

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCION
LABORATORIO DE QUIMICA COMPUTACIONAL (IVIC)



MEDICION DE PARAMETROS TERMOQUIMICOS EN COMPLEJOS DE VANADIO(V) Y
AMINOACIDOS, EMPLEANDO METODOS *ab initio*

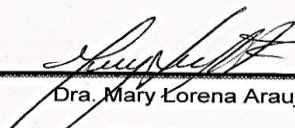
Trabajo Especial de Grado presentado ante
la ilustre Universidad Central de Venezuela
por la Br. Dorysbell Mercedes Peña
Vergara, para optar al Título de Licenciado
en Química.

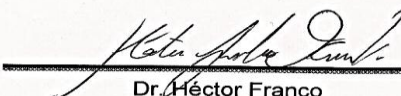
Caracas, Mayo de 2012

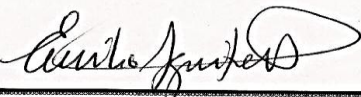
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

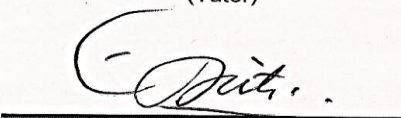
MEDICION DE PARAMETROS TERMOQUIMICOS EN COMPLEJOS DE VANADIO(V) Y AMINOACIDOS, EMPLEANDO METODOS *ab initio*

Presentado por la Br. Peña Dorysbell, C.I 14.775.202, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.


Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)


Dr. Héctor Franco
(Tutor)


Dr. Emilio Squitieri
(Jurado)

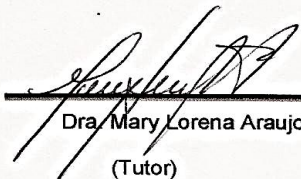

Dr. Felipe Brito
(Jurado)

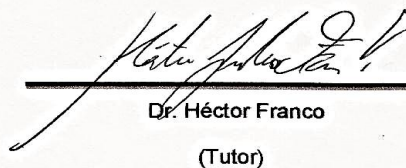
Yo, Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Hector Franco Profesor e Investigador Asistente del Grupo de Teoría de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**MEDICION DE PARAMETROS TERMOQUIMICOS EN COMPLEJOS DE VANADIO(V) Y
AMINOACIDOS, EMPLEANDO METODOS *ab initio***

Presentado por la Br. Peña Dorysbell, C.I 14.775.202 para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el laboratorio de Química Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y en la Escuela de Química de la UCV, bajo nuestra dirección. Fue revisado por nosotros y con esta fecha autorizamos su presentación.


Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)


Dr. Héctor Franco
(Tutor)

RESUMEN

Muchas de las especies formadas de vanadio han sido base de estudio para una variedad de áreas de investigación. Recientemente, en el Centro de Equilibrio en Solución de la Universidad Central de Venezuela, se estudió el sistema vanadio(V) - serina (HC) por medio de medidas de fuerzas electromotrices, *emf*(H), en KCl 3.0 M y a 25 °C, según la siguiente reacción:



Como complemento al estudio realizado, se empleó el programa de modelización molecular HyperChem, con el objeto de predecir las posibles estructuras de las especies de vanadio(V)-serina, permitiendo realizar estudios computacionales como herramienta para predecir la geometría o estructura de los posibles complejos estudiados. Esta investigación reportó las constantes de equilibrio de los complejos de vanadio(V)-serina monodentados y bidentados, así como las posibles estructuras de las especies $[HVO_2C]^+$, VO_2C , $[OHVO_2C]^-$ y HVO_2C_2 .

Continuando con la línea de investigación en cuanto al estudio de los complejos de vanadio, se presenta este trabajo especial de grado, que muestra el análisis de ciertos complejos de vanadio(V)-serina monocoordinados a través de la determinación de parámetros termoquímicos, empleando métodos *Ab initio*.

Gracias a los avances en los métodos computacionales, hoy logramos calcular ciertos parámetros termoquímicos para los complejos V(V) y serina con el empleo de la suite de programas Gaussian 03, a nivel de teoría DFT/6-311+G** empleando el funcional híbrido B3LYP y el Pseudopotencial LANL2DZ. Entre los parámetros estudiados, se

encuentra la variación de energía libre de Gibbs y las constantes de equilibrio, cuyos valores reportados, permitieron evaluar la formación de las diferentes especies estudiadas y realizar cierta comparación de los resultados obtenidos con los reportados experimentalmente.

Finalmente, la química teórica y computacional podemos utilizarla como herramienta predictiva, por lo que haciendo un análisis comparativo global de la formación de las especies monocoordinadas, se observó que aun utilizando un mecanismo de trabajo distinto al nivel empleado experimentalmente en trabajos anteriores, se obtienen resultados cuyos valores se encuentran en concordancia con los reportados. Se observó que tanto el complejo VO_2C como la especie protonada $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, son termodinámicamente favorecidas, caso contrario al observado con el hidroxocomplejo, que según las consideraciones tomadas para el desarrollo de esta investigación, la formación de esta última especie, no se ve favorecida termodinámicamente ($\Delta G > 0$).

DEDICATORIA

Infinitas gracias a Dios, al Espíritu Santo, a la Santísima Virgen y a San Miguel Arcángel ya que siempre obtuve fortaleza, razonamiento y salud para culminar esta tesis.

A mis padres José A. Peña y Dora E. Vergara de Peña, los cuales me mostraron una imagen llena de disciplina y responsabilidad, me animaron y me inculcaron valores que forman parte de mi personalidad así como el amor por la Universidad Central de Venezuela. Sus consejos fueron de mucha ayuda a la hora de resolver cualquier inconveniente que se me presentó en la elaboración de este Trabajo Especial de Grado.

A mi tío Froilán Vergara Daza, que desde el cielo siento que me protege y despeja el camino para llegar y culminar con bien cada recorrido que de mi vida y por el que siento gran afecto y aun lo llevo en mis pensamientos.

A mi hermana Doralbert E. Peña, quien en ocasiones con un gesto o una palabra, me ha brindado su apoyo dulcemente durante toda mi carrera universitaria y durante la elaboración de este Trabajo Especial de Grado.

A mi queridísima amiga Raquel Salomón, quien fue una pieza clave en mi vida y en este trabajo, que de manera desinteresada me brindo su apoyo y colaboración.

A mis amigos Jandry Velásquez, Gonzalo Fumero, Julio Perdomo, Yorley Acevedo y Antonietta Imbriano, quienes me han llenado de alegría y me han brindado su amistad, dándome su cariño que en infinitas ocasiones, fue el aliento para seguir adelante.

A todos mis compañeros de la opción tecnología y de la opción básica.

AGRADECIMIENTO

A Dios todo poderoso.

A la Universidad Central de Venezuela la cual contribuyó a mi formación personal y académica.

Al Doctor Héctor Franco (tutor), quien siempre estuvo dispuesto a enseñarme, quien de manera incondicional aportó su granito de arena durante la investigación, despertando en mi el interés por la química teórica y computacional y, el cual se convirtió en el profesor amigo que todo estudiante quisiera tener.

Al Doctor Aníbal Sierraalta (Jefe del Laboratorio de Química Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC), quien con sus ideas, aporte y conocimiento, se convirtió en el guía fundamental de este Trabajo Especial de Grado.

A los Doctores Mary Lorena Araujo (tutor), Emilio Squitieri, Juan Murgich y Felipe Brito, por sus consejos y aportes basados en sus conocimientos y gran experiencia.

A los integrantes del Laboratorio de Química Computacional del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Dr. Lenin Díaz y Lic. Paola Alejos quienes de manera desinteresada, pese a sus múltiples ocupaciones, dedicaron tiempo y esfuerzo para enseñarme a realizar los cálculos, orientarme y asesorarme durante los días que estuve presente en el laboratorio.

A los profesores de la Escuela de Química, Carlos Landaeta y José Daniel Martínez, los cuales me brindaron su colaboración, aportando una gran orientación durante la investigación que llevó a concluir satisfactoriamente este Trabajo Especial de Grado.

INDICE

	Pág.
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	10
1.1 Generalidades	10
1.1.1 Química del vanadio (V)	10
1.1.2 Importancia del vanadio	13
1.1.3 Química de los aminoácidos	15
1.2 Química de los complejos de coordinación	17
1.3 Química cuántica	19
1.4 La química teórica y computacional como herramienta.	21
1.5 Métodos de la química cuántica	22
1.5.1 Aproximación Born-Oppenheimer	25
1.5.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	25
1.5.2.1 Ventajas del DFT	26
1.5.2.2 Desventajas del DFT	27
1.6 Gaussian 03	27
1.7 Funcionales híbridos	29
1.8 Funcional híbrido B3LYP	29
1.9 Funciones bases	30
1.10 Geometría molecular	34
1.11 Cálculo de frecuencia	35
1.12 Efectos del disolvente	37
1.13 Propiedades termodinámicas	38
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	42
3. OBJETIVOS	48
4. METODOLOGIA	49
4.1 Parámetros geométricos	49
4.1.1 Optimización en el vacío	49

4.1.2 Optimización en solvente	50
4.2 Cálculo de los parámetros termoquímicos	50
5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	51
5.1 Parámetros geométricos	51
5.2. Parámetros termoquímicos	59
6. CONCLUSIONES	67
7. BIBLIOGRAFIA	69
I. APENDICE A. Termoquímica por Gaussian.	73
II. APENDICE B. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs en fase gas.	81
III. APENDICE C. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs en medio iónico.	86
IV. APENDICE D. Probables estructuras para la especie $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$	94
V. APENDICE E. Simbología	96

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. GENERALIDADES

1.1.1. Química del Vanadio (V)

El vanadio (V) es un metal gris plateado que está presente en el ambiente en los estados de oxidación 3^+ , 4^+ y 5^+ , siendo la forma más predominante la del V^{5+} . Su descubrimiento se atribuye al químico Andrés Manuel del Río (México, 1801) y Nils Gabriel Sefström (Suecia, 1831), quien lo llamó así en honor a Vanadis, diosa de la belleza, debido a que sus sales poseen hermosos colores. La abundancia del vanadio en la corteza terrestre es del orden de 0,02%. Se encuentra en 68 minerales diferentes y se extrae en Sudáfrica, Rusia y China donde existen las mayores reservas. No es posible conseguir al vanadio como elemento puro debido a que es muy reactivo frente al oxígeno, nitrógeno y carbono a las temperaturas elevadas de los procesos termometalúrgicos convencionales. El metal en presencia de oxígeno genera pentóxido de vanadio, contaminado con los óxidos inferiores. El V_2O_5 se utiliza en la fabricación de aleaciones de acero y en menor cantidad, en la fabricación de plásticos, cerámica, caucho y otros productos químicos. Se encuentra también naturalmente en los combustibles derivados del petróleo, el cual se muestra con un 80% de V_2O_5 en las cenizas de combustión del mismo. ^[1,2]

El vanadio (V^{5+}) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido (V_2O_5) en medio ácido o alcalino, ya que éste es poco soluble en agua. El V_2O_5 posee carácter fundamentalmente ácido y por ello es fácilmente soluble en bases, pero también se disuelve algo en ácidos, lo que muestra un carácter anfótero de esta especie ^[2]. En disoluciones muy diluidas, ligeramente ácidas,

predominan el ion vanadilo(V) $\text{VO}_2(\text{H}_5\text{O})_4^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3,30$, NaClO_4 0,50 M),^[3] la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 3,70$, NaClO_4 0,50 M)^[3] y el *metavanadato* VO_3^- ($pK_a = 7,7$, NaCl 0,5 M).^[4] Pero, en disoluciones más concentradas se forma una serie de *decavanadatos* de color anaranjado intenso, **figura 1a**,^[5,6] así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, **figura 1b**,^[7,8] dependiendo del *pH* y concentración total de vanadio(V^{5+}), **B**.^[9]

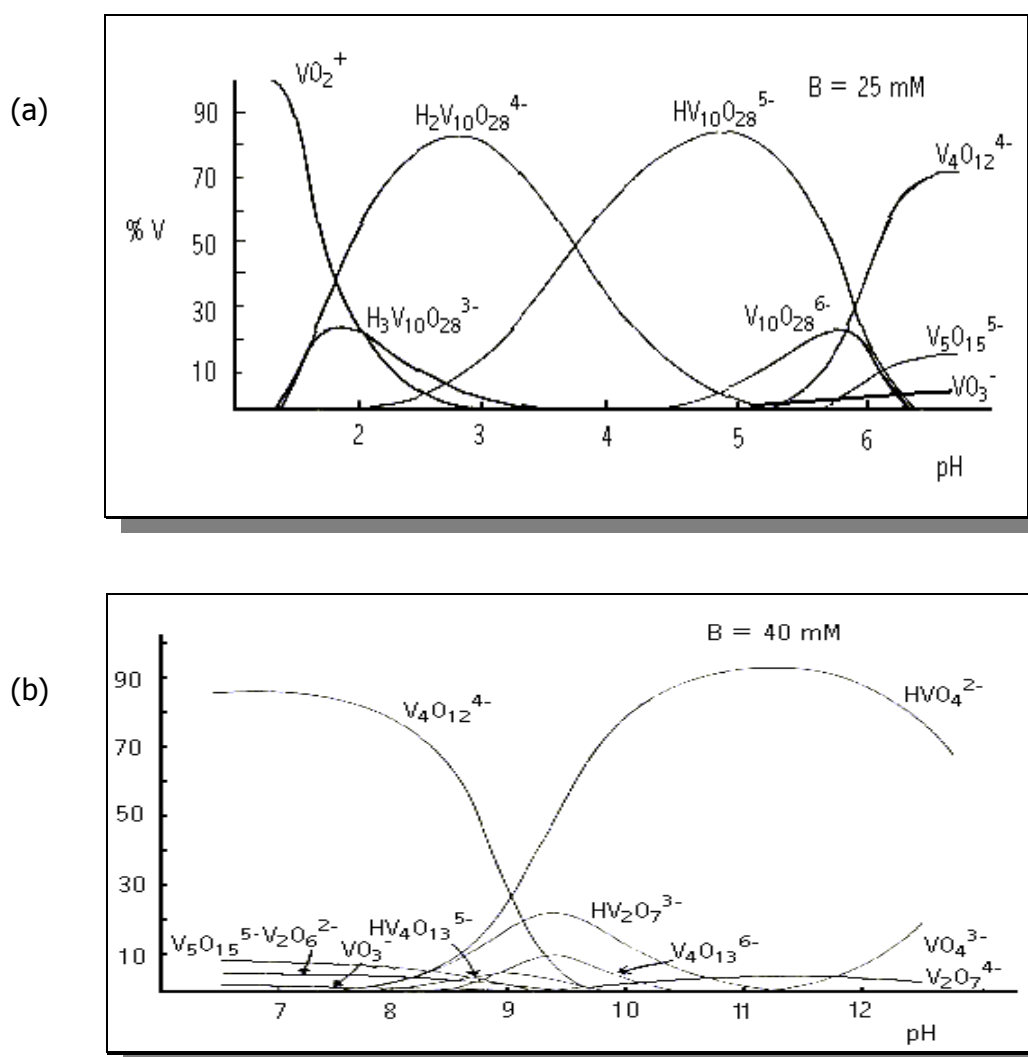


Figura 1. Diagrama de distribución de especies de los vanadatos(V) en medios ácido (a) y alcalino (b).

El pentóxido de vanadio varía desde los grandes cristales de color anaranjado rojizo a los polvos amarillos. La química estructural del vanadio pentavalente en el V_2O_5 y de los vanadatos es completamente diferente de la de los óxidos inferiores. El $V(V^{5+})$ forma orto, meta y pirovanadatos solubles. ^[10]

En el VO_2 existe un electrón t_{2g} en el átomo de vanadio y, por tanto, posibilidad de formación de enlace metálico. El pentóxido de vanadio presenta dos longitudes de enlace vanadio-oxígeno características de los enlaces $V-O-V$ y $V=O$. La geometría del átomo, va a depender del número de elementos coordinados al metal, **tabla 1**. ^[2,10]

Tabla 1: Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio. ^[2]

Estado de oxidación.	Número de coordinación.	Geometría.	Ejemplos.
V^{-I}, d^6	6	Octaedro	$[V(CO)_6]^-$
V^0, d^5	6	Octaedro	$V(CO)_6$, $V(bipi)_3$
V^I, d^4	6 7 7	Octaedro Pbc Bpp	$[V(bipi)_3]^+$ $CpV(CO)_4$ $V(CO)_2(dmpe)_2Cl$
V^{II}, d^3	6	Octaedro	$[V(OH)_6]^{2+}$ $[V(CN)_6]^{4-}$
V^{III}, d^2	3 4 5 6 7	Planar Tetraedro Bpt Octaedro Bpp	$V[N(SiMe_3)_2]_3$ $[VCl_4]^-$ $VCl_3(NMe_3)_2$ $[V(NH_3)_6]^{3+}$ $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$
V^{IV}, d^1	4 5 6 8	Tetraedro Bpt Octaedro Dodecaedro	VCl_4 $transVOCl_2(NMe_3)_2$ K_2VCl_6 $VCl_4(diars)_2$
V^V, d^0	4 5 6 7	Tetraedro Bpt Octaedro Bpp	$VOCl_3$ VF_5 VF_6^- $VO(NO_3)_3 \cdot CH_3CN$

★ Existe también complejos del ion VO_2^+ como el $Na_3VO_2(EDTA)$. ^[11]

Muchas de las especies formadas de vanadio han sido base de estudio para una variedad de áreas de investigación. La bioinorgánica estudia una gran cantidad de materiales inorgánicos que son partes integrantes de los seres vivos. Los rápidos progresos en el campo de la química bioinorgánica han girado alrededor de una clase de complejos de metales, rodeados de moléculas e iones, que abren paso a una química rica y abundante, asociada al estudio de especies conocidas como compuestos de coordinación. Esta área de estudio, conocida como *Química de complejos de coordinación* es una de las bases fundamentales para el estudio realizado en el presente trabajo. ^[10,12]

1.1.2. Importancia del vanadio

Los compuestos de vanadio (en forma de complejos de coordinación) han sido objeto de investigación como agentes que disminuyen los niveles séricos de glucosa, como antihipertensivos, anorexígenos y como antitumorales. Este elemento y sus derivados han presentado marcados efectos anticarcinogénicos tanto en tumores inducidos experimentalmente o implantados en modelos animales, como también en cultivos de células tumorales. ^[13] Estudios realizados en humanos han demostrado que las sales y los complejos de Vanadio mejoran los síntomas de la diabetes, al demostrar tener efectos biológicos notables, ya sea como un agente tóxico o farmacológico. Sin embargo, es necesario conocer más acerca de los mecanismos de acción biológica de este elemento para determinar, tanto riesgos a su exposición como sus posibles usos farmacológicos en beneficio humano. Ello permitirá aseverar la potencial utilidad de este elemento químico o de los complejos que forma, para su aplicación como agente antitumoral. ^[1,13]

La importancia del vanadio a nivel biológico ha aumentado en estos últimos años al haberse determinado la presencia de este elemento en varios tipos de vida marina y

también en formas de vida superiores. ^[14] Partiendo de los efectos biológicos que posee el vanadio, nace la motivación de estudiar ciertos complejos de vanadio que puedan ser fuente o base de estudio para posteriores investigaciones.

Si se habla de los posibles usos farmacológicos que presenta el vanadio, se observa la curiosidad en cuanto a las propiedades de formación e interacción que puedan tener sus complejos de vanadio con nuestro organismo. Existen ciertas sustancias que los seres humanos pueden sintetizar y que a su vez, se encuentran presentes en nuestra dieta alimenticia a través de la ingesta de ciertas proteínas y son conocidas como aminoácidos. Un aminoácido, **figura 2**, es una molécula orgánica que contiene un grupo carboxilo ácido débil ($-\text{COOH}$) y un grupo amino básico débil ($-\text{NH}_2$), en la misma molécula, por lo que son especies que contienen pares de electrones libres que puedan atacar cualquier centro deficiente de carga electrónica, formando de esta manera, especies complejas como las que se estudian en esta investigación. ^[15]

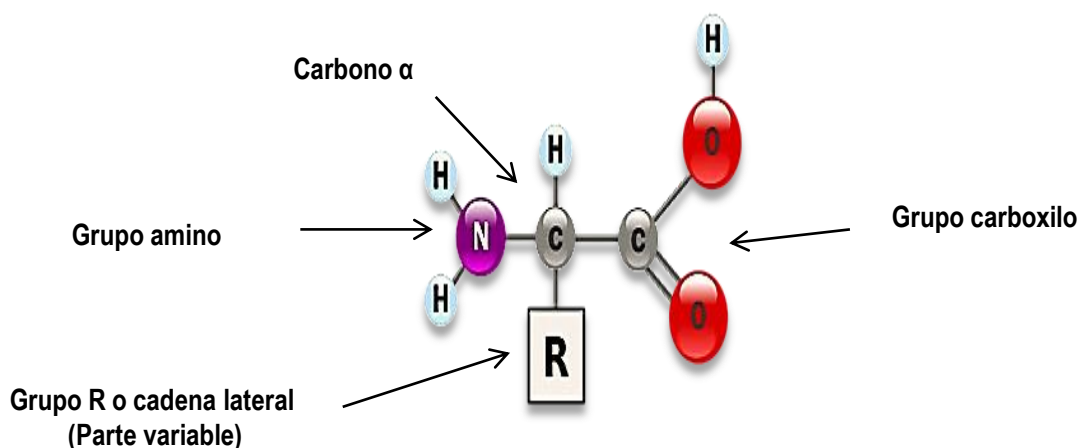


Figura 2. Estructura general de los aminoácidos.

1.1.3. Química de los aminoácidos

Los aminoácidos son sustancias cristalinas, casi siempre de sabor dulce; tienen carácter ácido como propiedad básica y actividad óptica; químicamente son ácidos carbónicos con, por lo menos, un grupo amino por molécula. Los aminoácidos son las unidades elementales constitutivas de las moléculas denominadas proteínas. Son pues, y en un muy elemental símil, los "ladrillos" con los cuales el organismo reconstituye permanentemente sus proteínas específicas consumidas por la sola acción de vivir. ^[16] Las proteínas son los compuestos nitrogenados más abundantes del organismo, y a la vez el fundamento mismo de la vida. Debido a la gran variedad de proteínas posibles y como consecuencia de su estructura, ellas cumplen funciones sumamente diversas, participando en todos los procesos biológicos y constituyendo estructuras fundamentales en los seres vivos. De este modo, actúan acelerando reacciones químicas (enzimas), transportando sustancias (como la hemoglobina en la sangre, que transporta oxígeno a los tejidos), cumpliendo funciones estructurales (como la queratina del cabello), sirviendo como reserva (albúmina de huevo), etc. ^[17]

Los aminoácidos se dividen en esenciales y no esenciales. *Los esenciales* son aquellos que no pueden ser sintetizados en el organismo, y por ende, deben incorporarse (en la dieta) mediante ingesta. Entre los cuales tenemos los siguientes: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptofano y valina. *Los no esenciales* son aquellos sintetizados en el organismo: alanina, arginina, asparragina, aspártico, cisteína, cistina, glutámico, glutamina, glicina, hidroxiprolina, prolina, serina y tirosina. ^[16]

El aminoácido da una reacción interna ácido-base para formar un ión dipolar, llamado zwitterión. A causa de las cargas iónicas resultantes, un aminoácido tiene algunas

propiedades salinas. Además, el pK_{a1} de un aminoácido del tipo HC es el del grupo COOH y el pK_{a2} , el del grupo NH_3^+ , **figura 3**.^[18]

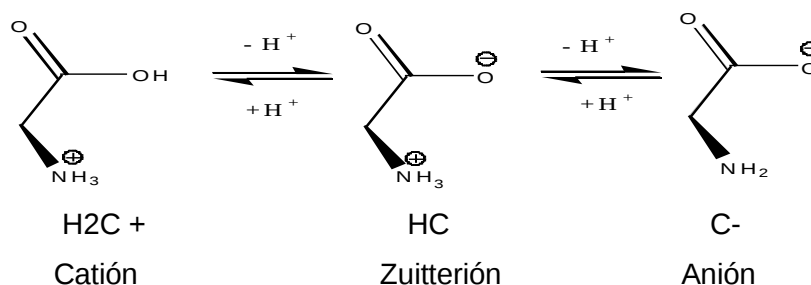


Figura 3. Equilibrios ácido-base de un aminoácido del tipo HC.

La serina, es el aminoácido quiral (s)-2-amino-3-hidroxi-propanoico, $\text{HO-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$, uno de los 20 α -aminoácidos que se encuentra en las proteínas animales, **figura 4**. Su cadena lateral contiene el grupo -OH , que no es más reactivo que el grupo hidroxilo del etanol y por tanto, no lo consideremos desde el punto de vista ácido-base.

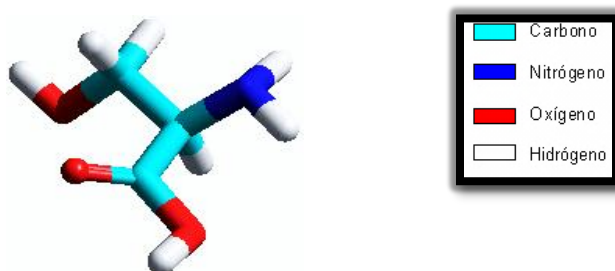


Figura 4. Estructura de la serina ($\text{HO-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)CO}_2\text{H}$).

La serina es un aminoácido no esencial cuyo esqueleto carbonado C_3 es sintetizado de manera efectiva por las células animales. Se encuentra frecuentemente en los enlaces peptídicos de las proteínas. Tiene tres carbonos con un grupo R polar sin carga (es más

hidrofílico que los aminoácidos no polares, ya que contienen grupos funcionales que forman enlaces hidrógeno con el agua) y debe su polaridad al grupo hidroxilo.

La serina, junto con otros aminoácidos, interviene en la desintoxicación del organismo, en el crecimiento de tejido muscular, en el metabolismo de las grasas y de los ácidos grasos. En cualquiera de sus formas libres o combinadas está presente en gusanos de seda y lombrices, así como también en antibióticos peptídicos en forma de residuos, como por ejemplo, las polimixinas. ^[19]

1.2. Química de los complejos de coordinación

Los compuestos de coordinación han sido un reto para el químico inorgánico. Dado que parecían poco comunes, se les llamó "*COMPLEJOS*" puesto que aparentemente contravenían las leyes convencionales de valencia comunes. En la actualidad aproximadamente el 70% del número de artículos que se publican en revistas como Journal of Inorganic Chemistry, versan sobre compuestos de coordinación. El estudio de los compuestos de coordinación lo inician Alfred Werner (Premio Nobel 1913) y Sophus Mads Jørgensen.

Los compuestos de coordinación son compuestos de metales con moléculas o grupos aniónicos, llamados ligantes. Los metales más comunes en estos compuestos son los de transición, Fe, Cu, Ni, Pt, etc. y los ligantes se caracterizan por poseer átomos con pares de electrones libres, tales como H₂O, NH₃, CN⁻, CO, Cl⁻, etilendiamina y muchos más.

Los números de coordinación de los iones metálicos se extienden en un intervalo que va de 1 (en pares iónicos como el Na⁺Cl⁻) hasta 12 en algunos óxidos mixtos. El límite inferior, 1, difícilmente se puede considerar dentro del campo de la química de

coordinación, puesto que el par iónico Na^+Cl^- generalmente no podría ser considerado como un compuesto de coordinación, sin embargo, esto es cuestión de simple conveniencia más que una distinción respecto al enlace. Un candidato más aceptable sería el ion vanadilo, VO^{+2} en el que la especie vanadio(V^{4+}) parece tener un número de coordinación uno. La existencia del ion libre VO^{+2} es muy corta, ya que fácilmente se coordina con cuatro a cinco átomos ligantes para producir especies como $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ y $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$. Lo mismo ocurre con el límite superior de 12, el cual carece de importancia ya que la definición de redes cristalinas de los sólidos, que tengan una estructura hexagonal, no permite ser tomados apropiadamente como compuestos de coordinación. [12]

Anteriormente, se hizo referencia a la importancia que presentan las especies de vanadio y resulta interesante ampliar los estudios de estos sistemas complejos. Muchos de los resultados obtenidos se han realizado a través de estudios experimentales, tal es el caso de los estudios de complejos de vanadio con diversos aminoácidos, empleando la medida de la fuerza electromotriz para posteriormente calcular ciertos parámetros termoquímicos. [20,21] Actualmente existen avances tecnológicos y métodos de cálculos que nos permiten obtener, de forma más precisa y práctica, ciertos parámetros experimentalmente.

La química teórica y computacional juega un papel de primer orden en el desarrollo de la química moderna. La investigación en esta área requiere una amplia formación en fundamentos matemáticos y físicos, en metodología mecanocuántica, en programación y en métodos estadísticos de simulación molecular por un computador. [22,23,24]

La mecánica cuántica se considera como uno de los logros trascendentales realizados por la comunidad científica mundial, la misma que ha establecido un nuevo enfoque a las futuras investigaciones y aplicaciones. La aplicación de la mecánica

cuántica a los problemas de la química constituye la *Química Cuántica* que se inclina hacia el estudio de la estructura electrónica y reactividad química. [25,26]

1.3. Química cuántica

La química cuántica es la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos. En la actualidad, la química teórica se identifica generalmente como un sinónimo de química cuántica.

El objetivo de la química cuántica (química teórica) es, a partir de las leyes de la mecánica cuántica, calcular teóricamente (sin medidas experimentales) propiedades de las moléculas: geometría, energía, cargas, etc. [27] Sus postulados expresan que los sistemas microscópicos se pueden describir mediante funciones de onda que caracterizan completamente todas las propiedades físicas del sistema. En particular hay operadores mecanocuánticos que corresponden a cada observable físico. Al aplicar estos operadores sobre la función de onda se predice la probabilidad de que el sistema tenga un valor o intervalo de valores (escalares, vectores, etc.) para el observable físico. [28]

La influencia de la química cuántica se manifiesta en todas las ramas de la química. Los fisicoquímicos utilizan la mecánica cuántica para calcular las propiedades termodinámicas de los gases, interpretar espectros moleculares, y propiedades moleculares teóricas, entre otras. Los químicos orgánicos emplean la mecánica cuántica para estimar las estabilidades relativas de las moléculas, calcular las propiedades de los intermediarios de reacción, investigar mecanismos de las reacciones químicas y analizar espectros RMN. Los químicos analíticos interpretan las frecuencias e intensidades de los espectros mediante el uso de la mecánica cuántica. Por su parte los químicos inorgánicos, emplean un método mecanocuántico aproximado para predecir y explicar las propiedades de los iones complejos de los metales de transición [29] (como en este trabajo).

En principio, modelado molecular fue el nombre dado a la aplicación de la mecánica molecular para la determinación estructural; hoy en día se incluye los métodos de la química cuántica y se le caracteriza por el uso de técnicas gráficas para representar la estructura y comportamiento de las moléculas. ^[29] En la **figura 5** se muestra un esquema de la relación existente entre la química computacional, teórica, mecánica cuántica y la química molecular.

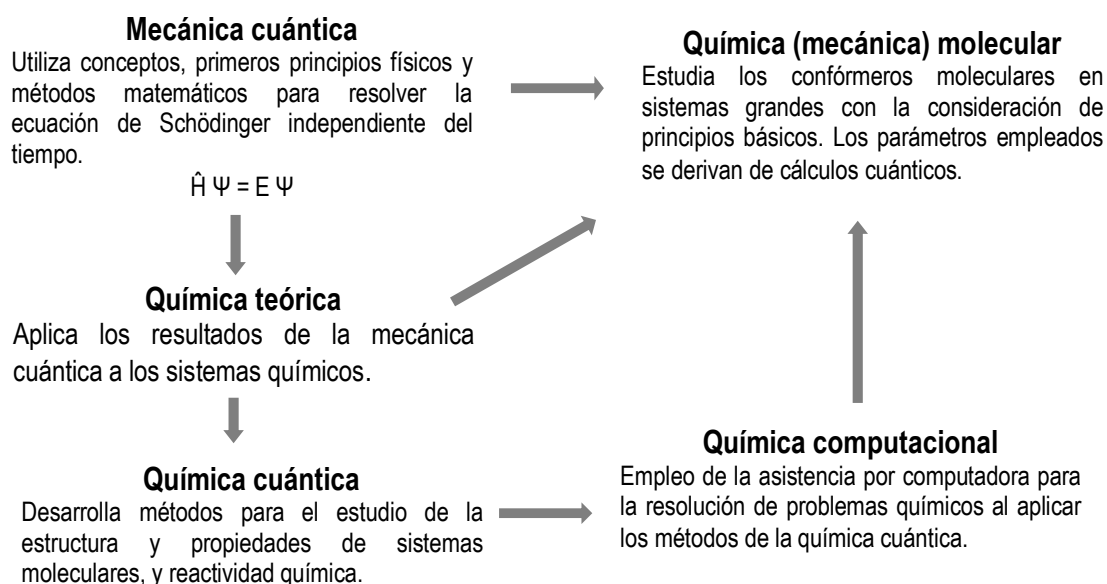


Figura 5. Correlación entre la química computacional, la teórica, la mecánica cuántica y la química molecular.

Los principales desafíos de la química computacional son, entre otros: predecir la estructura molecular, caracterizar una molécula objetivo de acuerdo con sus niveles de energía y propiedades electrónicas, verificar la estabilidad de sistemas químicos y estimar diferencias de energía en distintos estados para explicar avances de reacción y mecanismos a nivel atómico. Esta nueva manera de trabajar de los químicos tiene su fundamento en la química cuántica la cual a su vez se rige por la mecánica cuántica. ^[23]

La química computacional abarca una amplia gama de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías, la mecánica molecular y la mecánica cuántica. Los métodos que se utilizan se dividen según la clasificación mostrada en la **figura 6**. [23,24]

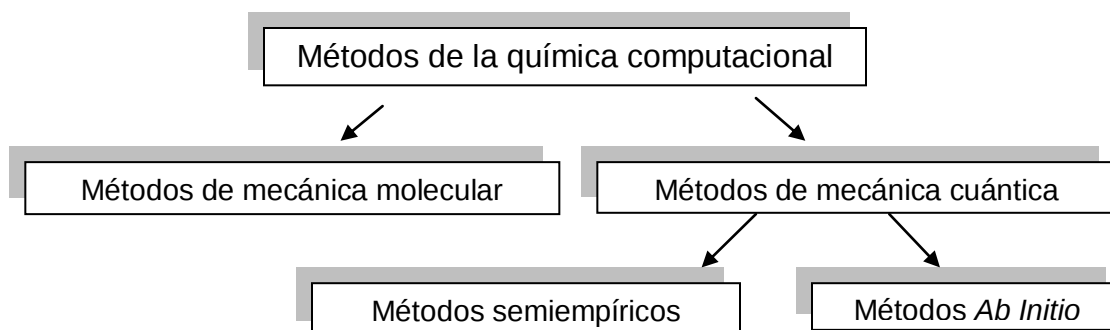


Figura 6. Clasificación de los métodos de la química computacional.

1.4. La química teórica y computacional como herramienta

La evolución de los computadores desembocó en la creación de un nuevo campo de la química dentro de la química teórica, la química computacional, en la que el computador se utiliza como una herramienta “experimental”. La química teórica y computacional podemos utilizarla como herramienta predictiva. Por ejemplo, permite “experimentar” con una sustancia, conocer muchas de sus propiedades sin necesidad de sintetizarla, de modo que se puede orientar a un investigador experimental sobre qué molécula va a tener las características que él desea, y que éste directamente sintetice y analice aquella que más le interese, ahorrándole tiempo y dinero. Así mismo, la química teórica aborda líneas de investigación pertenecientes a distintos campos de la química, como la modelización de moléculas bioactivas que pueden tener aplicaciones de tipo farmacológico, el diseño de nuevos catalizadores, el estudio de la química interestelar, la biología molecular o la electrónica molecular.

Cualquier especie química puede ser estudiada teóricamente: los cálculos sobre cationes, aniones y otros intermediarios reactivos, que presentan serias dificultades a la hora de ser estudiados experimentalmente, no plantean, en principio, mayor problema que los cálculos realizados sobre moléculas más estables. Información detallada sobre estructuras de intermediarios de reacción, estados excitados, así como sobre disposiciones moleculares hipotéticas o moléculas deformadas, únicamente puede ser obtenida a través de cálculos computacionales. [27]

A continuación se expone una breve revisión de algunos de los métodos cuánticos más empleados.

1.5. Métodos de la química cuántica

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas y del tiempo, Ψ , llamada función de onda o función de estado. La función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Dentro de una aproximación no relativista, Ψ se obtiene de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Si la función de energía potencial del sistema no depende del tiempo, entonces el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de energía constante. [27] Dichos estados estacionarios se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\{r\}, \{R\}) = E\Psi(\{r\}, \{R\}) \quad (1)$$

donde $\{r\}$ y $\{R\}$ son los conjuntos de vectores posición de los electrones y núcleos respectivamente cuando, el operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, para una molécula compuesta de k núcleos, viene dado por la expresión (2):

$$\hat{H} = -\sum_A \frac{\hbar^2}{2MA} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{B>\alpha} \frac{ZAZBe^2}{R\alpha B} - \sum_A \sum_i \frac{Z Ae^2}{riA} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{rij} \quad (2)$$

donde los subíndices en letra mayúsculas denotan núcleos y los de letra minúsculas, a electrones. El hamiltoniano molecular contiene términos de movimiento y atracción/repulsión entre las diferentes partículas. Así, se incluyen términos asociados a la energía cinética de los núcleos y de los electrones, repulsión entre los núcleos, atracción entre núcleos y electrones y repulsión entre electrones. [27] La solución de la ecuación de Schrödinger nos proporciona los niveles de energía del sistema, así como las funciones de onda de los correspondientes estados. Los primeros nos permiten calcular los correspondientes espectros (electrónicos, vibrorotacionales, etc.) y las segundas, permiten el cómputo de cualquier propiedad fisicoquímica observable, con la ayuda de los correspondientes operadores. [22]

La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse exactamente para sistemas de una partícula, por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas mayores. Las principales aproximaciones se realizan en el operador Hamiltoniano, siendo la primera de ellas, la aproximación Born-Oppenheimer que simplifica el problema separando los movimientos nuclear y electrónico, basándose en que la masa de los núcleos es miles de veces mayor que la de los electrones y se mueven, por tanto, mucho más lentamente. Así, el movimiento electrónico puede describirse en el campo creado por núcleos fijos. De esta forma, es posible plantear el hamiltoniano como suma de un término electrónico y otro nuclear, lo cual permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica y después la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. [25]

La ecuación de Schrödinger electrónica continúa siendo irresoluble de forma exacta para sistemas de más de un electrón debido a los términos de repulsión interelectrónica (2). Existen por ellos diversos métodos, caracterizados por el distinto nivel de aproximación matemática, para la resolución de la ecuación de Schrödinger. [27] Los

cuatro métodos más importantes para calcular las propiedades moleculares en química cuántica son: ab initio, semiempírico, método del funcional de la densidad y la mecánica molecular.

El método ab initio (de los primeros principios) usa el hamiltoniano molecular correcto y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. El método semiempírico utiliza un hamiltoniano más simple que el hamiltoniano molecular correcto y considera parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con resultados de cálculos ab initio. El método del funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, sino la densidad de probabilidad electrónica molecular, ρ , y calcula la energía electrónica molecular a partir de ρ . El método de mecánica molecular visualiza la molécula como un conjunto de átomos o cuerpos clásicos que se mantienen unidos por enlaces. Expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión, estiramiento y torsión de enlaces, así como otros parámetros. [29]

En principio, cualquier problema químico puede resolverse sobre papel, mediante la *Ecuación de Schrödinger*, la cual contempla ciertas ideas acerca de las características ondulatorias asociadas con el movimiento de las partículas a nivel molecular.

Las funciones de onda no tienen un significado simple. La ecuación de Schrödinger se escribe utilizando operadores, siendo ésta una de las más importantes maneras de mostrar la ecuación, ya que un *operador* representa un determinado procedimiento matemático por el que se cambia una función en otra. Un operador puede estar definido por cualquier tipo de operación matemática o combinación de ellas. [22,30] La solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, asociada al Hamiltoniano de Coulomb, predecirá la mayor parte de las propiedades, incluyendo la estructura del sistema químico estudiado.

1.5.1. Aproximación de Born- Oppenheimer

Casi todos los cálculos de funciones de onda de moléculas están basados en la separación del Hamiltoniano molecular que fue introducida por Max Born y Oppenheimer; a dicha simplificación se le conoce como aproximación Born-Oppenheimer. En dicha aproximación, los términos de energía cinética de los núcleos son omitidos del Hamiltoniano molecular y se considera al Hamiltoniano remanente como únicamente el Hamiltoniano de los electrones. El núcleo estacionario (fijo) se considera en el análisis únicamente como el generador del potencial eléctrico en el que se mueven los electrones. [29] Luego de separar los movimientos electrónico y nuclear, el tratamiento matemático indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima mediante la expresión:

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}_i, \{\mathbf{R}\}_A) = \varphi_{el}(\{\mathbf{r}\}_i; \{\mathbf{R}\}_A) \varphi_N(\{\mathbf{R}\}_A) \quad \text{si} \quad \left(\frac{me}{mA}\right)^{\frac{1}{4}} \ll 1. \quad (3)$$

donde los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones, ya que los protones y neutrones son 1800 veces más masivos que los electrones. *La aproximación Born-Oppenheimer* introduce poco error para el estado electrónico fundamental de las moléculas diatómicas. Para estados electrónicos excitados, las correcciones son mayores que para el estado fundamental, pero usualmente son todavía pequeñas si se comparan con los errores introducidos por la aproximación empleada para resolver la ecuación electrónica de Shrödinger de moléculas polielectrónicas. [29]

1.5.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La función de onda de una molécula polielectrónica contiene más información que la necesaria y no posee un significado físico directo. Esto ha incitado la búsqueda de

funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades.^[29] Es por ello que un procedimiento alternativo, conceptualmente distinto para obtener información acerca de un sistema y que permite calcular su energía incluyendo la correlación electrónica, aparece con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964,^[31]. Estos autores demostraron que la energía del estado fundamental de un sistema electrónico está únicamente definida por su densidad electrónica $\rho_0(x,y,z)$. El método del funcional de la densidad intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica de dicho estado.^[27,31]

La teoría del funcional de la densidad es aplicable a los metales, catálisis, dinámica, nanotecnología, entre otras. La clave de su progreso se debe al diseño de nuevos funcionales que contienen propiedades matemáticas correctas y descripciones físicas de intercambio y correlación. Estos funcionales son probados con datos diversos, representativos y bien validados para garantizar su máxima eficiencia.^[31,32]

1.5.2.1. Ventajas del DFT

El DFT es una teoría exacta, pero sus ecuaciones relevantes deben ser resueltas con aproximación, ya que no se conoce la forma analítica del funcional de la energía de correlación^[29]. Puede ser usada para hacer cálculos en moléculas de 100 o más átomos en menor tiempo que los métodos HF (Hartree-Fock)^[33]. Permite que se incluyan los efectos de correlación en los cálculos que consumen aproximadamente el mismo tiempo que los cálculos Hartree-Fock, que no incluyen correlación^[29].

1.5.2.2. Desventajas del DFT

La teoría de Hohenberg-Kohn-Sham ^[31] es básicamente una teoría del estado fundamental. Se han desarrollado versiones DFT KS aplicables a estados excitados, pero la teoría no ha alcanzado el punto que permita que se efectúen cálculos precisos y prácticos de estados moleculares individuales excitados. ^[28,31]

1.6. Gaussian 03

La utilización de programas computacionales nos aportan cierta practicidad a la hora de trabajar con sistemas complejos, pero el seleccionar el nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema y ser capaz de evaluar la calidad de los resultados obtenidos son dos de las tareas más complicadas dentro del trabajo de un químico teórico y/o computacional. Antes de llevar a cabo cualquier estudio, se han de tener muy presentes tanto las posibilidades como las limitaciones de los modelos y métodos a utilizar, ya que una aplicación inapropiada de los mismos puede conducir a unos resultados carentes de sentido. ^[27] Obtener resultados favorables o no, dependerá de las condiciones establecidas para los trabajos asignados al programa. Entre las condiciones que debemos evaluar se encuentra la utilización de funcionales híbridos y la selección de las funciones bases, para posteriormente calcular aquello que necesitamos obtener.

Gaussian es una potente suite de programas que ofrece técnicas sofisticadas para el modelado de la estructura electrónica. Es usado por químicos, ingenieros químicos, bioquímicos y físicos entre otros. Esta suite predice las energías, estructuras moleculares, frecuencias vibracionales, propiedades moleculares y parámetros de reacción en una amplia variedad de sistemas químicos.

Entre las ventajas que ofrece se encuentran:

- Produce modelos precisos y fiables.
- La configuración de los cálculos es simple y directa, las técnicas complejas son totalmente automatizadas.
- Los resultados de todos los tipos de cálculo, se presentan de forma gráfica sencilla mediante el empleo de Gauss view 5.
- Permite predecir e interpretar espectros, modelado de RMN, estudiar la quiralidad y la predicción de espectros ópticos, entre otras aplicaciones.
- Nueva aplicación del Modelo de Polarización Continuo (PCM) que se emplea bajo los modelos SCRF (HF y DFT), energías de Onsanger, gradientes, frecuencias, Modelo de Isodensidad PCM (I-PCM) y PCM (SCI-PCM).

Para el método DFT, ofrece los siguientes funcionales:

- Funcionales de intercambio: Slater, Xa, Becke 88, Perdew Wang-91, Barone modificados PW91, Gill 96, OPTX, TPSS, BRX, PKZB, wPBEh, PBEh
- Funcionales de Correlación: VWN, VWN5, LYP, Perdew 81, Perdew 86, Perdew Wang-91, PBE, B95, TPSS, KCIS, BRC, PKZB.
- Funcionales híbridos: B3LYP, B3P86, P3PW91, B1 y variaciones, B98, B97-1, B97-2, PBE1PBE, HSEh1PBE y variaciones, O3LYP, TPSSh, BMK, M05 y M06.

Establece los siguientes conjuntos base: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31+G(d,p), D95, D95V, SHC, LANL2DZ, cc-PV {D, T, Q, 5,6} Z, DCC -p {D, T} Z, entre otros. [34]

1.7. Funcionales híbridos

Un funcional $F[f]$, es una regla matemática que asocia un número a cada función. Por ejemplo, la integral variacional $W[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$ es un funcional de la función de variacional ϕ , y asigna un número a cada función ϕ que se comporta bien. El funcional híbrido es la mezcla del funcional de intercambio (HF) con los funcionales de intercambio y correlación del método DFT al nivel LSDA o GGA. [29, 31]

1.8. Funcional híbrido B3LYP

El funcional B3LYP o Becke3LYP, es un híbrido tipo GGA donde 3 indica ser un funcional de tres parámetros Lee-Yang-Parr, el cual fue investigado hace 16 años. [31] La E_{ci}^{B3LYP} es la siguiente:

$$E_{ci}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_i)E_i^{LSDA} + a_0E_i^{exacto} + a_iE_i^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (4)$$

donde E_i^{exacto} es conocido como funcional de intercambio, el cual se suma junto con la energía de correlación E_c para obtener la energía de intercambio y correlación E_{ci}^{B3LYP} , los valores de los parámetros son los siguientes: ($a_0 = 0,20$; $a_i = 0,72$; $a_c = 0,81$) [29,31]

A pesar de ser el funcional más popular en la química computacional, encontraron las siguientes desventajas respecto a la altura de las barreras de energía, interacciones no covalentes y química de los metales de transición. [31,35]

- Altura de las barreras de energía: B3LYP da un valor por debajo del estimado en un promedio de 4,4 Kcal/mol para una data de 76 alturas de barreras. Esto se debe al error relativo a las interacciones electrón-electrón que se presentan en los métodos DFT.
- Interacciones no covalentes: no describe las interacciones de van der Waals (dímeros de metano y de benceno) en un intervalo de $[\sim 2 - 5] \text{ \AA}$. Esta desventaja limita su aplicación para sistemas biológicos y materiales suaves en donde se usa dicho intervalo. Además presenta errores sistemáticos en la predicción de calores de formación en moléculas orgánicas y de energías de enlace en sistemas catalíticos organometálicos.
- Química de los metales de transición: no proporciona buenos resultados.

1.9. Funciones base.

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones base. Como se indicó anteriormente, los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de dichas funciones, por lo que su elección resulta fundamental. Dada la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones base (como se requeriría para obtener la solución exacta dentro del procedimiento escogido), en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones base

normalizadas. A la hora de elegir las funciones deben tenerse en cuenta dos aspectos: el tipo de funciones y su número. ^[27]

Un conjunto de funciones base (X_r) describe matemáticamente los orbitales moleculares de un sistema (θ_i). ^[34] La mayor parte de los métodos mecano-cuánticos moleculares, incluyendo el campo de reacción autoconsistente, teoría de perturbaciones o cluster acoplados, comienzan el cálculo con la elección de las funciones base como:

$$\theta_k = \sum_l C_{lk} X_l \quad (5)$$

El uso de una base es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo. Para moléculas poliatómicas, se usan los orbitales de tipo Slater (STO) centrados en cada uno de los átomos. La presencia de dos o más átomos causa dificultades en la evaluación de las integrales necesarias. Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares Boys, en 1950, ^[31] propuso usar para los orbitales atómicos funciones tipo gaussianas (GTF) en lugar de los STO.

Una gaussiana cartesiana, centrada en un átomo b se define como:

$$g_{klq} = N x_b^k y_b^l z_b^q e^{-\alpha r_b^2} \quad (6)$$

donde k, l y q son enteros no negativos, α es un exponente orbital positivo y x_b, y_b y z_b son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo b. La constante de normalización gaussiana, cartesiana es:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\alpha)^{k+l+q} k! l! q!}{(2k)!(2l)!(2q)!}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Cuando $k + l + q = 0$, la GTF se denomina gaussiana tipo s, cuando $k + l + q = 1$, gaussiana tipo p. Para representar un orbital atómico se debe usar una combinación de varias gaussianas. La evaluación de las integrales gaussianas consume menos tiempo computacional que las integrales de Slater. Esto se debe a que el producto de dos funciones gaussianas centradas en dos puntos diferentes es igual a una gaussiana simple centrada en un tercer punto.

Una base mínima consta de un STO para cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia para cada átomo. La base doble zeta (DZ), se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales (un STO simple no es una representación precisa de un OA, el uso de dos STO da mejoras sustanciales). En una base triple zeta (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales. Una base de valencia desdoblada (SV) usa dos o más STO para cada OA de valencia.

Para definir funciones base, se toma cada función base como combinación lineal normalizada de funciones gaussianas:

$$X_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (8)$$

donde g_u son las gaussianas cartesianas normalizadas, centradas en el mismo átomo y con los mismos valores i, j, k que las otras, pero diferentes α . Los coeficientes de contracción d_{ur} son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo. X_r se denomina función gaussiana tipo contraída (CGTF), y las g_u se llaman gaussianas primitivas. Cuando se usan bases gaussianas contraídas en lugar de primitivas, se reduce el número de coeficientes variacionales a determinar.

Las clasificaciones dadas para las bases STO, también se aplican a las bases CGTF, reemplazando “STO” por “CGTF” en cada definición. La serie 6-31G (definida entre H y Zn) son series de base de valencia desdoblada de CGTF. Usa seis primitivas en cada CGTF de capa interna y representa cada OA de la capa de valencia por una CGTF con tres primitivas además de una gaussiana con una primitiva. Los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción d_{ur} se determinan usando estas bases para minimizar las energías del campo de reacción autoconsistente (SCF) de átomos. Las bases polarizadas se obtienen cuando se añade un STO a las funciones de base cuyos números cuánticos son mayores que el l máximo de la capa de valencia del estado fundamental de átomo.

La base 6-31G* o 6-31G (d) (definida entre átomos de H y Zn) es una base doble zeta polarizada. Añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gaussianas, cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde Li hasta Ca, y diez funciones de polarización gaussianas, cartesianas tipo f para cada uno de los átomos desde Sc hasta Zn. Las funciones de polarización permiten que las formas del orbital atómico varíen, desplazando la densidad de carga de los núcleos al interior de las regiones de enlace de la molécula. [29]

La base 6-31 G** o 6-31G (d,p) añade a la serie 6-31G* tres funciones de polarización gaussianas tipo p para cada átomo de hidrógeno y de helio. [32]

Por su parte, la base 6-31+ G ** o 6-31+ G (d,p) añade una función difusa a la serie 6-31 G**. Mientras que la base 6-31++ G* o 6-31++G (d) añade a la serie 6-31+G* una función s altamente difusa. [29]

El presente trabajo de investigación sobre el estudio de los complejos de vanadio(V)-serina emplea los métodos de química computacional como herramienta, para calcular ciertas propiedades de los complejos a través de la optimización de la estructura

de las especies obtenidas y mediante cálculos de frecuencia para la obtención de ciertos parámetros termoquímicos.

1.10. Geometría molecular

La Superficie de Energía Potencial (PES). La geometría de una molécula no lineal con N núcleos se define mediante $3N - 6$ coordenadas nucleares independientes, y su energía electrónica E es una función de esas coordenadas. La función E da lo que se llama superficie de energía potencial (PES) de la molécula, así llamada debido a que E es la energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. [29]

Geometría de equilibrio. La geometría en equilibrio de una molécula corresponde a la disposición nuclear que minimiza E (energía electrónica molecular incluyendo la repulsión internuclear).

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\varphi_{el} = E\varphi_{el} \quad (9)$$

$$E = E_{el} + V_{NN} \quad (10)$$

donde el termino V_{NN} representa la repulsión nuclear. Los cambios en E, como los derivados de una longitud o ángulo de enlace que varían dentro de intervalos moderados, son substancialmente menores que la energía de correlación molecular. También cambios en los ángulos diedros producen cambios mucho menores que la energía de correlación. [29]

Optimización de la geometría. Existen muchos procedimientos matemáticos, sistemáticos (algoritmos) para encontrar un mínimo local de una función de varias

variables. Estos procedimientos encontrarán un mínimo local en E , en las proximidades de la geometría inicialmente supuesta. El proceso de obtención de tal mínimo se denomina optimización de la geometría o minimización de la energía. ^[29]

Gaussian utiliza la palabra clave Opt para solicitar que una optimización de la geometría se lleve a cabo. La geometría será ajustada hasta que un punto estacionario, en la superficie potencial se encuentre. Para los métodos Hartree-Fock, MP4, CEI, MP2, MP3, (SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, CASSCF, todas las DFT y los métodos semi-empíricos, el algoritmo por defecto para optimización de un mínimo local, de estados de transición y de orden superior, es el algoritmo de Berny. ^[36]

1.11. Cálculo de frecuencias

La optimización de la geometría da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular U , evaluada en un mínimo local y una búsqueda conformacional da lugar a una estimación del mínimo de energía global. Sin embargo, los núcleos de una molécula vibran en torno a sus posiciones de equilibrio y será esencial incluir la energía vibracional molecular del punto cero, E_{ZPE} , si se busca una estimación mecano-cuántica precisa de las diferencias de energía. Finalmente, el cálculo de las frecuencias vibracionales permite clasificar un punto estacionario encontrado en una PES por un método de optimización de geometría como mínimo local (todas las frecuencias de vibraciones reales). En esto, la energía molecular total E es aproximadamente la suma de las energías translacional, rotacional, vibracional y electrónica. ^[29]

Gaussian utiliza la palabra clave Freq para permitir solicitar que se realicen cálculos de constantes de fuerza y frecuencias de vibración resultante. ^[36]

La salida de un cálculo de frecuencia (Figura 7) nos proporciona información útil para la obtención de la termoquímica del sistema en estudio. Dicha información contiene estimaciones de la energía, después de varias correcciones que se han tomado en cuenta, mencionadas adelante en la sección de propiedades termodinámicas y más específicamente, en los puntos referentes a contribuciones a la energía. ^[36]

Zero-point correction=	0.107771 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.121472
Thermal correction to Enthalpy=	0.122416
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.069863
Sum of electronic and zero-point Energies=	-527.453065
Sum of electronic and thermal Energies=	-527.439364
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-527.438420
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-527.490973

Figura 7. Información de salida en un ejemplo de cálculo Gaussian de frecuencia, para la determinación de propiedades termoquímicas.

En la **figura 7**, se muestra la corrección del punto cero de la energía y las correcciones térmicas a la energía total, la entalpía y energía libre de Gibbs (todos los cuales incluyen la energía de punto cero). El análisis utiliza las expresiones estándar para un gas ideal en el conjunto canónico. Los detalles se pueden encontrar en McQuarrie ^[37] y otros textos estándares de mecánica estadística.

El análisis vibracional que se ha utilizado en el presente trabajo es válido únicamente en puntos estacionarios de la superficie de energía potencial. De ahí que los cálculos de frecuencias deban realizarse sobre estructuras optimizadas. Además, para que los resultados tengan sentido, el cálculo de frecuencias y la optimización de geometrías han de llevarse a cabo al mismo nivel de teoría y utilizando el mismo conjunto base.

1.12. Efectos del disolvente

La mayor parte de la química tiene lugar en disolución y el disolvente puede desempeñar un papel importante sobre las propiedades moleculares. En la práctica, la técnica más utilizada para calcular los efectos del disolvente es, probablemente, el empleo de un modelo de disolvente continuo. En el tratamiento mecanocuántico, la interacción entre una molécula de soluto y el continuo que la rodea se simula mediante un término de energía de interacción que se añade al hamiltoniano electrónico molecular. [27]

En la implementación mecanocuántica usual del modelo de solvatación continuo, se permite que cambien la función de onda electrónica y la densidad de probabilidad electrónica de la molécula de soluto, al pasar de la fase gaseosa a la fase condensada de la disolución, de forma que se alcance la autoconsistencia entre la distribución de carga del soluto y el campo eléctrico creado por el disolvente.

Cualquier tratamiento en el que se alcance la autoconsistencia se denomina modelo del campo de reacción autoconsistente (SCRF). Existen muchas versiones de los modelos SCRF. Las diferencias entre ellos radican en la elección del tamaño y la forma de la cavidad que contiene la molécula de soluto y en el cálculo de la energía de interacción soluto-disolvente. Un modelo que utiliza formas moleculares más realistas es el modelo del continuo polarizado de Tomasi (PCM, "Polarized Continuum Model"). El modelo PCM original ha sufrido diversas modificaciones que han dado lugar a los modelos IPCM (modelo del continuo polarizable de isodensidad), y CPCM (PCM conductor). [27] El modelo PCM, con alguna de sus modificaciones, es el que se ha seleccionado en diversos puntos de este trabajo para el cálculo de ciertas propiedades termoquímicas en medio iónico, de los sistemas estudiados.

1.13. Propiedades termodinámicas

El estudio de la termodinámica química nos llevará al conocimiento de la reactividad química, al mostrarnos cómo se relaciona la constante de equilibrio de una reacción con la constante de los reactantes y de los productos individuales. El papel de la termodinámica en la comprensión de la química puede ser ilustrado con el siguiente diagrama, **figura 8**.

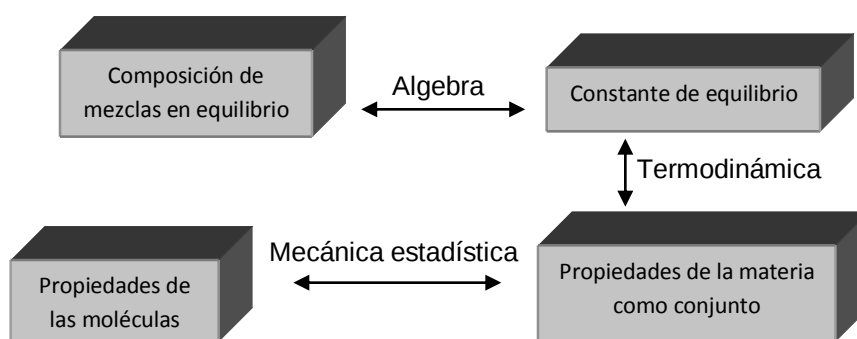


Figura 8. Diagrama de correlación entre la termodinámica y su importancia en la química.

La descripción de los sistemas termodinámicos se hace con los valores de ciertas cantidades llamadas *funciones de estado*. Una función de estado es una propiedad del sistema que tiene cierto valor definido para cada estado y es independiente de la manera en que se alcanza este estado. ^[38] Las funciones de estado tienen entonces dos propiedades muy importantes. Primero, al asignar valores a unas cuantas funciones de estado, se fijan automáticamente los valores de todas las otras. Segundo, cuando cambia el estado de un sistema, los cambios en las funciones de estado dependen solamente de los estados iniciales y finales del sistema y no de cómo se logra el cambio. La energía es una propiedad que puede estar asociada con un simple estado de equilibrio de un sistema. Por lo que entonces la energía es una función de estado. ^[38]

Existe una rama de la fisicoquímica que estudia la relación entre las reacciones químicas y los cambios de energía asociados a las mismas; esta área es la

termoquímica, la cual se enfoca en el requerimiento o liberación energética implicados en los cambios estructurales correspondientes.

La energía total de un sistema o energía interna es una función de estado que se define como la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. Es imposible medirla de manera absoluta, pero, si se puede determinar su variación o cambio.

El cambio de energía interna (ΔE) es la diferencia entre la energía interna del sistema al término de un proceso y la que tenía al principio. En una reacción química el estado inicial se refiere a los reactivos y el estado final a los productos. ^[39]

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} \quad (11)$$

o

$$\Delta E = E_{productos} - E_{reactantes} \quad (12)$$

El calor asociado con un proceso químico depende no sólo del cambio que pueda ocurrir a presión o volumen constante sino de las cantidades de sustancias consideradas, del estado físico de dichas sustancias, de la temperatura y de la presión. ^[39]

La mayoría de los procesos químicos ocurren a presión constante, normalmente la atmosférica (p). Los cambios térmicos a presión constante se expresan en términos de otra función de estado, denominada entalpía y simbolizada con la letra H. Esta función de estado es definida por la relación: ^[39]

$$H = E + PV \quad (13)$$

donde P es la presión y V el volumen del sistema.

El cambio de entalpía para una reacción se suele denominar *calor de reacción*. Es muy importante en termoquímica ya que tanto químicos como ingenieros de procesos se inclinan en pensar más en términos de ΔH que de ΔE ; aun cuando el volumen cambie de manera significativa, la diferencia en magnitud entre ΔH y ΔE es pequeña. El cambio de entalpía, ΔH para una reacción química viene dado por la diferencia entre la entalpía de los productos y la de los reactantes. ^[39]

$$\Delta H = H_{(productos)} - H_{(reactantes)} \quad (14)$$

La entropía es una medida del desorden del sistema que sí puede medirse y tabularse; se simboliza con la letra S . Es una *función de estado* cuya variación puede determinarse considerando la entropía de los estados finales e iniciales de un dado sistema termodinámico.

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial} \quad (15)$$

En una reacción química:

$$\Delta S^0 = \sum n_p \times S^0(productos) - \sum n_r \times S^0(reactantes) \quad (16)$$

La energía libre de Gibbs, en procesos a T constante se define como:

$$G = H - T \times S \quad (17)$$

por tanto:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

Al igual que el incremento entálpico el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de ΔG^0 de reactivos y productos: ^[39]

$$\Delta G^0 = \sum n_p \times G^0(\text{productos}) - \sum n_r \times G^0(\text{reactantes}) \quad (19)$$

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los datos termoquímicos de gaussian son equivalentes a las encontradas en los textos de termodinámica. Gran parte se cubre en detalles más adelante por McQuarrie y Simon (1999) en el apéndice A. ^[37] Existen contribuciones a la energía, la entropía y capacidad calorífica, como resultado de los movimientos traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicos, los cuales también son tratados en detalles posteriormente.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

En 1995, S. Khorrami y F. Gharib estudiaron el sistema vanadio(V) - serina (HC) ^[40] mediante medidas UV-Vis en NaClO₄ 1,0 M y a 25 °C en los intervalos $1.40 \leq pH \leq 2.14$, $240 \leq \lambda \leq 280$ nm, reportando únicamente la formación de la especie VO₂C ($\beta_{011} = 10^{10.1(2)}$).

Recientemente, en el CES se estudió el sistema vanadio(V) - serina (HC) por medio de medidas de fuerzas electromotrices, *emf*(H), en KCl 3,0 M y a 25 °C, según la reacción general (20), **tabla 2.** ^[41, 42]

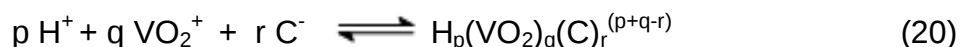


Tabla 2. Constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos del sistema H⁺ - V(V) - HC en el nivel (20), H⁺ - VO₂⁺ - C⁻ (KCl 3,0 M, 25 °C). ^[41, 42]

Especies	$\log \beta_{pqr}$							
[HVO ₂ C] ⁺	11,7(1)	12,07(5)	11,9(3)	11,1(3)	10,7 (< 11,0)	11,1(2)	10,7 (<11,2)	10,9(2)
VO ₂ C	9,65(7)	9,85(6)	9,8(1)	9,81(3)	9,52(5)	9,54(5)	9,61(8)	9,6(1)
[OHVO ₂ C] ⁻	4,7(1)	4,8(2)	4,8(1)	5,6(1)	5,61(6)	5,6(1)	5,55(5)	5,59(2)
HVO ₂ C ₂	21,0(1)	21,31(9)	21,1(2)	20,2(3)	20,42(7)	20,51(7)	20,6(1)	20,4(2)
$\sigma(\theta_c)$	0,031			0,027				
$\sigma(\theta_B)$					0,103			
$\sigma(\theta_{Bf})$						0,113		
$\sigma(\theta_{Cf})$		0,059						
$\sigma(E)/mV$							2,9	
			Promedio					Promedio
Referencias	[41]			[42]				

A continuación se presenta la **figura 9**, donde se muestran los diagramas de distribución de especies para el sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2 - \text{C}^-$, utilizando serina como ligando, a relaciones ligando:metal **R** de 1, 5 y 10, calculados a partir de los resultados dados en la **tabla 2**.

El diagrama mostrado permite observar la influencia del pH en la estabilidad y formación de los complejos. Se observa a medida que aumenta **R** disminuye la concentración del ion libre VO_2^+ . El complejo predominante es la especie neutra VO_2C , la cual aumenta de concentración al aumentar el valor de **R**. Similarmente ocurre, pero en menor cantidad, con la especie más ácida $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$. En cuanto al hidroxocomplejo $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$ se ve favorecido con el aumento de la cantidad de ligando presente en la mezcla de reacción. [42]

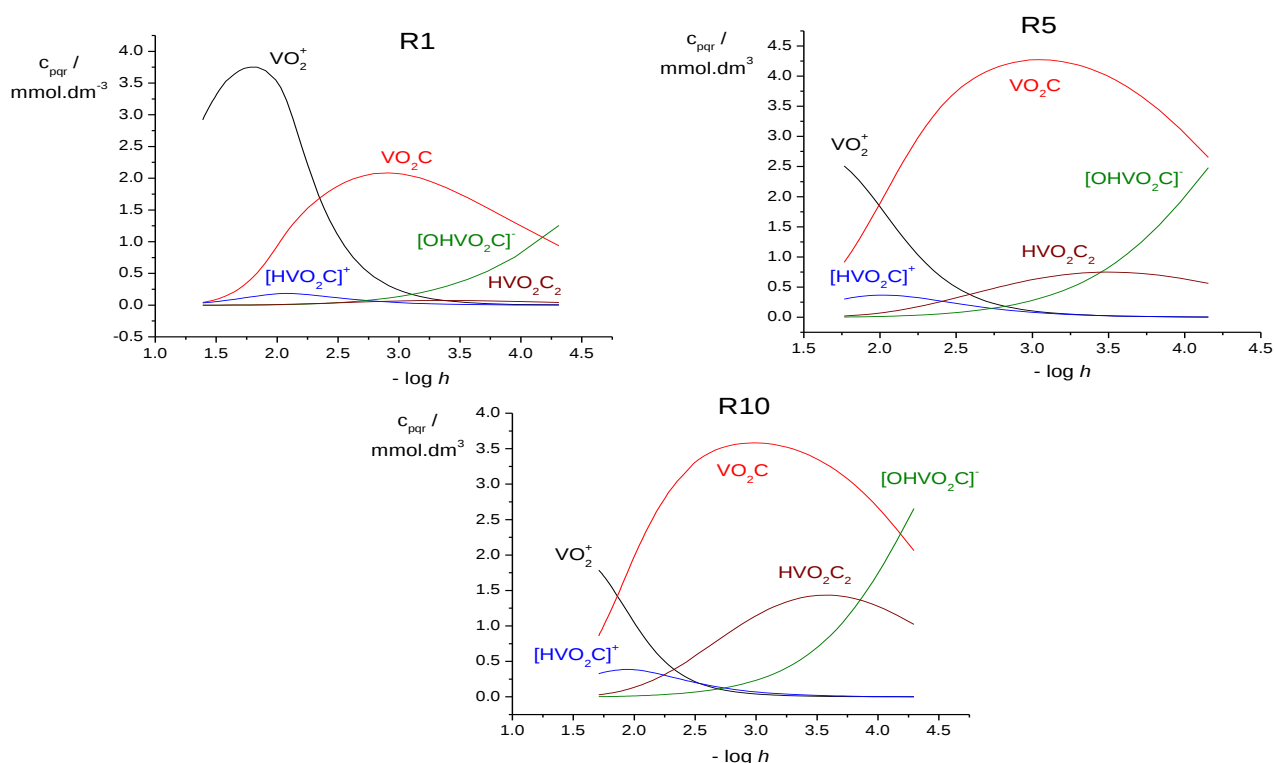


Figura 9. Diagramas de distribución de especies a diferentes relaciones ligando:metal **R** = 1, 5 y 10, para el sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2 - \text{C}^-$, (ligando HC = serina), obtenidos a partir de las constantes dadas en la **tabla 2**.

En este trabajo del sistema H^+ - V(V) – serina, se realizó un estudio computacional empleando el programa de modelización molecular HyperChem, ^[43] con el objeto de predecir las posibles estructuras de las especies formadas dadas en la tabla anterior. Las **figuras** de la **10-13** se muestran las estructuras propuestas.

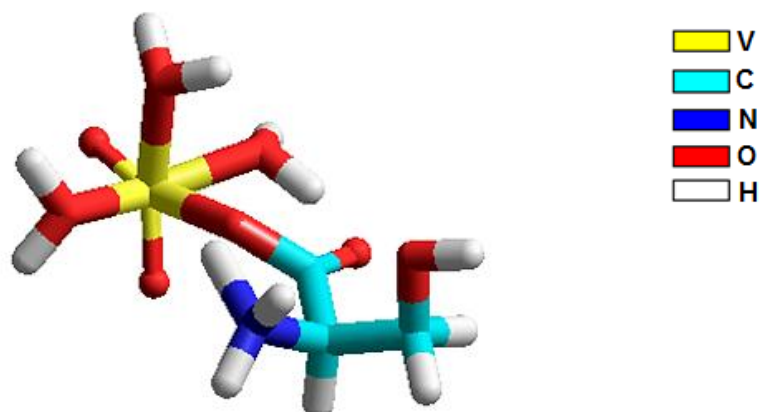


Figura 10. Estructura probable del complejo $[HVO_2C]^+$.

En la **figura 10** se propuso una estructura cuyo enlace de coordinación es a través del ion carboxilato de la serina al átomo de vanadio (V) y el protón se encuentra sobre la molécula de NH_2 de la serina.

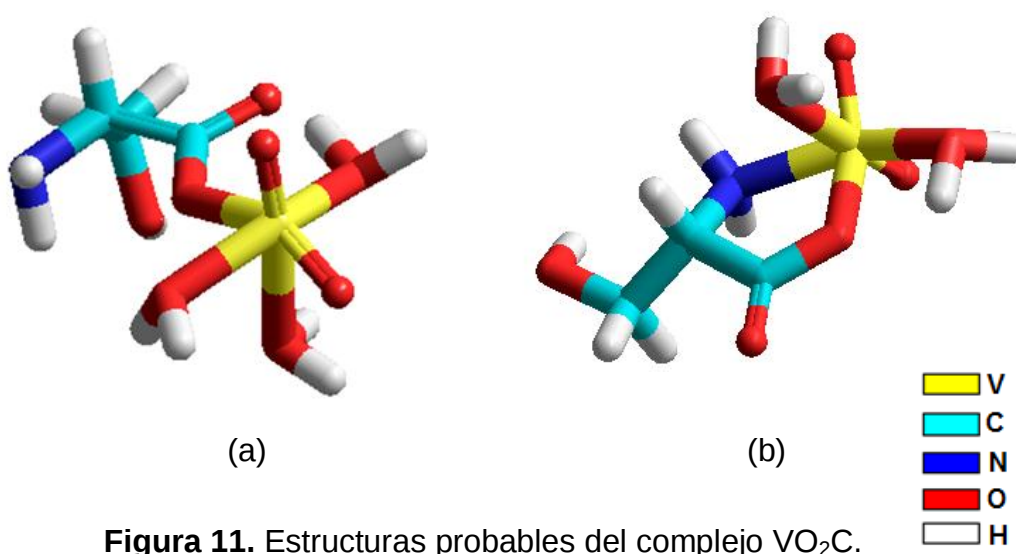


Figura 11. Estructuras probables del complejo VO_2C .

En la **figura 11**, la coordinación al átomo de vanadio (V), se propuso a través del grupo carboxílico del aminoácido serina (a) o bien formando un anillo quelato de cinco miembros entre el grupo carboxílico y el grupo amino (b).

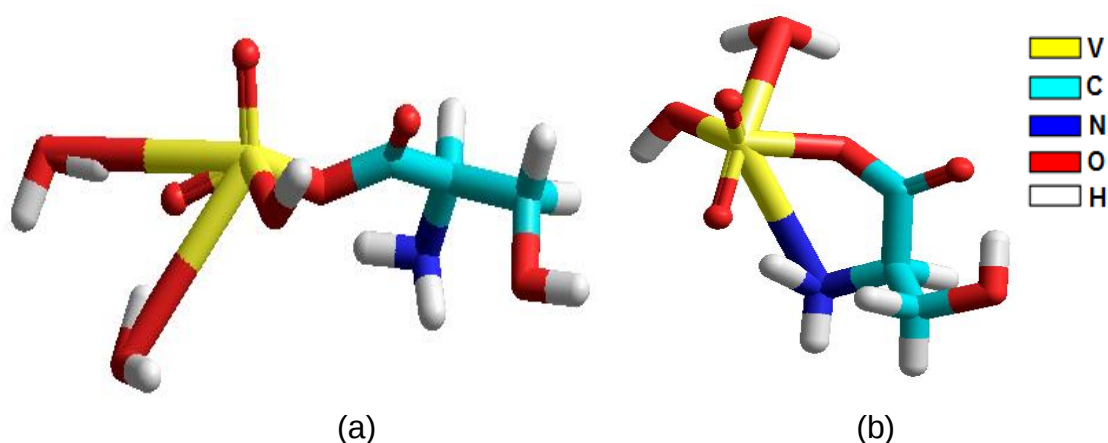


Figura 12. Estructuras probables del complejo $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$.

La hidroxoespecie $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$, mostrada en la **figura 12**, se ha supuesto sobre la formación de un enlace simple $\text{COO}^- - \text{V(V)}$ (a) o bien una estructura quelatada de cinco miembros (b).

Finalmente, se propuso para el complejo OHVO_2C_2 una unión solo por el grupo carboxílico y otra sobre la formación de un anillo quelato donde están involucradas dos moléculas de serina, **figura 13**.

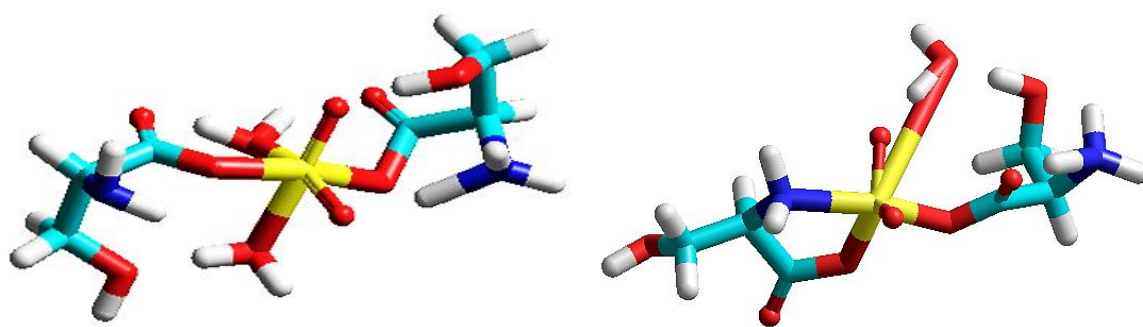


Figura 13. Estructura probable del complejo OHVO_2C_2 .

En la **tabla 3** se muestran los valores de la energía total E_T calculados por HyperChem75 (*ab initio*, STO-3G) (col. 2), +MM (AMBER, periodic box) (col. 3), ^[43,44] como también los valores de la energía libre ΔG_{Pqr} , calculados a partir de las constantes de equilibrio β_{Pqr} experimentales de la tabla 2 ($\Delta G_{Pqr} = -1.3642 \cdot \log \beta_{Pqr}$) (col. 4).

Tabla 3. Valores de la energía total E_T , según cálculos HyperChem75 (*ab initio*, STO-3G), +MM (AMBER, *periodic box*) y de la energía libre ΔG_{Pqr} , calculados a partir de las constantes de equilibrio β_{Pqr} de la tabla 2 ($\Delta G_{Pqr} = -1.3642 \times \log \beta_{Pqr}$) (col. 4). ^[41,43]

Especies	E_T a.u.	Energía	ΔG_{Pqr} kcal / mol
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ (c)	-1697,65	-3200,03	-16,2(3)
VO_2C (c)	-1697,16	-3125,51	
VO_2C (q)	-1622,14	-3152,54	-13,4(1)
$[\text{OHVOC}]^-$ (c)	-1696,49	-315,84	
OHVO_2C (q)	-1621,50	-3207,89	-6,5(1)
HVO_2C_2 (2c)	-2013,74	-3110,49	
HVO_2C_2 (1c,1q)	-1938,73	-3072,45	-28,8(2)
H_2C^+	-391,97		
HC	-391,53		
HC^+	-391,53		
C^-	-390,79	-3348,37	
H_3O^+	-75,33	-3423,15	
H_2O	-74,07		
VO_2^+	-1381,06	-3106,65	
Método	Ab initio, STO-3G	+MM, AMBER <i>Periodic box</i> 18.7x18.7x18.7 Å ³ 216 H ₂ O ^[43,44]	[41]

Las estructuras se construyeron con una molécula de serina coordinada al centro metálico VO_2^+ como ligando *monodentado* (c) ó bidentado (q).

Se observa que en el vacío, según los valores de E_T (col. 2), las estructuras *monodentadas* (c) son más estables que las *bidentadas* (q).

Por otra parte, las estructuras con ligando *bidentado* (q) parecen ser más estables que las correspondientes formas con ligando *monodentado* (c), en buen acuerdo con lo predicho por la teoría del *efecto quelato*.

3. OBJETIVOS

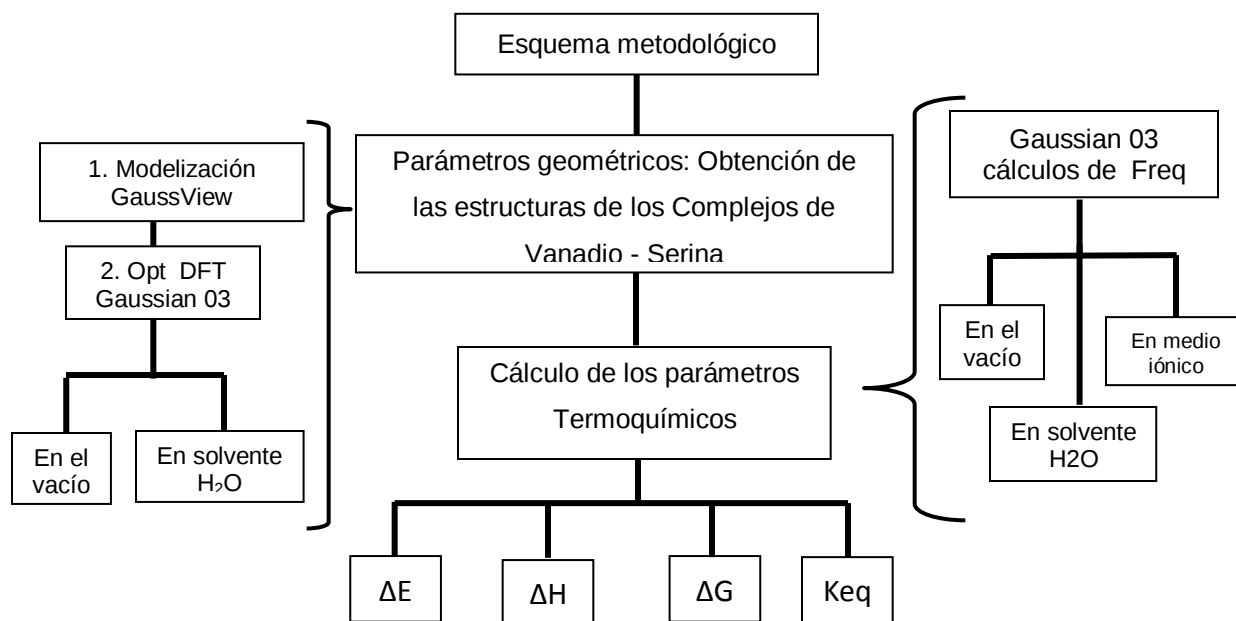
Objetivo general

Caracterizar complejos de vanadio mediante modelaje molecular, basado en cálculos DFT, de la densidad electrónica; con la determinación de ciertos parámetros estructurales y termodinámicos, bajo condiciones típicas en solución electrolítica.

Objetivos específicos

- 3.1. Construir y optimizar modelos moleculares, al emplear el conjunto comercial de programas "Gaussian" (versión 03 M) (www.gaussian.com), mediante el método DFT/B3LYP, para obtener el estado electrónico fundamental de las posibles estructuras de ciertos complejos de vanadio(V)-serina.
- 3.2. Realizar cálculos de frecuencias en fase gas y en medio iónico, para la determinación de las propiedades termoquímicas de los complejos de Vanadio(V)-Serina, al emplear el método DFT/B3LYP.
- 3.3. Determinar las constantes de equilibrio, en medio iónico, para dichos complejos de Vanadio(V)-Serina, a partir de los resultados obtenidos de cálculos de frecuencias, según el método DFT/B3LYP.

4. METODOLOGÍA



Se calculan parámetros termoquímicos para los complejos V(V) - serina con el empleo de la suite de programas Gaussian 03, al nivel de teoría DFT/6-311+G** empleando el funcional híbrido B3LYP y el Pseudopotencial LANL2DZ para elementos pesados, como por ejemplo el V(V).

4.1. Parámetros geométricos

4.1.1. Optimización en el vacío

Se modelaron los complejos de vanadio con el programa GaussView, se optimizaron en el vacío mediante el método DFT, a fin de hallar la mejor estructura probable de los complejos en fase gaseosa. En estos y en todos los cálculos, se aplicó el

criterio de convergencia de 10^{-5} , es decir, el cálculo se detiene cuando la diferencia entre dos interacciones es igual o menos que 10^{-5} Hartree.

4.1.2. Optimización en disolvente

Una vez realizada la optimización y encontrada la geometría del estado fundamental de las estructuras obtenidas en fase gaseosa, se re-optimizó cada complejo en disolvente utilizando el método de Campo de Reacción Autoconsciente (SCRF) y el modelo del medio Continuo Polarizable (IPCM). La identificación del medio disolvente, se realizó con su constante dieléctrica: 81 para el agua y 55 para una solución 3 M de KCl. [45]

4.2. Cálculo de los parámetros termoquímicos

Una vez optimizada la geometría de las estructuras tanto en fase gaseosa como en disolvente, se realizaron cálculos de frecuencia (Freq) en ambos medios mediante el método DFT/B3LYP para fase gaseosa y DFT/B3LYP, (SCRF), (PCM) para disolvente, a fin de obtener la termoquímica de cada una de las especies. Para los cálculos de frecuencia en medio iónico, se parte de la estructura optimizada en fase gas o en solvente y se procede a realizar los cálculos de frecuencia en dicho medio empleando el método (SCRF) y el modelo IPCM en agua, tomando la constante dieléctrica del KCl 3 M en solución acuosa (KCl 3M ($\epsilon=55$)). [45]

5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

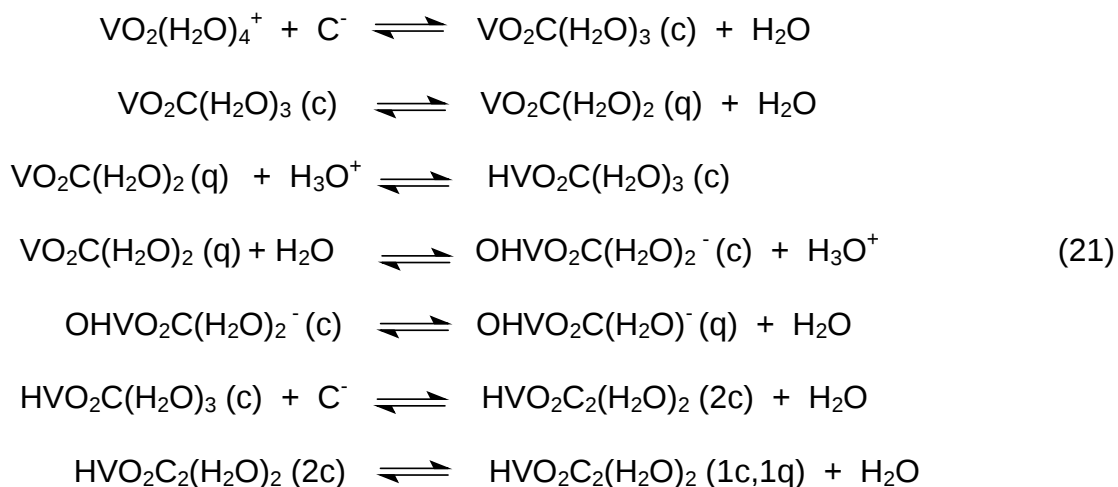
5.1. Parámetros geométricos

La importancia de realizar una optimización de geometría molecular, persigue la obtención de resultados que permitan simular un comportamiento que esté muy cercano a la realidad. El planteamiento de varias estructuras probables para ciertos complejos de V(V)-serina permitió obtener, a través de la optimización de geometría en dichos complejos, la estructura final optimizada después de una serie de pasos hasta la convergencia. Estudios anteriores, mostraron las posibles estructuras de las especies $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, VO_2C , $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$ y HVO_2C_2 , (**figuras 10-13**) calculadas mediante el programa de modelaje molecular HyperChem. ^[43]

El presente estudio se orientó únicamente hacia las posibles estructuras de los complejos monocoordinados ($[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, VO_2C , $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$), para lograr la comparación con resultados obtenidos mediante otro método. Se empleó el programa Gaussian 03, mediante el método DFT/6-311+G**, el funcional híbrido B3LYP y el pseudopotencial LANL2DZ para elementos pesados, a fin de comparar con datos obtenidos con HyperChem. Realizar una comparación entre métodos, no es el enfoque de esta investigación, pero gracias a los primeros cálculos que se han realizado en estudios anteriores, se aprovecha la oportunidad de realizar un análisis comparativo en cuanto a las estructuras obtenidas.

Para el cálculo de los parámetros termoquímicos de las especies involucradas en los equilibrios presentes en el esquema de reacciones (21), al tomar únicamente las reacciones de formación de los complejos monocoordinados, se partió de las estructuras optimizadas. Se modelaron los complejos de vanadio con el programa GaussView. Posteriormente, se optimizaron tanto en el vacío, como en disolvente utilizando el método

de Campo de Reacción Autoconsistente (SCRF) y el modelo del medio Continuo Polarizable (IPCM), a fin de hallar la mejor estructura probable de los complejos.



c = especie monocoordinada q = especie quelatada

A continuación se muestran las estructuras obtenidas de los complejos monocoordinados (VO_2C , $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$), **figuras 14-17**, con sus respectivos parámetros geométricos, calculados al emplear el nivel de teoría DFT (**tablas 4-8**).

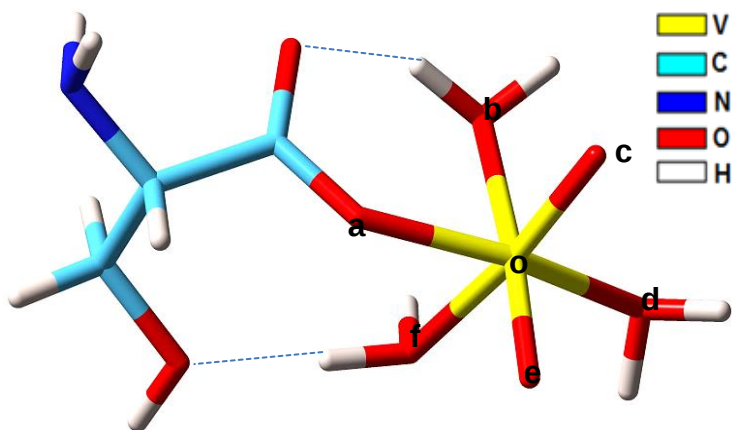


Figura 14. Estructura probable del complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ (c,oct)

Tabla 4. Parámetros geométricos obtenidos para el complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ (c,oct)

Fase Gas					Medio iónico (KCl 3 M)						
Ángulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)			Ángulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)				
a, o, b	84,8	V = O		V – O		a, o, b	86,2	V = O		V – O	
b, o, c	86,4	o – c	1,6	o – a	1,9	b, o, c	87,4	o – c	1,6	o – a	1,9
b, o, d	77,4					b, o, d	77,2				
a, o, e	101,3			o – b	2,4	a, o, e	97,2			o – b	2,4
a, o, f	82,3					a, o, f	80,7				
e, o, d	90,7	o – e	1,6	o – d	2,1	e, o, d	94,3	o – e	1,6	o – d	2,1
e, o, c	107,0					e, o, c	105,9				
e, o, f	95,4			o – f	2,3	e, o, f	94,2			o – f	2,3
c, o, d	91,0					c, o, d	87,4				
d, o, f	72,4					d, o, f	76,1				

En la **figura 14**, se muestra la estructura obtenida suponiendo la formación del complejo VO_2C (c) sin quelatar. Se observa que puede haber una posible interacción tipo puente de hidrógeno (líneas punteadas) intramolecular.

En la **tabla 4** se muestran los valores de los ángulos y distancia de enlace en fase gas y en medio iónico para el complejo VO_2C (c). Se observa que el complejo presenta ángulos de enlace aproximados a los ángulos característicos de una geometría octaédrica, por lo que se infiere que la geometría de esta especie es de un octaedro distorsionado (valores de ángulos de enlace **col.2** y **col.8, tabla 4**).

En la **figura 15** se muestra, las estructuras propuestas para el complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$.

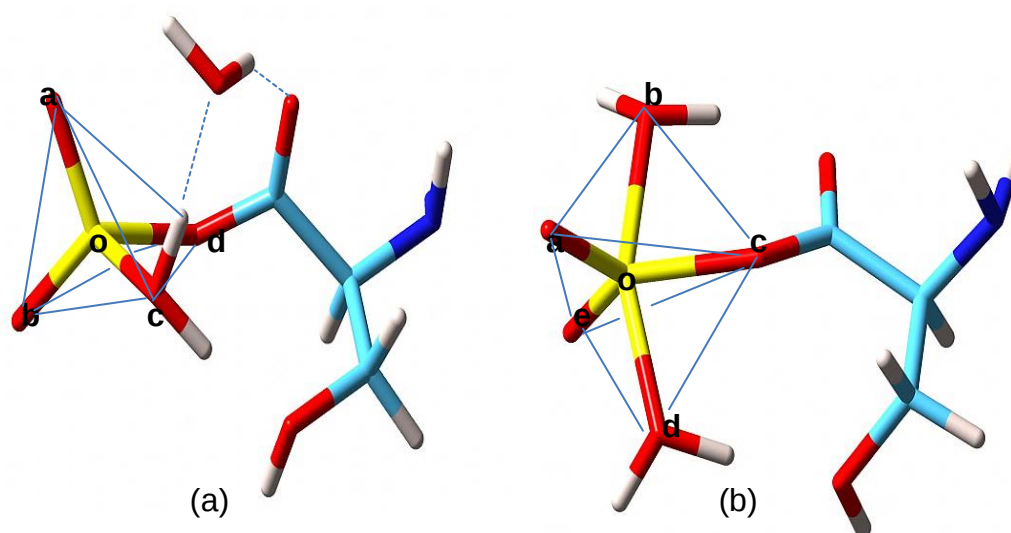


Figura 15. Estructura probable de los complejos a) $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ (c,t) y b) $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ (c,bpt).

El caso (a) es la especie $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ donde una molécula de agua se encuentra interactuando con otra molécula de agua, unida al centro metálico y el grupo carboxilo, a través de una interacción tipo puente de hidrógeno (línea punteada). Se genera una estructura con geometría tetragonal. Dicha especie se identifica como complejo **$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ (c,t).**

En la **tabla 5** se reportan los ángulos y distancias de enlace para el complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ (c,t).

Tabla 5. Parámetros geométricos obtenidos para el complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ (c,t) (figura 15 a).

Fase Gas						Medio iónico (KCl 3 M)					
Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)				Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)			
a, o, b	110,6	V = O		V – O		a, o, b	110,6	V = O		V – O	
b, o, c	114,4	o – a	1,6	o – c	2,0	b, o, c	114,4	o – a	1,6	o – c	2,0
b, o, d	111,4					b, o, d	111,4				
a, o, c	106,2	o – b	1,6	o – d	1,9	a, o, c	106,2	o – b	1,6	o – d	1,9
c, o, d	96,0					c, o, d	96,0				

Para el complejo de la **figura 15 b**, se ha supuesto que esa molécula de agua que antes tenía una interacción intermolecular (**figura 15 a**), ahora se encuentra directamente enlazada al centro metálico; se genera una estructura con geometría bipirámide trigonal, la cual se identifica como el complejo **VO_2C (c,bpt)**. La **tabla 6** muestra los parámetros geométricos calculados para esta especie.

Tabla 6. Parámetros geométricos obtenidos para el complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ (c, bpt) (**figura 15 b**).

Fase Gas						Medio iónico (KCl 3 M)					
Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)				Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)			
a, o, b	93,9	V = O		V – O		a, o, b	98,4	V = O		V – O	
b, o, c	81,1	o – a	1,6	o – b	2,1	b, o, c	77,9	o - a	1,6	o – b	2,1
a, o, d	93,5					a, o, d	97,8				
a, o, e	109,6			o – e	1,6	o – c	2,0			a, o, e	109,5
a, o, c	126,9	a, o, c	121,7					a, o, c	121,7		
e, o, d	98,3	e, o, d	93,8			e, o, d	93,8				
e, o, c	123,3	e, o, c	128,8			e, o, c	128,8				
e. o. b	100,2					e. o. b	95,4				

Para la optimización de la estructura del complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$, hay que mencionar, que se propuso la especie quelatada propuesta por Sánchez ^[41] y no se obtuvo dicha especie. En su lugar se obtuvieron las dadas en **figuras 15a y 15b**.

A continuación se presentan las estructuras probables obtenidas para el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$.

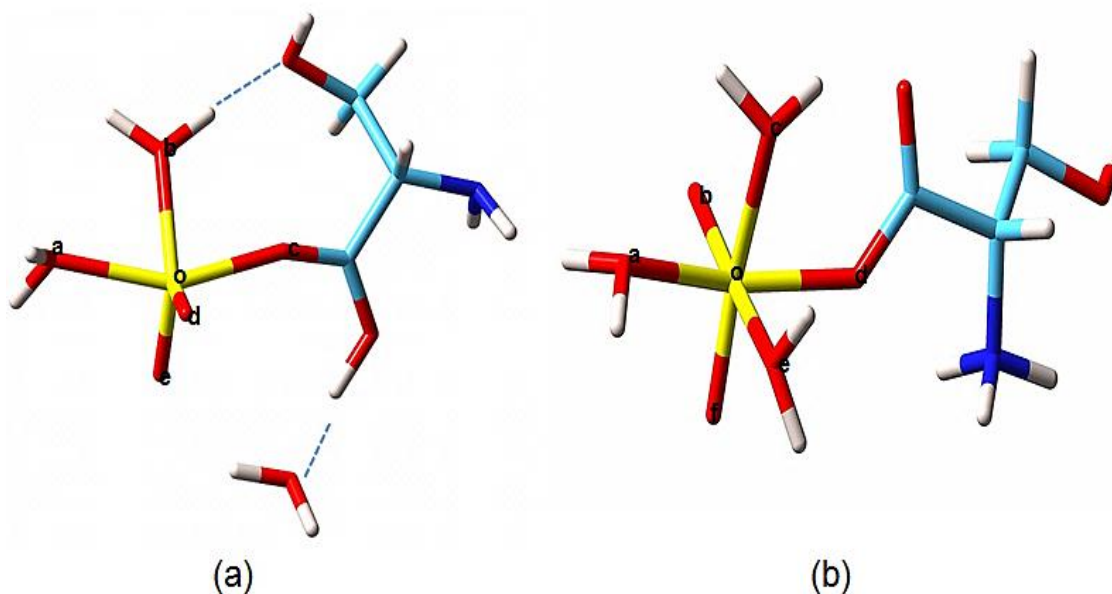


Figura 16. Estructura probable de los complejos a) $[\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (c, bpt, O^+) y b) $[\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (c, oct, NH_3^+)

En la **figura 16**, se obtuvieron las probables estructuras del complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$. El caso (a) se planteó inicialmente una estructura protonada en una de las moléculas de agua unidas al centro metálico. Posteriormente a la optimización se obtuvo la especie $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, donde se observó un protón sobre el oxígeno del grupo carboxilo y se establece una interacción tipo puente de hidrógeno (línea punteada) entre una molécula de agua y esta especie protonada. La geometría que presenta dicha estructura es bipirámide trigonal.

En la **tabla 7**, se muestran los parámetros geométricos calculados empleando en nivel de teoría DFT.

Tabla 7. Parámetros geométricos obtenidos para el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (c, bpt, O^+) (figura 16 a).

Fase Gas						Medio iónico (KCl 3 M)					
Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)				Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)			
a, o, b	76,6	V = O		V – O		a, o, b	77,4	V = O		V – O	
b, o, c	79,3	o – d	1,6	o – a	2,2	b, o, c	78,0	o - d	1,6	o – a	2,1
a, o, d	92,1			o – b	2,1	a, o, d	94,8			o – b	2,1
a, o, e	91,5					a, o, e	93,8				
a, o, c	155,9	o – e	1,6	o – b	2,1	a, o, c	155,4	o - e	1,6	o – b	2,1
e, o, d	108,9					e, o, d	108,8				
e, o, c	102,9					e, o, c	101,4				
e. o. b	124,4					e. o. b	124,6				

Para el caso (b), la especie $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ es aquella donde se propuso un protón sobre el grupo amino del ligando. La geometría que presenta esta estructura es bipirámide trigonal.

En la **tabla 8** se muestran los valores de ciertos parámetros geométricos calculados bajo el nivel de teoría empleado en esta investigación.

Tabla 8. Parámetros geométricos obtenidos para el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (c, oct, NH_3^+) (figura 16 b).

Fase Gas					Medio iónico (KCl 3 M)						
Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)				Angulo de enlace (grado sexagesimal)		Distancias de enlace (Angstroms)			
a, o, b	90,9	V = O		V – O		a, o, b	91,8	V = O		V – O	
b, o, c	95,9	o – b	1,6	o – a	2,1	b, o, c	92,4	o - b	1,6	o – a	2,1
b, o, d	99,3					b, o, d	100,5				
a, o, e	73,3			o – c	2,3	a, o, e	75,8			o – c	2,3
a, o, f	97,5					a, o, f	97,0				
e, o, d	92,5	o – f	1,6	o – d	2,0	e, o, d	87,5	o - f	1,6	o – d	2,0
e, o, c	69,8					e, o, c	72,2				
e, o, f	87,0			o – e	2,3	e, o, f	88,5			o – e	2,3
c, o, d	82,8					c, o, d	83,6				
d, o, f	96,6					d, o, f	97,7				

En el **apéndice D** se muestra otra propuesta para justificar esta especie $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, donde el protón está situado sobre uno de los oxígenos del grupo vanadilo (V). De estas

tres propuestas la que se considera como estructura en estado fundamental bajo las condiciones empleadas en esta investigación, es la estructura mostrada en la figura **16b**.

El criterio utilizado para seleccionar la estructura del estado fundamental fue aquél en donde el valor de energía, producto de la optimización de la misma, fuese el más negativo. Dicha energía es la que arroja el cálculo cuando se ha alcanzado la convergencia al nivel de teoría empleado. Aquella estructura que reportó la menor energía (**apéndice D**), fue la que se tomó como representativa del estado fundamental, por lo que los cálculos tabulados en las **tablas 9 y 12**, están en función de la estructura de mínima energía.

En el caso de la **figura 17** se obtuvo la estructura probable del hidroxocomplejo $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$. En esta oportunidad se supuso la pérdida de un protón de una de las moléculas de agua unidas al centro metálico.

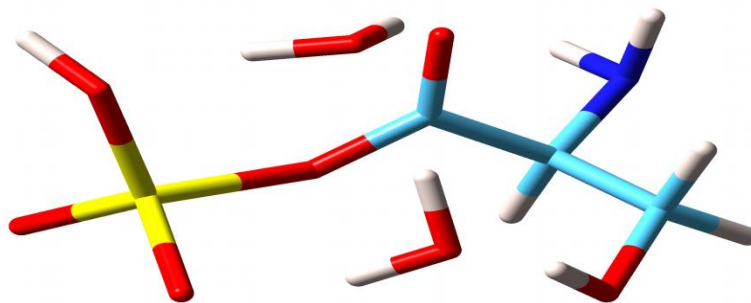


Figura 17. Estructura probable del complejo $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$

5.2. Parámetros termoquímicos

A continuación en la **tabla 9** se resumen los valores de energía libre calculados empleando la suite de programas Gaussian 03 y los obtenidos a partir de datos experimentales ($\Delta G_{Pqr} = -1,3642 \times \log \beta_{Pqr}$) de la tabla 3, para todas las especies antes propuestas, **sección 5.1**.

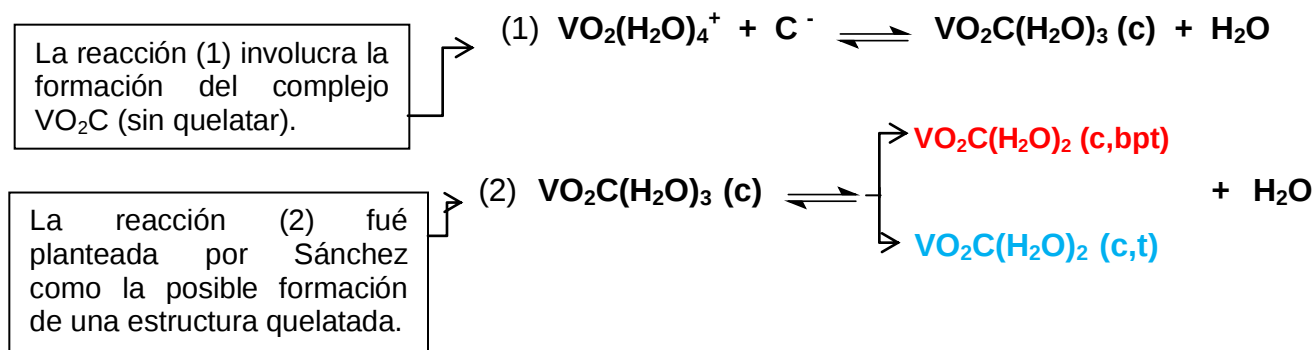
La formación de cada complejo propuesto fue calculada empleando ciertos parámetros termoquímicos, obtenidos de la información proveniente de los cálculos de frecuencia en fase gas, en fase condensada (disolvente H₂O) y suponiendo en medio iónico KCl 3,0 M, así como la estimación de la constante de equilibrio de la formación de cada uno de las especies. En los **apéndices B-C**, se muestran los valores del punto zero, energía interna, entropía y energía libre de Gibbs, para cada especie en fase gas y en medio iónico KCl 3 M, necesarios para el cálculo de las constantes de equilibrio reportadas en la **tabla 12**.

En la **tabla 9** se reportan los valores de energía libre (ΔG_{Pqr} kcal/mol), obtenidos para el estudio de la formación de los complejos monocoordinados planteados para el desarrollo de esta investigación y se comparan con los reportados por Sánchez ^[41] y Martínez ^[42].

Tabla 9. Valores de energía libre calculados empleando la suite de programas Gaussian 03 y los obtenidos a partir de datos experimentales de la tabla 3 (col.4) ($\Delta G_{Pqr} = -1.3642 \times \log \beta_{Pqr}$) de la tabla 3.

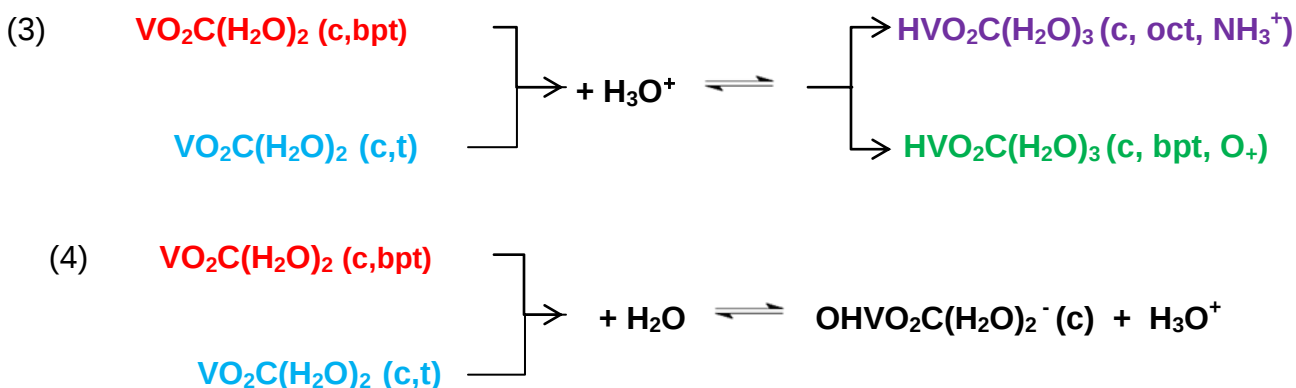
Especies	ΔG_{Pqr} (kcal / mol) (Fase Gas)		ΔG_{Pqr} (kcal / mol) Fase condensada (Solvente H ₂ O)		ΔG_{Pqr} (kcal / mol) (Medio iónico KCl 3 M)		ΔG_{Pqr} (kcal / mol) Valores experimentales	
VO ₂ C(H ₂ O) ₃ (c, oct)	-123,16		-11,12		-11,91		-13,4	-13,1
VO ₂ C (c,bpt)	-6,90		-9,12		-9,23			
VO ₂ C (c,t)	-4,51		-5,19		-1,84			
[HVO ₂ C] ⁺ (c, oct, NH ₃ ⁺)	-61,67	-64,06	-29,68	-33,80	-29,74	-37,13	-16,2	-14,6
[HVO ₂ C] ⁺ (c, bpt, O ⁺)	-60,26	-62,65	-16,21	-25,24	-16,44	-23,83		
[OHVO ₂ C] ⁻ (c)	135,28	132,89	37,92	32,60	38,36	30,97	-6,6	-7,8
Nivel de teoría			DFT/6-311+G* funcional híbrido B3LYP Pseudopotencial LANL2DZ/en solvente: SCRF(IPCM)					
Referencias: nivel de reacciones			H ⁺ -VO ₂ ⁺ -C ⁻				[41]	[42]

Para facilita el manejo de los complejos citados en la tabla, se muestra un esquema de reacciones de formación de complejos de vanadio(V)-serina (reacciones (21)).



Partiendo de los resultados obtenidos en la sección 5.1, se planteó la reacción (2), como la formación de dos especies, el complejo VO₂C(H₂O)₂ (c,bpt) y la especie VO₂C(H₂O)₂ (c,t), ya que no se obtuvo el quelato propuesto por Sánchez [41].

Para la reacción (3) se plantea la formación de la especie protonada tanto en el oxígeno del carbono del grupo carboxilo, ($\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ (c, **bpt**, O^+) figura 15 a), como el complejo protonado por el grupo amino ($\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ (c, **oct**, NH_3^+) figura 15 b).



Evaluando la formación de las posibles estructuras de las especies $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, VO_2C , $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$ a través de los valores obtenidos del cambio de energía libre en la formación de los complejos monocoordinados, se puede observar que en la formación de los complejos VO_2C y $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, ambas reacciones se ven favorecidas ($\Delta G < 0$), bajo las condiciones de trabajo empleadas en esta investigación. Caso contrario ocurre al observar el valor reportado para la formación del hidroxocomplejo, el cual refleja que dicha especie no presenta condiciones termodinámicamente favorables para su formación ($\Delta G > 0$).

Para el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, se realizó el estudio a partir de las dos especies protonadas propuestas. Todas las posibilidades de protonación planteadas para la formación del complejo monocoordinado protonado, $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, se ven favorecidas, al observar los valores de cambio de energía libre calculado. Observando la **tabla 9**, encontramos que la especie más favorecida es la protonada por el grupo amino ($\Delta G = -37,13$ Kcal/mol), cuyo valor es mayor en magnitud, en comparación a los reportados por el complejo protonado en el oxígeno del grupo carboxilo. Lo interesante de estos resultados es que al compararlos con los valores experimentales, se observa que la

energía libre reportada por Sánchez para la especie protonada por el grupo amino, está en concordancia con el valor calculado para la especie protonada por el oxígeno del grupo carboxilo propuesto en este trabajo. Se observa que dicho valor, es el menor entre los cuatro valores de energía reportados (**tabla 9**).

A continuación se muestra la **tabla 10**, con los valores de carga atómica de Mülliken, reportados por Gaussian para los átomos de nitrógeno y oxígeno de los grupos protonables, en los complejos VO_2C y $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, a fin de evaluar la de carga sobre dichos átomos y predecir el grupo que se encuentra mas favorecido a la protonación.

Tabla 10. Valores de densidad de carga atómica de Mülliken para los átomos de oxígeno y nitrógeno de los grupos protonables en las especies VO_2C y $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$.

Especies	Fase Gas		Fase condensada (solvente H_2O)		Medio iónico (KCl 3 M)	
	O	N	O	N	O	N
VO_2C	- 0,35	- 0,34	- 0,40	- 0,45	- 0,42	- 0,47
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ (c, oct, NH_3^+)	- 0,29	- 0,32	- 0,39	- 0,32	- 0,39	- 0,32
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ (c, O^+)	- 0,35	- 0,39	- 0,38	- 0,52	- 0,37	- 0,52

De acuerdo a los principios termodinámicos, mientras mayor descenso se observe en un valor de energía (libre), densidad de carga y entalpía), se tiende a pensar en una mayor preferencia a la estabilidad del sistema. En la tabla 6, se observa que hay mayor tendencia a protonarse el grupo amino que el oxígeno del grupo carboxilo, debido a que se observa una caída mayor en el valor de la densidad de carga al pasar de la especie neutra a la especie protonada $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ (c, oct, NH_3^+), dichas observaciones permiten complementar los resultados reportados en la **tabla 9**, donde se observa termodinámicamente, mayor espontaneidad a formarse el complejo protonado por la amina. La inquietud surge al observar que experimentalmente, el que da indicios de formación es el complejo protonado por el oxígeno del grupo carboxilo.

A continuación se muestran los valores de variación de entropía (ΔS) y entalpía (ΔH), calculados a partir del nivel de teoría empleado en el desarrollo de esta investigación.

Tabla 11. Valores de entropía (ΔS) y entalpía (ΔH) en medio iónico (KCl 3 M) para las especies protonadas.

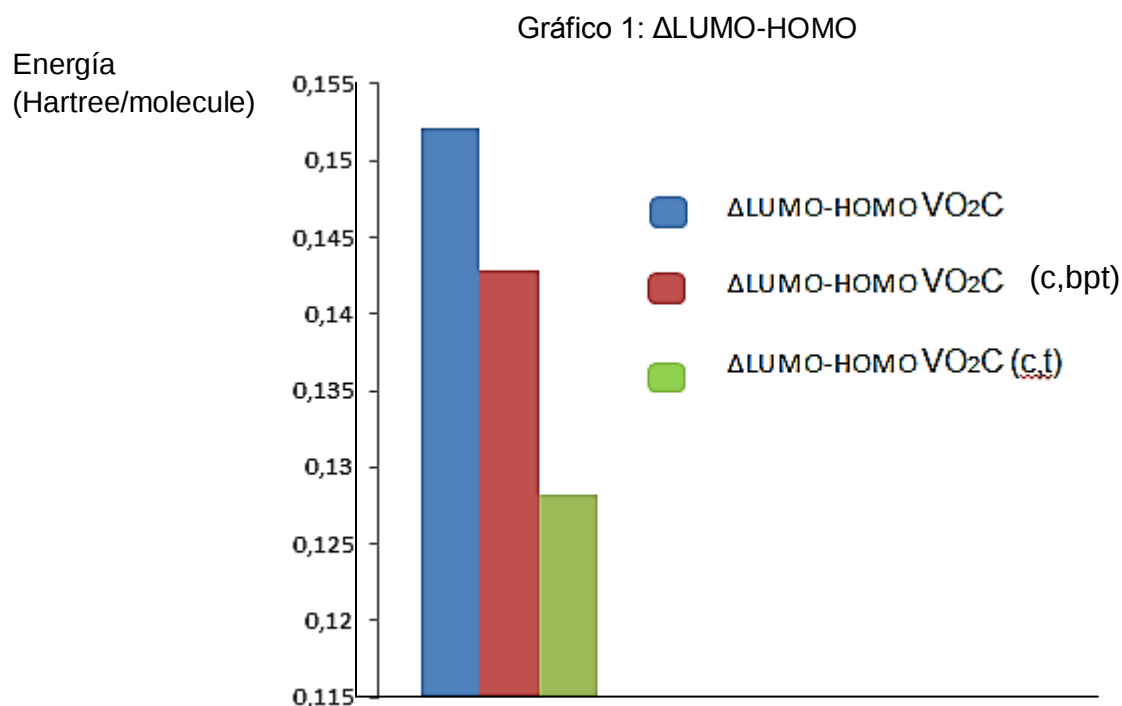
Especies	kcal / mol			
	(ΔS)	(ΔH)	(ΔS)	(ΔH)
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+_{(\text{C}, \text{NH}_3^+)}$	- 0,025	- 37,16	-0,025	-44,65
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+_{(\text{C}, \text{O}^+)}$	- 0,030	- 25,31	-0,030	-32,80

A través de los valores de la **tabla 11**, se aprecia que el factor entrópico no es el que con gran influencia promueve el cambio en la energía libre, se observa que existe una mínima variación en la entropía entre ambos complejos protonados. De manera interesante, esa mínima variación ocurre en el complejo protonado por el oxígeno del grupo carboxilo, indicando que esta ocurriendo un ordenamiento mayor en dicha especie, generándose mayores restricciones de los fragmentos de la molécula. Posiblemente este sea un indicio para evaluar lo que esta ocurriendo experimentalmente, donde se observa la posible presencia de la especie menos favorecida termodinámicamente. En base a lo desarrollado no existe un criterio cinético para explicar lo observado. Posiblemente el que tiene menor energía libre, este requiriendo la menor energía de activación, por lo que a nivel cinético posiblemente sea el que se esté formando más rápido debido a la posibilidad de adquirir mayor ordenamiento en su estructura. Por otra parte, la **tabla 11**, muestra que la variación de energía libre se debe a los cambios en la entalpía, cambios que son influenciados por los rearrreglos electrónicos.

Para el complejo monocoordinado sin protonar, se tiene tres posibles estructuras, el complejo VO_2C sin quelatar, en el cual se encuentran tres moléculas de agua unidas al

centro metálico (**figura 14**), el complejo VO₂C (c,bpt) (**figura 15 b**) y el complejo VO₂C (c,t) (**figura 15 a**), estos dos últimos obtenidos en lugar del complejo quelatado propuesto por Sánchez. Al observar los valores de energía libre reportados en la **tabla 9**, se encuentra que tanto la especie VO₂C (c,bpt) como el complejo VO₂C sin quelatar, se ven termodinámicamente mas favorecidos con respecto a la especie VO₂C (c,t).

A continuación se presenta la gráfica de energía necesaria para promover un electrón de la ultima capa, al orbital mas estable desocupado ($\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$) para las especies, VO₂C sin quelatar, VO₂C (c,bpt) y VO₂C (c,t), la cual permite evaluar que tan estables son las estructura moleculares de estos complejos, al promover un electrón al orbital LUMO. Aquella especie que presente mayor diferencia ($\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$), presenta mayor dificultad de promover dicho electrón, por lo que es una estructura con mayor grado de estabilidad y por ende es menos reactiva.



Se observa que aunque las tres estructuras presentan un comportamiento semejante en cuanto a la posibilidad de promover un electrón al orbital LUMO, la

estructura menos estable es la monocoordinada con geometría tetragonal. Distinguir entre los complejos VO_2C (c) y VO_2C (c,bpt), no es sencillo. La variación de la energía LUMO-HOMO, apoya el criterio termodinámico por lo que evaluando los valores reportados para el cambio de energía libre de estas especies, se observa el mismo comportamiento que para la $\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$, obteniéndose la estructura VO_2C (c,t) la menos favorecida a nivel termodinámico. Una forma de distinguir entre la formación de dichas especies, es evaluando ciertos criterios cinéticos, de los cuales no se tienen datos.

A continuación, se muestran valores de las constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ de los complejos del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{C}^-$, (KCl 3,0 M, 25 °C), obtenidos por medio de medidas de fuerzas electromotrices, $\text{emf}(\text{H})$ ^[40, 41], junto con los valores de las constantes de equilibrio calculados a partir del nivel de teoría empleado en el desarrollo de esta investigación.

Tabla 12. Valores de las constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ empleando el nivel $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{C}^-$ reportados en la bibliografía ^[41,42] y cálculos realizados empleando la serie de programas Gaussian 03.

Especies	log β _{Pqr} (Fase Gas)		log β _{Pqr} (Solvente H ₂ O)		log β _{Pqr} (Medio iónico KCl 3 M)		log β _{Pqr} Valores experimentales	
VO ₂ C (c, oct)	90,38		8,16		8,74		9,8(1)	9.81(3)
VO ₂ C (c,bpt)	5,06		6,69		6,78			
VO ₂ C (c,t)	3,31		3,81		1,35			
[HVO ₂ C] ⁺ (c, oct, NH ₃ ⁺)	45,25	47,01	21,78	24,80	21,82	27,25	11,9(3)	11.1(3)
[HVO ₂ C] ⁺ (c, bpt, O ⁺)	44,22	45,98	11,90	18,52	12,06	17,48		
[OHV ₂ OC] ⁻	-99,27	-97,52	-27,82	-23,93	-38,36	-30,97	4,8(1)	5.6(1)
Nivel de teoría			DFT/6-311+G* funcional híbrido B3LYP Pseudopotencial LANL2DZ/en solvente: SCRF(IPCM)					
Referencias: nivel de reacciones			H ⁺ -VO ₂ ⁺ -C ⁻				[41]	[42]

Para el caso del complejo VO_2C (c), al comparar el valor de la constante, columna 5 de la tabla anterior ($\log \beta_{\text{pqr}} = 9,8(1)$) con la obtenida en este trabajo (col. 4), están en

acuerdo, considerando los alcances de los métodos experimentales y de cálculo. Para el caso de la especie protonada, $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, se observan dos variantes para esta especie, donde se ve mas favorecida la formación de la especie protonada por el grupo amino ($[\text{HVO}_2\text{C}]^+$). Para el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ (proton sobre el oxígeno del carbono carboxílico) la constante ($\log \beta_{\text{pqr}} = 12,06$) tiene concordancia con la reportada por Sánchez, ^[41] no así para la hidroxoespecie $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$.

Al comparar las constantes de formación obtenidas en este trabajo en los diferentes medios (fase gas, solvente agua y medio iónico) se observa una variación considerable al pasar de uno a otro, debido probablemente al efecto que causa la constante dieléctrica de cada medio.

El hecho de que no se obtuviese el complejo VO_2C quelatado, permite establecer una idea en cuanto a la influencia que pueda estar ejerciendo el fuerte rearrreglo electrónico que expresa la variación de la entalpía y que se ve reflejado en el cambio de energía libre.

Comparando la posibilidad de formación de las estructuras de los complejos de la **figura 15 a y b**, se observa que se ve favorecida la formación del complejo VO_2C (c,bpt), basado en los valores reportados en la constantes de equilibrio.

Para el caso del complejo VO_2C (c), en comparación con las especies anteriores, se observa que presenta un valor en su constante de equilibrio, mayor con respecto a las especies VO_2C (c,bpt) y VO_2C (c,t).

6. CONCLUSIONES

1. Se abordó el estudio teórico de ciertas propiedades termoquímicas de los complejos de vanadio(V)-serina, obteniendo valores en las energías libres de ciertos complejos estudiados, muy cercanos a los reportados experimentalmente.
2. Se realizó la construcción y optimización de los modelos moleculares de los complejos, empleando el conjunto comercial de programas "Gaussian", mediante el método DFT/B3LYP, obteniendo la geometría más representativa del estado electrónico fundamental de las posibles estructuras de los complejos de vanadio(V)-serina.
3. Se observó que la distancia de enlace entre los átomos, no cambia significativamente con el medio (entorno químico).
4. Se observó que para la especie VO_2C (c) la estructura obtenida concuerda con la estructura reportada en trabajos anteriores, al igual que el valor calculado para la constante de equilibrio.
5. Al evaluar la posible formación del complejo VO_2C quelatado, el presente trabajo reportó la formación de dos estructuras con geometría tetragonal y bipirámide trigonal. De acuerdo con los resultados para los cambios de energía libre, la especie bipirámide trigonal es la más favorecida termodinámicamente.
6. Se realizaron cálculos de frecuencia en fase gas y en medio iónico, para la determinación de las propiedades termodinámicas de los complejos de

Vanadio(V)-Serina, observándose para los complejos VO_2C y $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, condiciones termodinámicamente favorables de formación ($\Delta G < 0$).

7. Para el hidroxocomplejo se observó, que no se ve favorecido bajo las condiciones de trabajo empleadas en esta investigación.
8. Ya que se obtuvieron resultados en concordancia, con valores reportados experimentalmente, el método computacional empleado, proporcionó una herramienta satisfactoria para el estudio realizado en esta investigación,

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. B. García. El Vanadio, un elemento ambiguo. Acta toxicol. Argent. [revista en la internet]. 2006 Dic [citado 2011 Jun 15]; 14(2):32-36. Disponible en http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S185137432006000200002&lng=es.
- [2] F. Cotton, G. Wilkinson: Química inorgánica avanzada, Ed. Limusa, México, (1975).
- [3] D. Dryssen, T. Sekine: Acta Chem. Scand.,15, 399 (1961).
- [4] F. Brito, N. Ingri: An. Fís. Quím., 56B, 165 (1959).
- [5] F. Rossotti, H. Rossotti: Acta Chem. Scand., 10, 957 (1956)
- [6] F. Brito: An. Fís. Quím. (Madrid), 62B, 123 (1966).
- [7] N. Ingri, F. Brito: Acta Chem. Scand, 13 1971 (1959).
- [8] L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri: Chemica Scripta, 22, 1254 (1983).
- [9] M. L. Araujo: Termoquímica del vanadio(V) en solución, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
- [10] I. S. Butler: Química inorgánica principios y aplicaciones, Ed. Addison Wesley Iberoamericana, S.A., México, (1992).
- [11] W.R. Scheidt, R. Countryman y J.L. Hoard, JACS, 11, 3878 (1971)
- [12] J. E. Huheey: Química inorgánica principios de estructura y reactividad, 2^{da} Edición, Ed. Harla, México (1981).
- [13] Lic. María Silvina Molinuevo: Efectos antitumorales de compuestos de vanadio en células óseas en cultivo, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Biológicas Exactas– Departamento de Ciencias Biológicas, UNLP (2005).

- [14] M^a Luisa Cuenca Cañas: Complejos de oxovanadio(IV) con arilhidrazinas y aroilhidrazonas, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Farmacia, (1994).
- [15] L. Stryer: Bioquímica: 3^{ra} Edición, Tomo 1, Editorial Reverte, Barcelona (1990).
- [16] T. Mckee, J.R. Mckee.: Bioquímica La Bases Moleculares de la Vida, 3ra Edición, Mac GrawHill-Interamericana (2003).
- [17] L. Lehninger: Bioquímica Las Bases Moleculares de la Estructura y Funcion Celular, Ed. Omega Casanova, Barcelona, (1973).
- [18] A. Carey: Química Orgánica: 3^{ra} Edición, Mc GrawHill, Nueva York, (1999).
- [19] D. Rawn: Biochemistry, 1^{ra} Edición, vol 1, Mac GrawHill, Barcelona (1989).
- [20] J. Velasquez: Estudio de los Complejos de Vanadio(IV,V) y la Glicina (KCl 3M, 25°C), Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV, (2010).
- [21] V. Lubes, M. Mendoza, F. Brito: Complejos de Vanadio(III) en solución acuosa con los aminoácidos Glicina y Cisteína.
- [22] Informe Científico Matemático, [www. Imdea.org](http://www.imdea.org), Instituto Madrileño de Estudios Avanzados, pagina consultada Mayo (2010).
- [23] D. C. Young, Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. Wiley-Interscienced, (2001).
- [24] J. Leszczynski: Computational Chemistry, Ed. Word Scientific, Reviews of Current Trends, USA, Department of Chemistry, Jackson State University, vol. 9 (2005).
- [25] <http://www.luventicus.org/laboratorioindex.html>; Academia de las Ciencias Luventicus, J. J. Luetich (pagina consultada, 06 de Noviembre 2010).
- [26] Gary E. Bowman, Essential Quantum Mechanics, (2008).
- [27] B. Milián Medina: Análogos Tiofénicos del TCNQ: Estudio Teórico de las Propiedades Estructurales y Electrónicas. Tesis Doctoral, Departamento de Química-Física (Instituto de Ciencia Molecular), Universidad de Valencia, (2004).

- [28] C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. 2da. edición. Wiley.USA (2004).
- [29] I. Levine: Química Cuántica, Editorial Prentice Hall. New York (2001).
- [30] La Mecánica Cuántica, <http://casanchi.com/fis/cuantica01.pdf>, pagina consultada Mayo (2010).
- [31] A. E. Bastardo Q.: Cálculo de la primera Hiperpolarizabilidad Electrónica de las Moléculas Inamidas y Merocianinas empleando La Teoría Del Funcional de la Densidad, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV. (2011).
- [32] Y. Zhao, N. Schultz, D. Truhlar. J. Chem. Phys. **123**, 161103-1, 161103-4 (2005).
- [33] Atkins, Friedman. Molecular quantum mechanics. 4ta. Edition. Oxford, p. 316 (2005).
- [34] <http://www.gaussian.com/index.htm> (17/10/2011 ; 6:00 pm).
- [35] Y. Zhao, D. Truhlar. Density functionals with broad applicability in chemistry. Accounts of chemical research. **41**, 157-167 (2008).
- [36] Gaussian 03 Manual en linea (última actualizacion: 04 de abril 2003), http://www.lct.jussieu.fr/manuels/Gaussian03/g_ur/keywords.htm
- [37] J. W. Ochterski, Ph.D. Thermochemistry in Gaussian help@gaussian.com ©2000, Gaussian, Inc. June 2, 2000.
- [38] B. Mahan: Termodinámica Química. Ed. Reverté, (1987).
- [39] T. Suárez B., Principios de Termoquímica, Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, (2005).
- [40] S. Khorrarari y F. Gharib: Russ. J. Inorg. Chem., 40, 469 (1995).
- [41] Y. Sánchez: Estudio de los Complejos de Vanadio(V) y Serina por medio de medidas de *emf*(H) (KCl 3.0 M, 25 °C), Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
- [42] J.D. Martínez: Estudio de los Complejos de Valencia Mixta con algunos Aminoácidos, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asistente, Facultad de Ciencias, UCV (2010).

- [43] HyperChem: Release 7.5 for Windows, HyperCube Inc., Nueva York, (2004).
- [44] W. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. Madura, R. Impely, M. Klein: J. Chem. Phys. 79, 926 (1983).
- [45] Preiming Wang, Andrzej Anderko. Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions. (17/01/2012 5pm).

APENDICE A

El punto de partida es la función de partición $q(V,T)$ o el teorema de Equipartición.
[37]

La función de partición de cualquier componente puede ser usada para determinar la contribución de la entropía S de ese componente, usando la relación [McQuarrie, 7-6, Eq.7.27] [37]

$$S = N\mathcal{K}_B + N\mathcal{K}_B \ln \left(\frac{q(V,T)}{N} \right) + N\mathcal{K}_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (20)$$

La energía interna puede ser obtenida empleando la función de partición [McQuarrie, 3.4, Eq. 3.25]: [37]

$$E = N\mathcal{K}_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (21)$$

Por otra parte, la energía también se puede utilizar para obtener la capacidad calorífica:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (22)$$

Estas tres ecuaciones son empleadas para derivar las expresiones finales para el cálculo de las diferentes componentes de las magnitudes termodinámicas escritas por Gaussian.

1. Contribuciones traslacionales:

La ecuación dada para la función de partición de traslación es [McQuarrie,4-1,Eq. 4.6]: ^[37]

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (23)$$

La derivada parcial de q_t en lo que concierne a la temperatura es:

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} \quad (24)$$

que será usada para encontrar la energía interna. La cual es utilizada para calcular la entropía de traslación que incluye el factor de e que viene de la *aproximación de Stirling*, tenemos:

$$S_t = R \left(\ln q_t e + T \left(\frac{3}{2T} \right) \right) \quad (25)$$

$$= R(\ln q_t + 1 + \frac{3}{2}) \quad (26)$$

La contribución traslacional a la energía interna es:

$$E_t = N_A k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (27)$$

$$= RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) \quad (28)$$

$$= \frac{3}{2} RT \quad (29)$$

Finalmente la capacidad calórica esta dada por:

$$C_t = \frac{\partial E_t}{\partial T} = \frac{3}{2}R \quad (30)$$

2. Contribución del movimiento electrónico

La función de partición electrónica es [McQuarrie,4-2, Eq.4.8]: ^[37]

$$q_e = \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\epsilon_2/k_B T} + \dots \quad (31)$$

donde ω es la degeneración del nivel de energía y ϵ_n es la energía del nivel enésimo.

Gaussian supone que la primera energía de excitación electrónica es mucho mayor que $k_B T$. Por lo tanto, los estados excitados de mayor energía se supone que son inaccesibles a cualquier temperatura. Además se toma como cero la energía del estado fundamental. Estas suposiciones simplifican la función de partición electrónica a la forma:

$$q_e = \omega_0 \quad (32)$$

que simplemente es la multiplicidad de spin electrónico de la molécula.

La contribución de la entropía debido al movimiento electrónico es:

$$S_e = R(\ln q_e + T \left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_v) \quad (33)$$

$$= R(\ln q_e + 0) \quad (34)$$

Dado que no existen términos dependientes de la temperatura en la función de partición, la contribución a la capacidad calórica electrónica y la energía térmica interna debido al movimiento electrónico, son iguales a cero.

3. Contribución de movimientos rotacionales

La rotación molecular puede ser dividida en varios casos:

- Sólo átomos
- Moléculas poliatómicas lineales
- Moléculas poliatómicas no lineales

Para un solo átomo $q_r = 1$. Como q_r no depende de la temperatura, la contribución rotacional a la energía interna, a la capacidad calórica y a la entropía, es cero.

Para una molécula lineal, la función de partición rotatoria es [McQuarrie, 4-6, Eq. 4.38]:

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left(\frac{T}{\theta_r} \right) \quad (35)$$

$$\text{donde } \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}. \quad (36)$$

La contribución rotacional a la entropía viene dada por:

$$S_r = R \left(\ln q_r + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right) \quad (37)$$

$$= R(\ln q_r + 1) \quad (38)$$

La contribución rotacional a la energía interna es:

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v \quad (39)$$

$$= RT^2 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (40)$$

$$= RT \quad (41)$$

La contribución a la capacidad calórica es entonces:

$$C_r = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_v = R \quad (42)$$

Para el caso general de una molécula poliatómica no lineal, la función de partición de rotación [McQuarrie, 4-8, Eq. 4.56]: [37]

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{3/2}}{(\theta_{r,x} \theta_{r,y} \theta_{r,z})^{1/2}} \right) \quad (43)$$

Ahora tenemos $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2T}$, por lo que la función de partición, para la contribución de la entropía en este caso, viene dada por:

$$S_r = R \left(\ln q_r + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v \right) \quad (44)$$

$$= R \left(\ln q_r + \frac{3}{2} \right) \quad (45)$$

Finalmente, la contribución a la energía interna, viene dada por:

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v \quad (46)$$

$$= RT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) \quad (47)$$

$$= \frac{3}{2}RT \quad (48)$$

La capacidad calórica viene entonces finalmente dada por:

$$C_r = \left(\frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_V \quad (49)$$

$$= \frac{3}{2}R \quad (50)$$

La contribución media a la energía térmica interna de cada grado de rotación de la libertad es $RT/2$, mientras que la contribución de C_r es de $R/2$.

4. Contribución del movimiento vibracional

Las contribuciones a la función de partición, la entropía, la energía y la capacidad calorífica a volumen constante, debida a los movimientos de vibración, se componen de una suma (o producto) de las contribuciones de cada modo de vibración, K . [37]

Hay dos formas para calcular la función de partición según el lugar que usted elija para el cero de la energía: o bien la parte inferior de la energía potencial internuclear, o el primer nivel de vibración. Lo que usted escoja depende de si o no, las contribuciones derivadas de la energía de punto cero se calculen por separado. Si se calculan por separado, se debe utilizar el cero de energía potencial como punto de referencia, de lo contrario, el primer nivel de energía de vibración es la elección adecuada.

Dependiendo de la elección, la contribución a la función de partición de un determinado modo de vibración es [MacQuarrie, 4.4, la ecuación 4,24] [37]:

- Nivel de referencia cero de energía potencial:

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\theta_{v,k}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,k}/T}} \quad (51)$$

- Nivel de referencia primer nivel de energía vibracional como cero de energía:

$$q_v = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v,k}/T}} \quad (52)$$

La contribución total de la función de partición vibracional es:

$$S_v = R \left(\ln(q_{v,v}) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right) \quad (53)$$

$$= R \sum_K \left(\frac{\frac{\theta_{v,K}}{T}}{e^{\frac{\theta_{v,K}}{T}} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{v,K}/T}) \right) \quad (54)$$

La contribución a la energía interna, como consecuencia de la vibración molecular es:

$$E_v = R \sum_K \theta_{v,k} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1} \right) \quad (55)$$

Finalmente, la contribución a la capacidad calorífica a volumen constante es:

$$C_v = R \sum_K \theta_{v,k} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1} \right)^2 \quad (56)$$

El programa Gaussian utiliza las ecuaciones planteadas anteriormente (desde la Ec. 20 a la Ec.56) para obtener la información mostrada en la **figura 7**, de la cual se toman datos, que junto con la aplicación de las ecuaciones (12), (14) y (19), se logra calcular ciertos parámetros termoquímicos de interés para el desarrollo de esta investigación. Por ejemplo para el cálculo de la entalpía de reacción, utilizando la ecuación (14), se sustituye la información obtenida en la **figura 7** de cada estructura de estudio e involucrada en la reacción, por lo que se plantea de manera general de la siguiente manera:

$$\Delta_r H^0 = \sum (\varepsilon_0 + H_{corr})_{product} - \sum (\varepsilon_0 + H_{corr})_{reactantes} \quad (57)$$

Finalmente, gracias a las ecuaciones descritas, se puede obtener la constante de reacción, la cual es motivo principal del estudio en los sistemas objeto de investigación que aquí se exponen.

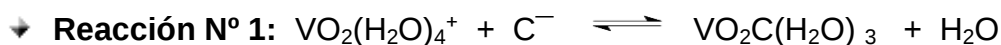
La constante de reacción o de equilibrio, se calcula mediante:

$$K = e^{-\Delta G/RT} \quad (58)$$

donde R= es la constante de los gases en cal °K⁻¹ mol⁻¹. [29]

APENDICE B

Parámetros termoquímicos obtenidos en fase gas para cada una de las reacciones estudiadas. Cada parámetro calculado fue obtenido a partir de la información (Zero-point, energía interna, entalpía y energía libre), obtenida a partir de cálculos de frecuencia.



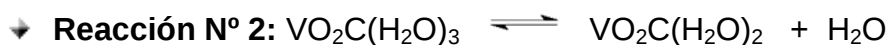
- $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$: Pentóxido de Vanadio
- C^- : Ligando (Serina)
- $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$: Complejo de vanadio monosustituido sin quelatar

Tabla 13. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la reacción N° 1.

Estructuras	Σ energía electrónica y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y Energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
$\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	-527,453065	-527,439364	-527,43842	-527,490973
C^-	-398,446359	-398,438734	-398,43779	-398,478657
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$	-849,665516	-849,647018	-849,646074	-849,71109
H_2O	-76,437173	-76,434338	-76,433393	-76,454816

Tabla 14. Parámetros termoquímicos obtenidos en el vacío para la reacción N° 1

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
ΔzeroE	-127,55
ΔE	-127,54
ΔH	-127,54
ΔG	-123,16
Keq	2,43E+90
log(Keq)	90,4



- $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$: Complejo de vanadio monosustituido
- $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$: Complejo de vanadio (geometría bipirámide trigonal y geometría tetragonal)

Tabla 15. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la reacción N° 2.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$	-849,665516	-849,647018	-849,646074	-849,71109
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ bipirámide trigonal	-773,224565	-773,209059	-773,208115	-773,267274
H_2O	-76,437173	-76,434338	-76,433393	-76,454816

Tabla 16. Parámetros termoquímicos obtenidos en el vacío para la reacción N° 2 (con el complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ con geometría bipirámide trigonal)

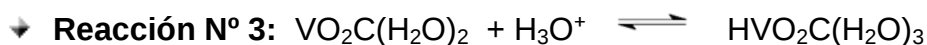
Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
Δ_{zeroE}	2,37
ΔE	2,27
ΔH	2,86
ΔG	-6,90
K_{eq}	1,16E+05
$\log(K_{\text{eq}})$	5,07

Tabla 17. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la reacción N° 2.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y entalpía	Σ energía electrónica y energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$	-849,665516	-849,647018	-849,646074	-849,71109
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ trigonal	-773,220389	-773,204673	-773,203729	-773,263464
H_2O	-76,437173	-76,434338	-76,433393	-76,454816

Tabla 18. Parámetros termoquímicos obtenidos en el vacío para la reacción N° 2 (con el complejo $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ con geometría tetragonal)

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
ΔzeroE	4,99
ΔE	5,02
ΔH	5,61
ΔG	-4,51
Keq	2,05E+03
log(Keq)	3,31



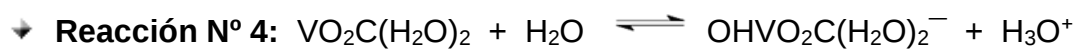
- $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$: Complejo de vanadio planteado a partir de la geometría tetragonal (figura 23).
- $\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$: Complejo monosustituido protonado por la amina (figura 18).

Tabla 19. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la reacción N° 3.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
H_3O^+	-76,696657	-76,693818	-76,692874	-76,714062
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ trigonal	-773,220389	-773,204673	-773,203729	-773,263464
$\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ por la amina	-850,03273	-850,013658	-850,012713	-850,079616

Tabla 20. Parámetros termoquímicos obtenidos en el vacío para la reacción N° 3

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
ΔzeroE	-72,59
ΔE	-72,26
ΔH	-72,86
ΔG	-64,06
K_{eq}	1,03E+47
$\log(\text{K}_{\text{eq}})$	47,0



- $\text{OHVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2^-$: hidroxocomplejo planteado desde la perdida de un protón.

Tabla 21. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la reacción N° 3.

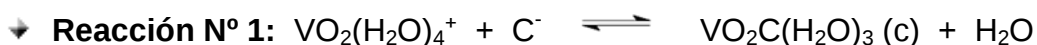
Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ bipirámide trigonal	-773,224565	-773,209059	-773,208115	-773,267274
H_2O	-76,437173	-76,434338	-76,433393	-76,454816
H_3O^+	-76,696657	-76,693818	-76,692874	-76,714062
$\text{OHVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2^-$	-849,201464	-849,183606	-849,182662	-849,247257

Tabla 22. Parámetros termoquímicos obtenidos en el vacío para la reacción N° 4

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
ΔzeroE	125,99
ΔE	125,69
ΔH	125,10
ΔG	135,28
Keq	5,26E-100
$\log(\text{Keq})$	-99,3

APENDICE C

Parámetros termoquímicos obtenidos en medio iónico para cada una de las reacciones estudiadas. Cada parámetro calculado fue obtenido a partir de la información (Zero-point, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs), obtenida a partir de cálculos de frecuencia.



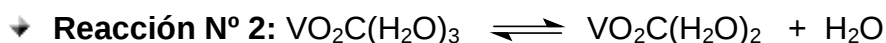
- $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$: ion vanadilo (V)
- C^- : ligando (serina)
- $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$: complejo de vanadio monocoordinado sin quelatar

Tabla 23. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs para cada una de las especies involucradas en la reacción N° 1.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y Energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
$[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-527,595226	-527,581057	-527,580113	-527,633712
C^-	-398,558892	-398,551188	-398,550243	-398,591262
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$	-849,728595	-849,710037	-849,709093	-849,774219
H_2O	-76,452064	-76,449227	-76,448283	-76,469739

Tabla 24. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 1.

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
$\Delta zero E$	-16,6547296
ΔE	-16,9546792
ΔH	-16,9553067
ΔG	-11,9126403
K_{eq}	5,52E+08
$\log(K_{eq})$	8,74E+00



- $VO_2C(H_2O)_3$: Complejo de vanadio monosustituido
- $VO_2C(H_2O)_2$: Complejo de vanadio planteado como complejo quelato, según el diagrama de energía de la figura 11.

Tabla 25. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 2.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y energía de libre Gibbs
	(hartree/molécula)			
$VO_2C(H_2O)_3$	-849,728595	-849,710037	-849,709093	-849,774219
$VO_2C(H_2O)_2$ Bipirámide trigonal	-773,276742	-773,261324	-773,26038	-773,319203
H_2O	-76,452064	-76,449227	-76,448283	-76,469739

Tabla 26. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 2, tomando en cuenta el complejo con geometría bipirámide trigonal.

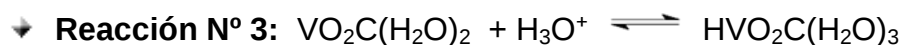
Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
$\Delta zeroE$	-0,13
ΔE	-0,32
ΔH	0,27
ΔG	-9,23
Keq	6,03E+06
log(Keq)	6,78

Tabla 27. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 2.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y Energía Libre Gibbs
	(hartree/molécula)			
$VO_2C(H_2O)_3$	-849,728595	-849,710037	-849,709093	-849,774219
$VO_2C(H_2O)_2$ tetragonal	-773,264425	-773,249388	-773,248443	-773,307427
H_2O	-76,452064	-76,449227	-76,448283	-76,469739

Tabla 28. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 2, tomando en cuenta el complejo con geometría tetragonal.

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
$\Delta zeroE$	7,59
ΔE	7,17
ΔH	7,76
ΔG	-1,85
Keq	2,28E+01
log(Keq)	1,36



- $\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$: Complejo de vanadio planteado a partir de las dos geometrías obtenidas (figura 22 y 23).
- $\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$: Complejo monosustituido protonado.

Tabla 29. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 3.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
H_3O^+	-76,836486	-76,833644	-76,8327	-76,853925
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ bipirámide trigonal	-773,276742	-773,261324	-773,26038	-773,319203
$\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ por la amina	-850,172767	-850,153236	-850,152292	-850,220527

Tabla 30. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 3, tomando en cuenta el complejo con geometría bipirámide trigonal y el complejo protonado por la amina.

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
ΔzeroE	-37,36
ΔE	-36,56
ΔH	-37,16
ΔG	-29,74
Keq	6,7229E+21
log(Keq)	21,8

Tabla 31. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 3.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y Energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
H_3O^+	-76,836486	-76,833644	-76,8327	-76,853925
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ tetragonal	-773,264425	-773,249388	-773,248443	-773,307427
$\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ por la amina	-850,172767	-850,153236	-850,152292	-850,220527

Tabla 32. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 3, tomando en cuenta el complejo con geometría tetragonal y el complejo protonado por la amina.

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
ΔzeroE	-45,09
ΔE	-44,05
ΔH	-44,65
ΔG	-37,13
Keq	1,7802E+27
$\log(\text{Keq})$	27,3

Tabla 33. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 3.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y Energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
H_3O^+	-76,836486	-76,833644	-76,8327	-76,853925
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ bipiramide trigonal	-773,276742	-773,261324	-773,26038	-773,319203
$\text{HVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_3$ por el agua	-850,152968	-850,134364	-850,133419	-850,199328

Tabla 34. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 3, tomando en cuenta el complejo con geometría bipirámide trigonal y el complejo protonado por el agua.

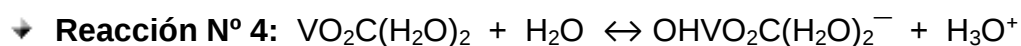
Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
$\Delta zeroE$	-24,94
ΔE	-24,72
ΔH	-25,31
ΔG	-16,44
Keq	1,16E+12
log(Keq)	12,1

Tabla 35. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 3.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
H_3O^+	-76,836486	-76,833644	-76,8327	-76,853925
$VO_2C(H_2O)_2$ tetragonal	-773,264425	-773,249388	-773,248443	-773,307427
$HVO_2C(H_2O)_3$ por el agua	-850,152968	-850,134364	-850,133419	-850,199328

Tabla 36. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 3, tomando en cuenta el complejo con geometría tetragonal y el complejo protonado por el agua.

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
$\Delta zeroE$	-32,67
ΔE	-32,21
ΔH	-32,80
ΔG	-23,83
Keq	3,08E+17
log(Keq)	17,5



- $\text{OHVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2^-$: hidroxocomplejo planteado desde la perdida de un protón.

Tabla 37. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 4, tomando en cuenta la especie con geometría bipirámide trigonal.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
$\text{VO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2$ bipirámide trigonal	-773,276742	-773,261324	-773,26038	-773,319203
H_2O	-76,452064	-76,449227	-76,448283	-76,469739
H_3O^+	-76,836486	-76,833644	-76,8327	-76,853925
$\text{OHVO}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2^-$	-849,297841	-849,279713	-849,278769	-849,343622

Tabla 38: Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 4, tomando en cuenta el complejo con geometría bipirámide trigonal.

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
Δ_{zeroE}	29,21
ΔE	29,13
ΔH	28,54
ΔG	38,36
Keq	7,037E-29
$\log(\text{Keq})$	-28,2

Tabla 39. Valores del punto cero, energía interna, entalpía y energía libre de Gibbs de cada una de las especies involucradas en la reacción N° 4, tomando en cuenta la especie con geometría tetragonal.

Estructuras	Σ energías electrónicas y zero-point)	Σ energía electrónica y energía interna	Σ energía electrónica y Entalpía	Σ energía electrónica y Energía Libre Gibbs
	(hartree/molecule)			
VO ₂ C(H ₂ O) ₂ tetragonal	-773,264425	-773,249388	-773,248443	-773,307427
H ₂ O	-76,452064	-76,449227	-76,448283	-76,469739
H ₃ O ⁺	-76,836486	-76,833644	-76,8327	-76,853925
OHVO ₂ C(H ₂ O) ₂ ⁻	-849,297841	-849,279713	-849,278769	-849,343622

Tabla 40. Parámetros termoquímicos calculados para la reacción N° 4, tomando en cuenta el complejo con geometría bipirámide trigonal.

Parámetros Termodinámicos	(Kcal/mol)
Δ_{zeroE}	21,48
ΔE	21,64
ΔH	21,05
ΔG	30,97
K _{eq}	1,86E-23
log(K _{eq})	-22,7

APENDICE D

El criterio utilizado para obtener o seleccionar la estructura del estado fundamental, fue aquel en donde el reporte de energía producto de la optimización de la estructura, fuese menor. Dicha energía es la que arroja el cálculo cuando se ha alcanzado la convergencia al nivel de teoría empleado en el desarrollo de esta investigación. Aquella estructura que reportó la menor energía, fue la que se tomó como representativa del estado fundamental, por lo que los cálculos tabulados en las **tablas 4 y 5**, están en función de la estructura de mínima energía.

A continuación se muestran las estructuras que se plantearon para el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ con sus respectivas energías.

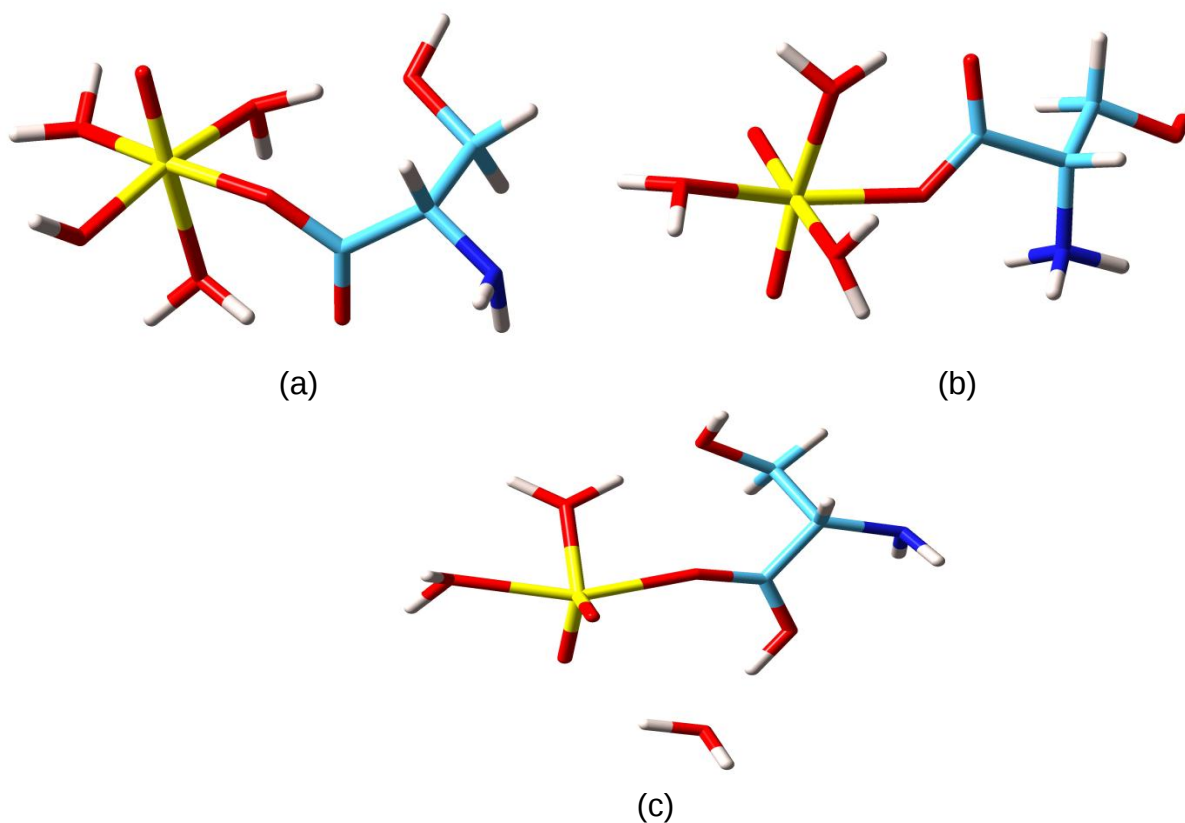


Figura 18: Probables estructuras para el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$

Tabla 4: valores de energía reportados para los posibles complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$

Complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$	(a)	(b)	(c)
Energía	-850,220	-850,233	-850,227

APENDICE E

SIMBOLOGÍA

$\hat{H}$:	Operador Hamiltoniano.
E_0 :	Energía del estado fundamental.
E_{ci} :	Energía de intercambio y correlación.
E_c :	Energía de correlación.
GGA :	Aproximación por Gradiente Corregido.
STO :	Orbitales de tipo Slater.
SCRF :	Campo de Reacción Autoconsistente.
PCM :	Modelo del Medio Continuo Polarizable.
DFT :	Teoría del Funcional de la Densidad.
$\rho(r)$:	Densidad electrónica.
$\log \beta$:	Logaritmo de la constante de equilibrio
$\hbar$:	Constante de planck dividida entre 2π .
ζ :	Carga por átomo.
R:	Constante de los gases ideales ($8,314 \text{ joules} \times \text{grad}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$)
Ψ :	Función de onda o función de estado.
∇^2 :	Operador laplaciano.
ϵ :	Constante dieléctrica del solvente.
E_{PZE} :	Energía de corrección a 0 °K.
c, bpt:	Complejo Bipiramide trigonal.
c,t:	Complejo tetragonal.
c, oct.	Complejo Octaedrico.