

Simulación de espectros IR y UV-VIS de los complejos $\text{Au}(\text{MTU})_2^-$ y $\text{Au}(\text{MTU})_4^-$

Diego Alexander Ariza Arenas

Trabajo de Grado para optar el título de Químico

Director

Jhon Fredy Pérez Torres

Doctor en Química Teórica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado a la mujer de mi vida, mi madre, Ana Inés Arenas, por todo el amor, comprensión y cariño a lo largo de mis años de vida.

Agradecimientos

En primera instancia, agradezco a mi madre, por ser una mujer tan maravillosa, que siempre me acompañó en este proceso con palabras de ánimo, con consejos y todo el amor humanamente posible.

Así mismo, un agradecimiento infinito al Dr. Jhon Fredy Perez Torres por su gran apoyo en este trabajo, por la paciencia, por el amor y pasión a la química computacional y por todos los momentos de apoyo durante este proceso educativo, sin su ayuda nada de esto hubiese sido posible. También agradezco a los compañeros del grupo de investigación por sus diferentes aportes a lo largo de este proceso.

Por último, a la Universidad Industrial de Santander (UIS) y a todos los docentes por la formación integral brindada tanto profesional como personalmente a lo largo de estos años. Igualmente, al Centro de Supercomputación y Cálculo Científico (SC3) de la UIS por el uso de los recursos computacionales.

Tabla de contenido

Introducción	12
1 Objetivos	14
1.1 Objetivo general	14
1.2 Objetivos específicos	14
2 Estado del arte	14
3 Marco teórico	16
3.1 Compuestos de coordinación	16
3.2 Ligando: 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU)	16
3.3 Modelamiento de las estructuras de equilibrio	17
3.3.1 Teoría del funcional de densidad (DFT)	17
3.4 Modos normales de vibración de una molécula	20
3.4.1 Aproximación armónica	23
3.4.2 Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)	24
3.5 Dinámica cuántica molecular (Quantum Molecular Dynamics – QMD)	25
3.6 Software de Química Computacional NWChem	27
3.7 Funcionales de la densidad B3LYP	27
3.8 Funcionales de la densidad M06-L	28
3.9 Funciones de base y pseudopotenciales LANL2DZ–ECP	28
3.10 Modelo de solvatación basado en la densidad	29
3.11 Energía de Gibbs	29
4 Resultados y discusión	32

SIMULACIÓN DE ESPECTROS DE COMPLEJOS DE ORO	5
4.1 Metodología computacional:	32
4.2 Análisis estructural	33
4.3 Ligando:	36
4.4 Complejos Au-MTU	39
4.4.1 Energía libre de Gibbs	42
4.5 Simulación espectro UV-VIS	45
4.5.1 Ligando:	45
4.5.2 Complejos aúricos	47
4.6 Simulación espectro Infrarrojo:	52
5 Conclusiones y perspectivas	64
Referencias bibliográficas	66
Apéndices	74

Lista de tablas

Tabla	1. El efecto de diferentes funcionales en los parámetros estructurales del AuCl_4^- . . .	34
Tabla	2. Efecto de los funcionales B3LYP y M06-L en el cálculo de los parámetros geométricos del tiourea de oro usando DFT en fase gaseosa, comparada con la medida experimental	36
Tabla	3. Valor de las constantes de equilibrio para la reacción de formación de los posibles conformeros del complejo $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^+$ y $[\text{Au}(\text{MTU})_4]^+$	43
Tabla	4. Parámetros del espectro electrónico para el ion $[\text{AuCl}_4^-]$ (en 1000 cm^{-1}) *Tomado de Zawadzki et. al	48
Tabla	5. Frecuencias de vibración para el complejo AuCl_4^- bajo diferentes niveles de teoría, comparado con las frecuencias experimentales	54
Tabla	6. Correlación de señales de MTU y MTUU (normalizada). Las vibraciones son clasificadas como: tensión simétrica (ν_s), tensión asimétrica (ν_{as}), balanceo (r), tijereteo (δ), aleteo (γ) y torsión (τ). Adicionalmente se usaron abreviaturas para átomos del anillo (AA) y alternadamente (alt).	56
Tabla	7. Datos espectroscópicos simulados en cm^{-1} para los diferentes complejos del tipo $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^-$. Las abreviaciones son: d=débil, m=mediana y f=fuerte	57

Lista de figuras

Figura	1. Estructura del 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU).....	12
Figura	2. Complejos de oro usados en la crisoterapia Modificado de: On the medicinal chemistry of gold complexes as anticancer drugs	13
Figura	3. Molécula AuS_2N_2 con geometría cuadrado planar y simetría D_{2h}	20
Figura	4. Molécula AuS_2N_2 con los vectores correspondientes para cada átomo	21
Figura	5. Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{2h}	21
Figura	6. Modos normales de vibración de la molécula AuS_2N_2 activos en el infrarrojo ...	23
Figura	7. Estructura del complejo iónico AuCl_4^-	33
Figura	8. Estructura del complejo iónico $[\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ visualizado con el software Avogadro	35
Figura	9. Equilibrio de las formas tautoméricas del MTU: tautómero uracilo (izquierda) y tautómero pirimidina (derecha).	37
Figura	10. Estructuras de los posibles conformeros del MTU, de izquierda a derecha y de arriba a abajo, las estructuras MTUP(1-4)	37
Figura	11. Energía libre de Gibbs relativa simulada en condiciones estándar ($\tilde{G}_0$ (kJ/mol)) para los diferentes conformeros de MTU en fase gaseosa y solución acuosa	40
Figura	12. Estructuras de dos de las posibles configuraciones del complejo $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^+$ bidentado	41
Figura	13. Estructuras de dos de las posibles configuraciones del complejo <i>trans</i> – $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^+$ (I)	41
Figura	14. Estructuras de dos de las posibles configuraciones del complejo $[\text{Au}(\text{MTU})_4]^+$ (III)	42
Figura	15. Espectro UV-VIS simulado para los posibles conformeros de MTU en fase acuosa	46
Figura	16. Espectro UV-VIS experimental del 6-metil-2-tiouracil tomado de SpectraBase John Wiley & Sons.	46

Figura 17. Espectro UV-VIS simulado para los complejos aúricos AuCl_4^- y AuCl_2^-	49
Figura 18. Espectro UV-VIS experimental del HAuCl_4 en solución acuosa 0.1 M de HCl a pH=1.05 tomado de King, 2015	49
Figura 19. Espectro UV-VIS simulado para el conformero estructural más estable del ion $[\text{AuMTU}_2]^-$	51
Figura 20. Espectros UV-VIS simulados para los diferentes conformeros estructurales del ion $[\text{AuMTU}_2]^-$	51
Figura 21. Modos normales de vibración de la molécula $[\text{AuCl}_4^-]$ con geometría cuadrado planar	53
Figura 22. Espectro IR del complejo $[\text{AuCl}_4]^-$	57
Figura 23. Espectro IR del complejo $[\text{AuCl}_2]^-$	58
Figura 24. Espectro IR de la molécula MTU modelada en su conformero estructural Pirimidina (MTUP)	58
Figura 25. Espectro IR de la molécula MTU modelada en su conformero estructural Uracilo (MTUU)	58
Figura 26. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^-$ (III)	59
Figura 27. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (III)	59
Figura 28. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^-$ (I)	60
Figura 29. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (I)	60
Figura 30. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUP})_4]^-$ (III)	60
Figura 31. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUU})_4]^-$ (III)	61
Figura 32. Enlace coordinado para las estructuras con Au^{III}	63

Lista de Apéndices

Apéndice A. script-Gibbs	74
Apéndice B. Script-k-AuMTU2	75
Apéndice C. Py-DiagramsEnergy.ipynb	76
Apéndice D. Método energía libre de Gibbs	77

RESUMEN

TÍTULO: Simulación de espectros IR y UV-VIS de los complejos $\text{Au}(\text{MTU})_2^-$ y $\text{Au}(\text{MTU})_4^-$

AUTOR: Ariza Arenas, Diego Alexander **

PALABRAS CLAVES: Complejos, Ligando, Oro, DFT

DESCRIPCIÓN: A lo largo de la historia de la humanidad el oro en su forma elemental ha sido un elemento deseado por un gran número de civilizaciones para ostentar poder, riqueza y estatus social. Sin embargo, con el paso del tiempo, compuestos de oro han sido sintetizados con aplicaciones en medicina, electrónica, nanomateriales, entre otras áreas. Uno de los mecanismos para la síntesis de nanomateriales de oro consiste en formar complejos con ligandos orgánicos en la etapa previa a la aglomeración de átomos de oro. Gran parte de la estabilidad de los complejos de oro con moléculas orgánicas se debe al fuerte enlace oro-azufre (Au-S). En el presente estudio se desea estudiar los complejos de oro con 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU) como ligando, motivados por estudios previos de agregados de cobre con MTU, debido a la actividad antitiroidea del MTU. Dado que el costo de los precursores de oro, comparado con los precursores de cobre, necesarios para la síntesis de los complejos, es muy alto, optaremos por un estudio teórico previo a un estudio futuro experimental que puedan guiar la síntesis de complejos de oro con MTU. Para ello, estudiaremos la estabilidad termodinámica de los complejos de oro $\text{Au}(\text{MTU})_2^-$ $\text{Au}(\text{MTU})_4^-$, además de simular sus espectros IR y UV-VIS, empleando la teoría de los funcionales de la densidad.

* Proyecto de investigación

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Ph. D. Jhon Fredy Pérez Torres.

ABSTRACT

TITLE: Simulation of IR and UV-VIS spectra of $\text{Au}(\text{MTU})_2^-$ y $\text{Au}(\text{MTU})_4^-$ complexes *

AUTHOR: Ariza Arenas, Diego Alexander **

KEYWORDS: Complexes, Ligand, Gold, DFT

DESCRIPTION: Throughout the history of humanity, gold in its elemental form has been an element desired by many civilizations to show power, wealth, and social status. However, over time, the gold compounds have been synthesized with applications in medicine, electronics, nanomaterials, and other areas. One of the mechanisms for the synthesis of gold nanomaterials is forming complexes with organic ligands in the stage prior to the agglomeration of gold atoms. The majority of the stability of gold complexes with organic molecules is due to the strong gold-sulfur bond (Au-S). In the present study, we want to study the gold complexes with 4-hydroxy-2-mercapto-6-methylpyrimidine (MTU) as ligand, motivated by previous studies of copper aggregates with MTU, due to the antithyroid activity of MTU. Owing to the cost of gold precursors, compared with copper precursors, necessary for the synthesis of complexes, is very high, we will opt for a theoretical study prior to a future experimental study that can guide the synthesis of gold complexes with MTU. To do this, we will study the thermodynamic stability of the gold complexes $\text{Au}(\text{MTU})_2^-$ and $\text{Au}(\text{MTU})_4^-$, in addition, to simulate their IR and UV-VIS spectra, using the Density Functional Theory.

* Investigation Project.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Advisors: Ph. D. Jhon Fredy Pérez Torres.

Introducción

Un compuesto de coordinación consiste en un átomo central, usualmente un metal de transición, que es llamado centro de coordinación y un arreglo a su alrededor de iones o moléculas que son llamadas ligandos o agentes acomplejantes. (Lawrance, 2013). En este caso, el metal de transición a estudiar es el oro. Los primeros complejos de oro, reconocidos y con una gran importancia en la industria extractiva, fueron las sales de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$.

El estudio de complejos de oro con 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU) como ligando, cuya estructura es mostrada en la Figura 1, es de interés porque el MTU ha mostrado actividad antitiroidea, posiblemente por la coordinación con el grupo hemo de la peroxidasa tiroidea (Roy, Das, y Mugesh, 2007), conjuntamente, su efecto sobre la glándula tiroidea es tan marcado, que el pretratamiento con MTU con una semana de anticipación del suministro de ^{131}I , hace que la glándula sea relativamente radioresistente (Crooks, Buchanan, Wayne, y MacDonald, 1960).

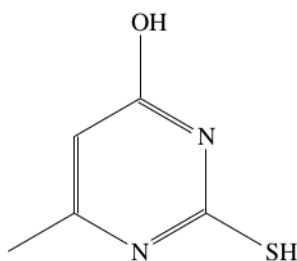


Figura 1. Estructura del 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU).

En los últimos años, algunos complejos de oro han sido ampliamente estudiados, con aplicaciones en la medicina, como lo es el caso del tratamiento de la artritis reumatoidea, comúnmente llamada crisoterapia, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2. Adicionalmente, se ha planteado el uso de algunos complejos aúricos como una alternativa en la quimioterapia (Ott, 2009), debido a que presentan un efecto antiproliferativo, atacando a la mitocondria (Barnard y Berners-Price, 2007), presentando menores efectos secundarios que los complejos de platino, comúnmente usados en el tratamiento contra el cáncer. (Galanski, Jakupiec, y Keppler, 2005).

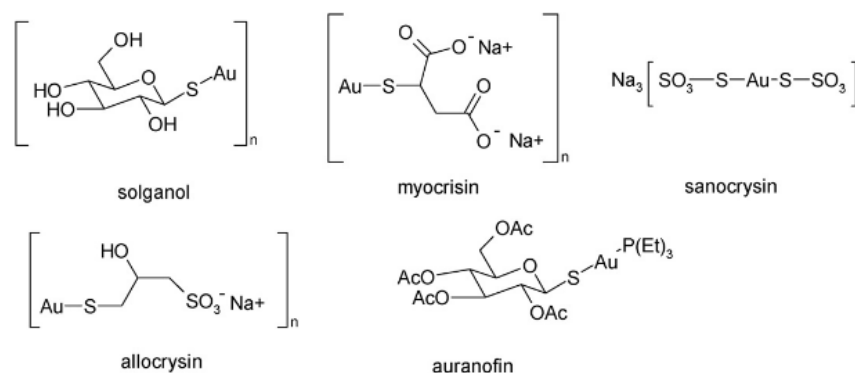


Figura 2. Complejos de oro usados en la crisoterapia Modificado de: On the medicinal chemistry of gold complexes as anticancer drugs

El uso de técnicas experimentales como la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), han sido de gran ayuda para la caracterización de compuestos en todas las ramas de la ciencia, cuyos equipos necesarios para las mediciones se encuentran en la mayoría de laboratorios de investigación y docencia. Con el fin de dar soporte a la interpretación de estos espectros experimentales, es común simular los espectros mediante diferentes métodos teóricos.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Simular los espectros de fotoabsorción IR y UV-VIS de los complejos $\text{Au}(\text{MTU})_2^-$ y $\text{Au}(\text{MTU})_4^-$.

1.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar la geometría de equilibrio de los complejos $\text{Au}(\text{MTU})_2^-$ y $\text{Au}(\text{MTU})_4^-$.
- ✓ Simular los espectros IR de los complejos empleando la aproximación armónica.
- ✓ Simular los espectros IR de los complejos empleando sin emplear la aproximación armónica.
- ✓ Simular los espectros UV-VIS de los complejos empleando la aproximación Respuesta Lineal de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (Linear Response - TDDFT).

2. Estado del arte

El oro fue el primer metal conocido por las civilizaciones, su nombre deriva del latín *aurum*, que hace referencia a la diosa del amanecer, Aurora. Los primeros hallazgos prehistóricos ubican el uso del oro alrededor del año 40.000 a.C y su uso en joyería data del tercer milenio a.C en Sumeria (Gimeno, 2008). A pesar de que el oro ha estado presente en casi todas las civilizaciones, su química ha jugado un papel minoritario en la historia, debido a que solo se centraba en la recuperación y purificación, y se tenía el enfoque de arte, con el fin de convertir el metal dorado en todas las formas posibles para uso ornamental, monetario, anticorrosivo o eléctrico. (Schmidbaur, 1999).

Desde un punto de vista local, Colombia es un país con tradición minera, donde el individuo prehispánico tenía conocimiento de la orfebrería (Martín-Torres y Uribe-Villegas, 2015). Los primeros trabajos orfebres se pueden acotar hacia el siglo V d.C en el área de Tumaco-La Tolita (de

Nieto, 1998), y su producción tenía un carácter religioso, así como para distinguir a la élite indígena, donde chamanes y caciques usaban artefactos para ostentar su poder y riqueza (Reichel-Dolmatoff y Schrimppff, 2005).

A pesar de que existe una investigación amplia del oro desde un punto de vista experimental, con aplicaciones en diversos campos, como la electrónica o la medicina, en forma de complejo, nanocluster o nanopartícula, así como ligado a un átomo o molécula, nuestro interés es conocer el sistema desde un enfoque teórico, para predecir espectros vibracionales y de fotoabsorción.

El modelamiento computacional de compuestos de oro usando DFT es relativamente actual, los primeros estudios se remontan al año de 1980, los cuales tenían como objetivo conocer las contracciones de enlace en los sistemas Au_2 , AuCl y AuH (Ziegler, Snijders, y Baerends, 1980). Con el paso de los años y el desarrollo de mejores herramientas computacionales, han hecho que el modelamiento se pueda expandir a sistemas más grandes. Se ha llegado incluso a una descripción de complejos de oro teniendo en cuenta todos los electrones, incluyendo sus efectos relativistas *All Electron Relativistic Calculation*

El profesor Pekka Pyykö, presenta un artículo de revisión, donde lista y resume los trabajos hechos con enfoque teórico del oro, desde el átomo, pasando por agregados y sistemas organometálicos, hasta reacciones químicas y efectos de solvatación en diferentes sistemas (Pyykö, 2004).

Así mismo, la posible implementación del módulo de *ab initio Molecular Dynamics* (AIMD) en NWChem, usando funciones de base gaussiana, se realizó en el 2015 por Fischer *et al.*, pero hasta el momento solo se han realizado estudios de moléculas pequeñas. Otros autores han investigado la AIMD basada en DFT en nanopartículas de oro, usando bases de onda plana (Wang, Mei, Glezakou, Li, y Rousseau, 2015), pero el uso de este tipo de bases está direccionado a la investigación del estado sólido, en sistemas que contienen cientos de átomos, como el estudio teórico de superficies o de sistemas nanoparticulados (Bylaska, Glass, Baxter, Baden, y Weare, 2009) y no de una sola molécula como el caso de las bases gaussianas, como en nuestro caso.

En trabajos más recientes, Serrano *et al.* realizaron la síntesis y caracterización de agregados de cobre con MTU, donde analizaron la presencia de un complejo intermediario de la síntesis del *cluster*, el cual fue caracterizado por diversas técnicas y modelado bajo la teoría DFT, usando la aproximación armónica para la simulación de espectros IR en el software NWChem (Serrano García, Pérez Torres, y García Rojas, 2019).

3. Marco teórico

En esta sección se recopila información importante para hacer una definición breve de la química de coordinación, el sistema que se trabajó y la teoría que se utilizó para la predicción de los espectros.

3.1. Compuestos de coordinación

Un complejo de coordinación es un compuesto en los que un número de moléculas o iones denominados *ligandos*, rodean a un ion o átomo central, donde cada ligando cede un par de electrones al centro de coordinación, representando este enlace de la forma $M \leftarrow :L$, que en este caso, sería de tipo *covalente-coordinado*. El conjunto de ligandos alrededor del metal, constituye la *esfera de coordinación* y una fórmula podría ser $[ML_m]^q$, donde M es el metal o átomo central, L es el ligando y q es la carga neta del complejo. Los complejos de coordinación se caracterizan por presentar color, y varía dependiendo del número y tipo de ligandos (Rodgers, 1995).

3.2. Ligando: 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina (MTU)

La molécula utilizada como ligando es el 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina, que por razones prácticas será llamada como MTU, cuya estructura muestra en la Figura 1. El MTU es utilizado como medicamento para la isquemia neuronal al ser un inhibidor competitivo de la óxido nítrico sintasa (NOS), mediante la coordinación del grupo mercapto con el hierro del grupo hemo,

con selectividad moderada para la isoforma neuronal (Palumbo y D'Ischia, 2001). Así mismo, en la literatura se encuentra que el MTU ha sido usado como un potente fármaco antitiroideo, inhibidor del hipertiroidismo. Induce modificaciones de la tiroides, como un aumento del hipotiroidismo en la sangre (Padro, Emeis, y cols., 1993), o como producto dietético, debido a los efectos sobre la supresión de la actividad de la glándula tiroidea (Peebles y cols., 1997).

3.3. Modelamiento de las estructuras de equilibrio

Se espera realizar un modelamiento mecanocuántico para la predicción de las estructuras más estables, a través de la minimización de la energía, tanto de los precursores, así como de los posibles complejos, ya que si en un futuro, se desea sintetizar y caracterizar dichos complejos, se tenga una base teórica. Por consiguiente, a continuación se describen las herramientas a utilizar, así como su aplicación en el modelamiento de los complejos. Las posibles estructuras de complejos de oro ligado a MTU, se optimizarán mediante el uso de la teoría DFT en el paquete computacional de química NWChem, representando a las moléculas en estado gaseoso. (Yang, Weaver, y Merz Jr, 2009)

3.3.1 Teoría del funcional de densidad (DFT). La teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método de modelamiento mecanocuántico, usado en química, física y ciencia de los materiales para investigar la estructura electrónica de un sistema. (Hohenberg y Kohn, 1964) Su nombre se deriva del uso de funcionales de la densidad electrónica del sistema en lugar de la función de onda como en el método de ecuación de Schrödinger habitual. El esfuerzo computacional requerido para llevar a cabo un cálculo DFT aumenta como una ley de potencia N^α , con $\alpha=2-3$, donde N es el número de electrones del sistema, en lugar de la ley de potencia mucho más alta ($\alpha=4-5$) de los métodos de función de onda. Por lo tanto, DFT puede tratar sistemas más grandes, por ejemplo, proteínas, enzimas, ácidos nucleicos (Band y Avishai, 2013) a un costo computacional razonable.

Formalmente, la energía electrónica total se puede expresar como una función de la densidad

electrónica :

$$E(\rho) = E_{KE}(\rho) + E_C(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (1)$$

donde $E_{KE}(\rho)$ es la energía cinética, $E_C(\rho)$ es el término de interacción electrónico-nuclear, $E_H(\rho)$ es la energía de Coulomb electrón-electrón, y $E_{XC}(\rho)$ contiene las contribuciones de intercambio y correlación (Leach, 1996) . En la práctica se parte de una función de onda definida como un determinante de Slater de orbitales moleculares reales, para garantizar el principio de exclusión de Pauli. Puede demostrarse que la densidad de carga en un punto $\vec{r}$ puede ser escrita como la suma sobre los orbitales moleculares ocupados ψ^2 (ecuación 2). Los orbitales moleculares se escriben usualmente como una expansión lineal de orbitales atómicos, es decir, funciones base.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\psi_i(r)|^2 \quad (2)$$

Los componentes que contribuyen a la energía se expresan en términos de la densidad. Las expresiones estándar que corresponden a las primeras tres contribuciones en la ecuación 1 se presentan en la ecuación 5. Para el término de intercambio-correlación, que representa la interacción entre electrones en la estructura electrónica de un sistema cuántico $E_{XC}[\rho(r)]$ se deben hacer aproximaciones particulares. (Levine, 1991). La aproximación fundamental consiste en describir el sistema de N electrones interactuantes como N sistemas de un electrón que interactúan de tal forma que representan el sistema de N electrones. Esta es la idea básica del método llamado campo autoconsistente (SCF, Self-Consistent Field) desarrollado por Hartree y Fock. Puede demostrarse que la energía del sistema de N electrones calculada mediante el campo autoconsistente siempre es superior a la energía real del sistema; a este exceso de energía, se le llama energía de correlación dado que en el tratamiento de N sistemas interactuantes se está obviando la repulsión electrón-electrón instantánea cuando se trata como un sistema de N electrones. Para subsanar (buscar un

sinónimo) este problema, Kohn y Sham propusieron un funcional de intercambio y correlación (el intercambio es una repulsión que sienten los electrones adicional a ley de Coulomb, debido a sus espines) $E_{XC}[\rho(r)]$ el cual sirve para calcular el potencial de intercambio y correlación $V_{XC}[\rho(r)]$ a través de la derivada funcional

$$V_{\rho(r)} = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (3)$$

La inclusión del potencial de intercambio y correlación en las ecuaciones de Hartree y Fock dan lugar a las ecuaciones de Kohn Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(r) + \int dv' \frac{\rho(r)}{|r-r'|} + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (4)$$

y de allí que los orbitales moleculares que se obtienen al resolver este sistema de ecuaciones se llamen orbitales de Kohn Sham.

Finalmente la energía del sistema se puede obtener como:

$$\begin{aligned} E(\rho) = & 2 \sum \int \psi_i \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i dv + \int V_{nuclear} \rho(r) dv \\ & + \frac{1}{2} \iint dv dv' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (5)$$

En cálculos DFT, la energía se debe optimizar respecto a la densidad. En la implementación de Kohn y Sham, la densidad es representada como si fuera deducida a partir de un solo determinante de Slater con orbitales ortonormales. El uso de estos orbitales de Kohn-Sham permite que la energía sea optimizada al resolver un sistema de ecuaciones monoeléctricas, pero con la correlación electrónica incluida.

Donde el funcional de intercambio y correlación $V_{XC}(r)$ es la derivada de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad (Kohn y Sham, 1965).

3.4. Modos normales de vibración de una molécula

La teoría de grupos es una herramienta muy poderosa en la química cuántica. Analizando las propiedades de simetría de las moléculas se puede predecir fácilmente si una transición electrónica es prohibida o permitida, ya sea si una molécula tiene momento dipolar, si un modo vibracional es visible en el infrarrojo o no, entre otras (Rosenthal y Murphy, 1936).

Los movimientos de vibración de una molécula se pueden descomponer en oscilaciones en la que los átomos se mueven en fase y se llaman modos normales de vibración, cada uno de los cuales tiene una frecuencia característica. Supongamos una molécula AuS_2N_2 con geometría cuadrado planar y simetría D_{2h} , como se muestra en la Figura 3.

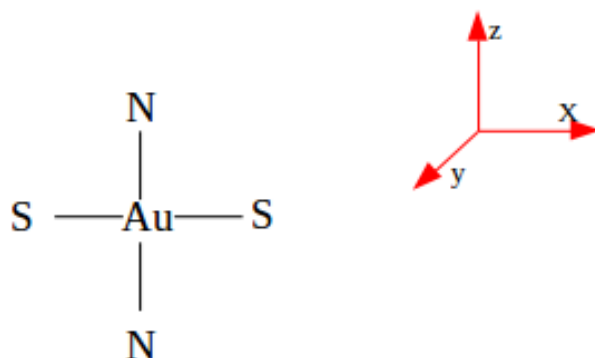


Figura 3. Molécula AuS_2N_2 con geometría cuadrado planar y simetría D_{2h}

Para hallar los modos normales de vibración el proceso a seguir es el siguiente:

1. Se le asigna a cada átomo los vectores correspondientes en las coordenadas X , Y , Z .

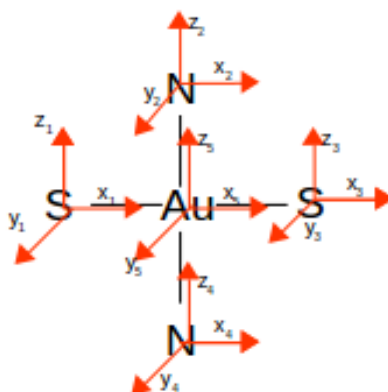


Figura 4. Molécula AuS_2N_2 con los vectores correspondientes para cada átomo

2. Se determina cómo se transforma cada eje para cada clase de operación de simetría en el grupo:

- ✓ Si un átomo se mueve, el caracter para todos sus ejes es 0
- ✓ Si un átomo es estacionario y la dirección del eje no cambia, su caracter es 1
- ✓ Si un átomo es estacionario y la dirección del eje se invierte, su caracter es -1

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2, y^2, z^2	-
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	R_z	xy	-
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R_y	xz	-
B_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R_x	yz	-
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-	xyz
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-	z^3, y^2z, x^2z
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y	-	yz^2, y^3, x^2y
B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x	-	xz^2, xy^2, x^3

Figura 5. Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{2h}

3. Se suman los caracteres en cada clase para determinar la representación reducible Γ del AuS_2N_2 , como se muestra a continuación:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	15	-1	-3	-3	-3	5	3	3

4. Se reduce Γ a sus componentes irreducibles utilizando la tabla de caracteres para el grupo puntual D_{2h}

Obteniendo que la suma de las 15 representaciones irreducibles es:

$$\Gamma = 2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

5. Se usa la tabla de caracteres para restar las traslaciones y rotaciones, dejando las representaciones correspondientes a las vibraciones.

$$\text{Traslaciones } (x, y, z) = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

$$\text{Rotaciones } (R_x, R_y, R_z) = B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$$

$$\text{Por lo tanto, } \Gamma_{\text{vib}} = 2A_g + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

6. La tabla de caracteres nos dice si los modos de vibración son activos en el IR y/o activos en Raman. Solo las representaciones irreducibles con simetría x, y, z son activas en el infrarrojo

$$\text{Por lo tanto, los modos normales activos en el infrarrojo son } \Gamma_{\text{vib(IR)}} = 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

7. Del punto anterior, se puede predecir la presencia de 6 picos en el espectro infrarrojo para esta molécula con simetría D_{2h} , los cuales se muestran en la Figura 6

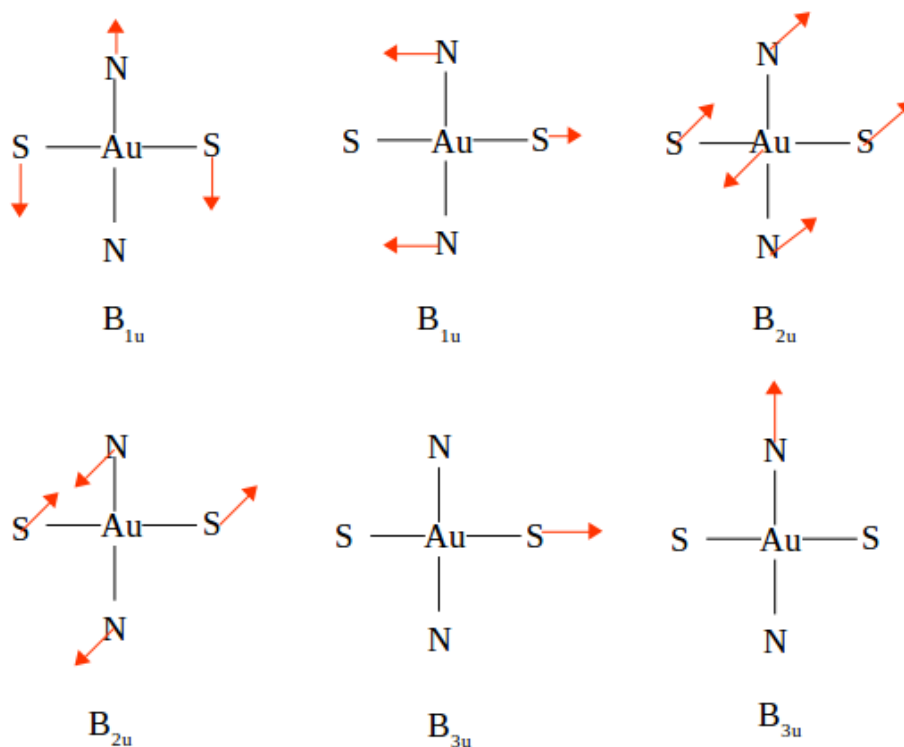


Figura 6. Modos normales de vibración de la molécula AuS_2N_2 activos en el infrarrojo

3.4.1 Aproximación armónica Los cálculos teóricos de las frecuencias vibracionales de moléculas poliatómicas se han convertido en ayudas invaluable para los espectroscopistas gracias a los códigos informáticos que permiten la evaluación analítica de la primera y segunda derivada de la energía (Barone, 2004). Se parte de la aproximación Born-Oppenheimer, donde se tiene en cuenta que el núcleo es más masivo que los electrones (2000 veces), así que se mueven relativamente a menor velocidad, por lo tanto, se pueden considerar a los electrones moviéndose en un campo producido por los núcleos fijos, con alguna separación internuclear. Teniendo en cuenta que los grados de libertad vibracionales para una molécula no lineal son $3N-6$, se pueden hallar, los modos normales de vibración de una molécula, aplicando teoría de grupos. Así mismo, desde un enfoque de la mecánica cuántica, es posible resolver la ecuación de Schrödinger vibracional, como resultado del análisis de coordenadas normales, por lo tanto, el Hamiltoniano vibracional es:

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{-\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right)$$

esta es la suma de los Hamiltonianos de los osciladores armónicos unidimensionales. Entonces la función de onda total es un producto de términos del oscilador armónico:

$$\psi_{vib}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \chi_{v_1}(Q_1) \chi_{v_2}(Q_2) \dots \chi_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6})$$

la energía total es una suma:

$$E_{nb} = \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_1 + \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) h\nu_2 + \dots + \left(v_{3N-6} + \frac{1}{2} \right) h\nu_{3N-6}$$

y cada función de onda del oscilador armónico unidimensional $\chi_{v_i}(Q_i)$ tiene la forma

$$\chi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i} H_{v_i}(\alpha_i^{1/2} Q_i) \exp(-\alpha_i Q_i^2/2)$$

Donde N_{v_i} es una constante de normalización, $H_{v_i}(\alpha_i^{1/2} Q_i)$ es un polinomio de Hermite y $\alpha_i = 2\pi v_i/h$. Es posible designar un estado vibracional especificando todos los números cuánticos $3N-6$ ($v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}$), variando independientemente en el rango $0, 1, 2, 3, \dots, \infty$.

3.4.2 Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) *Time-Dependent Density Functional Theory* (TDDFT) es una extensión de DFT utilizada para investigar propiedades y la dinámica de un sistema que está en presencia de un campo magnético o eléctrico que depende del tiempo. Esta teoría es usada para obtener propiedades tales como energía de excitación y espectros de fotoabsorción, como el espectro del ultravioleta-visible (UV-VIS). Para obtener la energía de los estados excitados de sistemas aislados se pueden desarrollar dichos cálculos basándose en el hecho de que la función es de respuesta lineal, es decir, cómo cambia la densidad de electrones cuando cambia el potencial externo. Dichos cálculos requieren, además del potencial de correlación

de intercambio, el núcleo de correlación de intercambio, la derivada funcional del potencial de correlación de intercambio con respecto a la densidad. Este método se basa en el teorema de Runge-Gross, que parte del Hamiltoniano de una sola partícula en presencia de un campo externo escalar dependiente del tiempo:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}(t) + \hat{W} \quad (6)$$

Donde T es el operador de energía cinética, W la interacción electrón-electrón y $V_{\text{ext}}(t)$ es el potencial externo.

La función de onda de muchos cuerpos evoluciona de acuerdo a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, bajo una condición inicial:

$$\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle, \quad |\Psi(0)\rangle = |\Psi\rangle \quad (7)$$

Empleando la ecuación de Schrödinger como punto de partida, el teorema de Runge-Gross muestra que, en cualquier tiempo t, la densidad determina de manera única el potencial externo. Esto se hace en dos pasos:

1. Se supone que el potencial externo se puede expandir en una serie de Taylor en un tiempo dado, se muestra que dos potenciales externos que difieren en más de una constante aditiva generan densidades de corriente diferentes.
2. Empleando la ecuación de continuidad, se muestra que para sistemas finitos, diferentes densidades de corriente corresponden a diferentes densidades de electrones.

3.5. Dinámica cuántica molecular (Quantum Molecular Dynamics – QMD)

La dinámica cuántica molecular *ab-initio* (AIMD por sus siglas en inglés) es una técnica irremplazable para simulaciones realísticas de sistemas moleculares complejos, y otorga la ventaja que es posible predecir fenómenos *in silico* para los cuales resulta difícil, costoso o inviable realizar

el experimento *in vivo*. AIMD difiere principalmente de la dinámica molecular (MD por sus siglas en inglés) en que la primera, está basada en la ecuación de Schrödinger y su contraparte depende de las ecuaciones de Newton, así mismo MD depende de potenciales efectivos semiempíricos que aproximan los efectos cuánticos, mientras que AIMD está basado en potenciales físicos reales. (Paquet y Viktor, 2018) El módulo *ab initio molecular dynamics* (AIMD) de NWChem, implementado por Fischer *et al.*, realiza una dinámica molecular adiabática *ab initio* de sistemas finitos, usando funciones de base gaussiana, donde los núcleos se integran utilizando el algoritmo de reescalado de velocidad termostatada estocástica de Bussi, Donadio y Parrinello (Bussi, Donadio, y Parrinello, 2007), que es una extensión del enfoque clásico de reescalado de velocidad de Verlet para controlar la temperatura de la simulación, donde se multiplica la velocidad de todas las partículas por el mismo factor α , calculado a partir del total de la energía cinética K y la energía cinética promedio $\bar{K} = N_f / 2\beta$, donde N_f son los grados de libertad y β es el inverso de la temperatura, así, el factor de reescalado para las velocidades se obtiene como se muestra en la ecuación 8 y el potencial electrónico es proporcionado por cualquiera de los métodos basados en conjuntos gaussianos, en este caso DFT.

$$\alpha = \sqrt{\frac{\bar{K}}{K}} \quad (8)$$

Para la obtención del espectro infrarrojo se realiza una Transformada de Fourier de las funciones de autocorrelación de las propiedades moleculares, en este caso, el momento dipolar:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp^{-i\omega t} \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle \quad (9)$$

donde I es la intensidad, ω es la frecuencia y μ es el momento dipolar eléctrico de la molécula.

3.6. Software de Química Computacional NWChem

El código de química computacional elegido para hacer los modelamientos fue el *NorthWest computational Chemistry*, (NWChem), el cual ha sido desarrollado por el *Molecular Sciences Software Group of the Theory, Modeling & Simulation of Environmental Molecular Science Laboratory* (EMSL) en el *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL). Es un paquete de software abierto de química computacional ab initio que también incluye funcionalidad de química cuántica y dinámica molecular (Valiev y cols., 2010b). Fue diseñado inicialmente para supercomputadoras de alto rendimiento en paralelo, pero también puede ser usado en computadoras personales (Kendall y cols., 2000).

Los cálculos realizados con el código NWChem pueden igualar o superar en precisión a los hechos en otros software de química cuántica licenciados, como MOLPRO o Gaussian (Papay y Schaefer, 2006). Esto se puede garantizar siempre y cuando los parámetros de ajuste sean similares entre ellos, aunque, el tiempo de cálculo puede no ser semejante. En ciencias de materiales, NWChem ha probado ser una herramienta útil en el estudio de las propiedades electrónicas, inclusive agregados de oro. (Aprà y cols., 2003).

3.7. Funcionales de la densidad B3LYP

B3LYP es un funcional híbrido desarrollado a finales de los años 80. Que deriva su nombre de la siguiente manera: B3 es la función de correlación de intercambio de 3 parámetros de Becke que utiliza 3 parámetros para mezclar exactamente la correlación de intercambio de Hartree-Fock y LYP es la función de correlación de Lee Yang y Parr que recupera la correlación dinámica de electrones. El funcional B3LYP es:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (10)$$

donde $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$, y $a_c = 0,81$. E_x^{GGA} and E_c^{GGA} son aproximaciones generalizadas de gradiente del funcional Becke 88 y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr para B3LYP, y E_c^{LDA} es la aproximación local de densidad (LDA) de Vosko, Wilk, and Nusair (VWN) (A. D. Becke, 1993). Los tres parámetros que definen B3LYP, fueron tomados sin modificaciones del ajuste original de Becke del funcional B3PW91 (A. Becke, 1993).

3.8. Funcionales de la densidad M06-L

Los funcionales de Minnesota (Myz) han sido desarrollados por el grupo del profesor Donald Truhlar de la Universidad de Minnesota. En el año 2006 presentaron un nuevo funcional llamado M06-L, este funcional promete ofrecer un mejor rendimiento para una combinación de termoquímica de grupo principal, cinética termoquímica e interacciones organometálicas, inorganometálicas, biológicas y no covalentes, así mismo, puede funcionar para predecir geometrías y frecuencias de vibración (Zhao y Truhlar, 2006).

3.9. Funciones de base y pseudopotenciales LANL2DZ-ECP

Una de las funciones base que se usarán para el oro corresponde a Los Alamos National Laboratory (LANL2DZ), que incluye un potencial efectivo del núcleo (ECP). Estos potenciales se generan para reemplazar los efectos de Coulomb, de intercambio de los electrones internos del átomo que no intervienen en el enlace. Ya que hacer un cálculo *All Electron* para un metal de transición (TM) es computacionalmente difícil de tratar. (Chiodo, Russo, y Sicilia, 2006). Bachelet *et al.* propuso una lista de pseudopotenciales para los elementos del H a Pu, utilizando la aproximación de densidad local e incluyendo efectos relativistas (Bachelet, Hamann, y Schlüter, 1982). De esta manera, el ECP facilitaría los cálculos con electrones de valencia en moléculas que contienen TM, con un menor costo computacional y una exactitud aproximada a los cálculos donde se tienen en cuenta todos los electrones (Hay y Wadt, 1985).

3.10. Modelo de solvatación basado en la densidad

El modelo de solvatación basado en la densidad (SMD), también llamado modelo universal de solvatación, es un modelo que está basado en la densidad electrónica del soluto, sobre un modelo continuo de solvente definido por la constante dieléctrica y las tensiones superficiales atómicas. Este modelo es universal, debido a su aplicabilidad a cualquier soluto cargado o no cargado y es continuo dado a que el solvente se representa explícitamente como una colección de moléculas de solvente discretas, sino como un medio dieléctrico con tensiones superficiales en la interfaz soluto-disolvente. Este modelo calcula directamente la energía libre de solvatación de un proceso de solvatación ideal. Se puede definir un proceso de solvatación estándar como la transferencia de un gas ideal a 1 bar a una solución ideal 1 molar, en condiciones estándar. El modelo SMD separa la energía libre de solvatación en dos componentes. El primero, es la contribución electrostática en masa que surge de un tratamiento de campo de reacción autoconsistente (SCRF). El SCRF implementa el modelo de solvatación COSMO (COnductor-like Screening MOdel), donde se asume que el disolvente llega hasta la superficie electrostática de la molécula disuelta. Haciendo la asunción que esta interfaz consiste en esferas que rodean los átomos individuales (radio Van der Waals más una distancia fija para las moléculas disueltas) (Klamt, 1995). Mientras que la segunda contribución es la llamada cavidad-dispersión-estructura-solvente (CDS), que está dada por las interacciones de corto alcance entre las moléculas de soluto y solvente en la primera capa de solvatación (Marenich, Cramer, y Truhlar, 2009).

3.11. Energía de Gibbs

La energía o función de Gibbs es un potencial termodinámico que se puede usar para calcular el máximo de trabajo reversible que puede realizarse mediante un sistema cerrado en condiciones isotérmicas e isobáricas; la energía de Gibbs se expresa a través de la función $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y se puede definir como la máxima cantidad de trabajo no expansivo que puede ser

extraído de este tipo de sistemas termodinámicos. A su vez, este potencial es minimizado cuando un sistema alcanza el equilibrio químico en las condiciones mencionadas anteriormente, por lo tanto, la función de Gibbs es importante porque en caso de una disminución en su valor, indicaría que una reacción química es espontánea a presión y temperatura constante (Gibbs, 1873). Es importante definir cada una de las variables conforman la función de Gibbs, inicialmente, la entalpía de formación para una presión de 1 atm es definida mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta_f H^0(M, T) = \Delta_f H^0(M, 0K) + (H^0(M, T) - H^0(M, 0K)) - \sum_X x((H^0)(X, T)) \quad (11)$$

donde los términos $H^0(M, 0K)$ $H^0(M, T)$ son las entalpías estándar para las moléculas a 0K y a una temperatura dada, respectivamente, y el término $H^0(X, T)$ hace referencia a la entalpía estándar de los átomos que conforman. El primer término en la ecuación 11 es la entalpía estándar de formación de una molécula a 0K, que está definida por:

$$\Delta_f H^0(M, 0K) = \sum \times \Delta_f H^0(X, 0K) - D_0(M) \quad (12)$$

La entalpía de formación de un átomo es obtenida de datos de referencia, como las tablas de JANAF, del NIST (National Institute of Standards and Technology). Sin embargo, en métodos *ab initio* es conveniente definir la entalpía estándar de formación de un átomo aislado en fase gaseosa $\Delta_f H^0(X, 0K) = 0$ y esta definición es consistente con la definición de la energía de disociación atómica definida por

$$\sum_M D_0(M) = \sum_X x E_0(X) - (E_0(M) + ZPE(M))$$

y por lo tanto la expresión 11 se simplificaría como:

$$\Delta_f H^0(M, 0K) = D_0 = \left(\sum_X x E_0(X) - (E_0(M) + ZPE(M)) \right)$$

El segundo término en 11 es el cambio de la entalpía de una molécula entre el cero absoluto y una temperatura dada. La entalpía de una molécula a cualquier temperatura es calculada como la suma de las contribuciones electrónicas, térmicas y del punto cero a las entalpías. Ahora, el segundo término quedaría como

$$(H^0(M, T) - H^0(M, 0K)) = H_{corr}^0(M, T) - ZPE(M)$$

Donde H_{corr} es la entalpía corregida dada por el software NWChem y $ZPE(M)$ (zero-point energy) es la energía del punto cero de la molécula. El ZPE es un efecto mecanocuántico, que surge del principio de incertidumbre de Heisenberg y hace referencia a la energía de una de una molécula en el cero absoluto debido a los modos normales de vibración. El tercer término de la ecuación 11 se refiere al cambio de entalpía de los átomos individuales que componen la molécula, por lo tanto, la expresión 11 quedaría como:

$$\Delta_f H^0(M, T) = -D_0(M) + (H_{cor}^0(M, T) - ZPE(M)) - \sum_x H_{cor}^0(X, T)$$

La entalpía estándar de reacción es definida como la diferencia en la entalpía de formación de los productos y reactivos a 1 atm de presión:

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_{\text{products}} \Delta_f H_{\text{products}}^0(T) - \sum_{\text{reactants}} \Delta_f H_{\text{reactants}}^0(T)$$

Como los términos de los átomos individuales no cambian durante la reacción, la entalpía de reacción se puede expresar como

$$\Delta_r H^0(T) = (E_0 + H_{cor}^0(T))_{\text{prod}} - (E_0 + H_{cor}^0(T))_{\text{react}}$$

Por lo tanto, la energía libre de reacción ($\Delta_r G^0$) puede escribirse como:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) \quad (13)$$

Así mismo, conociendo el valor de $\Delta_r G^0$, se puede hallar el valor de la constante equilibrio de dicha reacción, a través de la expresión

$$K_c = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} \quad (14)$$

4. Resultados y discusión

4.1. Metodología computacional:

Todos los cálculos fueron ejecutados con el paquete de química computacional NWChem, versión 6.8 (Valiev y cols., 2010a) en vacío y solvente en el Cluster Guane del Centro de Supercomputación y Cálculo Científico UIS. (http://wiki.sc3.uis.edu.co/index.php/Wiki/_/SC3). Uno de los funcionales de Minnesota, el M06-L (Zhao y Truhlar, 2006) ha demostrado mayor precisión en la termoquímica de los metales de transición, con el conjunto de bases def2-TZVP fueron usados para los cálculos DFT (Weigend, 2006). Además, se realizaron cálculos con el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases LANL2DZ. Las estructuras fueron visualizadas con el paquete computacional Avogadro en su versión 1.1.1 (Hanwell y cols., 2012). La solvatación de los complejos de oro en agua (implícitamente) es necesaria, debido a que modifican la forma en los complejos (Marenich y cols., 2009), por lo tanto, el modelo de solvatación universal (SMD) basado en COSMO, fue aplicado para tener en cuenta los efectos de la solvatación y estimar la diferencia energética respecto a la fase gaseosa. La predicción de los espectros UV-VIS se realizó con el funcional B3LYP, debido a que en el software NWChem el funcional M06-L aún no se encuentra incluido en el módulo de TD-DFT, por lo que ésta predicción y la de los espectros vibracionales se hicieron con dicho

funcional, para dar trazabilidad y continuidad a los parámetros establecidos en cada uno de los cálculos donde se obtuvo la geometría que minimizaba la energía de cada sistema.

4.2. Análisis estructural

El oro(III) o Au(III), posee una configuración análoga al cis-platino, del tipo cuadrado planar, mientras que el oro(I) o Au(I), con un orbital 5d con configuración $5d^8$ y estructura lineal, tiene una configuración semejante a los complejos de platino (II) [Pt(II)](Loehrer y Einhorn, 1984). Por lo tanto, dada su disponibilidad en el mercado y el uso extendido en los laboratorios de síntesis, así como en la práctica de la extracción minera (Roncancio, Gómez, Pinilla, y Otálora, 2013), se escogieron como precursores de los posibles complejos de oro con MTU a los complejos áuricos AuCl_4^- , cuyas estructuras se muestran en la Figura 7 y $[\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ y en la Figura 8, respectivamente.

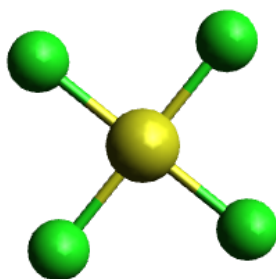


Figura 7. Estructura del complejo iónico AuCl_4^-

Con el fin de hallar un método adecuado, se realizaron una serie de cálculos para evaluar el desempeño de los diferentes funcionales de intercambio y correlación, así como los métodos de tratamiento de núcleo para el complejo AuCl_4^- . Este complejo de oro es la especie más estudiada, tanto experimental, como teóricamente. Cálculos basados en la mecánica cuántica de este complejo han sido realizados con éxito usando el método de Hartree-Fock (Hargittai, Schulz, Reffy, y Kolonits, 2001) (Tossell, 1996). Para este propósito, se evaluaron algunos de los funcionales de

gradiente corregido (GCA) disponibles en el software NWChem, para optimizar la estructura, hallar las frecuencias vibracionales, así como la energía libre total de la molécula. Los resultados se compararon en la Tabla 1 con datos teóricos y experimentales y se seleccionaron los funcionales más apropiados sobre esta base.

Tabla 1. El efecto de diferentes funcionales en los parámetros estructurales del AuCl_4^-

Funcional/ Método	Longitud de enlace (Å)	Ángulo de enlace (°)	Frecuencia vibracional (cm^{-1})	Energía (kcal/mol)
BLYP	2,38	90	2×291	-1240192,4
PBE0	2,34	90	2×326	-1239850,8
B3LYP	2,38	90	$2 \times 308; 120$	-1240288,9
M06-L	2,34	90	$2 \times 331; 127$	-1240490,7
COSMO/B3LYP	2,38	90	$2 \times 307; 117$	-1240332,5
HF-SFC*	2,29 – 2,36	90	$2 \times 30; 12$	N.A
Experimental*	2,27 – 2,28	90	347; 324	N.A

* Tomado de Hargittai, M., Schulz, A., Reffy, B., y Kolonits, M. (2001).

Los funcionales BLYP y B3LYP calculan longitudes de enlace más grandes, de 2.38 Å y especialmente, BLYP, calcula frecuencias vibracionales por debajo de las frecuencias experimentales. Mientras que usando M06-L y PBE0, se calcularon frecuencias cercanas a las reportadas. Es interesante anotar que, comparando con otro estudio publicado sobre el efecto de los diferentes funcionales en la geometría y frecuencia vibracional en esta especie (Basiuk y Henao-Holguín, 2013), PBE0 produjo una geometría más parecida los datos experimentales, y sumado a esto, se introdujo un nuevo funcional para analizar. Sin embargo, se descarta el funcional PBE0, debido a que el cálculo resulta en una mayor energía, comparando con B3LYP y M06-L, de alrededor de 440 y 640 kcal/mol, respectivamente.

Algunos autores han reportado que la longitud media del enlace Au-Cl en el AuCl_4^- es de 2.27-2.28 Å (Hargittai y cols., 2001), como se muestra en la Tabla 1. Sin embargo, los valores calculados aquí (2.34-2.38), así como los datos teóricos reportados anteriormente, por el método Hartree-Fock, son considerablemente más largos que las longitudes de enlace experimentales, y la

razón se ha atribuido a errores de cálculo (Hargittai y cols., 2001). Sin embargo, otros autores han mostrado otra hipótesis a dicha discrepancia, revelaron que la inclusión de H^+ en el modelo, es decir, la simulación de la molécula neutra $HAuCl_4$, produjo resultados en la longitud de enlace cercanos a los experimentales (2.287 Å) (Mohammadnejad, Provis, y van Deventer, 2015). Otro aspecto importante a analizar dentro de la optimización de la estructura es que al realizar un cálculo bajo el modelo de solvatación universal COSMO y el funcional de intercambio y correlación B3LYP, los parámetros estructurales no se ven alterados en este complejo en particular, ya que la longitud de enlace ni el ángulo de enlace se ven alterados, sin embargo, los modos normales de vibración se ven alterados, aspecto que trataremos en siguientes capítulos.

Teniendo en cuenta que se escogieron dos funcionales de intercambio y correlación a partir de los cálculos del $AuCl_4^-$, se pretendió escalar a un sistema más complejo, que contiene átomos de azufre, carbono, nitrógeno e hidrógeno, en este caso, con el oro en estado de oxidación +1 (Au(I)), se trata del complejo bis-tiourea de oro (I), cuya estructura es mostrada en la Figura 8. Se realizaron optimizaciones de la geometría para el complejo de oro con tiourea, que ha sido ampliamente estudiado por algunos autores desde un punto de vista experimental, sin embargo, Mohammadnejad et al. han estudiado dicho complejo desde una perspectiva teórica. (Mohammadnejad y cols., 2015). Este es un complejo que ha sido usado como alternativa del cianuro para la extracción de oro, debido a las restricciones impuestas por las autoridades ambientales (Roncancio y cols., 2013).

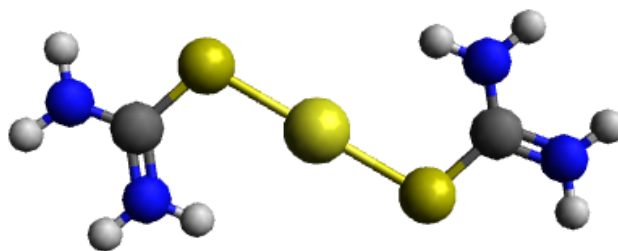


Figura 8. Estructura del complejo iónico $[Au(CS(NH_2)_2)_2]^+$ visualizado con el software Avogadro

Tabla 2. Efecto de los funcionales B3LYP y M06-L en el cálculo de los parámetros geométricos del tiourea de oro usando DFT en fase gaseosa, comparada con la medida experimental

Factores geométricos: longitud en Å y ángulo en °	B3LYP	M06-L	Experimental
Longitud enlace Au-S	2,38	2,35	2,27
Longitud enlace S-C	1,73	1,71	1,71
Longitud enlace C-N	1,33	1,33	1,33
Ángulo N-C-N	118	118,5	119
Ángulo Au-S-C	108	107	105,3
Ángulo S-Au-S	180	180	180
Ángulo H-N-H	117	117	N.A

Para este estudio, la estructura molecular reportada por Piro et al. (Piro, Castellano, Piatti, Bolzán, y Arvia, 2002) fue usada como estructura inicial en la forma iónica del complejo $[\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$, así mismo, los datos reportados por Piro et. al de difracción de rayos X, fueron tomados como referencia experimental. En este complejo el oro está situado en un centro de inversión, coordinado con un par de ligandos de tiourea. Se usaron los mismos parámetros de DFT para la optimización de la geometría que fueron empleados para los cálculos de las especies cloradas de oro. Como se puede observar en la Tabla 2, se comparan los parámetros geométricos usando dos funcionales de intercambio y correlación diferentes, donde el funcional de Minessota tiene valores cercanos a los datos experimentales, sin embargo, con el funcional B3LYP, la desviación respecto a los datos experimentales no es considerablemente alta, por lo tanto, se propone continuar con estos dos funcionales para los complejos de oro coordinados con MTU, dado a que otorgan resultados similares a los experimentales, sin embargo, es importante aclarar que los cálculos son realizados en fase gaseosa y los resultados experimentales de las estructuras cristalinas, por lo que los parámetros geométricos pueden variar, como se comentó anteriormente.

4.3. Ligando:

El MTU, al igual que el 2-tiouracilo, presentaría en equilibrio dos formas tautoméricas cuando se encuentran en solución (Goyal, Singh, y Abdullah, 2005). En este estudio, estas especies se

denominaron como tautómero uracilo (MTUU) y tautómero pirimidina (MTUP), cuyas estructuras se presentan en la Figura 9. Así mismo, el MTUP, presentaría en su estructura 4 posibles conformeros,

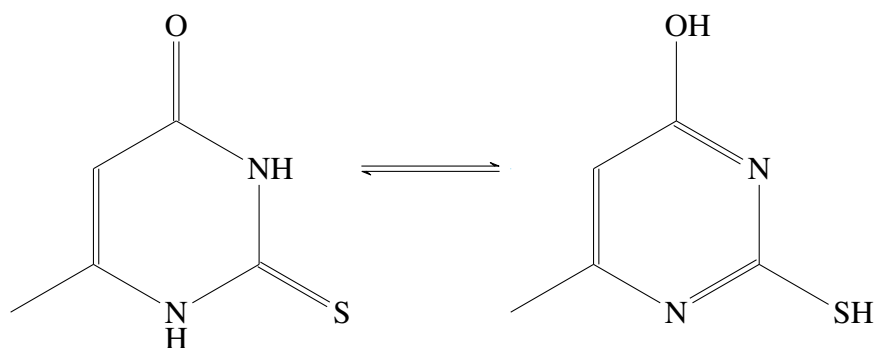


Figura 9. Equilibrio de las formas tautoméricas del MTU: tautómero uracilo (izquierda) y tautómero pirimidina (derecha).

dependiendo de la posición de los átomos de Hidrógeno que están enlazados al Oxígeno y Azufre, los cuales se han llamado como MTUP1, MTUP2, MTUP3 y MTUP4, los cuales son mostrados en la Figura 10, junto al MTUU.

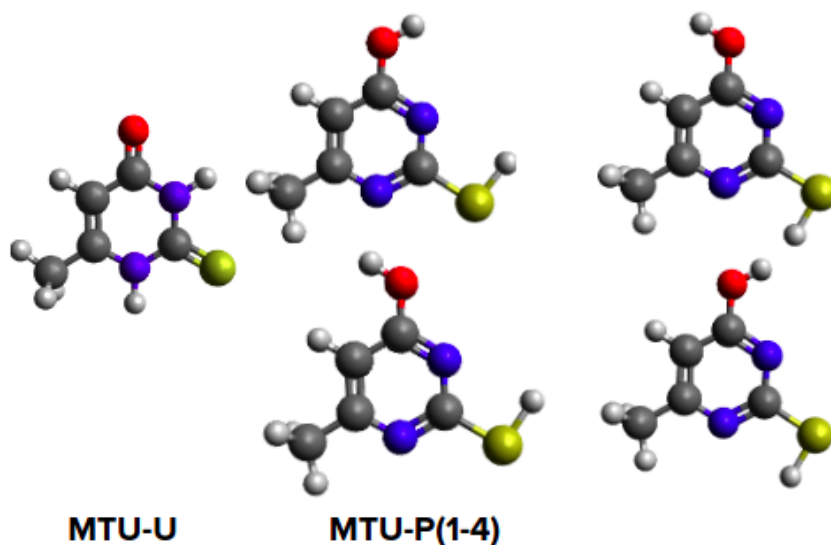


Figura 10. Estructuras de los posibles conformeros del MTU, de izquierda a derecha y de arriba a abajo, las estructuras MTUP(1-4)

Con el fin de conocer cuál es la estructura más estable de los tautómeros, se procedió a realizar una optimización de la geometría para todos los posibles conformeros del MTUP (P1-P4) y el del

MTUU, bajo el nivel de teoría B3LYP/6-31G, debido a que Tirado et. al. demostraron que dicho conjunto otorga resultados cercanos a los experimentales para moléculas orgánicas, con un corto tiempo de cómputo, comparado con funciones como 6-311G++ o aug-cc-pVTZ, que gastan entre 20 y 200 veces más tiempo de procesamiento, devolviendo resultados similares (Tirado-Rives y Jorgensen, 2008).

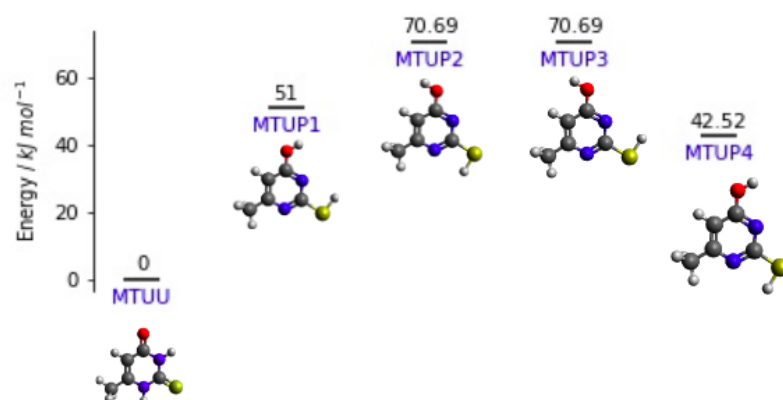
Posterior a la optimización de las estructuras en fase gaseosa y acuosa bajo el nivel de teoría DFT con el conjunto de bases y funcional anteriormente mencionado, se procedió a realizar el cálculo de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar para cada una de las especies y seguido a esto, se hizo la comparación entre ellos, obteniendo la energía relativa de las especies químicas, como se muestra en la Figura 11, donde el MTUU fue puesto arbitrariamente con energía cero y los otros conformeros (P1-P4), se analizaron respecto a éste, mostrando así, una diferencia de hasta 70.69 y 70.58 kJ/mol, para las estructuras simuladas en fase gaseosa y acuosa, respectivamente. Es posible explicar que la menor energía para el MTUU se deba a que la forma de cetona está mayoritariamente favorecida que la forma del enol (Carey, 2007). Según Serrano y colaboradores, el MTUP desprotonado, según los cálculos de poblaciones de Mulliken, tiene una mayor carga formal en el azufre, y en el caso del MTUU, la mayor carga formal se presenta en el Nitrógeno (Serrano García y cols., 2019). Por otra parte, en el caso de complejos de MTU con cobre, el ligando sufre una desprotonación del nitrógeno (Brea, Yáñez, Mó, y Lamsabhi, 2015), justificando así la acidez del MTU en solución al reaccionar con una base (Serrano García y cols., 2019), dando como resultado un enlace de coordinación N-Cu. Sin embargo, en el caso del oro, los enlaces tiolato-oro (RS-Au) tienen una fortaleza cercana al enlace oro-oro (Au-Au) (Häkkinen, 2012), por lo que en la mayoría de complejos tiolados con oro, el enlace coordinado más común es oro-azufre, como en el caso del Auranofín, complejo áurico tiolado de referencia (Chaffman, Brogden, Heel, Speight, y Avery, 1984), así como el complejo bis-tiourea de oro(I) (Porter, Fackler, Costamagna, y Schmidt, 1992), por lo tanto, la estructura del MTUP podría ser la mayormente favorecida para formación del complejo tetracoordinado, mediante la formación del enlace tiolado, así mismo, se podría formar

un complejo bidentado a través de un enlace con el azufre y con el nitrógeno, dada la densidad electrónica en el nitrógeno, que puede donar para la formación del enlace coordinado. Esto se analizará en la siguiente sección.

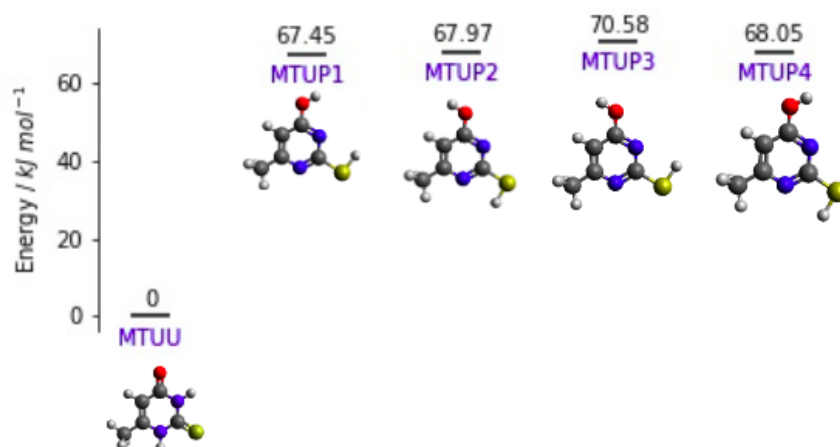
4.4. Complejos Au-MTU

Es importante señalar que a partir de este punto, los resultados presentados serán únicamente los que han sido tratados bajo el modelo de solvatación implícita COSMO, debido a que en la síntesis química siempre se utiliza algún tipo de solvente, mientras que en fase gaseosa no se sintetizan estos tipos de estructuras complejas. En este caso en particular, se ha decidido usar el disolvente universal.

Después de escoger combinación del funcional y conjunto de bases con los cuales se trabajaron y teniendo en cuenta el trabajo de Theilacker y colaboradores, donde muestra que bajo el nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ los cálculos de la estabilidad de algunos haluros de oro en solución acuosa, mediante la implementación del modelo COSMO, son confiables y no tienen una desviación muy grande respecto a los cálculos de Cluster Acoplado (CCSD(T)), que demandan un mayor tiempo de cálculo (Theilacker, Schlegel, Kaupp, y Schwerdtfeger, 2015), se evaluaron las posibles estructuras de los complejos de oro (Au(III)), respetando la geometría cuadrado planar, y con simetría C_{2h} , por lo tanto, se propusieron dos estructuras con dos de los posibles conformeros del MTU, para así analizar cuál de éstas dos estructuras modeladas presentan una mayor estabilidad y por lo tanto, estarían en mayor concentración en caso de llevar la síntesis de dichos complejos. Estas estructuras se presentan en la Figura 12



(a) Fase gaseosa



(b) Fase Acuosa

Figura 11. Energía libre de Gibbs relativa simulada en condiciones estándar ($\tilde{G}_0$ (kJ/mol)) para los diferentes conformeros de MTU en fase gaseosa y solución acuosa

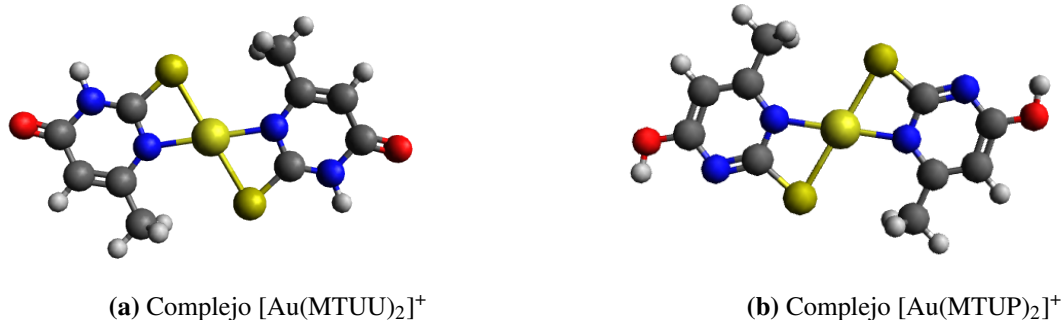


Figura 12. Estructuras de dos de las posibles configuraciones del complejo $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^+$ bidentado

Así mismo, como es bien sabido, el oro puede presentar otro estado de oxidación (Au(I)) que al acomplejarse con algún ligando, presentaría una geometría lineal, pudiendo hacer dos enlaces, por lo tanto, para el caso de un complejo de $\text{Au}(\text{MTU})_2(\text{I})$, las posibles estructuras que presentan simetría C_{2h} son las tipo *trans*, presentadas en la Figura 13.

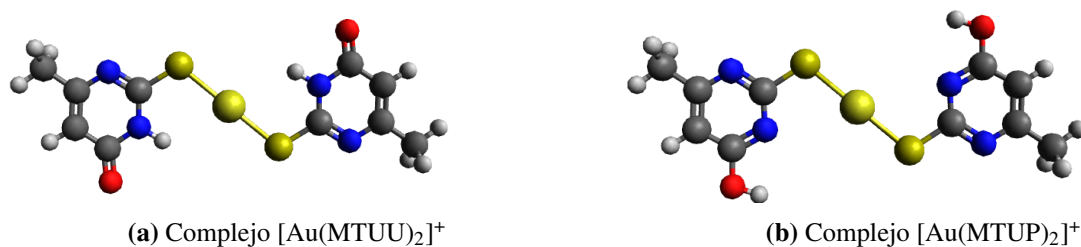


Figura 13. Estructuras de dos de las posibles configuraciones del complejo *trans*- $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^+(\text{I})$

Se debe agregar que los complejos de oro (I) en catálisis a menudo son postulados como pares de iones monocordinados de esfera externa, del tipo $[\text{Au}(\text{L})][\text{X}]$. Estas estructuras tendrían un sitio vacío de coordinación, no obstante, son postuladas basados únicamente en la baja energía de disociación de los contraiones utilizados, con ausencia de datos espectroscópicos o estructurales que respalden estas afirmaciones (Hashmi, 2010).

Del mismo modo, es posible que el oro haga cuatro enlaces de coordinación con los ligandos, y en este caso, se ha propuesto un enlace tiolado (Au-SR), para la formación de los complejos $[\text{Au}(\text{MTU})_4]^-$ y las estructuras presentarían una simetría C_{4h} , las cuales son presentadas en la Figura 14.

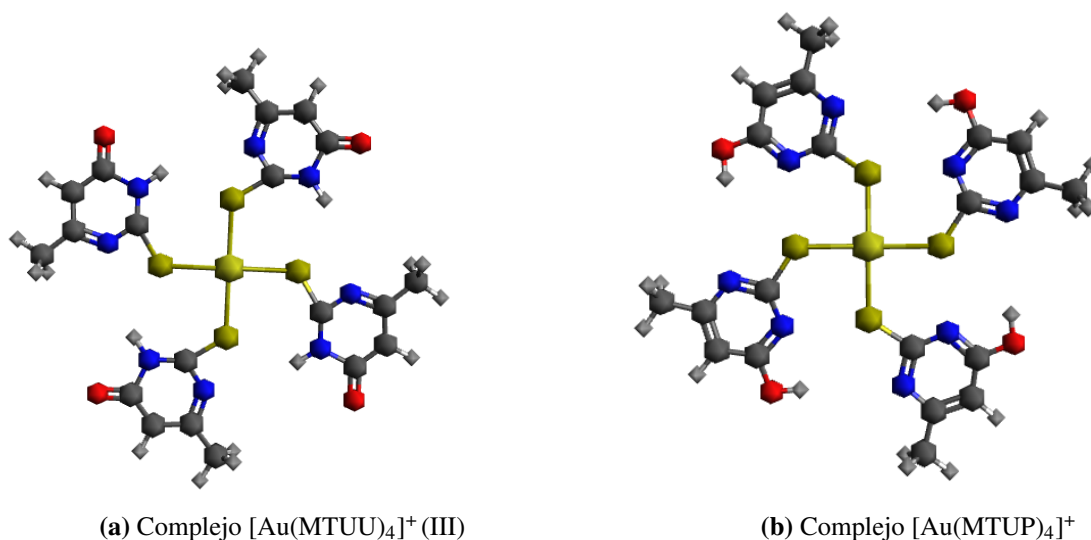
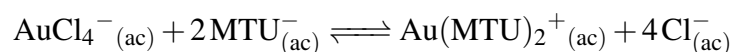


Figura 14. Estructuras de dos de las posibles configuraciones del complejo $[\text{Au}(\text{MTU})_4]^+$ (III)

Además, se sugiere que en trabajos posteriores se analicen las posibles estructuras con una sola molécula de ligando (MTU) donde el segundo sitio de coordinación esté ocupado por algún ligando débil, como un contraión, del tipo $[\text{Au}(\text{L})(\text{X})]$ o por alguna molécula de solvente tal como $[\text{Au}(\text{L})(\text{solvente})](\text{X})$. Así mismo sería importante analizar el efecto de los diferentes solventes en la estabilidad de éstas moléculas.

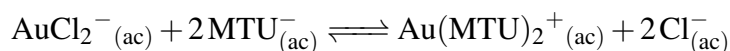
4.4.1 Energía libre de Gibbs Con el fin de predecir cuál de las dos moléculas mostradas en la Figura 12 es termodinámicamente favorable en solución acuosa a través de la combinación de reactivos AuCl_4^- y MTU^- , se propuso una posible reacción química para la formación del complejo $\text{Au}(\text{MTU})_2^+$ (III), como se muestra a continuación



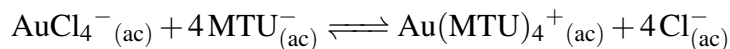
Por consiguiente, para determinar si la reacción es energéticamente favorable, se realizó el cálculo de la energía libre de Gibbs, empleando la ecuación 13 y el método mostrado en la sección ??, donde el valor de la constante K es importante para determinar si la reacción es espontánea, ya

que la constante K y $\Delta\tilde{G}_r^0$ se pueden relacionar, ya que como vimos en la ecuación 14, K_p depende de ΔG_r y la temperatura a la que se encuentra el sistema.

Así mismo, se puede determinar la estabilidad de las moléculas presentadas en la Figura 13 a través de la combinación de los reactivos AuCl_2^- (I) y MTU^- , que seguiría la reacción:



Por otra parte, siguiendo el mismo orden anterior, para determinar la estabilidad de las estructuras presentadas en Figura 14 a través de la combinación de los reactivos AuCl_4^- y MTU^- , seguiría la reacción:



El propósito principal es reconocer cuál de las estructuras presentadas en las Figuras 12, 13, y 14 es la más estable, para esto, se hallaron las constantes de equilibrio, las cuales se listan en la Tabla 3 para todas las posibles estructuras con los diferentes confórmeros del ligando, MTU y su respectiva simetría.

Tabla 3. Valor de las constantes de equilibrio para la reacción de formación de los posibles confórmeros del complejo $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^+$ y $[\text{Au}(\text{MTU})_4]^+$

Especie	Simetría	Valor constante K_c
$[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^+$ (III)	C_{2h}	$3,0 \times 10^{-20}$
$[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^+$ (III)	C_{2h}	28,62
$[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^+$ (I)	C_{2h}	$1,92 \times 10^{-33}$
$[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^+$ (I)	C_{2h}	$1,48 \times 10^{-43}$
$[\text{Au}(\text{MTUP})_4]^+$ (III)	C_{4h}	0
$[\text{Au}(\text{MTUP})_4]^+$ (III)	C_{4h}	0

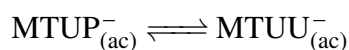
La magnitud K_c nos da información acerca de la concentración de los reactivos y productos en una reacción reversible del tipo $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ que ha alcanzado el equilibrio, donde la

expresión de la constante es

$$K_c = \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} \quad (15)$$

Por lo tanto, si el valor de la constante k_c es muy pequeño, esto indicaría que en el equilibrio se encuentra una mayor cantidad de reactivos, mientras que si el valor de ésta constante es cercano a 1, tendremos una concentración significativa tanto de productos como de reactivos. Tomando los resultados de la Tabla 3, la reacción para la formación de un complejo $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^+$ (III) está mayoritariamente favorecida por el confórmero estructural MTUP, es decir, en el caso de realizar de realizar una síntesis con estos reactivos para la búsqueda de alguno de estos productos, el complejo mostrado en la figura 12b se encontraría en mayor concentración respecto al otro, mostrando así, una mayor estabilidad del complejo cuando el ligando se encuentra en forma enólica. Es importante recordar que el ligando por sí solo, tiene una mayor estabilidad en forma de cetona, pero al coordinarse con el oro, la estabilidad de esta molécula cambia hacia el otro confórmero estructural, hipótesis que había sido mencionada en la sección 4.3, misma hipótesis que ha sido discutida por varios autores como Häkkinen y colaboradores. (Häkkinen, 2012).

Por otra parte, la constante para la reacción de isomerización del MTU dada por la reacción



mostrada en la Figura 9 es de $1,6 \times 10^9$ y con base en la expresión 15, se infiere que a mayor número de la constante, hay una mayor concentración de la especie que se ha analizado como producto, en este caso, MTUU, resultado que reafirma lo mostrado en la Figura 11b.

Adicionalmente, es importante añadir que a través de la optimización de la geometría de los posibles complejos, con los dos confórmeros de MTU, los parámetros geométricos como longitud de enlace Au-S y Au-N no se ven alterados por la diferente disposición de los átomos en la molécula del ligando, sin embargo, como se ha tratado en este capítulo, la estabilidad sí.

4.5. Simulación espectro UV-VIS

Después de haber analizado cuáles de las especies que estamos tratando es la más estable, es importante señalar que hasta este punto obtendríamos resultados que se podrían relacionar con técnicas experimentales como Difracción de Rayos X, y en este caso particular, se recomendaría el uso de la técnica de monocristal, ya que sería un nuevo material. Sin embargo, ésta técnica podría presentar algunos problemas para muchos de los laboratorios de síntesis química, debido a que no es muy común, por su alta complejidad y costo, y en algunas universidades o centros de investigación no se cuenta con los equipos para llevar a cabo esta técnica. Por esta razón y debido a que en cada laboratorio de química se encuentran equipos de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), se ha optado por llevar a cabo una simulación a través de la teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo para la obtención de los espectros UV-VIS de las moléculas que actuarían como precursores de síntesis, así como de los posibles productos al combinarse éstos.

4.5.1 Ligando: Con base en los resultados mostrados en la Figura 11b, el conformero estructural más estable del MTU, es el caracterizado como uracilo, encontrándose en mayor proporción en solución, como se ha analizado sección 4.4.1, por lo que se realizó la simulación del espectro UV-VIS de dicha molécula en solución, presentando tres bandas de absorción con máximos en 161, 189 y 232 nm, mientras que los conformeros tipo MTUP, presentan máximos de absorción en 164 y 211 nm, respectivamente, como se muestra en la Figura 15, sin embargo, el espectro presentado en la Figura 16 parece la unión entre el espectro del MTUU y el MTUP, esto es posiblemente dado a que en solución, esta molécula se encuentra en equilibrio tautomérico como fue mostrado con anticipación en la Figura 9, a pesar de que el espectro experimental haya sido tomado en metanol, las similitudes tanto en la forma de los picos, así como en la absorptividad, que está relacionada directamente con la absorbancia, dan a entender que el método que se está siguiendo es fiable en el caso de una simulación de una molécula orgánica

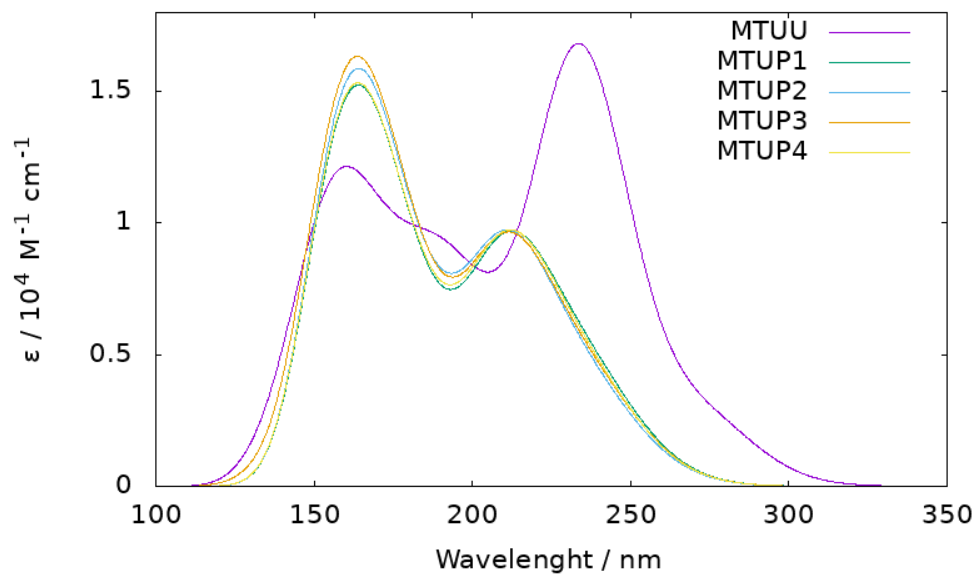


Figura 15. Espectro UV-VIS simulado para los posibles conformeros de MTU en fase acuosa

El espectro experimental del 6-Metil,2-tiouracil (MTU) fue encontrado en la base de datos SpectraBase, con un número de referencia Sadtler 2236N y se muestra en la Figura 16 (SADTLER, 1979)

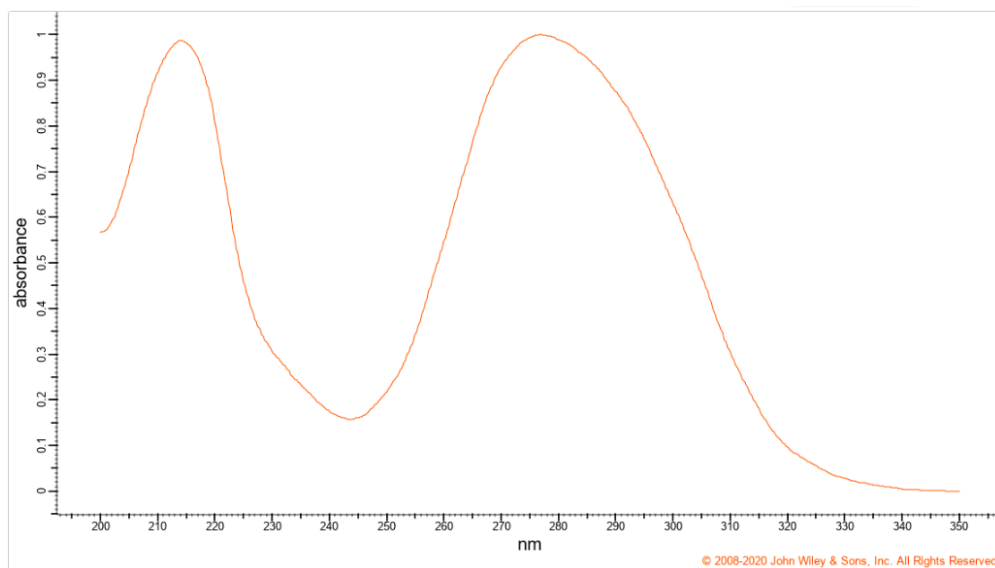


Figura 16. Espectro UV-VIS experimental del 6-metil-2-tiouracil tomado de SpectraBase John Wiley & Sons

4.5.2 Complejos aúricos En cuanto a los complejos AuCl_4^- y AuCl_2^- que actuarían como precursores metálicos de los complejos que se están tratando presentarían un espectro UV-VIS bastante sencillo, como se puede observar en la Figura 17, el espectro del tetracloruro aúrico AuCl_4^- posee dos máximos de absorción, en 246 y 456 nm, teniendo casi 8 veces mayor intensidad, en cuanto a la absorptividad, el primer pico respecto al segundo. La transición de mayor intensidad ha sido anteriormente asignada por Peck y colaboradores a dos transiciones de transferencia de carga de ligando $\pi \rightarrow \sigma^*$, ya que estas transiciones de transferencia de carga ligando-metal lo que hacen es promover electrones desde orbitales enlazantes o no enlazados a orbitales fuertemente antienlazantes (Peck, Tait, Swanson, y Brown Jr, 1991). El espectro electrónico del complejo $[\text{AuCl}_4]^-$ fue asignado por Zawadzki y colaboradores a las bandas d-d, donde el orden de las energías de dichos orbitales fue asignada en el siguiente orden: $d_{x^2-y^2} d_{xy} > d_{xz}, d_{yz} > d_{z^2}$. Todos estos orbitales 5d, a excepción de $d_{x^2-y^2}$ están doblemente ocupados en el estado basal. El orbital $5d_{z^2}$ es de más baja energía que los orbitales p_σ del ligando e incluso que el orbital $p_x, 2e_u$. Por lo tanto, se puede esperar que las transiciones de baja energía en el espectro electrónico del complejo $[\text{AuCl}_4]^-$ sean en orden creciente: $5 d_{xy} \rightarrow 5 d_{x^2-y^2}$, $5 d_{xz}$, $5 d_{yz} \rightarrow 5 d_{x^2-y^2}$, y transiciones $p_\pi \rightarrow 5 d_{x^2-y^2}$ y $p_\sigma \rightarrow 5 d_{x^2-y^2}$ del ligando (Zawadzki, 2003). Sin embargo, otros autores como Mason et. al, han sugerido que todas las bandas de transición presentes en el espectro electrónico son debidas a transferencia de carga y no a las bandas d-d.

Por otra parte, al hacer una comparación con el espectro experimental mostrado en la Figura 18 del complejo AuCl_4^- realizado por King et al. (King, Massicot, y McDonagh, 2015), es claro que el método desarrollado en el presente trabajo simula con gran exactitud el espectro de fotoabsorción para éste complejo mostrado en la Figura 17, tanto en la posición de los picos como en la absorptividad molar de éstos, sin embargo, es importante señalar que el pH del medio afecta en gran medida el comportamiento del complejo. Como algunos autores han considerado, el AuCl_4^- cuadrado planar existe en medios con $\text{pH} < 4$ (Peck y cols., 1991). A mayores pH este complejo tiende a

Tabla 4. Parámetros del espectro electrónico para el ion $[\text{AuCl}_4^-]$ (en 1000 cm^{-1}) *Tomado de Zawadzki et. al

Asignación	Banda máxima / 1000 cm^{-1}
$v_1; {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	22,3; 21,7
$2b_{2g} (d_{xy}) \rightarrow 2b_{1g} (d_{x^2-y^2})$	
$v_2; {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}, {}^1E_u$	30,4; 30,9 – 32,3
$p\pi \rightarrow 3b_{1g} (d_{x^2-y^2})$	
$v_3; {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$	26,4; 26,3
$2e_g (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow 3b_{1g} (d_{x^2-y^2})$	
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	44,5; 46,5
$2e_u(p\sigma) \rightarrow 3b_{1g} (d_{x^2-y^2})$	

hacer un intercambio de los iones Cl^- por iones OH^- que se encuentran en medios con pH básicos, alterando así el espectro de fotoabsorción en el rango ultravioleta-visible (Mohammadnejad y cols., 2015) y por lo tanto, a un pH elevado, la especie que se formaría sería el $\text{Au}(\text{OH})_4^-$, especie que usualmente precipita, debido a su valor de Kps. Esta especie tiene una constante de reacción de 25.98 para la reacción de intercambio $\text{AuCl}_4^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{OH})_4^- + 4\text{Cl}^-$ (Mironov y LD, 2000). Así mismo, esto está en concordancia con lo reportado acerca de la estabilidad de los complejos de Au(III) con diferentes ligandos en el siguiente orden: $\text{CN}^- > \text{OH}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ (Senanayake, 2004), por lo que los complejos con ligando hidróxilo son más estables que aquellos con cloruro como ligando, por lo que éste último es mejor grupo saliente para la formación de nuestros complejos de interés.

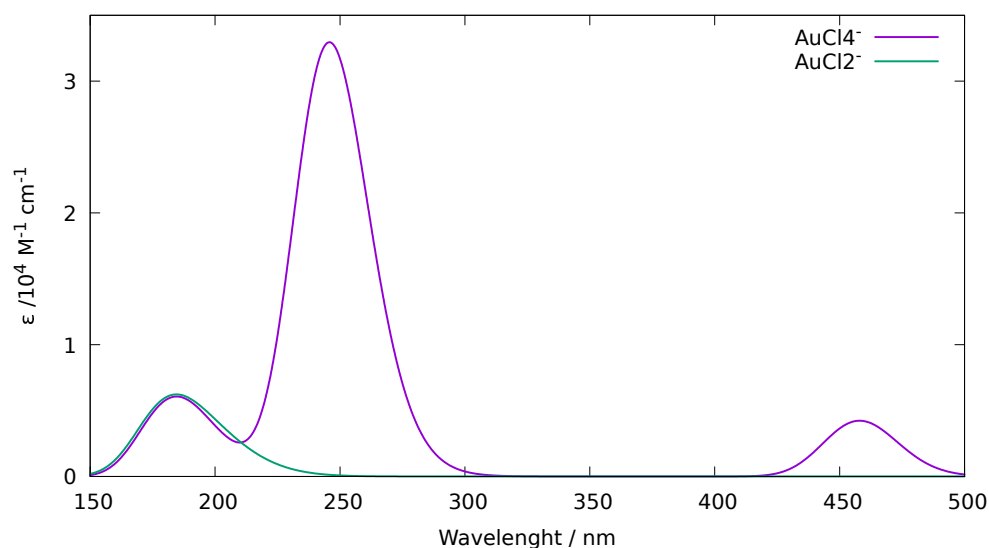


Figura 17. Espectro UV-VIS simulado para los complejos áuricos AuCl_4^- y AuCl_2^-

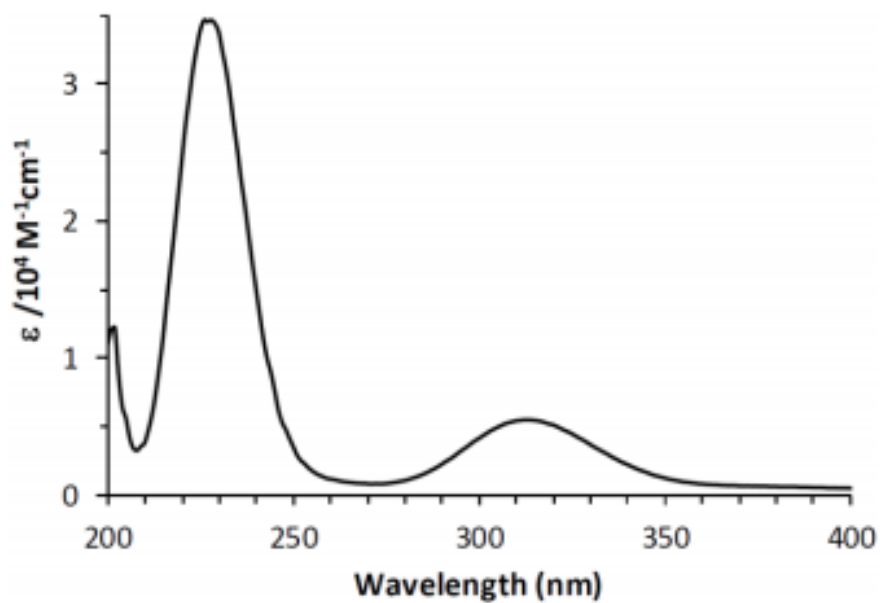


Figura 18. Espectro UV-VIS experimental del $\text{H[AuCl}_4]$ en solución acuosa 0.1 M de HCl a $\text{pH}=1.05$ tomado de King, 2015

Así mismo, es importante señalar que para el caso de AuCl_2^- su máximo de absorción se encuentra en 185 nm, como se muestra en la Figura 17, sin embargo, en un equipo de UV-VIS

comercial, este pico no se diferenciaría, debido a que la mayoría de estos espectrofotómetros tienen resolución espectral a partir de 200 nm. Abel et. al realizó una síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) con AuCl_2^- como precursor y en sus resultados muestra una absorción alta en 200 nm, sin embargo, no se puede diferenciar un pico, ya que no hay resolución espectral por la razón comentada anteriormente (Abel, Poonga, y Panicker, 2016).

El espectro UV-VIS simulado del confórmero estructural más estable del complejo iónico $\text{Au}[\text{MTU}_2]^-$ (III) es presentado en Figura 19 presenta un máximo de absorción a 280 nm, con absorptividad molar de $3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, debido a una transferencia de carga metal-ligando (MLCT) asignada a $S \rightarrow \text{Au}$, y la banda de absorción se encuentra a 240 nm, que es menos intensa, indica una transición $\pi - \pi^*$ del ligando. Haciendo una comparación entre los espectros del $[\text{AuCl}_4]^-$ y el del confórmero más estable del $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^-$, se puede observar que las bandas de absorción en el complejo con el ligando orgánico presentan absorciones a menor energía, esto debido a desestabilización substancial del orbital $\sigma^* 5d_{x^2-y^2}$ por la fuerte donación σ del grupo alquilo. De la misma manera, Mason et. al y Zawadzki han sugerido que en muchos complejos de oro (III) las transiciones de transferencia de carga (ligando a metal) ocurren a mayor energía que en los complejos $[\text{AuX}_4]^-$ (Mason III y Gray, 1968) (Zawadzki, 2003).

En la práctica todos los complejos de este tipo exhiben bandas de transferencia de carga ligando-metal en la región del visible, sin embargo, en esta simulación, los complejos no presentan bandas de absorción por encima de los 350 nm. Así mismo, se recomienda en futuras experimentaciones comprobar el espectro UV-VIS con diferentes solventes como DMSO o metanol, donde algunos complejos aúricos han demostrado ser solubles y estables (Zawadzki, 2003).

Simultáneamente, se simularon los espectros UV-VIS de los otros posibles confórmeros, que se muestran en la Figura 20, donde el ion metálico con el el isómero estructural uracilo, unido a un Au^{III} es el único que presenta transferencia de carga ligando-metal en la región del visible, asignada al cromóforo ligado al Au^{III} . Comparando los cuatro espectros simulados, es importante anotar que el grupo uracilo posee mayores absorptividades molares en comparación con el grupo pirimidina,

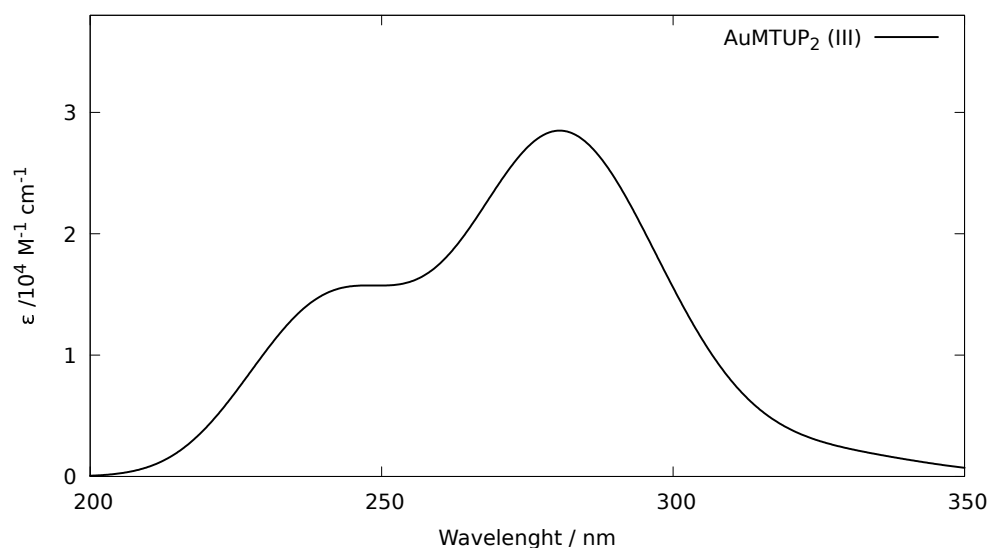


Figura 19. Espectro UV-VIS simulado para el conformero estructural más estable del ion $[\text{AuMTU}_2]^-$

otro aspecto a anotar es que los espectros del ion $[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^-$ y del $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ presentan el mismo patrón que el espectro de MTUP y MTUU, en cuanto a la forma de las transiciones de los enlaces conjugados, pero, en el caso del ion coordinado con el metal, las absorptividades molares son más altas, comprobando así la coordinación del ligando al metal, debido a la transferencia de carga.

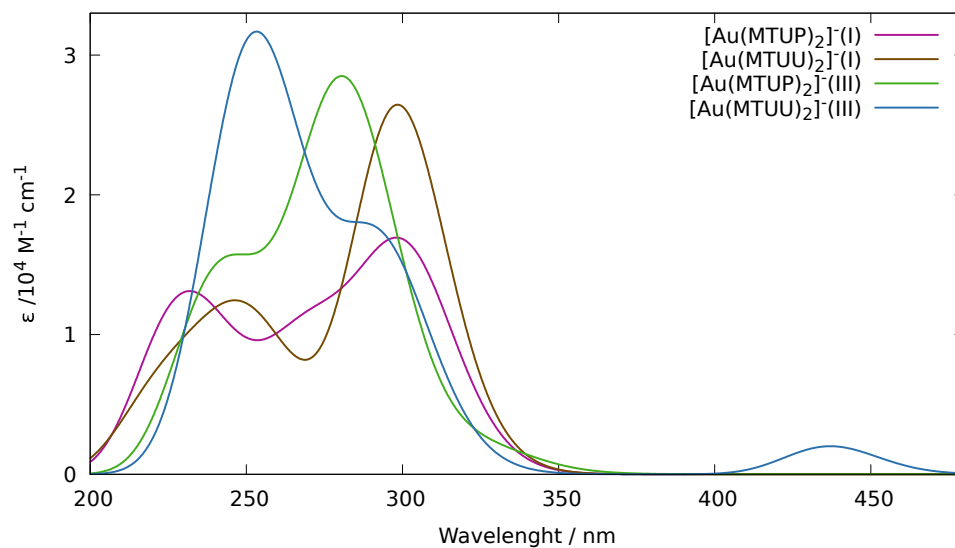


Figura 20. Espectros UV-VIS simulados para los diferentes conformeros estructurales del ion $[\text{AuMTU}_2]^-$

Desafortunadamente los espectros UV-VIS de los complejos $[\text{Au}(\text{MTU})_4]^-$ no pudieron ser simulados de manera confiables debido a la limitación de recursos computacionales, ya que el espacio en disco asignado para dichos cálculos no fue suficiente para realizar los cálculos de manera efectiva, es decir, con los funcionales y bases previamente seleccionados.

4.6. Simulación espectro Infrarrojo:

Para la simulación de un espectro infrarrojo es importante reconocer la simetría de la molécula a tratar, debido a que a través de la teoría de grupos aplicada a la química, podemos predecir cuáles son los modos normales de vibración de una molécula, ya se ha mostrado cómo se hace este método para algunas moléculas sencillas, como se muestra en la sección 3.4, Inicialmente, tenemos como punto de partida para los complejos de oro con MTU, las sales o complejos aúricos clorados, como lo son el AuCl_4^- y AuCl_2^- para los estado de oxidación +3 y +1 del oro. Es de resaltar que los modos normales de vibración se vuelven más complejos cuando el número de átomos en la molécula aumenta, sin embargo, como es bien conocido, actualmente los programas computacionales realizan dichos cálculos a través de la teoría de grupos.

Para el caso de AuCl_4^- , molécula descrita bajo una simetría D_{4h} , tiene 15 grados de libertad, y después de realizar el método de la sección 3.4, se encuentra que tiene 9 modos normales de vibración que están descritos por $\Gamma_{\text{vib}} = a_{1g} + b_{1g} + 2b_{2g} + a_{2u} + 2e_u$, donde los modos a_{1g} y b_{1g} son vibraciones de tensión simétrica, b_{2g} es una tensión asimétrica, $2b_{2g}$, a_{2u} son vibraciones de flexión de torsión y aleteo fuera del plano, respectivamente, y los modos e_u representan las vibraciones de balanceo y tijereteo en el plano, como se muestra en la Figura 21.

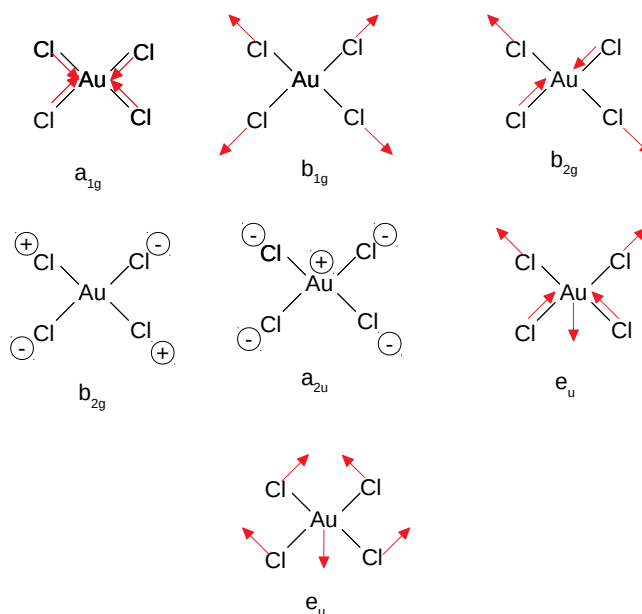


Figura 21. Modos normales de vibración de la molécula $[\text{AuCl}_4]^-$ con geometría cuadrado planar

El espectro infrarrojo del complejo AuCl_4^- en fase acuosa, simulado a través de la teoría del oscilador armónico, presenta dos picos observables en 307 y 117 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración b_{2g} y a_{2u} respectivamente, como se muestra en la Tabla 5, de la misma manera, se comparan allí los diferentes niveles de teoría con los que se trabajaron en el presente trabajo, en orden, se simularon las fases gaseosas utilizando la teoría del oscilador armónico y en la teoría de dinámica molecular, por último, la simulación en fase gaseosa utilizando el modelo COSMO, que se ha explicado anteriormente. Es importante reconocer que los datos obtenidos con Dinámica Cuántica Molecular usando bases gaussianas es muy similar a la experimentación, ya que los picos de absorción se dan en 347 y 325 cm^{-1} en fase sólida usando una celda con pastilla de KBr (Hargittai y cols., 2001), sin embargo, la implementación de dicha teoría tiene un inconveniente costo-beneficio, en cuanto al tiempo de experimentación y los recursos computacionales empleados, mientras que en la simulación de dinámica cuántica molecular (QMD), en este sistema de 5 átomos

y 88 electrones tomó alrededor de 15 días para finalizar la simulación, por lo que para sistemas más grandes, implicaría un mayor tiempo para obtener resultados similares a los de la simulación del oscilador armónico que tomó solo 15 minutos.

Sin embargo, en cada uno de estas simulaciones tuvo una desviación notable respecto a los datos tomados experimentalmente, y esto puede ser debido a que en la simulación solo se está teniendo en cuenta AuCl_4^- y en la experimentación de Hargittai et. al. fue realizada con la molécula HAuCl_4 , como se anunció en secciones anteriores. Además estos corrimientos y la variación en las intensidades son atribuidos a otros factores que serán explicados a continuación.

Tabla 5. Frecuencias de vibración para el complejo AuCl_4^- bajo diferentes niveles de teoría, comparado con las frecuencias experimentales

Nivel de teoría	Frecuencias de vibración (cm^{-1})
B3LYP/LANL2DZ	2x308,120
QMD	328,154
COSMO-B3LYP/LANL2DZ	2x307,117
Experimental	347, 325

En la espectroscopía infrarroja, la intensidad de una banda depende de la variación del momento dipolar con la coordenada del modo vibracional, que puede ser representada como $d\mu/dx$. Como observaremos más adelante, las bandas en el infrarrojo varían ampliamente en intensidad. Es posible que tanto de forma experimental como de forma teórica, a través de la utilización de algún paquete computacional, no se observen bandas, no por estar prohibidas, sino porque ser muy débiles, así mismo, por la resolución espectral del equipo. Es conocido que en el caso del espectro de la molécula HCN, la banda de tensión de CN no pueda ser observada a través de la implementación de métodos convencionales. Sin embargo, en el caso de enlaces muy polares, como OH, las señales son intensas, tanto experimental, como teóricamente.

Otra factor a tener en cuenta es el efecto de la fase en los espectros infrarrojos, debido a que la simulación se está realizando en fase acuosa, con el modelamiento implícito del solvente, a través del modelo COSMO, es decir, se está simulando una disolución ideal 1M a partir de una molécula

aislada, que comparado con una solvatación explícita, se diferenciaría en algunos aspectos, como lo son: una menor intensidad en algunas bandas, el ensanchamiento de otras, el corrimiento de los picos de absorción, o el desaparecimiento de algunas bandas en el espectro. Esto es debido a que en una solución real, las moléculas están bajo la influencia de entornos aleatorios, como resultado, se pueden ensanchar las señales como consecuencia de una mayor interacción con el entorno. Así mismo, en una experimentación si estos complejos se llevan a una fase sólida, es posible que se presenten ensanchamientos de las señales debido a los efectos de reflexión de la superficie, sin embargo, este efecto se puede minimizar a través de una molienda fina de la muestra a analizar (Nakamoto, 1970). Otro factor común de los sólidos en la toma de espectros infrarrojos es que una muestra puede presentar más bandas de las esperadas tomando como base la simetría molecular de una molécula aislada, debido a que en la molécula aislada no se está teniendo en cuenta su entorno. Además, en un sólido cristalino, hay una complicación adicional, dados los modos de vibración de red, que analizan los movimientos de las moléculas, en vez de los átomos constituyentes, esto es posible de evitarse usando atmósfera inerte con una relación 1:500 de soluto y gas inerte, en condiciones de baja temperatura (10-15K), ya que las moléculas se encontrarían prácticamente aisladas (Ebsworth, 1987). En una fase condensada se obtendría una mayor intensidad y una menor probabilidad de solapamiento entre bandas debido a la eliminación de los efectos rotacionales de las moléculas, que normalmente se presentarían en un gas (Nakamoto, 2006).

Por otra parte, se simuló el espectro infrarrojo del ligando, el 6-metil-2-tiouracilo o MTU, como lo llamamos en el presente trabajo, tomando como punto experimental el trabajo realizado por Serrano García y colaboradores, se realizó una comparación de cada una de los picos correspondientes, para el MTUU, debido a que es la especie más estable (Serrano García y cols., 2019). Los números de onda calculados que se presentan en la Tabla 6 fueron normalizados con un factor de escala de 0.9614, obtenido de Merrick y colaboradores (Merrick, Moran, y Radom, 2007). Así mismo, en la ?? se muestra el espectro simulado bajo la teoría del oscilador armónico y se asignan las señales en la Tabla 6. Adicionalmente la interpretación del espectro IR está en concordancia con lo reportado

por Grosmaire et. al (Grosmaire y Delarbre, 2012) .

Tabla 6.

Correlación de señales de MTU y MTUU (normalizada). Las vibraciones son clasificadas como: tensión simétrica (ν_s), tensión asimétrica (ν_{as}), balanceo (r), tijereteo (δ), aleteo (γ) y torsión (τ). Adicionalmente se usaron abreviaturas para átomos del anillo (AA) y alternadamente (alt).

Vibración	No. de onda calculado (cm^{-1})	No. de onda exp. (cm^{-1})	Diferencial (cm^{-1})
δ C2	436	454	18
δ NHs alt.	491	507	16
r AA	516	545	29
γ C7	523	579	56
δ C4	551	595	44
τ Hs (NH)	592	655	63
γ C4	617	725	108
γ H1, H2	688	800	112
γ N2, C4, τ C4	721	830	109
γ C1	805	870	65
δ C2, ν_s C4	892	930	38
ν_s C3, C2 alt	920	960	40
r H6, δ C4, ν_s N1	958	991	33
r H4, H6, ν_s C3	1025	1030	5
τ H3, H5	1037	1040	3
δ Hs (NH), Hs (C5)	1116	1161	45
r H2, H6, ν_{as} C2, C3, C4	1168	1190	22
δ Hs, ν_{as} AA	1192	1240	48
r Hs AA, ν_{as} AA	1312	1345	33
δ H1, H2, H6, ν_{as} S, O alt	1357	1383	26
γ C5, r H2, ν_{as} AA	1386	-	-
γ C5, δ N2, C1	1398	1414	16
τ Hs (C5)	1449	-	-
δ Hs (C5), C4, ν_{as} AA	1455	1520	65
δ Hs (C5), C3, ν_{as} AA	1524	1550	26
δ N1, C1, ν_s O, C1	1630	1620	10
δ N2, C1, ν_s O, C1	1742	1755	13
ν_s Hs (C5)	2933	-	-
ν_{as} Hs (C5)	2985	2885	100
ν_{as} Hs (C5)	3041	2924	117
ν_s H6	3134	3011	123
ν_s H2	3458	3084	374
ν_s H1	3473	3100	373

Para reconocer las vibraciones características en este tipo de complejos es importante analizar los enlaces N-Au y S-Au, por lo que en la Tabla 7 se muestran dichos datos espectroscópicos para los complejos $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^-$ que han sido simulados en este trabajo.

Tabla 7. Datos espectroscópicos simulados en cm^{-1} para los diferentes complejos del tipo $[\text{Au}(\text{MTU})_2]^-$. Las abreviaciones son: d=débil, m=mediana y f=fuerte

Compuesto	r N-Au-S	ν_s Au-S	ν_{as} Au-S	ν_s Au-S	ν_{as} N-Au-N	δ N-Au-S
$[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^- (\text{III})$	204d	261d	283d	439m	1070m	1300d
$[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^- (\text{III})$	208d	270d	313d	441d	1081m	1508f
$[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^- (\text{I})$			352d	451d		
$[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^- (\text{I})$			356d	445d		

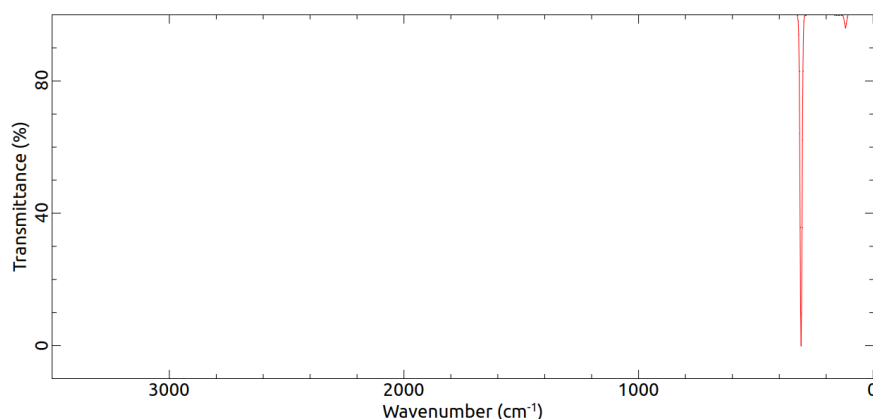


Figura 22. Espectro IR del complejo $[\text{AuCl}_4]^-$

En la Tabla 5 se observan las señales del espectro de vibración simulado para el complejo tetracloroaurato (III) ($[\text{AuCl}_4]^-$) y se presenta el espectro simulado en fase acuosa en la Figura 22 con señales en 307 y 117 cm^{-1} , mientras que en la Figura 23 se muestra el espectro del $[\text{AuCl}_2]^-$ con una única señal en 306 cm^{-1} . De la misma manera, en las Figura 24 y Figura 25 se muestran los espectros simulados para cada conformero estructural del ligando, presentando el MTUP las señales de mayor intensidad en: 3678 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace O-H, en 1626 y 1574 cm^{-1} que corresponden a la vibración asimétrica del anillo junto a un tijereteo del enlace O-H, junto a las señales en 1287 , 1204 , 990 , y 909 cm^{-1} , señales que corresponden a diferentes vibraciones asimétricas del anillo, y por último, la señal presente a 439 cm^{-1} correspondiente a una

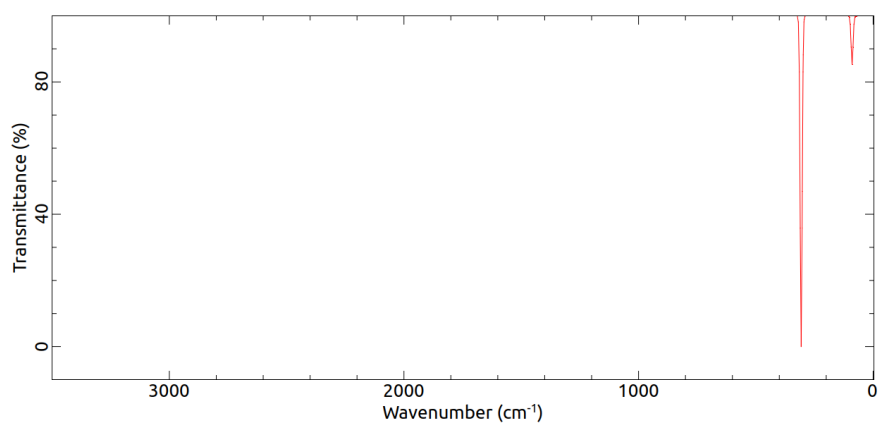


Figura 23. Espectro IR del complejo $[\text{AuCl}_2]^-$

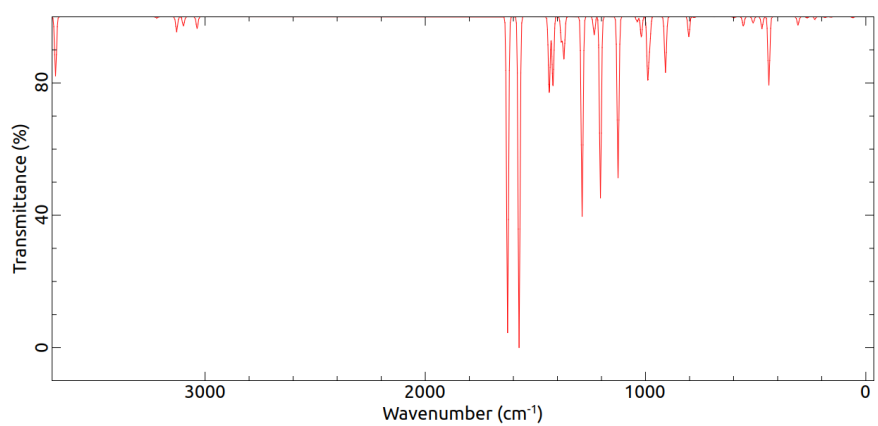


Figura 24. Espectro IR de la molécula MTU modelada en su conformero estructural Pirimidina (MTUP)

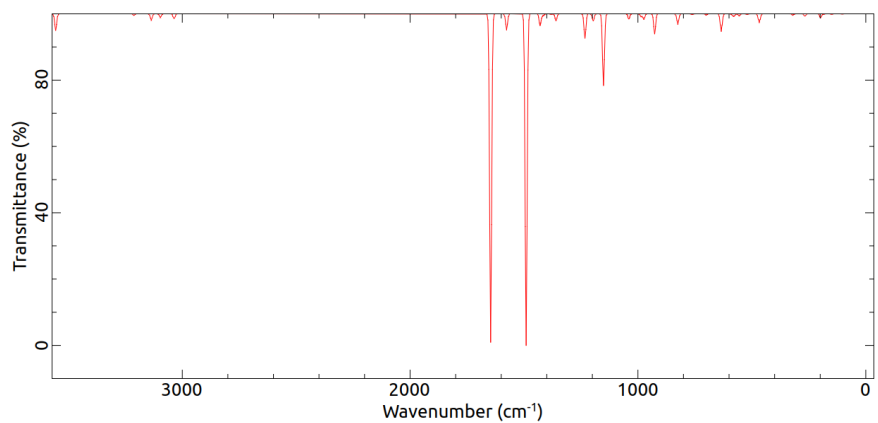


Figura 25. Espectro IR de la molécula MTU modelada en su conformero estructural Uracilo (MTUU)

flexión fuera del plano del hidrógeno en el enlace O–H. Mientras que en el caso del MTUU, las señales de mayor intensidad se encuentran en: 1646 cm^{-1} , dada por tijereteo del hidrógeno en el grupo amino y una tensión del grupo carbonilo, otra señal intensa en 1490 cm^{-1} que corresponde a una vibración asimétrica del anillo junto a un tijereteo del grupo amino y por último, una señal en 1151 cm^{-1} , que corresponde a un balanceo N–H y una tensión simétrica N–C–N.

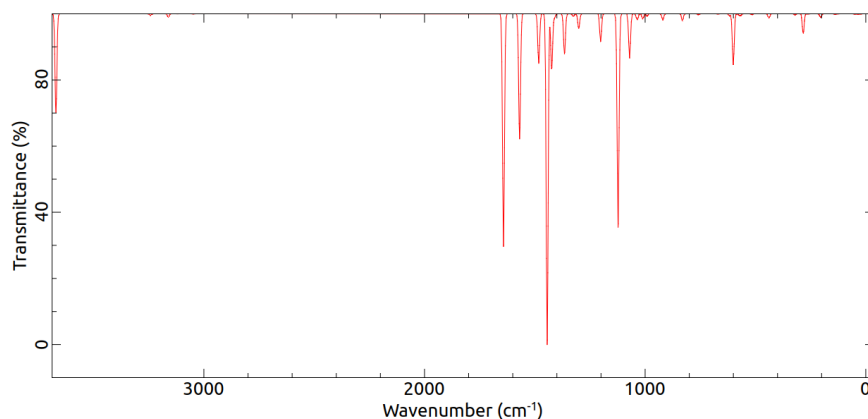


Figura 26. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^-$ (III)

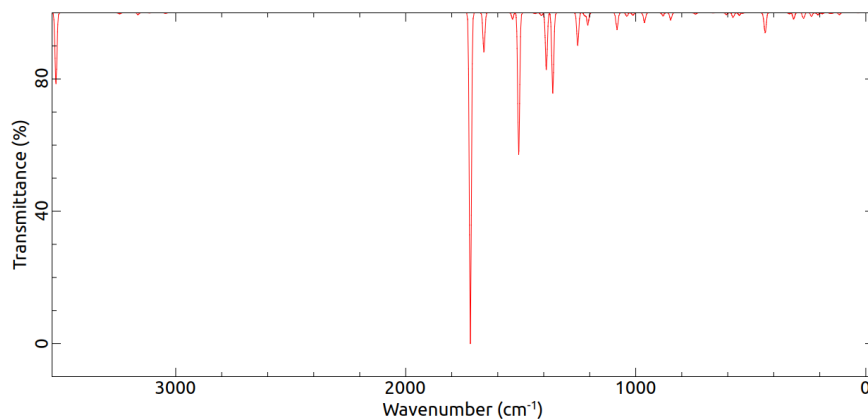


Figura 27. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (III)

Haciendo una comparación con los complejos de interés, las señales más notorias en el caso del $[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^-$ (III), mostrado en la Figura 26 están en: 3670 cm^{-1} , con un corrimiento de 8 cm^{-1} , respecto al MTUP, dada por la tensión simétrica del enlace O–H, banda característica en todas las moléculas que contengan en su estructura un grupo hidroxilo, las siguiente señales están en

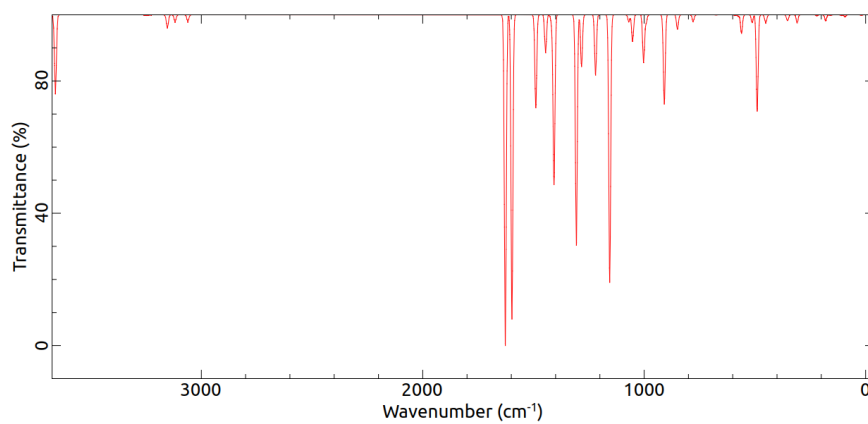


Figura 28. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^-$ (I)

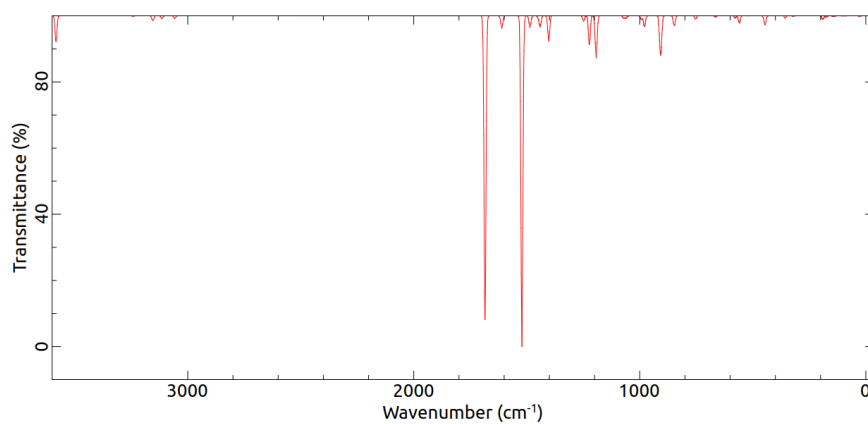


Figura 29. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (I)

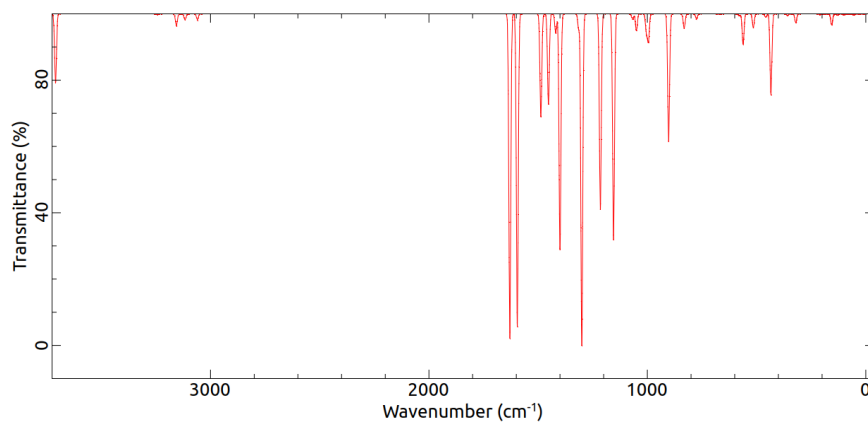


Figura 30. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUP})_4]^-$ (III)

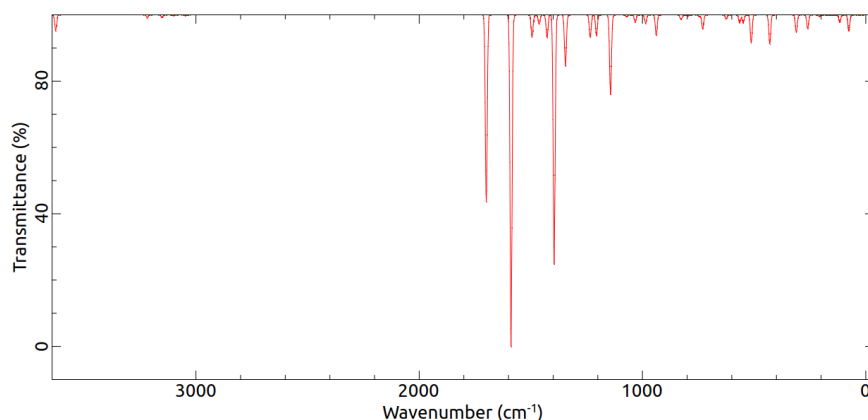


Figura 31. Espectro IR del complejo $[\text{Au}(\text{MTUU})_4]^-$ (III)

1642 y 1569 cm^{-1} , con una diferencia de 16 y 5 cm^{-1} , respectivamente, dadas por las vibraciones asimétricas del anillo con tijereteo del grupo O–H. Sin embargo, aparecen dos señales en 1444 y 1423 cm^{-1} , correspondientes al grupo CH_3 , otra señal en 1122 dada por un tijereteo fuera del plano del los hidrógenos del grupo hidroxilo y del C–H y por último, la señal de 600 cm^{-1} en el complejo, dada por la flexión fuera del plano del O–H que en el MTUP aparece en 439 cm^{-1} . Mientras que para el espectro del complejo $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (III), observado en la Figura 27, aparece una señal intensa en 3520 cm^{-1} , dada por una tensión simétrica del grupo amino, el corrimiento de la señales de 1646 y 1490 del MTUP a 1719 y 1508 cm^{-1} en el complejo, junto a la aparición de dos señales en 1360 y 1388 , correspondientes a flexiones fuera del plano del grupo metilo, que en la molécula aislada no son de alta intensidad.

Para los complejos de Au^{I} , las señales tienen la misma tendencia que con Au^{III} , para el complejo iónico $[\text{Au}(\text{MTUP})_2]^-$ (I) las señales más intensas se encuentran en 3658 , 1627 , 1597 , 1489 , 1407 , 1306 cm^{-1} , con el mismo orden del $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (III), pero con aparición de nuevas señales intensas en 1282 , 1219 cm^{-1} dadas por vibraciones asimétricas del anillo, y las señales en 1155 , 909 y 489 , que aparecen en el complejo de Au^{III} dadas por el tijereteo en el plano por los enlaces C–H y O–H, la vibración asimétrica del anillo y la flexión fuera del plano del enlace O–H, respectivamente. Al igual, en el complejo $[\text{Au}(\text{MTUP})_4]^-$ (III) aparecen las mismas señales, con

algunos corrimientos, en 3709, 1629, 1595, 1487, 1300, 1214, 1155, 909 y 434, con el mismo orden del complejo mencionado anteriormente de Au^{I} . Para los complejos $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (I) $[\text{Au}(\text{MTUU})_4]^-$ (III), hay una disminución en las seales correspondientes a las tensiones simétricas del enlace amino, y las otras señales intensas tienen el mismo orden de $[\text{Au}(\text{MTUU})_2]^-$ (III), en 1684 y 1699, 1521 y 1395, 1193 y 1143 cm^{-1} , para el bicoordinado y tetracoordinado, respectivamente, sin embargo en el caso del complejo Au^{I} aparece una señal intensa en 908 cm^{-1} dada por una flexión fuera del plano del grupo amino, y para el complejo tetracoordinado la señal nueva está en 1345 cm^{-1} correspondiente a una tensión asimétrica dentro del anillo dada por el enlace $\text{C}=\text{N}$ y un tijereteo del hidrógeno en el grupo amino.

Para el caso del $[\text{Au}(\text{MTUP})_4]^-$, mostrado en la Figura 30 hay un pico de absorción intenso en 434 cm^{-1} correspondiente a un aleteo fuera del plano en el enlace $\text{O}-\text{H}$, en 831 cm^{-1} hay un pico de mediana absorción debido a un aleteo fuera del plano de los enlaces $\text{C}-\text{H}$, junto a los dos picos de mayor intensidad en 1300 y 1629 cm^{-1} , doblemente degenerados, correspondientes a las tensiones asimétricas del anillo y del enlace $\text{O}-\text{H}$, que en la molécula de ligando aislada se encuentran en 1287 y 1574 cm^{-1} , con desplazamientos de 13 y 55 cm^{-1} , respectivamente, entre en ligando solo y el complejo tetracoordinado. Mientras que para el caso de $[\text{Au}(\text{MTUU})_4]^-$, hay un pico doblemente degenerado de absorción baja a 321.8 cm^{-1} debido a un tijereteo en el plano del enlace $\text{Au}-\text{S}$ y un tijereteo del grupo metilo en la estructura del ligando, y otro en 429 cm^{-1} , de igual forma degenerado, dado por un tijereteo del enlace $\text{Au}-\text{S}$, acompañado de una tensión asimétrica del anillo, que en la molécula del ligando aislada se encontrarían en 267 y 320 cm^{-1} , respectivamente. Los picos de mayor intensidad se encontrarían en 1143, 1588 y 1700 cm^{-1} , debido a un tijereteo en el plano del enlace $\text{N}-\text{H}$, una tensión asimétrica del anillo junto a un tijereteo del enlace $\text{N}-\text{H}$, y una tensión asimétrica del anillo igualmente, pero con un tijereteo del enlace $\text{C}-\text{H}$, que se encontrarían en la molécula aislada en 1151, 1490 y 1646 cm^{-1} , con diferencias absolutas de 8, 98 y 54 cm^{-1} . Es importante señalar que en este caso no hay picos de absorción correspondientes a enlaces $\text{O}-\text{H}$, que usualmente presentan diferentes absorciones en de alta intensidad, debido a que

el MTUU es el isómero que en su estructura tiene un enlace N-H.

En la mayoría de corrimientos hay una tendencia hacia menores números de onda, al acomplejarse el ligando con el oro, indicando así que hay una relación entre los átomos de Nitrógeno y Azufre para generar un enlace coordinado, en las estructuras cuadrado planar y en el caso de las estructuras lineales, el átomo de azufre contribuye a éste (Zawadzki, 2003), de la forma en que se muestra en la Figura 32. Es importante añadir que todas mayoría de señales del espectro IR correspondientes a las vibraciones del ligando se ven desplazadas, así como la intensidad de éstas se ven afectadas, dejando un espacio para que en la experimentación se compruebe la hipótesis del corrimiento de las señales de infrarrojo debido a la coordinación. Así mismo, es importante señalar que en la mayoría de estos complejos iónicos, casi todos los modos normales tienen intensidad igual a cero y para este caso, es importante recurrir a la espectroscopía Raman, que analizaría la dispersiones de los tipos: Stoke, anti-Stoke y Raleigh, que mide los cambios en polarizabilidad de los enlaces de la molécula en las frecuencias del infrarrojo. La polarizabilidad describe qué tan fácilmente una nube electrónica en una molécula puede ser distorsionada, por lo tanto un cambio en la polarizabilidad, es por ejemplo, causada por un incremento en el tamaño de la nube electrónica en un modo vibracional (Hollas, 2004).

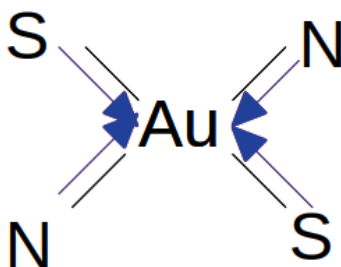


Figura 32. Enlace coordinado para las estructuras con Au^{III}

5. Conclusiones y perspectivas

El oro (III) exhibe propiedades isoelectrónicas con el platino (II), usado clínicamente como fármaco contra el cáncer, en la forma de los complejos cis-platino y carbo-platino. Ambos, el oro (III) y platino (II) adoptan una configuración cuadrado planar. Por lo tanto, es tentador investigar si los quelatos de oro (III) teniendo como ligando un fármaco usado para tratar las enfermedades que afectan a la hormona tiroidea exhiben una actividad antitumoral similar a la del cis-platino por lo que se realizó este estudio preliminar de dichos complejos. Además, algunos complejos de oro (III) han sido estudiados recientemente, debido a su alta reactividad y baja toxicidad comparados con los quelatos de platino (II).

Los resultados sugieren que el nivel de teoría estudiado en la mayoría de este trabajo (B3LYP/6-31G*[LANL2DZ]) es preciso para la optimización de la estructura a través de la minimización de la energía empleando la teoría de los funcionales de la densidad, así como para la obtención de los espectros UV-VIS, simulando las excitaciones en los diferentes estados de la molécula, y también para las frecuencias de vibración simulando el espectro infrarrojo.

El conformero estructural más estable del ligando, no es el que formaría un complejo con mayor estabilidad en solución, por lo que el complejo bidentado $\text{Au}(\text{MTUP})_2$ (III), estaría en mayor proporción respecto a los otros isómeros estructurales posibles.

Es importante reconocer la influencia de variables que pueden alterar una futura experimentación para la síntesis de estos complejos, como lo son la temperatura y el pH, éste último puede cambiar notablemente la síntesis de algún complejo deseado, debido a que formaría especies menos reactivas y con menor solubilidad como el $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ siendo así éste un gran problema para el químico experimentalista.

Dado que en el presente trabajo solo se simularon los complejos aúricos sin contraiones que afecten la esfera de coordinación se sugiere que se investigue el efecto de éstos, así como diferentes solventes y poder analizar el cambio en la estructura de la esfera de coordinación, si aplica, así

como si habría algún efecto en la simulación de los espectros vibracionales y de fotoabsorción de dichas especies químicas.

Referencias bibliográficas

- Abel, E. E., Poonga, P. R. J., y Panicker, S. G. (2016). Characterization and in vitro studies on anticancer, antioxidant activity against colon cancer cell line of gold nanoparticles capped with cassia tora sm leaf extract. *Applied Nanoscience*, 6(1), 121–129.
- Aprà, E., Bylaska, E. J., Dean, D. J., Fortunelli, A., Gao, F., Krstić, P. S., ... Windus, T. L. (2003, 10). NWChem for materials science. *Computational Materials Science*, 28(2), 209–221. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025603001083> doi: 10.1016/S0927-0256(03)00108-3
- Bachelet, G., Hamann, D., y Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199.
- Band, Y. B., y Avishai, Y. (2013). *Quantum mechanics with applications to nanotechnology and information science*. Academic Press.
- Barnard, P. J., y Berners-Price, S. J. (2007). Targeting the mitochondrial cell death pathway with gold compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(13-14), 1889–1902.
- Barone, V. (2004). Accurate vibrational spectra of large molecules by density functional computations beyond the harmonic approximation: the case of azabenzenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(18), 4146–4150.
- Basiuk, V. A., y Henao-Holguín, L. V. (2013). Effects of orbital cutoff in dmol3 dft calculations: a case study of meso-tetraphenylporphine–c60 complex. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 10(5), 1266–1272.
- Becke, A. (1993). Density-functional thermochemistry. iii. *The role of exact.*
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372–1377.
- Brea, O., Yáñez, M., Mó, O., y Lamsabhi, A. M. (2015, 8). Why Is the Spontaneous Deprotonation of [Cu(uracil)₂]²⁺ Complexes Accompanied by Enolization of the System? *ChemPhysChem*,

- 16(11), 2375–2382. Descargado de <https://doi.org/10.1002/cphc.201500262> doi: 10.1002/cphc.201500262
- Bussi, G., Donadio, D., y Parrinello, M. (2007). Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*, 126(1), 014101.
- Bylaska, E. J., Glass, K., Baxter, D., Baden, S. B., y Weare, J. H. (2009). Hard scaling challenges for ab initio molecular dynamics capabilities in nwchem: Using 100,000 cpus per second. En *Journal of physics: Conference series* (Vol. 180, p. 012028).
- Carey, F. A. (2007). *Química Orgánica* (6th ed.; McGraw-Hill Interamericana de España S.L., Ed.). México D.F.: McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
- Chaffman, M., Brogden, R., Heel, R., Speight, T., y Avery, G. (1984). Auranofin. *Drugs*, 27(5), 378–424.
- Chiodo, S., Russo, N., y Sicilia, E. (2006). Lanl2dz basis sets recontracted in the framework of density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 125(10), 104107.
- Crooks, J., Buchanan, W. W., Wayne, E., y MacDonald, E. (1960). Effect of pretreatment with methylthiouracil on results of ¹³¹I therapy. *British medical journal*, 1(5167), 151.
- de Nieto, C. P. (1998). Cronología de la metalurgia colombiana. *Boletín Museo del Oro*(44-45), 3–77.
- Ebsworth, E. A. V. (1987). *Structural methods in inorganic chemistry*. English language book society.
- Galanski, M., Jakupec, M. A., y Keppler, B. K. (2005). Update of the preclinical situation of anticancer platinum complexes: novel design strategies and innovative analytical approaches. *Current medicinal chemistry*, 12(18), 2075–2094.
- Gibbs, J. W. (1873). A method of geometrical representation of the thermodynamic properties by means of surfaces. *Transactions of Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 382–404.
- Gimeno, M. C. (2008). The chemistry of gold. *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications*, 1–63.

- Goyal, R. N., Singh, U. P., y Abdullah, A. A. (2005). Electrochemical oxidation of 2-thiouracil at pyrolytic graphite electrode. *Bioelectrochemistry*, 67(1), 7–13. Descargado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539404002701> doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2004.11.001>
- Grosmaire, L., y Delarbre, J.-L. (2012). Vibrational spectra of 6-methyluracil, 6-methyl-2-thiouracil and their deuterated analogues. *Journal of Molecular Structure*, 1011, 42–49. Descargado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286011009513> doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.12.007>
- Häkkinen, H. (2012). The gold–sulfur interface at the nanoscale. *Nature chemistry*, 4(6), 443.
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., y Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1), 17.
- Hargittai, M., Schulz, A., Reffy, B., y Kolonits, M. (2001). Molecular structure, bonding, and jahn-teller effect in gold chlorides: Quantum chemical study of AuCl_3 , Au_2Cl_6 , AuCl_4^- , AuCl , and Au_2Cl_2 and electron diffraction study of Au_2Cl_6 . *Journal of the American Chemical Society*, 123(7), 1449–1458.
- Hashmi, A. S. K. (2010). Homogeneous gold catalysis beyond assumptions and proposals—characterized intermediates. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(31), 5232–5241.
- Hay, P. J., y Wadt, W. R. (1985, 1). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 299–310. Descargado de <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.448975> doi: 10.1063/1.448975
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964, 11). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864> doi: 10.1103/PhysRev.136.B864

- Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Kendall, R. A., Aprà, E., Bernholdt, D. E., Bylaska, E. J., Dupuis, M., Fann, G. I., ... others (2000). High performance computational chemistry: An overview of nwchem a distributed parallel application. *Computer Physics Communications*, 128(1-2), 260–283.
- King, S. R., Massicot, J., y McDonagh, A. M. (2015). A straightforward route to tetrachloroauric acid from gold metal and molecular chlorine for nanoparticle synthesis. *Metals*, 5(3), 1454–1461.
- Klamt, A. (1995). Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(7), 2224–2235.
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965, 11). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133> doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- Lawrance, G. A. (2013). *Introduction to coordination chemistry*. John Wiley & Sons.
- Leach, A. R. (1996). *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Singapore: Addison Wesley Longman Limited.
- Levine, I. N. (1991). *Quantum Chemistry* (4.^a ed.). U.S.A: Prentice-Hall International.
- Loehrer, P. J., y Einhorn, L. H. (1984). Cisplatin. *Annals of internal medicine*, 100(5), 704–713.
- Marenich, A. V., Cramer, C. J., y Truhlar, D. G. (2009). Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18), 6378–6396.
- Martinón-Torres, M., y Uribe-Villegas, M. A. (2015). The prehistoric individual, connoisseurship and archaeological science: The muisca goldwork of colombia. *Journal of Archaeological Science*, 63, 136–155.
- Mason III, W. R., y Gray, H. B. (1968). Electronic structures and spectra of square-planar gold (iii)

- complexes. *Inorganic Chemistry*, 7(1), 55–58.
- Merrick, J. P., Moran, D., y Radom, L. (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683–11700.
- Mironov, I. (2007). Stability of diammine and chloroammine gold (i) complexes in aqueous solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52(6), 960–962.
- Mironov, I., y LD, T. (2000). Chlorohydroxocomplexes of gold (iii) in aqueous alkaline solutions. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 45(4), 706–711.
- Mohammadnejad, S., Provis, J. L., y van Deventer, J. S. (2015). Computational modelling of gold complexes using density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1073, 45–54.
- Nakamoto, K. (1970). *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds* (2da. editi ed.). USA: Wiley-Interscience.
- Nakamoto, K. (2006). Infrared and r aman spectra of inorganic and coordination compounds. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.
- Ott, I. (2009). On the medicinal chemistry of gold complexes as anticancer drugs. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(11-12), 1670–1681.
- Padro, T., Emeis, J., y cols. (1993). Experimental hypothyroidism increases plasminogen activator inhibitor activity in rat plasma. *Blood coagulation & fibrinolysis: an international journal in haemostasis and thrombosis*, 4(5), 797–800.
- Palumbo, A., y D’Ischia, M. (2001). Thiouracil Antithyroid Drugs as a New Class of Neuronal Nitric Oxide Synthase Inhibitors. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 282(3), 793–797. Descargado de <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0006291X01946406> doi: 10.1006/bbrc.2001.4640
- Papas, B. N., y Schaefer, H. F. (2006, 8). Concerning the precision of standard density functional programs: Gaussian, Molpro, NWChem, Q-Chem, and Gamess. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 768(1-3), 175–181. Descargado de <https://bibliotecavirtual.uis.edu>

- .co:2191/science/article/pii/S0166128006002867 doi: 10.1016/J.THEOCHEM.2006.05.010
- Paquet, E., y Viktor, H. L. (2018). Computational methods for ab initio molecular dynamics. *Advances in Chemistry*, 2018.
- Peck, J. A., Tait, C. D., Swanson, B. I., y Brown Jr, G. E. (1991). Speciation of aqueous gold (iii) chlorides from ultraviolet/visible absorption and raman/resonance raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(3), 671–676.
- Peebles, E. D., Miller, E., Boyle, C. R., Brake, J., Latour, M. A., y Thaxton, J. P. (1997). Effects of consecutive thiouracil exposures in the juvenile and adult single comb white leghorn chicken on body weight and reproductive performance. *Poultry science*, 76(2), 236–243.
- Piro, O. E., Castellano, E. E., Piatti, R. C., Bolzán, A. E., y Arvia, A. J. (2002). Two thiourea-containing gold (i) complexes. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 58(4), m252–m255.
- Porter, L. C., Fackler, J., Costamagna, J., y Schmidt, R. (1992). Structure of bis (thiourea) gold (i) bromide, $[\text{Au} \{ \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \}_2] \text{Br}$. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 48(10), 1751–1754.
- Pykkö, P. (2004). Theoretical chemistry of gold. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(34), 4412–4456.
- Reichel-Dolmatoff, G., y Schrimpf, R. (2005). *Goldwork and shamanism: an iconographic study of the gold museum of the banco de la república, colombia*. Villegas Asociados.
- Rodgers, G. E. (1995). *Química inorgánica: Introducción a la química de coordinación, del estado sólido y descriptiva*. McGraw-Hill Interamericana,.
- Roncancio, J. I. S., Gómez, R. d. J. T., Pinilla, M. P., y Otálora, C. A. O. (2013). Comparación de cianuro y tiourea como agentes lixiviantes de un mineral aurífero colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería*, 22(34), 97–103.
- Rosenthal, J. E., y Murphy, G. M. (1936). Group theory and the vibrations of polyatomic molecules.

- Reviews of Modern Physics*, 8(4), 317.
- Roy, G., Das, D., y Mugesh, G. (2007). Bioinorganic chemistry aspects of the inhibition of thyroid hormone biosynthesis by anti-hyperthyroid drugs. *Inorganica chimica acta*, 360(1), 303–316.
- SADTLER, H. (1979). The sadtler handbook of ultraviolet spectra. *Sadtler Heyden*.
- Schmidbaur, H. (1999). *Gold: progress in chemistry, biochemistry, and technology*. John Wiley & Sons Inc.
- Senanayake, G. (2004). Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering*, 17(6), 785–801.
- Serrano García, J. S., Pérez Torres, J. F., y García Rojas, V. (2019). Síntesis y caracterización de agregados de cobre $\text{Cu}_n(\text{MTU})_m$, $n < 50$. *Universidad Industrial de Santander*, 1, 68.
- Theilacker, K., Schlegel, H. B., Kaupp, M., y Schwerdtfeger, P. (2015). Relativistic and solvation effects on the stability of gold (iii) halides in aqueous solution. *Inorganic chemistry*, 54(20), 9869–9875.
- Tirado-Rives, J., y Jorgensen, W. L. (2008). Performance of b3lyp density functional methods for a large set of organic molecules. *Journal of chemical theory and computation*, 4(2), 297–306.
- Tossell, J. (1996). The speciation of gold in aqueous solution: A theoretical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(1), 17–29.
- Valiev, M., Bylaska, E., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T., Van Dam, H., ... de Jong, W. (2010b, 9). NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181(9), 1477–1489. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465510001438?via%3Dihub> doi: 10.1016/J.CPC.2010.04.018
- Valiev, M., Bylaska, E. J., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T. P., Van Dam, H. J., ... others (2010a). Nwchem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181(9), 1477–1489.
- Wang, Y.-G., Mei, D., Glezakou, V.-A., Li, J., y Rousseau, R. (2015). Dynamic formation of single-

- atom catalytic active sites on ceria-supported gold nanoparticles. *Nature communications*, 6, 6511.
- Weigend, F. (2006). Accurate coulomb-fitting basis sets for h to rn. *Physical chemistry chemical physics*, 8(9), 1057–1065.
- Yang, Y., Weaver, M. N., y Merz Jr, K. M. (2009). Assessment of the “6-31+ g**+ lanl2dz” mixed basis set coupled with density functional theory methods and the effective core potential: prediction of heats of formation and ionization potentials for first-row-transition-metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(36), 9843–9851.
- Zawadzki, H. J. (2003). Synthesis and spectral studies of gold (iii) complexes with guanidine derivatives. *Transition metal chemistry*, 28(7), 820–826.
- Zhao, Y., y Truhlar, D. G. (2006). A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of chemical physics*, 125(19), 194101.
- Ziegler, T., Snijders, J., y Baerends, E. (1980). On the origin of relativistic bond contraction. *Chemical Physics Letters*, 75(1), 1–4.

Apéndices

A. script-Gibbs

```
#!/bin/bash
```

```
file="$1"
```

```
T='grep "Temperature" $file | awk {'print $3'} | tr -d K'
```

```
E='grep "Total DFT energy" $file | tail -1 | awk {'print $5'}'
```

```
S='grep "Total Entropy" $file | awk {'print $4'}';
```

```
S='echo "$S/627500" | bc -l '\
```

```
Hcorr='grep "Thermal correction to Enthalpy" $file | awk {'print $9'}'
```

```
ZPE='grep "Zero-Point" $file | awk {'print $9'}'
```

```
H='echo "$E+$Hcorr" | bc -l'
```

```
echo $T $E $S $H $file
```

B. Script-k-AuMTU2

```
#!/bin/bash
```

```
echo "AuCl4 + 2MTU → Au[MTU]2 + 4Cl"
```

```
T='bash Gibbs.sh aucl4-wat.log | awk {'print $1'}'
```

```
echo 'Temperature='$T
```

```
fR1=aucl4-wat.log
```

```
fR2=MTU.log
```

```
fP1=AuMTU2.log
```

```
fP2=Cl.log
```

```
ER1='bash Gibbs.sh $fR1 | awk {'print $2'}'
```

```
ER2='bash Gibbs.sh $fR2 | awk {'print $2'}'
```

```
EP1='bash Gibbs.sh $fP1 | awk {'print $2'}'
```

```
EP2='bash Gibbs.sh $fP2 | awk {'print $2'}'
```

```
echo 'Energy:' $ER1, $ER2, $EP1, $EP2
```

```
SR1='bash Gibbs.sh $fR1 | awk {'print $3'}'
```

```
SR2='bash Gibbs.sh $fR2 | awk {'print $3'}'
```

```
SP1='bash Gibbs.sh $fP1 | awk {'print $3'}'
```

```
SP2='bash Gibbs.sh $fP2 | awk {'print $3'}'
```

```
echo 'Entropy:' $SR1, $SR2, $SP1, $SP2
```

```
HR1='bash Gibbs.sh $fR1 | awk {'print $4'}'
```

```
HR2='bash Gibbs.sh $fR2 | awk {'print $4'}'
```

```

HP1='bash Gibbs.sh $fP1 | awk {'print $4'}'
HP2='bash Gibbs.sh $fP2 | awk {'print $4'}'
echo 'Enthalpy:' $HR1, $HR2, $HP1, $HP2

dE='echo "($EP1)+($EP2)*4-($ER1)-($ER2)*2" | bc -l '
dH='echo "($HP1)+($EP2)*4-($HR1)-($HR2)*2" | bc -l '
dS='echo "($SP1)+($SP2)*4-($SR1)-($SR2)*2" | bc -l '
dG='echo "$dH-$T*$dS" | bc -l '

R=1.9863 #cal/mol
echo 'dE='$dE, 'dS='$dS, 'dH='$dH, 'dG='$dG
X='echo "$dG*627.50*1000/($R*$T)" | bc -l '
#echo $X
k='echo "1/e($X)" | bc -l '
pk='echo "-1($k)/1(10)" | bc -l '
echo 'k='$k, 'pk='$pk

```

C. Py-DiagramsEnergy.ipynb

```

pip install
git+https://github.com/giacomomarchioro/PyEnergyDiagrams

pip install matplotlib

import matplotlib.pyplot as plt
from google.colab import files

```

```

from energydiagram import ED
diagram = ED()
diagram.add_level(0, 'MTUU')
diagram.add_level(51, 'MTUP1')
diagram.add_level(70.69, 'MTUP2') #Using 'last' or 'l' it will be together
diagram.add_level(70.69, 'MTUP3')
diagram.add_level(42.52, 'MTUP4')
diagram.dimension=10
diagram.space=30
diagram.plot(ylabel="Energy / $kJ$ $mol^{\{-1\}}$")
# this is the default ylabel
plt.savefig('figure2.jpg', backend='pgf')
files.download('figure2.jpg')

```

D. Método energía libre de Gibbs

Como punto de partida y para hacer una validación del método propuesto por Christopher J. O'Brien en el repositorio virtual NWChem Tips de la Universidad Estatal de Carolina del Norte (NC STATE) hallado en <https://sites.google.com/a/ncsu.edu/cjobrien-nwchem-tips/interpreting-thermodynamic-output>, se intentó hacer la reproducción de la constante K_c para la reacción: $\text{AuCl}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl} + \text{HCl}$, reportada por (Mironov, 2007) con un valor de 4.3 ± 0.2

Especies	AuCl_2^-	NH_4^+	$\text{Au}(\text{NH}_3)\text{Cl}$	HCl
Temperatura (K)	298,15	298,15	298,15	298,15
E_0 (kcal/mol)	$-6,62757 \times 10^5$	$-3,5786 \times 10^4$	$-4,09355 \times 10^5$	$-2,89173 \times 10^5$
H_0 (kcal/mol)	$-6,62752 \times 10^5$	$-3,57544 \times 10^4$	$-4,09326 \times 10^5$	$-2,89166 \times 10^5$
S (cal/mol-K)	70,262	44,481	72,393	44,647

$$\Delta_r E_0 = ((-4,09355 \times 10^5 - 2,8917 \times 10^5) - (-6,62757 \times 10^5 - 3,5786 \times 10^4)) \text{kcal/mol}$$

=15 kcal/mol

$$\Delta_r H^0(298K) = \Delta_r E^0 + ((-2,89166 \times 10^5 - 4,09326 \times 10^5) - (-3,5786 \times 10^4 - 6,62752 \times 10^5)) \text{ kcal/mol} = 7,183 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_r G^0(298,15K) = \Delta_r H^0(298,15K) - 298,15K(2,297 \text{ cal/mol-K}) = 6,4980 \text{ kcal/mol}$$

Usando la energía libre de reacción en condiciones estándares (ΔG_r^0) podemos determinar la constante de equilibrio para la reacción usando la expresión 14, por lo tanto:

$$k_c = \exp\left(-\frac{6,4980 \text{ kcal/mol} \times \text{Factor}}{298,15K \times 1,987207 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}}\right) = 1,6685 \times 10^{-5}$$

y por lo tanto, la pK, sería igual a 4.63, debido a que el factor de escala llamado Factor en la ecuación es de 0.9717 y éste varía dependiendo cada nivel de teoría que se esté usando, para el caso particular de éste ejemplo se está realizando bajo la teoría B3LYP/cc-pvdz[Lanl2-dz] (Merrick y cols., 2007), que comparando con el valor reportado en el artículo (4.3 ± 0.2), demostrando así que el método utilizado en NWChem ofrece resultados similares a los experimentales y además, que esta reacción es espontánea y tiene una tendencia, según el principio de Le Chatelier, de ir en dirección a los productos.