



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE  
CIENCIAS BÁSICAS E  
INGENIERÍA**



**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**Estudio teórico de la interacción entre  
acuocomplejos de gadolinio con cúmulos de  
platino mediante DFT**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA  
PRESENTA:**

**MANUEL CARMONA PICHARDO**

**DIRECTORES:  
DR. JULIÁN CRUZ BORBOLLA  
DR. JOSÉ MANUEL VÁSQUEZ PÉREZ**

**Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2016**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
*Institute of Basic Sciences and Engineering*  
Área Académica de Química  
*Chemistry Department*

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DE LA U.A.E.H.,  
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Manuel Carmona Pichardo**, quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio teórico de la interacción entre acuocomplejos de gadolinio con cúmulos de platino mediante DFT**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dra. Noemí Andrade López
PRIMER VOCAL:	Dr. Julián Cruz Borbolla
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda
TERCER VOCAL:	Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza
SECRETARIO:	Dra. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
PRIMER SUPLENTE:	Dr. José Antonio Rodríguez Ávila
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"  
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 6 de julio de 2016

Dra. Myriam Meléndez Rodríguez  
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química  
Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502  
aaq\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)



---

## AGRADECIMIENTOS

Si bien este trabajo se entrega de manera individual, es el trabajo conjunto de muchas personas que sin su ayuda no se hubiese logrado, no solo me refiero a aquellas personas que participaron directamente en este trabajo, sino también a todas aquellas personas que guiaron mi camino durante estos años licenciatura y en algunos casos durante toda mi vida. Es por ello que escribo este agradecimiento para todas aquellas personas y espero poder compartir un poco de lo que ustedes me han dado.

Primeramente creo que es de vital importancia agradecerle a Dios por darme la vida y haberme guiado por este camino y haberme brindado su bendición para poder estar en este punto ya que si bien o mal se me cerraron muchas puertas fue porque Él me abrió otras mejores.

De igual manera a mis Padres, que son los que siempre han estado detrás de mí apoyándome y guiándome sin importar el camino o los retos o dificultades que se han aparecido en el camino. Aquellos que han estado para celebrar mis triunfos y llorar conmigo mis derrotas.

Mis hermanas si bien que mal académicamente diferimos enormemente, siempre han estado para escucharme y apoyarme aun sin tener el interés por el tema, como dicen lo que importa es la intención siempre estuvieron ahí.

Mi familia que a pesar de estar lejos geográficamente nunca lo han estado espiritualmente, siempre han estado al pendiente de mí y siempre me apoyaron en todo lo que pudieron, en especial a: Mi abuelo Manuel Carmona Martín quien siempre creyó en mí y me decía que había hecho la mejor elección y siempre me preguntaba cómo iba que estaba siempre orgulloso de mí, mis abuelos maternos que siempre me apoyaron con cuanto tuvieron y a pesar de ya no estar con nosotros sé que me vigilaban desde el cielo. También mi tía Mariela quien me adopto como si fuese su hijo y se desvivió por siempre estar al pendiente de mí y a mi tío Jeff, que aparte de apoyarme junto con mi tía, es gracias a él que estoy en este campo de la química.

---

A mis profesores quienes fueron los que día a día me compartieron de sus conocimientos y me fueron formando tanto profesional como persona, sin duda alguna se me ha quedado algo de cada uno de ellos con cada paso que he dado. Dentro de los que quiero destacar al Dr. Julián Cruz que me unió a su grupo de trabajo y me abrió las puertas a este mundo de la Química teórica junto con mis compañeros de trabajo la Dra. Rosa Luz, Dr. Aldo Christian, Dr. José Manuel y Lic. Lewis Ángel. Por otro lado igual a la Dra. Noemí Andrade quien fue mi tutora durante toda la Licenciatura y me apoyo siempre. Increíblemente a uno de los Doctores que le agradezco mucho es al Dr. José Antonio Rodríguez que me forzó en un área que yo odiaba con todo mi ser y que gracias a él aprendí a querer la materia y sin duda es uno de los mejores profesores que he tenido.

A mis amigos en general, a los que no agrego nombres para no olvidar a ninguno e igual porque muchas personas han pasado por mi vida y si bien no se han quedado por alguna razón, en su momento fueron importantes para mí y fue gracias a su apoyo del diario que se lograron varias cosas. Mis amigos y compañeros me compartieron grandes momentos y recuerdos y ellos bien saben lo difícil que es fue llegar a este punto y cuanto esfuerzo tomó lograrlo y ya sea juntos o separados en su momento avanzamos esta escalinata paso a paso.

Por ultimo pero no menos importante tuve la oportunidad de estudiar en otro país y conocer a muchas personas y vivir nuevas experiencias y no hubiese sido posible sin a los que yo llamo “la familia que yo elegí” mis amigos del HQ–YYK a los que les sigo diciendo que tuve la mejor elección con ellos.

Y termino con una frase que me ayudó mucho durante cualquier problema que tuve:

*“Tengo muchas alas para llegar al cielo, tengo muchas alas para llegar al sol. Nada me puede derribar y sé que el viento va a soplar, yo voy a desplegar mis alas aunque peligro, aunque yo me caiga voy alcanzar las nubes”*

–Maná–

---

El presente trabajo se realizó bajo la dirección de los doctores Julián Cruz Borbolla y José Manuel Vázquez Pérez en el laboratorio 8 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

**Este trabajo ha sido publicado en el siguiente artículo.**

Activation of Pt-O and Pt-H bonds: DFT studies on adsorption of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8 - 9$ ) with  $\text{Pt}_n$  ( $n=3-7$ ) cluster. M. Carmona-Pichardo, R. L. Camacho-Mendoza, L. A. Zarate Hernandez, J. Cruz-Borbolla, Cesar A. González-Ramírez, Thangarasu Pandiyan, N. Jayanthi. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1047 (2014) 47–54.

**Este trabajo ha sido presentado en:**

La *XI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica (XIRMFQT 2012)* con el trabajo “Estudio DFT de Cúmulos de  $\text{Pt}_n$  ( $n=3-7$ ) interaccionando con  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^m$  ( $n=1 - 9$ ;  $m= 0, 1+, 2+ 3+$ )”. Toluca de Lerdo, México; 8 al 10 de Noviembre de 2012.

Este proyecto fue apoyado por “Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015 SEP” y el proyecto PAI 3312.

---

## RESUMEN

En este trabajo se realizó la simulación de la hidratación del  $\text{Gd}^{3+}$  mediante Dinámicas Moleculares de Born–Oppenheimer (BOMD) para obtener los acuocomplejos estables  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ), confirmados mediante cálculo de frecuencias. Además, la segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ) mostró que el complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  es más estable que el resto de los sistemas hidratados, el cual presentó un pico asociado con la primera esfera de hidratación.

Se procedió a la optimización de los cúmulos metálicos de  $\text{Pt}_3$  hasta  $\text{Pt}_7$ . Los resultados obtenidos fueron en su mayoría estructuras tridimensionales.

Posteriormente se realizó el estudio de la interacción de los complejos hidratados más estables de gadolinio,  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ), con cúmulos de  $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ ). Esta interacción entre los cúmulos y el gadolinio hidratado mostró que el complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  se adsorbe sobre la superficie de los cúmulos de platino, generando la formación de un enlace  $\text{Pt}-\text{H}$  ( $2.55 \text{ \AA}$ ), confirmado por la teoría de AIM.

Se realizó también el cálculo de la segunda diferencia de energía para estos complejos, en donde el complejo  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}-\text{Pt}_5\}$  fue el que mostró mayor estabilidad.

---

# ÍNDICE

ABREVIATURAS .....	9
INTRODUCCIÓN .....	10
1. ANTECEDENTES.....	12
1.1 <i>Lantánidos y su importancia</i> .....	12
1.2 <i>Gadolinio como agente de contraste</i> .....	14
1.3 <i>Cúmulos Metálicos</i> .....	16
1.4 <i>Cúmulos de platino y su importancia</i> .....	17
2. TEORÍA .....	18
2.1 <i>Teoría de los Funcionales de la Densidad</i> .....	18
2.2 <i>Bases que incorporan Potenciales Efectivos (ECP)</i> .....	19
2.3 <i>Cantidades fisicoquímicas derivadas</i> .....	21
3. OBJETIVOS .....	22
3.1 <i>Objetivos específicos</i> .....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1 <i>Metodología</i> .....	23
4.2 <i>Estudio de la hidratación del Gadolinio</i> .....	25
4.3 <i>Estudio de los cúmulos de Pt<sub>n</sub> (n = 3-7)</i> .....	34
4.4 <i>Estudio de las interacciones de los cúmulos de platino con el Gadolinio hidratado</i> .....	37
5. CONCLUSIONES .....	44
REFERENCIAS.....	45
ANEXO .....	49

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

<b>Fig. 1:</b> Trayectorias de las Dinámicas Moleculares de Born–Oppenheimer (BOMD) y las estructuras seleccionadas para la optimización local (marcadas con puntos Negros).....	27
<b>Tabla 1:</b> Distancias Gd – O en Å calculadas con PBE/ECP/6–31G** .....	27
<b>Fig. 2:</b> Estructuras optimizadas de los mínimos globales para $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ( $n = 1-9$ ) .....	29
<b>Fig. 3:</b> Análisis de Bader para el complejo $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ .....	30
<b>Fig. 4:</b> Grafica de la relación entre la densidad de carga del Gd ( $q_{\text{Gd}}$ ) y el número de moléculas de agua coordinadas al gadolinio ( $n$ ) .....	31
<b>Fig. 5:</b> La energía de interacción ( $E_{\text{int}}$ ) entre las moléculas de agua y el ión Gd para $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ( $n = 1-9$ ) .....	32
<b>Fig. 6:</b> La segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ) entre las moléculas de agua y el ión Gd para $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ( $n = 1-10$ ) .....	33
<b>Tabla 2:</b> Propiedades electrónicas y energía de estabilización (en eV) para los cúmulos de $\text{Pt}_n$ .....	34
<b>Tabla 3:</b> Comparación de distancias promedio de enlace de los cúmulos de Pt calculadas con PBE/ECP y las reportadas en la literatura. ....	36
<b>Fig. 7:</b> Cúmulos de $\text{Pt}_n$ ( $n = 3-7$ ) optimizados en su estado basal calculadas con PBE/ECP.....	36
<b>Fig. 8:</b> Interacciones entre los acuocomplejos $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ con los cúmulos de $\text{Pt}_n$ ( $n = 3-7$ ).....	38
<b>Fig. 9:</b> (a) Análisis de puntos críticos de enlace (BCPs), (b) análisis de la función de localización electrónica (ELF) y (c) estudio del gradiente de densidad reducida (RGD) del enlace Pt–H en el complejo $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}-\text{Pt}_5\}$ . ....	40
<b>Fig. 10:</b> Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los complejos Gd – Pt. ....	41
<b>Fig. 11:</b> Gráfica de la segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ) contra el número de átomos formando el cúmulo de Pt ( $n$ ) para los complejos $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}-\text{Pt}_n\}$ ( $n = 3-7$ ). ....	43

---

## ABREVIATURAS

Å	Angstrom
AE	Afinidad electrónica
AIM	Teoría de átomos en moléculas
B3LYP	Funcional híbrido con tres parámetros de Becke y Lee–Yang–Parr
BCP	Punto crítico de enlace
$\Delta E$	Diferencia de energía E
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad
eV	Electrón–Voltio
HOMO	Orbital ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital desocupado de menor energía
PBE	Funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof
BOMD	Dinámica Molecular de Born–Oppenheimer
$\Delta_2 E$	Segunda diferencia de energía
MRI	Imagen por Resonancia Magnética Nuclear
Ln	Lantánido
$E_{int}$	Energía de interacción
$q$	Densidad de carga del análisis poblacional de Hirshfeld
BCP	Puntos críticos de enlace
ELF	Función de localización de electrones
RGD	Gradiente de densidad reducida
DZVP	Base LDA de doble zeta polarizada
fs	Femtosegundo
ps	Picosegundo
ECP	Potencial efectivo de electrones internos o de core
DTPA	Ácido dietilentriaminpentacético

---

## INTRODUCCIÓN

Los elementos de la serie de los lantánidos tienen características químicas y físicas que los vuelven muy útiles en áreas como catálisis [1], mapeo molecular (técnica de MRI) [2], análisis estructural [3], terapia molecular [4], entre otras.

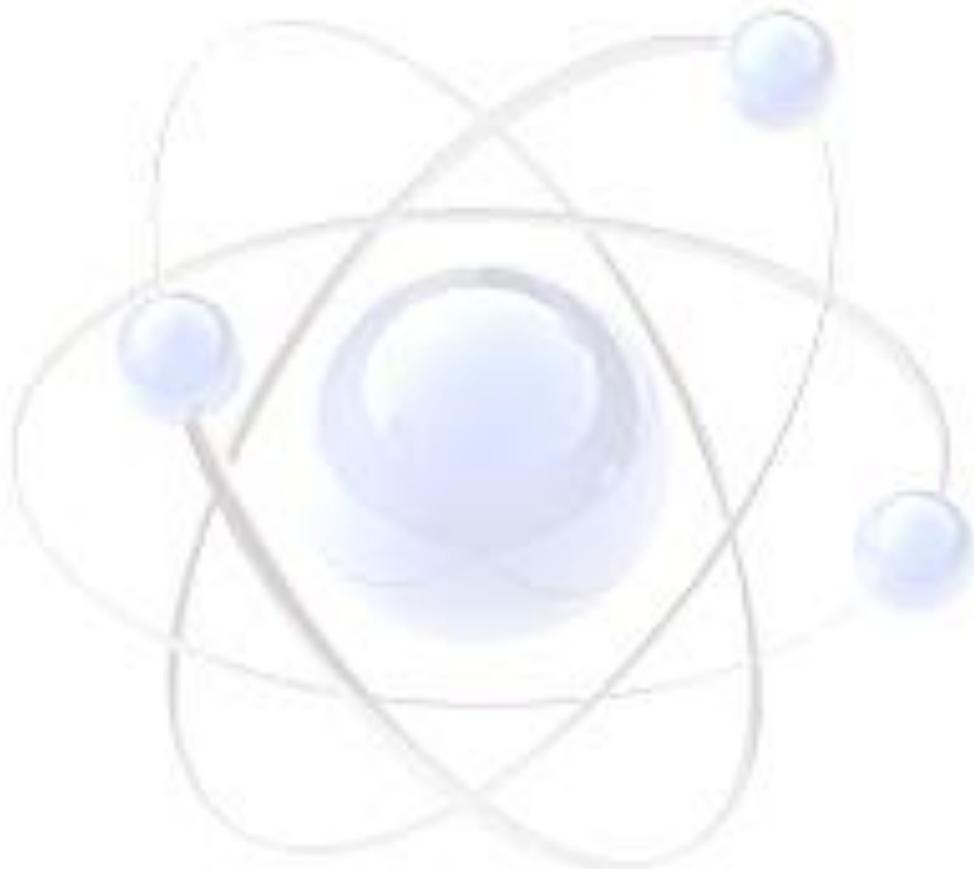
En la unión de iones de lantánidos (abreviados generalmente como Ln) con moléculas de agua ( $\text{Ln-H}_2\text{O}$ ) es generalmente aceptado que el número de moléculas de agua, en la primera esfera de coordinación, disminuye de 9 a 8 con la reducción del radio iónico de los iones Ln a través de la serie [5, 6]. Esto puede ser explicado por la presencia de una capa abierta en el orbital 4f generando una preferencia en los iones de Ln(III) por números de coordinación altos [7]. Este efecto está vinculado a la protección de los electrones de valencia en la capa 4f por los electrones de las capas 5s y 5p [8].

Los iones de la serie de lantánidos (III) presentan una reactividad y propiedades químicas muy semejantes. Además, varios de los complejos de Ln(III) con el mismo ligante son generalmente isoestructurales. Dentro de los lantánidos el más utilizado tanto en el área de investigación como en medicina es el Gd(III), ya que éstos son utilizados comúnmente como agentes de contraste en la técnica de Imagen por Resonancia Magnética (MRI) [9–10]. Es por esto, que para esta investigación nosotros tenemos interés en los complejos de Gadolinio.

Para poder estudiar cada parte de los complejos a formar, por separado, se decidió dividir el trabajo en tres partes:

1. *Hidratación del  $\text{Gd}^{3+}$* , donde se realizó la simulación de las Dinámicas Moleculares de Born–Oppenheimer (BOMD) para la hidratación del  $\text{Gd}^{3+}$  para formar los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) así como la optimización de las estructuras obtenidas.
2. *Construcción y optimización de los cúmulos de Pt*, en esta parte se construyeron cúmulos de platino desde  $\text{Pt}_3$  hasta  $\text{Pt}_7$  y se analizaron las propiedades estructurales de los mismos.

- 
3. *Interacciones entre los complejos hidratados de  $Gd^{3+}$  y los cúmulos de platino*, aquí se realizó la interacción de los complejos hidratados más estables de Gadolinio,  $[Gd(H_2O)_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ), con cúmulos de  $Pt_n$  ( $n = 3-7$ ), posteriormente se realizó un estudio topológico para conocer la naturaleza de los enlaces al igual que un análisis de las densidades de carga el ligante y el metal para cada una de las interacciones realizadas.



---

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1 Lantánidos y su importancia

Los lantánidos constituyen el primer grupo de elementos de transición interna, es decir, el primer grupo en el que se van completando los orbitales atómicos 4f de la tabla periódica, comprendiendo los quince elementos desde el lantano ( $Z = 57$ ) hasta el lutecio ( $Z = 71$ ) y reciben también el nombre de “Tierras raras”. El comportamiento químico de todos los lantánidos es muy similar. El estado de oxidación más importante de los lantánidos es +3, pero también presentan el estado de oxidación +2 y +4.

Las diferencias existentes entre los elementos de este grupo están relacionadas fundamentalmente con la disminución de tamaño que se produce con el aumento de número atómico a lo largo de la serie, esto debido a un fenómeno llamado “contracción lantánida”, el cual se debe a que el efecto de pantalla de un electrón 4f por otro es poco efectivo, debido a la forma de los orbitales f, de tal manera que a cada que se incrementa el número atómico en la serie, la carga nuclear efectiva experimentada por cada electrón 4f aumenta, por lo que se produce una reducción de tamaño en toda la capa  $4f^n$  [11, 12].

Los cationes Ln(III) poseen una alta afinidad hacia los sitios ocupados por otros iones metálicos en los sistemas biológicos, principalmente Ca(II), los cuales generan enlaces más fuertes con las moléculas de agua. Los números de coordinación de los lantánidos varían entre 6 y 12, con preferencia por la coordinación octa ó nona [12].

Debido a esta afinidad por los sitios de iones metálicos en el organismo, los lantánidos se han vuelto muy útiles como herramientas usuales para su aplicación en las técnicas llamadas “pruebas metálicas”, las cuales consisten en reemplazar biometales que son difíciles de estudiar a través de las metodologías espectroscópicas habituales [p.ej. Ca(II), Mg(II) o Zn(II)] por otros cationes [13].

---

Debido a que los lantánidos poseen diversas propiedades magnéticas y espectroscópicas muy específicas, que los hacen particularmente útiles para este tipo de sustituciones [13–14].



---

## 1.2 Gadolinio como agente de contraste

El gadolinio es un elemento químico cuyo símbolo es Gd, tiene el número atómico 64 y su configuración electrónica es  $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ . Fue descubierto por el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac en 1880. Su nombre lo recibe en honor al químico finlandés John Gadolin, descubridor del Lantano.

El gadolinio es un metal de aspecto blanco o plateado, es maleable, dúctil, paramagnético y se vuelve fuertemente ferromagnético a temperaturas inferiores a la ambiente ( $18.85^\circ\text{C}$ ). Es generalmente encontrado en la naturaleza en forma de óxido en un mineral llamado gadolinita ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) y puede ser extraído mediante intercambio iónico.

Existen siete isótopos estables del Gd:  $^{152}\text{Gd}$  (0.20%),  $^{154}\text{Gd}$  (2.18%),  $^{155}\text{Gd}$  (14.80%),  $^{156}\text{Gd}$  (20.47%),  $^{157}\text{Gd}$  (15.65%),  $^{158}\text{Gd}$  (24.84%),  $^{160}\text{Gd}$  (21.86%) y veintisiete isótopos inestables, siendo el de mayor período de desintegración el  $^{150}\text{Gd}$  ( $1.79 \times 10^6$  años) y el de menor es  $^{139}\text{Gd}$  (4.9 segundos).

Desde comienzos del siglo pasado las propiedades biológicas de los lantánidos, basadas esencialmente en su similitud con las del calcio, generaron el interés de las investigaciones en la búsqueda de aplicaciones terapéuticas de los mismos [15, 16].

En años recientes han aparecido en el mercado farmacéutico algunos de los llamados "metalofármacos" (fármacos en cuya composición química aparece un metal) [15] conteniendo cationes lantánidos y este hecho ha vuelto a generar un creciente interés en torno a las posibles aplicaciones farmacológicas de compuestos conteniendo elementos de esta serie. Como se ha mencionado, el Gd es el elemento de los lantánidos que genera mayor interés para la investigación debido a su amplio uso como agente de contraste en la técnica de MRI [9–10].

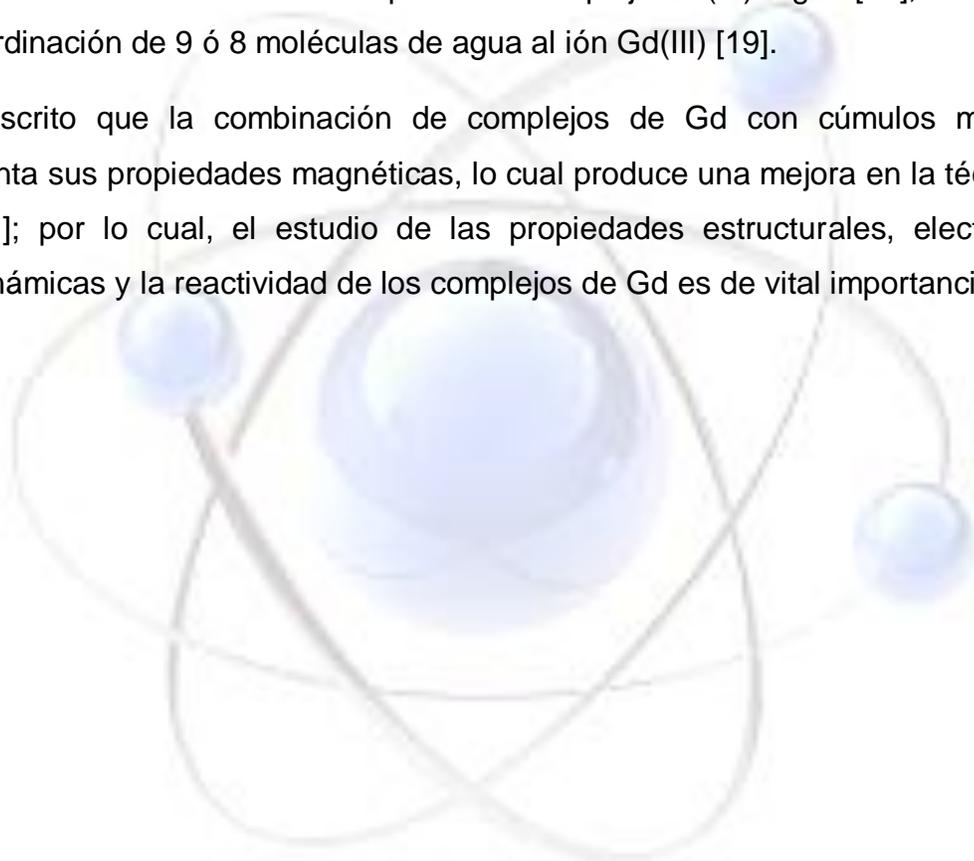
Los agentes de contraste para la técnica de MRI acortan los tiempos de relajación de las moléculas de agua en su proximidad y aumenta el contraste en los tejidos al momento de las secuencias de mapeo. Reportes y estudios previos indican que el Gadolinio funciona como agente de contraste pero se recomienda que se prepare

---

coordinándolo con ligantes polidentados, ya que el ión de  $Gd^{3+}$  libre es tóxico, de manera que se previene su disociación en los fluidos corporales [17, 18].

Por ejemplo,  $[Gd(DTPA)]$  (DTPA = ácido dietilentriaminopentacético) es uno de los agentes de contraste más utilizados en los análisis clínicos, debido a su gran momento magnético y baja toxicidad [19]; por otra parte su gran estabilidad reduce los efectos tóxicos del  $Gd(III)$  debido a que la cantidad de disociación del complejo para liberar el metal libre es muy baja. Además, está reportado que la eficiencia del complejo  $Gd(III)$ -DTPA en la MRI es menor que la del complejo  $Gd(III)$ -agua [20]; esto debido a la coordinación de 9 ó 8 moléculas de agua al ión  $Gd(III)$  [19].

Está descrito que la combinación de complejos de Gd con cúmulos metálicos incrementa sus propiedades magnéticas, lo cual produce una mejora en la técnica de MRI [21]; por lo cual, el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas, termodinámicas y la reactividad de los complejos de Gd es de vital importancia.



---

### 1.3 Cúmulos Metálicos

El término “cúmulo” fue establecido en la década de los 60’s por F. A. Cotton para referirse al conjunto de dos o más átomos metálicos unidos mediante un enlace metal – metal [22]. En un concepto más amplio, P. Braunstein *et. al.* [23] define a los cúmulos como *"compuestos con un grupo finito de átomos metálicos que se encuentran unidos entre ellos por enlaces directos metal-metal, aunque algunos pueden ser átomos no metálicos que están íntimamente asociados con el cúmulo"*.

Dentro de las ventajas principales de los cúmulos metálicos es que proveen de un número de sitios de coordinación mayor para grupos orgánicos o inorgánicos. En cúmulos con un mínimo de cuatro átomos metálicos las propiedades químicas, físicas y electrónicas pueden diferenciarse en cada átomo cuando ocurren interacciones metal-ligante; de esta manera los cúmulos proveen de modelos útiles para estudiar las interacciones metal-ligante en reacciones catalíticas [24–25].

Debido a su estructura y a las diferentes propiedades físicas y químicas de los cúmulos metálicos, estos compuestos son de gran interés por sus diversas aplicaciones en catálisis, almacenamiento de datos, imagen molecular, biosensores y medicina [26]

El interés del estudio de los cúmulos metálicos radica en el poder analizar y explicar el tipo de enlace que se presenta en estas estructuras, las diferentes geometrías que adoptan y principalmente las diferentes interacciones que realizan con otras moléculas, generalmente orgánicas, ya que estos cúmulos pueden ser considerados como modelos base para el estudio de la quimisorción de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas [27].

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) ha sido utilizada recientemente para estudiar una gran variedad de propiedades de los cúmulos metálicos, siendo su principal ventaja el poder estudiar cúmulos con un tamaño definido y con o sin la presencia de ligantes [28–29].

---

#### 1.4 Cúmulos de platino y su importancia

El platino es un elemento químico perteneciente al grupo 10 de la tabla periódica cuyo símbolo es Pt, tiene el número atómico 78, estado de oxidación +2 y su configuración electrónica es  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ . El platino fue descubierto en Ecuador por el español Antonio de Ulloa y llevado a Europa en el año 1735. Su nombre se debe a su parecido con la plata, con la cual se lo confundió en un inicio.

Es un metal blanco grisáceo, precioso, pesado, maleable y dúctil. Es resistente a la corrosión y se encuentra en distintos minerales, frecuentemente junto con níquel y cobre.

Existen en la naturaleza seis isótopos estables de Pt:  $^{190}\text{Pt}$  (0.11%),  $^{192}\text{Pt}$  (0.79%),  $^{194}\text{Pt}$  (32.9%),  $^{195}\text{Pt}$  (33.8%),  $^{196}\text{Pt}$  (25.3%),  $^{198}\text{Pt}$  (7.2%) y veintinueve isótopos inestables, siendo el de mayor período de desintegración el  $^{193}\text{Pt}$  (50 años) y el de menor  $^{168}\text{Pt}$  (2 milisegundos).

En los últimos años los cúmulos metálicos han atraído gran interés debido a su gran área de superficie con respecto a su volumen. En particular, los cúmulos de metales de transición han sido de especial interés tanto en la química teórica como experimental, debido a su potencial como catalizadores y como materiales de almacenamiento de datos magnéticos [30–31].

El platino es un metal de transición utilizado como catalizador en diversas reacciones y procesos químicos, como en catálisis heterogénea y la hidrogenación catalítica, así como en la industria automovilística para reducir contaminantes como el monóxido de carbono (CO) y diversos hidrocarburos [31].

Se ha comprobado que el tamaño y la estructura de las partículas metálicas influyen en su desenvolvimiento como catalizadores, por lo cual es de mucha importancia para la industria de los materiales y en general para la química el avance en el descubrimiento de las propiedades mecánicas y electromagnéticas de estos cúmulos [31–32].

---

## 2. TEORÍA

### 2.1 Teoría de los Funcionales de la Densidad

Hohenberg y Kohn [33] en 1964 probaron que, para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas por la densidad electrónica de ese estado, por lo que se puede decir que la energía del estado basal  $E_0$  es un funcional de la densidad electrónica  $E_0 = E[\rho_0]$ .

Si se considera el hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) de una molécula con  $n$  electrones se tiene entonces:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad 1$$

Donde  $v(r_i)$  es la energía potencial entre el electrón  $i$  y los núcleos.

Una vez que se establece el potencial externo  $v(r_i)$  y el número de electrones  $n$  en el sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de la molécula al resolver la ecuación de Schrödinger.

El objetivo central del método DFT es diseñar funcionales que relacionan la densidad electrónica con la energía [33], tomando en cuenta que todos los términos excepto la repulsión núcleo–núcleo son funciones de la densidad.

La razón de utilizar DFT en química computacional fue la introducción de orbitales de Kohn y Sham [34], en los cuales se divide el funcional de energía cinética en dos partes, uno de los cuales puede ser calculado y, un pequeño término de corrección.

Finalmente, DFT tiene un costo computacionalmente similar a la teoría de Hartree–Fock, el mayor problema en la DFT es derivar las fórmulas para los términos de intercambio–correlación, sin embargo, una vez desarrolladas estas fórmulas se sigue el cálculo de la función de onda de la misma manera que el método de Hartree–Fock.

---

## 2.2 Bases que incorporan Potenciales Efectivos (ECP)

Los elementos de la tercera fila en adelante de la tabla periódica y superiores presentan pocos electrones de valencia en comparación con el número de electrones internos, llamados también electrones de “core” del inglés núcleo.

Para cálculos computacionales los electrones de valencia deben ser mejor descritos cuando se pretende estudiar la reactividad, mientras que para representar correctamente a los electrones de core es necesario usar varias funciones de base para expandir los orbitales correspondientes, lo que genera una mala descripción de los orbitales de valencia, afectando la descripción de la repulsión electrón–electrón [35–36].

Estos problemas se pueden resolver incorporando potenciales efectivos de electrones internos (ECP) [37]. En general en estos pseudopotenciales los electrones se modelan con una función apropiada donde sólo los electrones encontrados en orbitales de valencia son considerados directamente en el cálculo. En general, los pseudopotenciales dan buenos resultados a un costo computacional menor respecto de un cálculo que implica a todos los electrones, ya que, permiten incorporar los efectos relativistas escalares sin tener que efectuar el cálculo completo de los efectos de la relatividad [37].

El potencial debe ser diferente para cada momento angular y se ajusta a un conjunto disponible de funciones analíticas, por lo común a un conjunto de funciones gaussianas.

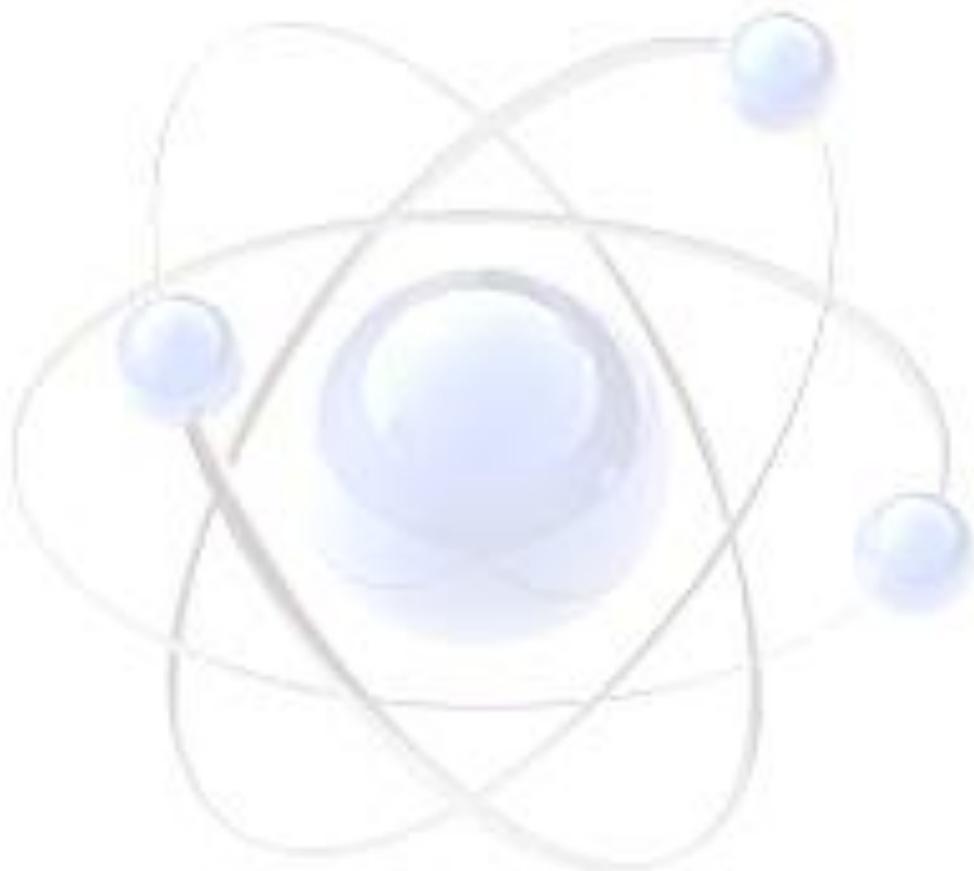
$$v_{ECP}(r_i) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad 2$$

Los parámetros  $\alpha_i$ ,  $n_i$  y  $a_i$  son dependientes del momento angular (s, p, d, etc.) y se obtienen mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Por lo general se emplean de dos a siete funciones gaussianas en el ajuste, porque la incorporación de un mayor

---

número de funciones mejora la corrección e incrementa la calidad de los orbitales obtenidos, sin embargo el costo computacional se incrementa.

Un punto central a tomarse en cuenta con el uso de las bases con pseudopotenciales es que proporcionan buenas geometrías moleculares y diferencias energéticas, sin embargo, la energía total no se describe correctamente, ya que sólo se consideran los electrones de valencia [37].



## 2.3 Cantidades fisicoquímicas derivadas

La reactividad química de los cúmulos de Pt fue estudiada utilizando la dureza ( $\eta$ ), la cual está definida en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) como la segunda derivada de la energía electrónica total ( $E$ ) con respecto al número de electrones ( $N$ ) a un potencial externo constante [38–41].

$$\eta = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} \quad 3$$

El potencial externo es el potencial debido a los núcleos así como al campo externo [38]. Una definición operacional de la dureza se obtiene mediante la derivada de la ecuación anterior en términos del potencial de ionización ( $I$ ) y la afinidad electrónica ( $AE$ ) del sistema, obteniendo:

$$\eta = \left( \frac{I - AE}{2} \right) \quad 4$$

La cual también puede ser aproximada utilizando la teoría de Koopman [38] de la siguiente manera:

$$\eta = \left( \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \right) \quad 5$$

La Energía de Estabilización del cúmulo por átomo, fue calculada con la siguiente ecuación, siendo  $n$  el número de átomos que conforman el cúmulo.

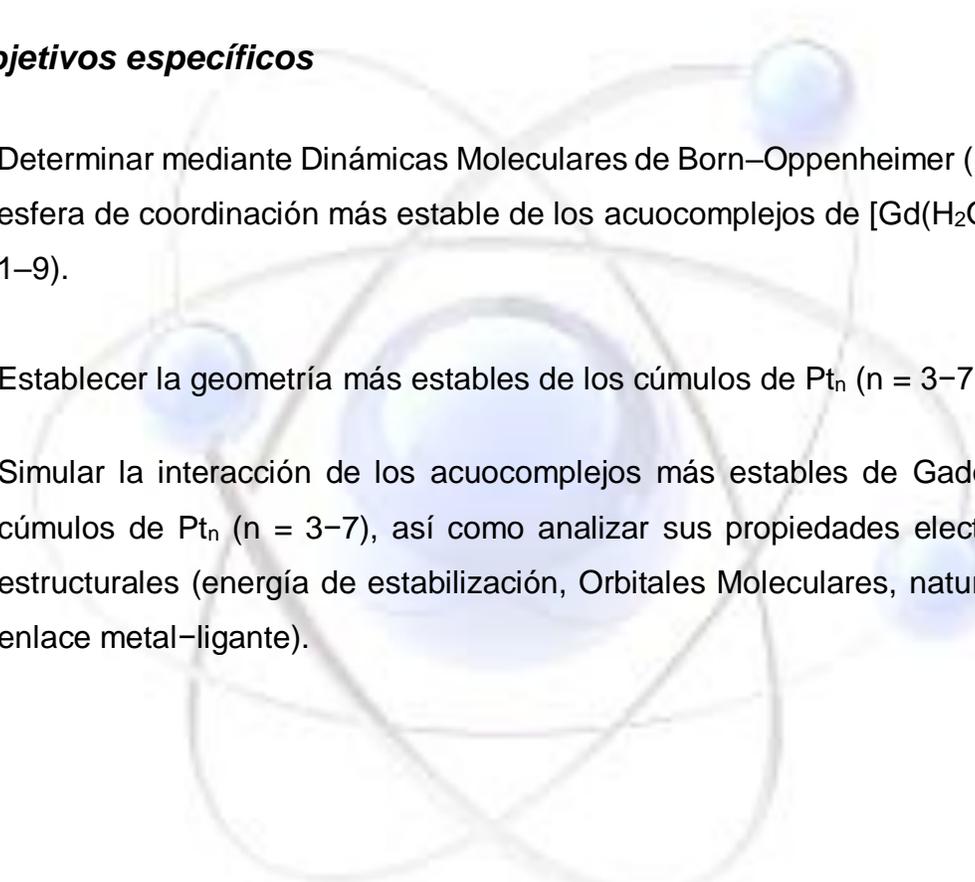
$$E_{estab.} = [E_{(Pt_n)} - n(E_{Pt})]/n \quad 6$$

---

### 3. OBJETIVOS

Estudiar la adsorción de acuocomplejos de gadolinio (III) con cúmulos metálicos de platino [ $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ )] utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para conocer las propiedades estructurales, electrónicas y la energía de unión de los complejos formados.

#### 3.1 *Objetivos específicos*

1. Determinar mediante Dinámicas Moleculares de Born–Oppenheimer (BOMD) la esfera de coordinación más estable de los acuocomplejos de  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ).
  2. Establecer la geometría más estables de los cúmulos de  $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ ).
  3. Simular la interacción de los acuocomplejos más estables de Gadolinio con cúmulos de  $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ ), así como analizar sus propiedades electrónicas y estructurales (energía de estabilización, Orbitales Moleculares, naturaleza del enlace metal–ligante).
- 

---

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se mostrará el desarrollo de cada uno de los cálculos realizados así como los resultados obtenidos de los mismos. Esta parte será dividida en tres partes tal y como se comentó en la introducción del trabajo.

### 4.1 Metodología

Inicialmente, se realizó la búsqueda estocástica de los conformeros de mínima energía utilizando dinámicas de Born–Oppenheimer (BOMD por sus siglas en inglés) para la hidratación del  $\text{Gd}^{3+}$ . Analizada la superficie de energía potencial (PES) se seleccionaron los puntos que presentaron la menor energía relativa, ya que éstos representan aquellas estructuras cercanas a los mínimos locales. Las dinámicas BOMD se realizaron a una temperatura de 300 K, controlada mediante un termostato de cadena de Nosé–Hoover. Estas simulaciones comenzaron desde la geometría optimizada con velocidades aleatorias asignadas a los átomos. Todos los sistemas fueron muestreados cada 10 picosegundos (ps) con un tamaño de paso de 1 femtosegundo (fs).

Posteriormente, las estructuras seleccionadas fueron optimizadas utilizando el funcional de intercambio y correlación de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [43] y la base DZVP para los átomos de H y O y para el átomo de Gd se ocupó el ECP de Stuttgart Dresden [44]. En todos los sistemas se identificó el mínimo global comparando las energías relativas y realizando además análisis de frecuencias. Todos los cálculos se realizaron con el programa deMon2k [42].

---

Las geometrías finales fueron re-optimizadas con el software Gaussian 09 [45] utilizando el funcional de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof (clave en Gaussian PBE) [43]. Para obtener resultados más precisos se utilizó el método de convergencia cuadrática SCF (clave SFC=QC) y una alta precisión de integración DFT (clave int=ultrafine) en todos los cálculos.

Las geometrías de los cúmulos de Pt, de los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) y de los complejos  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}-\text{Pt}_m\}$  ( $n = 8-9$ ;  $m = 3-7$ ) fueron optimizados utilizando el ECP de Stuttgart Dresden [44] para los átomos metálicos (Gd y Pt), mientras que para las moléculas de agua se utilizó la base 6-31G\*\*, esta combinación base orbital ha mostrado una reproducibilidad con datos experimentales.

Para todos los sistemas se realizó el cálculo de la distribución de cargas, la energía de los orbitales frontera, el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital desocupado de menor energía (LUMO), así como sus energías de enlace. Para el cálculo de las energías de enlace, todos los datos fueron corregidos con la energía de punto cero (ZPE).

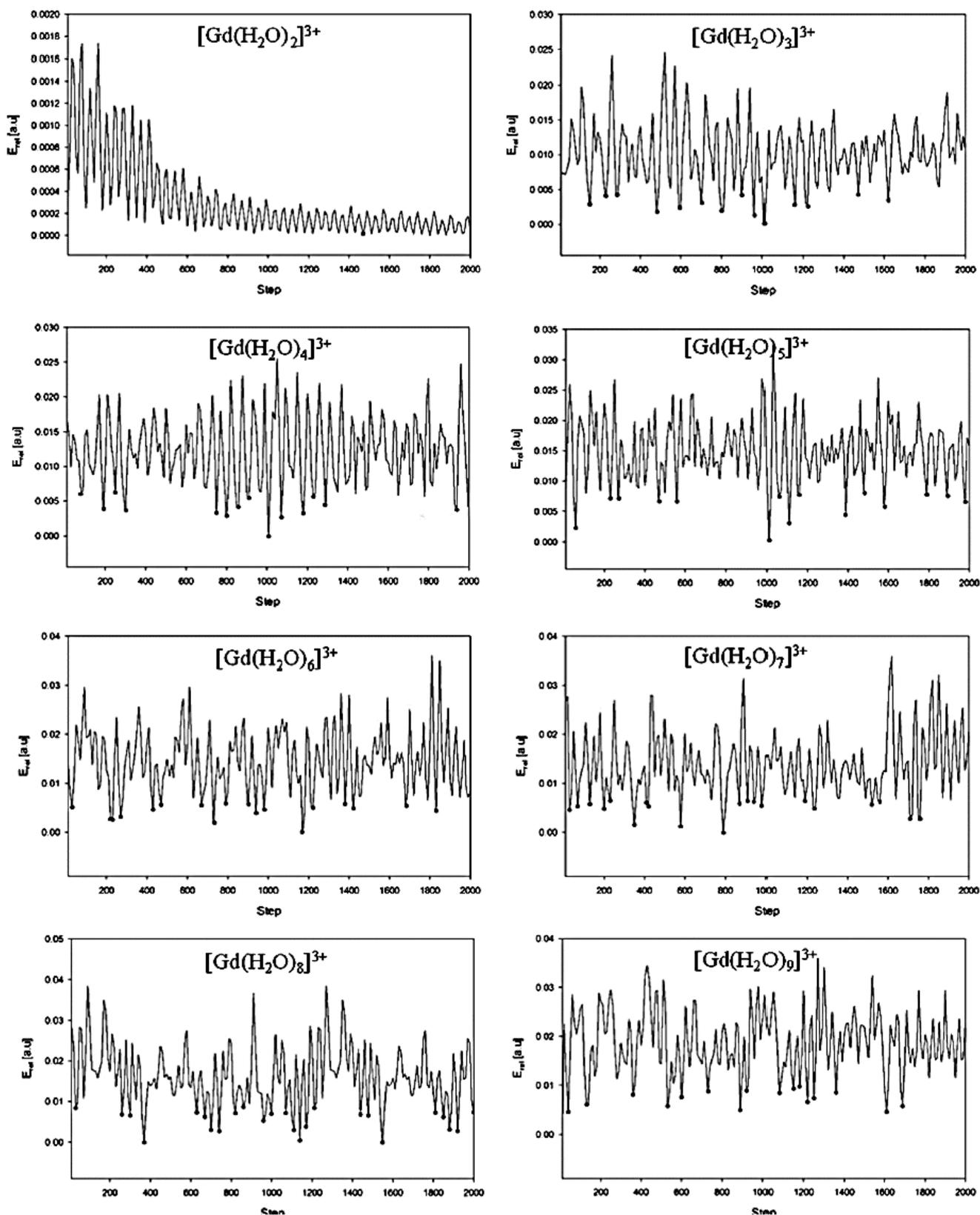
Para explorar la naturaleza de las interacciones se realizó el análisis de la densidad electrónica, puntos críticos de enlace (BCP), función de localización de electrones (ELF) y análisis del gradiente de densidad reducida (RGD) utilizando el programa Multiwfn [46].

---

## 4.2 Estudio de la hidratación del Gadolinio

Inicialmente, se realizó la búsqueda estocástica, esto es, buscar geometrías aleatorias con respecto al tiempo utilizando dinámicas de Born–Oppenheimer (BOMD por sus siglas en inglés) para la hidratación del  $\text{Gd}^{3+}$  (Fig. 1.). Es esta figura se muestra la superficie de energía potencial (PES) para cada uno de los sistemas hidratados. De estos gráficos, se seleccionaron los puntos de menor energía relativa en un intervalo de 0 a 10 kcal/mol, ya que éstos representan aquellas estructuras cercanas a los mínimos locales. Estas estructuras fueron optimizadas para determinar el estado basal del acuocomplejo.

La optimización geométrica de los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) fue realizada con el funcional PBE, mostrando que la longitud promedio del enlace Gd–O se incrementa con el aumento del número de moléculas de agua coordinadas al Gd (Tabla 1), teniendo como resultados una distancia promedio de enlace Gd–O de 2.24 Å para los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-4$ ), 2.37 Å para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 5-7$ ) y posteriormente se observó un aumento significativo de la distancia teniendo 2.485 Å para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ), en especial para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ . Estos resultados geométricos son similares a los reportados en la literatura, en los cuales se tiene un promedio de enlace Gd–O de 2.51 Å y 2.493 Å, respectivamente [5,47].



**Fig. 1:** Trayectorias de las Dinámicas Moleculares de Born–Oppenheimer (BOMD), los puntos negros corresponden a estructuras seleccionadas para su optimización.

Complejo	DISTANCIAS (Å)									Promedio	Geometría Local
	Gd-O 1	Gd-O 2	Gd-O 3	Gd-O 4	Gd-O 5	Gd-O 6	Gd-O 7	Gd-O 8	Gd-O 9		
Gd(H <sub>2</sub> O) <sup>3+</sup>	2.16	-	-	-	-	-	-	-	-	2.16	C <sub>∞v</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	2.25	2.25	-	-	-	-	-	-	-	2.25	D <sub>∞h</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	2.27	2.27	2.27	-	-	-	-	-	-	2.27	D <sub>3h</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>3+</sup>	2.29	2.29	2.29	2.29	-	-	-	-	-	2.29	T <sub>d</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>3+</sup>	2.32	2.35	2.35	2.32	2.32	-	-	-	-	2.33	C <sub>4v</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	-	-	-	2.37	D <sub>4h</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> <sup>3+</sup>	2.38	2.38	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	-	-	2.42	D <sub>5h</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>3+</sup>	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49	-	2.49	O <sub>h</sub>
Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> <sup>3+</sup>	2.48	2.48	2.49	2.49	2.48	2.49	2.48	2.48	2.48	2.48	D <sub>3</sub>

**Tabla 1:** Distancias Gd - O en Å calculadas con PBE/ECP/6-31G\*\*.

La estructura optimizada [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> presentan una geometría lineal, teniendo un ángulo de enlace O–Gd–O de 180°. Por su parte el complejo [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> presenta una estructura con forma de triángulo equilátero consistente con un grupo de simetría puntual D<sub>3h</sub> teniendo un ángulo de enlace O–Gd–O de 120°.

A partir del complejo [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> comienzan a observarse geometrías locales tridimensionales para los complejos Gd–H<sub>2</sub>O. Este complejo presenta una geometría tetraédrica perteneciente al grupo de simetría puntual T<sub>d</sub> teniendo un ángulo de enlace promedio O–Gd–O de 110°, cercanos a los de un tetraedro ideal.

Por otro lado [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> tiene una estructura similar a una pirámide de base cuadrada distorsionada con ángulos de enlace promedio O–Gd–O de 106° y 111° de la base a la punta y de 84° entre los átomos de la base, indicando la pertenencia al grupo puntual de simetría C<sub>4v</sub>.

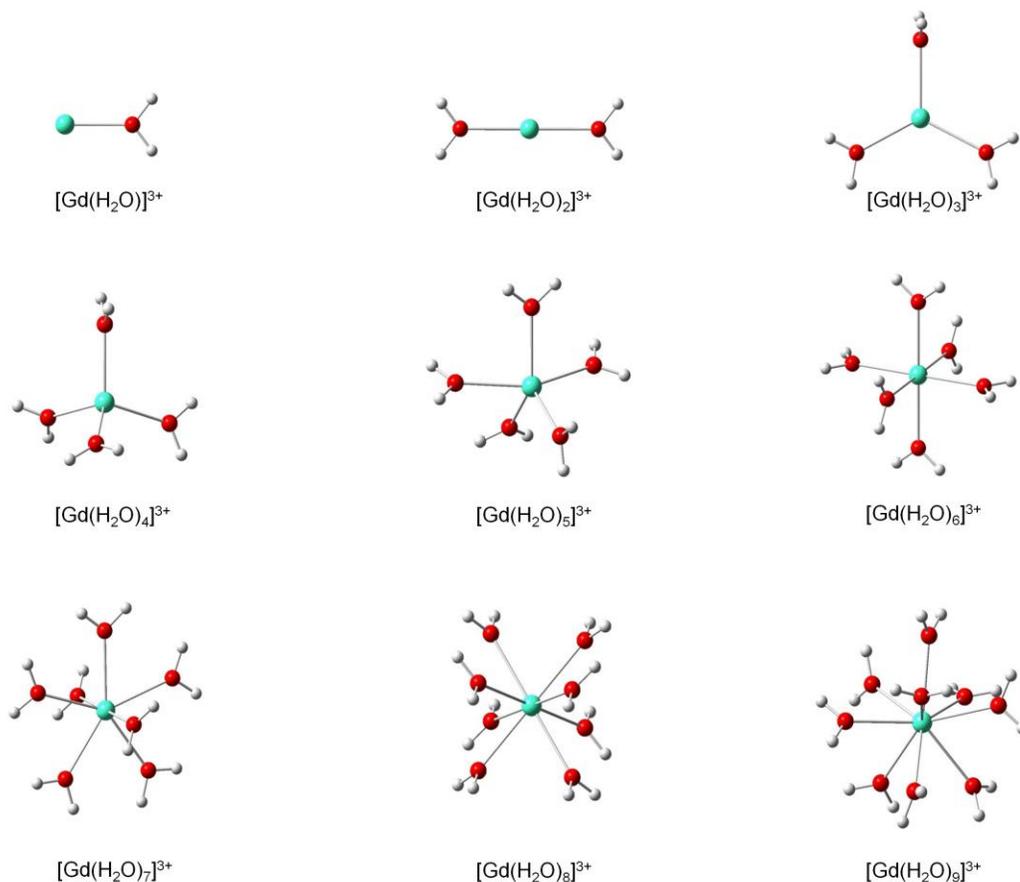
---

El complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  tiene una estructura octaédrica con ángulos de enlace promedio O–Gd–O de  $90^\circ$  entre todos los átomos, siendo así una estructura del grupo  $O_h$ .

Mientras tanto, el complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  tiene una geometría de bipirámide de base pentagonal con ángulos de enlace promedio O–Gd–O de  $72^\circ$  entre los átomos ecuatoriales,  $180^\circ$  entre los axiales y  $90^\circ$  entre axial y ecuatorial, por lo tanto pertenece al grupo de simetría puntual  $D_{5h}$ .

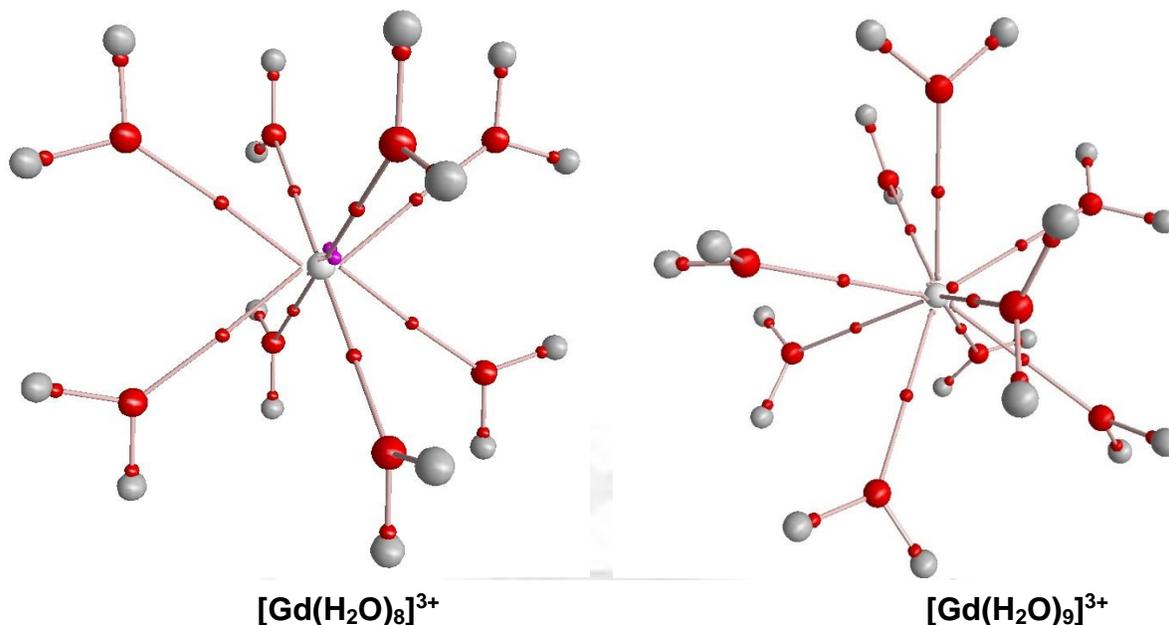
El complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  tiene una estructura en forma de cubo perteneciente al grupo de simetría puntual  $O_h$ , teniendo ángulos de enlace promedio O–Gd–O de  $71^\circ$  entre los átomos cercanos y  $109^\circ$  entre átomos alejados, ambos ángulos cercanos a los de un cubo ideal.

Finalmente, el complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  tiene una forma similar a un prisma de base triangular teniendo ángulos de enlace promedio O–Gd–O de  $73^\circ$  con los átomos que forman las bases del prisma y  $120^\circ$  con los que lo cortan ecuatorialmente. Todas estas geometrías se pueden observar en la Figura 2.



**Fig. 2:** Estructuras optimizadas de los mínimos globales para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ )

Posteriormente se analizó la naturaleza del enlace Gd – O mediante el análisis de Bader [41] en los diferentes complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) en términos de la topología de la densidad electrónica  $[\rho(r)]$ , con el fin de determinar los puntos críticos de enlace (BCPs) de los enlaces Gd – O e H – O se analizó la función de onda en el estado basal con la teoría de “átomos en moléculas” (Fig. 3) [49–50].

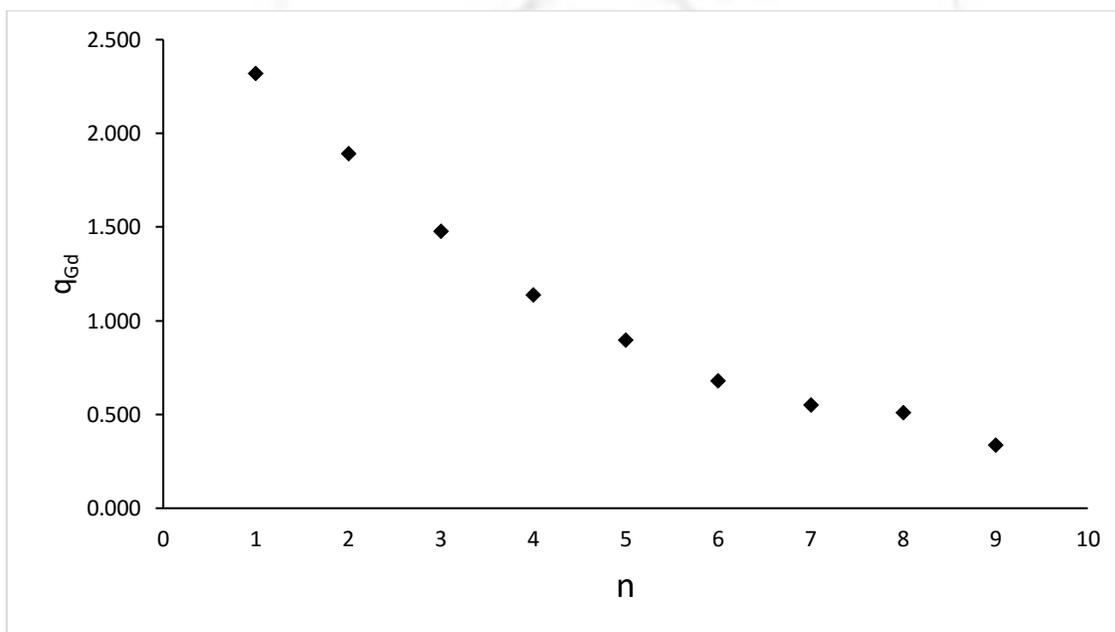


**Fig. 3:** Análisis de Bader para el complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  y  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

Los resultados del análisis topológico muestran que la coordinación de todas las moléculas de agua con el ión metálico pueden ser clasificadas de capa cerrada o interacción no covalente de acuerdo con la teoría de AIM. Los resultados muestran que para los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-7$ ) tienen una densidad electrónica promedio de  $\rho = 0.06 \text{ e/a.u.}^3$  y un laplaciano promedio de  $\nabla^2\rho = -0.07 \text{ e/a.u.}^5$  mientras que para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ) presentan una densidad electrónica promedio de  $\rho = 0.06 \text{ e/a.u.}^3$  y un laplaciano promedio de  $\nabla^2\rho = -0.04 \text{ e/a.u.}^5$ , confirmando con estos valores que la interacción es de tipo iónica.

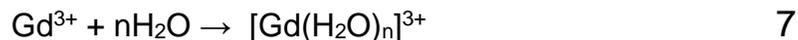
Tras analizar esta información se asume la existencia de una interacción más fuerte entre el oxígeno de las moléculas de agua y el ion metálico para los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-7$ ) representada por una densidad electrónica mayor, mientras que para los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ) los valores sugieren una menor interacción al presentar una menor magnitud de densidad electrónica.

Otra forma de analizar la reactividad química de los acuocomplejos es mediante la transferencia de carga. En este trabajo emplearemos el análisis poblacional de Hirshfeld para analizar la donación o retro donación de las moléculas de agua al átomo de gadolinio. Por ejemplo, la densidad de carga del Gd decrece con el incremento del número de moléculas de agua coordinadas (Fig. 4). La densidad de carga observada para el  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-3$ ) es de  $q_{\text{Gd}} = 1.896$ ,  $q_{\text{O}} = -0.056$ ; observándose que disminuye a  $q_{\text{Gd}} = 0.817$ ,  $q_{\text{O}} = -0.135$  para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 4-7$ ) y posteriormente, decrece aún más hasta llegar a  $q_{\text{Gd}} = 0.425$ ,  $q_{\text{O}} = -0.171$  para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ), por lo tanto, se atribuye a que ocurre una mayor transferencia de carga del agua hacia los orbitales  $f$  y  $d$  del Gd(III) para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ) que para el resto de los complejos.



**Fig. 4:** Grafica de la relación entre la densidad de carga del Gd ( $q_{\text{Gd}}$ ) y el número de moléculas de agua coordinadas al gadolinio ( $n$ )

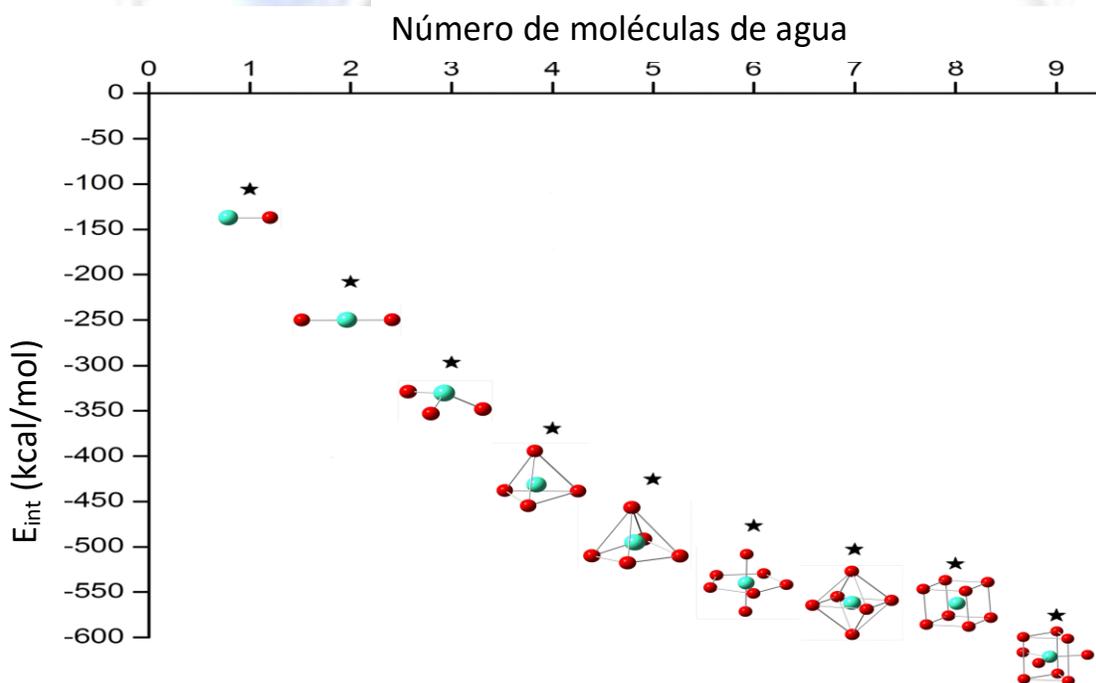
Posteriormente, se determinó la energía de interacción ( $E_{int}$ ) [50] de los sistemas



Utilizando la siguiente formula:

$$E_{int} = E_{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}} - E_{\text{Gd}^{3+}} - nE_{(\text{H}_2\text{O})} \quad (n = 1-9) \quad 8$$

En la figura 5, se muestra que la energía de interacción ( $E_{int}$ ) decrece conforme el número de moléculas de agua ( $n$ ) incrementa, observando que la coordinación de nueve moléculas resulta ser la de menor energía con respecto a los acuocomplejos. Sugiriendo con este grafico que la primera esfera de hidratación es  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ .

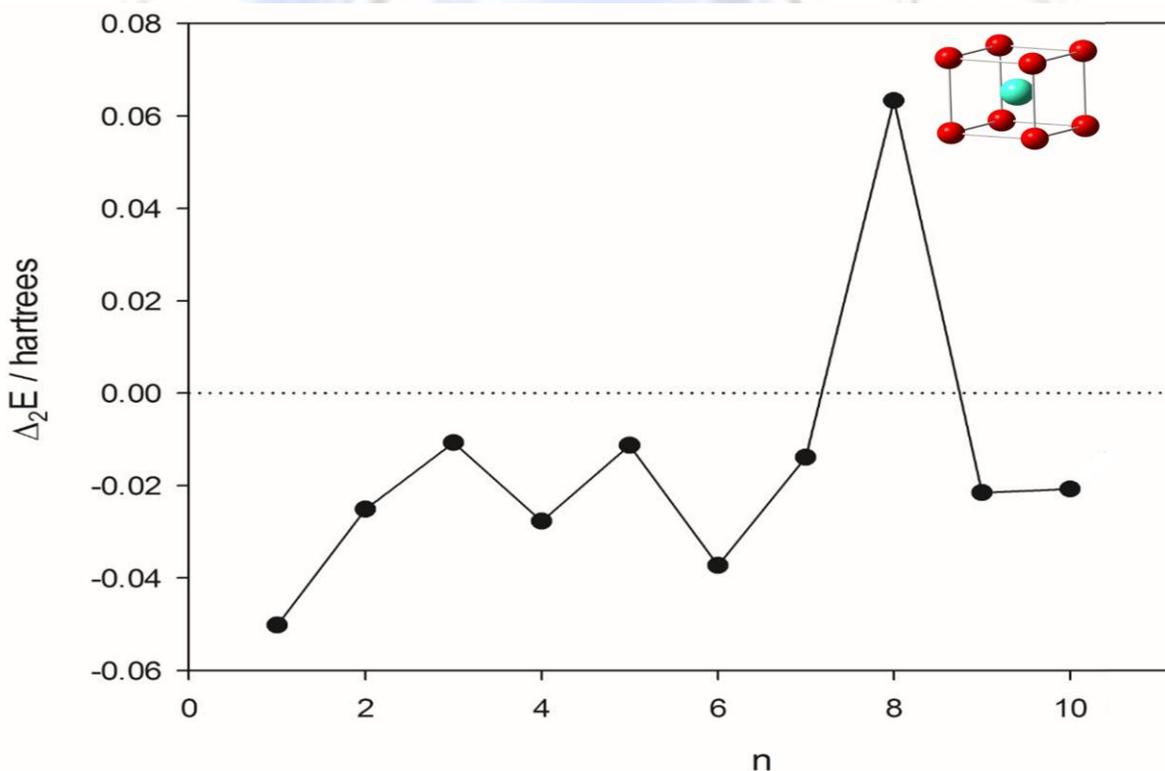


**Fig. 5:** La energía de interacción ( $E_{int}$ ) entre las moléculas de agua y el ión Gd para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ )

Para corroborar la esfera de coordinación se realizó el cálculo de la segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ) utilizando la ecuación [51–52]:

$$\Delta_2E = E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}]^{3+} + E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{3+} - 2E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} \quad 6$$

Donde se analiza la estabilidad de “ $n$ ” moléculas de agua en comparación con los agregados “ $n+1$ ” y “ $n-1$ ”. Se realizó este cálculo para los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-12$ ) y los resultados fueron graficados contra el número de moléculas de agua (Fig. 6), indicando que el complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  muestra el pico más alto, asociado con el llenado de la primera esfera de hidratación [52–53], estos resultados determinan que la esfera de coordinación preferida para el  $\text{Gd}^{3+}$  es de  $n = 8$  moléculas de agua.



**Fig. 6:** La segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ) entre las moléculas de agua y el ión Gd para  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-10$ )

Para los propósitos de este trabajo y debido al amplio interés en la literatura sobre ambas esferas de coordinación así como para realizar una comparación entre ellas, consideramos que debemos estudiar tanto el complejo octa- como el nonahidratado para comprender el comportamiento de estos complejos acuosos y su interacción con los cúmulos de Pt.

### 4.3 Estudio de los cúmulos de $Pt_n$ ( $n = 3-7$ )

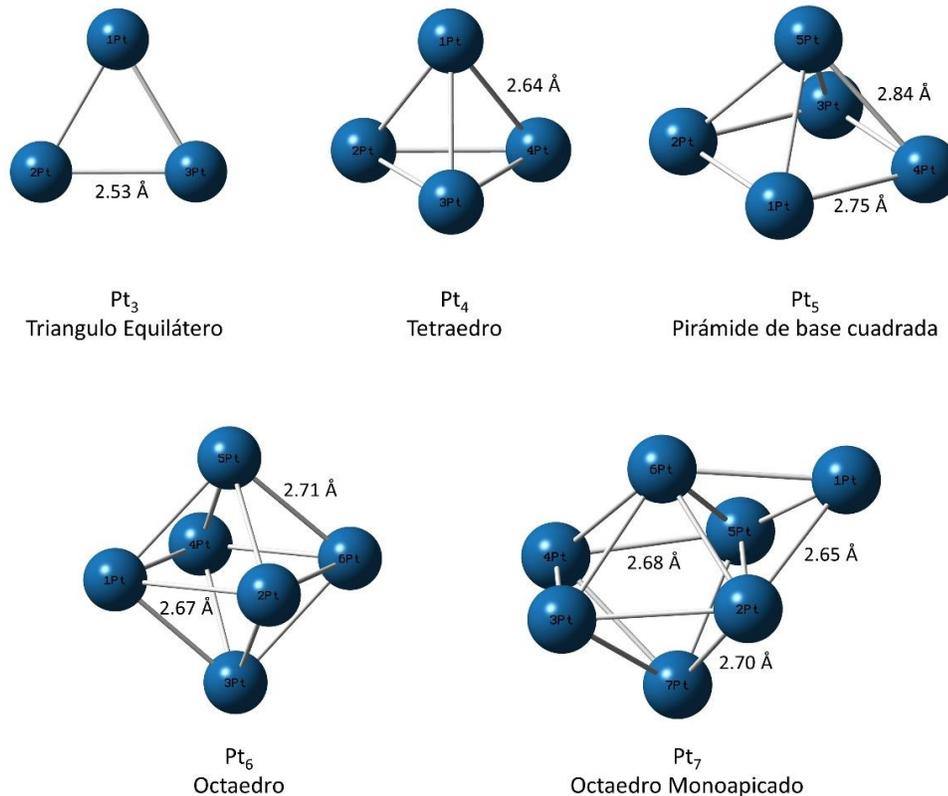
Para este estudio, se construyeron todas las posibles conformaciones de cada cúmulo y se realizó la optimización de todos los cúmulos de  $Pt_n$  ( $n = 3-7$ ). Para estos sistemas se probaron diversas multiplicidades (1, 3 y 5) siendo la más estable el triplete [ $M = 3$  ( $M = 2S + 1$ ,  $S =$  spin total)].

Los datos geométricos y electrónicos (Tabla 2 y Fig. 7. respectivamente) obtenidos son similares a aquellos mostrados en la literatura [54–57], como lo describiremos brevemente.

CUMULO	ENERGIA DE ESTABILIZACION DEL CUMULO (eV)	Electrones $\alpha$		Electrones $\beta$		Dureza	
		$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\alpha$	$\beta$
Pt3	-30.77	-5.29	-4.05	-4.95	-4.82	0.62	0.07
Pt4	-31.07	-4.91	-4.03	-5.03	-4.20	0.44	0.41
Pt5	-31.25	-4.77	-4.46	-4.91	-4.37	0.16	0.27
Pt6	-31.39	-4.74	-4.58	-5.15	-4.57	0.08	0.29
Pt7	-31.54	-5.25	-4.81	-5.18	-4.76	0.22	0.21

**Tabla 2:** Propiedades electrónicas y energía de estabilización (en eV) para los cúmulos de  $Pt_n$ .

El cúmulo  $Pt_3$  prefiere una estructura de triángulo equilátero con distancias Pt–Pt de 2.53 Å, mientras que el cúmulo de  $Pt_4$  muestra tener la estructura más estable, siendo un tetraedro con una distancia promedio entre átomos de 2.64 Å. Estos resultados varían en 0.05 y 0.02 Å respectivamente de los citados en la literatura.



**Fig. 7:** Cúmulos de  $Pt_n$  ( $n = 3-7$ ) optimizados en su estado basal calculados con PBE/ECP.

Por otra parte, el cúmulo  $Pt_5$  cuenta con una estructura de pirámide de base cuadrada teniendo dos distancias de enlace, la distancia promedio ecuatorial para la base de la pirámide es de 2.75 Å, y la distancia promedio de enlace entre el átomo en el ápice de la pirámide y los átomos de la base es de 2.84 Å, y los enlaces con el ápice son ligeramente más largos que los de la base de la pirámide, siendo estos valores semejantes a los descritos en la literatura.

Se observó una geometría de octaedro distorsionado para el cúmulo de  $Pt_6$  y una estructura octaedral monoapicada para el  $Pt_7$ , teniendo una distancia promedio de

---

enlace de 2.69 Å y 2.64 Å respectivamente. Las distancias observadas para todos los cúmulos de Pt están en concordancia con los reportados en la literatura (Tabla 3) [54–58].

Distancia Promedio de enlace (Å)			
Cumulo	Calculado	Literatura	Diferencia (Å)
Pt <sub>3</sub>	2.53	2.48	0.05
Pt <sub>4</sub>	2.64	2.62	0.02
Pt <sub>5</sub>	2.80	2.63	0.17
Pt <sub>6</sub>	2.69	2.61	0.08
Pt <sub>7</sub>	2.64	2.67	-0.03

**Tabla 3:** Comparación de distancias promedio de enlace de los cúmulos de Pt calculadas con PBE/ECP y las reportadas en la literatura.

---

#### **4.4 Estudio de las interacciones de los cúmulos de platino con el Gadolinio hidratado**

En esta parte se estudió la interacción de los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  y  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  con los cúmulos de  $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ ) conforme a la siguiente reacción química:

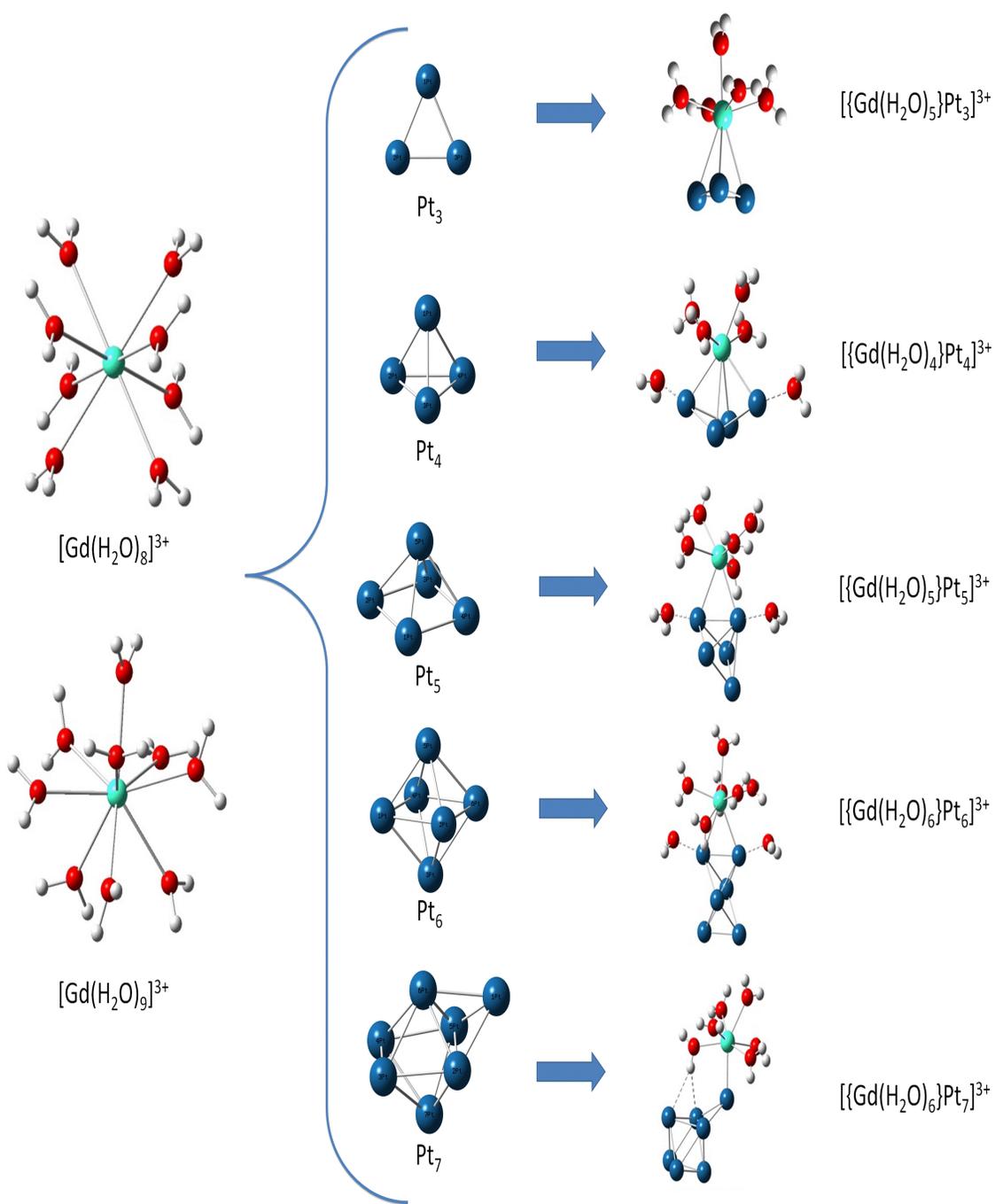


Donde  $n = 8-9$  y  $m = 3-7$ .

Los resultados muestran que los complejos de gadolinio interaccionan con los cúmulos de platino a través de la activación de las moléculas de agua; por consecuencia, las moléculas de agua son desplazadas de la esfera de coordinación del gadolinio y forman enlaces Pt–O, lo cual estabiliza la estructura, dándole una geometría adecuada al complejo de Gadolinio.

En la primera de las aproximaciones se realizó la interacción del cúmulo de  $\text{Pt}_3$  con los acuocomplejos, el  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  fue puesto en contacto con los tres átomos de Pt formando el complejo  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} - \text{Pt}_3\}$  con una distancia de enlace entre Gd – Pt de 2.72 – 2.80 Å (Fig. 8). Para la formación del complejo el Gd pierde tres moléculas de agua para estabilizarse, situación similar a cuando se realiza la interacción entre  $\text{Pt}_3$  con el  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , el cual pierde cuatro moléculas de agua y se estabiliza formando el mismo complejo  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} - \text{Pt}_3\}$ , por lo tanto, podemos decir que se ve una tendencia del Gd por tener un número de coordinación de ocho por encima del de nueve.

Por su parte, al interaccionar al cúmulo de  $\text{Pt}_4$  con los complejos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  y  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  se observa el desplazamiento de cuatro y cinco moléculas de agua, respectivamente, para formar el complejo  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} - \text{Pt}_4\}$ , con una distancia de enlace entre Gd – Pt de 2.88 – 3.03 Å (Fig. 8); en donde se observa el mismo comportamiento que en el caso anterior, las moléculas de agua son desplazadas por la formación de enlaces Pt – Gd, estabilizándose la geometría del complejo y teniendo una vez más un número de coordinación de ocho para el Gd.

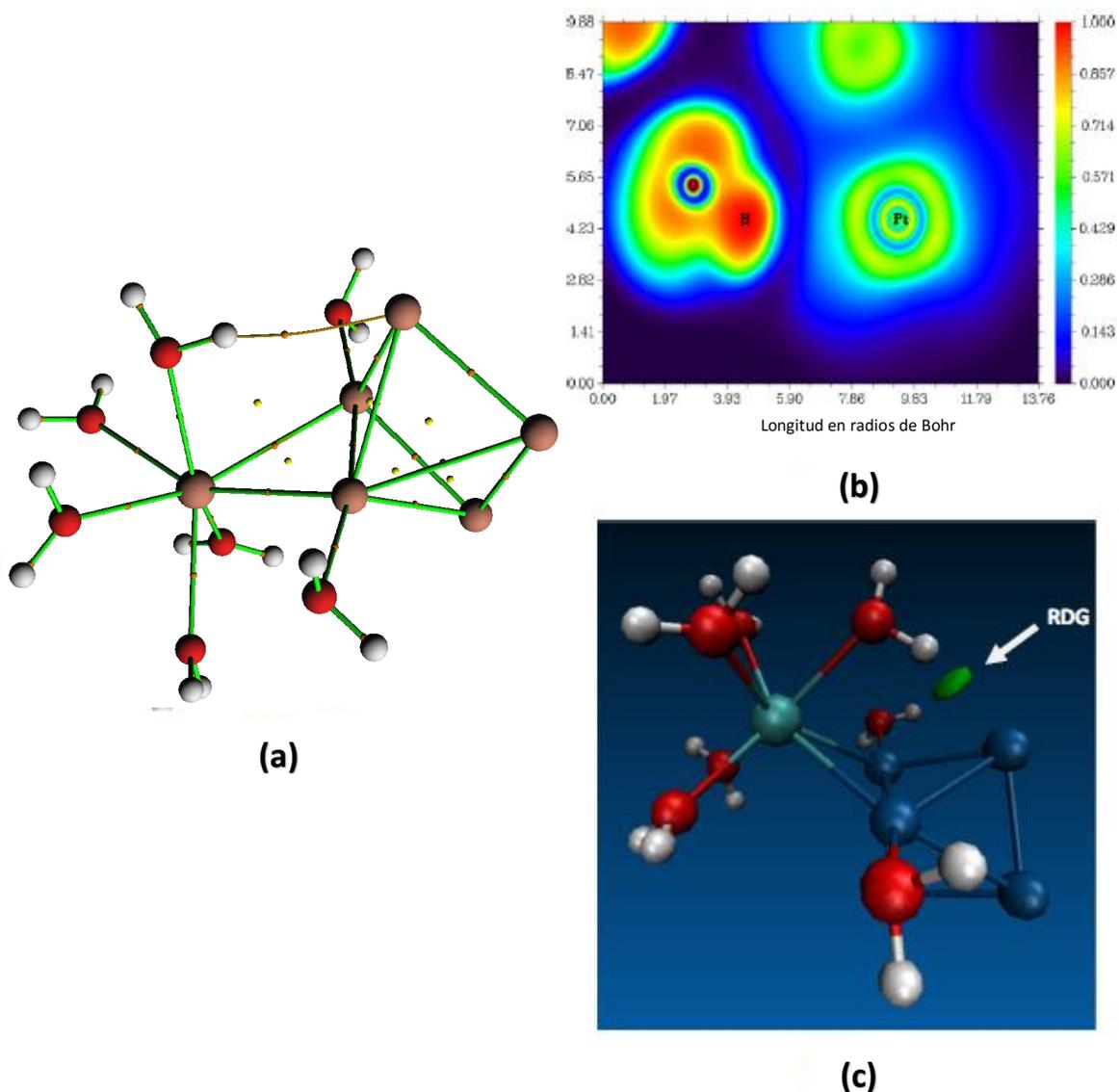


**Fig. 8:** Interacciones entre los acuocomplejos  $[Gd(H_2O)_8]^{3+}$  y  $[Gd(H_2O)_9]^{3+}$  con los cúmulos de  $Pt_n$  ( $n = 3-7$ ).

---

La interacción del cúmulo de Pt<sub>5</sub> con los complejos [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> y [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> ocurre de la misma manera, existiendo desplazamiento de moléculas de agua por la formación de los enlaces Pt – Gd dando paso a los complejos {[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>– Pt<sub>5</sub>}, con una distancia de enlace entre Gd – Pt de 2.94 – 3.00 Å y {[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup>– Pt<sub>5</sub>}, con una distancia de enlace entre Gd – Pt de 2.81 – 2.91 Å, respectivamente (Fig. 8). Sin embargo, en éste último, se observa la activación de uno de los enlaces hidrógeno de las moléculas de agua por la interacción con uno de los átomos de Pt formando un enlace Pt–H de 2.55 Å.

Para corroborar la existencia de la interacción Pt–H se realizó el análisis de puntos críticos de enlace (BCPs), análisis de la función de localización electrónica (ELF) y estudio del gradiente de densidad reducida (RGD). Estos parámetros permiten discernir el tipo de interacción (iónica, covalente, puente de hidrogeno e interacciones no convencionales) ocurre en el sistema. Estos tres parámetros confirmaron la existencia de la interacción Pt–H (Fig. 9), así como la descoordinación de las moléculas de agua al Gd y su unión a los átomos de Pt (enlace Pt–O = 2.22 – 2.24 Å).



**Fig. 9:** (a) Análisis de puntos críticos de enlace (BCPs), (b) análisis de la función de localización electrónica (ELF) y (c) estudio del gradiente de densidad reducida (RGD) del enlace Pt–H en el complejo  $\{[Gd(H_2O)_5]^{3+} - Pt_5\}$ .

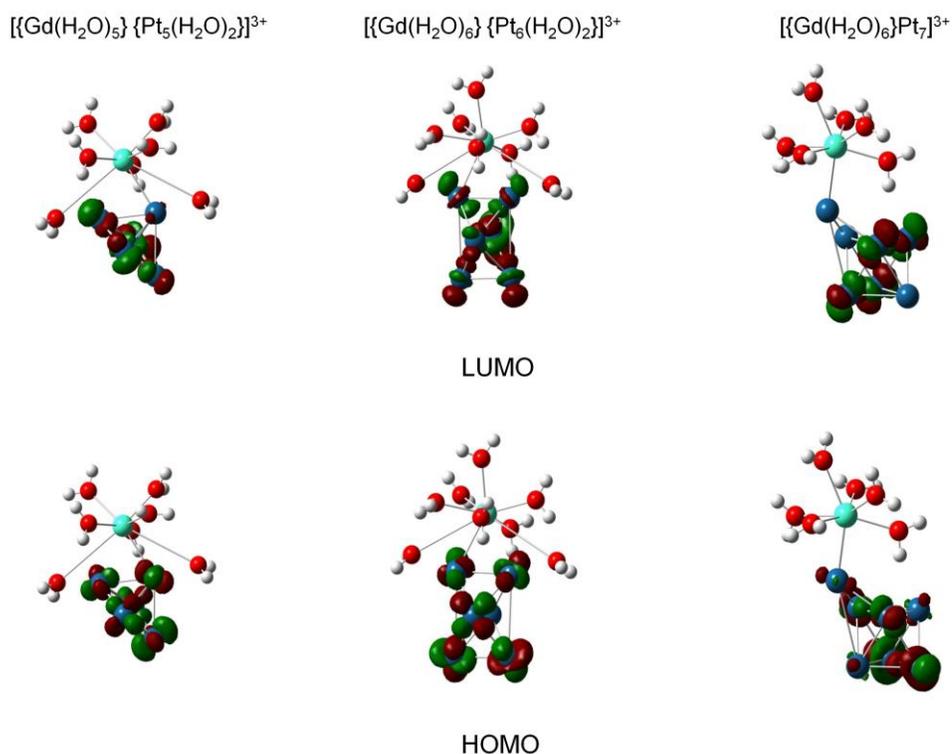
Por su parte, la interacción del cúmulo de  $Pt_6$  con  $[Gd(H_2O)_8]^{3+}$  da como resultado el complejo  $\{[Gd(H_2O)_2]^{3+} - Pt_6\}$ , con una distancia de enlace entre Gd – Pt de 2.71 – 3.07 Å mientras que la interacción con el complejo  $[Gd(H_2O)_9]^{3+}$  produce el complejo  $\{[Gd(H_2O)_6]^{3+} - Pt_6\}$ , con una distancia de enlace entre Gd – Pt de 2.88 – 2.91 Å (Fig. 8). Al igual que en los casos anteriores se muestra una preferencia del Gd por un número de coordinación de ocho.

---

Finalmente, la interacción del cúmulo de Pt<sub>7</sub> con [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> y [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> da como resultado el complejo en ambos casos {[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>]<sup>3+</sup>– Pt<sub>7</sub>}, con una distancia de enlace entre Gd – Pt de 2.85 Å. Al igual que en el caso de la interacción Pt<sub>5</sub> se observa la activación de átomos de hidrógeno pertenecientes a una molécula de agua coordinada al Gd(Fig. 8).

Es importante mencionar que la activación de hidrogeno juega un papel importante en los procesos catalíticos [30–31].

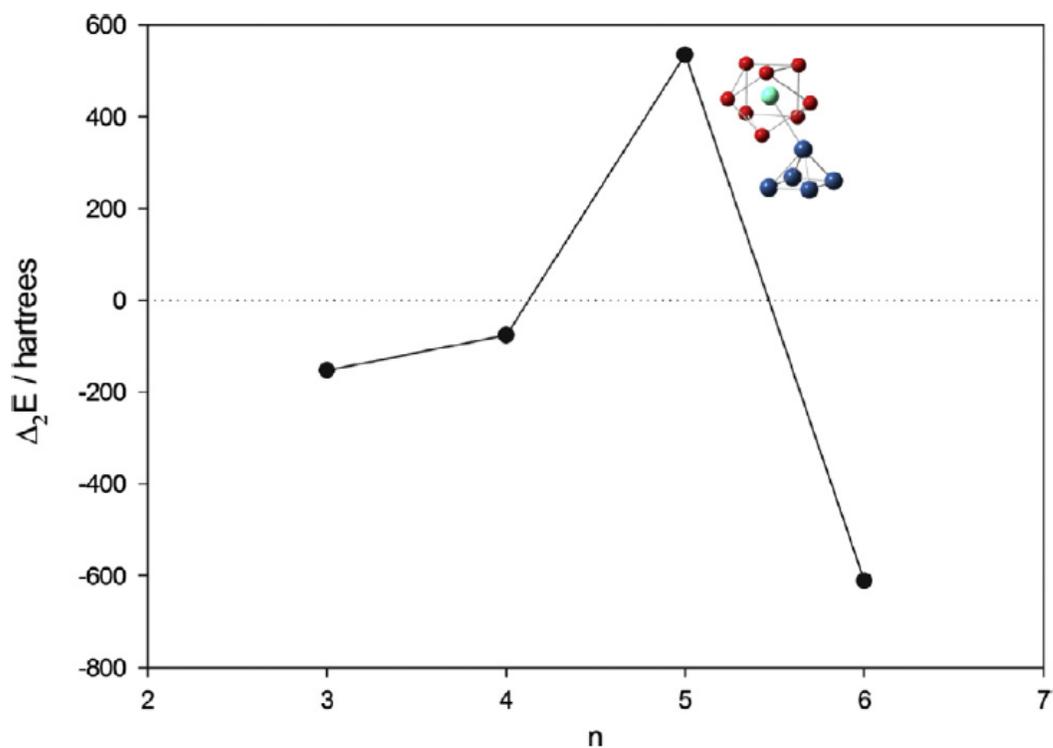
Posteriormente, para probar la formación de los enlaces Pt–H así como las interacciones de los complejos de Gd con los cúmulos de Pt, se realizó el estudio de los orbitales moleculares (Fig. 10), en donde observamos un solapamiento de los orbitales del metal con los del complejo, es decir, hay un solapamiento entre los orbitales *f* pertenecientes al Gd con los orbitales *d* del platino para dar lugar a un orbital híbrido y es debido a este solapamiento de orbitales entre el Gd<sup>3+</sup> y los cúmulos de Pt ocurre la activación de los hidrógenos de las moléculas de agua que da origen a la formación de los enlaces Pt–H por el solapamiento del orbital *dz*<sup>2</sup> del Pt con el orbital *s* del H.



**Fig. 10:** Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los complejos Gd – Pt.

De la misma manera, realizando un análisis poblacional de las cargas de Hirshfeld se puede ver una diferencia entre la carga promedio de los H (0.2218) es mayor que la del H que presenta la interacción (0.1349) mientras que por su parte, la carga promedio de los Pt del cúmulo (0.1849) decrece en el Pt que establece la interacción (0.1094).

Para comprobar la estabilidad de los complejos Gd – Pt, se realizó el cálculo de la segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ), la cual fue graficada contra el número de átomos formando los cúmulos de  $\text{Pt}_n$  (Fig. 11), la cual nos indicó que el complejo  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} - \text{Pt}_5$  muestra el pico de mayor tamaño, el cual está asociado con una mayor estabilidad.



**Fig. 4:** Gráfica de la segunda diferencia de energía ( $\Delta_2 E$ ) contra el número de átomos formando el cúmulo de Pt ( $n$ ) para los complejos  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} - \text{Pt}_n\}$  ( $n = 3-7$ ).

---

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que la esfera de coordinación preferida para el acuocomplejo de  $Gd^{3+}$  es  $n=8$ ;  $[Gd(H_2O)_8]^{3+}$ , siendo confirmado por el cálculo de la segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ).

Los cúmulos de Pt prefieren adoptar geometrías tridimensionales por encima de geometrías planares, de igual manera, los cúmulos adquieren una mayor estabilidad conforme aumenta el número de átomos.

Las interacciones entre los complejos  $[Gd(H_2O)_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ) con cúmulos de  $Pt_n$  ( $n = 3-7$ ) fueron analizadas con la densidad electrónica de átomos en moléculas (AIM) y la transferencia de carga entre las moléculas de agua y el Gadolinio, observando un efecto de donación del oxígeno del agua ( $\pi \rightarrow Gd$ ), que a su vez se la transfiere al Pt por medio del solapamiento de los orbitales  $f$  y  $d$  del Gd y Pt respectivamente.

La interacción entre  $[Gd(H_2O)_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ) y los cúmulos de Pt, mostraron la formación de enlaces Pt-O y en algunos casos enlaces Pt-H. Estas interacciones proveen una mayor estabilidad al complejo, confirmada por el cálculo de la segunda diferencia de energía ( $\Delta_2E$ ).

La activación de H en estos sistemas y la formación de enlaces Pt-O podrían resultar en una mejora en los complejos de gadolinio como agentes de contraste para la técnica de MRI.

---

## REFERENCIAS

- 1) S. Kobayashi, *Immobilized catalysts in combinatorial chemistry Elsevier*, **2000**, 3, 338.
- 2) R. Weissleder, U. Mahmood, *Molecular imaging*, Radiology, Oak Brook, IL, U.S., **2001**, 219, 316.
- 3) J. A. Peters, J. Huskens, D. J. Raber, *Prog. NMR Spectrosc*, **1996**, 28, 283.
- 4) F. Roesch, *Radiolanthanides in endoradiotherapy: an overview*, Radiochim, **2007**, 95, 303.
- 5) C. Cossy, A. C. Barnes, A. E. Merbach, J. Enderby, *The hydration of Dy<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> in aqueous solution: A neutron scattering first order difference study*, J. Chem. Phys., **1989**, 90, 3254.
- 6) C. Cossy, L. Helm, A. E. Merbach, D. H. Powell, *New J. Chem. Phys.*, **1995**, 19, 27.
- 7) S. A. Cotton, *Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes*, C. R. Chim., **2005**, 8, 129.
- 8) K. Djanashvili, C. Platas-Iglesias, J. A. Peters, *The structure of the lanthanide aquo ions in solution as studied by <sup>17</sup>ONMR spectroscopy and DFT calculations*, The Royal Society of Chemistry, **2007**, 602
- 9) P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.*, **1999**, 99.
- 10) E. Terreno, D. D. Castelli, A. Viale, S. Aime, *Chem. Rev.*, **2010**, 251.
- 11) Cotton, F.A. & G. Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry", 4th. Edit., J. Wiley, New York, **1980**, 981.
- 12) J. Baran, *La Nueva Farmacoterapia Inorgánica. XVIII. Compuestos de Lantánidos*, Lat. Am. J. Pharm. **2007**, 26, 626.
- 13) J. Baran, "Química Bioinorgánica", McGraw-Hill Interamericana de España S.A. Madrid, **1995**, 47-48.
- 14) J.C.G. Bünzli, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 139, 219.
- 15) C.H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Plenum Press, **1990**, New York.
- 16) S.P. Fricker, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 524.
- 17) S.M. Rocklage, D. Worah, S.H. Kim, **1991**, 22, 216.

- 
- 18) W.P. Cacheris, S.C. Quay, S.M. Rocklage, *Magn. Res. Imag.*, **1990**, 8, 467.
- 19) R.B. Lauffer, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 901.
- 20) S.H. Koenig, R.D. Brown, *Magnetic Resonance Annual: Kressel Ed.* Raven: New York, **1987**.
- 21) J. Peng, Q. Zhang, X. Kong, Y. Zheng, Y. Ren, L. Long, R. Huang, L. Zheng, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3314.
- 22) D. M. P. Mingos, David J Wales, *Introduction to cluster chemistry*, **1990**
- 23) P. Braunstein, L. A. Oro, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH: Alemania, **1999**, 3-9, 348-377.
- 24) B. H. S. Thimmappa; *Coord. Chemo. Rev.*, **1995**, 143, 1.
- 25) E. L. Muetterties; *Bull. Soc. Chim.*, **1975**, 84, 959.
- 26) Y. Lu y W. Chen, *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 3594.
- 27) D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Publisher, Inc., E.U.A., **1990**, 33, 63, 75, 106.
- 28) T. Nakazawa,; Igarashi, T; Tsuru, T; Kaji, Y. "Ab initio calculations of Fe-Ni clusters". *Computational Materials Science*, **2009**, 46, 367.
- 29) Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, Y. Li, "Structures, binding energies and magnetic moments of small iron clusters: A study based on all-electron DFT". *Solid State Communications*, **2007**, 142, 114.
- 30) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* 2000, **1989**, 287.
- 31) Wei, J. M.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4094.
- 32) Majetich, S. A.; Jin, Y. *Science*, **1999**, 284, 470
- 33) Hohenberg P., W. Kohn. *Physical Review*, **1964**, 136, 864.
- 34) Kohn W. y Sham L., *Physical Review*, **1965**, 140, 1133.
- 35) Hehre, WJ.; Ditchfield, it; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* ,**1972**, 56, 2257
- 36) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Nueva York. **1999**.
- 37) G. Frenking, C. Bóteme, *Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039.
- 38) R.G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VCH Verlag GMBH, Weinheim, **1997**.

- 
- 39) K.D. Sen, D.M.P. Mingos, *Chemical Hardness: Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**.
- 40) R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- 41) P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev., **1964**, 136, 864.
- 42) A.M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, D.R. Salahub, deMon2k, Version 3; Cinvestav: Mexico City, Mexico, **2011**.
- 43) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett., **1996**, 77, 3865.
- 44) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, R.M. Pitzer, *Relativistic and correlation effects for element 105 (hahnium, Ha): a comparative study of M and MO (M = Nb, Ta, Ha) using energy-adjusted ab initio pseudopotentials*, J. Phys. Chem. **1993**, 97, 5852.
- 45) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2010**.
- 46) L. Tian, F. Chen, *Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer*, J. Comp. Chem. **2012**, 33, 580.

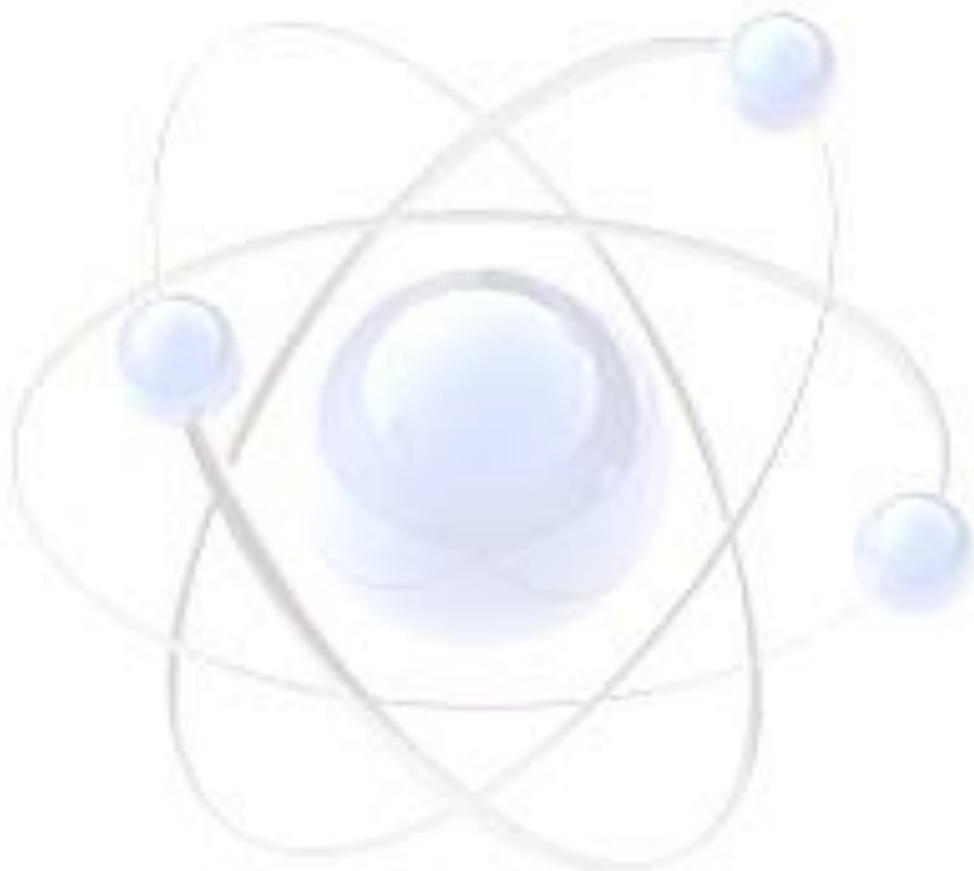
- 
- 47) U. Cosentino, G. Moro, D. Pitea, L. Calabi, A. Maiocchi, *Ab initio effective core potential calculations on lanthanide complexes: basis sets and electron correlation effects in the study of  $[Gd-(H_2O)_9]^{3+}$* , J. Mol. Struct. (Theochem.) **1997**, 392, 75.
- 48) R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- 49) R.F.W. Bader, *Atoms in molecules*, Acc. Chem. Res. **1985**, 18, 9.
- 50) R.F.W. Bader, *A quantum theory of molecular structure and its applications*, Chem. Rev. **1991**, 5, 893.
- 51) U. Cosentino, A. Villa, D. Pitea, G. Moro, V. Baron, *Extension of computational chemistry to the study of lanthanide(III) ions in aqueous solution: implementation and validation of a continuum solvent approach*, J. Phys. Chem. **2000**, 104, 8001.
- 52) J.M.C. Marques, J.L. Llanio-Trujillo, M. Albertí, A. Aguilar, F. Pirani, *Microsolvation of the potassium ion with aromatic rings: comparison between hexafluorobenzene and benzene*, J. Phys. Chem. **2013**, 117, 8043.
- 53) J.L. Llanio-Trujillo, J.M. C Marques, F.B. Pereira, *Evolutionary algorithm for the global optimization of molecular clusters: application to water, benzene, and benzene cation*, J. Phys. Chem. **2011**, 115, 2130.
- 54) L. Xiao, L. Wang, *Structures of platinum clusters: planar or spherical?*, J Phys. Chem. **2004**, 108, 8605.
- 55) J.P.K. Doye, D.J. Wales, *Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potential*, New J. Chem. **1998**, 22, 733.
- 56) N. Watari, S. Ohnishi, *Atomic and electronic structures of Pd<sub>13</sub> and Pt<sub>13</sub> clusters*, Phys. Rev. **1998**, 58, 1665.
- 57) E. Apra, A. Fortunelli, *Density-functional calculations on platinum nanoclusters: Pt<sub>13</sub>, Pt<sub>38</sub>, and Pt<sub>55</sub>*, J. Phys. Chem. **2003**, 107, 2934.
- 58) R.L.T. Parreira, G.F. Caramori, S.E. Galembeck, F. Huguenin, *The nature of the interactions between Pt<sub>4</sub> cluster and the adsorbates H, OH, and H<sub>2</sub>O*, J. Phys. Chem. **2008**, 112, 11731.

---

## ANEXO

Artículo publicado:

Activation of Pt-O and Pt-H bonds: DFT studies on adsorption of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8 - 9$ ) with  $\text{Pt}_n$  ( $n=3-7$ ) cluster. M. Carmona-Pichardo, R. L. Camacho-Mendoza, L. A. Zarate Hernandez, J. Cruz-Borbolla, Cesar A. González-Ramírez, Thangarasu Pandiyan, N. Jayanthi. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1047 (2014) 47–54.





## Activation of Pt–O and Pt–H bonds: DFT studies on adsorption of $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ( $n = 8-9$ ) with $\text{Pt}_n$ ( $n = 3-7$ ) cluster



M. Carmona-Pichardo<sup>a</sup>, R.L. Camacho-Mendoza<sup>a</sup>, L.A. Zarate Hernandez<sup>a</sup>, J. Cruz-Borbolla<sup>a,\*</sup>, Cesar A. González-Ramírez<sup>a</sup>, Thangarasu Pandiyan<sup>b,\*</sup>, N. Jayanthi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo. CP 42184, Mexico

<sup>b</sup>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D.F. CP 04510, Mexico

<sup>c</sup>División de Ingeniería en Nanotecnología, Universidad Politécnica del Valle de México, Av. Mexiquense, Tultitlán, Estado de México CP 54910, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 May 2014

Received in revised form 12 August 2014

Accepted 13 August 2014

Available online 2 September 2014

#### Keywords:

BOMD

DFT studies

$\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$

Pt cluster

### ABSTRACT

In this work, “first-principles” Born–Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations were carried out for the solvation of  $\text{Gd}^{3+}$  with water to yield solvated  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) complexes, and the optimized structures were identified by frequency analysis. The second difference in energy ( $\Delta_2E$ ) show that  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  is more stable than the other complexes, exhibiting a peak associated with the first solvation shell. The second energy difference for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n-\text{Pt}_m]^{3+}$  was also carried and it yields relative high stability for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8-\text{Pt}_5]^{3+}$ . The interaction of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8-9$ ) with  $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ ) clusters shows that  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  adsorbs strongly on the Pt cluster by activating the Pt–H bond (2.55 Å).

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lanthanide compounds have unusual chemical and physical properties that have led to their consideration in many research areas such as catalysis [1], molecular imaging [2], structural analysis [3], molecular therapy [4]. For Ln-aquo ions, the metal ion can accommodate more than six water molecules in the coordination sphere, depending upon the metal ionic radius [5,6]; for example, Ln (III) forms a stable coordination geometry with 8 or 9 water molecules [7] which are favored because of the location of 4 *f* orbitals in the outer shell. In this study, we focused on gadolinium complexes which are commonly used as contrast agents in magnetic resonance imaging (MRI) during clinical studies [8–9]. Free Gd ions are generally toxic, so the formation of gadolinium complexes with polydentate ligands is essential to prevent the dissolution of free Gd ions into the body fluids [10,11]. For example,  $[\text{Gd}(\text{DTPA})]$  (DTPA = diethylenetriaminepentaacetic acid) is used as a contrast agent for clinical analysis due to its large magnetic moment and relatively low toxicity [12]; moreover, the high stability constant of this complex prevents the dissociation of free metal ions, thus it decreases the toxic effects of Gd(III) in the clinical

study. Furthermore, it has been reported that the MRI efficiency of Gd(III)-DTPA is lower than that of Gd(III)-aqua ion [13], attributed mainly to the fact that high number (8 or 9) of water molecules in the Gd coordination sphere yields better MRI analyses than those with uncoordinated water molecules [5–7].

Furthermore, it has also been reported in the literature that the mixture of Gd complex with metal clusters increases its magnetic properties, and improves the efficiency of the MRI technique [14], showing that some parameters (structural, electronic, thermodynamic stabilities, and the reactivity of Gd complexes) are crucial in determining the efficiency of the MRI. Therefore, the adsorption of Gd-complexes over transition metals, especially with Pt clusters is interesting in the clinical research; moreover, the activation of the hydrotreating reactions by Pt-clusters improves the environmental safety regulations [15,16]. Thus, in the present work, the interaction of stable Gd (III) complexes with the  $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ ) clusters was studied by Density Function Theory (DFT) and the BOMD calculations were used to identify low-energy structures of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) complexes.

## 2. Computational procedure

The BOMD simulations were employed to explore the solvation of  $\text{Gd}^{3+}$  with water to see the changes in the potential energy surface (PES) and also to select points having a low potential energy as

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [jcruz@uaeh.edu.mx](mailto:jcruz@uaeh.edu.mx) (J. Cruz-Borbolla), [Pandiyan@servidor.unam.mx](mailto:Pandiyan@servidor.unam.mx) (T. Pandiyan).

these points represent the structures relatively close to local minima. After the structures have been selected from the trajectory, then they were optimized, and identified as minima via a frequency analysis. The first calculations were performed for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) in the framework of DFT using a linear combination of Gaussian orbitals as implemented in deMon2k code [17] to generate several conformations for each complex size. The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange and correlation functional [18] with all-electron DZVP basis set for the H and O atoms and the Stuttgart Dresden Effective Core Potentials (ECP) [19] for  $\text{Gd}^{3+}$  were employed. In the calculations this combination of basis set and functionals yields a low computational cost. For complexes, the trajectories were recorded at 300 K which was controlled by the canonical BOMD simulations with a Hoover chain thermostat. The simulations were started from the equilibrium geometry, with random velocities assigned to the atoms. All systems were sampled for 10 ps with a 1 fs step size.

The local optimizations were performed by Gaussian 09 package [20] using the exchange correlation functional Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBEPBE Gaussian key-word) [18]. The quadratic convergence SCF method (keyword: SCF = QC) and the large DFT integration grid (keyword: int = ultrafine) were employed for all the calculations in order to obtain more reliable results. The geometries of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ), Pt clusters, and  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}-\text{Pt}_m\}$  ( $n = 8-9$ ;  $m = 3-7$ ) complexes were optimized using the relativistic Stuttgart-Dresden effective core potentials (RECP) for metal atoms (Gd and Pt) [19], and for the water molecules, the 6-31G\*\* basis set was used. For all the systems, after optimizing the geometries, the frequencies were calculated to identify local minimum energies using the number of imaginary frequencies (NIMAG = 0). For all systems, charge distributions, energies of the frontier molecular orbitals, viz., the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and their binding energies were determined. In the binding energy calculation, all the data were corrected to zero-point energy (ZPE). Topological analysis of the electron density, bond critical point (BCP) properties, electron localization function (ELF) and reduced density gradient (RDG) are performed by Multiwfn program for all systems to explore the nature of the interaction [21].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Theoretical studies of solvated gadolinium

In the first step, the structures having low potential energy were selected from the scaled-BOMD trajectories (Fig. 1), identifying the black dots correspond to a group of initial structures which were then fully optimized. The total geometrical optimization of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) was performed with PBE functional, showing that the average bond length of Gd–O increases with increasing number of water molecules coordinated to the Gd ion (Table 1), and it results in the average bond distance of Gd–O (2.28 Å) for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-4$ ) and 2.36 Å for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 5-6$ ); the bond distance then significantly increased to 2.47 Å for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 7-8$ ), in particular for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ . The geometrical data are in good agreement with those reported in the literature [5,22].

The nature of Gd–O bonds was further analyzed by performing a BADER analysis [23] on the different  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-9$ ) complexes in terms of the topology of the electronic density  $[\rho(r)]$ , where the ground-state wave-function was used for “atoms in molecules” (AIM) [24,25] in order to determine bond critical points (BCPs) to locate Gd–O and O–H bonds. The results show that the coordination bond of all water molecules with metal ions can be classified as a closed-shell or a non-covalent interaction according

to the AIM theory; the resulting data are as follows:  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-7$ ), (average density  $\rho = 0.06 \text{ e/a.u.}^3$ ; average laplacian  ${}^2\rho = -0.07 \text{ e/a.u.}^5$ ) for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8$ ) (density  $\rho = 0.06 \text{ e/a.u.}^3$ ; laplacian  ${}^2\rho = -0.04 \text{ e/a.u.}^5$ ). This suggests that there is a strong interaction between the ( $n = 1-7$ ) water molecules and Gd ions, resulting in a higher topology of electronic density, while for ( $n = 8$ ) the interaction is weaker than expected because of low topology electron density (Fig. 2).

In the Hirshfeld population analyses, the Gd charge density decreases with increasing number of water molecules coordinated to Gd ion; for example, the average charge densities observed for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 1-3$ , Gd = 1.896; O =  $-0.056$ ) decreased to 0.817 for Gd and  $-0.135$  for oxygen for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 4-7$ ), and it further decreased to 0.425 (Gd) and  $-0.171$  (O) for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8$ ) so that a higher charge transfer occurs from water to the *f* and *d* orbitals of Gd (III) for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  than that for the other complexes.

Furthermore, the interaction energy ( $\Delta E$ ) [26] between the water molecule and the Gd ion i.e. for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}]^{3+}$  was determined by using the equation:

$$\Delta E = E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}]^{3+} - E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+} - E(\text{H}_2\text{O}) \quad (n = 1-10)$$

The results show that  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  is more stable than the other complexes  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$   $n = 1-7, 9-10$  (Fig. 3), so that the  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  is associated with the first shell solvation energy. We also calculated the second difference in energy ( $\Delta_2 E$ ) using the equation [27,28]:

$$\Delta_2 E = E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}]^{3+} + E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{3+} - 2E[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$$

where  $n$  = the stability of  $n$  water molecules in comparison to  $n - 1$  and  $n + 1$  water aggregates. The  $\Delta_2 E$  data were obtained for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  and then plotted against number of water molecules (Fig. 4), indicating that  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  exhibits a higher peak, associating with the closure of the first solvation shell [27,28], these values confirm that the coordination sphere is  $n = 8$ . The study of both the nona and octa-aqua species  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  and  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  is thus relevant to understanding their aqueous behavior toward the interaction with Pt clusters.

#### 3.2. Calculations of platinum clusters $\text{Pt}_n$ ( $n = 3-7$ )

For full optimization of all ground state platinum clusters  $\text{Pt}_n$  ( $n = 3-7$ ), the total multiplicity of  $M = 3$  ( $M = 2S + 1$ ,  $S$  = total spin) was used. The geometrical and electronic data (Table 2 and Fig. 5) obtained were similar to those reported in the literature [29–32]. For example, the  $\text{Pt}_3$  cluster prefers an equilateral triangle with Pt–Pt distances of 2.53 Å, while for the  $\text{Pt}_4$  cluster the most stable structure was tetrahedral with an average bond length of 2.64 Å. Similarly, for  $\text{Pt}_5$ , a square pyramidal geometry was observed having two types of bond lengths, the average equatorial bond length of the square base being 2.75 Å, and the average axial bond length of the pyramidal atoms being 2.84 Å, hence the axial bond lengths are slightly larger than the equatorial distances. The distorted octahedral geometry for the  $\text{Pt}_6$  cluster, and the capped octahedral structure for the  $\text{Pt}_7$  cluster were stabilized and the average bond lengths were 2.69 Å, and 2.64 Å, respectively. The bond distances observed for all the Pt clusters agreed with data reported in the literature [29–33].

The chemical reactivity of Pt clusters was studied by using the hardness ( $\eta$ ), this has been defined within the density functional theory (DFT) as the second derivative of the total electronic energy ( $E$ ) with respect to the number of electrons ( $N$ ) at constant external potential [34–36]

$$\eta = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)}$$

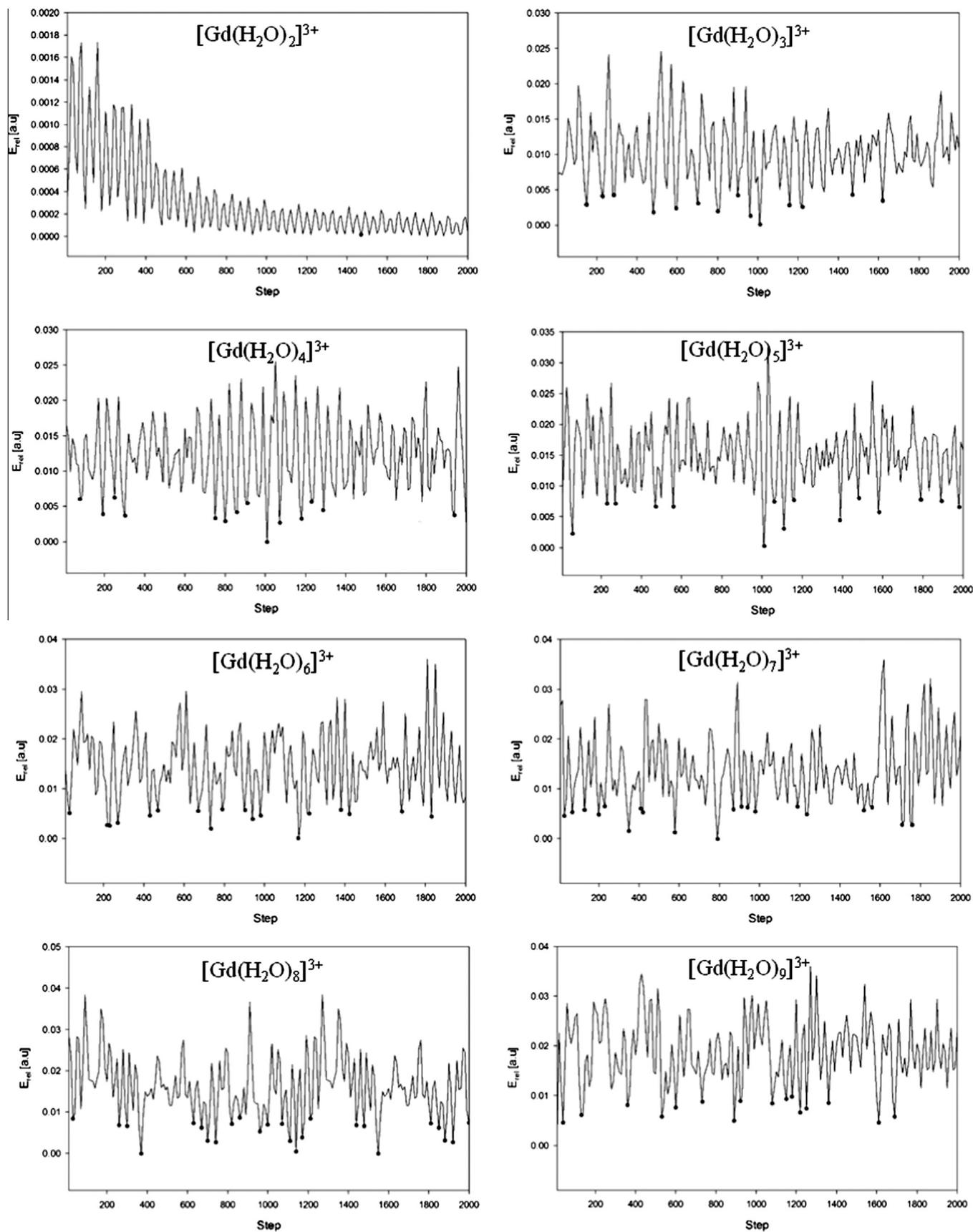
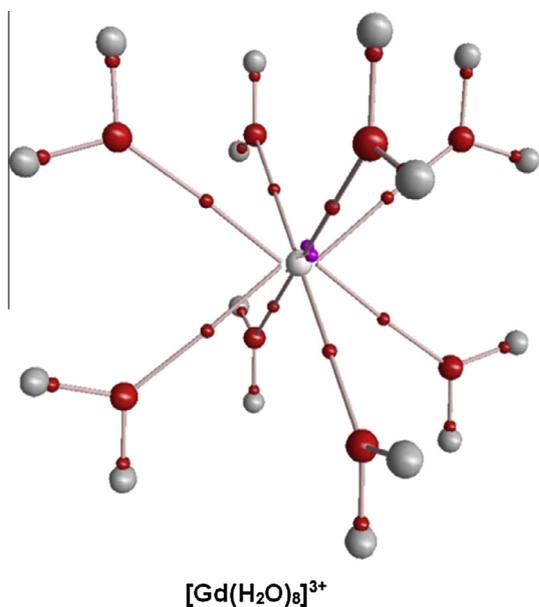


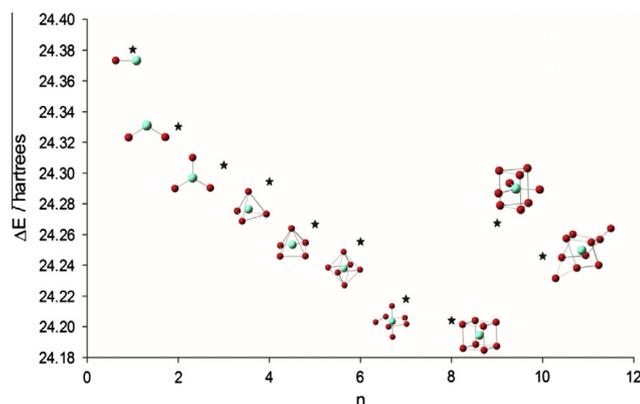
Fig. 1. The Born–Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations and the selected structures for local optimization (marked with black dots).

**Table 1**  
Gd–O distances (Å), calculated with PBE.

Complex	Distances								
	Gd–O1	Gd–O2	Gd–O3	Gd–O4	Gd–O5	Gd–O6	Gd–O7	Gd–O8	Gd–O9
[Gd(H <sub>2</sub> O)] <sup>3+</sup>	2.281	–	–	–	–	–	–	–	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	2.286	2.238	–	–	–	–	–	–	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	2.277	2.277	2.277	–	–	–	–	–	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	2.297	2.287	2.287	2.287	–	–	–	–	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup>	2.311	2.341	2.341	2.317	2.317	–	–	–	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364	2.365	–	–	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ] <sup>3+</sup>	2.373	2.373	2.431	2.431	2.432	2.431	2.432	–	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] <sup>3+</sup>	2.479	2.479	2.479	2.479	2.479	2.479	2.479	2.479	–
[Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup>	2.469	2.469	2.480	2.480	2.469	2.469	2.480	2.469	2.845



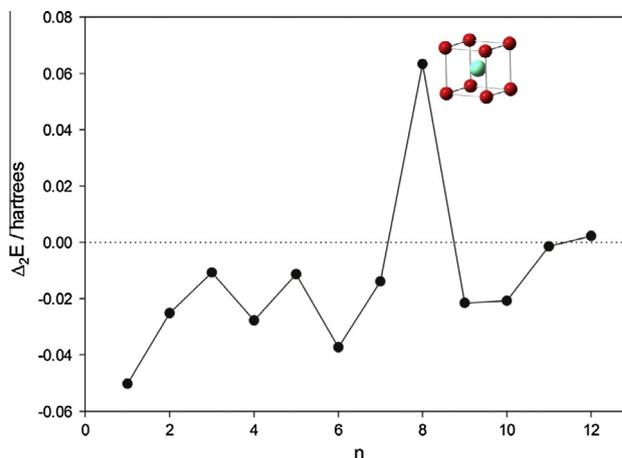
**Fig. 2.** BADER analysis for [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup>.



**Fig. 3.** The interaction energy ( $\Delta E$ ) between water molecules and Gd ion to form [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>3+</sup> ( $n = 1-12$ ).

The external potential is the potential due to a set of nuclei as well as the external field [37]. An operational definition of hardness is obtained by approximating the above derivative in terms of the ionization potential ( $I$ ) and electron affinity ( $A$ ) of the system as

$$\eta = \left( \frac{I - A}{2} \right)$$



**Fig. 4.** The second differences in energy ( $\Delta_2 E$ ) between number of water molecules and Gd ion to form [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>3+</sup> ( $n = 1-12$ ).

which can be further approximated by making use of the Koopmans' theorem as [36].

$$\eta = \left( \frac{\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} \right)$$

The results show that the hardness decreases with increasing cluster size, so the Pt<sub>6</sub> cluster is more stable than the other clusters. This observation is consistent with the Cluster Stabilization Energy per atom calculated using the following equation for a Pt<sub>n</sub> cluster (Table 2),

$$\Delta E_{\text{stab}} = [E_{(\text{Pt}_n)} - n(E_{\text{Pt}})]/n$$

Thus the stabilization energy decreases with an increasing number of Pt atoms in the cluster.

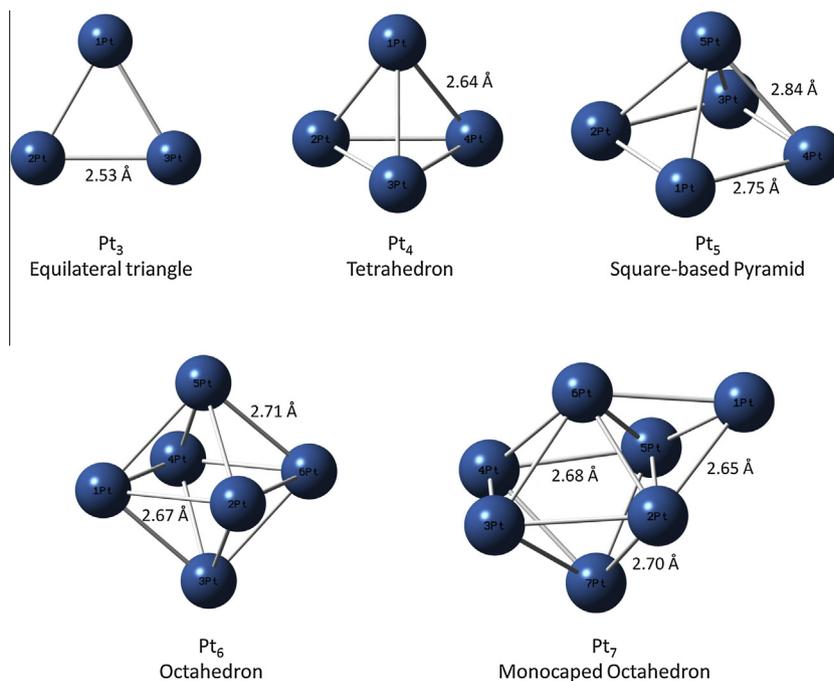
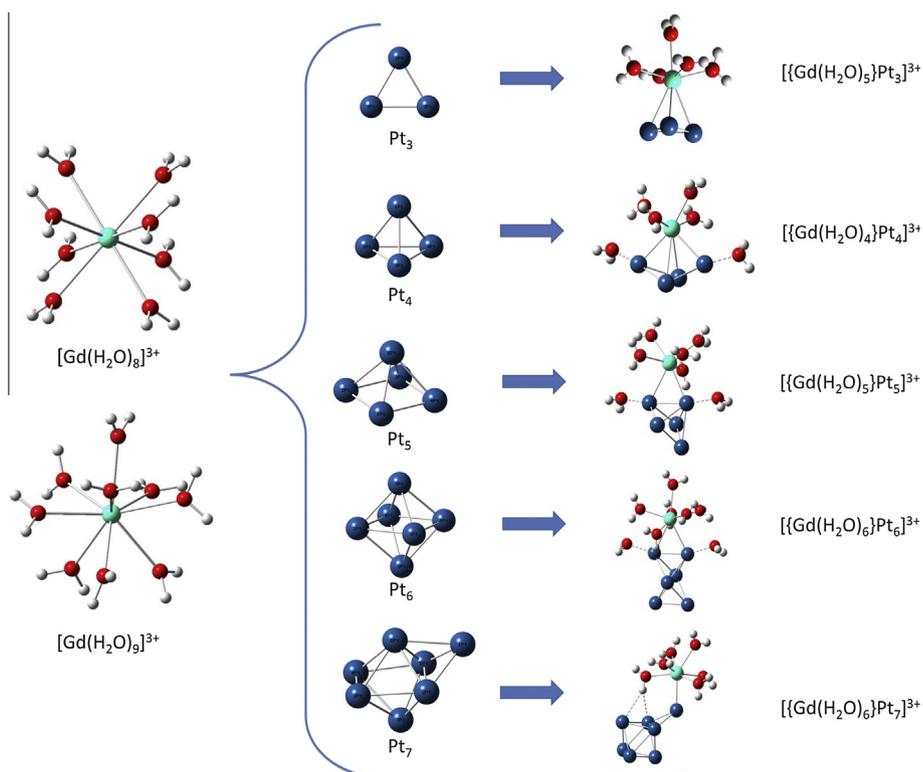
### 3.3. Interactions of platinum clusters with solvated gadolinium

The interaction of [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> or [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> with the Pt<sub>n</sub> ( $n = 3-7$ ) clusters was studied. The results show that the Gd complex forms an adduct with the Pt cluster through the activation of coordinated water molecules; consequently, the waters are displaced from the coordination sphere through the formation of Pt–O bond that stabilize the suitable geometry for the Gd adduct. For example, in the first approximation of Pt<sub>3</sub> cluster with the Gd-aquo complexes, [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> was doped with a face of three Pt atoms to form a complex {[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup>–Pt<sub>3</sub>} (Gd–Pt = 2.72–2.80 Å, see Fig. 6) which then loses three H<sub>2</sub>O because its instability to form {[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup>–Pt<sub>3</sub>} (Gd–Pt = 2.72–2.80 Å); whereas for [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>–Pt<sub>3</sub> cluster, [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> loses one water molecule to form [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> and stabilizes with Pt<sub>3</sub> to form {[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup>–Pt<sub>3</sub>}, and so preferring eight water molecules rather than nine around

**Table 2**

Pt clusters electronic properties and stabilization energy in eV.

Cluster	Stabilization energy	$\alpha$		$\beta$		$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$		$\eta = \Delta E/2$	
		$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Pt <sub>3</sub>	-30.77	-5.14	-4.05	-4.95	-4.82	1.09	0.14	0.54	0.07
Pt <sub>4</sub>	-31.07	-4.51	-4.03	-4.33	-4.20	0.48	0.13	0.24	0.06
Pt <sub>5</sub>	-31.25	-4.77	-4.46	-4.78	-4.37	0.31	0.41	0.16	0.20
Pt <sub>6</sub>	-31.39	-4.74	-4.58	-4.82	-4.57	0.15	0.25	0.08	0.12
Pt <sub>7</sub>	-31.54	-5.15	-4.81	-4.95	-4.76	0.34	0.19	0.17	0.09

**Fig. 5.** Optimized platinum clusters Pt<sub>n</sub> (n = 3–7) at ground state.**Fig. 6.** Interaction of Gd<sup>3+</sup> aquo complexes with the Pt<sub>n</sub> (n = 3–7) clusters.

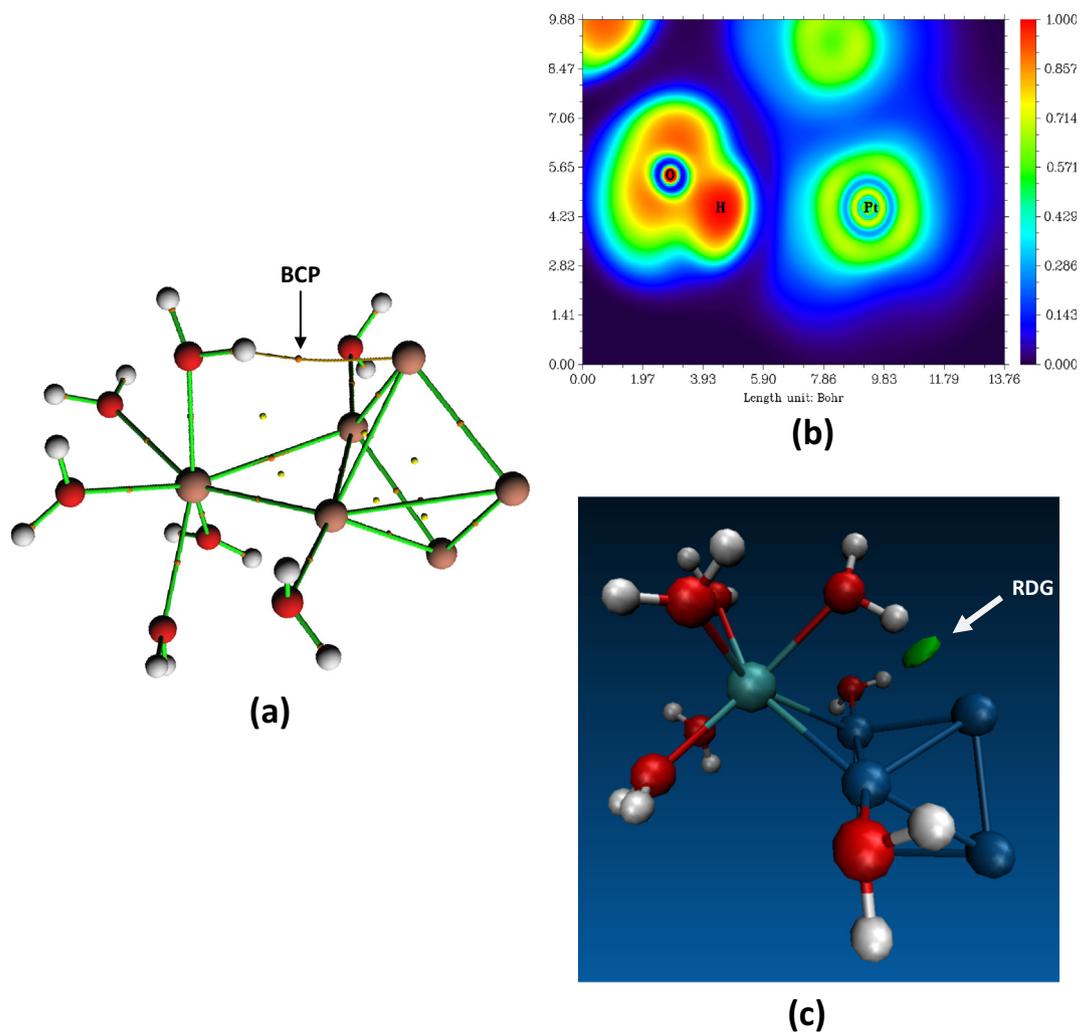


Fig. 7. Bond critical point (BCP) and electron localization function (ELF) analysis of Pt–H bond on  $[[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{-Pt}_5]^{3+}$  complex.

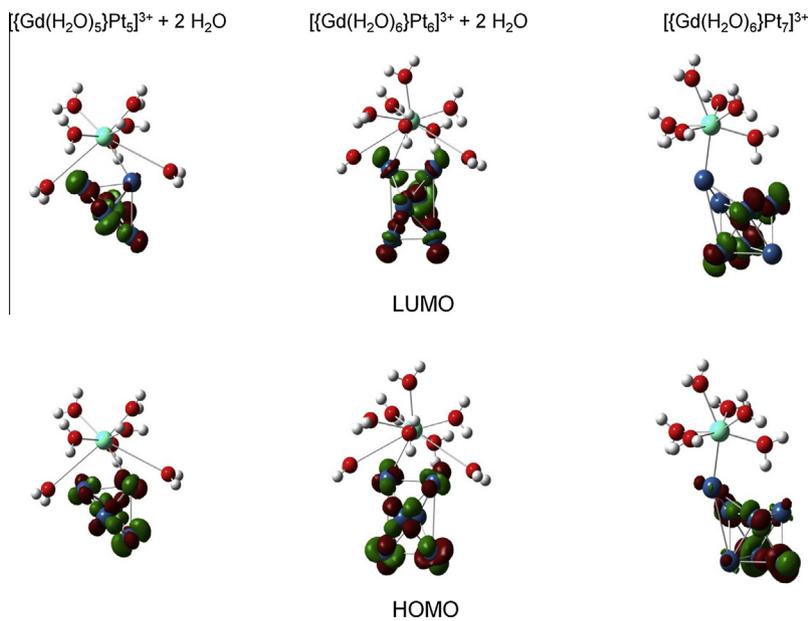


Fig. 8. Molecular orbitals of Gd–Pt aquocomplexes.

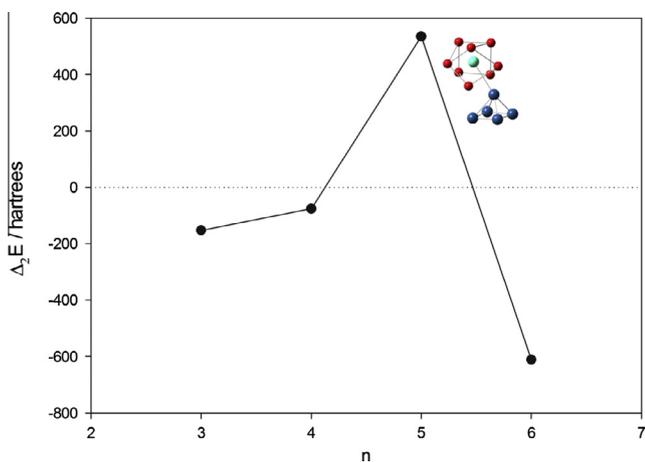


Fig. 9. The second differences in energy ( $\Delta_2E$ ) for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8\text{-Pt}_n]^{3+}$  ( $n = 3\text{--}7$ ).

the Gd(III) ion for its stable structure. Similarly, when  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  or  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  are doped with  $\text{Pt}_4$ , they lose four or five water molecules, respectively, to form the adduct complex  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}\text{-Pt}_4\}$  (Gd–Pt = 2.88–3.06 Å; or  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}\text{-Pt}_4\}$ , (Gd–Pt = 2.94–3.03 Å); showing that the water molecules are being displaced from the coordination sphere through the formation of the Pt–O bond (2.14–2.19 Å, Fig. 4), and this leads to a favorable geometry by having eight water molecules around the metal ion.

For the interaction of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  or  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  with  $\text{Pt}_5$  or  $\text{Pt}_6$  clusters, as seen for the above interaction, the loss of water molecules occurred to stabilize  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{-Pt}_5\}$  (Gd–Pt = 2.94–3.00 Å) and  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}\text{-Pt}_5\}$ , (Gd–Pt = 2.81–2.91 Å), and in the same way  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}\text{-Pt}_6\}$  (Gd–Pt = 2.71–3.07 Å) and for  $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{-Pt}_6\}$  (Gd–Pt = 2.88–2.91 Å); in all cases, water molecules are being displaced from the coordination sphere through the formation of Pt–O bond (2.22–2.24 Å, see Fig. 6), meaning that one of the hydrogens of the water molecule is involved to form the Pt–H bond (2.55 Å) by the interaction of the platinum cluster with the Gd complexes. Additionally, bond critical points (BCPs), electron localization function (ELF) and reduced density gradient (RDG) analyses performed for all the systems confirm the presence of bonding of Gd complexes with Pt clusters, and also show the loss of water molecules from the metal coordination (Fig. 7). For the  $\text{Pt}_7$  cluster with Gd complexes, in the same way, loss of water molecules by activation of the Pt–H bond was found and the bond distances between Gd–Pt and Pt–H were similar to those observed for the other systems (Fig. 6). Furthermore, to prove the bond formation of Pt–H, the molecular orbital studies were carried out in order to confirm the interaction of Gd-complexes with the Pt clusters, establishing that there is a strong overlap of metallic orbitals with those of the complex (see Fig. 8), i.e., there is a mixing of *f*-orbitals (from Gd) with *d* orbitals (from Pt) to yield a hybrid orbital, suggesting that the overlapping orbitals of  $\text{Gd}^{3+}$  with the  $\text{Pt}_n$  cluster activates water molecules that leads to bond formation of Pt–O or Pt–H. Furthermore, the  $\Delta_2E$  data were obtained for  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8\text{-Pt}_n]^{3+}$  ( $n = 3\text{--}7$ ) and then they were plotted against number of  $\text{Pt}_n$  clusters (Fig. 9), indicating that  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8\text{-Pt}_5]^{3+}$  exhibits a high peak associated with the stabilization.

#### 4. Conclusion

The second difference in energy ( $\Delta_2E$ ) shows that  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  is more stable than the other complexes, and it exhibits a high peak associated with the closure of the first solvation shell. Theoretical analysis of the molecular contact of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  with Pt clusters reveals that there exists strong interaction between Gd complexes

and Pt cluster by transferring charge density from water molecules (oxygen) toward vacant *f* and *d* orbitals of Gd (III), where the Gd charge decreases as the number of coordinated water molecules increases around the metallic ion. Additionally, during the adduct formation of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 8\text{--}9$ ) with the Pt clusters, Pt atoms activate the O (from  $\text{H}_2\text{O}$ ) to form Pt–O bond (Pt–O, 2.25–2.31 Å), and in some cases a Pt–H bond (Pt–H, 2.55 Å). This observation is consistent with molecular orbital studies that the mixing of *f*-orbitals from Gd with *d* orbitals of Pt to form a hybrid orbital was seen in the adduct complex  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{-Pt}_m]^{3+}$  ( $n = 8\text{--}9$ ;  $m = 3\text{--}7$ ).

#### Acknowledgments

We gratefully acknowledge DGSCA-UNAM and DGCTIC-UNAM and the Laboratorio de Visualización y Cómputo Paralelo at UAM–Iztapalapa for the computer facilities. We also acknowledge CONACYT- (Project No. 166571) and DGAPA-UNAM (PAPIIT-217813) for the support.

#### References

- [1] L. Lekha, K. Kanmani Raja, G. Rajagopal, D. Easwaramoorthy, Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial studies of lanthanide(III) Schiff base complexes containing N, O donor atoms, *J. Mol. Struct.* 1056 (2014) 307–313.
- [2] L. Guozhen, E. C. Charlotte, J. D. Calum, Lanthanide oleates: chelation, self-assembly, and exemplification of ordered nanostructured colloidal contrast agents for medical imaging, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 15949–15959.
- [3] H. Tsukube, S. Shinoda, Lanthanide complexes in molecular recognition and chirality sensing of biological substrates, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2389–2403.
- [4] S.P. Babailov, Lanthanide paramagnetic probes for NMR spectroscopic studies of fast molecular conformational dynamics and temperature control. Effective six-site proton exchange in 18-crown-6 by exchange spectroscopy, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 1427–1433.
- [5] A.E. Clark, Density functional and basis set dependence of hydrated Ln(III) properties, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 708–718.
- [6] J. Kuta, A.E. Clark, Trends in aqueous hydration across the 4f period assessed by reliable computational methods, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 7808–7817.
- [7] A. Dinescu, A.E. Clark, Thermodynamic and structural features of aqueous Ce(III), *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 11198–11206.
- [8] L.A. Castonguay, A.M. Treasurywala, T.J. Caulfield, E.P. Jaeger, K.E. Kellar, Prediction of q-values and conformations of gadolinium chelates for magnetic resonance imaging, *Bioconjugate Chem.* 10 (1999) 958–964.
- [9] G.L. Cottam, K.M. Valentine, B.C. Thompson, A.D. Sherry, Magnetic resonance studies of the formation of the ternary phosphoenolpyruvate–gadolinium–muscle pyruvate kinase complex, *Biochemistry* 13 (1974) 3532–3537.
- [10] K. Micskei, L. Helm, E. Brucher, A.E. Merbach, Oxygen-17 NMR study of water exchange on gadolinium polyaminopolyacetates  $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  and  $[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]$ -related to NMR imaging, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3844–3850.
- [11] R. Fossheim, H. Dugstad, S.G. Dahl, Structure-stability relationships of gadolinium (III) ion complexes for magnetic resonance imaging, *J. Med. Chem.* 34 (1991) 819–826.
- [12] H. Lusic, M.W. Grinstaff, X-ray-computed tomography contrast agents, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1641–1666.
- [13] E. Boros, M. Polasek, Z. Zhang, P. Caravan, Gd(DOTA)Ala: a single amino acid Gd-complex as a modular tool for high relaxivity MR contrast agent development, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 19858–19868.
- [14] J. Peng, Q. Zhang, X. Kong, Y. Zheng, Y. Ren, L. Long, R. Huang, L. Zheng, Z. Zheng, High-nuclearity 3d–4f clusters as enhanced magnetic coolers and molecular magnets, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3314–3317.
- [15] J. Zhang, Y. Ye, Y. Chen, C. Pregot, T. Li, S. Balasubramaniam, D. Hobart, Y. Zhang, S. Wi, R.M. Davis, L.A. Madsen, J.R. Morris, S.M. LaConte, G.T. Yee, H.C. Dorn,  $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_84(\text{OH})_x$ : a new egg-shaped metallofullerene magnetic resonance imaging contrast agent, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 2630–2636.
- [16] M. Berwick, D. Lewis, A. Jones, R. Parslow, T. Dafforn, H. Cooper, J. Wilkie, Z. Pikramenou, M. Britton, A. Peacock, De novo design of Ln(III) coiled coils for imaging applications, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1166–1169.
- [17] A.M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, D.R. Salahub, deMon2k, Version 3; Cinvestav: Mexico City, Mexico, 2011.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [19] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, R.M. Pitzer, Relativistic and correlation effects for element 105 (hahnium, Ha): a comparative study of M and MO ( $M = \text{Nb, Ta, Ha}$ ) using energy-adjusted ab initio pseudopotentials, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5852–5859.
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato,

- X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2010.
- [21] L. Tian, F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comp. Chem.* 33 (2012) 580–592.
- [22] U. Cosentino, G. Moro, D. Pitea, L. Calabi, A. Maiocchi, Ab initio effective core potential calculations on lanthanide complexes: basis sets and electron correlation effects in the study of  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 392 (1997) 75–85.
- [23] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [24] R.F.W. Bader, *Atoms in molecules*, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 9–15.
- [25] R.F.W. Bader, A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chem. Rev.* 5 (1991) 893–928.
- [26] U. Cosentino, A. Villa, D. Pitea, G. Moro, V. Baron, Extension of computational chemistry to the study of lanthanide(III) ions in aqueous solution: implementation and validation of a continuum solvent approach, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8001–8007.
- [27] J.M.C. Marques, J.L. Llanio-Trujillo, M. Albertí, A. Aguilar, F. Pirani, Microsolvation of the potassium ion with aromatic rings: comparison between hexafluorobenzene and benzene, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 8043–8053.
- [28] J.L. Llanio-Trujillo, J.M. C Marques, F.B. Pereira, Evolutionary algorithm for the global optimization of molecular clusters: application to water, benzene, and benzene cation, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 2130–2138.
- [29] L. Xiao, L. Wang, Structures of platinum clusters: planar or spherical?, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 8605–8614.
- [30] J.P.K. Doye, D.J. Wales, Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potential, *New J. Chem.* 22 (1998) 733–744.
- [31] N. Watari, S. Ohnishi, Atomic and electronic structures of Pd<sub>13</sub> and Pt<sub>13</sub> clusters, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 1665.
- [32] E. Apra, A. Fortunelli, Density-functional calculations on platinum nanoclusters: Pt<sub>13</sub>, Pt<sub>38</sub>, and Pt<sub>55</sub>, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 2934–2942.
- [33] R.L.T. Parreira, G.F. Caramori, S.E. Galembeck, F. Huguenin, The nature of the interactions between Pt<sub>4</sub> cluster and the adsorbates H, OH, and H<sub>2</sub>O, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 11731–11743.
- [34] R.G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VCH Verlag GMBH, Weinheim, 1997.
- [35] K.D. Sen, D.M.P. Mingos, *Chemical Hardness: Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [36] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [37] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864–871.