperatividad en los puentes de hidrógeno, los rearrreglos dinámicos en la red de estos enlaces, etc. ya que cada uno de estos aspectos representa algunas de las condiciones que se sabe son determinantes del comportamiento del agua líquida [2]. De manera común, la literatura dedicada a esta área de la ciencia resalta dos aspectos como justificación para el estudio de estos agregados ellos son:

1. El estudio de las propiedades de agregados de diferentes tamaños permite entender como es que dichas propiedades se aproximan a los valores macroscópicos del líquido a medida que el tamaño del sistema aumenta. Generalmente, las propiedades que son objeto de este tipo de análisis son: la estructura del agregado, la estructura electrónica, propiedades relacionadas como la energía de interacción y recientemente las propiedades dipolares.
2. Debido a la complejidad de la interacción entre las moléculas de agua, dominada por el puente de hidrógeno, la estructura química de estos agregados es difícil de determinar. El estudio de la estructura de los agregados, aunado al análisis de su dinámica, permite avanzar en el entendimiento de la cooperatividad de la interacción agua—agua y señalar los efectos no aditivos (de muchos cuerpos) que serán determinantes para comprender el origen y naturaleza de las interacciones de los solutos con el agua.

Evidentemente estos dos aspectos no están separados el uno del otro. El poder generar un modelo que reproduzca las propiedades del agua líquida en términos de las propiedades individuales o de agregados pequeños, depende en buena medida de la confiabilidad con que se puedan reproducir cada uno de los aspectos ya descritos.

Durante la última década se ha observado un avance extraordinario en el estudio de sistemas moleculares como resultado de novedosos métodos experimentales y computacionales. Los cúmulos de agua, han sido estudiados con cada uno de los métodos existentes de la química cuántica (*HF*, *CI*, *MPn*, *CASSF*, *DFT*). Sin embargo, el tratamiento teórico que se le ha dado a estos agregados no representa la frontera actual del nivel de teoría con que se pueden tratar otros sistemas, también débilmente enlazados. El hecho de que los puentes de hidrógeno formados por esta molécula sean tan fuertes, direccionales y sobre todo, el hecho de que una molécula de agua puede actuar, tanto como donadora como aceptora de dichos enlaces, hace que los cúmulos de agua presenten

mayor dificultad que otros sistemas también débilmente enlazados, pero cuya interacción es más simple.

Dentro de la literatura del área, el estudio sistemático de mejor calidad que se ha hecho del comportamiento del agua, de dímeros a hexámeros son los trabajos de Xantheas [3, 4]. Estos trabajos fueron los primeros en presentar la estructura del tetrámero de agua y las frecuencias armónicas para trímeros y tetrámeros ~~incluyendo los efectos de correlación electrónica así como un análisis sistemático~~ de los efectos de muchos cuerpos en estos agregados. Una de los principales resultados obtenidos es que la separación entre los átomos de oxígeno vecinos en el agregado disminuye exponencialmente al aumentar el tamaño del agregado.

Existen trabajos que han analizado agregados más grandes, por ejemplo Lee *et al.* [5] estudiaron hasta agregados con 20 moléculas de agua empleando para ello métodos de funcionales de la densidad. En los resultados de dicho estudio destaca el hecho de que los agregados más estables que lograron caracterizar bajo las aproximaciones de su estudio, son aquellos que tienen 4, 8 y 12 moléculas de agua, todos ellos presentaron como parte de su estructura básica anillos planos de cuatro miembros. El gran atractivo que representa el poder realizar cálculos cuánticos de agregados de agua grandes, utilizando el formalismo de funcionales de la densidad resulta, al menos hasta hoy, limitado. Estos métodos, en general presentan deficiencias importantes para tratar sistemas enlazados a través de puentes de hidrógeno. Se ha observado que las distancias de enlace resultan ser más cortas que las predichas al nivel *HF/MP2*, además de subestimar las energías de interacción [6]. Es de notarse que, dado lo poderoso que se ha demostrado que es este método para algunos problemas de interés químico, actualmente existen numerosos grupos buscando un conjunto de aproximaciones al funcional de intercambio y correlación que resuelvan adecuadamente estos problemas.

Por otra parte, la espectroscopia de tuneleo de rotación y vibración en el infrarrojo lejano *FIR—VTR*, es una técnica que ha permitido a partir de las intensidades relativas y el cálculo preciso de las constantes rotacionales, proponer la estructura de agregados tan pequeños como los tetrámeros [7] y pentámeros [8] de agua. Uno de los principales resultados que se han obtenido a partir de estos experimentos es que la separación O—O en estos agregados muestra una convergencia exponencial rápida hacia el valor promedio medido en el líquido (ver Figura 3-2), confirmando así la predicción hecha a partir de métodos teóricos de estudio [3]. Por otra parte, con esta misma técnica se ha calculado el momento dipolo de la molécula de agua en un hexámero, encontrándose que es muy cercano al valor del momento dipolo efectivo medido en agua líquida. Lo anterior puede ser utilizado como un elemento para pensar que las interacciones dominantes que ocurren en la fase líquida están razonablemente bien representadas en agregados tan pequeños como los pentámeros y hexámeros de agua [9].

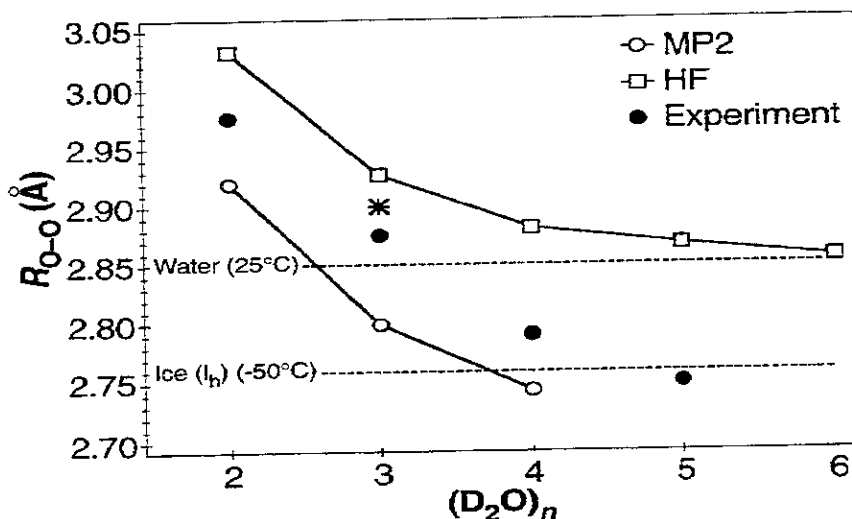


Figura 3-2 Distancia entre los átomos de oxígeno para cúmulos de agua de diferente tamaño. Tomado de [8].

Como se ha mencionado ya, la hipótesis de este trabajo contempla el buscar la comprensión de los factores que determinan la disociación del enlace O—H de una molécula de agua cuando ésta se encuentra en agregados moleculares. Para ello, es necesario elegir un nivel de teoría que permita describir con claridad el tipo y la magnitud de las propiedades moleculares del agua que son responsables, por una parte de la estabilidad de sus agregados y por otra de la respuesta a cambios en el ambiente local de cada una de las moléculas que conforman dichos cúmulos.

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización de los agregados estudiados. Con objeto de permitir la comparación de algunas propiedades, los valores de éstas se presentan en conjunto, adicionalmente esta presentación facilita el reconocimiento de los patrones que aparecen como consecuencia de los efectos de muchos cuerpos en algunas de las propiedades. Este análisis será útil posteriormente para señalar el papel de estos efectos colectivos en un proceso reactivo, como lo es la disociación del enlace O—H.

3.1.1 Elección del nivel de cálculo.

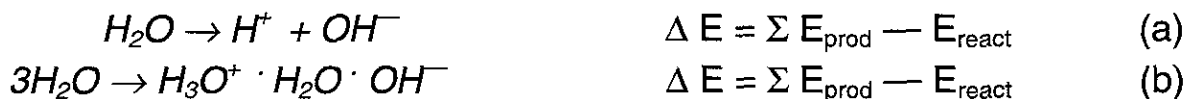
Una de las metas de la química cuántica moderna es el cálculo consistente y confiable de propiedades moleculares y de energías de interacción con una precisión comparable a la que se puede obtener experimentalmente. Para poder alcanzar este objetivo es necesario evaluar críticamente la metodología que se emplea en los cálculos. Esta evaluación debe llevarse a cabo utilizando dos criterios; uno interno y otro externo. El criterio interno se refiere a la convergencia de la propiedad calculada con respecto a una posterior refinamiento del método. El criterio externo es básicamente la comparación con los datos experimentales disponibles.

En la primera etapa del proyecto buscamos satisfacer los criterios internos, es decir encontrar la aproximación adecuada que proporcionará la confianza suficiente en la calidad de los resultados obtenidos. Puesto que el punto crucial de la ruptura del enlace O—H de la molécula de agua, consiste en la adecuada reproducción de la transferencia de carga y de la energía de los productos formados, se analizó el efecto que diferentes bases tienen sobre la energía de las especies involucradas.

3.1.1.1 Selección de la base adecuada para el cálculo *ab initio*

Todos los cálculos *ab initio* se realizaron utilizando Gaussian94 [10]. Aquí se muestran los resultados obtenidos a nivel SCF. La elección del nivel de cálculo que se empleó será discutida posteriormente. Sin embargo, aquí es conveniente mencionar que en lo que respecta a la convergencia de la energía del sistema con el tamaño y tipo de las funciones de la base empleada, una disminución de la energía, por ejemplo a nivel *MP2*, no necesariamente significaría que no se ha alcanzado convergencia. Este método de incorporar la energía de correlación es perturbativo y por lo tanto, no cumple con el principio variacional. Si la inclusión de la energía de correlación se efectuase con un cálculo de interacción de configuraciones (*CI*), la disminución en la energía sí indicaría una mejor aproximación.

Se efectuó un análisis del efecto de bases de diferente tamaño sobre la energía de la reacción de hidrólisis cuando la reacción ocurre en una molécula de agua aislada (a) y cuando esta se lleva a cabo en un trímero (b). Los resultados se muestran en la Tabla 3-1



Conjunto de Base	ΔE (a)	ΔE (b)
6-31G	422.36	39.91
6-31+G	398.59	40.18
6-31G (d)	429.43	46.58
6-31G (d,p)	433.62	46.49
6-31++G (d,p)	405.94	46.36
6-31++G (3df,2p)	407.07	46.59
6-311G	418.88	39.63
6-311+G	395.60	39.87
6-311G (d)	425.99	47.30
6-311++G	395.63	39.80
6-311G (d,p)	430.19	47.39
6-311++G(d,p)	406.35	47.41

Tabla 3-1 Diferencias de energía en kcal/mol para la disociación del enlace O—H en el caso de una molécula de agua aislada y para una molécula de agua en un trímero.

De los resultados mostrados en la tabla anterior es posible apreciar dos efectos muy marcados y de primordial importancia para el estudio que se pretende realizar. Primero, la diferencia de energía entre productos y reactivos con la presencia de una molécula de agua adicional disminuye casi diez veces la energía de la reacción lo cual, es un buen indicador de que los efectos colectivos están relacionados con el tamaño de la barrera de la reacción de hidrólisis. Y el segundo, el que directamente puede ser utilizado como criterio para seleccionar la base para los cálculos cuánticos del estudio: Al generar el par de iones a partir de una sola molécula de agua y sin otras que puedan estabilizar estas especies, se observa que la convergencia en la diferencia de energía del proceso se alcanza únicamente al incluir funciones difusas en el cálculo y una vez que estas tipo de funciones se han considerado no hay un efecto pronunciado del número de funciones que se utilicen. Esto ha sido descrito en trabajos previos que muestran que para alcanzar la convergencia en los resultados de la energía de la especie OH^- , es necesario incluir funciones difusas en la base utilizada para el cálculo *ab initio* [11]. El empleo de este tipo de funciones eleva considerablemente el tiempo de cómputo requerido para el cálculo. Es posible notar que si la disociación del enlace O—H ocurre en un trímero, en el cual una de las moléculas de agua no está directamente involucrada en la ruptura del enlace o la formación del mismo, la convergencia en la diferencia de energía para la reacción se alcanza al incluir funciones de polarización para el cálculo. Se observa que la adición de funciones difusas no modifica radicalmente los resultados. Por lo anterior, se eligió para este estudio la base 6-31G(d,p), esta base corresponde a utilizar veinticinco funciones de base por molécula de agua.

3.1.1.2 Elección del nivel de inclusión de la correlación electrónica.

Para agregados moleculares de especies polares se ha encontrado que la interacción molecular es fuertemente no aditiva [12]. En el sistema que estamos estudiando se necesita una descripción adecuada de los fenómenos no aditivos por lo cual, es indispensable que el nivel de cálculo que se elija sea capaz de predecir exactamente la magnitud de estos efectos cooperativos. La no aditividad en cúmulos de agua ha sido analizada por diferentes autores [13-15] quienes generalmente emplean moléculas de agua cuya geometría corresponde a la experimental, no ha sido si no hasta fecha muy reciente [16, 17] que se ha efectuado el análisis de los efectos cooperativos en trímeros de agua en los cuales se ha permitido la relajación intramolecular. Estos trabajos señalan que al permitir la relajación molecular la energía de estabilización del agregado aumenta y que la relajación de los monómeros ocurre, únicamente, si en el cálculo se considera la correlación electrónica.

Se ha mostrado que la inclusión de correlación en los términos del desarrollo de muchos cuerpos, conduce a modificaciones muy pequeñas [18] y esto ha sido explicado como una consecuencia de que el comportamiento asintótico de la energía de correlación implica que sólo aparezcan términos del n -ésimo orden de perturbación para los efectos de n -cuerpos. Estos términos disminuyen como r^9 y por tanto su contribución es pequeña. Sin embargo cuando la expansión de muchos cuerpos se hace sobre interacciones que modifican enlaces en su posición de equilibrio, el comportamiento asintótico no es ya válido debido a que la corrección a la correlación por el intercambio es muy importante [19]. Adicionalmente, una consecuencia estructural de los efectos de muchos cuerpos es el aumento de la deformación molecular con el aumento del tamaño del agregado.

La correlación a nivel *MP2* permite obtener parámetros estructurales y energías de interacción con buen acuerdo con el experimento. Para los agregados de agua, hay dos trabajos antecedentes que han hecho el estudio hasta el nivel de teoría *MP4*, el de Xantheas [4] y el de Mó [20]. Ambos concuerdan en que las geometrías de equilibrio no se modifican significativamente con respecto a las *MP2*, y que las energías de interacción, del trímero a este nivel son apenas un 2% más estables que las obtenidas a nivel *MP2*. Considerando que gran parte del estudio que se pretende desarrollar comprende el análisis de estructuras con geometrías alejadas con respecto a las de equilibrio del monómero, es necesario comprobar, para estructuras con distorsiones importantes, el tamaño de la corrección al calcular la correlación a un nivel mayor, *MP4*.

Para ello, se eligieron tres estructuras, un pentámero estable, un agregado estable con el H_3O^+ y el OH^- más tres moléculas de agua y, por último, una estructura correspondiente al estado de transición entre las dos primeras. En secciones

posteriores se describe de que manera se obtuvieron y caracterizaron cada una de ellas, por ahora sirvan para distinguir tres sistemas con estructuras electrónicas diferentes en la misma superficie de energía potencial que se espera muestrear para caracterizar la reacción de hidrólisis del agua. En la siguiente tabla es posible comparar las energías de interacción para estos tres agregados, tanto a nivel *MP2* como a nivel *MP4*.

Agregado	E_{int} (<i>MP2</i>)	E_{int} (<i>MP4</i>)	Δ (%)
Pentámero óptimo	-35.225	-33.313	5.42
Estado de transición	-131.424	-122.294	6.46
Par iónico + 3(H_2O)	-171.683	-160.225	6.67

Tabla 3-2 Comparación entre las energías de interacción calculadas utilizando la base 6-31G(d,p) y considerando la correlación electrónica a nivel *MP2* y *MP4*, para tres puntos de la superficie de interacción del pentámero de agua.

Tomando en cuenta que la imagen general del fenómeno que queremos estudiar no es alterada substancialmente al elevar el nivel al cual la correlación electrónica es incluida, y el costo computacional que implica el cálculo a nivel *MP4* es elevado (el cálculo de un sólo punto, por ejemplo el pentámero óptimo arriba mencionado requirió de 5 horas y 18 minutos de CPU de CRAY-YMP), consideramos que es suficiente y apropiado incluir la correlación a nivel *MP2* únicamente.

3.2 Estructuras de equilibrio.

Todos los agregados estudiados fueron optimizados completamente (*MP2/6-31G* (d,p)) a partir de geometrías iniciales de agua experimental para los monómeros y arreglos con simetría C_s para los cúmulos.

En las siguientes páginas se muestran las estructuras más estables obtenidas para el trímero (Figura 3-3), el tetrámero (Figura 3-4), dos pentámeros (Figura 3-5 y Figura 3-6) y un hexámero (Figura 3-7). Todas estos agregados corresponden a estados estacionarios en cada una de las superficies de interacción, esto se corroboró con el análisis de frecuencias de ellos.

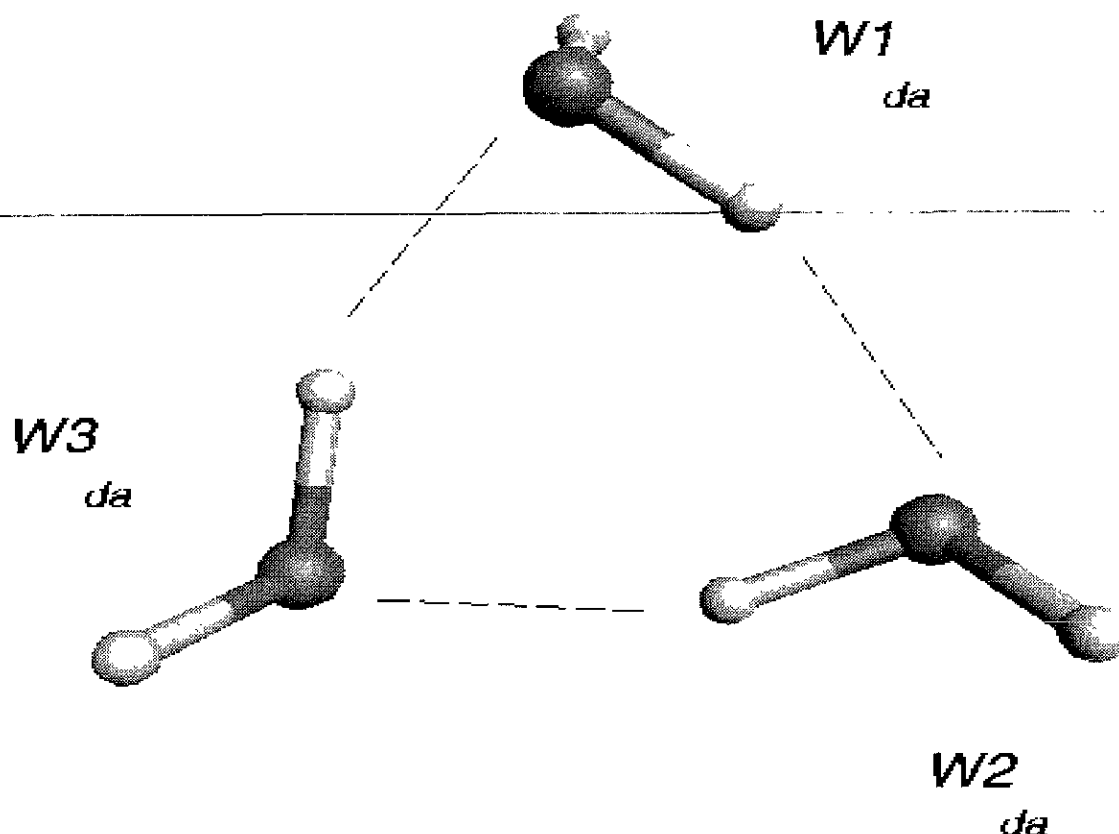


Figura 3-3. Trímero cíclico. Estructura óptima para un agregado con tres moléculas de agua.

Un punto de intenso debate, aún a estas fechas, es la diferencia en las propiedades estructurales predichas para los agregados de agua, calculados a diferentes niveles de teoría y las predicciones experimentales. De manera general se observa que los métodos que incluyen correlación electrónica predicen distancias O—O con una aproximación de 0.01 Å al valor experimental, mientras que los métodos HF suelen tener errores mayores. En la tabla anterior comparamos las predicciones hechas entre los resultados obtenidos con el nivel de teoría elegido para este estudio y algunos de los datos que se encuentran en la literatura para estas estructuras, la mayoría de estos últimos fueron obtenidos al mismo nivel o mayor de la correlación y por lo general con bases más flexibles. Los parámetros estructurales predichos con el nivel de cálculo que se eligió para este trabajo, muestran en general un buen acuerdo con los obtenidos con métodos más costosos computacionalmente. Las diferencias de todos los cálculos con respecto al experimento son del mismo orden (Véase la Figura 3-2). En la siguiente tabla (Tabla 3-3) se encuentran las características estructurales de cada uno de ellos.

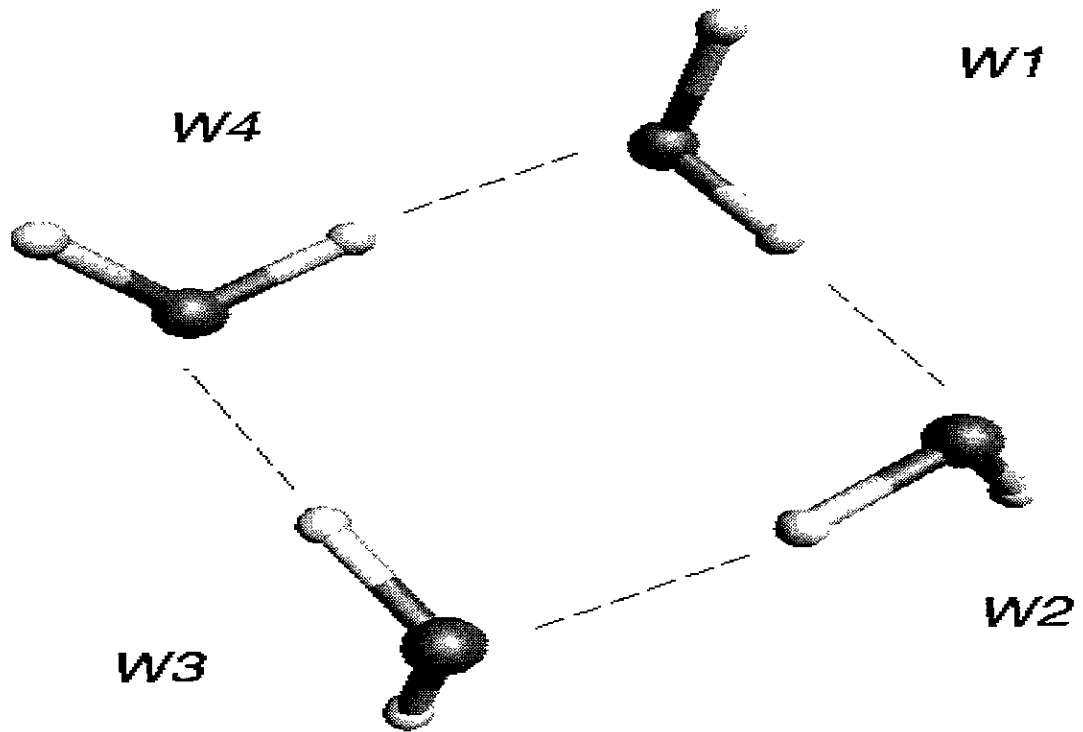


Figura 3-4. Tetrámero cíclico. Estructura óptima para un agregado con cuatro moléculas de agua.

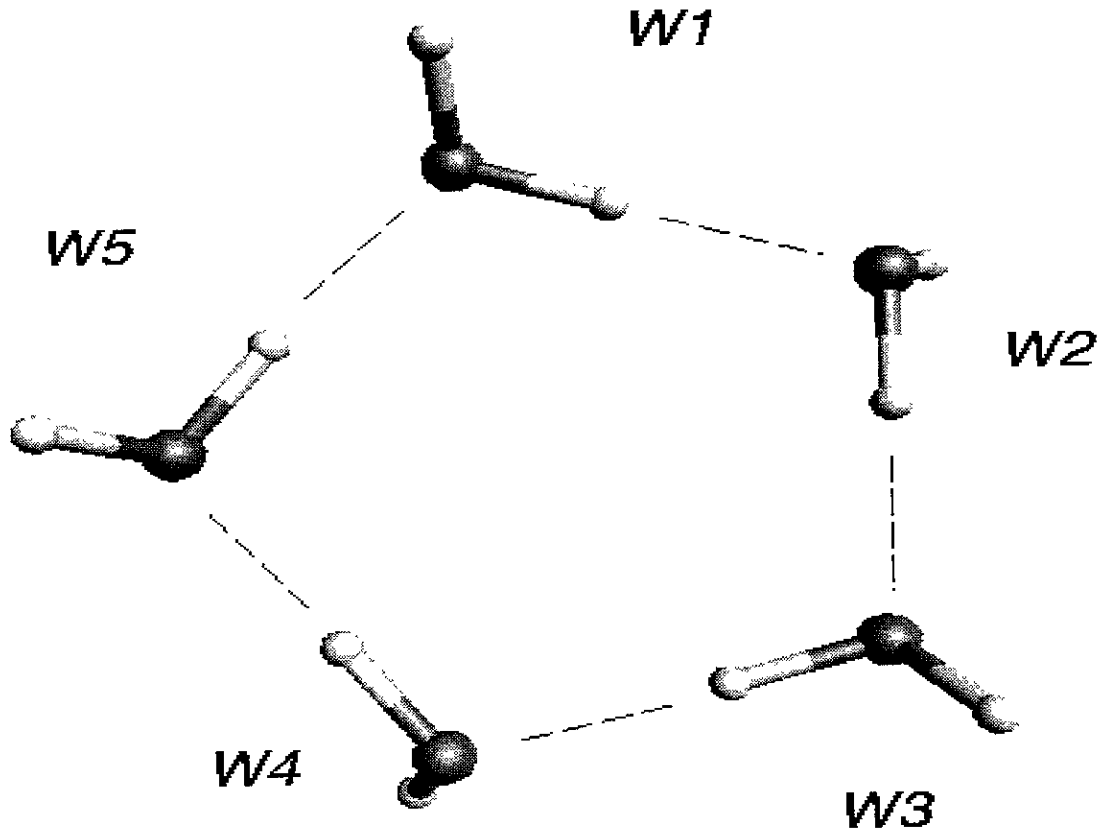


Figura 3-5. Pentámero cíclico. Estructura óptima para un agregado con cinco moléculas de agua.

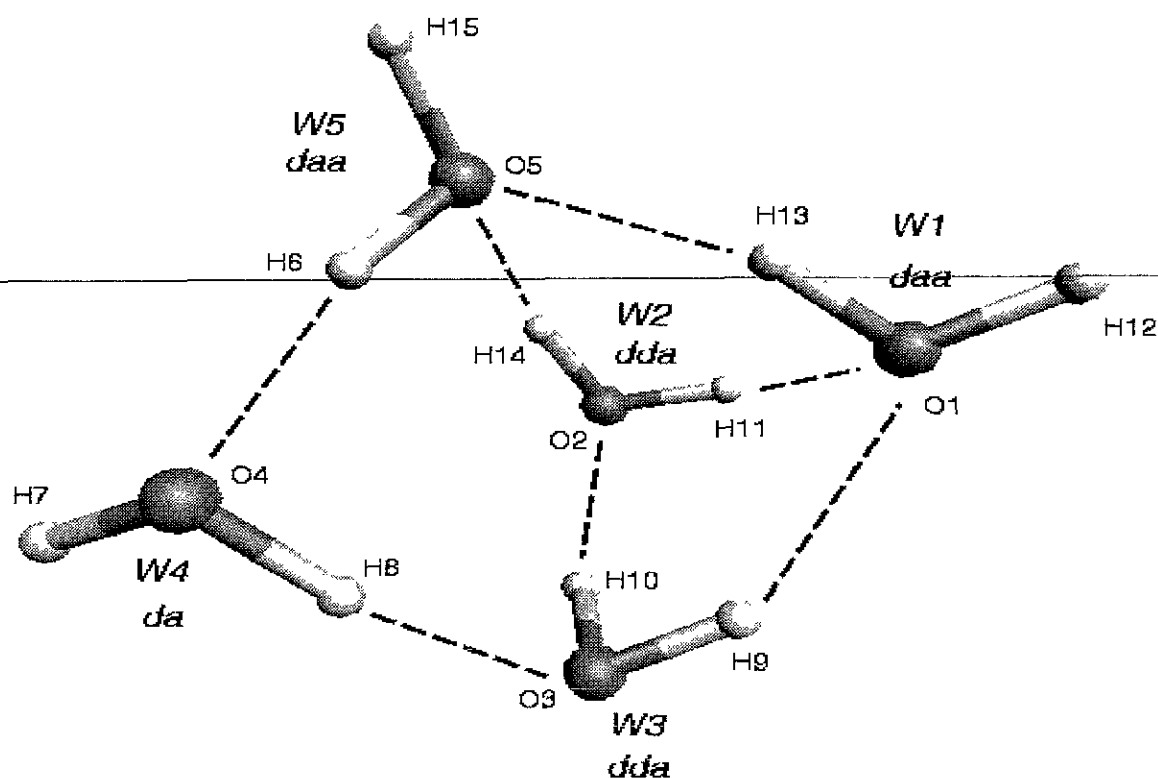


Figura 3-6. Pentámero piramidal. Estructura estable para un agregado con cinco moléculas de agua.

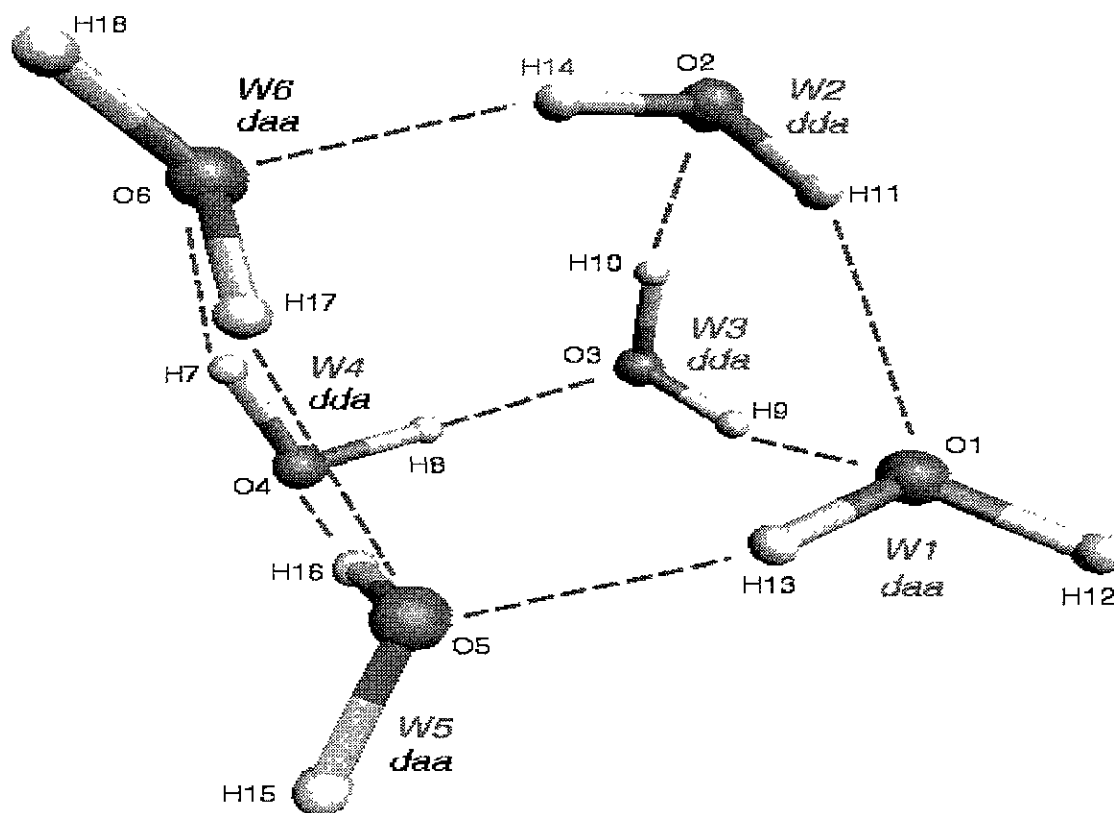


Figura 3-7. Hexámero prisma. Estructura estable para un agregado con seis moléculas de agua.

Agregado	Ref.	No. de puentes de Hidrógeno	R_{O-O}	$R_{O...H}$
Dímero		1	2.913	1.966
MP2/aug-cc-pVDZ	3		2.908	
Experimental	21		2.976	
Trímero		3	2.789 ± 0.006	1.886 ± 0.011
MP2/aug-cc-pVDZ	3		2.789	
MP2/6-311+G(d,p)	20		3.004 ± 0.117	
MP4/ aug-cc-pVDZ	20		2.807	
Experimental	en 3		2.97	
Experimental	7		2.90	
Tetrámero		4	2.740 ± 0.005	1.770 ± 0.008
MP2/aug-cc-pVDZ	3		2.743	
Experimental	en 7		2.78	
Pentámero cíclico		5	2.719 ± 0.005	1.736 ± 0.006
HF/aug-cc-pVDZ	3		2.86	
Experimental	8		2.862	
Pentámero 5B		7	2.803 ± 0.093	1.923 ± 0.186
MP2/6-31+G(d,p)	22			1.75
DFT/TZVP—BLYP	22			1.70
Hexámero I		9	2.812 ± 0.106	1.930 ± 0.190
Agua líquida 281 K	2		2.84	
Hielo Ih, 223 K	2		2.759	

Tabla 3-3 Principales características de los agregados de agua estudiados. En fondo gris aparecen los resultados obtenidos en este trabajo. Los valores de R_{O-O} (distancia entre átomos de oxígeno de moléculas vecinas) y $R_{O...H}$ (longitud del puente de hidrógeno) corresponden a los valores promedio en Angstroms y la desviación estándar alrededor de ellos.

Hay una característica de los agregados cíclicos que resulta notoria, la distancia O—O y la longitud de los puentes de hidrógeno, del trímero al pentámero, se reduce en casi un 10%; esta característica tiene como consecuencia que al aumentar el número de miembros en el anillo, se disminuye la tensión en éste, es decir, hay puentes de hidrógeno no lineales en el trímero y el tetrámero, y se maximiza la energía de interacción.

En las estructuras no cíclicas se observa una mayor dispersión en las longitudes de los puentes de hidrógeno. Es por eso que la definición de la existencia de cada uno de los puentes de hidrógeno en este tipo de agregados debe de ser buscada utilizando de manera conjunta criterios energéticos y estructurales.

Un aspecto para el cual la convergencia de los resultados es mucho más sensible al nivel de cálculo elegido es el energético. Las energías totales de los agregados, y por ende las de interacción, están sujetas a una mayor dependencia

con la base elegida y el nivel de cálculo. Adicionalmente debe considerarse que las energías de interacción pueden estar corregidas para eliminar el error por superposición de base. De manera exacta, no es posible efectuar comparación entre energías predichas a diferentes niveles. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos para los agregados estudiados.

Agregado	Energía Total MP2	ZPE	E_{int}	$E_{w/n}$
Monómero	-76.219744			
Dímero	-152.450803	0.047321	-7.047	-3.524
Trímero	-228.695615	0.075684	-22.751	-7.854
Tetrámero	-304.937611	0.101549	-36.688	-9.172
Pentámero 5A	-381.176438	0.127330	-48.637	-9.727
Pentámero 5B	-381.179263	0.128641	-50.392	-10.048
Hexámero I	-457.420443		-63.834	-10.639

Tabla 3-4 Energías totales y energía de punto cero para los agregados optimizados (en *hartrees*) y Energía de interacción para cada agregado y energía de estabilización por molécula (en *kcal/mol*)

Como se puede observar en la tabla anterior, la energía de interacción aumenta a medida que el tamaño del agregado es mayor y notablemente, a partir de los pentámeros, la energía de interacción es mayor para los agregados no cíclicos. Aun cuando no hemos calculado en este trabajo el agregado de 6 moléculas dispuestas en un ciclo, es notable el cambio de pendiente al modificar el arreglo de 2D a 3D. Este hecho está vinculado directamente con el cambio en los patrones de coordinación a través de los puentes de hidrógeno. Notablemente, el hecho de maximizar los puentes que puede donar y aceptar una molécula está relacionado con la estabilidad que esta característica imparte al agregado.

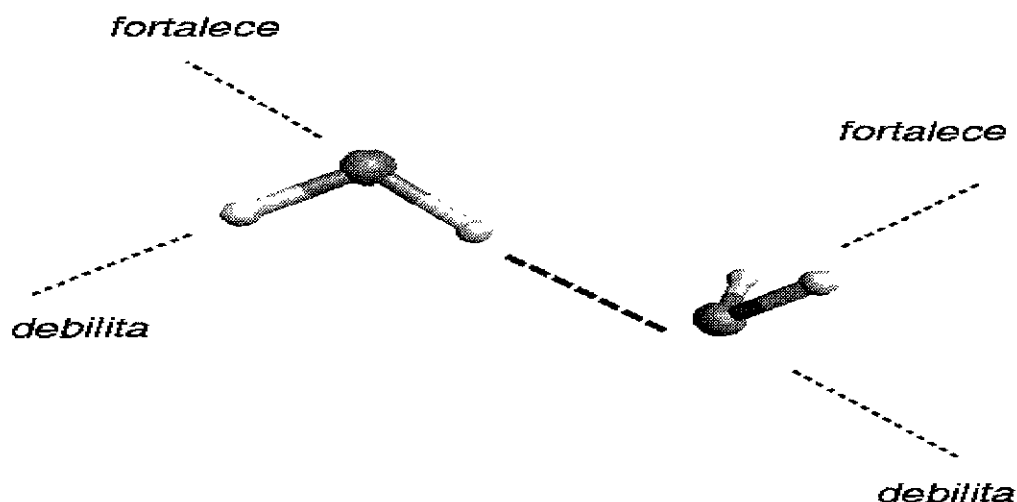


Figura 3-8 Dímero de agua en el cual se muestra cualitativamente el efecto de una mayor coordinación a través de puentes de hidrógeno.

Los efectos cooperativos de la interacción agua—agua son notorios en las energías por monómero, pero requieren de un análisis más detallado cuando se

quiere analizar las contribuciones por número de puentes de hidrógeno que se establecen en la estructura. Lo anterior puede ser entendido si se considera que el efecto de formar más de un puente de hidrógeno por molécula de agua puede conducir, ya sea a debilitar el primer puente formado o bien a fortalecerlo y por tanto tendrán consecuencias directas sobre el carácter ácido base de cada una de las moléculas del agregado. Se sabe que la fortaleza de un puente de hidrógeno entre dos moléculas de agua es modificada por la acción de una tercera molécula que coordine a las que forman el par. La posición en la que se establezca esta siguiente coordinación determinará el efecto sobre la estabilidad del primer puente de hidrógeno como se puede apreciar en la Figura 3-8.

Con base en lo anterior se abre la posibilidad de analizar las contribuciones no aditivas en los diferentes agregados estudiados buscando, por un lado, las consecuencias estructurales de dicha no aditividad y, por otro, la modificación del carácter ácido base de cada una de las moléculas en el agregado como condición pre—existente a la disociación de alguna de ellas.

3.3 Efectos no aditivos en agregados de agua.

Por la importancia que reviste en numerosas áreas, la interacción entre moléculas de agua ha sido ampliamente estudiada. Al ser una interacción de tipo dipolo permanente — dipolo permanente altamente polarizable, existe un componente de carácter no aditivo a la energía de interacción de tres o más moléculas. El refinamiento de que han sido objeto los modelos para agua líquida, reconoció hace más de diez años que la no aditividad de tres cuerpos es un ingrediente indispensable para contar con un modelo realista de agua, es decir, un modelo que sea capaz de describir adecuadamente propiedades del agua líquida, tales como su estructura. [23 - 25]

La energía de interacción de un agregado molecular, se puede expresar como un desarrollo en las contribuciones de muchos cuerpos. Por ejemplo, para un agregado de n - moléculas se tiene:

$$E_{int}^n = \sum_{i,j}^n V_{ij} + \sum_{i,j,k}^n \epsilon_{ijk} + \dots + \epsilon_{ij\dots n}$$

donde la interacción de dos cuerpos V_{ij} es:

$$V_{ij} = E_{ij} - 2E_o$$

E_o es la energía de la molécula de monómero en su geometría experimental. Los términos no aditivos, por ejemplo los de tres cuerpos, son de la forma:

$$\epsilon_{ijk} = E_{ijk} - \sum V_{ij} = E_{ijk} - \sum E_{ij} + \sum E_i$$

En la mayoría de los sistemas donde no se ha permitido la relajación intramolecular, esta expansión converge en los términos de tres cuerpos, en algunos casos extremos se ha tenido que incluir hasta los de cuatro cuerpos. Por ejemplo, la interacción molecular en pentámeros y hexámeros de agua se recupera en más de un 99% a nivel *SCF* si se incluyen los efectos de dos y tres cuerpos [4].

Para sistemas donde existe distorsión en la geometría interna de los monómeros se ha encontrado que el desarrollo canónico no converge [16, 26] y es necesario incluir un término de orden cero, que representa la energía de deformación del monómero. En algunos casos, este término es mayor que la energía misma de interacción. La expansión no canónica, tiene la siguiente forma:

$$E_{\text{int}}^n = \sum_{i,j}^n V_{ij} + \sum_i^n \delta_i + \dots + \zeta_n$$

donde la energía de cada monómero es E_i y la energía de deformación δ_i se calcula como:

$$\delta_i = E_i - E_o$$

De esta manera la energía de interacción para dos cuerpos es:

$$V_{ij} = E_{ij} - E_i - E_j$$

y los términos de muchos cuerpos, ζ_n , conservan la misma forma que en el desarrollo canónico.

Estos efectos de muchos cuerpos provienen principalmente de la transferencia de carga no clásica, o como otros autores lo han descrito la reorganización de la densidad electrónica de todo el sistema. El análisis que hasta la fecha se ha hecho de la no aditividad en cúmulos de agua permite partir de la siguiente base teórica: [2, 4, 14, 16, 20]

- **Efecto de la correlación.** Se ha probado con suficiente evidencia, que el cálculo preciso de la magnitud de la no aditividad en agregados de agua, depende crucialmente de la consideración de la correlación electrónica. Por ejemplo, para el caso del trímero[4] la diferencia en la no aditividad de tres cuerpos calculada a nivel *MP2* o *MP4* es hasta 75% mayor que la obtenida a nivel *HF*.
- **Efecto de tres y cuatro cuerpos.** En general, se ha encontrado que el desarrollo de muchos cuerpos converge rápidamente, siendo los términos de cuatro cuerpos, por lo general un orden de magnitud menor que los de tres cuerpos. Es importante notar que varios autores han destacado que no es

conveniente generalizar la observación de que los términos de cuatro cuerpos son menores que los de tres, sino que las no aditividad en agregados simétricos, son por lo general menores que las de aquellas calculadas para agregados no simétricos.

- **Efectos sobre la relajación del monómero.** Existen pocos estudios de la relajación de las moléculas de agua en agregados moleculares. El estudio de agregados no simétricos de agua [16] concluye que existe una compleja relación entre la interacción intermolecular y la relajación intermolecular del agua lo cual conduce a la deformación o relajación de una molécula como consecuencia directa de la relación que esta establezca con las otras, es decir, la relajación molecular es una consecuencia de los efectos cooperativos de la interacción. A estas conclusiones se ha llegado en el estudio de trímeros y aún cuando este aspecto ha sido analizado en agregados mayores, no es posible derivar conclusiones directamente comparables con las del trímero a partir de esos casos ya que provienen de análisis hechos en agregados a los cuales no se les permitió una relajación completa o se impusieron condiciones de simetría en la geometría de los monómeros y/o el agregado.
- **Efectos sobre los puentes de Hidrógeno.** De las muchas consecuencias producto de los efectos no aditivos de la interacción agua— agua, la longitud de los puentes de Hidrógeno o bien, la distancia O—O, es la propiedad más accesible a ser estudiada experimentalmente. Xantheas [4] predice la contracción en la distancia O—O de manera que esta tiende exponencialmente hacia el valor límite del agua líquida, o en otros términos la distancia O—O se aproxima al valor experimental del agua bulto a medida que los términos de mayor orden en la expansión de muchos cuerpos van perdiendo importancia. Los resultados experimentales recientes de *FIR-VRT* han confirmado esta predicción [2].
- **Efectos sobre las cargas parciales en cada átomo.** Dado el origen de la contribución no aditiva a la energía de interacción, resultaría natural pensar que las densidades electrónicas netas sobre cada uno de los átomos son sensibles a los efectos cooperativos que afectan a los monómeros en los cúmulos. Hasta el momento no hemos encontrado un estudio que presente un análisis detallado y sistemático de esta propiedad para estos sistemas. Para el caso particular de este trabajo, un análisis de este tipo será útil ya que permitirá entender cómo los efectos no aditivos o cooperativos modifican la acidez o basicidad de una molécula en un agregado.

A continuación se presenta el análisis de las interacciones de muchos cuerpos realizado en los agregados que se estudiaron (Tablas 3-5 y 3-6). Todas las energías de interacción fueron corregidas para reducir el error por superposición de base (*BSSE*). Esta corrección es particularmente importante dado que se está utilizando una base relativamente pequeña para el cálculo de las energías de interacción, y conceptos tales como la transferencia de carga y la polarización se

manifiestan de manera importante bajo tales aproximaciones. Como algunos autores [27] han destacado, dichos conceptos desaparecen bajo la utilización de una base completa para el cálculo de propiedades moleculares. Adicionalmente se ha destacado el hecho de que esta corrección es indispensable para el cálculo de no aditividad que incluyen la correlación electrónica [16].

Dicha corrección se realizó utilizando una base completa de counterpoise, es decir, cada uno de los fragmentos del agregado se calculó con la base completa del mismo. Para el caso más grande analizado en este trabajo, el pentámero piramidal, implicó utilizar 125 funciones de base en el cálculo de cada uno de los 32 fragmentos necesarios para realizar el análisis completo del desarrollo de muchos cuerpos. Aun cuando no se presenta el análisis realizado sin efectuar la corrección de counterpoise, se puede decir que el efecto de la corrección es grande sobre las energías de interacción de cada uno de los fragmentos y que su efecto es menos marcado en las no aditividad. Esto era de esperarse ya que la base que se está utilizando no es muy grande. No obstante, el efecto de esta corrección no modifica el valor relativo de las contribuciones en el desarrollo de muchos cuerpos.

TRIMERO CICLICO			TETRAMERO CICLICO		
Fragmento	E_{int}	N -cuerpos	Fragmento	E_{int}	N -cuerpos
w1	0.12		w1	0.25	
w2	0.06		w2	0.17	
w3	-0.01		w3	0.25	
$\Sigma \delta_i$		0.17	w4	0.17	
			$\Sigma \delta_i$		0.85
12	-3.62		12	-3.52	
13	-4.20		13	-2.02	
23	-4.27		14	-4.22	
			23	-1.96	
			24	-3.52	
			34	-4.23	
ΣV_{ij}		-12.08	ΣV_{ij}		-19.47
123	-15.035		123	-10.90	-1.81
			124	-10.98	-1.88
			134	-10.90	-1.81
			234	-10.98	-1.88
ζ_3		-3.12 (26.2%)	$\Sigma \zeta_3$		-7.37 (39.6%)
			1234	-26.49	
			$\Sigma \zeta_4$		-0.50 (1.9%)

Tabla 3-5. Desarrollo de la energía de interacción del trímero y tetrámero cíclico utilizando el esquema no canónico. Los términos entre paréntesis corresponden al error introducido al cortar el desarrollo de muchos cuerpos sin considerar ese término.

Se utilizó el esquema no canónico para la descomposición de la energía de interacción en las contribuciones de muchos cuerpos debido a que se ha permitido la relajación completa de la geometría de cada uno de los agregados y los monómeros correspondientes.

Estos dos agregados y el pentámero cíclico, corresponden a los agregados con mayor simetría de este estudio. En estas estructuras se encuentra que los términos del desarrollo de muchos cuerpos obedecen los patrones ya descritos para este tipo de agregados, es decir:

- En las tres estructuras cíclicas analizadas, se encontró que la deformación en los monómeros sigue la tendencia; $\delta_5 > \delta_4 > \delta_3$. Es importante distinguir, que el favorecer la deformación molecular en este grupo de agregados, no es consecuencia del número de moléculas en él, sino de las contribuciones de tres cuerpos. Lo anterior se pone de manifiesto cuando se analiza cómo se deforman estas moléculas. Todos los agregados tienen el mismo patrón de coordinación, cada molécula acepta un puente de hidrógeno y forma otro (*da*). La distancia del enlace O—H que no participa en la formación del puente de hidrógeno, para todas las moléculas de los tres agregados mide 0.962 Å, mientras que la distancia del otro enlace O—H del agua, el enlace que esta involucrado en formar el puente de hidrógeno va de, 0.976 a 0.982 y 0.984 Å, en el trímero, tetrámero y pentámero respectivamente. El ángulo formado por los enlaces O—H no se modifica significativamente. Dado que las energías de dos cuerpos, para moléculas vecinas no es muy diferente entre el trímero y el tetrámero y la contribución de la no aditividad de tres cuerpos es más del doble en el tetrámero que en el trímero, es posible asignar como responsable de la deformación a esta contribución.
- La no aditividad de tres cuerpos es responsable de la estabilización de los agregados. Es posible apreciar que aún tratándose de estructuras muy simétricas, la suma de la energía de interacción por pares representa únicamente el 73 y el 60% de la energía de interacción de los agregados.
- El término de cuatro cuerpos es muy pequeño comparado con el de tres cuerpos, indicando que bajo el esquema no canónico del desarrollo de muchos cuerpos, la serie converge rápidamente en el tercer término.

Para explorar los efectos que el patrón de deformación e interacción arriba descrito tiene sobre la acidez individual de las moléculas en los agregados comparamos la carga parcial sobre cada uno de los átomos, utilizando las cargas de Mulliken obtenidas en el cálculo *ab initio*. Los datos que a continuación se muestran en la tabla permiten detectar un patrón análogo al ya descrito.

Agregado	q_O	q_{Hd}	q_{Hlibre}
Monómero	-0.67	0.34	0.34
Trímero	-0.73	0.39	0.34
Tetrámero	-0.75	0.41	0.34
Pentámero	-0.76	0.42	0.34

Tabla 3-6. Cargas parciales promedio sobre los átomos de oxígeno, hidrógeno en puente de H e hidrógeno libre en las estructuras óptimas de los agregados cíclicos.

Si bien la tendencia encontrada no resulta sorprendente después del análisis de muchos cuerpos, si confirma la hipótesis de que los efectos cooperativos de la interacción entre moléculas de agua modifica el carácter ácido—base individual. Los datos analizados en este conjunto de agregados muestran que la acidez del protón que forma el puente de hidrógeno aumenta como consecuencia de los efectos no aditivos de tres cuerpos.

Un análisis similar se efectuó para las estructuras no cíclicas, el pentámero piramidal y el hexámero prisma. Aún cuando el análisis de éste último no se llevó más allá de las contribuciones de tres cuerpos, la descomposición hasta tres términos permite observar, además de los patrones descritos para las estructuras cíclicas, el efecto de la coordinación a través de puentes de hidrógeno en los efectos cooperativos y por tanto en las propiedades ácido base de los monómeros.

En la primera parte de la Tabla 3-7 se muestra la comparación entre las contribuciones de dos y tres cuerpos para el pentámero y el hexámero. En ella es posible apreciar que las tendencias que se habían venido observando con los agregados cíclicos desaparecen para estos agregados. Por ejemplo:

- La deformación de los monómeros del hexámero no es mayor que la que se observa para el pentámero 5B. Es importante notar que las moléculas del tipo *da* o bien *daa* se deforman más que aquellas que son doblemente donadoras de puente de hidrógeno. Para ambos agregados la deformación promedio de las moléculas es mayor que la observada para agregados cíclicos de menor tamaño.
- Las contribuciones de dos cuerpos para el hexámero son ligeramente más atractivas que las observadas para el pentámero. (en términos de $\Sigma V_{ij} / n$). Es posible observar que el ciclo formado por las moléculas 3, 4 y 5 corresponde a una estructura análoga a la del trímero cíclico y que los puentes de hidrógeno más fuertes de todo el agregado son los formados entre ellas. (Véanse Fig 3-6 y 3-7)

- Tanto para el caso del pentámero como para el hexámero se observa que existen algunos términos de tres cuerpos bastante más atractivos que los demás, 3-4-5 en el pentámero y 3-4-5 y 4-5-6 en el hexámero. La molécula más deformada de estos agregados forma parte de estos trímeros en cada caso, confirmando nuevamente que esta relajación es producto de los efectos cooperativos.
- Los términos de orden superior son pequeños para el pentámero, y aunque no se calcularon los del hexámero es posible ver que existe una buena convergencia del desarrollo a partir de los términos de tres cuerpos.

En la Tabla 3-8 se presenta un análisis de las cargas parciales sobre cada uno de los átomos del agregado, análogo al efectuado para las estructuras cíclicas, que muestra que los protones más ácidos de cada estructura corresponden a las moléculas más deformadas de cada agregado y los oxígenos más básicos corresponden siempre a moléculas del tipo *daa*.

Algunos autores han planteado que el análisis de Mulliken no es del todo correcto para efectuar la separación y asignación de cargas en agregados moleculares. Tomando eso en consideración se efectuó el mismo tipo de análisis utilizando una metodología que permite reproducir el potencial electrostático del agregado a partir de las cargas distribuidas en cada uno de los átomos (*CHELP*) [28]. Los resultados fueron idénticos. Mas aún, dado que se está utilizando una base relativamente pequeña con funciones de polarización y que existe un consenso en tanto a que las funciones difusas son necesarias en la base que se utiliza para el cálculo se realizó el análisis de las cargas Mulliken y *CHELP* empleando bases del tipo 6-31+G(d,p) y 6-311++G(d,p) sin que esto modificase las tendencias que se observaron con la base más pequeña y se presentan en la Tabla 3-8.

Pentámero 5B			Hexámero I		
Fragmento	E_{int}	N -cuerpos	Fragmento	E_{int}	N -cuerpos
w1	1.42		w1	0.19	
w2	0.11		w2	0.06	
w3	0.15		w3	0.31	
w4	1.39		w4	0.38	
w5	1.34		w5	1.00	
			w6	0.15	
$\Sigma \delta_i$		4.41	$\Sigma \delta_i$		2.09
12	-0.17		12	-2.40	
13	-3.90		13	-4.16	
14	-1.82		14	-1.91	
15	-3.54		15	-3.97	
23	-1.56		16	1.50	
24	-1.63		23	-1.40	
25	-4.39		24	-0.72	
34	-3.03		25	-1.76	
35	-2.48		26	-3.46	
45	-3.55		34	-2.49	
			35	-1.88	
			36	-0.31	
			45	-2.77	
			46	-3.69	
			56	-3.82	
ΣV_{ij}		-26.06	ΣV_{ij}		-33.52
123	-3.36	0.59	123	-7.23	0.17
124	-0.67	0.03	124	-4.61	-0.21
125	-4.61	0.61	125	-7.34	-0.45
134	-7.19	-1.41	126	-2.91	1.04
135	-7.99	-0.98	134	-9.05	-1.36
145	-6.19	-1.44	135	-9.61	-1.07
234	-5.74	-1.16	136	-2.12	0.20
235	-7.87	-1.04	145	-9.06	-1.94
245	-8.22	-1.49	146	-3.58	0.07
345	-8.62	-2.44	156	-4.31	0.67
			234	-4.92	-1.05
			235	-4.00	-0.30
			236	-5.66	-1.01
			245	-4.22	-0.37
			246	-7.41	0.15
			256	-8.26	-0.41
			345	-7.54	-2.04
			346	-5.59	0.35
			356	-4.65	-0.07
			456	-10.56	-2.92
$\Sigma \zeta_3$		-8.72 (40.28%)	$\Sigma \zeta_3$		-10.56
1234	-10.97	0.01			
1235	-13.73	0.10			
1245	-13.04	0.07			
1345	-20.60	-0.33			
2345	-20.10	-0.32			
$\Sigma \zeta_4$		-0.47 (1.54%)			
12345	-30.82				
ζ_5		0.02 (0.07%)			

Tabla 3-7 Descomposición de la energía de interacción del pentámero piramidal y el hexámero prisma utilizando el esquema no canónico. Energías en *kcal/mol*. Valores corregidos por BSSE. La numeración corresponde a la mostrada en las Figuras 3-6 y 3-7.

Pentámero piramidal			Hexámero prisma		
Molécula	Atomo	Carga	Molécula	Atomo	Carga
W1 <i>daa</i>	O1	-0.74	W1 <i>daa</i>	O1	-0.75
	H13	0.39		H13	0.40
	H12	0.35		H12	0.35
W2 <i>dda</i>	O2	-0.74	W2 <i>dda</i>	O2	-0.76
	H11	0.36		H11	0.37
	H14	0.38		H14	0.38
W3 <i>dda</i>	O3	-0.76	W3 <i>dda</i>	O3	-0.76
	H9	0.38		H9	0.37
	H10	0.38		H10	0.39
W4 <i>da</i>	O4	-0.76	W4 <i>dda</i>	O4	-0.78
	H7	0.34		H7	0.37
	H8	0.42		H10	0.42
W5 <i>daa</i>	O5	-0.77	W5 <i>daa</i>	O5	-0.78
	H6	0.42		H16	0.44
	H15	0.35		H15	0.35
			W6 <i>daa</i>	O6	-0.73
				H17	0.39
				H18	0.35

Tabla 3-8 Cargas atómicas a partir del análisis de Mulliken de las estructuras del pentámero piramidal y el hexámero prisma. La numeración corresponde a la mostrada en las Figuras 3-6 y 3-7.

La caracterización de los agregados estables de agua permite apoyar la hipótesis a partir de la cual se busca entender de qué manera los efectos cooperativos de la interacción agua—agua determinan la existencia o no de una serie de prerequisites para que la reacción de hidrólisis del agua ocurra. El análisis, tanto de las estructuras como de los efectos no aditivos presentes y por último de la distribución de carga en cada uno de los átomos del agregado, corrobora algunas de las predicciones hechas para sistemas más pequeños, pero de mayor importancia es que, pone en relieve la asimetría en las propiedades individuales de las moléculas del pentámero y del hexámero. Estas diferencias en propiedades locales serán utilizadas como guías para explorar la superficie de energía potencial donde ocurre la reacción de hidrólisis, y en su caso, observar como este complejo conjunto de propiedades intermoleculares afectan un proceso intramolecular como lo es la ruptura del enlace O—H.

3.4 Búsqueda y caracterización de las rutas de reacción

En principio existirían dos alternativas para *observar* la reacción de hidrólisis que pudiese ocurrir en los agregados que se caracterizaron. Una de ellas correspondería a realizar un dinámica cuántica, la otra considerar la ruta

adiabática de la reacción. Debido a que la información que ambos pueden proporcionar es muy diferente, como a continuación se detallará, la elección de la metodología a seguir está directamente relacionada con las características que uno desea describir del fenómeno que nos interesa: la reacción de hidrólisis de agua en agregados moleculares.

La dinámica molecular cuántica reúne el conjunto de ingredientes que sabemos jugarán un papel determinante en el estudio de fenómenos en disolución y procesos reactivos: la solución *ab initio* de la función de onda aproximada de todo el sistema, la incorporación de efectos dinámicos tales como vibraciones, rotaciones y colisiones que dado su tiempo característico afectan las propiedades de no equilibrio durante el proceso, e importantemente el efecto de las fluctuaciones instantáneas del ambiente electrostático en el cual ocurre una reacción. Sin embargo, las limitaciones reales de este tipo de estudios, *i.e.* el costo computacional por paso de simulación, el número de moléculas que se pueden tratar y, principalmente, la necesidad de emplear métodos bastante aproximados para la obtención de la función de onda del sistema han sido factores que han impedido la generalización de esta metodología para el estudio de reacciones químicas. La reacción de hidrólisis, o cualquier otra que ocurra en agua representa un reto para estos métodos debido a que hasta ahora se han utilizado métodos de funcionales de la densidad para obtener la función de onda del sistema y una debilidad muy acusada de todos estos métodos es la predicción de las propiedades de los sistemas ligados por puentes de hidrógeno.

Por otra parte, el realizar el estudio de la reacción de hidrólisis bajo la consideración de que ésta ocurre a través de una ruta adiabática, en la cual el desplazamiento sobre la coordenada de reacción es en etapas de equilibrio no representa una visión exacta del problema. Es de esperarse que, dadas las características del agua como disolvente, es decir, un medio con una constante dieléctrica elevada, y que el tiempo característico involucrado en los procesos que estamos estudiando, *i. e.* distorsión y ruptura de un enlace, formación de otro, sean los efectos dinámicos quienes determinen la ocurrencia de la reacción. Sin embargo, no se puede desestimar que, aun cuando la reacción ocurra por una ruta no adiabática, las propiedades moleculares del sistema en su conjunto, y en particular, aquellas directamente relacionadas con la deformación de los monómeros y las propiedades ácido/base individuales, serán relevantes al mecanismo de hidrólisis en agua líquida.

Considerando lo anterior decidimos emplear este último enfoque con la intención, primero, de identificar las propiedades moleculares que promueven la reacción y segundo, la forma en que éstas se modifican en el curso de ella para generar el ambiente propio de los productos.

La reacción de hidrólisis se indujo en cada uno de los agregados, para ello se seleccionó algún enlace O—H y se aumentó gradualmente su longitud, permitiendo, cada vez, la relajación completa del resto del agregado. Las

consecuencias que dicha elongación tuvo sobre el sistema completo son analizadas en estas secciones.

3.4.1 Metodología de estudio utilizada

La hipótesis de trabajo utiliza como premisa, la idea de que la acidez de una molécula de agua depende del tipo y número de puentes de hidrógeno que forma con otras moléculas de agua. La caracterización que llevamos a cabo de los agregados de agua confirma lo anterior, proporcionando un criterio cuantitativo de estos efectos y asigna como punto de partida los *índices de reactividad* en cada estructura.

El estudio teórico de la coordenada de reacción realizado de manera general de acuerdo a la descripción hecha en la sección 1.1.2 representa uno de los objetivos de este trabajo. Considerando que aun cuando la noción de la coordenada de reacción como la ruta que conecta reactivos y productos en sus conformaciones más estables es intuitivamente simple, los detalles que deben cuidarse para obtenerla son muchos y complejos, (en la Secc. 1.1.2 se presentó una discusión de esto).

Para caracterizar la reacción de hidrólisis del agua en agregados moleculares, se requiere identificar cada uno de los elementos del mecanismo, *i.e.* los estados estacionarios de reactivos y productos, el estado de transición y la coordenada de la reacción. Sin embargo, esto no es simple ya que ni siquiera existe evidencia experimental de que la reacción que nos interesa ocurra en dichos agregados y mucho menos una caracterización experimental completa de los estados estacionarios de interés. Ante tal situación, es claro que la información que este trabajo pueda proporcionar será relevante, no sólo para la química de reacciones en fase gaseosa, sino además, como una primera aproximación de los fenómenos que pueden estar ocurriendo en el líquido.

Aun cuando los productos de la reacción H_3O^+ y OH^- , son los esperados, la forma específica en que éstos son generados a partir de la ruptura de un enlace O—H y la formación de otro, tiene varias singularidades como: la formación de los productos, ¿es un mecanismo en etapas o concertado?, el arreglo final de los iones, ¿involucra un cambio conformacional grande del agregado, los iones son vecinos consecutivos en el agregado?, etc.

Adicionalmente, como se ha discutido desde el planteamiento del problema, la reacción de hidrólisis en agua, es uno de los típicos ejemplos utilizados para señalar reacciones en las cuales el disolvente no es inerte. Entender de qué manera participa éste en la reacción nos lleva a analizar en qué condiciones una molécula de agua o un grupo de ellas pueden inducir la disociación de una vecina. En otros términos, ¿puede separarse el efecto del disolvente en contribuciones

puntuales al mecanismo y efectos de hidratación? El protocolo que desarrollamos para estudiar la reacción fue diseñado con la intención de responder a las anteriores preguntas y a otras tales como: ¿cuál es la respuesta del sistema a la distorsión artificial y extrema de uno de los enlaces O—H?, ¿existe un número indispensable de moléculas para que la reacción ocurra? y si lo hay ¿qué papel desempeñan las moléculas *testigo* (aquellas cuyos enlaces O—H no son rotos o formados durante la reacción)?, ¿qué condiciones locales favorecen la ocurrencia de la reacción?.

Para ello se exploró la superficie de energía potencial de la región correspondiente al enlace O—H y el puente de hidrógeno O—H...O, en cada uno de los agregados. El procedimiento general del estudio consistió en:

1. Selección de algún enlace O—H en el agregado.
2. Aumento gradual y en etapas de la longitud de este enlace en la dirección del puente de hidrógeno que éste forma con la molécula vecina.
3. Optimización de todos los demás parámetros geométricos del agregado.

A continuación presentamos los resultados separados en dos grupos, primero los agregados cíclicos y después el pentámero y hexámeros no cíclicos. Esta presentación facilitará separar los efectos provenientes del número de moléculas en el agregado de los efectos particulares de modificación de las propiedades ácido—base a través de la coordinación de los monómeros con puentes de hidrógeno.

3.4.1.1 Agregados cíclicos

—Trímero

En el trímero cíclico (de la Fig 3-3), el patrón de puentes de hidrógeno, no favorece la acidez de ninguno de los protones de la estructura, sin embargo este arreglo simple de tres moléculas puede aportar información relevante al papel de las moléculas que no participan directamente en la hidrólisis. Al seleccionar uno de los enlace O—H y aumentar su longitud paulatinamente se esperaba obtener una estructura que contuviese a los iones H_3O^+ y OH^- formando un puente de hidrógeno con la molécula de agua restante. Sin embargo, al alcanzar el enlace O—H una longitud de 1.35 Å, la geometría del agregado cambia a una estructura neutra como resultado de la transferencia de los otros dos protones que formaban puentes de hidrógeno en el ciclo.

Una revisión detallada de los cambios en la estructura que antecedieron a la transformación en el agregado neutro final, revela que a medida que se estira un enlace O—H, los otros dos enlaces que forman parte del ciclo también aumentan

su longitud como respuesta a la deformación inducida. En una búsqueda más cuidadosa fue posible caracterizar la estructura del estado de transición intermedio a los trímeros neutros. Este estado se encuentra 26.9 kcal/mol arriba en energía con respecto a la estructura inicial y su estructura corresponde a un anillo plano de 6 miembros en el cual todos los protones son equidistantes a los átomos de oxígeno ($R_{\text{OH}}=1.215 \pm 0.001 \text{ \AA}$).

Una vez que se verificó que esta estructura correspondiese al estado de transición, se utilizó para determinar la ruta completa de reacción. Utilizando el algoritmo de González y Schlegel, implementado en *Gaussian94 (IRC-G94)* [10], se caracterizó la ruta completa. Este procedimiento para calcular la ruta de reacción determina los puntos sobre la ruta eligiéndolos de forma tal que el punto nuevo y el anterior sean parte de un arco y que los gradientes de ambos puntos sean tangentes del arco [29]. En el límite de pasos pequeños, tanto la tangente de la trayectoria como la curvatura de la superficie son predichas de forma correcta. Una de las ventajas adicionales de este método es que está adaptado a un poderoso algoritmo de optimización que reduce el tiempo necesario para calcular cada una de las estructuras en la ruta.

En la Figura 3-9, se presenta una comparación entre el perfil de la reacción obtenido con el procedimiento elongar 'artificialmente' un solo enlace en la estructura y la coordenada de reacción calculada por *IRC-G94*. La comparación se hace en términos de un parámetro de desplazamiento sobre la coordenada de reacción, $\chi = \text{RO}_d - \text{H} - \text{RO}_a - \text{H}$ en el cual *d* se refiere al oxígeno donador y *a* al aceptor de puente de hidrógeno original respectivamente.

En la Figura 3-9 es posible observar que durante las primeras etapas de la reacción ocurre un aumento pronunciado de la energía del agregado, un análisis de las estructuras en esta etapa muestra que ocurre un acercamiento de los monómeros que posteriormente facilitará la transferencia de protón. Es importante mencionar que la diferencia más notable entre ambas curvas, la abrupta caída de la energía cuando se induce el estiramiento de un solo enlace O—H causada, por una parte, por una representación incompleta de un fenómeno en varias dimensiones (al menos una por cada protón transferido) y por otra, por el protocolo utilizado que es capaz de muestrear la región cercana a la coordenada de reacción verdadera pero que carece de las pruebas rutinarias para cerciorarse de que no se este muestreando una región inaccesible energéticamente para la reacción. Al respecto es relevante el comentar que si se utiliza un paso, del doble del utilizado aquí (0.05 \AA) la caída de energía no se observa, esto es una clara indicación de que se ha trasladado involuntariamente el muestreo de la superficie a regiones inaccesibles a la reacción y adicionalmente, es una señal de que la topografía de la superficie es muy fina y al utilizar un paso grande para muestrearla no es seguro que se localicen las regiones pertinentes a los estados estacionarios de interés.

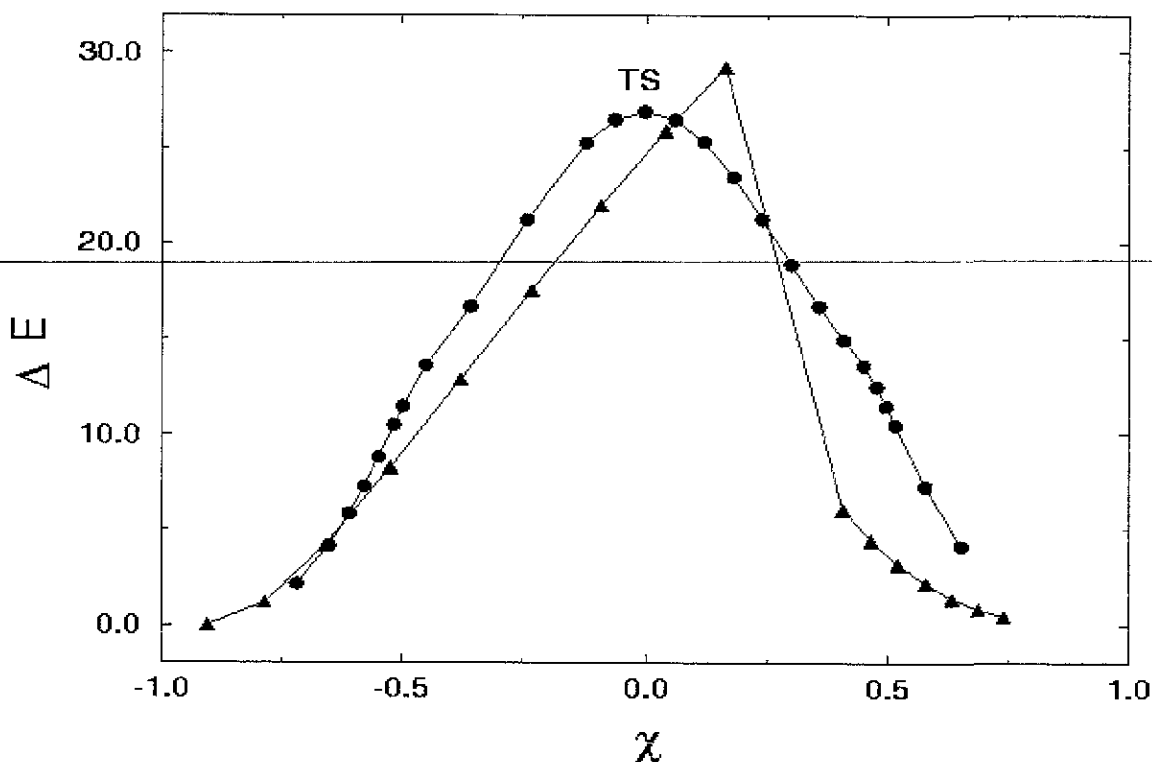


Figura 3-9 Perfil energético para la reacción de hidrólisis en el trimero cíclico. El trazo con círculos corresponde a la coordenada de reacción calculada con IRC y el de triángulos corresponde a la distorsión sistemática de un enlace O-H. Las energías se encuentran en kcal/mol y corresponden a la diferencia de energía total MP2 de cada estructura con respecto a la del trimero óptimo.

Spaeth *et al.* [30] publicaron en el año pasado un estudio por RMN de hidróxidos alcalinos cristalinos en el cual dan cuenta de un mecanismo similar al que encontramos para el trimero. Este mecanismo explica porqué para estos compuestos es posible detectar difusión de protones pero no conductividad; los protones se transfieren concertadamente en una de las caras del octaedro. Para la transferencia triple observada en el trimero cíclico es posible ver que al menos 40% de la barrera es producida al acercar los monómeros y producir una estructura compacta, en la cual la distancia O—O disminuye de 2.78 a 2.37 Å. Una estructura muy empaquetada, como la descrita, puede ser favorecida por la red cristalina de los hidróxidos pero, muy probablemente, no aparecerá en el líquido. En este último, se sabe a través de la posición del primer pico de la función de distribución radial de oxígenos, que la distancia promedio de mayor acercamiento en el líquido es 2.40 Å [31].

Un resultado muy importante fue el encontrar que la transferencia de protones en esta estructura ocurre de manera concertada y durante ningún momento existe una estructura parecida al par iónico. Esto, por una parte sugiere que el mecanismo de la hidrólisis ocurre también a través de un mecanismo concertado y

que se requiere de una estructura flexible que permita alcanzar un estado compacto que favorezca la transferencia de los protones.

—Estructuras cíclicas más grandes.

Al estudiar el tetrámero (Fig 3-4) y el pentámero cíclico (Fig 3-5) se utilizó un protocolo equivalente al empleado para el trímero. El interés que existía en analizar la hidrólisis en estas estructuras radicaba en detectar la existencia de algún efecto provocado en la reacción por el número de moléculas en el agregado. Debido a que estas estructuras tienen el mismo patrón de coordinación que el trímero, no resultó sorprendente que se observase, idéntico al caso del trímero, una transferencia concertada múltiple de protones conduciendo a una estructura neutra.

En la Figura 3-10 se puede encontrar la comparación para los tres casos. Aun cuando se observa una disminución en la altura de la barrera a partir de la cual se transforma la estructura en una estructura neutra, no es posible hacer ninguna aseveración definitiva al respecto, debido, nuevamente, a las limitaciones inherentes a la metodología empleada y que se describieron para el caso del trímero.

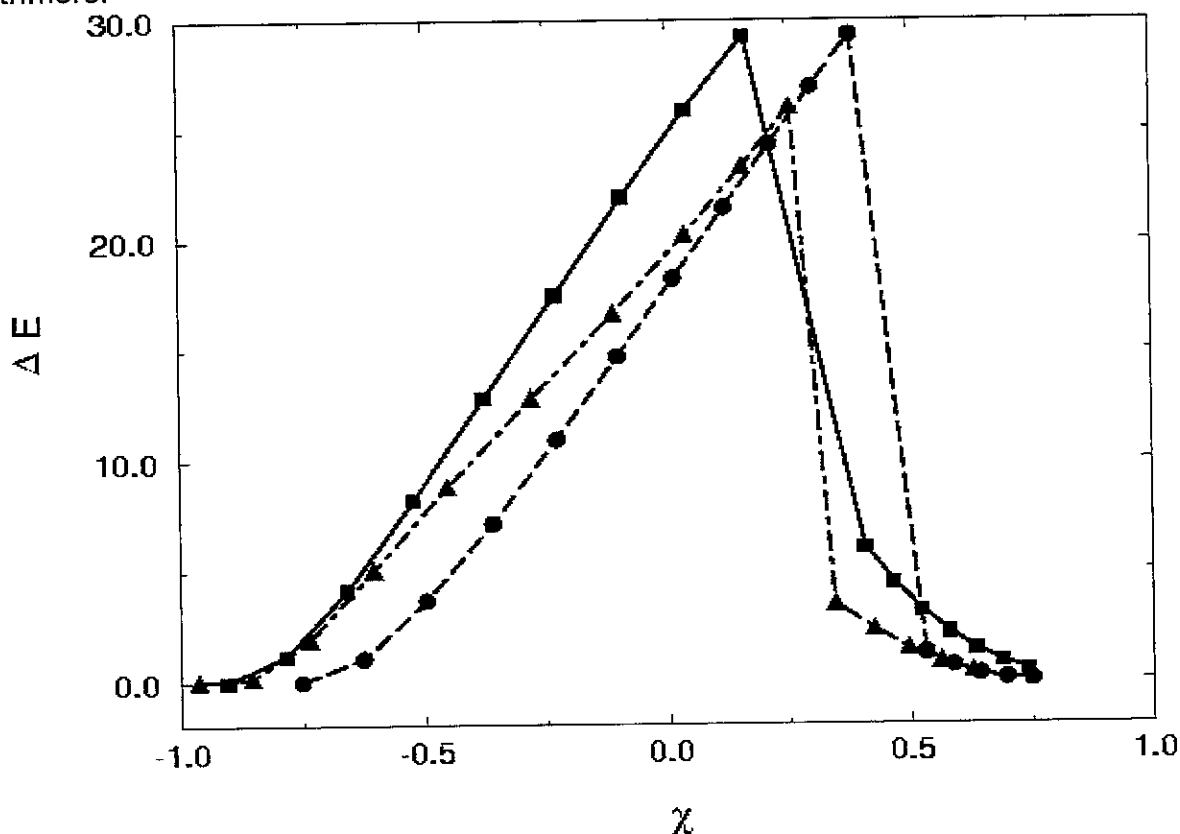


Fig 3-10 Perfil de energía para la reacción de hidrólisis en tres estructuras cíclicas: en cuadros el trímero, en triángulos el tetrámero y en círculos el pentámero. Las diferencias de energías MP2 en kcal/mol con respecto a cada una de las estructuras óptimas.

Adicionalmente, existía otro factor que motivaba el revisar el fenómeno en estas estructuras; el pentámero cíclico se ha encontrado como una estructura de hidratación de biomoléculas en un importante número de estructuras cristalinas de éstas [2], además de corresponder a la estructura más estable para cinco moléculas en la fase gaseosa [3,8]. Por su parte, el tetrámero ha sido postulado por Lee *et al.* [5] como la unidad básica para construir agregados más grandes con mayor estabilidad que la de estructuras con otro número de moléculas. Además, en cúmulos más grandes, el tetrámero cíclico suele ser una sub—unidad estructural con un patrón de coordinación diferente y más complejo que el posible para la estructura que analizamos aquí.

3.4.1.2 Agregados no cíclicos

Resulta evidente que las posibilidades de encontrar estructuras estables de cúmulos de agua aumenta enormemente al no circunscribirse a los agregados cíclicos. Esto se debe a los múltiples patrones de coordinación que se pueden formar a través de puentes de hidrógeno. Lo anterior conduce a que la superficie de interacción de, por ejemplo 5 moléculas es bastante plana [4]. Otros autores señalan que, existen varias estructuras isoenergéticas que pueden interconvertirse unas en otras a través de barreras muy pequeñas. El problema se vuelve más grande al considerar que la estabilidad de cada uno de los agregados depende del número de moléculas que éste tenga. Varios esfuerzos se han dirigido a encontrar un 'número mágico' de monómeros para encontrar las estabilidades máximas en esta serie de agregados.

Sin embargo, el problema de elegir en qué agregado estudiar la hidrólisis se simplifica si tomamos en cuenta que esta es una reacción que ocurre en la fase líquida, y lo más conveniente sería obtener información que pudiese ser extrapolada a esas condiciones. Para ello será necesario estudiar aquellos agregados que tengan una mayor posibilidad de aparecer en el líquido. A través de un estudio de Dinámica Molecular de agua líquida, utilizando un potencial de interacción *ab initio*, NCC, Corongiu [32] encontró que a temperatura ambiente, en promedio, las estructuras más abundantes corresponden a moléculas de agua tetracoordinadas o pentacoordinadas (pentámeros y hexámeros de agua). Esas estructuras persistieron en la Dinámica Molecular durante lapsos, dos ordenes de magnitud mayores que el tiempo característico de vibración de las moléculas de agua. Las estructuras con tiempos de vida media más largos fueron los pentámeros. Con eso en mente, se decidió estudiar estructuras que tuviesen una probabilidad mayor de existir en el líquido que otras, eligiendo con base en el número de monómeros, la estabilidad del agregado, y como criterio adicional, que la distancia O—O fuese cercana al valor que se encuentra en el agua líquida. Las estructuras del pentámero piramidal y el hexámero prisma cumplen con dichas condiciones, como ya se ha descrito en secciones anteriores.

En el pentámero piramidal (Fig 3-6), se forman siete puentes de hidrógeno, en principio la transferencia de cada uno de ellos representa una posible ruta de reacción, sin embargo, como se describió ya, las propiedades de cada uno de estos enlaces es diferente y dependiente del ambiente local. El análisis de cargas totales sobre cada átomo reveló que existen dos protones más ácidos que el resto de los demás en la estructura, *H6* y *H8*, y al menos un oxígeno más básico que los demás, *O5*. (Ver Tabla 3-8)

En esta estructura, exploramos la factibilidad de hidrolizar dos diferentes moléculas, **W3** y **W5**. La primera parece ser la más adecuada por los índices de reactividad que presenta, es decir forma parte del trímero con mayor no aditividad y su protón *H6* es más ácido que los de otras moléculas. Por su parte, **W5** tiene propiedades de coordinación contrarias a la primera, por lo cual, es de esperar un comportamiento diferente ante la distorsión. Utilizando el procedimiento de seleccionar un enlace O—H y estirarlo gradualmente mientras se permite la relajación completa del resto de la estructura, se indujo la disociación de los enlaces *O3—H10* y *O5—H6*. El primer caso se ha designado como la ruta I y al segundo la ruta II.

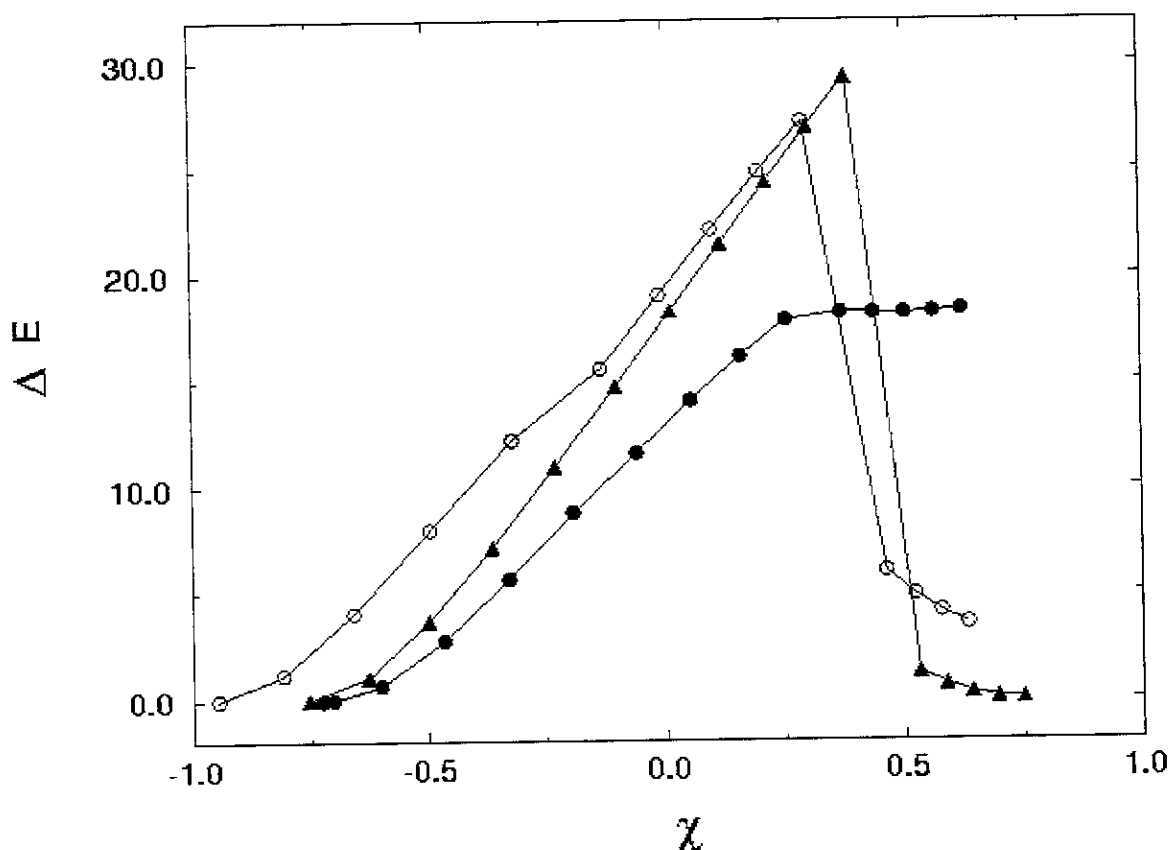


Fig 3-11 Perfil de energía para la hidrólisis en el pentámero piramidal. En triángulos la estructura cíclica, en círculos blancos la ruta I y en círculos negros la ruta II, descritas en el texto. Las energías se encuentran en kcal/mol.

En la Figura 3-11, se muestra el perfil energético obtenido para cada estudio como función de la diferencia entre la distancia del protón transferido a los oxígenos donadores y aceptores. Con fines comparativos se muestra en la misma figura el perfil obtenido para el pentámero cíclico. A través de ambas rutas se observó que ocurrían transferencias múltiples. En la ruta II se encontró una transferencia concertada que ocurre con *H6* uniéndose a *O4* y *H8* lo hace con *O3*, esto conduce a la formación de un par iónico estable. Su estructura se muestra en la Figura 3-12. Esta estructura fue encontrada por Tozer *et al.* [22], y en ella se puede observar que cada ion forma tres puentes de hidrógeno con las moléculas de agua restantes en la estructura, cada una de estas últimas adquiere un carácter *da*. Un esquema muy diferente se encontró para la ruta I, en ella una transferencia múltiple que ocurre entre **W3—W2—W5—W4** regenera una estructura neutra sin pasar por una estructura de par iónico.

Dado que en ambos procesos ocurre una transferencia de varios protones y el procedimiento utilizado no considera explícitamente el desplazamiento de todos éstos, se calcularon las superficies bidimensionales que involucran el movimiento de los protones que participan en la transferencia concertada múltiple. Para ello, las distancias del enlace O—H del par de protones transferidos se fijaron y elongaron de manera progresiva mientras que se permitió una relajación completa de los demás parámetros geométricos de la estructura.

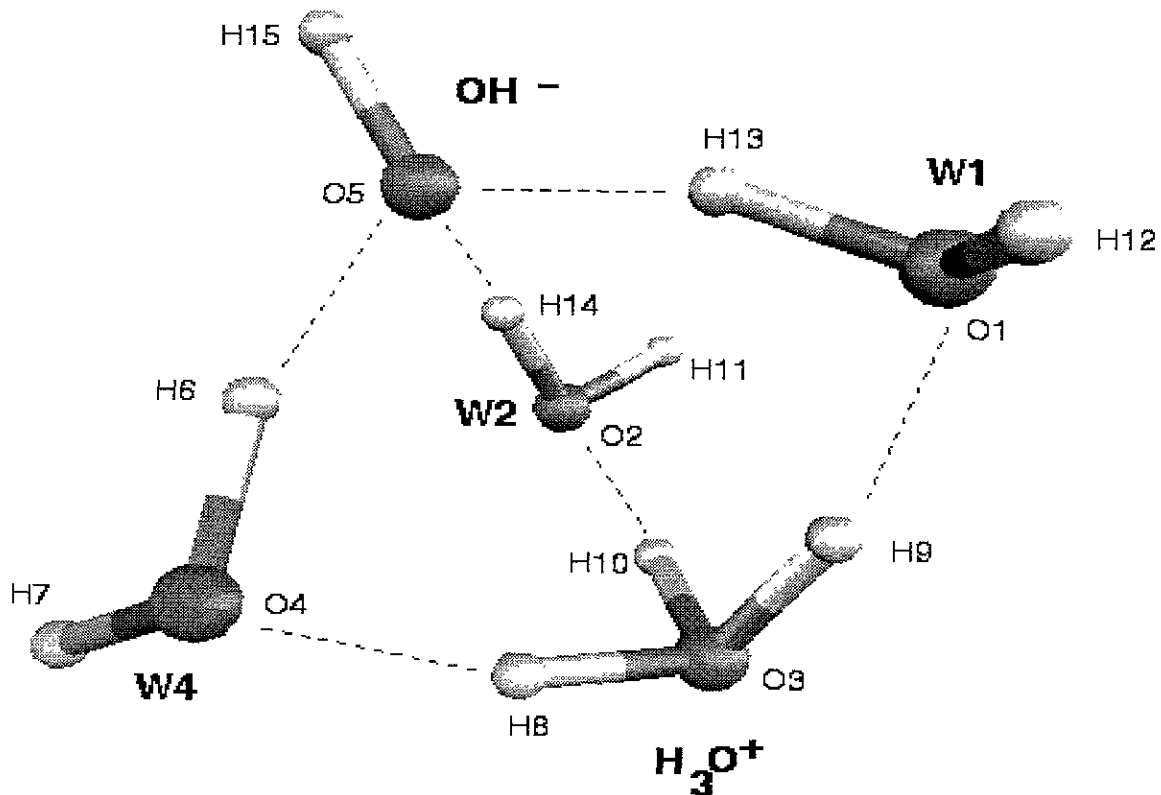


Figura 3-12. Par iónico obtenido como producto de la transferencia doble de protón ocurrida en la ruta II.

En la Figura 3-13 se muestra la superficie obtenida cuando se fijan las longitudes de los enlaces entre el O3 y H10 en la molécula **W3** y O2 y H14 en **W2**, que corresponden a la ruta I. La Figura 3-14 muestra la correspondiente superficie descrita en la ruta II, para ésta se fijaron las longitudes de los enlaces de los enlaces O5 y H6 en **W5** y O4 con H8 en **W4**. Las diferencias entre ambas superficies son notables, en el primer caso se observa que el movimiento concertado de ese par de protones induce a su vez otra doble transferencia hasta alcanzar nuevamente una estructura neutra. Para la segunda superficie es muy notoria la extensión de la meseta que contiene al par iónico. Una revisión más detallada de esa región permitió localizar el mínimo y el estado de transición correspondientes (estos aparecen indicados en la Figura 3-14). Se encontró que el estado de productos es muy cercano al estado de transición, esto está de acuerdo con la idea de la endotermicidad de la reacción [33].

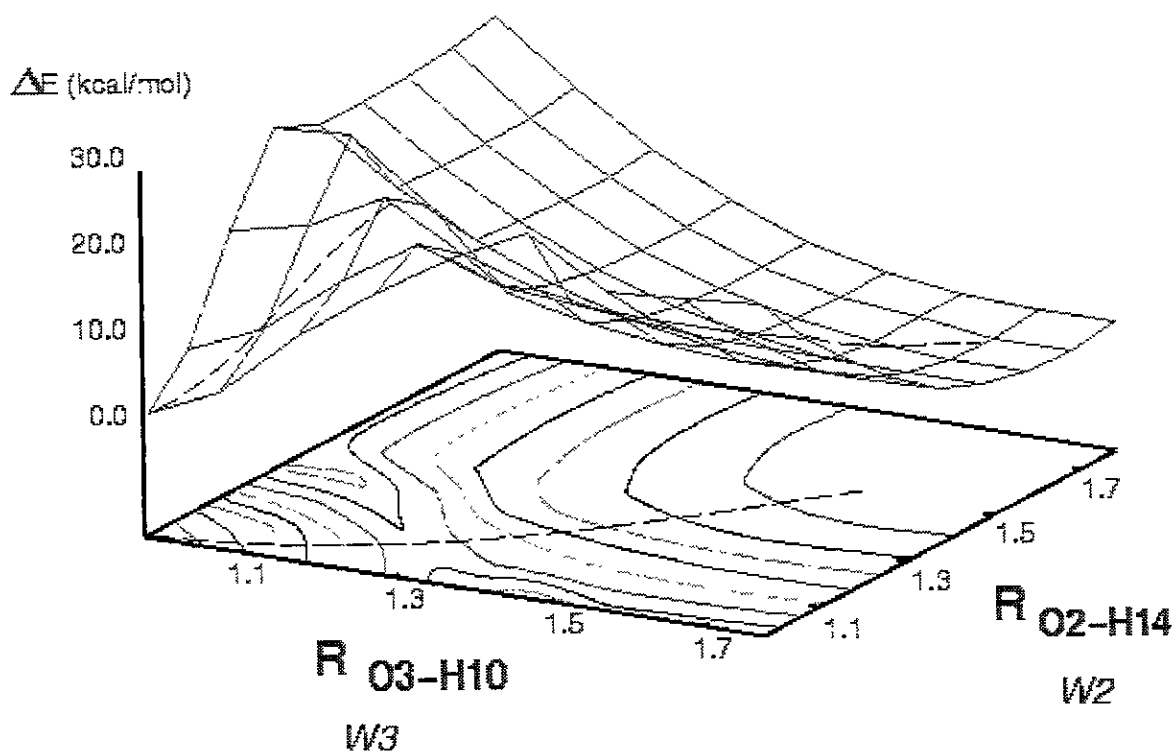


Figura 3-13 Superficie bidimensional para la transferencia simultánea de protones en la ruta I

Una diferencia notable entre la transferencia doble en este pentámero y la observada en el trímero cíclico es que ésta no es tan simétrica como para el último. En el caso del estado de transición del trímero, los protones transferidos se encuentran equidistantes a los oxígenos ($\chi = -0.002$) mientras que para el pentámero los protones deben estar en una posición más cercana ($\chi = 0.372$) a la

estructura de equilibrio de los iones para alcanzar el estado de transición. Análogo al caso del trímero, la transferencia de protón va acompañada por una reducción importante en la distancia O—O, sin embargo, en este caso no es tan pronunciada como para el primero. Las reducciones van de 2.67 a 2.55 Å, para O5—O4, y 2.70 a 2.56 Å, para O4—O3. Aunque aparece una disminución apreciable de la distancia O—O, ésta es aún mayor que la distancia mínima promedio en el líquido por lo que es más probable que ocurra en el líquido que aquella observada para el trímero debido a que esta no reduce la distancia O—O más allá de la mínima distancia de acercamiento promedio. La estructura que se designa como estado de transición se comprobó lo fuera realmente a través de un cálculo de sus propiedades vibracionales en el nivel de teoría empleado. Se encontró únicamente una frecuencia imaginaria $\eta^{-1} = -186.83 \text{ cm}^{-1}$.

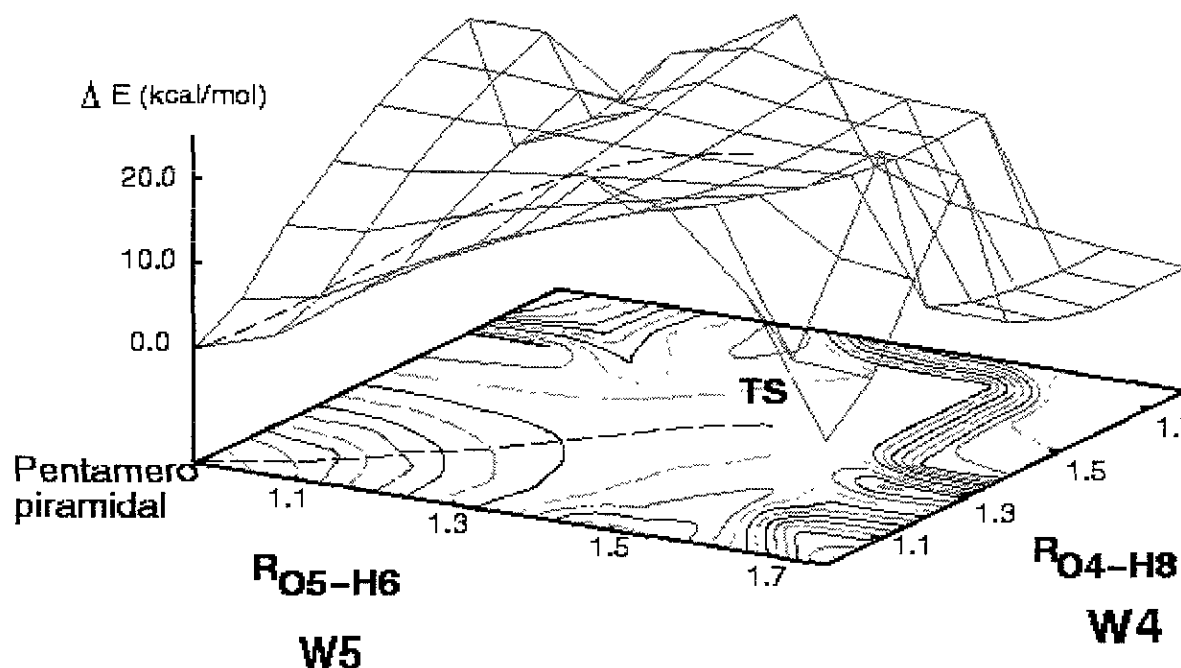


Figura 3-14. Superficie bidimensional para la transferencia doble de protones a través de la ruta II.

Una de las preguntas que la comparación de estas dos superficies debe responder es; ¿Por qué un mismo mecanismo (transferencia concertada de protones) conduce a productos diferentes?. Al resolver esta pregunta se podrá, adicionalmente, entender el rol individual desempeñado por cada molécula durante la reacción de hidrólisis, *i. e.* el papel del agua como promotora de su hidrólisis.

Lee *et al.* [34] encontraron evidencia que indica la factibilidad de estabilizar un par iónico a partir de un pentámero de agua y proponen que también puede ocurrir en un octámero. Los resultados anteriores muestran que, dicha estructura no se alcanza a través de la transferencia de cualquier par de protones en el agregado, existen un conjunto de condiciones que deben satisfacerse para alcanzar como

producto final a los iones. Dichas condiciones pueden encontrarse en las siguientes propiedades del agregado: las condiciones iniciales de las moléculas que participan, los cambios que ocurren en el agregado durante la transferencia y finalmente la estructura generada después de la transferencia.

Al analizar las condiciones iniciales de las moléculas que participan se observa que la ruta que conduce a productos neutros involucra la transferencia de protones entre moléculas *dda*, al menos las dos primeras, mientras que la ruta que conduce al par iónico involucra una *daa* y otra *da*. Estos diferentes patrones tienen que ver con la capacidad de las moléculas de recibir un protón y dependiendo de las condiciones de coordinación que tengan puedan o no estabilizar la especie H_3O^+ . Para que esto ocurra es necesario, por una parte que su oxígeno sea lo suficientemente básico como para poder enlazar al protón lo cual logra si sus enlaces O—H estén participando en puentes de hidrógeno, es decir, se trata de una molécula *dda*. Por otra parte el oxígeno de la molécula que transfirió el protón debe aceptar puentes de hidrógeno fuertes que le permitan estabilizar la carga provocada por la pérdida de un enlace O—H.

Durante el movimiento sincrónico de los protones transferidos es posible señalar otros cambios conformacionales que se dan en el agregado, en particular, en la ruta I el puente de hidrógeno entre **W3** y **W1**, el segundo más fuerte en la estructura, se deshace. Esta ruptura, que ocurre tan pronto los protones se desplazan de su posición de equilibrio, provoca que la estructura se abra y no sea posible en ningún momento proporcionar una coordinación adecuada a los iones formados. De hecho, la ruptura del puentes de hidrógeno entre **W3** y **W1** será seguida posteriormente por la ruptura del puentes de hidrógeno **W1—W2**, esto, además de aislar a **W1** de los procesos de transferencia de protón, reduce el sistema de 5 moléculas a un arreglo de tetrámero cíclico. En la ruta II se rompe también el puente de hidrógeno entre **W1** y **W2**, el más débil de todo el agregado. Esta ruptura no provoca que la estructura se abra, esta reorganización conduce a generar coordinaciones *3d* para el H_3O^+ y *3a* para el OH^- . La estructura final, (Figura 3-12) la que estabiliza al par iónico, es simétrica. Los iones se encuentran en los vértices de una bipirámide trigonal y cada una de las moléculas de agua forma un puente de hidrógeno con el OH^- y acepta en puente uno de los protones del H_3O^+ . La estructura tiene simetría C_3 .

El mecanismo que aquí se describe es, en términos generales, el mismo que Tozer *et al.* señalaron [22] conduce al estado de transición reportado. Este estado de transición es muy cercano a productos (0.03 *kcal*). La diferencia entre las barreras para la reacción encontradas en este trabajo y el trabajo de Tozer *et al.* [22], ambos a nivel *MP2* es de 1.83 *kcal/mol*, siendo la nuestra más baja. (18.17 - vs- 20.00). Esta diferencia puede ser ocasionada por las diferentes bases empleadas (ellos incluyen una función difusa para cada átomo)

Dos aspectos diferentes de la influencia de los efectos cuánticos se analizaron. Primero, la corrección por *ZPE* y segundo, la existencia de un modo normal de vibración que correspondiese a la coordenada de reacción. La corrección por *ZPE* produce una disminución de la barrera de la reacción de 18.17 a 16.09 *kcal* al nivel *MP2*. Nuevamente, una comparación con los resultados de Tozer *et al.* muestra una pequeña diferencia, dado que para ellos el mismo tipo de corrección reduce la barrera únicamente 1.4 *kcal*. El segundo efecto analizado, la existencia del modo normal de vibración asociado a la coordenada de reacción permitió encontrar que a 3357.9 cm^{-1} corresponde a la elongación simultánea de los enlaces *O5—H6* y *O4—H8*, precisamente los protones cuya transferencia concertada condujo a la formación del par iónico en la forma en que se ha descrito hasta aquí. No se encontró ningún otro modo normal de vibración que pudiese estar asociado o promoviese la transferencia de otros protones de la estructura.

Los resultados hasta aquí obtenidos muestran que;

- 1) al parecer es necesario que haya al menos cinco moléculas de agua para poder estabilizar un agregado molecular conteniendo un par iónico,
- 2) es crucial estabilizar los iones a través de una coordinación adecuada y
- 3) la forma más rápida de alcanzar la configuración deseada requiere partir de moléculas que con la simple transferencia de uno de sus protones consigan el patrón de coordinación ya descrito.

Adicionalmente, se sabe que los protones transferidos son los más ácidos de la estructura y se desplazan en el trímero con la cooperatividad más grande de todo el agregado.

Resulta muy interesante el hecho de que de todas las rutas potenciales de transferencia de protón en el pentámero sólo una reúne las características deseables para conducir a los productos iónicos. Es conveniente enfatizar que aún cuando se ha caracterizado la reacción de hidrólisis en este pentámero, no se puede aseverar que de esta misma forma ocurre la reacción en el bulto del líquido. Sin embargo hay algunos factores que pueden ser relevantes para entender la reacción en el líquido. La baja probabilidad de que el evento ocurra en disolución, una en mil millones de moléculas, y por tanto la pequeña constante de equilibrio para el proceso, puede pensarse está relacionada con lo siguiente: En uno de los *N* posibles agregados que ocurren en el líquido, el pentámero aquí estudiado, tiene 2/7 de sus protones con un carácter ácido mayor al de los otros protones de la estructura. De los diez posibles trímeros en la estructura sólo uno de ellos tiene una contribución de tres cuerpos lo suficientemente atractiva como para cooperar en el sentido correcto para lograr la transferencia, es decir, permitir una compactación de la estructura para facilitar el tránsito de los protones. Adicionalmente, el hecho de encontrar una barrera de $\approx 18 \text{ kcal/mol}$, o 16 kcal/mol si se consideran los efectos vibracionales, representa un costo energético alto que conduce a un fenómeno con baja probabilidad de ocurrir.

El estudio de las estructuras cíclicas y de este pentámero señala, por una parte que el fenómeno de transferencia concertada de protones es un proceso común a los agregados de agua, que los productos que se alcanzan a través de la transferencia están determinados por las condiciones de coordinación de los monómeros que participan, y por otra parte, el hecho de que la barrera energética para la transferencia de protones muestre un descenso a medida que aumenta el número de moléculas de agua es un indicador de que el disolvente juega un papel activo en esta reacción.

Como ya fue mencionado, existe un trabajo en la literatura que calcula la diferencia en energía entre una estructura de octámero neutro y un par iónico con seis moléculas de agua, es decir, los productos de la hidrólisis en un octámero de agua [34]. Para este caso informan que la barrera es del orden de 5.5 kcal/mol . Este resultado nos llevaría a pensar que agregados más grandes disminuyen rápidamente el tamaño de la barrera, sin embargo, como este resultado fue obtenido con *DFT(BLYP)* y dentro del mismo trabajo ellos señalan una diferencia de $\approx -5 \text{ kcal}$ entre las predicciones de este método y las hechas a nivel *MP2*, este valor debe tomarse con las reservas del caso. Mas importante que el valor exacto de la barrera, la cual tiene significado únicamente en el marco del agregado que se está estudiando, es conocer cómo es que dicha barrera disminuye, cuál es el papel desempeñado por las moléculas que actúan como catalizadores. Es claro que este tipo de descripción puede ser válida en el esquema más amplio el cual sería considerar la reacción en el líquido.

En el párrafo anterior se designó el rol de algunas moléculas en el agregado como el de catalizadores. Se utiliza dicho término, en el sentido de que estos monómeros no son alterados químicamente durante el curso de la reacción y su presencia provoca una disminución de la barrera energética. Su efecto 'catalítico' se realiza a través de una serie de acciones individuales entre las que es posible destacar que estabilizan la deformación de algunas moléculas del agregado a través de efectos no aditivos de tres cuerpos, lo que a su vez conduce a una diferenciación de las características ácido/base de los protones en dichas moléculas. Adicionalmente, estas moléculas 'catalizadoras' proporcionan un soporte estructural, a través de puentes de hidrógeno, que permite compactar la estructura, y por último, evitan la reversibilidad de la reacción a través de la *hidratación de los productos*. Debido a que el uso del término catalítico y catalizadores se utiliza generalmente para designar especies ajenas a la reacción, o bien, añadidas *ex-profeso* a ésta, en adelante designaremos el conjunto de acciones arriba descritas como *efectos promotores de la hidrólisis*.

En principio, la metodología utilizada hasta aquí puede ser utilizada para estudiar el fenómeno de hidrólisis en agregados más grandes, sin embargo, el costo computacional que esto tiene es un elemento que debe ser considerado en términos prácticos. No obstante, existen importantes piezas de información que pueden ser extraídas del estudio de agregados más grandes, por ejemplo:

- ¿Es posible transferir el mecanismo caracterizado en el pentámero a agregados de mayor tamaño?
- ¿Cuál es la dependencia de la ruta de hidrólisis del patrón de coordinación de las moléculas que participan en la transferencia concertada de los protones?
- ¿Es posible distinguir las moléculas que promueven la hidrólisis de aquellas cuya presencia únicamente favorece la estabilización de los productos a través de interacciones tipo hidratación?

En la búsqueda de respuestas para esas interrogantes se decidió analizar el comportamiento de hexámeros de agua ante la distorsión y la transferencia de protones. El estudio realizado por Corongiu *et al.* [32] encontró que los hexámeros son estructuras comunes en agua líquida como estructuras tridimensionales. Los estudios *ab initio* realizados a nivel *HF* encuentran el mínimo global en la estructura cíclica [3] mientras que la inclusión de la correlación electrónica, al menos al nivel *MP2*, da preferencia a las estructuras tridimensionales [4].

Aún cuando la geometría de mínima energía para éstos es aún objeto de discusión, los cálculos más refinados se inclinan por indicar que la estructura más estable corresponde a una celda con ocho puentes de hidrógeno. Existen otras dos estructuras prácticamente isoenergéticas con la celda, una corresponde a un prisma de base triangular y la otra al anillo de 6 miembros. Aun cuando el prisma corresponde al mínimo global en la *SEP* electrónica, los efectos de *ZPE* son responsables por una ligera mayor estabilización para la estructura de celda.

La estructura que nosotros optimizamos (en la Fig. 3-7) corresponde a la estructura de prisma, ya reportada [2, 35]. En ella sólo existen dos tipos de moléculas clasificadas de acuerdo a su coordinación por puentes de hidrógeno, tres de ellas son *daa* y las otras tres *dda*.

Puesto que el muestreo completo de la superficie para la transferencia de protón no resultaría práctica, se intentó un modelo que representase la coordenada de reacción de una doble transferencia concertada. Para ello se fijó la longitud de los dos enlaces O—H que participan en la transferencia y se permitió la relajación completa de la estructura. Dado que este procedimiento es equivalente a desplazarse en una trayectoria diagonal de la superficie bidimensional, nos referiremos a este método como *optimización en diagonal*. El análisis de la estructura óptima (en la Figura 3-8) reveló que los protones *H8* (en **W4**) y *H16* (en **W5**) son los más ácidos del agregado, adicionalmente el trímero formado por **W3—W4—W5** tiene una contribución de tres cuerpos grande, la segunda más grande del cúmulo. En principio parece reunir tres de las cuatro características que se presentaban en la ruta II del pentámero, la única faltante es que la molécula intermedia tenga un carácter *da*.

El procedimiento utilizado indujo a que el $H16$ en $W5$ migrase a $W4$ y simultáneamente, $H8$ se transfiriera hacia $O3$. El carácter de la molécula intermedia $W4$, *dda* cambió tan pronto se aproximó $H16$ a $O4$, al romperse el puentes de hidrógeno formado entre $W4$ y $W6$, convirtiendo a $W4$ en una molécula *da* análoga a la molécula intermedia en la ruta II del pentámero. La estructura final, correspondiente al par iónico más cuatro moléculas de agua se encuentra en la Figura 3-15. En la Figura 3-16 se presentan los perfiles energéticos para la reacción de hidrólisis en el pentámero a través de la coordenada de la reacción de la ruta II y la trayectoria obtenida en el hexámero obtenida a partir del procedimiento de optimización en diagonal. La altura de la barrera en este último caso es ≈ 2 kcal/mol menor que la del pentámero. Aun cuando el descenso de la barrera era el esperado, la magnitud de la disminución se esperaba fuese más grande de acuerdo a los resultados de Lee *et al.* [34], que indican un descenso en la barrera más acelerado.

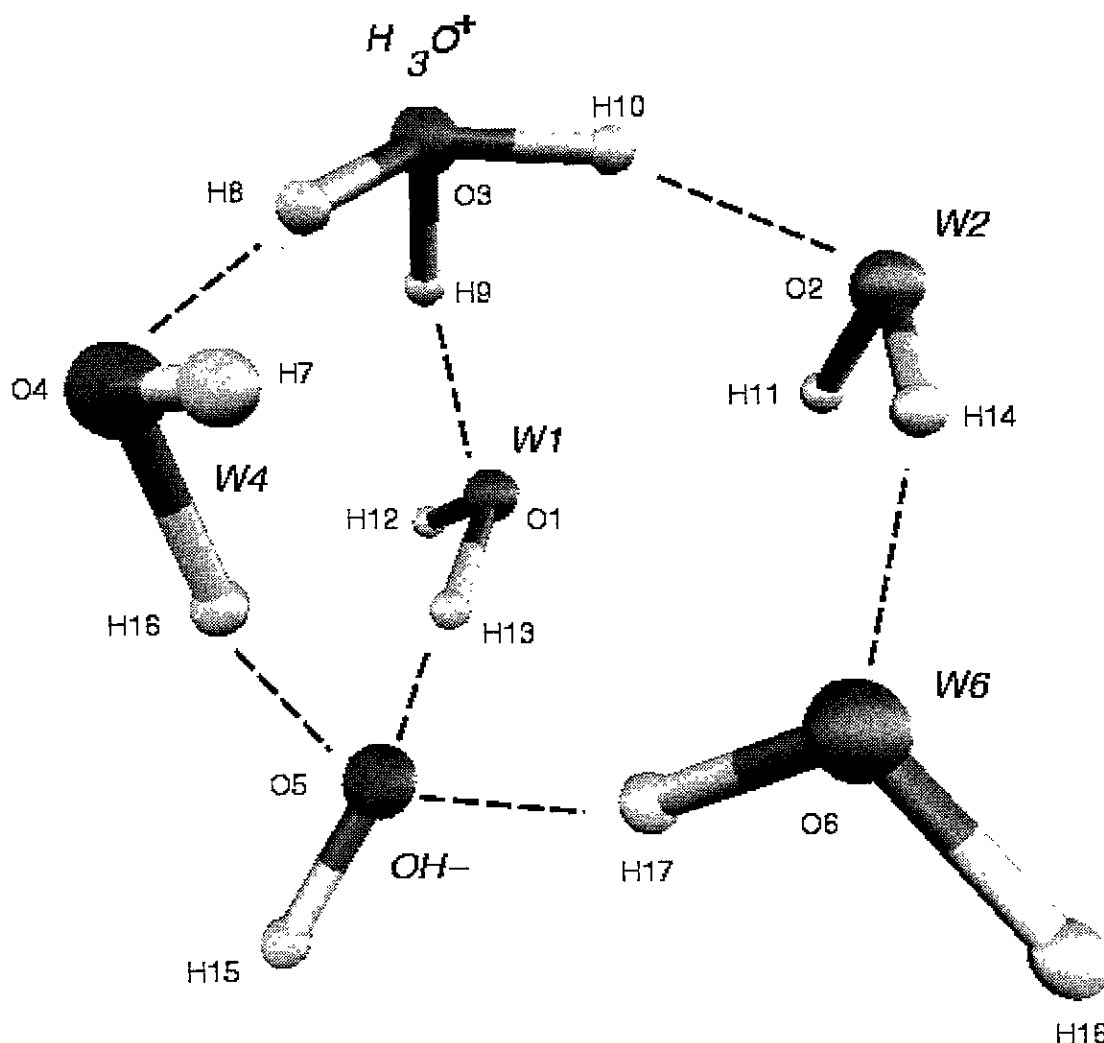
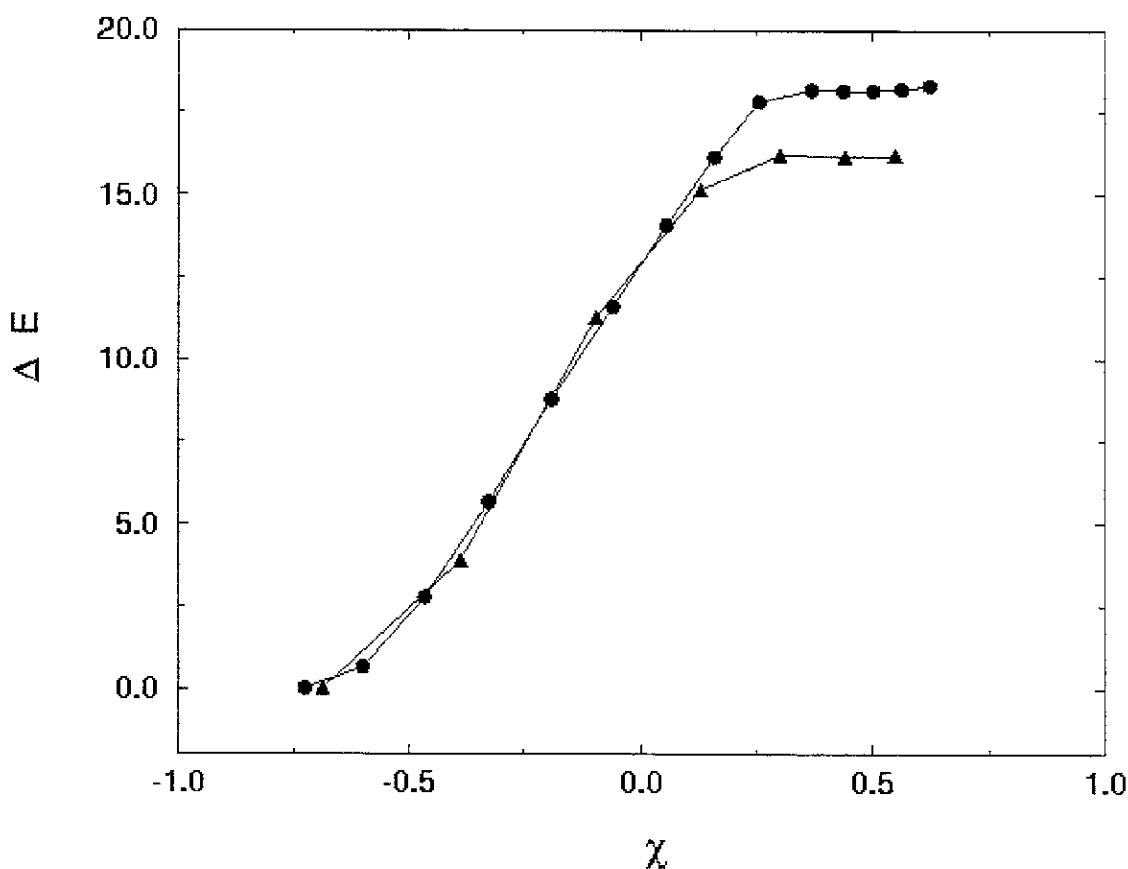


Figura3-15 Estructura de un par iónico obtenido a partir de la transferencia doble de protón en la estructura del hexámero prisma.

Al analizar el origen de la disminución en la barrera al aumentar el tamaño del agregado, es posible proponer que el descenso de ésta será un proceso más lento que el previsto por Lee *et al.* [34], debido, básicamente, a que la presencia de un mayor número de moléculas no conducirá a una mayor hidratación de los iones. Una vez que H_3O^+ y OH^- obtienen una coordinación del tipo $3d$ y $3a$ su carácter de iones desaparece. Desaparece en el sentido de que la carga total sobre los átomos que no soportan una coordinación (el oxígeno del catión y el hidrógeno en el anión) es mucho menor que la que se puede encontrar para esos sitios en moléculas de agua. Lo anterior tiene como consecuencia que las moléculas que se adicionan al agregado tienden a reconstruir o preservar la estructura de agua líquida con puentes de hidrógeno entre ellas. Véase por ejemplo en la Figura 3-15 como **W6** y **W2** permanecen unidas. El estudio de Tuñón *et al.* [36], practicado para analizar la hidratación de OH^- , encontró que no hay puentes de hidrógeno entre el H del anión y las moléculas del disolvente, aun cuando se coloquen seis de estas alrededor del ion. Los intentos por inducir la formación de un puente de hidrógeno en esta posición fueron infructuosos ya que no se logró encontrar una estructura estable con dichas características.



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura 3-16. Perfil energético para la hidrólisis en las estructuras de pentámero piramidal (círculos) y el hexámero prisma (triángulos) obtenidos a partir de la optimización en diagonal.

No obstante, el efecto de moléculas de agua adicionales que interactúan con las moléculas H—donadoras o H—aceptoras puede modificar la altura de la barrera de la reacción al modificar su carácter ácido base por una coordinación adicional. Con objeto de verificar si una mayor hidratación de los iones favorecería el proceso, se realizaron optimizaciones en la diagonal partiendo de estructuras completamente optimizadas que correspondían a la estructura del pentámero óptimo más una molécula unida por puente de hidrógeno, ya sea a **W3** o a **W5**, las moléculas que se convierten en los iones. Las barreras encontradas para ambos casos son mayores que la obtenida para el hexámero I, confirmándose así la hipótesis que el papel desempeñado por un número mayor de moléculas será distinguible entre las que promueven la reacción al proporcionar la coordinación, y la estabilización por términos de tres cuerpos y aquellas que restituirán la estructura del agua de bulto. En acuerdo con los resultados en [36], no fue posible estabilizar una estructura en la cual el OH^- del agregado formase un puentes de hidrógeno con otra molécula de agua a través del H.

Los resultados hasta aquí mostrados confirman que la hidrólisis es una reacción que puede ocurrir en agregados tan pequeños como un pentámero y que para evitar transferencias concertadas múltiples que transformen a un agregado neutro en otro equivalente es necesario que se satisfagan adecuadamente algunos requisitos de coordinación de las moléculas participantes. Es interesante notar que las moléculas que generan los iones se encuentran 'predeterminadas' en la estructura neutra por su patrón de coordinación y por encontrarse relacionadas a partir de un término no aditivo de tres cuerpos muy atractivo. Por otra parte, el hecho de que exista un número mínimo de moléculas en el agregado para que la reacción de hidrólisis ocurra, se encuentra más ligado a la presencia de moléculas que no participen directamente en la transferencia concertada de protones que al número mismo de ellas. Esta condición no es posible alcanzarla en estructuras cíclicas, cualquiera que sea su tamaño, y es factible en estructuras tridimensionales.

La forma en que algunas moléculas del agregado promueven la hidrólisis ha sido discutida, al igual que el papel que otras ocupan al proveer las condiciones indispensables de hidratación para los productos iónicos.

3.5 Prospectiva del estudio.

Los resultados obtenidos hasta este punto han presentado una visión detallada del fenómeno de hidrólisis en agregados moleculares y algunas características han sido discutidas en el marco de la pertinencia que estas podrían tener en la reacción que ocurre en la fase líquida. Sin embargo, aun cuando la manera obvia de obtener una medida de los efectos de solvatación a partir de un estudio teórico es rodear al sistema de interés con un número suficiente de moléculas que imiten

los efectos producidos por el disolvente en bulto, el hacerlo implica utilizar un modelo alternativo.

Las interrogantes que el estudio *ab initio* de la hidrólisis ha abierto hacia el área de fenómenos de hidratación están relacionadas; primero, con la probabilidad de que los estados estacionarios encontrados, como reactivos y productos de la reacción de hidrólisis *existan* en el líquido y segundo, dado que uno de los puntos cruciales para la obtener los productos lo representa el trabajo electrostático necesario para separar las especies iónicas, resultará interesante encontrar cuánto de este consumo energético es compensado al sistema a través de una muy favorable energía de hidratación la cual provendría, principalmente, de la energía de hidratación de las especies iónicas. Existen algunas propuestas en la literatura [37] que señalan a este factor como el principal responsable de la reacción. De manera obligada, la búsqueda de una respuesta para estas preguntas requiere estudiar agregados más grandes que los que hasta ahora se han analizado.

En la sección 1.3 se presentó una muy breve descripción de cuáles serían las alternativas que se pueden utilizar para simular al disolvente de la reacción y la elección que se haga por uno u otro método está directamente ligada, principalmente al tipo de preguntas que uno quisiera poder responder, y colateralmente, al estado actual de la metodología disponible y el costo que tendría efectuar dicho estudio.

Para este problema particular, dos diferentes metodologías se ensayaron:

- 1) Como una primera aproximación a los efectos producidos por el medio, se analizó el efecto que un campo de reacción, cuya constante dieléctrica coincide con la del agua líquida, produce sobre el perfil energético de la reacción calculada en fase gaseosa.
- 2) Con objeto de evaluar de una manera más directa los efectos de estabilización provocados por la hidratación, se realizaron dos pares de estudios clásicos de hidratación a través de simulaciones con el método de Monte Carlo. En el primero de ellos, se rodeó al pentámero neutro y al par iónico caracterizado como el producto de la reacción de hidrólisis del primero, con 480 moléculas de agua. El segundo consistió en estudiar la hidratación de H_3O^+ y OH^- como iones aislados.

Ambos estudios pretenden mostrar, bajo las aproximaciones hechas, las interacciones que estas moléculas o agregados supermoleculares establecen con moléculas de disolvente y los efectos que éstas tendrían sobre la existencia y estabilidad de dichas especies en disolución.

En el siguiente capítulo se describen los métodos empleados, las aproximaciones necesarias y los resultados obtenidos.

3.6 Referencias del capítulo

- [1] M. Solá, A. Lledós, M. Durán and J. Bertrán, *Theor. Chim. Acta*, **81**, 303, (1992).
- [2] K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science*, **271**, 929 (1996).
- [3] S. S. Xantheas and T.H. Dunning, *J. Chem. Phys*, **99**, 8774, (1993).
- [4] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7523, (1994).
- [5] C. Lee, H. Chen, G. Fitzgerald, *J. Chem. Phys*, **102**, 1266, (1995).
- [6] C. Mijoule, Z. Latajka y D. Borgis, *Chem. Phys. Lett*, **208**, 364, (1993).
- [7] J. D. Cruzan, L. B. Braly, Kun Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *Science*, **271**, 59, (1996).
- [8] Kun Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science*, **271**, 62, (1996).
- [9] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *Science*, **275**, 814, (1997).
- [10] **Gaussian 94, Revision C.3**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995).
- [11] J. E. Del Bene, *J. Phys. Chem.* **97**, 107, (1993).
- [12] H. S. Frank y W. Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 133, (1957).
- [13] G. Chalasinski, M. M. Szczesniak, P. Cieplak y S. Scheiner, *J. Chem. Phys*, **94**, 2873, (1991).
- [14] L. Gil—Adalid e I. Ortega—Blake, *J. Chem. Phys*, **94**, 3748, (1991).
- [15] E. Clementi, W. Kolos, G.C. Lie y G. Ranghino, *Intn. J. Quantum Chem.*, **17**, 377, (1980).

- [16] N. Pastor & I. Ortega—Blake, *J. Chem. Phys.*, **99**, 7899, (1993).
- [17] P. Habz, P. Bagus, P. Siegbahn y E. Clementi, *Intn. J. Quantum Chem.*, **23**, 1803, (1983).
- [18] I. Kaplan, J. Hernández—Cobos, I. Ortega—Blake, O. Novaro, *Phys. Rev. A.* **53**, 2493, (1996).
-
- [19] O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1351, (1976).
- [20] O. Mó, M. Yañez, J. Elguero, *J. Chem. Phys.* **97**, 6628, (1992).
- [21] J. A. Odutola y T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.* **72**, 5062, (1980).
- [22] D. J. Tozer, C. Lee, G. Fitzgerald, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5555, (1996).
- [23] U. Niesar, G. Corongiu, E. Clementi, G. R. Kneller and D. K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem.* **94**, 7949, (1990).
- [25] H. Saint Martin, C. Medina—Llanos e I. Ortega—Blake, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6448, (1990).
- [24] N. Pastor, Tesis de Licenciatura en Investigación Biomédica Básica, UNAM (1991).
- [26] T. Komatsuzaki e I. Ohmine, *Chem. Phys.*, **180**, 239, (1994).
- [27] K. Morokuma y K. Kitaura en *Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials*, Ed. P. Politzer y D. G. Truhlar, Plenum Press, (1981).
- [28] L. E. Chirlian and M. M. Francl, *J. Comp. Chem.*, **8**, 894, (1987).
- [29] C. Gonzalez y H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523, (1990).
- [30] M. Spaeth, K. D. Kreuer, Th. Dippel, J. Maier, *Solid State Ionics*, **97**, 291, (1997).
- [31] S. K. Soper, F. Bruni, M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.* **106**, 247, (1997).
- [32] G. Corongiu, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **98**, 2241, (1993).
- [33] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334, (1955).
- [34] C. Lee, C. Sosa, J. J. Novoa, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4360, (1995).
- [35] K. Kim, K. D. Jordan, T. Zwieter, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11568, (1994).

[36] I. Tuñon, D. Rinaldi, M. F. Ruiz—López, J. L. Rivail, *J. Phys. Chem.* **99**, 3798, (1995).

[37] F. R. Tortonda, J. L. Pascual—Ahuir, E. Silla, I. Tuñon, *J. Phys. Chem.* **97**, 11087, (1993).

4 Hidratación de la reacción de hidrólisis .

En el capítulo anterior se presentaron resultados acerca de la disociación del agua en agregados en fase gaseosa. Aun cuando la existencia de los productos, las especies iónicas H_3O^+ y OH^- , se ha detectado experimentalmente en agregados moleculares en la atmósfera, las características de la reacción que ocurre en fase líquida son de mayor interés por la relevancia que tiene este proceso en un gran número de áreas. Para estudiarlo, es necesario efectuar la elección de una metodología que pueda proporcionar información relevante a los fenómenos que acompañan a la reacción cuando ésta ocurre en el agua líquida.

Con frecuencia se han utilizado diferentes metodologías teóricas para predecir de que manera influirá un medio sobre el mecanismo de una reacción. Cada uno de estos métodos ha sido desarrollado con un propósito particular, para describir, electrones, moléculas e iones solvatados así como reacciones de transferencia de protón en líquidos, cristales y el ambiente interno de proteínas. Los diferentes enfoques han sido creados de manera independiente unos de otros lo cual ha sido un factor que durante muchos años impidió un avance vigoroso de la teoría de fenómenos en disolución [1]. La mecánica cuántica y la mecánica estadística son piedras angulares sobre las cuales se construye la teoría de fenómenos en disolución, la metodología en uso actualmente requiere además de un conjunto de consideraciones que, aunadas a la evidencia experimental existente, permitan hacer desarrollos *ad hoc* al problema de estudio.

En las secciones 1.3.1.1 y 1.3.1.2 se hizo mención de las características generales de dos de los grandes grupos de métodos utilizados para considerar el disolvente, los métodos que hacen un tratamiento del disolvente como un continuo y aquellos que le dan un tratamiento discreto. A continuación describimos en mayor detalle, las razones que justifican la utilización de los enfoques utilizados, los resultados que se obtuvieron al estudiar la reacción de hidrólisis del agua y los efectos de hidratación relevantes a las especies que participan.

4.1 Descripción del modelo continuo utilizado para la hidratación.

El método que se utilizó para explorar la reproducción de los efectos del disolvente con un continuo fue el modelo *PCM* (Polarizable Continuum Model) [2] implementado en *Gaussian94* [3]. Este modelo considera al disolvente como un

medio homogéneo, isotrópico y que responde de manera lineal a las perturbaciones. En él, la constante dieléctrica es independiente del lugar y el campo del disolvente. La distribución de carga del soluto se encuentra contenida de manera total en el interior de la cavidad. Este método utiliza una cavidad construida con esferas interconectadas las cuales siguen la geometría de la molécula de soluto M , cada una de ellas es de un radio proporcional al radio de van der Waals de los átomos que forman las especies a estudiar. La polarización que experimenta el disolvente por la presencia del soluto M , es representada por las cargas inducidas en la superficie de la superficie (ACS). *Grosso modo* es posible describir que el algoritmo funciona en dos etapas en un proceso iterativo. Primero se encuentran las cargas a partir de las cuales se hace el desarrollo multipolar a partir de la densidad ρ_M y éstas se utilizan para resolver las ecuaciones SCF de la molécula. La energía total del sistema incluye un término de la energía proveniente de la interacción soluto—polarización.

$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \int \sigma(r_s) V(r_s) dr_s$$

donde V es el potencial electrostático del soluto.

4.1.1 Resultados obtenidos para las especies aisladas.

Con objeto de conocer la calidad de los resultados que se pueden esperar de la representación del disolvente por un continuo tipo PCM , para las tres especies moleculares involucradas en este trabajo, H_2O , H_3O^+ y OH^- , se calculó la diferencia de energía entre la molécula en vacío y rodeada por un dieléctrico cuya constante fuese igual a la del agua líquida (78.39 D). En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos comparados con los valores experimentales reportados como entalpías de hidratación de cada una de las especies.

Especie	ΔE_{hid} (PCM)	ΔE_{hid} (<i>Experimental</i>)	Δ (%)
Agua	-6.89	-9.9 a -10.5 (*)	
H_3O^+	-117.78	-104. (**)	13
OH^-	-97.70	-126.43 (***)	22

Tabla 4-1 Comparación entre las energías de hidratación obtenidas experimentalmente y utilizando un método continuo para reproducir los efectos del disolvente. Las energías se encuentran en kcal/mol (*)de Ref. [4], (**)de Ref. [5a], (***) de Ref. [5b]

Como es posible apreciar, no existe un buen acuerdo entre los valores experimentales y los predichos por el PCM . Pero es bien conocido que este tipo de métodos proporcionan resultados más confiables en la determinación de diferencias entre dos estados de equilibrio, que en los valores absolutos de

solvatación debido a que con frecuencia es posible que ocurra una cancelación de errores [6].

4.1.2 Resultados obtenidos para las rutas de reacción.

Se compararon las superficies reducidas de energía potencial para la hidrólisis del agua en un pentámero, obtenidas en el vacío y en disolución. Para esto, se tomaron las geometrías correspondientes a nueve puntos de la coordenada de reacción calculada en vacío y utilizando como modelo de disolvente el Modelo de Pisa (PCM), se rodearon de un dieléctrico cuya constante fuese igual a la del agua líquida (78.39 D). La cavidad en que se introdujo el soluto, en este caso definido por el pentámero piramidal, se construyó considerando radios de van der Waals de 1.4 Å para los átomos de oxígeno y 1.2 Å para los hidrógenos.

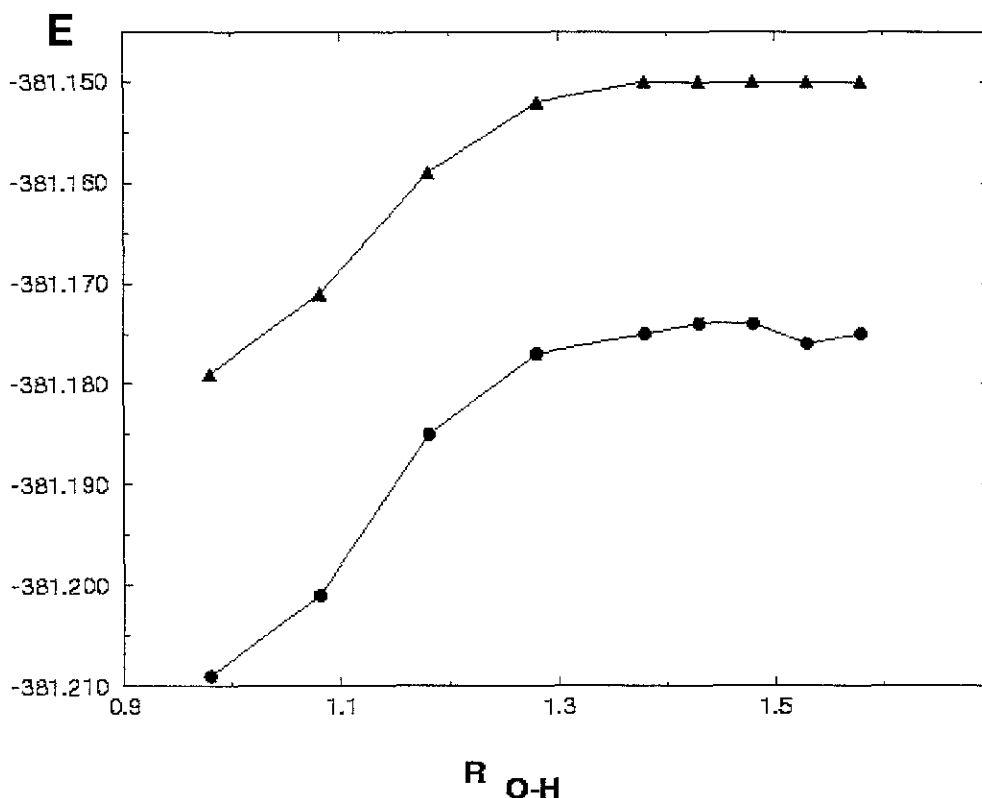


Figura 4-1. Comparación de los perfiles de energía para la hidrólisis en el pentámero piramidal en vacío y en un disolvente con $\epsilon = 78.39$ D. En triángulos la disociación en vacío y en círculos en el disolvente continuo. Energías en hartrees. La longitud del enlace deformado en Angstroms.

En las siguientes figuras (Figuras 4-1 y 4-2) se muestran los resultados obtenidos en el vacío y en el disolvente continuo. La primera de estas muestra la comparación en términos de las energías totales. En ella es posible apreciar que el continuo estabiliza el agregado por aproximadamente 15 kcal/mol, resultado esperado

considerando únicamente, la interacción de las moléculas que forman el agregado con el dieléctrico. En la segunda gráfica se comparan las diferencias de energía entre cada punto con la estructura del pentámero óptimo. Resulta notable que la barrera para la reacción es al menos 2 *kcal/mol* mayor que para el caso del vacío. Este hecho puede ser explicado como una consecuencia del modelo mismo, debido a que el agregado con los iones es más compacto que el pentámero inicial, la superficie de la cavidad es menor lo cual modifica el volumen de la misma y disminuye la interacción de ésta con el dieléctrico.

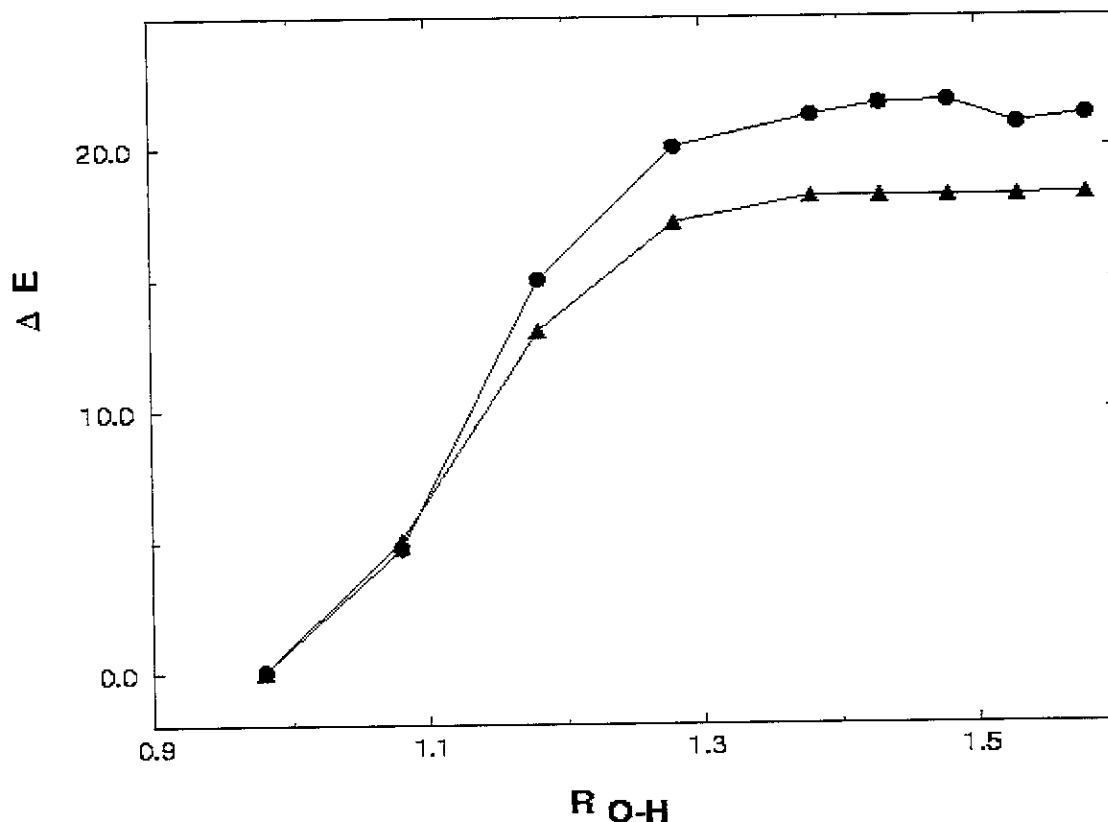


Figura 4.2 Comparación de los perfiles de energía como diferencias con respecto al estado óptimo en vacío y en el disolvente continuo. En triángulos la disociación en vacío y en círculos en el disolvente continuo. Las diferencias de energía se encuentran en *kcal/mol*. La longitud del enlace deformado en Angstroms

4.2 Descripción del modelo discreto utilizado para la hidratación.

El modelo de disolvente que se eligió para estudiar los efectos de hidratación, fue el *MCHO* (*Mobile Charges on Harmonic Oscillators*) [7]. Este modelo, es un potencial efectivo para la interacción por pares de átomos. Los átomos son representados por un punto que hace las veces de núcleo, la carga de éste se

encuentra en un punto externo, unido al núcleo por un potencial armónico. La expresión general del potencial tiene la siguiente forma:

$$V_{ij} = A \exp(-n_1 R_{ij}) + B \exp(-n_2 R_{ij}) + C \frac{\delta_i \delta_j}{r_{ij}} + a_i r_{ij}^2 + a_j r_{ij}^2 + k r_{ij}^{-n_3}$$

Con este modelo es posible reproducir la polarizabilidad y los efectos de muchos cuerpos gracias a la característica de las cargas móviles en cada átomo; las posiciones de estas cargas dependen del campo eléctrico de su entorno. El potencial *MCHO*, ha probado reproducir con muy buena aproximación diversas propiedades del agua líquida [7] como son; su energía, su estructura, etc. Además existe el antecedente del uso de este potencial para estudios de hidratación, tanto de especies neutras [8-10] como iones [11, 12], donde se han obtenido resultados que concuerdan adecuadamente con la descripción experimental de estas disoluciones, situación que no había sido lograda con el uso de otros potenciales [10,13]. La limitación que se tiene, es que éste es un modelo de molécula rígida y como se mostró en el estudio en fase gaseosa, la deformación molecular que acompaña la hidrólisis y, en particular, la estabilización a través de efectos no aditivos son importantes para esta reacción. No obstante, considerando a la relajación molecular como un refinamiento de los modelos de interacción, se propone analizar el fenómeno bajo estas condiciones con la intención de tener elementos que permitan distinguir las características básicas del fenómeno de aquellas que pudiesen considerarse un detalle más fino en la reconstrucción del proceso.

Los objetivos que se persiguen en esta parte del trabajo son; conocer la estructura del disolvente alrededor de los agregados correspondientes a reactivos y productos, analizar de qué manera el disolvente altera las condiciones que se encontró son importantes para la disociación en vacío, y puesto que se espera hidratar el estado inicial y final de la reacción, la barrera energética entre ambos en disolución.

4.2.1 Hidratación de los reactivos

Una de las preguntas que quedan abiertas a partir del estudio de la hidrólisis realizado en fase gaseosa es, si las estructuras que se caracterizaron, en particular las estructuras no cíclicas del pentámero y el hexámero, podrían aparecer en disolución.

En principio, existen dos maneras de probar la factibilidad de aparición de dichas estructuras en el líquido: Analizar los pentámeros y hexámeros presentes en una caja de simulación equilibrada del agua pura, o bien, introducir la estructura del

pentámero en una celda de aguas *MCHO* y estudiar si su presencia altera las propiedades del agua a su alrededor.

El primer enfoque, aunque ofrece la posibilidad de señalar hasta la frecuencia con que dichos agregados aparecen, podría reportar resultados negativos, sin que estos sean concluyentes acerca de la inexistencia del agregado de interés en el líquido, esto podría resultar como una consecuencia de un muestreo limitado. Por tal motivo, se eligió la segunda alternativa que adicionalmente permitirá calcular la energía de hidratación del agregado.

El protocolo que se siguió puede resumirse en tres pasos:

- 1) Se optimizó la estructura del pentámero piramidal restringiendo la geometría de cada uno de sus monómeros a la geometría experimental del agua líquida, la misma que utiliza el potencial *MCHO*.
- 2) En una celda de 481 moléculas de agua, previamente equilibrada, se retiraron las 5 moléculas del centro de la caja y se colocó en este lugar la estructura del pentámero piramidal *rígido*.
- 3) Se equilibró por Monte Carlo la celda completa empleando el potencial de agua líquida para todas las interacciones.

Al imponer las condiciones de geometría para los monómeros del pentámero, optimizando completamente los demás parámetros geométricos, se obtuvo una estructura en la que se observa que la estructura general es preservada pero es 2.92 *kcal/mol* menos estable que la totalmente relajada. Esta desestabilización proviene principalmente de la disminución de la contribución no aditiva de tres cuerpos. La diferencia entre la geometría experimental y el mínimo de la base en el nivel de cálculo empleado es de únicamente 0.026 *kcal* por molécula. En vista de que la estructura del agregado no se altera dramáticamente, se consideró que, aún rígida, ésta sería una buena representación del estado de reactivos. Adoptar esta estructura alternativa representaba adicionalmente otra ventaja, el poder utilizar para la simulación por Monte Carlo los parámetros correspondientes a la interacción agua—agua disponibles, es decir, no fue necesario construir una superficie para la interacción agua deformada—agua *MCHO* y ajustar un conjunto de parámetros para reproducir las propiedades de dicha superficie. En la siguiente tabla se encuentra el conjunto de parámetros (obtenidos por N. Pastor en 1992) utilizados para las interacciones del agua líquida pura.

En sentido estricto hubiese sido deseable utilizar un modelo para agua líquida capaz de reproducir su flexibilidad molecular y las vibraciones intramoleculares. Puesto que no hay aún uno disponible, consideramos que el modelo de molécula rígida es una primera aproximación aceptable. Cabe mencionar que, uno de los proyectos del grupo de Biofísica del IFUNAM está encaminado a obtener un potencial con dichas características.

Parámetro	O—O	O—H	H—H
A	10^9	999.9427	-1422.4590
B	-10^9	-749.6233	2.18×10^{15}
n_1	2.934434	1.040209	2.317225
n_2	2.941385	0.969373	10.61030
C (inter)	1.0	1.0	1.0
K (inter)	2.558486	2615.392	-0.012512
n_3 (inter)	5.645374	5.150225	5.763937
C (intra)		25.37466	1.064440
k (intra)		13962.38	0.087119
n_3 (intra)		1.011549	1.026989
O : a= 60.09528		$\delta= -1.334915$	
H : a= 172.50120		$\delta= 0.667457$	

Tabla 4-2 Parámetros para las interacciones de agua líquida *MCHO*

La simulación por Monte Carlo se realizó con 481 moléculas en una celda cúbica de 24.6 Å de lado, cuyo volumen se ajustó para reproducir la densidad experimental de agua líquida a 298 K. Se utilizó un ensamble canónico (NVT) y condiciones periódicas a la frontera. Para incluir los efectos de largo alcance en las interacciones del sistema, se empleó el método de Roberts & Schnitker [14] en el cual se considera la interacción del momento dipolar de la celda computacional completa con las fronteras de ésta.

En esta celda se mantuvo fija la geometría del pentámero piramidal, pero, aun cuando sus grados de libertad translacional y rotacional se cancelaron, la capacidad de reproducir su polarización y no aditividad se mantuvieron, de forma tal que estas moléculas eran capaces de responder a los efectos electrostáticos impuestos por la influencia de los alrededores. Después de equilibrar la celda durante 20 millones de configuraciones se corrieron 30 millones más de configuraciones con objeto de obtener las propiedades de equilibrio del sistema. Las energías del sistema en la etapa de producción, se analizaron en fragmentos de 5 millones de configuraciones cada uno ellos. En la Tabla 4-3 se muestran los promedios de la energía de este sistema.

Se observó que las propiedades de éste, son idénticas a las de una celda de agua pura. Esto fue verificado a través del análisis de varias propiedades:

- La energía de interacción agua—agua.
- Las funciones de distribución radial.

	$\langle E \rangle$
1	-5070.59
2	-5075.34
3	-5078.59
4	-5074.56
5	-5056.10
6	-5082.56
$\langle E \rangle_{\text{promedio}}$	-5072.95
$\sigma \langle E \rangle$	± 8.48

Tabla 4-3. Energía promedio para la simulación del pentámero piramidal y 476 moléculas de agua. Cada uno de los bloques corresponde al valor promedio de cinco millones de configuraciones. Los valores se encuentran en *kcal/mol*.

Y con respecto a las propiedades en la vecindad con el pentámero

La distribución radial de energías.

Las funciones de distribución radial por regiones.

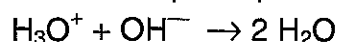
Todas ellas coincidieron con las del obtenidas en un estudio independiente para el agua pura del modelo. Lo anterior permite considerar que existe una buena probabilidad de que la estructura del pentámero piramidal estudiada exista en el líquido. La energía de solvatación por molécula en esta celda es de -10.54 ± 0.06 *kcal/mol*, mientras que para un sistema en el cual las 481 moléculas son móviles es de -10.55 ± 0.08 *kcal/mol*, es decir idéntica. La energía de hidratación del pentámero piramidal es entonces -52.73 ± 0.4 *kcal/mol*.

4.2.2 Hidratación de los productos.

Es de esperarse que la estabilidad de la estructura que contiene al par iónico y a tres moléculas de agua, productos de la reacción, sea diferente al colocar este agregado en el seno líquido. Como se describió anteriormente, la estabilidad de este agregado se debe en parte a la triple coordinación que los iones establecen con las moléculas de agua en el cúmulo. Además, se encontró que en el caso de que hubiese un mayor número de moléculas, éstas preferirían reestablecer la estructura del agua antes que aumentar el número de coordinación de los iones.

De cualquier forma, se espera que el agregado estable en fase gaseosa tenga un tiempo de vida media menor o igual que el tiempo de relajación del líquido a su alrededor. Hay que considerar que la vecindad entre estos dos iones conduce a una interacción lo suficientemente atractiva como para mantenerlos a una distancia pequeña uno del otro, por un periodo razonable, antes de que se separen por efectos térmicos. La escala temporal que este proceso involucra es

conmensurable con los tiempos de difusión de los iones libres, pero no existe hasta el momento, una definición exacta del mismo. En este caso se trata de un par iónico que comparte su primera capa de solvatación. En una descripción gruesa se puede considerar que se comporta como un ion dipolar que se solvata de una manera similar a los iones poliatómicos ordinarios que no poseen una distribución de carga esférica. Existen algunos otros fenómenos característicos de la hidratación de especies iónicas, como son la saturación dieléctrica a distancias ~~muy cortas del ion y los efectos de electrostricción que no se pueden considerar~~ como equivalentes a los que aparecen para los iones aislados [15]. La dificultad que implica dar un tratamiento exacto a la combinación de los efectos provocados por el campo de los dos iones ha conducido a que con frecuencia estos fenómenos sean ignorados. Cabe insistir que para el caso particular del par iónico que aquí se trata, $[H_3O^+ OH^-]$ no existe ningún resultado experimental que describa las propiedades o comportamiento de éste en disolución, esto obedece primordialmente a que la constante de rapidez para la reacción:



es una de las constantes bimoleculares más rápidas que se conocen, $\approx 10^{14}$ [16] tiempo que está muy por debajo de la escala temporal que la mayoría de las técnicas espectroscópicas son capaces de manejar.

Existe una gran controversia con respecto a las evidencias, que señalan tanto la transferencia del protón de H_3O^+ a otra molécula de agua como la transferencia de un protón del agua al OH^- , como fenómenos que ocurren en un lapso menor al necesario para que el disolvente se reorganice alrededor de estas especies. Esta información obtenida a partir de simulaciones del tipo Dinámica Molecular *ab initio* [17], y potenciales híbridos del tipo *QM/MM* [18], es dependiente de los potenciales utilizados.

Podría resultar incongruente el estudiar la hidratación de especies cuya vida media es menor al tiempo necesario para que el disolvente se reorganice en torno a ellas. Al plantear el estudio de la hidratación de este agregado con una simulación clásica, se tiene presente que se está haciendo una consideración importante acerca de la dinámica del sistema, sin embargo este estudio permitirá señalar que elementos de la coordinación alrededor de esta estructura, serían, por una parte, diferentes a los de la hidratación de los reactivos y de los productos, y por otra, cuáles de ellos estarían relacionados con un fenómeno posterior: la transferencia del protón en agua líquida.

Para efectuar la simulación por Monte Carlo de este agregado se requirió de un potencial que reprodujese la interacción de cada uno de los iones con el agua y entre ellos. Para esto, se utilizó la forma analítica del potencial *MCHO* ajustando para cada tipo de interacción un conjunto de parámetros *ad hoc*. Al igual que en el estudio anterior, fue necesario reducir el refinamiento del estudio y utilizar la aproximación de moléculas rígidas, el agua en su geometría experimental y los iones en la estructura óptima en el nivel de teoría utilizado. Es importante destacar que la pérdida de flexibilidad, en este caso, es más costosa que la observada para

el pentámero neutro. La estructura rígida es 12.16 *kcal/mol* menos estable que la totalmente relajada. Esto pone de manifiesto la importancia que la relajación molecular tiene para el proceso y por tanto los componentes no aditivos que acompañan la deformación molecular. Por otra parte la magnitud de la desestabilización observada es un punto que deberá tenerse presente al analizar los resultados que esta simulación pueda ofrecer.

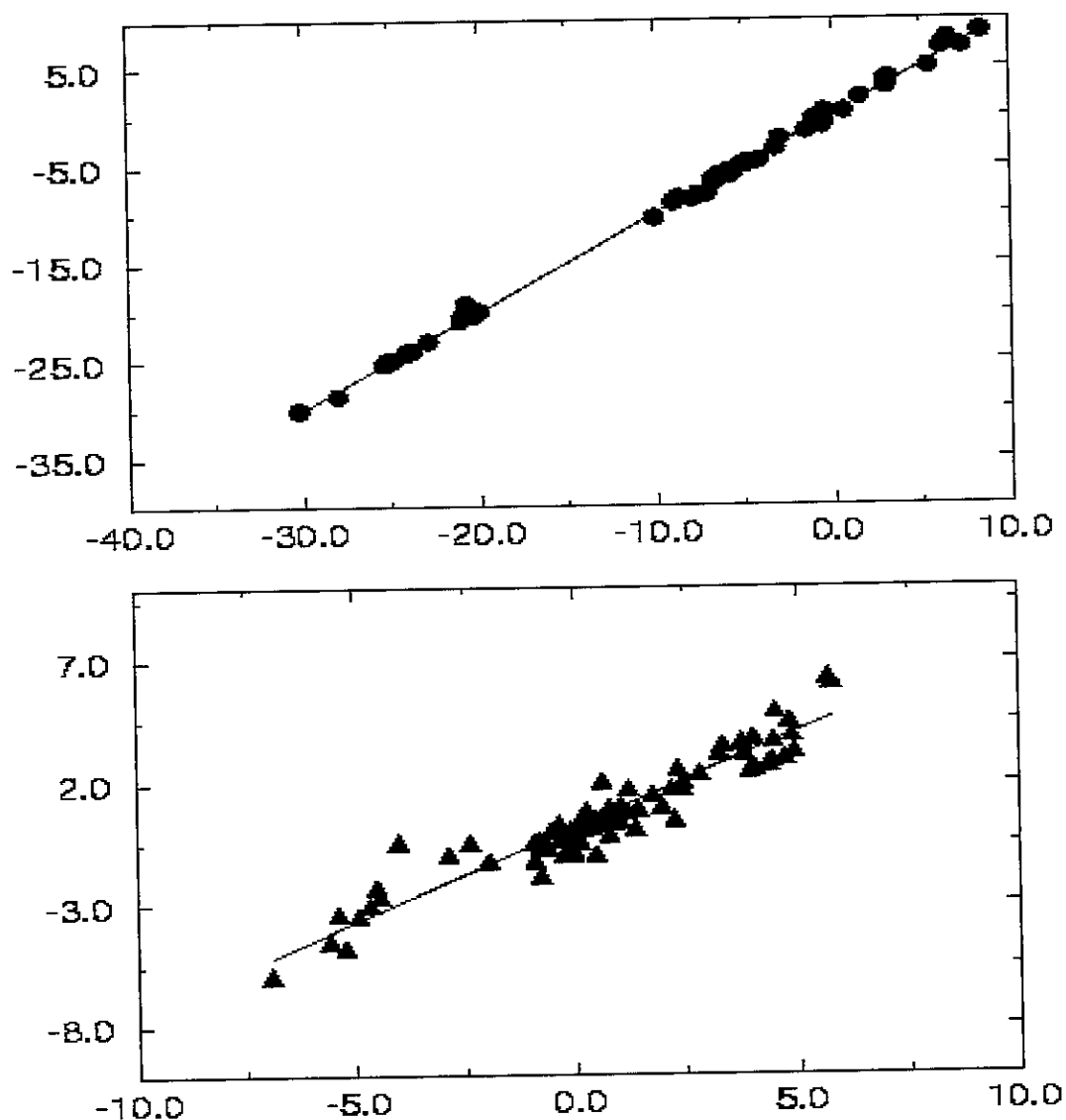


Figura 4-3. Ajustes obtenidos para la superficie del par iónico con agua, el anión y el catión. En las ordenadas los valores *ab initio* y en las abscisas la energía predicha por el modelo. Todas las energías se encuentran en *kcal/mol*. En la gráfica superior se muestran el ajuste a la superficie de dos cuerpos y en la inferior la no aditividad de tres cuerpos. Para los dímeros: $\rho = 0.9998$, $m = 1.00$, $\sigma = 0.015$; las no aditividades $\rho = 0.9567$, $m = 0.885$, $\sigma = 0.14$.

Se construyeron las superficies de interacción: $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ y $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^-$, a partir de las estructuras de dímeros y trímeros provenientes del agregado optimizado así como de moléculas en una primera capa alrededor de éste. En total las superficies comprendieron el cálculo de la no aditividad de 80 trímeros del tipo; $\text{ion}-(\text{H}_2\text{O})_2$ y $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})-\text{OH}^-$, así como 160 dímeros $\text{ion}-\text{H}_2\text{O}$ y una estructura del tipo $\text{H}_3\text{O}^+-\text{OH}^-$. Este último se decidió limitarlo únicamente a la geometría que se presenta en el agregado para este par de iones debido a que en esta simulación particular no se permitiría el cambio de posición entre ellos.

Las superficies se ajustaron simultáneamente, la calidad de los ajustes logrados se muestra en la Figura 4-3. En la Tabla 4-4 se encuentran los parámetros obtenidos para el ajuste.

La simulación por Monte Carlo se realizó en un conjunto *NVT* con 476 moléculas de agua y la estructura correspondiente de los productos, *i. e.* $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^-]$. En esta celda se mantuvo fija la geometría de éstas últimas cinco moléculas, pero, aun cuando sus grados de libertad translacional y rotacional se cancelaron, la capacidad de reproducir su polarización y no aditividad se mantuvieron, de forma tal que estas moléculas eran capaces de responder a los efectos electrostáticos impuestos por la influencia de los alrededores. Se utilizaron condiciones periódicas a la frontera y se corrigieron los efectos producidos por el corte del potencial electrostático empleando para ello, la corrección de depolarización de la celda [14]. La celda se equilibró durante 80 millones de configuraciones y una vez equilibrada se corrieron 50 millones de configuraciones más con objeto de obtener las propiedades estadísticas del sistema. Esta simulación fue muy larga debido a que la energía promedio del sistema tenía grandes fluctuaciones de periodo muy largo, lo cual condujo a aumentar el número de configuraciones con objeto de tener ciclos completos de dichas fluctuaciones. Las energías del sistema en la etapa de producción, se analizaron en fragmentos de 5 millones de configuraciones cada uno ellos. En la Tabla 4-5 se muestran los promedios de la energía de este sistema.

Parámetro	$O^+ - O^-$	$H^+ - O^-$	$O^+ - H^-$	$H^+ - H^-$
A	378.525	203181.7	471.8524	23278.9
B	-2.36839	-4.70005	-2.53360	-456.479
n_1	3.86903	2.18758	3.251267	2.34160
n_2	0.54220	0.105112	0.883998	0.74739
C (inter)	1.0	1.0	1.0	1.0
k (inter)	3485.99	40685.8	3185.767	25532.2
n_3 (inter)	13.1881	8.86141	13.20295	10.1917
Parámetro	$O_w - O^+$	$O_w - H^+$	$H_w - O^+$	$H_w - H^+$
A	9384.51	2795.58	93265.8	2915.99
B	-8229.23	-156.337	-35.5028	-1162.15
n_1	0.67038	4.16822	4.49559	3.80197
n_2	0.65371	1.00235	0.35099	1.05251
C (inter)	1.0	1.0	1.0	1.0
k (inter)	1.50×10^{10}	646.226	5518815	2780.78
n_3 (inter)	14.0281	13.0566	8.44139	3.84885
Parámetro	$O_w - O^-$	$O_w - H^-$	$H_w - O^-$	$H_w - H^-$
A	8656.92	1731.86	6220.25	60984.2
B	-2.50772	-1.72836	-23.8157	-15.7337
n_1	2.32329	3.47314	1.93091	2.81720
n_2	0.80959	0.76071	0.99712	0.31822
C (inter)	1.0	1.0	1.0	1.0
k (inter)	368519.3	289.9526	611.100	164575.4
n_3 (inter)	14.24528	2.18710	4.29020	14.9477
Parámetro	$O^- - H^-$	$O^+ - H^+$	$H^+ - H^+$	
C (intra)	0.127374	1.28220	5.69160	
k (intra)	32.79361	1230.82	2.40970	
n_3 (intra)	7.27712	1.46724	1.83942	
O^+ : $a = 1183.5$, $\delta = -0.07928$ H^+ : $a = 180.734$, $\delta = 0.35975$ O^- : $a = 60.5262$, $\delta = -1.26622$ H^- : $a = 60.2044$, $\delta = 0.26622$				

Tabla 4-4. Parámetros ajustados para reproducir la interacción entre los iones H_3O^+ , OH^- y el agua *MCHO* en la estructura del agregado $[H_3O^+ (H_2O)_3 OH^-]$

	$\langle E \rangle$
1	-5203.86
2	-5232.15
3	-5240.63
4	-5243.66
5	-5206.22
6	-5193.17
7	-5193.27
8	-5208.79
9	-5197.15
10	-5200.71
$\langle E \rangle_{\text{promedio}}$	-5212.86
$\delta \langle E \rangle$	± 9.24

Tabla 4-5. Energía promedio para la simulación del par iónico en la estructura $[\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_3 \text{OH}^-]$ con 476 moléculas de agua *MCHO*. Cada uno de los bloques corresponde al valor promedio de cinco millones de configuraciones. Los valores se encuentran en *kcal/mol*.

La diferencia entre las energías promedio de las celdas correspondientes a reactivos y productos con 476 moléculas de agua corresponderá a la diferencia de energía para la reacción en disolución modelo.

$$\langle E \rangle_{([\text{H}_3\text{O}^+ - 3\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-] + 476\text{H}_2\text{O})} - \langle E \rangle_{(481\text{H}_2\text{O}_{\text{MCHO}})} = -139.92 \text{ kcal/mol}$$

al comparar este valor con la diferencia de energía en el vacío, $+18.17 \text{ kcal/mol}$, resulta en una estabilización de -121.75 kcal/mol al ocurrir la reacción en agua.

Aun cuando este valor, revele de que orden es la estabilización de la reacción que ocurre en disolución no tiene un equivalente experimental directo. La estructura que se fijó para los productos es improbable que sea el estado de equilibrio final de la reacción y por tanto, establecer sus propiedades, que de entrada se sabe no podrán ser validadas experimentalmente, no tiene gran sentido a menos que se caracterice y compare, por ejemplo la estructura del disolvente alrededor de estos productos con los parámetros estructurales de la hidratación de las especies iónicas aisladas. Al compararlos será posible proponer, al menos cualitativamente, el tipo de reorganización que ocurrirá en el disolvente para separar las cargas que se generaron en su interior.

A continuación se presentan los estudios correspondientes a la hidratación de los iones aislados con objeto de efectuar posteriormente la comparación que se ha planteado aquí.

4.2.3 Hidratación de los iones aislados.

La existencia de los iones H_3O^+ y OH^- en disolución acuosa fue propuesta por Arrhenius a finales del siglo pasado. Desde entonces se han realizado constantes y variados esfuerzos por caracterizar las propiedades de estos iones, sin embargo, el hecho de que la constante de autoprotólisis del agua sea pequeña y por tanto la concentración de estos en agua pura sea tan baja, dificulta su caracterización. La concentración de cualquiera de estos dos iones puede modificarse ampliamente con la adición de un ácido o una base. Gran parte de los estudios de estos iones se han realizado en disoluciones de ácidos o bases muy concentradas y no ha sido sino hasta los últimos años que se ha podido realizar la caracterización, al menos parcial, de estos iones en gases densos y disoluciones de baja concentración.

La relevancia que ambos iones tienen en campos tan diversos como; química en disolución, bioquímica, ciencia de materiales y fenómenos atmosféricos, por citar algunos, ha conducido a la existencia de una enorme cantidad de trabajos, tanto teóricos como experimentales sobre las propiedades de estas especies. La descripción que se ha alcanzado de la hidratación de éstas, no es completa. Por una parte, los métodos experimentales para determinar la estructura alrededor de los iones en disoluciones acuosas tienen problemas importantes para tratar estas especies; por difracción de rayos X no es posible establecer inequívocamente la estructura de los iones y aun cuando la difracción de neutrones permita hacerlo, la estructura del contraion y la concentración de éste dificulta una asignación precisa de la estructura alrededor de los iones H_3O^+ y OH^- . Como contraparte, los métodos teóricos han estudiado muy ampliamente la estructura de hidratos protonados $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, en ellos se ha pretendido entender la movilidad de H^+ en agua líquida, fenómeno que representa uno de los problemas más interesantes y ampliamente extendidos de la transferencia de protón. Pero el tratamiento del anión OH^- ha sido bastante menos amplio.

En esta parte del estudio se pretende realizar un análisis detallado de la hidratación de cada uno de estos iones aislados, con objeto de avanzar en la comprensión de sus propiedades en disolución, el efecto que su presencia tiene en la estructura del agua y aprovechar la metodología existente para comparar la estructura alrededor de estos iones aislados, con la de ellos en el agregado del par iónico estudiado también en este trabajo.

Se espera que sea posible describir los principales cambios que acompañan a los iones y su estructura primaria de hidratación a medida que la estructura del disolvente se restablece alrededor de ellos como consecuencia de la reacción de hidrólisis.

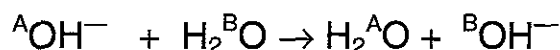
Evidentemente, la metodología utilizada no es capaz de considerar la transferencia de protón y supone que el tiempo de relajación del disolvente

alrededor de los iones es menor que el tiempo requerido para que ocurra la transferencia de protón entre el ion y alguna molécula vecina de disolvente. La validez de estas aproximaciones será discutida para cada caso.

4.2.3.1 Hidratación del ion hidróxido

El ion OH^- juega un papel muy importante en numerosos procesos de transferencia de protón comunes en sistemas biológicos así como en fenómenos atmosféricos y de astrofísica [19, 20]. El trabajo existente alrededor de este ion es mucho menos extenso que el que es posible encontrar para el ion H_3O^+ . La caracterización de este ion, es más amplia en estructuras cristalinas que en disolución, lo cual es explicable considerando que la discriminación que los métodos espectroscopios, pueden hacer de éste en una estructura cristalina es mayor que la que se puede hacer en disolución y especialmente en medios acuosos. Al parecer, hasta esta fecha no se ha publicado ningún estudio de difracción de rayos X o de neutrones que proponga cual es la estructura de este ion en disolución. Por lo anterior debe resultar claro que los resultados teóricos que se puedan obtener sobre la hidratación de esta especie resultarán útiles para construir una imagen precisa de los fenómenos que se desencadenan en disolución acuosa al ocurrir la disociación de alguna molécula de agua. En este caso particular, los resultados serán difíciles de validar con mediciones experimentales.

Como fue mencionado algunas líneas arriba, la pertinencia de la descripción de la hidratación de estas especies en agua líquida está relacionada con el tiempo de vida media de estas. Este parámetro es afectado por la ocurrencia de un fenómeno paralelo; la transferencia de protón y el tiempo de relajación del disolvente alrededor de estas especies. El primer proceso:



ha sido caracterizado en experimentos de *RMN* durante los últimos años encontrándose una constante de rapidez para el proceso, en el intervalo de 2.4 a $4.3 \times 10^{-9} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dependiente, por supuesto, del *pH* del medio. A partir de estos experimentos y suponiendo un modelo específico para el mecanismo de la transferencia del protón, es posible calcular el tiempo de vida media de OH^- , los resultados que se han obtenido van desde 0.46 hasta 4 *ps* para OH^- y de 1.3 a 8.58 *ps* para OD^- [21]. El tiempo de relajación del disolvente no se conoce en la vecindad del ion, pero es de esperarse que sea mayor al tiempo de relajación del agua pura, como consecuencia del campo del ion que afecta el desplazamiento de sus moléculas vecinas.

Por otra parte, recientemente métodos refinados de simulación numérica; dinámica molecular *ab initio* y dinámica molecular con potenciales híbridos, han alcanzado una descripción si bien detallada, contradictoria en algunos aspectos. Dinámica Molecular *ab initio* [17] encuentra una estructura de solvatación aniónica, claramente identificable cuya reorganización da lugar a la transferencia de protón entre una molécula de agua y el hidroxilo. Por su parte, un estudio realizado por Monte Carlo con potenciales del tipo *QM/MM* [18], concluye que la transferencia de protón ocurre en un ambiente con el disolvente estático, es decir su dinámica no está acoplada con la transferencia del protón pero sin embargo, las fluctuaciones del potencial electrostático alrededor del ion pueden influenciar de manera determinante el campo instantáneo que siente el protón. Ambos estudios encuentran que la transferencia de protón entre el anión y el disolvente ocurre en periodos entre 25-30 fs, mientras que el tiempo de relajación del disolvente de cada uno de los modelos es de aproximadamente 50 fs. Estos resultados no concuerdan con las predicciones hechas por RMN.

Los resultados que a continuación presentamos, no son directamente comparables con estos dos últimos trabajos citados debido a que en ellos se puede ofrecer una descripción de la evolución temporal del sistema, mientras que éste es una simulación por Monte Carlo de la hidratación de un ion hidroxilo, los resultados representan el muestreo de las regiones del espacio de configuraciones visitadas por el sistema. La información que se obtenga podrá aportar algunos elementos faltantes en la visión microscópica de la hidratación de este ion. En particular, una predicción acerca de la extensión de los efectos del ion, tanto estructurales como energéticos. Adicionalmente, ésta representa la primera simulación numérica que se reporta para este sistema utilizando un potencial refinado para la interacción $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. Resulta sorprendente el hecho de que en la literatura del área fue posible localizar únicamente un estudio similar. En 1988, apareció un estudio por Monte Carlo de la hidratación de OH^- , este trabajo ajustó un potencial aditivo por pares para la interacción entre el anión y el agua y utilizó el potencial *MCY* para la interacción agua-agua [22]. El valor esperado para la energía de hidratación de la especie aislada no se incluye dentro de sus resultados.

Se realizó un muestreo de la superficie de interacción $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$, que consistió en 705 dímeros y 44 trímeros, calculados todos ellos con la base *6-31G(d,p)* e incluyendo la correlación electrónica a nivel *MP2*. Los parámetros del potencial *MCHO* se ajustaron para reproducir la superficie de dos cuerpos y la no aditividad de la interacción $\text{OH}^- - (\text{H}_2\text{O})_2$. La calidad de los ajustes se muestra en la Figura 4-4 y en la Tabla 4-6 se presentan los parámetros del potencial ajustado.

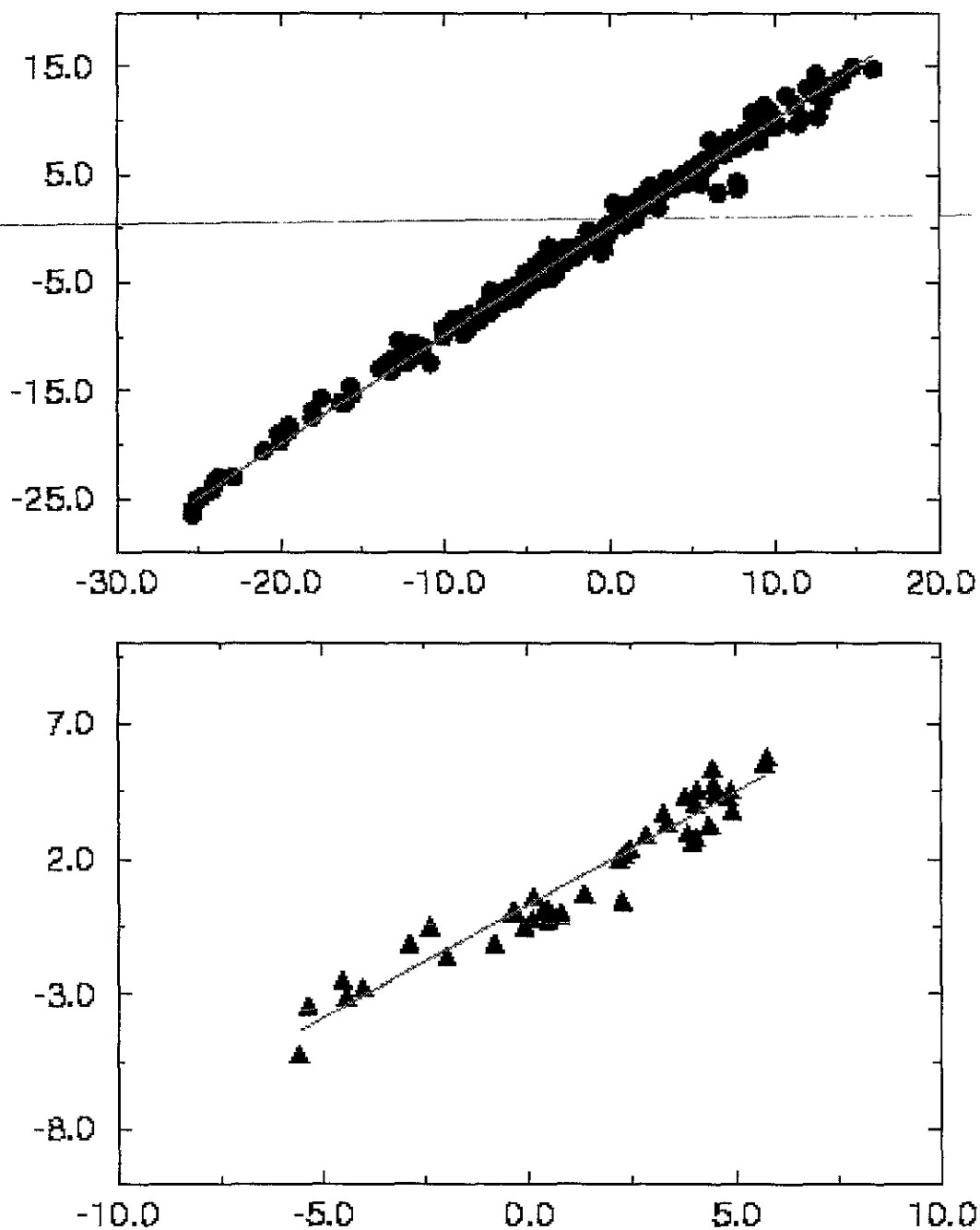


Figura 4-4. Ajustes obtenidos para la superficie del ion hidróxido con agua. En las ordenadas los valores *ab initio* y en las abscisas la energía predicha por el modelo. Todas las energías se encuentran en kcal/mol. En la gráfica superior se muestran el ajuste a la superficie de dos cuerpos y en la inferior la no aditividad de tres cuerpos. Para los dímeros: $\rho = 0.9994$, $m = 0.9993$, $\sigma = 0.025$; las no aditividades $\rho = 0.9679$, $m = 0.856$, $\sigma = 0.275$.

La simulación por Monte Carlo se realizó en un *ensemble* NVT con 480 moléculas de agua y una molécula del ion OH^- , ajustando a que dicha celda reprodujese la

densidad de agua pura a 298 K. Para esta simulación se utilizó el potencial *MCHO* para la interacción entre las moléculas de agua, con los parámetros anteriormente señalados y el potencial ajustado para $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. Se utilizaron condiciones periódicas a la frontera y se corrigieron los efectos producidos por el corte del potencial electrostático empleando para ello, la corrección de depolarización de la celda [13].

Parámetro	$\text{O}_w - \text{O}^-$	$\text{O}_w - \text{H}^-$	$\text{H}_w - \text{O}^-$	$\text{H}_w - \text{H}^-$
A	8698.64	8533.50	1502.78	139542.4
B	-668.777	-66.9762	-1.70025	-312.0217
n_1	1.32488	3.29060	2.52226	2.75366
n_2	1.02166	0.68969	0.99759	0.98476
C (inter)	1.0	1.0	1.0	1.0
k (inter)	292766	750.8232	3622.75	120837
n_3 (inter)	7.32932	3.56021	6.30725	13.2717
C (intra) $\text{O}^- - \text{H}^-$		0.01333		
k (intra) $\text{O}^- - \text{H}^-$		2.19874		
n_3 (intra) $\text{O}^- - \text{H}^-$		11.8334		
O^- : $a=12.60189$, $\delta = -1.223648$				
H^- : $a=9.99976$, $\delta = 0.223663$				

Tabla 4-6 Parámetros ajustados para reproducir la interacción entre el ion, OH^- y el agua.

La celda se equilibró durante 65 millones de configuraciones y una vez equilibrada se corrieron 25 millones más de configuraciones con objeto de obtener las propiedades estadísticas del sistema.

Las energías del sistema en la etapa de producción, se analizaron en fragmentos de 5 millones de configuraciones cada uno ellos. En la Tabla 4-7 se muestran los promedios de la energía de este sistema.

	$\langle E \rangle$	ΔH_{hyd}
1	-5204.98	-140.98
2	-5187.06	-123.06
3	-5206.19	-142.19
4	-5197.92	-133.92
5	-5198.45	-134.45
$\langle E \rangle_{\text{promedio}}$	-5198.92	-134.92
$\sigma \langle E \rangle$	± 6.80	± 6.88

Tabla 4-7. Energía promedio para la simulación de OH^- con 480 moléculas de agua *MCHO*. Cada uno de los bloques corresponde al valor promedio de cinco millones de configuraciones. Los valores se encuentran en *kcal/mol*.

El valor obtenido para la entalpía de hidratación del ion está en buen acuerdo con el valor experimental obtenido para esta especie, -126.43 kcal/mol [5]. El valor predicho por esta simulación tiene una diferencia del 6.7% con respecto al valor experimental. Hasta la fecha no existe, hasta donde sabemos, ningún estudio de simulación numérica que presente dentro de los resultados obtenidos este acuerdo. Es posible que este vacío en la literatura se deba a que los potenciales que se han utilizado no permitan hacer una buena predicción de ella debido a que no incluyen efectos de muchos cuerpos.

Los aspectos estructurales de la hidratación de ésta especie iónica se analizan a partir de las funciones de correlación radial ($g(r)$). En este caso es posible calcular la correlación de cada uno de los átomos del agua con los átomos de oxígeno del anión, ($g(\text{O}^- - \text{O}_w)$ y $g(\text{O}^- - \text{H}_w)$) así como con el hidrógeno de éste, ($g(\text{H}^- - \text{O}_w)$ y $g(\text{H}^- - \text{H}_w)$).

En particular estas cuatro funciones permitirán conocer la estructura del agua alrededor del ion. Estas funciones se obtienen al analizar un histograma que almacena la información del número de átomos j que aparecen a una distancia determinada del átomo de referencia i en cada una de las configuraciones de la etapa de producción de la simulación. Posteriormente se construye la g_{ij} contando los eventos acumulados en cascarones esféricos alrededor del átomo de referencia y se normaliza al comparar la densidad de átomos j en determinado cascarón con la densidad total de ese tipo de átomos en toda la celda.

La estructura del disolvente alrededor de este ion ha sido descrita anteriormente por tres trabajos; el primero de ellos; Andaloro *et al.* [22], obtienen la estructura a partir de una simulación por Monte Carlo y aun cuando únicamente muestran el arreglo de las moléculas del agua alrededor del átomo de oxígeno del anión proponen que alrededor del átomo de hidrógeno del ion no se forma una estructura de hidratación equivalente a la que se observa como primera capa alrededor del oxígeno. En 1995, Tuckerman *et al.* [17], utilizando una simulación por Dinámica Molecular *ab initio* con 32 moléculas de disolvente para estudiar la transferencia de protón entre el agua y los iones H_3O^+ y OH^- , confirman que alrededor del anión se forma una primera estructura de hidratación claramente identificable la cual, al modificarse conduce a una transferencia de protón entre el disolvente y el ion produciendo así al transporte de carga a través de un mecanismo de difusión estructural. Por último, en 1997, Tuñón *et al.* [18] estudiaron el mismo fenómeno que el trabajo de Tuckerman pero haciendo uso de la metodología de potenciales híbridos. Describen al ion y una molécula unida a él utilizando métodos de funcionales de la densidad y a 216 moléculas de disolvente empleando el potencial *TIP3P* para agua pura. Los resultados de estructura de esta simulación confirman nuevamente el vacío de disolvente que se presenta alrededor del hidrógeno del hidroxilo, pero debido a que durante esta simulación se impuso como condición que la distancia $\text{O}-\text{O}$ del subsistema cuántico permaneciese fija, se observa que ocurre una hidratación anómala alrededor de la molécula de agua ligada al ion, ya que su protón libre es más parecido al del hidroxilo que al de una molécula de agua.

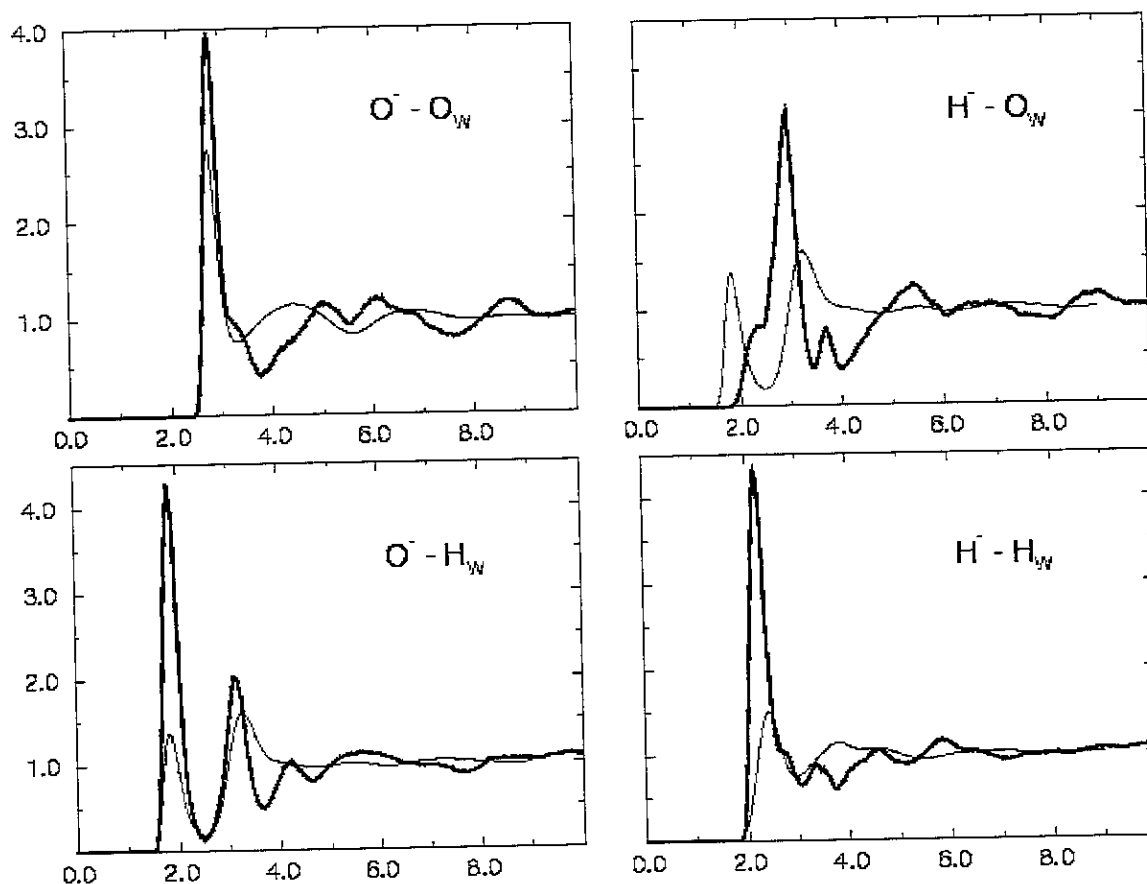


Figura 4-5. Funciones de distribución radial del disolvente alrededor del anión. En trazo fino se encuentran las correspondientes fdr para el disolvente puro. Las distancias se encuentran en Angstroms.

En la Figura 4-5, se muestran las funciones de distribución radial obtenidas del análisis de veinticinco millones de configuraciones, en trazo más fino las funciones de distribución radial equivalentes para el disolvente puro. La comparación de ambas permite caracterizar las propiedades características de hidratación para esta especie.

El hidroxilo establece una estructura de hidratación típicamente iónica que se observa en las fdr obtenidas; después del primer pico de la g_{O^-O} la función decrece por debajo de la correspondiente para agua pura, indicando que el orden inducido en la primera capa de hidratación, como consecuencia del campo del ion, genera un arreglo en las moléculas del disolvente que es distinto al del agua pura y que conduce a la aparición de una segunda capa de hidratación. El hecho de que la función no disminuya a cero después de la primera región es indicativo de la existencia de intercambio de moléculas entre la primera y segunda capa del disolvente o bien de una primera capa de hidratación que fluctúa entre varias estructuras promedio.

Las características principales de las funciones obtenidas se encuentran en la Tabla 4-8. En la Figura 4-6 se muestra una estructura instantánea del disolvente

alrededor del ion. Esta se eligió entre varias de forma que permita auxiliar la descripción de cada una de las características de las funciones de la Figura 4-5.

Función	Primer pico	N_1	Segundo pico	N_2
$g(O^- - O_w)$	2.78 (2.40 — 3.80)	6.45	5.00 (3.80 — 5.45)	13.32
$g(O^- - H_w)$	1.83 (1.50 — 2.50)	2.20	3.01 (2.55 — 3.55)	4.3
$g(H^- - O_w)$	2.97 (2.00 — 3.45)	6.32	3.70 (3.45 — 4.00)	1.7
$g(H^- - H_w)$	2.18 (1.80 — 3.00)	4.60	3.35 (3.00 — 3.70)	2.4

Tabla 4-8 Características de las funciones de distribución radial de agua alrededor del ion hidróxido. Las distancias se encuentran en Angstroms, N_1 corresponde al número de moléculas en promedio en cada una de las regiones alrededor del ion. Los valores entre paréntesis son el ancho del pico.

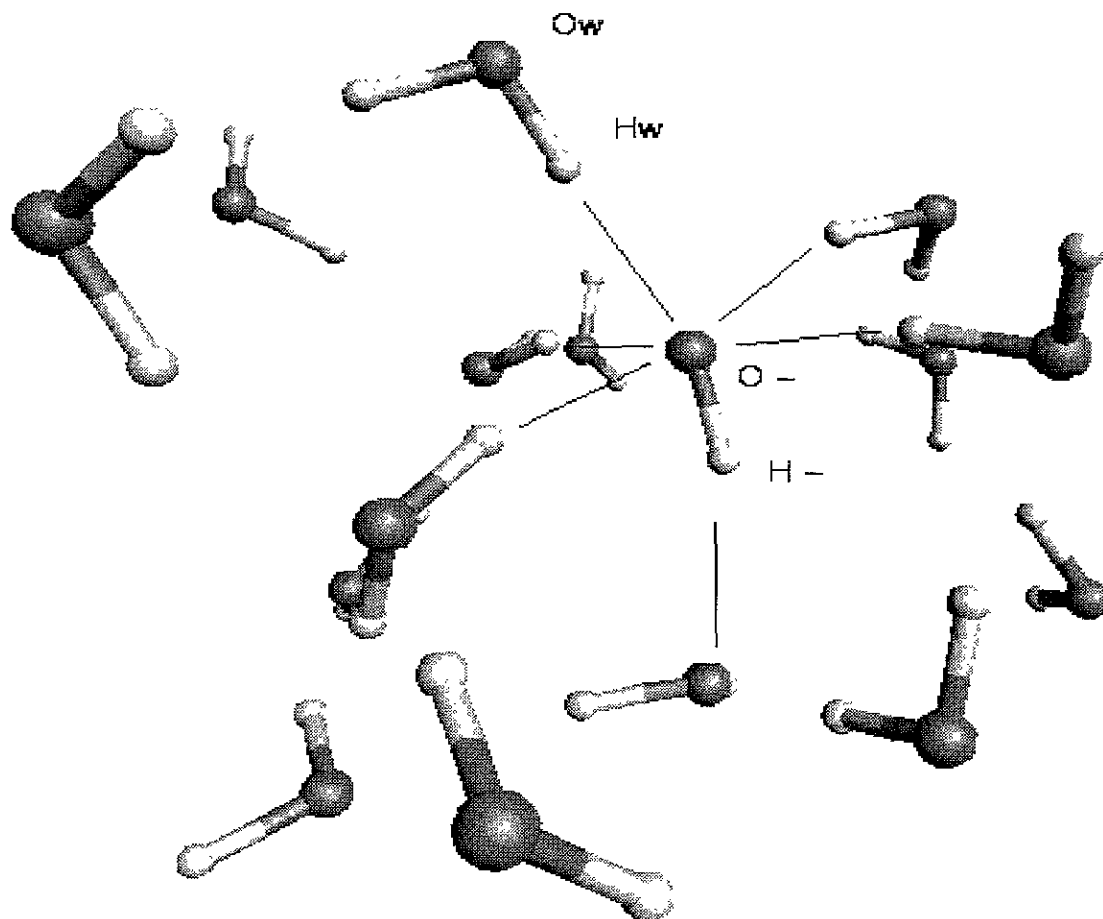


Figura 4-6. Estructura instantánea del disolvente alrededor del ion hidróxido. Con una línea se indica las moléculas que pertenecen a la primera capa de hidratación.

La función $g(O^- - O_w)$

El primer pico de esta función corresponde a dos grupos de moléculas cuyos oxígenos se encuentran a una distancia entre 2.40 y 3.80 Å del oxígeno del hidroxilo. En este pico se nota un hombro bajo en su porción exterior; la región interna de este pico corresponde a las moléculas de agua que solvatan con un puente de hidrógeno al ion en un plano alrededor del oxígeno, esta región, (hasta 3.0 Å) integra para 3.77 moléculas y el resto del pico lo hace para 2.7 moléculas. Estas últimas se encuentran por arriba y por debajo del plano que forman las cuatro primeras. La forma de este primer pico indica, que las moléculas de disolvente se encuentran prácticamente a la misma distancia del oxígeno del ion que alrededor del oxígeno del agua. Los trabajos anteriores [17, 18, 22, 23], señalan esta coincidencia. Este primer pico, su posición y el número de moléculas en él, son importantes para decidir cual es la estructura predominante en disolución. En la referencia [17] se señala que el cambio de estructura $(H_9 O_5)^-$ a la estructura $(H_7 O_4)^-$, es producido por una reorganización del disolvente, lo cual a su vez, induce la transferencia de protón entre una de sus moléculas unidas por puente de hidrógeno y el ion, simultáneo a esto, la posición vacante para coordinación del hidrógeno del hidroxilo es ocupada. Aunque en esta simulación no observamos la evolución de la estructura alrededor al ion, un número de vecinos de 3.77 moléculas de agua es compatible con una descripción en la cual una fracción de estados grande corresponde a una estructura en donde el ion tiene cuatro vecinos, $(H_9 O_5)^-$, mientras que una fracción menor representaría la estructura $(H_7 O_4)^-$. Esa molécula que cambia su posición, aparece como el hombro exterior del pico donde también aparecería la molécula que se aproximaría a coordinar el hidroxilo del anión.

La función $g(O^- - H_w)$

Esta función señala las principales diferencias entre los puentes de hidrógeno que el agua forma con el hidroxilo y aquellos que forma con el agua. El valor de la integral del primer pico señala que existen al menos dos moléculas de agua que forman un puente de hidrógeno corto ($r < 2.5$ Å). El segundo pico, muestra la presencia de hidrógenos a una distancia menor que en agua pura y refleja que las moléculas en primera capa se acomodan en un arreglo cerrado alrededor del ion. El hidrógeno que no forma el puente de hidrógeno con éste se encuentra orientado de una forma distinta a la que adoptaría si se tratase de un puente de hidrógeno de agua. En esta función es posible distinguir hasta una tercera región centrada en 4.1 Å y que representa la presencia de moléculas de agua formando puentes de hidrógeno con las que se encuentran en la primera capa del ion.

La función $g(H^- - O_w)$

En esta, es posible notar el efecto estructural más pronunciado en la estructura del disolvente alrededor del ion. El primer pico de la función, centrado en 2.18 Å tiene un hombro interno ($r < 2.18$) que correspondería a las moléculas de agua que se aproximan al hidroxilo por el extremo del hidrógeno. Como se puede

observar, a diferencia de la función del agua pura, no se observa la formación de un puente de hidrógeno. Ese primer pico corresponde a los oxígenos que coordinan el oxígeno del hidroxilo mientras que el segundo (3.70), bastante más pequeño representa el oxígeno de las moléculas que están por encima del plano del oxígeno y sus cuatro primeros vecinos.

La función $g(H^- - H_w)$

Como consecuencia de la orientación que las moléculas que coordinan directamente al oxígeno del ion, es posible observar que la distancia entre los hidrógenos de estas y el del ion es menor que lo que se observa para el caso del agua. Esta diferencia puede tener su origen en la baja repulsión electrostática que ocurre entre los hidrógenos del agua y el átomo de hidrógeno del ion, del cual ya se describió que tiene una carga parcial menor a la de los primeros permitiendo así esta estructura particular.

Con objeto de señalar la relación entre la estructura del disolvente alrededor del ion y la termoquímica de ésta se analizó la contribución a la energía promedio por regiones en la celda, definiendo la primera de ellas como la región ocupada por la primera capa ($r < 3.8 \text{ \AA}$) y la segunda región $3.8 < r < 5.45 \text{ \AA}$, la correspondiente a las moléculas en segunda capa de hidratación. Se calculó la energía promedio de cada una de estas regiones en cinco millones de configuraciones en el equilibrio. Los resultados se encuentran en la Tabla 4-9.

Término	Primera región	Segunda Región	Tercera Región
E_{ion-w}	-142.43	-30.69	-55.82
E_{w-w}	60.84	34.64	-4665.38
Total de la capa	-81.59	-3.95	-4721.2
E_{w1-w2}		-80.37	
E_{w1-w3}			-45.27
E_{w2-w3}			-314.30

Tabla 4-9 Contribuciones a la energía de hidratación del ion hidroxilo por regiones. Las energías se encuentran en *kcal/mol*. Las regiones están definidas en el texto.

De los datos en la tabla anterior se encuentra que la primera capa únicamente contribuye con el 60% de la energía de hidratación del ion y que la otra contribución importante proviene de la interacción entre moléculas de la primera capa con moléculas en la segunda. Es posible detectar que la energía de interacción es diferente a la del bulto en la segunda región y la comparación entre las *fd* del agua pura y la disolución, muestra efecto aún a distancias superiores a 6 Å.

Los resultados de esta simulación permiten concluir acerca de la hidratación del ion OH^- lo siguiente:

1. Al aparecer el ion hidroxilo en disolución acuosa, éste afecta la estructura del disolvente de manera apreciable.

2. El disolvente genera una estructura de hidratación típicamente iónica, con al menos dos capas de hidratación claramente distinguibles.
3. La estructura de hidratación no parece ser muy ordenada debido a la asimetría del ion.
4. La contribución energética a la hidratación proviene en aproximadamente 60% de las interacciones de primera capa y la segunda mayor contribución es la interacción que las moléculas polarizadas de primera capa establecen con aquellas que encuentran en la segunda capa.

El cuidado que se observó en la metodología utilizada para estudiar la hidratación de este ion, así como la coincidencia encontrada con los resultados estructurales obtenidos por otros métodos y la buena reproducción de la entalpía de hidratación de este ion nos permite tener confianza en la caracterización que aquí se describió. Sin embargo debe considerarse que dos de las aproximaciones utilizadas; el cálculo de la superficie de interacción de dos y tres cuerpos sin emplear funciones difusas y la aproximación de molécula rígida pueden modificar la descripción hasta aquí hecha, en particular la descripción de la primera capa y el análisis de las contribuciones energéticas por región principalmente debido a los efectos no aditivos que se presentarán al permitir la relajación molecular.

4.2.3.2 Hidratación del ion oxonio.

El papel determinante que se le ha asignado al ion oxonio en la enorme mayoría de las reacciones ácido—base así como lo difícil que ha resultado su caracterización ha conducido a que la cantidad de estudios acerca de la naturaleza de esta especie sea de proporciones gigantescas. Aun cuando algunos autores lo han designado como el catión más importante, existen aspectos de su descripción que aún permanecen oscuros. Existen tres temas que han sido abordados, teórica y experimentalmente durante los últimos años los cuales representan tópicos cercanos a la frontera del conocimiento en esta área; la naturaleza del ion H_3O^+ , su estructura y su dinámica. No existe un consenso en la literatura en ninguno de estos tres aspectos. Mientras que existen trabajos que aseguran que el protón en disolución acuosa existe únicamente en la forma de un dímero de agua protonado (H_5O_2^+) [24], existen otros grupos que defienden la estructura de H_3O^+ , o bien, el ion de Eigen, la estructura trihidratada del ion; (H_9O_4^+) [25]. La estructura de H_3O^+ obtenida a partir de experimentos de difracción de rayos X en hidratos cristalinos indica un ion plano, mientras que los cálculos *ab initio* obtienen una estructura dependiente de la base utilizada, las bases menos flexibles proponen una estructura plana mientras que la inclusión de funciones de polarización favorece la estructura piramidal [26]. Las simulaciones clásicas y cuánticas de la hidratación del ion se encuentran también en desacuerdo, algunas de las primeras señalan una hidratación en un plano alrededor del ion, mientras que las segundas favorecen una estructura piramidal al igual que lo han predicho los estudios de hidratos protonados grandes [26b]. La difracción de neutrones de disoluciones de HCl [27] encontró una tetracoordinación alrededor del catión H_3O^+ y D_3O^+ .

Por su parte, el aspecto de la dinámica del protón en disolución acuosa ha sido modelado por muy diferentes enfoques, desde el tuneleo cuántico, transferencia adiabática y transferencia no adiabática. Recientemente, la Dinámica Molecular *ab initio* ha retomado el mecanismo de transferencia de protón propuesto por Grotthuss en 1806 [27]. En éste mecanismo se propone el desplazamiento del protón a través de un intercambio de protones entre moléculas consecutivas. La discusión al respecto de los detalles del mecanismo ha sido muy basta, pero no se ha alcanzado una visión única o descripción completa de este fenómeno. En los últimos dos años, los trabajos de Parrinello [17], Pavese [29], Brickmann [30] y Hynes [31], se inclinan por un mecanismo en el cual el paso determinante está relacionado con fluctuaciones en la hidratación secundaria del catión. Los modelos utilizados en esos trabajos para el disolvente son deficientes, por lo general, no reproducen las propiedades del agua líquida, limitando así la validez de sus predicciones.

En esta parte del trabajo se pretendió realizar una simulación clásica de la hidratación del ion H_3O^+ , empleando para ello un potencial refinado y cuidando las características de la simulación con objeto de tener resultados, tanto energéticos como estructurales de calidad tal que sean comparables con los experimentales. La metodología que se utilizó ha permitido reproducir bastante bien la estructura alrededor de otros iones por lo cual es de particular interés los resultados que en este sentido se obtengan ya que las características de las funciones de estructura son determinantes para entender y predecir la existencia o estabilidad de los hidratos de H_3O^+ en disolución, es decir, decidir entre la estabilidad y predominancia de algunas de las especies del tipo $\text{H}_{2n+1}\text{O}_{2n}^+$.

Parámetro	$\text{O}_W - \text{O}^+$	$\text{O}_W - \text{H}^+$	$\text{H}_W - \text{O}^+$	$\text{H}_W - \text{H}^+$
A	24259.0	78995.1	2733.19	2519.54
B	-8611.49	-30769.6	-837.869	-4587.47
n_1	1.64149	5.38051	1.52173	6.41762
n_2	1.64069	2.71507	1.16629	1.59380
$C_{(inter)}$	1.0	1.0	1.0	1.0
$k_{(inter)}$	1.99×10^{10}	9.19×10^8	452.985	99054.6
$n_3_{(inter)}$	13.6908	11.5155	5.09226	6.80557
		$\text{O}^+ - \text{H}^+$	$\text{H}^+ - \text{H}^+$	
$C_{(intra)}$		1.58388	0.469848	
$k_{(intra)}$		657.405	2.55255	
$n_3_{(intra)}$		1.65552	0.621434	
$\text{O}^+ : a=23.6570, \quad \delta = -1.24957$				
$\text{H}^+ : a=2772.95, \quad \delta = 0.749797$				

Tabla 4-10 Parámetros ajustados para la interacción entre el catión H_3O^+ y el agua .

La metodología utilizada empleó un potencial que reproduce la superficie *ab initio* del sistema. Se realizó un muestreo de la superficie de interacción $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ que consistió en 886 dímeros y 55 trímeros, calculados todos ellos con la base $6-31G(d,p)$ e incluyendo la correlación electrónica a nivel $MP2$. Los parámetros del potencial $MCHO$ se ajustaron para reproducir la superficie de dos cuerpos y la no aditividad de la interacción $\text{H}_3\text{O}^+ - (\text{H}_2\text{O})_2$. La calidad de los ajustes se muestra en la Figura 4-7 y en la Tabla 4-10 se presentan los parámetros del potencial ajustado.

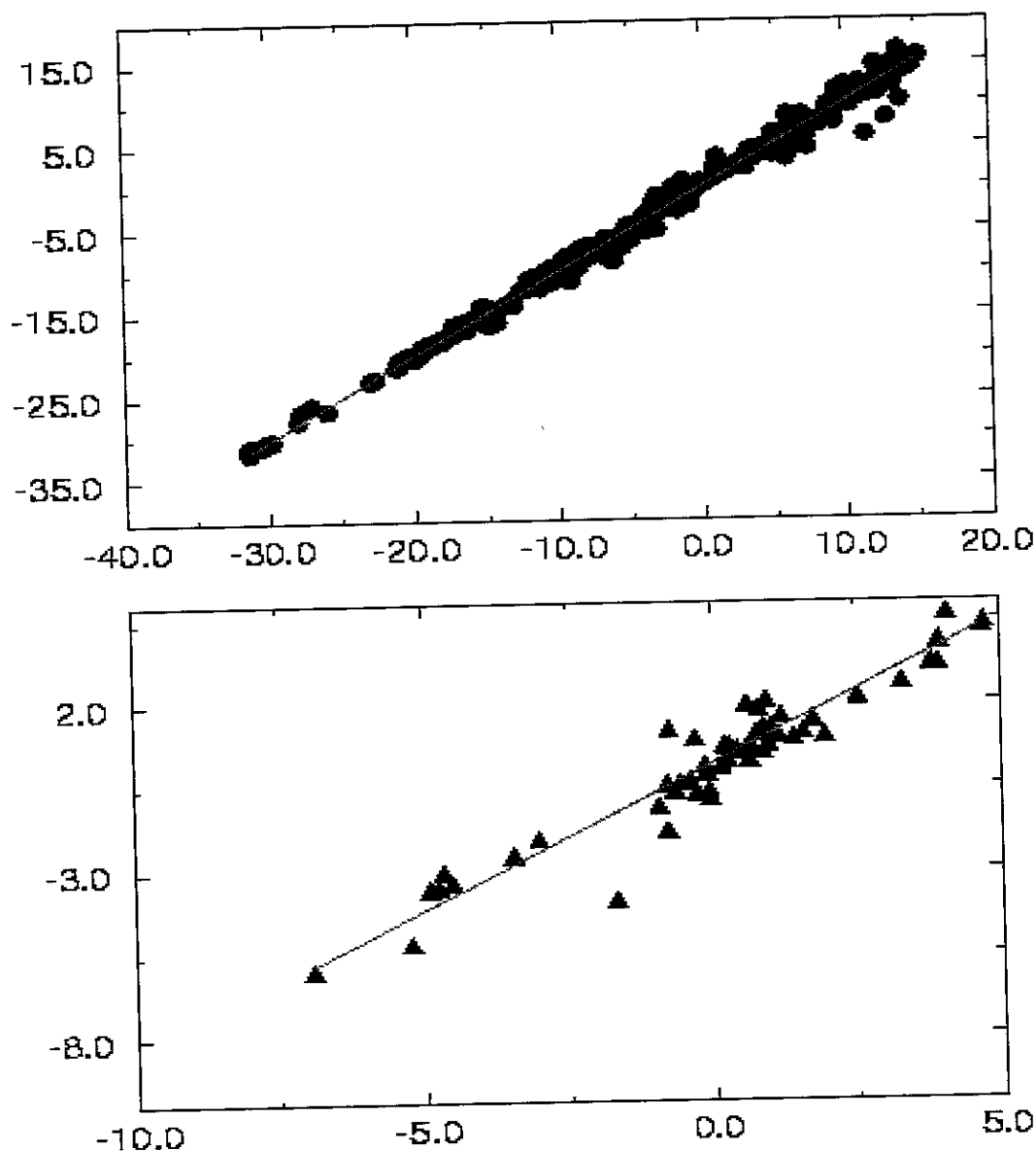


Figura 4-7. Ajustes obtenidos para la superficie del ion oxonio con agua. En las ordenadas los valores *ab initio* y en las abcisas la energía predicha por el modelo. Todas las energías se encuentran en kcal/mol. En la gráfica superior se muestran el ajuste a la superficie de dos cuerpos y en la inferior la no aditividad de tres cuerpos. Para los dímeros: $\rho = 0.9975$, $m = 1.0001$, $\sigma = -0.075$; las no aditividades $\rho = 0.9668$, $m = 0.8856$, $\sigma = 0.254$.

La simulación por Monte Carlo se realizó en un *ensemble* *NVT* con 480 moléculas de agua y una molécula del ion H_3O^+ ajustando a que dicha celda reprodujese la densidad de agua pura a 298 K. Para esta simulación se utilizó el potencial *MCHO* para la interacción entre las moléculas del disolvente, con los parámetros anteriormente señalados y el potencial ajustado para $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$. Se utilizaron condiciones periódicas a la frontera y se corrigieron los efectos producidos por el corte del potencial electrostático empleando para ello, la corrección de depolarización de la celda [14]. La celda se equilibró durante 80 millones de configuraciones y una vez equilibrada se corrieron 40 millones más de configuraciones con objeto de obtener las propiedades estadísticas del sistema. La simulación fue tan prolongada debido a que la energía promedio de la celda simulada presentó fluctuaciones amplias de periodo muy largo, similares a las que se observaron en la simulación del agregado que contiene al par iónico.

Las energías del sistema en la etapa de producción, se analizaron en fragmentos de 5 millones de configuraciones cada uno ellos. En la Tabla 4-11 se muestran los promedios de la energía de este sistema.

La validación de la simulación a través de la comparación del valor obtenido para la entalpía de hidratación del catión con el valor experimental de esta cantidad requiere de unas consideraciones previas. Como se sabe, las propiedades termodinámicas de una especie iónica, no se pueden determinar de manera aislada, pero el hecho de que los coeficientes termodinámicos para la solvatación se pueden considerar como las contribuciones aditivas de cada una de las especies iónicas es muy útil, tanto como para juzgar la calidad de datos experimentales, como para superar las dificultades de trabajar con un electrolito en particular. La separación de la contribución del anión y del catión, del valor obtenido experimentalmente se puede realizar de varias maneras, las más comunes; establecer una escala relativa de solvatación, y a partir de algún modelo generar un valor de referencia, o bien, conocer con precisión ΔH_{hyd} o ΔG_{hyd} para la solvatación de un ion aislado y utilizar estos valores como referencia.

Con frecuencia, al hacer uso de escalas relativas se ha adoptado la convención para el protón de $\Delta H_{\text{hyd}} = \Delta G_{\text{hyd}} = 0$, por lo cual, el resultado que aquí se obtuvo no es comparable con ningún resultado experimental que haya recibido el tratamiento de esta convención. Por otra parte, la tercera alternativa, determinar las propiedades del ion aislado, enfrenta el problema de que al violar la electroneutralidad aparecen efectos espurios, productos de la carga del sistema. Las determinaciones se efectúan con mediciones de las diferencias de potencial de volta o los potenciales de vibración iónica en los últimos años se ha alcanzado un acuerdo para el valor de la entalpía de hidratación del ion protón, $-260.7 \text{ kcal/mol} \pm 4\%$ [5].

La medición se refiere a la hidratación del protón aislado, es decir H^+ , el proceso puede ser separado en varias etapas:



El proceso (1), que puede ser identificado como la medición de la afinidad protónica del agua, ha sido estudiado tanto teórica como experimentalmente, encontrándose que es exotérmico. Los resultados experimentales, basados en técnicas de espectroscopia de masas asignan una entalpía entre -159 y -166 *kcal/mol* [32], mientras que los métodos teóricos han alcanzado valores entre -164 y -172 *kcal/mol* [33]. La diferencia entre el valor reportado para la hidratación de H^+ y la energía requerida para formar el ion oxonio corresponde al valor estimado por esta simulación. De esta forma la energía de hidratación del H_3O^+ es aproximadamente -100 *kcal/mol* (-104.0 *kcal/mol* en [4c]).

	$\langle E \rangle$	ΔH_{hyd}
1	-5205.98	-141.98
2	-529.55	-155.55
3	-5191.87	-127.87
4	-5215.42	-151.42
5	-5197.82	-133.82
6	-5202.15	-138.15
7	-5206.45	-142.45
8	-5217.79	-153.79
$\langle E \rangle_{\text{promedio}}$	-5207.12	-143.12
$\sigma \langle E \rangle$	± 9.24	± 9.32

Tabla 4-11. Energía promedio para la simulación de H_3O^+ con 480 moléculas de agua *MCHO*. Cada uno de los bloques corresponde al valor promedio de cinco millones de configuraciones. Los valores se encuentran en *kcal/mol*.

Como se puede apreciar el valor obtenido como entalpía de hidratación del ion H_3O^+ no tiene un buen acuerdo con el valor esperado a partir de la diferencia de energía entre la entalpía de hidratación del H^+ y el valor de la afinidad protónica del agua. Esta discrepancia puede tener diversos orígenes los cuales se discuten más adelante.

La estructura de este ion en disolución ha sido descrita por pocos trabajos, entre los que destacan el estudio de Fornili [34], y el de Tuckermann [17], pero muchos más trabajos han buscado entender la estructura del agua alrededor de H_3O^+ en agregados moleculares con aproximadamente 30 moléculas de disolvente [26b]. Dado que en los últimos se ha retomado la hipótesis de Eigen que sugiere un mecanismo de difusión estructural como el paso limitante para la difusión de protón en disolución acuosa, el estudio de la solvatación del protón ha cobrado

mayor importancia como una de las posibles llaves para entender uno de los fenómenos más controversiales de la química de disolución.

En la Figura 4-9 se muestra la estructura instantánea del disolvente alrededor del ion oxonio que permitirá seguir la descripción que se presenta de las funciones de distribución radial en la Figura 4-8. Estas funciones, fueron obtenidas a partir del análisis de 55 millones de configuraciones del sistema en equilibrio. En ellas se aprecia que el oxonio establece una estructura de hidratación con las características propias de un catión, es decir, una región de primeros vecinos fuertemente estructurados en torno al ion lo cual se aprecia en las *fdr* como un pico alto y estrecho después del cual se presenta una región donde se ha excluido al disolvente, posterior a ésta región aparece una segunda capa.

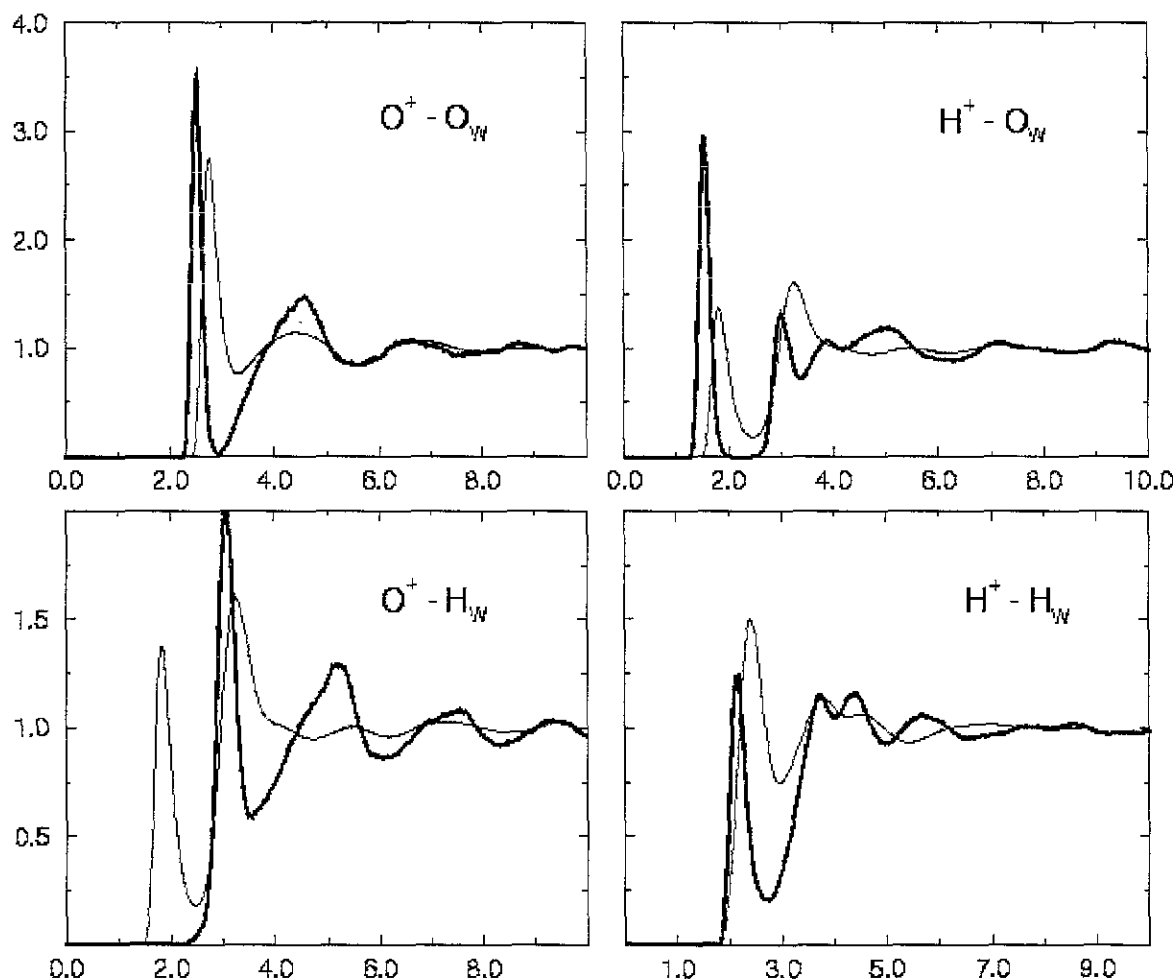


Figura 4-8. Funciones de distribución radial del agua alrededor de cada uno de los átomos del catión. En trazo mas fino se encuentran las funciones correspondientes al disolvente puro. Las distancias se encuentran en Angstroms.

Las características principales de las funciones obtenidas se encuentran en la tabla 4-12.

Función	Primer pico	N_1	Segundo pico	N_2
$g(O^+ - O_w)$	2.48 (2.27—2.93)	2.33	4.59 (2.93—5.54)	19.59
$g(O^+ - H_w)$	3.09 (2.14—3.57)	7.82	5.25 (3.57—6.05)	48.6
$g(H^+ - O_w)$	1.57 (1.28—2.21)	0.75	3.00 (2.36—3.38)	2.29
$g(H^+ - H_w)$	2.18 (1.85—2.75)	1.06	3.76 (2.75—4.05)	5.17

Tabla 4-12 Características de las funciones de distribución radial de agua alrededor del ion oxonio. Las distancias se encuentran en Angstroms, N_i corresponde al número de moléculas en promedio en cada una de las regiones alrededor del ion. Los valores entre paréntesis corresponden al ancho del pico.

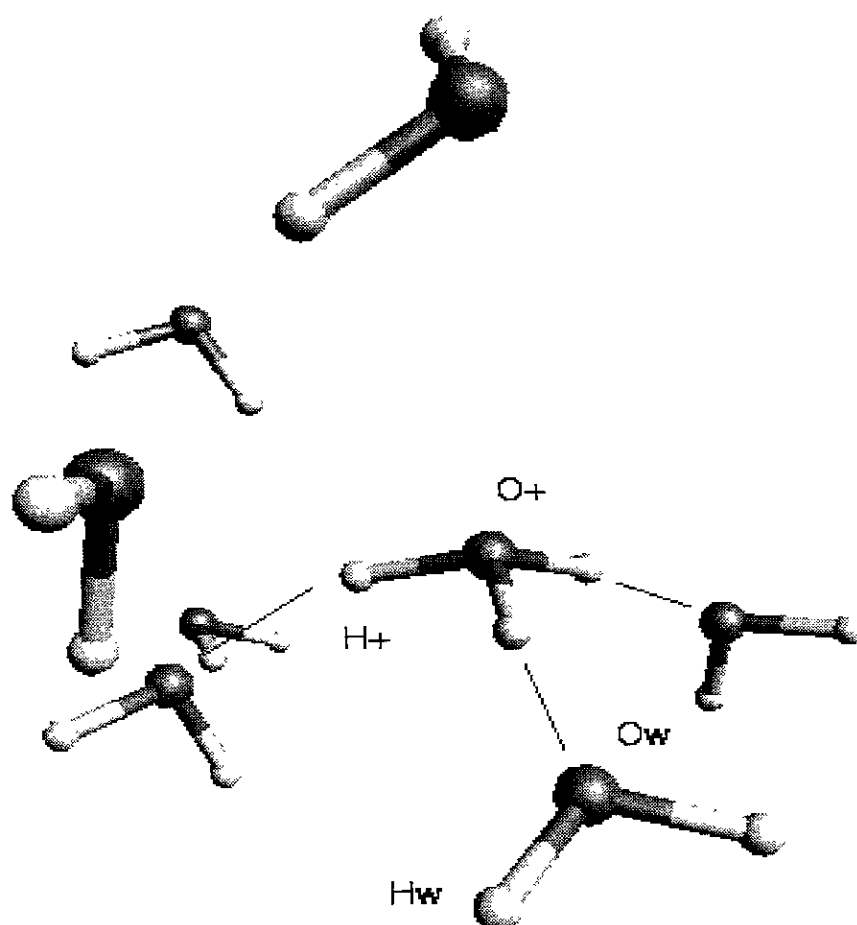


Figura 4-9. Estructura instantánea del disolvente alrededor del ion oxonio. Con una línea se señalaron las moléculas en primera capa de hidratación.

La función $g(O^+ - O_w)$

Esta función representa la población de oxígenos del agua alrededor del átomo de oxígeno del cation. La posición del picos indica que los átomos de oxígeno están más próximos al del ion que lo que ocurre en promedio para el agua líquida, donde el máximo del primer pico aparece a distancias ligeramente mayores. El mínimo de este pico, aun cuando no llega a cero, marca una separación importante entre los primeros vecinos y la segunda capa alrededor del ion. La integración de este pico señala que a distancias menores de 2.93 Å, hay en promedio 2.33 moléculas de agua. Los estudios previos de la estructura del agua en agregados y la simulación por Monte Carlo de una disolución de este ion, así como algunos datos experimentales señalan como número de coordinación para este ion un valor cercano a cuatro moléculas (3.7) mientras que estudios previos sugieren un valor inferior a 3 moléculas [34].

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X y de neutrones [27] merecen una discusión especial. Estos estudios se realizaron en disoluciones de HCl 0.7M a 1M cuyos resultados son interpretados por un modelo que concuerda con una estructura tetraédrica alrededor del oxonio, pero también serían compatibles una estructura de pirámide trigonal. Aun cuando señalan una coordinación de cuatro moléculas alrededor del oxonio, es importante destacar que esa cuarta molécula la encuentran a una distancia de 2.9 Å mientras que en promedio la distancia $O^+ - O_w$ de las moléculas restantes es 2.88 Å. La difracción de neutrones la encuentra más cerca que los de rayos X, en 2.52 Å. Estos resultados están en acuerdo con lo que es simulación propone para la estructura alrededor del oxonio

Como ya se planteó, la discusión acerca de la estructura busca determinar cual es el estado de hidratación de H^+ en disolución, el de un dímero hidratado ($H_5O_2^+$) o bien el catión de Eigen, ($H_9O_4^+$). El valor de la integral obtenida en este trabajo señala que el la estructura trihidratada de H_3O^+ no es la única estructura en la simulación.

La función $g(O^+ - H_w)$

El primer pico de esta función, es un pico amplio que señala que la estructura de los hidrógenos del agua alrededor del oxígeno del catión no es muy ordenada. En particular, la ausencia de un pico en la región característica del puente de hidrógeno del agua líquida, es indicativo de que este catión no establece puentes de hidrógeno por esta posición. Tal como fue predicho a partir del estudio de los agregados en fase gaseosa, existe una región sin disolvente en el extremo del oxígeno del catión. Los hidrógenos que ocupan la región correspondiente al primer pico, pertenecen a las moléculas coordinadas por puente de hidrógeno a cada uno de los átomos de hidrógeno del catión, sin embargo, no todos estos (6 átomos de 3 moléculas de agua) aparecen aquí. La orientación relativa entre el catión y estas moléculas de agua puede provocar que el hidrógeno que apunta a

segunda capa no esté en esta región. La estructura de la segunda capa afecta entonces el número y tipo de vecinos del ion.

La función $g(\text{H}^+ - \text{O}_w)$

Esta función indica que cada uno de los hidrógenos del catión forma en aproximadamente el 75% de las configuraciones muestreadas un puente de hidrógeno con el agua. Esto explica porqué en la función $g(\text{O}^+ - \text{O}_w)$ se encuentra que sólo hay 2.33 moléculas alrededor del oxígeno del catión. En esta función es posible observar, después del primer pico otros tres más pequeños, las posiciones y forma de cada uno de ellos indican que los puentes de hidrógeno de primeros vecinos son una estructura muy bien establecida alrededor del cation.

La función $g(\text{H}^+ - \text{H}_w)$

La característica más relevante de esta función es que los hidrógenos del agua están más próximos a los hidrógenos del ion que lo que normalmente lo están entre ellos mismos. Cada hidrógeno del catión tiene dos primeros vecinos (correspondientes a la molécula con quien forman el puente de hidrógeno). Nótese también que este pico es más estrecho que el correspondiente de agua pura y que el mínimo desciende considerablemente, marcando una clara separación entre estos primeros vecinos y los segundos. Esto puede identificarse como que las moléculas coordinadas en primera capa con el ion, no son fácilmente intercambiadas por otras en el curso de la simulación. Evidentemente esta interpretación es insostenible en el caso de que el tiempo de vida media de la especie H_3O^+ sea menor que la constante de intercambio de moléculas en la primera capa de éste.

Con objeto de señalar la relación entre la estructura del disolvente alrededor del ion y la termoquímica de esta se analizó la contribución a la energía promedio por regiones en la celda, definiendo la primera de ellas como la región ocupada por la primera capa ($r < 2.93 \text{ \AA}$) y con la segunda región $2.93 < r < 5.54 \text{ \AA}$, que corresponde a las moléculas en segunda capa de hidratación. Se calculó la energía promedio de cada una de estas regiones en cinco millones de configuraciones en el equilibrio. Los resultados se encuentran en la Tabla 4-13.

Término	Primera región	Segunda Región	Tercera Región
$E_{\text{ion}-w}$	-136.84	-29.94	-49.97
E_{w-w}	72.94	9.10	-4634.00
Total de la capa	-63.90	-20.84	-4683.97
E_{w1-w2}		-51.79	
E_{w1-w3}			-32.10
E_{w2-w3}			-355.64

Tabla 4-13 Contribuciones a la energía de hidratación del ion oxonio por regiones. Las energías se encuentran en *kcal/mol*. Las regiones están definidas en el texto.

Los resultados en la tabla anterior muestran que, en promedio, únicamente el 44% de la energía de hidratación del ion proviene de la interacción entre la primera capa de hidratación y el catión. Un aspecto que resulta sorprendente de este análisis, proviene de la comparación entre las contribuciones por regiones a la energía de solvatación para el OH^- y el H_3O^+ aun cuando ambos tiene valores para esta propiedad muy similares, la segunda capa alrededor del catión es mucho más importante en la estabilización del catión en disolución que lo que resulta la misma región para el anión. Gran parte de esta estabilización es debida a que la interacción entre las aguas mismas no se encuentra tan impedida por lo cual la energía entre ellas es repulsiva, pero no mucho. Esto es un indicio de que la estructura del disolvente, aun cuando es perturbada por la presencia del ion puede reestablecer su estructura de manera más eficiente que en los casos de cationes metálicos divalentes o bien el mismo anión OH^- . Este último aspecto es importante para entender de que manera los fenómenos subsecuentes a la aparición del ion en el seno de la disolución se encuentran relacionados con las estructuras de solvatación que se establecen en torno a él.

Los resultados obtenidos en esta simulación permiten proponer que:

1. El ion H_3O^+ establece una estructura de hidratación típicamente catiónica en la cual es posible distinguir entre una primera y una segunda región de hidratación.
2. Los promedios para los números de coordinación de esta primera región indican que existen al menos dos estructuras posibles, con diferentes probabilidades de aparecer. Aun cuando la simulación por Monte Carlo no es concluyente acerca de la evolución de dichas estructuras, los resultados coinciden con otros estudios que señalan el equilibrio entre dos estados de hidratación diferentes como los responsables del fenómeno de transferencia de protón. Teniendo presentes los criterios con que los experimentos asignan una estructura tetracoordinada a esta especie, podemos considerar que nuestra simulación también indica una tetracoordinación, sin embargo este estudio señala, por una parte que la cuarta molécula, aquella que coordina el oxígeno se encuentra ubicada en una región que la coloca fuera de la primera capa que corresponde a las moléculas ligadas por puente de hidrógeno a los hidrógenos del oxonio. Por su parte, el hecho de que estos centros mantengan su puente de hidrógeno únicamente en un 75% de las configuraciones mostradas conduce a una hidratación aparentemente menor.
3. Esta simulación confirma los resultados obtenidos en estudios teóricos de hidratos protonados donde se encuentra que el catión H_3O^+ no se coordina a través del oxígeno y por lo tanto en agregados se localiza en la superficie de los agregados o bien en disolución existe una región con baja probabilidad de ser ocupada por el disolvente en dicha zona.

4. La estructura de hidratación del H_3O^+ señala una primera zona de hidratación estructurada y si bien, es claramente distinguible una segunda zona, la estructura de la misma no es tan definida lo cual permite recuperar la estructura del agua a una distancia menor a 6 Å después del ion. Esta estructura secundaria contribuye importantemente a la energía de hidratación del ion.

El cuidado con que se vigiló y realizó cada una de las etapas del estudio acerca de la hidratación del ion oxonio permiten ofrecer una descripción detallada y confiable de la hidratación de este bajo las aproximaciones utilizadas. Aun cuando los resultados no son concluyentes acerca del estado de hidratación del protón, es posible concluir que existen fluctuaciones importantes en la primera capa. El empleo de moléculas rígidas, en particular para el cation, no permite concluir definitivamente sobre la predominancia de una especie sobre otra, es de esperarse que un modelo en el que se permita la relajación molecular y que describa adecuadamente los efectos no aditivos asociados a ésta sea capaz de proporcionar una descripción más precisa de la estructura en primera capa alrededor del ion oxonio y de las fluctuaciones alrededor de esta. Con respecto a las predicciones energéticas, el valor obtenido es aproximadamente 40% mayor que la diferencia de energías señalada como el valor aproximado de la entalpía de hidratación del ion oxonio. Esta falta es difícil de explicar considerando que: el potencial *MCHO* reproduce bien la energía agua—agua y que la superficie de interacción entre el ion y el disolvente fue calculada de manera iterativa, es decir, una vez que se ajustaba un conjunto de parámetros estos se utilizaban para correr algunos miles de configuraciones de Monte Carlo y extraer de la celda las configuraciones de dímeros y trímeros importantes para calcular dichas estructuras *ab initio*, incluirlas en la superficie y reajustar el potencial. Aun cuando el modelo de molécula rígida introduce deficiencias en la reproducción de la energía *real* de interacción de sistemas deformados o relajados, resultaría extraordinario que esta deficiencia fuese del orden del error obtenido. Sin embargo será necesario verificar la magnitud de las diferencias en los efectos de muchos cuerpos involucrando en ellos moléculas de primera y segunda capa de hidratación.

4.2.4 Comparación de las propiedades de los iones aislados y el par iónico.

Uno de los objetivos que se plantearon al realizar las simulaciones clásicas de la hidratación de los productos de la reacción de hidrólisis fue reconocer las diferencias entre las propiedades de hidratación de los iones aislados y el par iónico que los contiene. El cuidado que se tuvo en cada una de ellas permite analizar y comparar los resultados de cada uno de ellos. El objetivo que este análisis persigue es detectar aquellas propiedades que son diferentes en ambos estados y establecer su posible relación con la separación de las cargas en el líquido y/o la reestructuración del disolvente.

Aspectos energéticos.

Soluto	H_3O^+	OH^-	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_3 \text{OH}^-$
ΔH_{hyd}	-143.12 ± 9.32	-134.92 ± 6.88	-191.06 ± 19.20

Tabla 4-14 Energías de hidratación de cada uno de los solutos estudiados. Todos los valores se encuentran en kcal/mol.

El estudio de los iones aislados permite señalar que las 86.98 *kcal/mol* faltantes entre la hidratación de ambos iones por separado y en el par iónico, proviene de una segunda región de hidratación impedida en el caso del par iónico. Como se analizó en las secciones 4.2.3.1 y 4.2.3.2 la segunda capa contribuye con aproximadamente el 40% de la entalpía de hidratación del anión y aproximadamente el 60% de la del catión. Es probable que uno de los factores que contribuirán importantemente a la desintegración del par iónico en el líquido es la ganancia energética que se logrará al separar los iones y proporcionar a cada uno de ellos esferas de hidratación independientes y completas.

Aspectos estructurales.

El hecho de que la estructura del par iónico en disolución sea menos estable que el sistema con los iones hidratados independientemente provocará que la estructura del disolvente a su alrededor, tenga que 'seguir' los cambios que ocurren alrededor de los iones generados en su interior. Si este proceso ocurre en equilibrio o fuera de él es un punto que no se ha logrado decidir aún. Algunos estudios proponen a partir de sus resultados que el proceso ocurre adiabáticamente, es decir, el tiempo de relajación del disolvente alrededor de los iones es mayor que los tiempos de relajación de las especies iónicas. Por otro lado, también existen estudios que han encontrado un proceso donde el disolvente permanece estático en la migración de los protones en disolución, el proceso de separación de las cargas. Si se parte de la premisa del mecanismo adiabático de separación de las cargas, los resultados que se obtuvieron de la estructura, del agua pura, del par iónico hidratado y de los iones aislados podrían representar la evolución de la estructura del disolvente alrededor de los átomos de oxígeno, tanto del anión como del catión en el curso de la reacción, siendo la estructura de agua pura; los reactivos, el par iónico; el estado de transición y por último los iones aislados el estado final de productos en disolución. En las Figuras 4-10 y 4-11 se muestran las funciones de distribución radial del agua alrededor del anión y del catión en cada uno de los estados arriba mencionados.

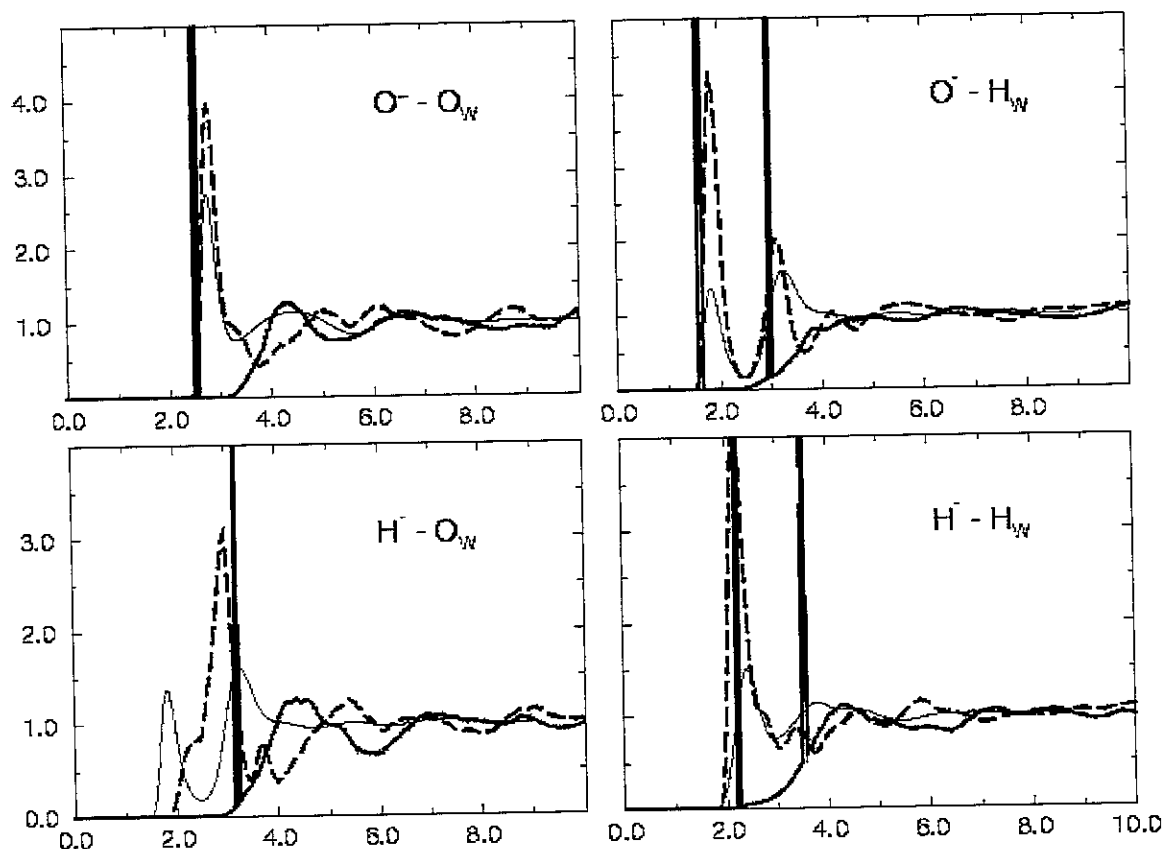


Figura 4-10. Funciones de distribución radial. En trazo fino el agua pura, línea a trazos el anión aislado y línea continua el anión en la estructura del par iónico. Todas las distancias se encuentran en Angstroms.

La comparación entre las tres funciones que se presentan, permite distinguir las principales diferencias entre ambos estados. Es claro que la estructura del anión en el par iónico es más diferente que la del catión, por ejemplo obsérvese el primer pico de la $g(O_w-O_{ion})$ en cada caso. Mientras que en para el catión se encuentra que esta en la posición correcta y el efecto de anchura es provocado por la rigidez impuesta en la estructura del par iónico, el caso del anión presenta diferencias más radicales; la posición del máximo se encuentra desplazada y la ausencia del hombro interno del pico indica, por una parte una menor coordinación y por otra la ausencia de una coordinación en la región del hidrógeno del anión. Esta, aunque distante para el caso del anión, parece ser estabilizada por una primera capa más numerosa y más abierta en torno a éste, situación que no es posible de alcanzar si la estructura del par se mantiene estática.

En el estudio que se realizó en fase gaseosa se señaló que una molécula adicional de agua se colocaría entre ambos iones, evitando que una misma molécula de agua formase, simultáneamente un puente de hidrógeno con el anión y otro con el cation. Ese mecanismo favorecerá además la apertura de la esfera de hidratación del anión y por tanto la entrada de moléculas del disolvente a esta región. Obsérvese que en la función $g(O_w-O_{ion})$ del anión el segundo pico se

encuentra en una posición más cercana que lo que ocurre en el anión, posiblemente una vez que se relaje la estructura del par iónico esta característica de la cercanía de los segundos vecinos permitirá que se conviertan rápidamente en primeros vecinos y aumentar la estabilidad del anión en la disolución.

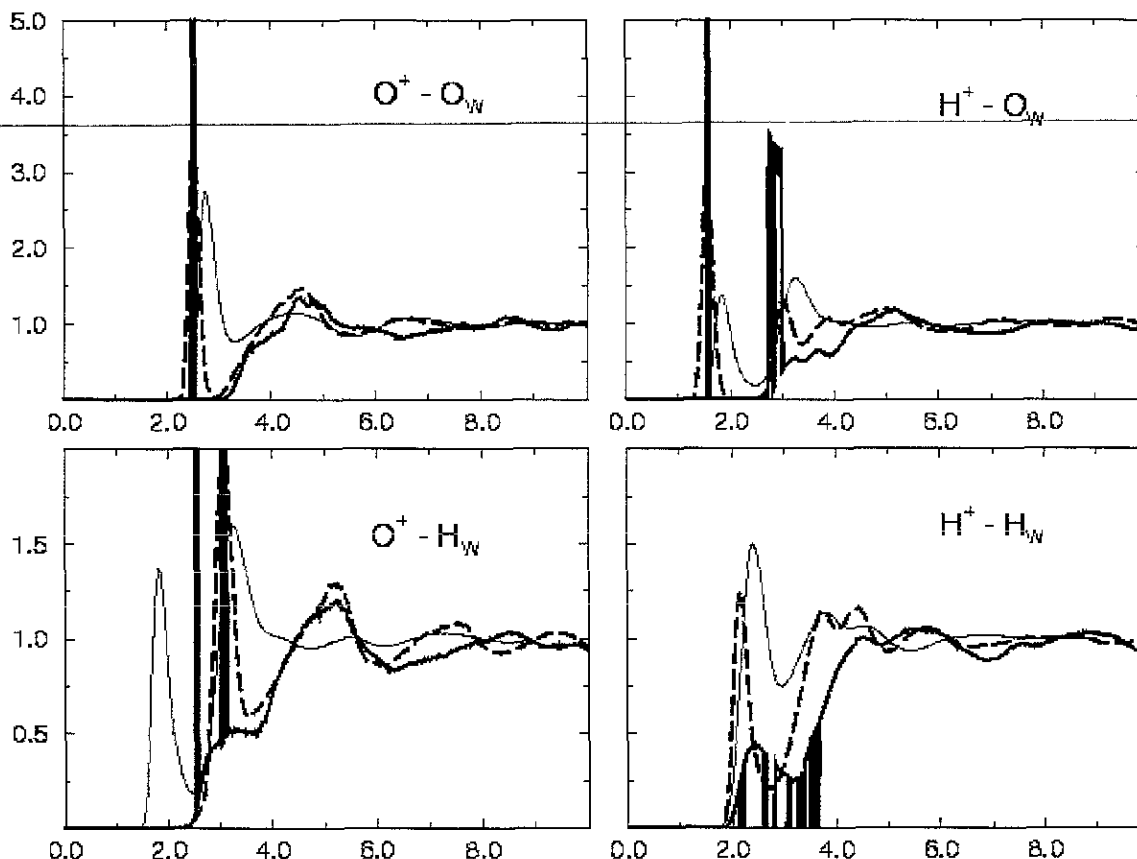


Figura 4-11. Funciones de distribución radial. En trazo fino el disolvente puro, en línea a trazos el catión aislado y la línea continua el catión formando parte del par iónico. En la función $g(\text{H}^+ - \text{H}_w)$ se invirtió la dirección de los picos correspondientes a cada uno de los átomos de hidrógeno que forman parte del par iónico con objeto de facilitar la comparación. Todas las distancias se encuentran en Angstroms.

4.3 Referencias del capítulo

[1] O. Tapia en *Molecular Interactions, Vol. 3, Ed. H. Ratajczak y W. J. Orville-Thomas*, John Wiley & Sons, (1982).

[2] R. Cammi y J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **100**, 7495, (1994).

[3] **Gaussian 94, Revision C.3**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A.

- Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995)
- [4] a) P.H. Berens, D. H. J. Mackay, G. M. White y K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **79**, 2375, (1983); b) J. C. Owicki y H. A. Sheraga, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7403, (1977); c) R. G. Pearson, , *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6109, (1986).
- [5] U.S. National Bureau of Standards, NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys Chem. Ref.Data*, **11**, Suppl 2, (1982).
- [6] J. Tomasi y M. Persico, *Chem. Rev.* **94**, 2027, (1994).
- [7] H. Saint Martin, C. Medina—Llanos e I. Ortega—Blake, *J. Chem. Phys.* **96**, 6448, (1990).
- [8] H. Saint-Martin P, I. Ortega-Blake, A. Lés y L. Adamowicz. *Biochim. et Biophys. Acta*, 1207, **12**, (1994).
- [9] J. Hernández-Cobos e I. Ortega Blake, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9261, (1995).
- [10] J. Hernández-Cobos, I. Ortega Blake, M. Bonilla-Marín y M. Moreno-Bello, *J. Chem. Phys.* **99**, 9122, (1993).
- [11] M. I. Bernal—Uruchurtu e I. Ortega—Blake, *J. Chem. Phys.* **103**, 1588, (1993).
- [12] M.I. Bernal—Uruchurtu, J. Hernández-Cobos e I. Ortega—Blake, *J. Chem. Phys.* **108**, 1750, (1998).
- [13] M. L. San Román e I. Ortega-Blake, *J. Chem. Phys.* **107**, 3253, (1997).
- [14] J. E. Roberts y S. Schnitker, *J. Chem. Phys.* **101**, 5024, (1994).
- [15] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley—Interscience, (1985).
- [16] R. Alberty y F. Daniels, *Physical Chemistry*, 5a. J. Wiley.
- [17] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik y M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **103**, 150, (1995).
- [18] I. Tuñón, M. T. C. Martins-Costa, C. Millot, y M. F. Ruiz-López, *J. Phys. Chem.* **103**, 3633, (1997).
- [19] C. Heiles y M. Stevens, *Astrophys. J.* **301**, 331, (1986).

- [20] M. L. Heurtasy J. Fontant, *Atmos. Environ.* **16**, 2521, (1982).
- [21] B. Halle y G. Karlstrom, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**, 1031, (1979).
- [22] G. Andaloro, M. A. Palazzo, M. Migliore y S. L. Fornili, *Chem. Phys.Lett.* **149**, 201, (1988).
-
- [23] I. Tuñon, D. Rinaldi, M. F. Ruiz—López, J. L. Rivail, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3798, (1995).
- [24] G. Zundel y J. Fritsch en *The Chemical Physics of Solvation Vol 2.*, Ed. R. Dogonadze, El Kálmán, A. A. Kornyshev y J. Ulstrup, Elsevier (1986).
- [25] a) M. Eigen, *Ang. Chem. Intern. Ed.* **3**, 1, (1964); b) B. Halle y G. Karlstrom, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**, 1047, (1983).
- [26] a) E. P. F. Lee y J. M. Dyke, *Mol. Phys.*, **73**, 375, (1991); b) R. Kelterbaum y E. Kochanski, *J. Phys. Chem.* **99**, 12493, (1995).
- [27] R. Triolo y H. Narten, *J. Chem. Phys.* **63**, 3624, (1975).
- [28] a) N. Agmon, *Chem. Phys.Letts.* **244**, 456, (1995); b) C. J. D. Grotthuss, *Ann. Chim. LVIII*, **54**, (1806).
- [29] M. Pavese, S. Chawla, D. Lu, J. Lobaugh and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **107**, 7428, (1997).
- [30] R. G. Schmidt y J. Brickmann, *Hydrogen Transfer: Experiment and Theory*, Bunsentagung 1997, Freie Universat, Berlin (1997).
- [31] D. Borgis y J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3619, (1991).
- [32] M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6189, (1986).
- [33] M. J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley y H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84**, 2279, (1986).
- [34] S. L. Fornili, M. Migliore y M. A. Palazzo, *Chem. Phys.Lett.* **125**, 419, (1986).

Conclusiones

La disociación del agua es un fenómeno poco frecuente en agua líquida, pero sus consecuencias son muy importantes para la química que ocurre en disolución acuosa. En este trabajo se han caracterizado algunas de las condiciones en las que esta reacción ocurre, el mecanismo a través del cual se efectúa así como los efectos estructurales y energéticos que sobre el disolvente tiene la aparición de las especies iónicas.

La reconstrucción progresiva del fenómeno, a partir del estudio *ab initio* de la deformación del enlace $\cdot\text{O}-\text{H}$ en moléculas de agua, permitió reconocer las propiedades microscópicas de la interacción que desempeñan un papel determinante en la ocurrencia del fenómeno. A partir de la idea: la hidrólisis del agua en el líquido es un fenómeno colectivo, se analizaron las propiedades moleculares, o *índices de reactividad*, de los monómeros en diferentes cúmulos estables. La determinación de estas propiedades y el análisis de su comportamiento como función del tamaño del agregado mostró que:

- La deformación de una molécula en un agregado es dependiente del tipo de coordinación a través de puentes de hidrógeno que se establezca con las otras moléculas del cúmulo. En general, las moléculasceptoras de puente de hidrógeno se deforman más que aquellas que son donadoras.
- En agregados tridimensionales estables las moléculas más deformadas son estabilizadas a partir de una interacción de tres cuerpos muy favorable. La magnitud de ésta es notoriamente superior a las contribuciones de otros fragmentos del agregado.
- Los efectos conjugados de, coordinación por puentes de hidrógeno y deformación molecular, provocan asimetría en las propiedades ácido—base de cada molécula en el agregado.

Estas características, que revelan la *individualidad* de cada molécula en un cúmulo, permiten apoyar la hipótesis del trabajo; las diferencias en las propiedades particulares permitirán que la reacción de hidrólisis ocurra más fácilmente a través de algunas rutas que de otras.

Se estudió la hidrólisis en agregados estables considerando que dicha reacción ocurriría a través de una ruta adiabática. Encontrándose que:

- En estructuras cíclicas la disociación del enlace O—H de alguna molécula conduce a una transferencia concertada de todos los protones que forman el ciclo de puentes de hidrógeno. La equivalencia de las propiedades entre todas las moléculas no permite que se establezca una estructura iónica.
- El número mínimo de moléculas necesarias en un agregado para que obtenga como productos las especies iónicas a partir de la transferencia de protones es cinco. De ellas, tres son las directamente involucradas en la transferencia de protones y las otras dos actúan como promotores. La función de estas últimas consiste en mantener el agregado ligado durante la transferencia y facilitar el acercamiento entre las moléculas de la transferencia. Una vez formados los iones coordinan cada una de las posiciones disponibles para ello.
- Una condición indispensable para que ocurra la transferencia concertada de protones es la disminución de la distancia O—O en cada agregado. En las estructuras cíclicas analizadas se encontró que dicha distancia es menor a la distancia de máximo acercamiento en el líquido. Los agregados tridimensionales que estabilizaron los productos iónicos presentan el mismo comportamiento, pero a diferencia de los primeros, al hacerse más compactos durante la transferencia no rebasan los límites de acercamiento promedio en el líquido.
- Debido al hecho de que se trata de iones moleculares y la carga se encuentra distribuida entre cada uno de los átomos que los forman se encuentra que, tanto para el ion hidróxido como para el ion oxonio, existe una posición desfavorecida para la formación de puente de hidrógeno con el disolvente. Este hecho determina que el papel de moléculas adicionales en el agregado será el restituir la estructura del agua y así separar a los iones generados. Esta función está favorecida con respecto al aumento de la coordinación en torno a los iones. El efecto energético que esto tiene sobre la barrera para la disociación es pequeño.

La forma en que se dirigió esta parte del estudio permitió localizar condiciones ligadas a la hidrólisis. Aún cuando en el análisis se supuso que el proceso ocurre por una ruta en equilibrio, el hecho de que los fenómenos dinámicos en el líquido participen en la reacción, no modificaría las conclusiones acerca del efecto que las propiedades colectivas tienen en la promoción de la reacción debido a que estas son independientes del mecanismo del proceso.

En una segunda parte del trabajo se estudiaron los efectos que, por una parte los iones tendrán sobre la estructura del disolvente y por otra, la manera en que el disolvente se incorporaría al mecanismo de separación de las cargas. Esto se realizó con simulaciones numéricas de Monte Carlo empleando un potencial refinado.

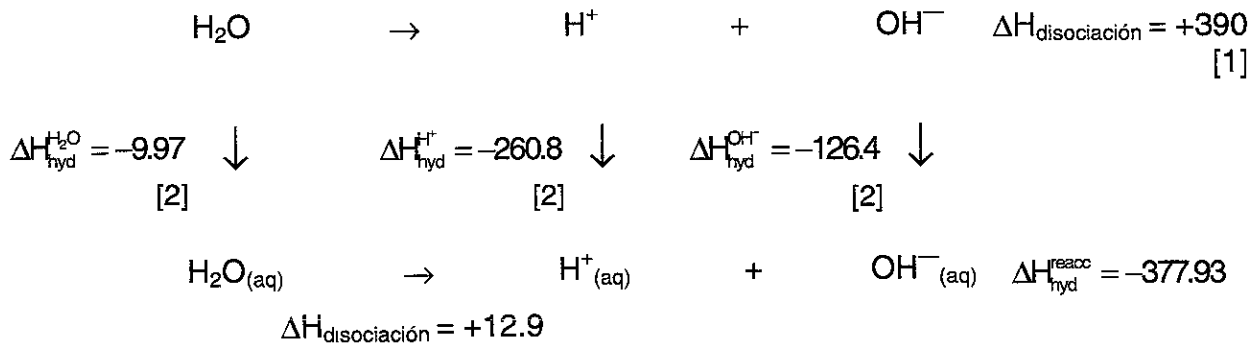
En el estudio de la hidratación de las especies iónicas aisladas, es decir en una celda sin el contraión correspondiente se observó que:

- El efecto del anión OH^- sobre la estructura del disolvente es de mayor alcance que el del catión H_3O^+ . Lo cual se observa en las diferencias entre las funciones de distribución radial de oxígenos alrededor de ambos iones.
- Ambos iones generan estructuras de hidratación claramente identificables en las funciones de distribución radial. El acuerdo entre éstas y las obtenidas por otros métodos, tanto teóricos como experimentales, en el caso que existan, es muy bueno.
- El valor de la entalpía de hidratación obtenido para el ion hidróxido está en acuerdo con el obtenido experimentalmente, el error con el que se predice en este estudio es del 7%, posiblemente debido a la consideración de moléculas de soluto y disolvente rígidas. Por su parte, el valor obtenido para el catión es aproximadamente 40% mayor que el valor obtenido experimentalmente. Las posibles fuentes del error cometido en esta predicción estarían relacionadas con una descripción incompleta de las propiedades del ion molecular ya que el modelo utilizado no es capaz de reproducir, por ejemplo, características como su movilidad en disolución.
- La existencia de una segunda capa de hidratación alrededor de los iones, se encontró que es fundamental para la estabilización de los mismos en disolución. En el caso del catión contribuye con más del 50% de la energía de hidratación total, mientras que en el caso del anión con aproximadamente el 40%.
- Una vez generados los iones en un agregado, la construcción de las segundas capas de hidratación será determinante, por una parte para la estabilización de estos y por otra, dará lugar al fenómeno de transferencia de protón.

Como se mostró en el trabajo, la reacción de hidrólisis en el líquido es un fenómeno promovido, a nivel molecular por los efectos cooperativos de tres cuerpos y a nivel macroscópico por la hidratación de las especies iónicas que se generan. La baja ocurrencia del proceso puede estar ligada a la baja probabilidad de que ocurran simultáneamente el conjunto de situaciones que se encontraron ligadas al proceso.

Al efectuar un análisis riguroso de la termoquímica conocida para esta reacción es posible poner de manifiesto las virtudes y deficiencias con que esta metodología es capaz de describir la hidrólisis.

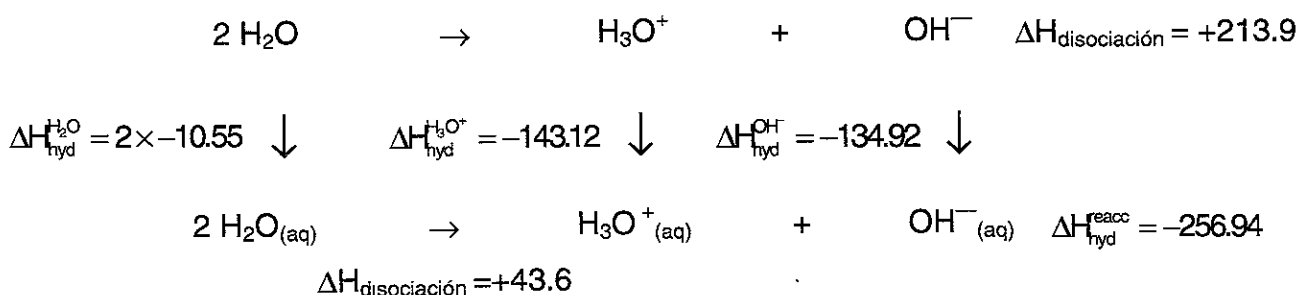
A partir de las mediciones experimentales para la reacción de disociación en fase gaseosa y la entalpías de hidratación de los productos es posible calcular, utilizando un ciclo termodinámico, la entalpía de disociación del agua en el líquido.



*todas las energías se encuentran en kcal/mol

Un ciclo como el anterior permite obtener un valor cercano al publicado [3] para la disociación en el líquido; 13.6 kcal/mol. Nótese que el valor de la barrera para la disociación en el pentámero piramidal es de 16.09 kcal/mol. Es posible que la cercanía entre estos dos valores refleje que; aún en disolución el fenómeno de hidrólisis ocurre en sistemas como el aquí estudiado.

Con los valores que se calcularon en este trabajo para la reacción en fase gaseosa (*ab initio*) y el estudio de la hidratación de cada una de las especies (Monte Carlo) es posible plantear un ciclo análogo al anterior:



*todas las energías se encuentran en kcal/mol

La diferencia entre el valor obtenido para la disociación del agua en el líquido, a partir del ciclo calculado con valores experimentales y con los valores predichos teóricamente, es del orden del error en la predicción de la entalpía de hidratación del H_3O^+ con el modelo de agua utilizado, por tal razón es de esperarse que un

modelo refinado y de molécula flexible sea capaz de disminuir considerablemente el error en esta predicción.

Uno de los propósitos que este proyecto tuvo fue el de probar la metodología existente, por una parte para el estudio de agregados moleculares y por otra para la simulación de fenómenos en disolución al estudio de una reacción química *simple*. Por supuesto que la simplicidad entendida como un sistema de moléculas pequeñas con relativamente pocos electrones, ya que el estudio reveló que la hidrólisis es un fenómeno resultado de un complejo juego entre las interacciones intermoleculares y las propiedades intramoleculares. La visión construida en torno al fenómeno permite apreciar el valor que la incorporación del detalle molecular tiene para la comprensión de fenómenos que ocurren en sistemas de muchas moléculas. El acierto en la predicción y descripción del fenómeno es debido a lo anterior. Por la misma razón, es posible detectar el origen de las discrepancias entre las predicciones de la simulación y las mediciones experimentales en las aproximaciones del modelo empleado.

La aplicación cuidadosa de las metodologías teóricas de estudio permite avanzar en la comprensión de fenómenos particularmente importantes en química.

Referencias.

[1] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.*, **17** (Suppl1), (1988).

[2] U.S. National Bureau of Standards, NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl 2, (1982).

[3] S. Yomosa y M. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn*, **29**, 1329, (1970).

Perfection is rare in the science of chemistry. Our scientific theories do not spring full-armed from the brow of the creator. They are subject to slow and gradual growth...

Instead, however, of judging it according to the standard of perfection, let us simply ask what it has accomplished, and what it may accomplish in scientific service.

G. N. Lewis (1906)

Agradecimientos

En esta época, es poco frecuente encontrar que algún reporte científico que sea fruto del trabajo de una sola persona. Afortunadamente, esta actividad profesional permite entrar en contacto con gente muy diversa con quienes tenemos varias características en común. Durante estos últimos años he tenido el privilegio de compartir el trabajo cotidiano con un grupo muy valioso. Esta tesis no estaría completa sin al menos unas líneas que me permitan expresar, aun de manera limitada, mi agradecimiento:

- Al Dr. Iván Ortega Blake quien desempeñando varias funciones durante este tiempo; tutor, jefe, maestro y amigo, me ha apoyado para llegar hasta este punto. Gracias.
- Al Dr. Alejandro Ramírez Solís, miembro de mi comité tutorial que me alentó a continuar en los momentos en que la pendiente se veía mas pronunciada. Gracias.
- Al Dr. Miguel Costas Basín, miembro de mi comité tutorial que procuró plantear las preguntas fundamentales que debíamos y podíamos responder. Gracias.
- A los Dres. Germund Höjer, Alejandro Ramírez, Vladimir Tchijov, Luis Javier Alvarez, Ma. Eugenia Costas, Carlos Amador y Marcelo Galván, jurados de esta tesis quienes enriquecieron con sus comentarios la presentación que se hace de este trabajo. Gracias.
- Al Dr. Jorge Hernández Cobos, compañero del Laboratorio de Biofísica que además de apoyarme en el uso de los programas de cómputo ha sido un colaborador muy estimulante. Gracias.
- A mis amigos; Nina Pastor, Ramón Hernández, Héctor Perales, María Luisa San Román, Humberto Saint Martin, con quienes además de compartir buenas discusiones científicas he compartido muchos otros momentos muy enriquecedores. Gracias.
- A mis compañeros en la Facultad de Ciencias, con quienes trabajar es siempre interesante. Gracias.
- A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, en particular al M. en C. Gerardo Avila García por impulsar a la Facultad de Ciencias y con ella a cada uno de nosotros. Gracias.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México, por acogerme como estudiante durante una década y convertirme así en Universitaria. Gracias.

Pero así como el trabajo científico lo considero fruto del trabajo colectivo, el llegar hasta esta etapa requireré, como persona, del apoyo de otro gran equipo:

- De Juan Carlos mi hijo, quien ha dado estructura a estos últimos cinco años y los ha llenado de motivos para vivir. Gracias.
- De Juan Antonio mi esposo, quien ha tenido una paciencia infinita y ha cuidado de nuestra familia. Gracias.
- De mis hermanos; Tuli, Polo, Pancho y Juan Pablo quienes son los adultos más interesantes y divertidos que le pueden haber tocado a uno como hermanos. Gracias.
- De mis papás, Leopoldo y Gertrudis quienes han sido mis maestros en muchos aspectos de la vida. Gracias

El trabajo de esta tesis fue desarrollado, inicialmente, en los equipos de cómputo del Laboratorio de Cuernavaca del Instituto de Física de la UNAM y posteriormente, en la Facultad de Ciencias de la UAEM y DGSCA-UNAM a través de un proyecto de Supercómputo. Agradezco a cada uno de ellos su generosa hospitalidad.

La realización de este proyecto fue apoyada económicamente con una beca SUPERA de ANUIES y a través del proyecto 3259-E del CONACYT.